

含铜铁电电容器 $\text{SrRuO}_3 / \text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3 / \text{SrRuO}_3 / \text{Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO}_2 / \text{Si}$ 异质结的研究*

陈剑辉 刘保亭[†] 赵庆勋 崔永亮 赵冬月 郭哲

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2011年1月20日收到; 2011年3月6日收到修改稿)

应用磁控溅射法以 Ni-Al 同时作为 Cu 与 SiO_2/Si , Cu 与 SRO 薄膜之间的阻挡层材料, 将 Cu 与 SiO_2/Si 衬底和氧化物薄膜电极隔离, 避免它们在高温气氛中发生化学反应和互扩散, 实现了 Cu 薄膜与氧化物铁电电容器的集成. 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 和原子力显微镜 (AFM) 研究了不同温度下快速退火的 SrRuO_3 (SRO)/Ni-Al/Cu/Ni-Al/ SiO_2/Si 含 Cu 异质结的微结构和表面形貌, 结果发现 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/ SiO_2/Si 含 Cu 多层异质结薄膜在高达 750 °C 仍然具有较强的 Cu 衍射峰和比较平整的表面, 显示出了很好的高温热稳定性. 研究了“室温长高温退”和“低温长高温退”两种工艺手段, 发现在制备含 Cu 多层氧化物薄膜异质结时, 低温长高温后退火的方式要优于常规的室温长高温后退火方式, 通过低温长高温退工艺可以缓解应力、削弱界面粗化和避免高温生长对阻挡层和 Cu 薄膜结构的破坏. 最后结合 sol-gel 法将 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ (PZT) 生长在该含 Cu 异质结上, 制备得 SRO/PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/ SiO_2/Si 含 Cu 铁电电容器, 研究了电容器的薄膜结构、铁电性能和漏电特性等, 发现制备的含 Cu 铁电电容器具有很好的铁电性能, 如电滞回线趋势饱和, 剩余极化强度高达 $\sim 42 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽电压为 $\sim 1.0 \text{ V}$, 介电常数 ~ 1600 , 漏电流 $\sim 1.83 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$, 以及良好的抗疲劳特性和保持特性等, 表明导电性优良的 Cu 薄膜可以应用于高密度高性能铁电电容器. 对其漏电机理研究表明, SRO/PZT/SRO 含 Cu 铁电电容器满足空间电荷限制传导机理.

关键词: Cu, PZT, 铁电电容器, Ni-Al

PACS: 77.84.Cg, 81.02.-n, 83.85.St, 67.60.gf

1. 引言

基于极化强度对电场存在滞后现象这一原理的铁电存储器由于其天然的本征非挥发性、抗震荡、读写速度快、功耗低、高密度、抗辐射能力强等众多优点, 成为最有前途的新一代随机存储器^[1,2]. 其电路结构通常采用 1 个晶体管和 1 个电容器的设计, 简称 1T-1C 结构, 如图 1 所示, 从图中可以看到, 晶体管的漏极通过多晶硅/阻挡层与铁电电容器底电极相连^[3], 但是多晶硅的电导率小, 不能满足高电学性能和高密度存储器的需求. Cu 由于其高电导率和抗电迁移性能使其成为一种十分优良的导电材料和先进的互连材料, 在当前以 Si 为基础的微电

子领域引起了人们广泛的研究热情和应用尝试, 如用作微波器件的电极材料, 集成电路的互连材料等^[4-6]. 鉴于此, 我们将 Cu 引入到铁电电容器 1T-1C 结构单元中充当电学连接的角色, 设计含 Cu 铁电电容器, 模拟其薄膜结构研究它的应用潜力, 其意旨在把铁电电容器、微电子 Si 工艺以及集成电路 Cu 互连技术结合起来, 实现 Cu 互连技术与铁电薄膜器件的兼容, 从而发挥每一项技术各自的优势, 实现更高性能的存储技术. 制作这样一个电容器预期将具有如下优点: 1) 非挥发性, 即使计算机突然断电, 也不必担心数据丢失; 2) 功耗低, 读写速度快, 抗辐射, 一定程度上不怕震动、发热等外部环境的影响; 3) 由于引入 Cu 互连线, 集成度得到了提高; 4) 因为 Cu 的电阻很低, 对器件的电学性能十分

* 国家自然科学基金 (批准号: 60876055, 11074063)、河北省自然科学基金 (批准号: E2008000620, E2009000207)、河北省应用基础研究计划重点基础研究 (批准号: 10963525D) 和高等学校博士点基金 (批准号: 20091301110002) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: bliu@hbu.cn

有利;5) 由于 Cu 互连的引入,该存储器具有很好的抗电迁移能力;6) 可以采用 Cu 互连的双大马士革刻蚀工艺,简化制备步骤,降低成本. 尽管优势明显,有关这方面的研究国内外鲜有报道,这是因为在 Si 衬底上集成 Cu 薄膜与铁电薄膜受许多物理和化学问题的制约^[7,8],主要体现在: 1) 微电子硅工艺都需要经过多次高温热处理,铁电薄膜及其氧化物电极一般来说都需要氧气环境下生长或者退火,而 Cu 极易在高温氧气中发生氧化,这一矛盾是困难的根本所在;2) Cu 与衬底 Si、漏极材料 SiO₂ 之间的互扩散和化学反应、黏附性差等. 另外,多层膜高温处理带来的界面粗化、应力难以释放等很容易致使薄膜发生龟裂造成器件失效. 解决这些物理和化学问题在于寻找合适的阻挡层材料,对于阻挡 Cu 与 Si, SiO₂ 互扩散的阻挡层材料而言,通常要求其具有很高的热稳定性、良好的黏附性以及 Cu 和下层 Si 衬底不发生互溶等^[9,10];对于 Cu 与氧化物薄膜之间的抗氧化阻挡层而言,通常要求其拥有很强的抗氧化性和化学稳定性以及较小的电阻等^[3,6]. 综合起来,对于含 Cu 铁电薄膜器件的集成来说,如果采用一种材料来实现上述两种阻挡功能,对阻挡层的要求将更为苛刻,很明显,这要求这种材料能同时具有上述两个方面的特性和阻挡效果,当然对其制备工艺的要求也将提高.

