

# Ta 和 TaN 底电极对原子层淀积 HfO<sub>2</sub> 介质 MIM 电性能的影响\*

许 军 黄宇健 丁士进<sup>†</sup> 张 卫

(专用集成电路与系统国家重点实验室 复旦大学微电子研究院 上海 200433)

(2008年6月2日收到 2008年9月9日收到修改稿)

以 Ta, TaN 为衬底, 采用原子层淀积方法制备高介电常数 HfO<sub>2</sub> 介质, 比较研究了不同衬底电极对金属-绝缘体-金属(MIM)电容的性能影响。结果表明, 采用 TaN 底电极能够获得较高的电容密度和较小的电容电压系数(VCC), 在 1MHz 下的其电容密度为  $7.47 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ , VCC 为  $356 \text{ ppm/V}^2$  和  $493 \text{ ppm/V}$ , 这归因于 TaN 底电极与 HfO<sub>2</sub> 介质之间良好的界面特性。两种电容在 3V 时漏电流为  $5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  左右。基于 TaN 底电极的 MIM 电容表现出具有较高的击穿强度, 其在室温下的导电机理为肖特基发射。

关键词: 高介电常数, MIM 电容, HfO<sub>2</sub> 薄膜, 电极

PACC: 7300, 7340S, 7360H, 8115H

## 1. 引言

金属-绝缘体-金属(MIM)电容因具有很小的寄生电容、高品质因子、良好的高频特性, 以及较低的电容电压系数(VCC)<sup>[1,2]</sup>, 在射频集成电路中有广泛的应用。然而, 随着新一代射频集成电路对更高电容密度 MIM 电容的需求, 传统 SiO<sub>2</sub> 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 绝缘介质 MIM 电容将面临新的挑战。为了获得高电容密度 MIM 电容, 通常可以降低绝缘介质的厚度或采用高介电常数( $\kappa$ )介质, 但前者会导致较大的漏电流密度和可靠性退化等问题, 因此采用高  $\kappa$  介质材料就成为下一代高密度 MIM 电容的最佳选择。在各种被研究的高  $\kappa$  材料中, HfO<sub>2</sub> 具有较高的  $\kappa$  值(20—25)和较大的带隙( $\sim 5.68 \text{ eV}$ )<sup>[3]</sup>, 被认为是最有应用前景的材料之一。另一方面, 由于 MIM 电容要嵌入到集成电路后道工艺中铜互连金属层之间, 因此加工温度必须与其相兼容, 即不能超过 450 °C。但多数技术在此温度下很难保证高质量的高  $\kappa$  介质薄膜的形成, 譬如反应溅射、脉冲激光淀积等<sup>[4]</sup>。原子层淀积(ALD)技术具有自限制的生长机理, 可以实现原子层级的厚度和近乎化学计量比的组成控制, 并且

可以在较低温度下进行<sup>[5]</sup>。因此, 采用 ALD 技术制备 HfO<sub>2</sub> 薄膜以用于 MIM 电容具有重要的意义。

就 MIM 电容来说, 电极材料也是影响其性能的关键因素之一, 金属 Ta 和 TaN 因具有较好的抗铜扩散能力, 因此被用于 MIM 电容的电极材料而进行了大量的研究<sup>[6,7]</sup>。然而, 所有研究均集中在以 Ta 或 TaN 为电极的 MIM 电容的性能研究上, 没有见过以 Ta 和 TaN 为电极的 MIM 电容的性能比较报道。因此, 本文比较研究了以 Ta 和 TaN 为下电极 ALD HfO<sub>2</sub> 介质的 MIM 电容的电性能, 发现以 TaN 为下电极能得到更高的电容密度、较小的 VCC 和理想的漏电特性。

## 2. 实验

首先, 在被清洗过的硅衬底上用低压热化学气相法淀积一层 400 nm 厚的 SiO<sub>2</sub> 薄膜, 随后分别磁控溅射 150 nm 的 Ta 和 TaN 薄膜, 用于 MIM 电容的下电极。Ta 薄膜的淀积条件: 100% 的 Ar 气氛、工作气压 3 mTorr(1 Torr =  $1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$ )、靶上直流功率 450 W、淀积速率  $\sim 6 \text{ nm/min}$ ; TaN 薄膜的反应溅射条件: N<sub>2</sub>:Ar = 1:5 的气氛、工作气压 3 mTorr、靶上直流

