

# 前驱体和退火温度对 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 薄膜组分影响的定量研究\*

张旭杰<sup>†</sup> 刘红侠 范小娇 樊继斌

(西安电子科技大学微电子学院, 宽禁带半导体材料与器件重点实验室, 西安 710071)

(2012年8月18日收到; 2012年9月8日收到修改稿)

采用  $\text{Nd}(\text{thd})_3$  和  $\text{O}_3$  作为反应前驱体, 利用先进的原子层淀积方法在 P 型硅 (100) 衬底上制备了超薄  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  介质膜, 并在  $\text{N}_2$  气氛下进行了退火处理. 采用 X 射线光电子能谱仪对薄膜样品组分进行分析. 研究表明, 淀积过程中将前驱体温度从  $175^\circ\text{C}$  提高到  $185^\circ\text{C}$  后, 薄膜的质量得到提高, O/Nd 原子比达到 1.82, 更接近理想的化学计量比, 介电常数也从 6.85 升高到 10.32.

**关键词:** 原子层淀积,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 前驱体温度, X 射线光电子能谱仪

**PACS:** 77.55.D-, 82.80.Pv

**DOI:** 10.7498/aps.62.037701

## 1 引言

随着 CMOS 器件特征尺寸的不断缩小, 传统  $\text{SiO}_2$  栅介质的物理厚度已经薄到 1.4 nm (只有几层原子), 性能达到了其物理极限, 迫切需要采用高  $\kappa$  栅介质材料替代  $\text{SiO}_2$ , 以减小超薄栅介质中产生的大的漏电流. 在减小栅极漏电流方面, 国内外一些研究小组已取得了一些研究进展<sup>[1-5]</sup>. 然而, 并非所有的高  $\kappa$  材料都具备成为栅介质材料的条件. 在已有的氧化物研究中, 我们关注到了稀土元素 Nd 形成的氧化物  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  具有较高的介电常数 ( $k \sim 11$ )<sup>[6]</sup>; 较高的能隙, 与 Si 的价带差和导带差均超过 2 eV; 晶格常数与 Si 接近 (如果按两个 Si 晶格计算), 有较小的失配率等突出的优点<sup>[5,7]</sup>, 非常有希望替代  $\text{SiO}_2$  充当高  $\kappa$  栅介质.

高  $\kappa$  栅介质作为未来 CMOS 器件栅介质的固有结果就是需要一种新型的介质层淀积技术. 在众多的候选技术当中, 原子层淀积 (ALD) 提供了

诸如卓越的大面积均匀性、突出的一致性、原子级别的厚度与成分控制等良好的特性. 所以, 近年来高  $\kappa$  栅介质的原子层淀积成为了一项热点的研究课题<sup>[8]</sup>.

本文采用 ALD 法制备了高  $\kappa$  材料  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . 为了研究前驱体温度以及退火温度对介质膜的化学组分的影响, 对比分析了前驱体温度分别为  $175^\circ\text{C}$  和  $185^\circ\text{C}$  的条件下所制备的介质膜和不同温度退火后的薄膜中的 Si, Nd, O 元素的化学态以及它们在介质膜中所占的组分. 比较了所制备的不同  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  介质膜的 O/Nd 原子比. 研究发现, 淀积过程中将前驱体温度从  $175^\circ\text{C}$  提高到  $185^\circ\text{C}$  后, 薄膜的质量显著得到提高, O/Nd 原子比达到 1.82, 更接近理想化学计量比. 从而认为, 在该工艺条件下, 采用 ALD 制备的介质膜接近于理想的  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 有望作为未来取代  $\text{SiO}_2$  的一种选择.