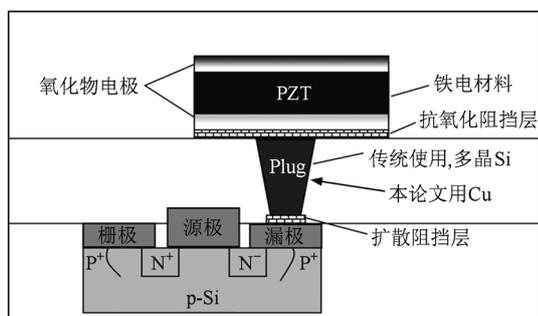


图1 1T-1C 电路存储单元结构

二元合金 Ni-Al 具有很强的抗氧化性和化学稳定性,且成本低廉、易于刻蚀,成为一种优良的阻挡层材料^[11]. 另外,在 Ni-Al 二元合金相成分中, Ni, Al 原子半径有较大差异且 Ni, Al 原子之间有很强的亲和力,因此易于形成稳定的非晶结构,有利于其阻挡性能^[3]. 本文以非晶 Ni-Al 同时作为 Cu 与 SiO₂/Si, Cu 与氧化物电极 SrRuO₃ (SRO) 之间的阻挡层材料,在高温氧气环境下将 Cu 与上下氧化层隔离保护了 Cu 薄膜,从而制备了含 Cu 铁电薄膜电容器

SRO/ Pb (Zr_{0.4} Ti_{0.6}) O₃ (PZT) / SRO / Ni-Al / Cu / Ni-Al / SiO₂ / Si 多层异质结,研究了样品的薄膜结构和物性,同时对样品制备的部分关键工艺做了论述.

2. 实 验

2.1. 含铜 SRO (45 nm) / Ni-Al (230 nm) / Cu (100 nm) / Ni-Al (5 nm) / SiO₂ / Si 异质结的制备

这一过程用双靶磁控溅射系统制备,需要抽两次真空来完成. 首先,装高纯 Cu 和 Ni-Al 靶材,以表面含有 300 nm SiO₂ 氧化层的 (100) 硅片作为衬底,将其先后在丙酮和无水乙醇中进行超声波清洗,然后用高纯氮气吹干迅速放入真空中,待真空度达到 2.0×10^{-4} Pa 时开始溅射阻挡层 Ni-Al 薄膜,溅射功率 7 W,工作压强 3 Pa,生长温度为室温,靶间距为 5 cm; 完毕后,为了排除由于 Ni-Al 薄膜溅射对真空系统的影响,重新抽真空至 2.0×10^{-4} Pa,再次充入工作气体氩气 5 Pa,调节溅射功率为 50 W,转动样品台到 Cu 靶下面,室温下进行 Cu 薄膜的制备. 接着,将样品取出,将 Cu 靶换成 SRO 靶,放入样品重新抽真空至 2.0×10^{-4} Pa,调节功率 18 W,继续溅射 Ni-Al 上层阻挡层薄膜,温度仍为室温,气压仍为 3 Pa,完毕后与上同,转动样品至 SRO 靶下面制备 SRO 薄膜,沉积条件为: 400 °C, 3 Pa, 70 W. 四层薄膜全部生长完毕后,将样品取出,应用快速退火工艺,充入氧气对 SrRuO₃ / Ni-Al / Cu / Ni-Al / SiO₂ / Si 进行 550 °C, 90 s 的退火处理,至此,含 Cu 异质结 SRO / Ni-Al / Cu / Ni-Al / SiO₂ / Si 制备完毕.

2.2. PZT (120 nm) 铁电层的制备

这一步用 sol-gel 法来完成. 先制备前驱体溶液,以醋酸铅 (Pb (CH₃COO)₂)、锆酸丁脂 (Zr- (C₄H₉O)₄)、钛酸丁脂 ((C₄H₉O)₄ Ti) 分别作为铅、锆、钛的原材料,以甲醇为溶剂,按照 1.15 : 0.40 : 0.60 的比例配制 PZT 溶胶,其中铅以 1.15 (过量 15%) 的比例配制是因为铅在高温热处理过程中容易挥发造成 PZT 缺铅形成焦绿石相影响性能,然后将溶液进行磁搅拌,最后形成透明的黄色溶液.

采用匀胶技术,在一个可控制转速和匀胶时间的匀胶机中心转盘上放置上述的含 Cu 异质结 SRO / Ni-Al / Cu / Ni-Al / SiO₂ / Si 作为基底,用吸盘吸好,将配制好的 PZT 溶液滴在上面,启动匀胶机,以

4000 rad/min 的转速匀胶 40 s 成膜,这时薄膜中尚且含有大量的有机溶剂和有机基团. 为了去除这些有机成分,需要将薄膜在低温环境下热分解,这里采用 200 °C. 再用快速退火炉,在空气中对 PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 进行快速退火处理,退火温度为 550 °C,时间为 5 min. 退火的目的是消除干凝胶中的残余气孔同时使薄膜晶化以形成良好的钙钛矿结构. 本法一次匀胶可制备 40 nm 的 PZT 薄膜,为了制备一定厚度的 PZT 薄膜,如 120 nm,需要重复进行匀胶、烘烤及退火.