\* 国家自然科学基金(批准号 90607023)资助的课题。

† 通讯联系人, E-mail: sjding@fudan.edu.cn

功率 450 W、衬底 RF 功率 12 W、淀积速率  $\sim 11$  nm/min。接着分别在 Ta 和 TaN 上 ALD 30 nm HfO<sub>2</sub> 薄膜，其厚度通过淀积循环次数来控制。ALD HfO<sub>2</sub> 所用的反应前驱体为 HfCl<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O，衬底温度为 320 °C，淀积速率为 0.5 nm/循环。介质层淀积完成后，再溅射淀积一层 150 nm 的 Al 作为上电极。然后在 420 °C 的 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 气氛中退火 30 min，以增强界面接触和减少介质中的缺陷。最后通过光刻和干法刻蚀等步骤形成 MIM 电容。采用 HP4284A 精密 LCR 测试仪测量不同频率下的电容-电压(*C-V*)曲线，电流-电压(*I-V*)特性用 HP4155B 半导体参数分析仪测量。

### 3. 结果与讨论

图 1 为不同下电极制作的 MIM 电容在 1 MHz 频率下的 *C-V* 曲线。可以看出，以 TaN 为下电极的 MIM 电容表现出较高的电容密度，达到  $7.5 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ ，而以 Ta 为下电极的 MIM 电容密度减小到  $5.6 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ 。根据平行板电容公式计算，发现上述两种情况下所得到的相对介电常数分别为 26 和 19。为了清楚地观察 HfO<sub>2</sub> 与下电极的界面特性，图 2 提供了样品剖面的高分辨率透射电子显微镜照片，其中图 2(a)是在 TaN 电极上生长 HfO<sub>2</sub> 后的照片，观察到清晰的 HfO<sub>2</sub>/TaN 界面，没有发现有明显的界面层形成。这与在 TaN 上原子层淀积 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 HfO<sub>2</sub> 叠层薄膜的结果相同<sup>[4]</sup>。图 2(b)对应于 Ta 电极上生长 HfO<sub>2</sub> 薄膜，除了观察到 HfO<sub>2</sub> 层外，还发现在 Ta 下电极与 HfO<sub>2</sub> 介质层之间有一层约 10 nm 的非晶态界面层。这是由于在原子层淀积 HfO<sub>2</sub> 过程中，下电极 Ta 被暴露在 H<sub>2</sub>O(反应前驱体之一)和高温(300 °C)

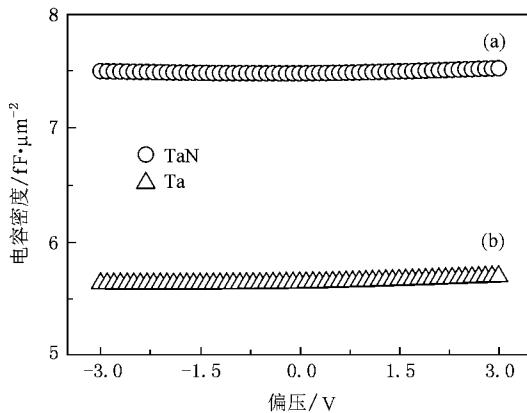


图 1 1 MHz 频率下的 HfO<sub>2</sub> 介质 MIM 电容的 *C-V* 特性 (a)TaN 下电极 (b)Ta 下电极

环境中致使其表面被氧化形成一层氧化钽<sup>[8]</sup>，这从 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的吉布斯自由能数据(298.14 K 时为  $-298.76 \text{ kJ/mol}$ )上可以反映出，氧化钽的形成增加了 MIM 电容的介质厚度，从而导致其电容密度下降。相反，TaN 下电极在该工艺条件下具有很好的化学稳定性，很难形成 TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 界面层，所以保持着较高的电容密度。

