

Ta 和 TaN 底电极对原子层淀积 HfO_2 介质 MIM 电性能的影响^{*}

许 军 黄宇健 丁士进[†] 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_2 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 1 MHz 下的其电容密度为 $7.47 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$, VCC 为 $356 \text{ ppm}/\text{V}^2$ 和 $493 \text{ ppm}/\text{V}$, 这归因于 TaN 底电极与 HfO_2 介质之间良好的界面特性. 两种电容在 3 V 时漏电流为 $5 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$ 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_2 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)^[1,2], 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_2 和 Si_3N_4 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(κ)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 κ 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 κ 材料中, HfO_2 具有较高的 κ 值(20—25)和较大的带隙($\sim 5.68 \text{ eV}$)^[3], 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 κ 介质薄膜的形成, 譬如反应溅射、脉冲激光淀积等^[4]. 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^[5]. 因此, 采用 ALD 技术制备 HfO_2 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^[6,7]. 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_2 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_2 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 $\sim 6 \text{ nm}/\text{min}$; TaN 薄膜的反应溅射条件: $\text{N}_2:\text{Ar} = 1:5$ 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 ~ 11 nm/min.接着分别在 Ta 和 TaN 上 ALD 30 nm HfO₂ 薄膜,其厚度通过淀积循环次数来控制. ALD HfO₂ 所用的反应前驱体为 HfCl₄ 和 H₂O,衬底温度为 320 ℃,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 ℃的 N₂/H₂ 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 fF/μm²,而以 Ta 为下电极的 MIM 电容密度减小到 5.6 fF/μm².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 HfO₂ 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 HfO₂ 后的照片,观察到清晰的 HfO₂/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 Al₂O₃ 和 HfO₂ 叠层薄膜的结果相同^[4].图 2(b)对应于 Ta 电极上生长 HfO₂ 薄膜,除了观察到 HfO₂ 层外,还发现在 Ta 下电极与 HfO₂ 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 HfO₂ 过程中,下电极 Ta 被暴露在 H₂O(反应前驱体之一)和高温(300 ℃)

环境中致使其表面被氧化形成一层氧化钽^[8],这从 Ta₂O₅ 的吉布斯自由能数据(298.14 K 时为 -298.76 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_xN_y 界面层,所以保持着较高的电容密度.

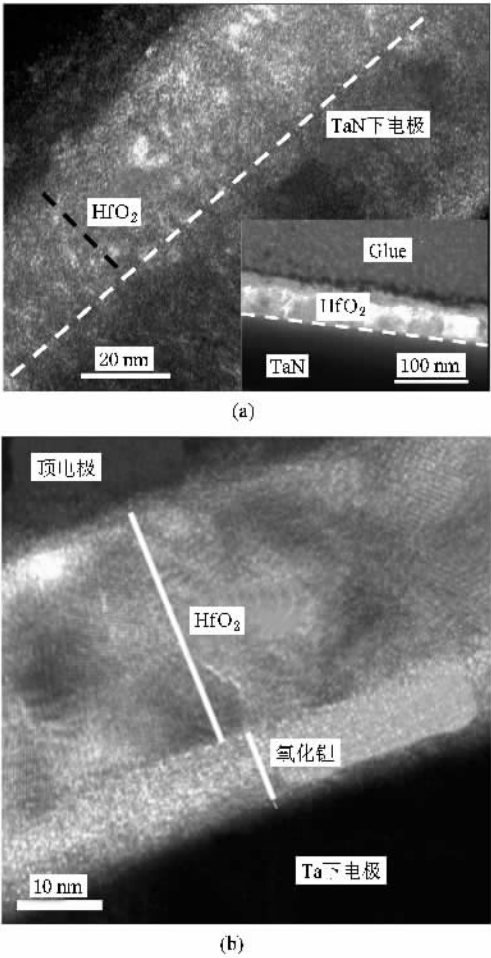


图 2 MIM 电容剖面的高分辨率透射电子显微镜照片 (a) TaN 下电极 (b) Ta 下电极

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/HfO₂ 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^[9]:

$$\alpha(V)/C_0 = \alpha V^2 + \beta V + 1, \tag{1}$$

其中 $\alpha(V)$ 为不同直流偏压下测得的电容值, *C*₀ 为

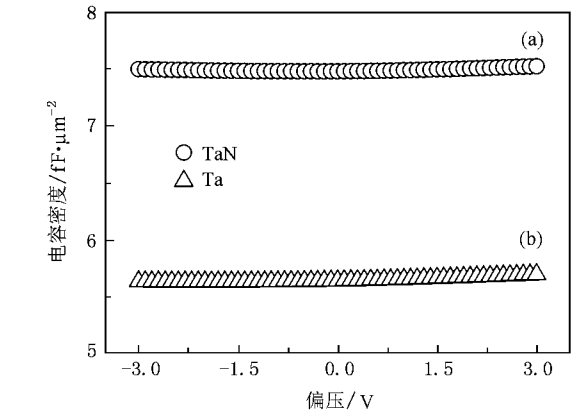


图 1 1 MHz 频率下的 HfO₂ 介质 MIM 电容的 *C-V* 特性 (a) TaN 下电极 (b) Ta 下电极

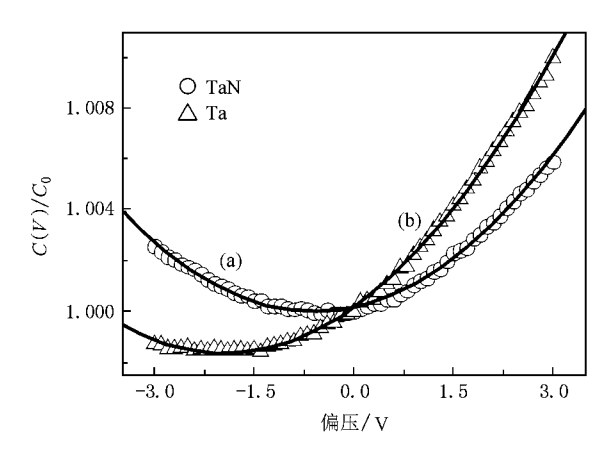


图3 1 MHz 频率下 MIM 的归一化电容(C/C_0)与偏压关系曲线 (a) TaN 底电极 (b) Ta 底电极

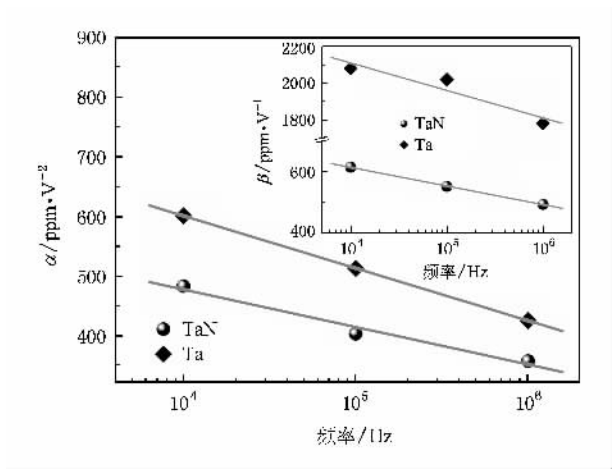


图4 在不同频率下所提取的不同 MIM 电容的 VCC 值

零偏压下测得的电容值 α 和 β 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 α 和 β 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 α, β 值分别为 356 ppm/V² 和 493 ppm/V, 明显小于以 Ta 为下电极时所得的 α 和 β 值(424 ppm/V² 和 1780 ppm/V). 文献 [10, 11] 研究表明金属/HfO₂ 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. 由于在原子层淀积 HfO₂ 的过程中下电极 Ta 被氧化, 形成了一层 Ta_xO_y 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 α 和 β 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 5×10^{-8} A/cm² 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.

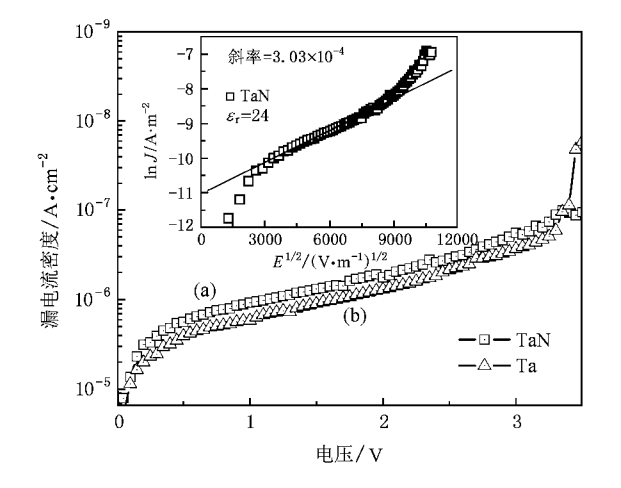


图5 MIM 电容的 $I-V$ 曲线 (a) TaN 底电极 (b) Ta 底电极

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^[12]:

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

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. ϵ_0 和 ϵ_r 为绝对介电常数和相对介电常数. φ_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 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 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 HfO_2 的原子层淀积过程中,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 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 HfO_2 dielectric *

Xu Jun Huang Yu-Jian Ding Shi-Jin[†] 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 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 ($356 \text{ ppm}/\text{V}^2$ and $493 \text{ ppm}/\text{V}$), which are attributed to the high quality interface between TaN bottom electrode and HfO_2 dielectric films. Moreover, a low leakage current of $\sim 5 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$ 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, 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