2.3. 上电极的制备

仍然用磁控溅射法制备,将 Ni-Al 靶材换成 Pt 靶,将样品粘贴在掩模板上,装入真空室,抽真空在室温下溅射与底电极相同厚度的 SRO 上电极,功率为 70 W,气压为 3 Pa. 待 SRO 生长完毕,重新抽真空并清洗管道避免溅射 SRO 所用的残余氧气的影响,待真空度达到要求,开始生长 Pt,溅射工艺参数为 5 Pa,50 W. 最后将长好的样品从掩模板上取下,对 Pt/SRO/PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 进行整体快速退火,退火温度仍为 550 °C,退火时间为 30 s. 这一步的目的在于使上电极 SRO 结晶减小上下电极热处理工艺的差异.

2.4. 薄膜结构和性能测试

采用 XRD 和 AFM 测试不同温度退火下 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 异质结的微结构和表面形貌. 用 Radiant Technologies 公司生产的 Precision LC 系统铁电测试仪来测试样品的铁电性能. 用 Keithley 表和 LCR 表来测试样品的漏电流和 C-V 曲线. 被测电容器电极面积为 $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$.

3. 结果与讨论

3.1. SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 热稳定性研究

含 Cu 异质结 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 的制备是本实验的关键,主要目的在于获得热稳定性高和表面平整的铁电材料生长基底. 图 2 给出了原位生长和不同温度退火后 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 的 XRD 图谱. 从图 2 (a) 中我们可以看到,在 400 °C 原位生长的样品 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 的 XRD 衍射图谱只有 Cu 的峰,没有发现

Ni-Al 和 SRO 的峰,而且 Cu 以 (111) 取向为主,Cu (002) 峰十分微弱,这表明在 400 °C 原位生长的样品中 Ni-Al 和 SRO 没有结晶或者说结晶非常差. 进一步如图 2 (b)—(f),发现在 550—750 °C 退火过程中,出现了 SRO (001) 峰,Cu (111) 峰开始增强,Cu (002) 峰也有不同程度的增强,但是仍然没有发现 Ni-Al 的峰,表明 Ni-Al 具有很好的非晶热稳定性. 再看图 2 (g),我们会发现 800 °C 退火后的样品,Cu (111) 峰和 Cu (002) 峰仍然存在但明显削弱,特别是 Cu (002) 峰几乎消失,表明 800 °C 退火后的 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 发生了结构上的变化. 总结以上现象,我们可以得出以下几条结论: 1) 800 °C 退火后的样品仍然存在 Cu 峰,表明 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 异质结具有很高的热稳定性; 2) 从 550—800 °C 对 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 退火,样品始终没有发现 Ni-Al 的峰,表明 Ni-Al 阻挡层优良的非晶稳定性; 3) 550—750 °C 退火后的样品,Cu 峰强度明显增强,这是因为退火后 Cu 薄膜的晶粒长大,缺陷得到有效消除,结晶质量优化; 4) 退火后始终有较好的 Cu 峰和 SRO 衍射峰,说明 Ni-Al 阻挡层在高温氧气环境有效地隔离了 Cu 和 SiO₂/Si,Cu 和 SRO,没有发生明显的化学反应和互扩散; 5) 800 °C Cu 峰强度削弱和 750 °C 的 SRO 峰变宽通常认为有两种可能的原因,一是退火温度太高多层薄膜异质结发生了反应和互扩散,影响了结

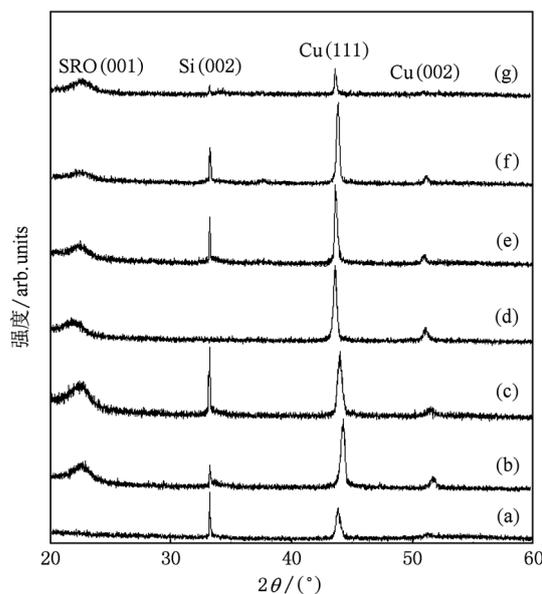


图 2 (a) 400 °C 原位生长及 (b) 550 °C, (c) 600 °C, (d) 650 °C, (e) 700 °C, (f) 750 °C 和 (g) 800 °C 退火后 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 的 XRD 图谱

构,二是由于多层膜在高温下应力太大引起薄膜开裂,失去连续性,从而削弱了规则的晶态结构致使衍射峰强度下降,峰形变宽^[12-14]. 由于我们在750—800 °C高温退火也没有发现反应和互扩散导致的CuO峰和Cu₃Si峰,所以就从XRD图谱上初步判断,我们认为上述后者是主要原因.

为了进一步研究 SrRuO₃/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 异质结的表面,我们采用 AFM 观察各样品的表面形貌和粗糙度随温度的变化情况,如图3所示. 从图3(a)中我们可以看到,400 °C原位生长的样品表面平整,致密,没有发现孔洞也没有发现大颗粒. 在550—700 °C退火后,如图3(b)—(e),样品仍然保持良好的表面,从粗糙度分析图3(f)可以看出,样品在550 °C退火后表面最平整,这正是我们实验中对 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 异质结进行

550 °C退火处理后才生长 PZT 的主要原因(见实验部分). 随着退火温度的升高,样品表面粗糙度开始逐渐增加. 粗糙度的变化是晶粒长大与缺陷消除两种影响因素竞争的结果. 相比原位生长的样品,550 °C退火处理后样品粗糙度明显降低,这时是由于缺陷消除占主导地位,对样品表面影响大于晶粒长大对样品表面的影响,随着退火温度的继续增加,缺陷消除的影响渐渐变小,晶粒长大开始对样品表面粗糙度起主要作用,因此随这退火温度增加,样品表面粗糙度越来越大. 我们还可以发现,800 °C退火后的样品表面有大颗粒出现,平整度下降,此时样品基本失效,难以承担生长铁电薄膜的基底材料. 失效的原因在于多层膜应力导致样品表面失去连续性,薄膜结构遭到破坏,部分规则的原子排列被打乱,甚至发生龟裂.