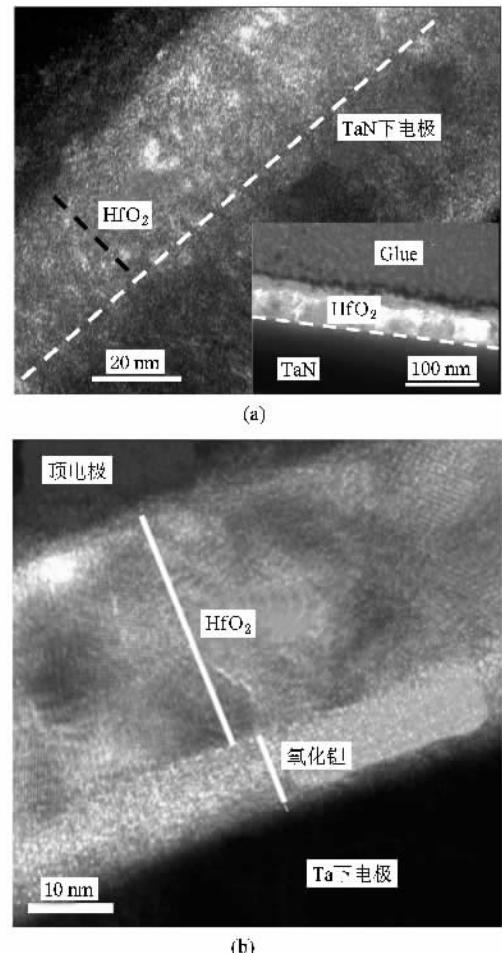
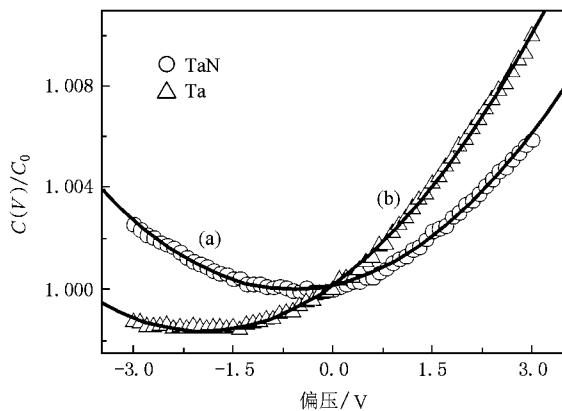


图 2 MIM 电容剖面的高分辨率透射电子显微镜照片 (a)TaN 下电极 (b)Ta 下电极

图 3 表明了归一化电容( $C/C_0$ )与直流偏压的关系。发现以 Ta 为下电极所得的 MIM 电容曲线表现出显著的非对称性，并且其最小电容值向负偏压方向偏移。这与 Ta/HfO<sub>2</sub> 之间存在氧化钽界面层有关。电容电压系数(*VCC*)是衡量电容电压线性度的重要参数，它们的大小可以通过(1)式来拟合图 3 中的数据得到<sup>[9]</sup>：

$$\alpha(V)C_0 = \alpha V^2 + \beta V + 1, \quad (1)$$

其中  $\alpha(V)$  为不同直流偏压下测得的电容值， $C_0$  为

图 3 1 MHz 频率下 MIM 的归一化电容( $C/C_0$ )与偏压关系曲线

(a)TaN 底电极 (b)Ta 底电极

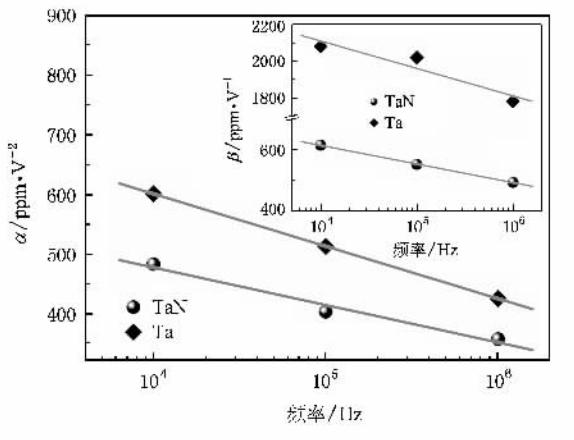


图 4 在不同频率下所提取的不同 MIM 电容的 VCC 值

零偏压下测得的电容值,  $\alpha$  和  $\beta$  分别为二次和线性 VCC。图 4 为根据不同频率下的 CV 曲线而拟合出的  $\alpha$  和  $\beta$  值。发现在特定频率下以 Ta 为下电极的 MIM 电容的 VCC 均明显大于以 TaN 为下电极所得的值。就 1 MHz 的频率来说, 基于 TaN 下电极所得  $\alpha$ ,  $\beta$  值分别为  $356 \text{ ppm/V}^2$  和  $493 \text{ ppm/V}$ , 明显小于以 Ta 为下电极时所得的  $\alpha$  和  $\beta$  值 ( $424 \text{ ppm/V}^2$  和  $1780 \text{ ppm/V}$ )。文献 [10, 11] 研究表明金属/HfO<sub>2</sub> 界面处存在氧空位缺陷, 氧空位缺陷会导致离子传导(氧空位的移动)和局部电子传导(电子在不同价态的氧空位之间的跃迁)。当电极加直流偏压时, 电极附近形成氧空位的积累区, 积累区宽度会随附加的 ac 电压而发生调制, 这样就引入一个附加的电容, 附加电容越大则 VCC 越大。由于在原子层沉积 HfO<sub>2</sub> 的过程中下电极 Ta 被氧化, 形成了一层 Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 界面层, 并且这种氧化是非充分氧化, 从而导致在底电极 Ta 附近的介质

中引入大量的氧空位缺陷。因此, 与 TaN 底电极相比, 基于 Ta 下电极的 MIM 电容就表现出增大的 VCC 值。此外, 还发现  $\alpha$  和  $\beta$  随着频率的增加而减小, 这是由于随着频率的增加, 界面处弛豫时间较长的离子落后于频率的变化, 因此界面态对电容的影响减小, VCC 值减小。

图 5 为室温下以 Ta, TaN 为下电极时的 MIM 电容的特征 I-V 曲线, 发现在相同电压下前者比后者表现出稍低的漏电密度, 这应该归因于前者由于界面层的形成而导致整个介质层变厚, 相当于在相同电压下减小了电场强度, 所以导致了漏电的减小。在 3 V 时两者的漏电流密度均在  $5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  左右, 能满足下一代射频集成电路对高密度 MIM 电容的漏电要求。然而, 当电压增大到 3.4 V 时, 前者的漏电流明显增大, 近乎击穿, 而后者仍然保持理想的低漏电状态。这也表明了所形成的氧化钽界面层具有较低的品质, 含有大量的缺陷。

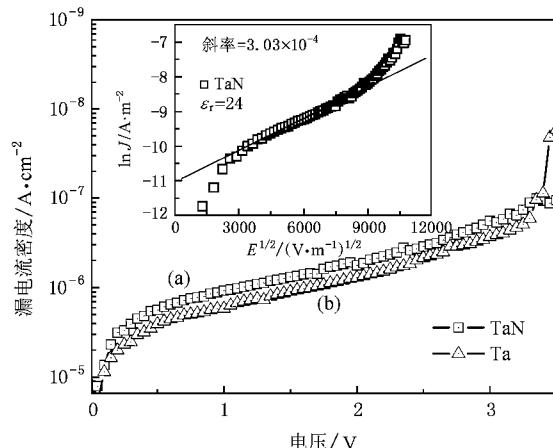


图 5 MIM 电容的 I-V 曲线 (a)TaN 底电极 (b)Ta 底电极

为了进一步研究基于 TaN 底电极的 MIM 电容的导电机理, 先假设它在低场下的导电机理为肖特基发射, 其漏电流密度满足下列关系式<sup>[12]</sup>:

$$J = AT^2 \exp\left[\frac{-q(\varphi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_0\epsilon_r})}{kT}\right], \quad (2)$$

其中  $A$ ,  $q$ ,  $T$ ,  $E$ ,  $k$  分别为理查德森常数、电子电量、绝对温度、电场强度和波尔兹曼常数。 $\epsilon_0$  和  $\epsilon_r$  为绝对介电常数和相对介电常数。 $\varphi_B$  为电极和介质之间的势垒高度。根据(2)式, 如果 I-V 特性满足肖特基发射机理, 则  $\ln J$  与  $E^{1/2}$  之间应具有线性的关系。图 5 中的插图表明了  $\ln J$  与  $E^{1/2}$  之间的关系, 揭示了二者之间存在很好的线性关系。此外, 通过提取的直

线斜率,我们计算出  $\text{HfO}_2$  介质的相对介电常数为 24. 这与前面电容测量所得到的介电常数比较接近, 从而进一步证实了肖特基发射是主要的导电机理.