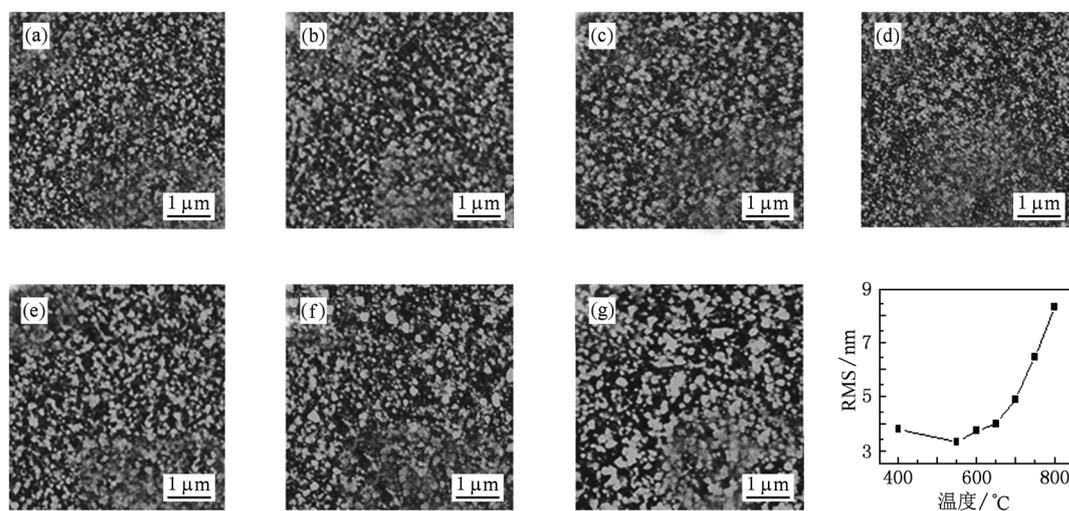


图3 (a)400 °C原位生长及(b)550 °C; (c)600 °C; (d)650 °C; (e)700 °C; (f)750 °C和(g)800 °C退火后 SrRuO₃/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 的 AFM 图

3.2. 制备 SRO 薄膜的“低温长高温退”工艺

一般而言,薄膜生长的方式有直接加高温生长和室温长然后高温后退火,这两种方式因势而异,各有用处. 但是在本实验制备含 Cu 异质结 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 时,我们发现这两种生长方式均不可行,前者的问题在于高温氧气中生长 SRO 时容易使氧原子穿透 Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 结构而进入 Cu 薄膜使 Cu 薄膜氧化,破坏结构,而且各膜层界面由于高温环境导致的大晶粒被粗化;而后者总是出现薄膜龟裂现象,这是由于在 Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 多层异质结上室温生长 SRO 薄膜会产

生很大的应力,在快速退火的时候,应力很难得到很好地释放. 鉴于此,我们摸索的生长 SRO 的办法是,在一个不是很高的温度下生长,然后再在高温下退火,实验发现这一做法很好地克服了上述困难,既可以释放部分应力以避免薄膜龟裂,又不至于高温生长破坏阻挡层结构,同时还可以获得表面平整的基底薄膜,我们把这种生长方式称作“低温长高温退”工艺. 下面从 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 多层异质结薄膜的两种生长方式的对比中说明这一生长方式的优势效果(高温直接生长已经从理论上被淘汰,即高温氧气环境不利于阻挡层和 Cu 薄膜).

图4给出了SRO薄膜以室温长高温后退火的生长方式和低温长高温后退火的生长方式制备的SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si多层异质结薄膜AFM表面形貌图.从图4(a)和(b)对比,我们可以看出SRO室温生长的样品表面光滑平整,粗糙度(RMS)仅仅为2.2 nm(图4(a)),但是经过550 °C,90 s的高温后退火发现,样品表面出现了大颗粒,薄膜失去了连续性,RMS剧增为31.1 nm;从图4(c)和(d),我们看到SRO低温(这里指400 °C)原位生长的样品表面,颗

粒均匀,致密平整,RMS为3.8 nm,在与高温长的样品(a)经历了同样的550 °C,90 s的高温后退火处理后发现,表面仍然是颗粒均匀,光滑平整,没有出现大颗粒,而且RMS略有降低,为3.3 nm.综上所述,我们可以得出结论:在制备含Cu氧化物多层膜异质结电容器时,低温长高温后退火的生长方式要优于常规的室温长高温后退火方式,通过低温长高温退工艺可以获得热稳定性高、表面平整的SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si多层异质结薄膜.