## 4. 结 论

通过比较研究基于 Ta,TaN 底电极的  $\text{HfO}_2$  介质 MIM 电容的电性能,发现采用 TaN 做下电极能够得

到较高的电容密度和较小的 VCC, 并且具有较高的击穿强度, 在室温下的导电机理为肖特基发射. 这是由于在  $\text{HfO}_2$  的原子层沉积过程中, Ta 底电极容易被氧化而形成了 Ta 的氧化物, 从而增大了整个介质层的厚度, 同时形成的界面层含有大量的缺陷, 因此增大了其界面态密度而影响 VCC, 使 MIM 电容的性能变差. 总之, TaN 比 Ta 更适合做  $\text{HfO}_2$  介质 MIM 电容的电极材料.

- [1] Remmel T, Ramprasad R, Walls J *Proc. Int. Rel. Phys. Symp* 2100 E. Elliot Road, Tempe, Az, USA : IEEE 2003 : 277
- [2] Kar-Roy A, Hu C, Racanelli M et al *IITC San Francisco, CA, USA* : IEEE 1999 : 245
- [3] Balog M, Schieber M 1977 *Thin Solid Films* **41** 247
- [4] Din S J, Huang Y J, Li Y B et al 2006 *J. Vac. Sci. Technol. B*, **24** 2518
- [5] Hausmann D, Becker J, Wang S, Gordon R G 2002 *Scienc* **E** **298** 402
- [6] Din S J, Huang Y J, Huang Y et al 2007 *Chin. Phys.*, **16** 9
- [7] Hu H, Zhu C X, Yu X F 2003 *IEEE Electron Device Lett.*, **24** 2
- [8] Ritala M, Kalsi P, Riihelä D et al 1999 *Chem Mater.*, **11** 1712
- [9] Babcock J A, Balster S G, Pinto A et al 2001 *IEEE Electron Device Lett.*, **22** 230
- [10] Gonon P, Vallée C 2007 *Appl. Phys. Lett.*, **90** 142906
- [11] Kamel F E, Gonon P, Vallée C 2007 *Appl. Phys. Lett.*, **91** 172909
- [12] Pan S H, Ding S J, Huang Y et al 2007 *J. Appl. Phys.*, **102** 073706

## Influence of Ta and TaN bottom electrodes on electrical performances of MIM capacitors with atomic-layer-deposited $\text{HfO}_2$ dielectric<sup>\*</sup>

Xu Jun Huang Yu-Jian Ding Shi-Jin<sup>†</sup> Zhang Wei

( State Key Laboratory of ASIC and System, School of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China )

( Received 2 June 2008; revised manuscript received 9 September 2008 )

### Abstract

Based on atomic-layer-deposited high permittivity  $\text{HfO}_2$  films on both Ta and TaN substrates, we compare the influence of different bottom electrodes on electrical performance of metal-insulator-metal (MIM) capacitors. The experimental results indicate that the TaN bottom electrode can give higher capacitance density ( $7.47 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ ) and smaller voltage coefficients of capacitance ( $356 \text{ ppm/V}^2$  and  $493 \text{ ppm/V}$ ), which are attributed to the high quality interface between TaN bottom electrode and  $\text{HfO}_2$  dielectric films. Moreover, a low leakage current of  $\sim 5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  at 3 V is achieved for both types of capacitors, and TaN bottom electrode-based MIM capacitors exhibit higher breakdown field. Finally, the conduction mechanism of the TaN-based capacitor is studied, showing a Schottky emission at room temperature.

**Keywords:** high permittivity, MIM capacitor,  $\text{HfO}_2$ , electrodes

**PACC:** 7300, 7340S, 7360H, 8115H

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 90607023).

† Corresponding author. E-mail: sjding@fudan.edu.cn