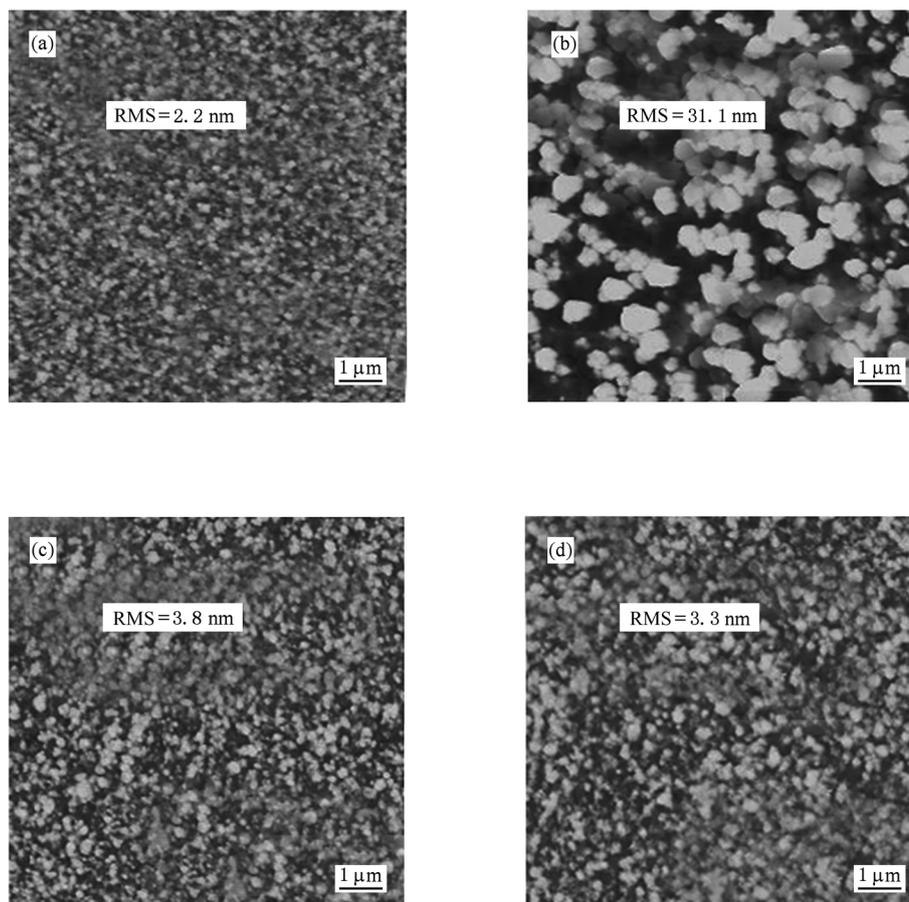


图4 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si多层异质结薄膜 (a)室温生长;(b)室温生长550 °C后退火处理;(c)400 °C原位生长;(d)400 °C原位生长550 °C后退火处理的AFM图

图5(a),(b),(c),(d)分别给出了各个样品的XRD图谱.图5(a)显示,室温生长SRO的SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si样品仅有Cu(111)峰,强度较弱,表明结晶质量不好.而在550 °C退火后,Cu(111)峰增强了,Cu(002)峰也出现了,如图5(b)所示,表明退火后,Cu晶粒长大,薄膜结晶良好,但是没有发现SRO的衍射峰,从上面AFM分析,我们可以知道,这是由于此时的SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si多层异质结构发生了龟裂,薄膜失去连续性,晶格结构被

破坏,因而没有出现衍射峰,但是Cu峰犹在且较强,这说明,SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si结构中的SRO虽然龟裂,但Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si可能仍然完整,这也表明Ni-Al阻挡层有很好的热稳定性,也进一步证明了3.1推断的SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si结构失效是由于应力导致SRO薄膜龟裂的观点.从图5(c),我们可以看到SRO 400 °C原位生长的SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si结构的Cu峰细锐且强度较大,Cu(002)峰也微显,没有SRO峰是因为温度

较低,在 550 °C 退火后,如图 5 (d),我们看到, Cu(111)峰明显增强,而且更加细锐,半高宽减小, Cu(002)峰也有所增强, SRO 峰也出现了,这充分说

明低温长高温退这一生长工艺可以制备出优良的 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 多层异质结薄膜,为铁电材料的继续生长提高良好的基底平台。

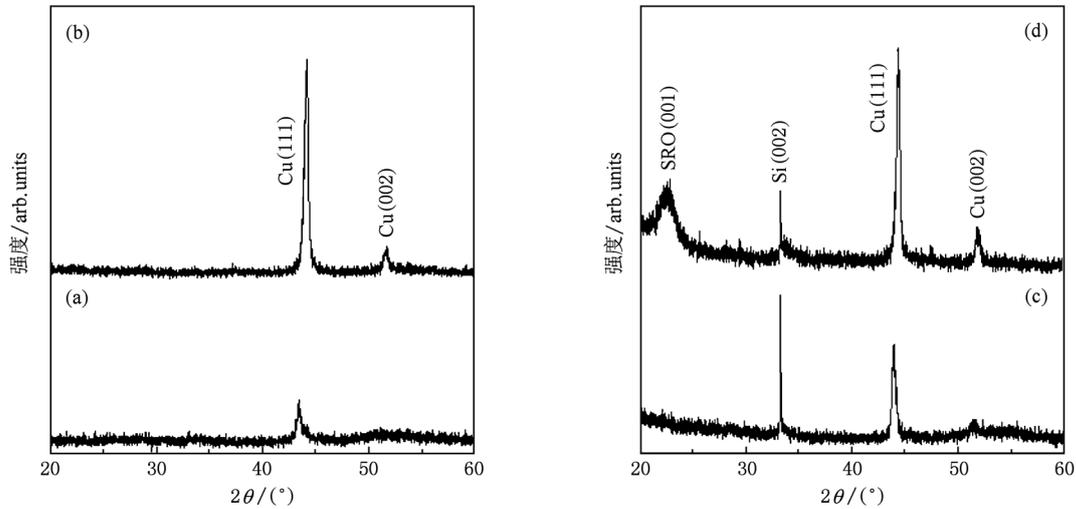


图 5 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 多层异质结薄膜 (a)室温生长, (b)室温生长 550 °C 后退火处理, (c)400 °C 原位生长, (d) 400 °C 原位生长 550 °C 后退火处理的 XRD 图谱

3.3. PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 异质结微结构研究

我们知道,能否将电学性能良好的 Cu 兼容到铁电电容器中得到优良的性能,首先取决于铁电层 PZT 和 Cu 薄膜层结构上能否共存. 图 6(a)给出了 PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 多层异质结在 550 °C 快速退火 5 min 后的 XRD 图谱,从图中我们可以观察到 PZT 几个明显的结晶峰,显示了结晶良好的多晶钙钛矿结构,还可以看到较强的 Cu 衍射峰,这有力地表明在 PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 多层异质结中,PZT 铁电相和 Cu 薄膜在高

温氧气环境下实现了结构上的兼容. 另外,我们没有观察到 Ni-Al 的峰,也没有观察到 CuO, Cu₃Si 等化合物的杂峰,说明阻挡层 Ni-Al 为非晶结构且有效地抑制了 Cu 与 SiO₂, Cu 与 SRO 的反应和互扩散. Cu 薄膜具有(111)高度择优取向,这将大大有利于 Cu 互连线的抗电迁移能力. 这些现象充分说明 Ni-Al 同时作为 Cu 与 Si, Cu 与 SRO 的阻挡层材料,有效地隔离了 Cu 与 Si, Cu 与氧化物材料,避免了明显地互扩散和化学反应发生,同时很好地保护了具有优良导电性的 Cu 层,从结构上实现了铁电薄膜材料和 Cu 的集成. 图 6(b)给出了 PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 多层异质的 AFM 表面显微

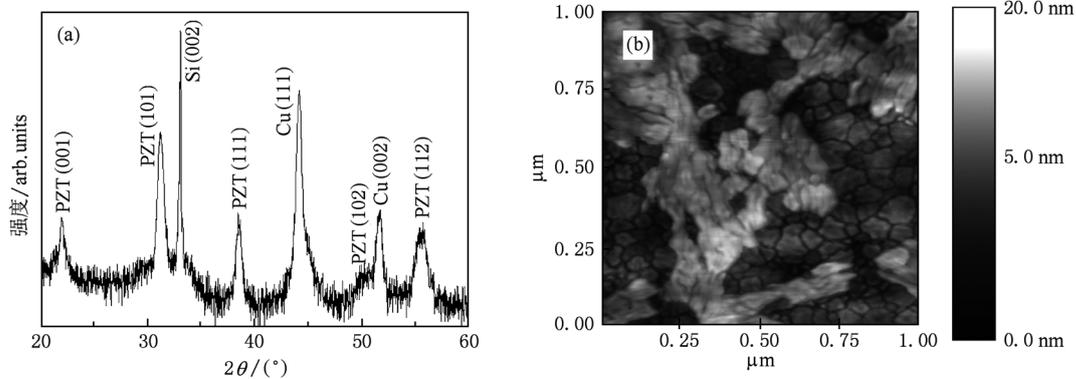


图 6 PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 异质结 (a)XRD 图谱; (b)AFM 图

结构图,可见薄膜表面颗粒均匀连续,没有结块和龟裂发生,暗示了下层基底结构良好的热和化学稳定性,也体现了阻挡层 Ni-Al 的成功角色.

3.4. Pt/SRO/PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 电容器铁电性能

结构上的实现只是目的需求的第一步,更为重要的是性能,图 7 给出了 5 V 测试电压(5 V 是集成电路的应用电压)下 Pt/SRO/PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 含 Cu 异质结电容器电滞回线,可以看到一个高质量的电滞回线:非常好的饱和趋势,大的剩余极化强度 $\sim 42 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,小的矫顽电压 $\sim 1.0 \text{ V}$,无任何漏电迹象,表明 Pt/SRO/PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 具有良好的铁电性能,可以满足铁电随机存储器的应用要求. 铁电电容器的保持特性是制约其应用的一个重要因素,直接影响了铁电电容器的可靠性和使用寿命. 插图给出了 1 ms, -5 V 写脉冲, 5 V 的读脉冲的作用下 Pt/SRO/PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 电容器保持特性曲线,即极化强度随时间的变化关系,从图中可以看到,在经历了 10^4 s 的保持时间后, ΔP 没有发生明显的降低,表明 Pt/SRO/PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 电容器也具有有良好的保持特性.

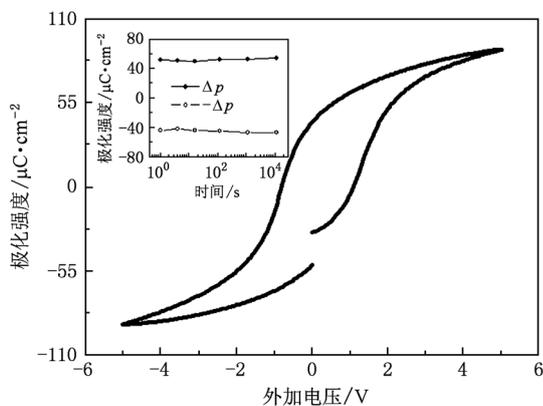


图 7 Pt/SRO/PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 电容器电滞回线,插图是电容器的保持特性曲线

脉宽依赖性表征铁电薄膜的一个主要指标,它反映了存储器的速度,良好的存储器不应有脉宽依赖性. 8 (a) 给出 Pt/SRO/PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 电容器的脉宽依赖特性曲线,可以看出在 0.05—25.6 ms 范围内,净极化强度 ΔP 随脉宽的变化率很小,基本上可以认为脉宽的大小不影响净极化强度 ΔP 的值,这说明我们制备的含 Cu 铁电

电容器适合高速存储器的需求. 图 8 (b) 给出了 Pt/SRO/PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 含 Cu 异质结铁电电容器 1 kHz 测试频率下介电常数与驱动电压的关系曲线(ϵ -V 曲线),可以看到, ϵ -V 曲线呈现良好的“蝶形”,介电常数为 1600. 一般认为 ϵ -V 曲线双峰峰位对应电滞回线的矫顽电压,平滑标准的蝶形暗示了电容器优良的铁电特性.

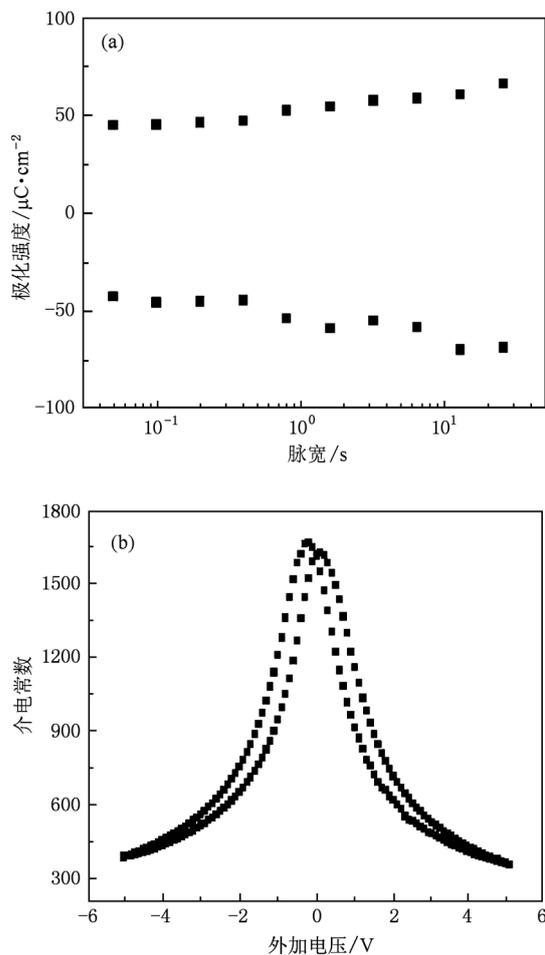


图 8 SRO/PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 铁电电容器 (a) 脉宽依赖特性曲线; (b) 介电常数随电压的变化曲线

3.5. 含 Cu 铁电薄膜电容器漏电流及漏电机理

漏电流是衡量一切绝缘体性能的一个重要指标,对铁电电容器而言,漏电流过大会导致很强的热效应,不利于器件的正常工作,因此希望漏电流越小越好. 图 9 给出了 Pt/SRO/PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 电容器 -5 V 驱动电压下的漏电流密度-电压 (J -V) 关系曲线,可以看出,曲线饱和趋势较好,样品前后经过 3 次退火后,漏电流密度仍能保持一个较小的值 $\sim 1.83 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$,足以满足应用的需要^[7].

漏电流除了它的数值大小以外,漏电机理也是我们关心的一个问题.分析漏电机理有助于了解电容器的界面信息和空间电荷信息,对铁电电容器应用于微电子设备有一定的指导作用^[15].插图给出了 $\log(J)$ - $\log(V)$ 曲线的拟合结果,可以看到, $\log(J)$ - $\log(V)$ 曲线有两段线性区域,低场下 (<1 V) 的线性区域斜率约为 ~ 1 ,根据欧姆定律的微分形式

$$J = \sigma V/d, \quad (1)$$

其中 J, σ, V, d 分别为电流密度,电导率,电压,厚度,我们可以得知在此电场区域是欧姆导电机理;高场下 (>1 V) 线性区域斜率约为 2,由空间电荷限制传导机理的数学方程^[16]

$$J_{\text{SCLC}} = \frac{9\mu\epsilon_0\epsilon_r V^2}{8 d^3}, \quad (2)$$

其中 μ 是载流子迁移率, ϵ_0 是真空介电常数, ϵ_r 是薄膜的光学介电常数,我们可以判定 SRO/PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 铁电电容器满足空间电荷限制传导机理.空间电荷限制传导机理是由于电极中自由电子密度大,易被热辐射和电场激活,

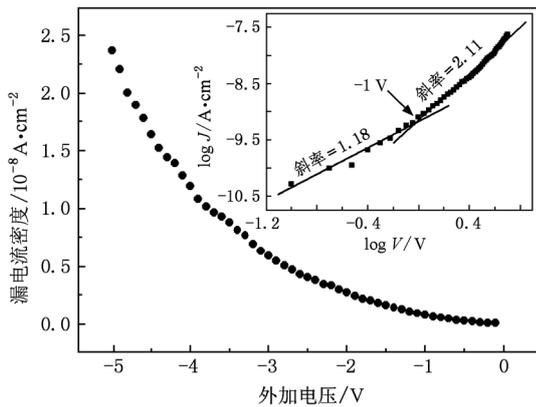


图9 Pt/SRO/PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 电容器负压下漏电流密度随外加电场的变化关系;插图是 $\log(J)$ - $\log(E)$ 关系拟合曲线

快速注入薄膜所引起的^[16].由此我们可以知道,在含 Cu 异质结 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 中存在大量的潜在自由电子,在较大的外电场作用下,这些潜在的自由电子被激活,快速注入到 PZT 薄膜中,电子逐渐积累对其继续注入起到了一定的限制作用,形成了非线性的空间电荷限流传导机制.

4. 结 论

通过插入两个 Ni-Al 阻挡层的方法构架了含 Cu 铁电电容器 SRO/PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 多层结构.结果发现含 Cu 异质结 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 具有很高的热稳定性,在高达 750 °C 仍然保持完整的 Cu 晶格结构,没有探测到 Cu₃Si, CuO 等反应物的衍射峰,表明 Ni-Al 同时用作 Cu 与 SiO₂/Si、Cu 与氧化物电极之间的阻挡层,有效地护了 Cu 薄膜层的完整性,阻止了 Cu 原子向上下氧化层的迁移和扩散.进一步研究发现,在制备含 Cu 氧化物多层异质结时,“低温长高温退”的制备方法可以缓解应力避免薄膜龟裂,从而获得表面平整的 SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 异质结,为生长 PZT 提供了良好的基底平台. PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 的 XRD 图谱研究发现 PZT 为结晶良好的多晶钙钛矿结构, Cu 薄膜衍射峰十分尖锐,半高宽很小,没有发现 CuO, Cu₃Si 等杂峰,表明没有明显的反应和互扩散发生,充分说明铁电薄膜和 Cu 薄膜实现了结构上的兼容.铁电性能研究发现, Pt/SRO/PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si 含 Cu 铁电电容器具有优良的铁电性能,可以很好地满足高性能非挥发性存储器的需求.漏电机理研究发现,含 Cu 铁电电容器的漏电机理在低场下属于欧姆导电机理,在高场下归于空间电荷限制传导机理.

[1] Auciello O, Scott J F, Ramesh R 1998 *Appl. Phys. Lett.* **51** 22
 [2] Do D H, Evans P G, Isaacs E D, Kim D M, Eom C B, Dufresne E M 2004 *Nature Mater.* **3** 365
 [3] Aggarwal S, Nagaraj B, Jenkins I G, Li H, Sharma P, Salamanca-riba L, Ramesh H, Dhote A M, Krauss A R, Auciello O 2000 *Acta mater.* **48** 3387
 [4] Brandstetter S, Rauch E F, Carreau V, Maitrejean S, Verdier M, Legros M 2010 *Scripta Materialia* **63** 965

[5] Zhang W J, Yi W B, Wu J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5424 (in Chinese) [张文杰、易万兵、吴 瑾 2006 物理学报 **55** 5424]
 [6] Fan W, Kabius B, Hiller J M, Saha S, Carlisle J A, Auciello O, Chang R P H, Ramesh R 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6192
 [7] Kingon A I, Srinivasan S 2005 *Nat. Mater.* **4** 233
 [8] Fan W, Saha S, Carlisle J A, Auciello O, Chang R P H, Ramesh R 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1452
 [9] Wu Z Y, Yang Y T, Chai C C, Li Y J, Wang J Y, Liu B 2008

- Acta Phys. Sin.* **57** 3730 (in Chinese) [吴振宇、杨银堂、柴常春、李跃进、汪家友、刘彬 2008 物理学报 **57** 3730]
- [10] Chen K C, Wu W W, Liao C N, Chen L J, Tu K N 2008 *Science* **321** 1066
- [11] Liu B T, Cheng C S, F Li, Ma L, Zhao Q X, Yan Z, Wu D Q, Li C R, Wang Y, Li X H, Zhang X Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 252903
- [12] Dittmar K, Engelmann H, Peikert M, Wieser E, Borany J V 2005 *Appl. Surf. Sci.* **252** 185
- [13] Song S S, Liu Y, Li M, Mao D L, Chang C K, Ling H Q 2006 *Microelectron. Eng.* **83** 423
- [14] Chen C W, Chen J S, Jeng J S 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** H724
- [15] Nagaraj B, Aggarwal S, Song T K, Sawhney T, Ramesh R 1999 *Phys. Rev. B* **59** 16022
- [16] Pabst G W, Martin L W, Chu Y H, Ramesh R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 072902

Integration of SRO/PZT/SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si ferroelectric capacitor with copper*

Chen Jian-Hui Liu Bao-Ting[†] Zhao Qing-Xun Cui Yong-Liang Zhao Dong-Yue Guo Zhe

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 20 January 2011; revised manuscript received 6 March 2011)

Abstract

To integrate ferroelectric capacitor with copper thin film, SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si stack is fabricated by magnetron sputtering with Ni-Al as the barriers between Cu and SiO₂/Si and between Cu and SRO simultaneously in order to segregate Cu from its adjacent oxide layers for avoiding interdiffusions/reactions when samples are annealed at a high temperature. XRD and AFM are employed to study microstructure and surface morphology respectively. The Cu diffraction peaks and the uniform surfaces are found in SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si stack at a high temperature of 750 °C, implying that the SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si stack possesses excellent stability. It is also found that growing at the lower temperature followed by annealing at a high temperature is better than current growing at the room temperature followed by annealing at a high temperature in that the former can relax stresses and reduced the roughness of interfaces to prevent the destruction of barrier and Cu layers at the high temperature. Moreover, PZT is grown on a SRO/Ni-Al/Cu/Ni-Al/SiO₂/Si stack by the sol-gel method to construct a ferroelectric capacitor with copper, and the microstructure, the ferroelectric performance and leakage are investigated. The good ferroelectric properties of the capacitor with copper are presented, including a saturated hysteresis loop, remnant polarization $\sim 42 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, coercive voltage $\sim 1.0 \text{ V}$, dielectric constant ~ 1600 , leakage current $\sim 1.83 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$, excellent fatigue resistance, and good retention performance, indicating that high conductivity copper thin film has a promising application to high density and performance ferroelectric memory. Analysis of the leakage fitting also suggests that bulk-limited space-charge-limited conduction (SCLC) acts as the leakage current mechanism in the capacitor.

Keywords: copper, PZT, ferroelectric capacitor, Ni-Al

PACS: 77.84.Cg, 81.20.-n, 83.85.St, 67.60.gf

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60876055, 11074063), the National Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant Nos. E2008000620, E2009000207), the Key Basic Research Project in Applied Base Research Program of Hebei Province, China (Grant No. 10963525D), and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education Institutions of China (Grant No. 20091301110002).

[†] Corresponding author. E-mail: btliau@hbu.cn