## 2 试验样品的生长与制备工艺条件

薄膜制备实验采用的生长设备是芬兰 PICO-

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61076097, 60936005)、教育部科技创新工程重大项目培育资金 (批准号: 708083) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 20110203110012) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: zhangxujie\_05@126.com

SUN 公司的 SUNALE R-150 ALD 设备. 实验采用 p 型 Si(100) 作为衬底, 电阻率为 8—12  $\Omega\cdot\text{cm}$ . 在薄膜生长之前, 采用标准 RCA 方法对硅片进行清洗. 实验中采用高纯氮气 (99.999%) 作为载气和清洗气体, 所用金属前驱体为  $\text{Nd}(\text{thd})_3$  (thd = 2,2,6,6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮酸), 反应氧化剂为臭氧实验所用臭氧, 为高纯氧气 (> 99.995%) 经由臭氧发生器产生.

本次实验共生长两种不同的实验样品, 生长温度均为 320  $^{\circ}\text{C}$ . 1 号样品前驱体温度为 175  $^{\circ}\text{C}$ , 循环数为 150 周期; 2 号样品前驱体温度为 185  $^{\circ}\text{C}$ , 循环数为 150 周期. 每个样品在氮气气氛下, 分别在 700  $^{\circ}\text{C}$  和 900  $^{\circ}\text{C}$  下退火, 退火时间均为 5 min. 采用 Thermo Scientific  $\text{K}\alpha$  X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对薄膜进行了成分分析, X 射线源为  $\text{Al K}\alpha$ , 所得的数据采用软件 Thermo Advantage 进行分析和拟合.

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 不同前驱体温度对薄膜特性影响的 XPS 分析

图 1 给出了不同前驱体温度条件下  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  薄膜中 Nd 3d, O 1s 和 Si 2p 的窄扫描谱图, 均为刻蚀后的结果. 刻蚀后碳的含量很少, 故采用 Si 2p (99 eV) 进行校准. 对于 Nd 3d 谱线, 如图 1(a) 所示, 图中虚线标明了标准值 (981.0 eV)<sup>[9]</sup> 所在位置, 在前驱体温度 175  $^{\circ}\text{C}$  下, 主峰位于 983.21 eV. 主峰处的结合能比标准值高. 经过拟合后, 出现了多重分裂峰. 其余在主峰低结合能方向的卫星峰, 均与主峰有较大能差. 位于 980.16 eV 和 978.06 eV 处的卫星峰分别比 Nd 3d<sub>5/2</sub> 峰低了 3.05 eV 和 5.15 eV. 在前驱体温度 185  $^{\circ}\text{C}$  下, 主峰位于 981.83 eV. 与前驱体温度 175  $^{\circ}\text{C}$  相比, 与标准值接近了许多. 这表明升高前驱体温度后薄膜中的组分更接近  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  这种形态. 经过拟合后, 出现了多重分裂峰. 位于 978.29 eV 和 976.06 eV 处的卫星峰分别比 Nd 3d<sub>5/2</sub> 峰低了 3.54 eV 和 5.77 eV. 这些峰的强度均比主峰低很多, 相应的结合能也比主峰低很多, 应该是某种比  $\text{Nd}^{3+}$  更低的价态, 或者一些低价态的混合态. 这些峰的出现源由于携上 (shake-up) 过程<sup>[10]</sup>.

图 1(b) 给出了不同前驱体温度条件下 O 1s 的 XPS 谱图. 从图中可以看到, 升高前驱体温度后 O 1s 的谱线整体向低结合能方向移动. 图中的两条虚线分别代表 O 1s 在氧化钕和氧化硅中的标准值. 当前驱体温度为 175  $^{\circ}\text{C}$  时, 主峰位于 531.31 eV 处, 位于两条虚线之间, 它和位于 102.36 eV 处的 Si 2p 峰是由 Nd—O—Si 键引起的<sup>[11]</sup>. 主峰低结合能方向的卫星峰, 结合能位于 529.98 eV 的是氧化钕. 另一个卫星峰, 结合能位于 532.46 eV 处, 是低价态的氧化硅  $\text{SiO}_x$ . 从谱线的面积可以看出, 在氧的结合态中,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  占的比例都比较小, 混合态 Nd—O—Si 占主要成分. 当前驱体温度升高到 185  $^{\circ}\text{C}$  后, 主峰移到了 530.2 eV 处, 高结合能方向有一个峰位于 530.95 eV 处. 这两个峰离标准值都很近, 应该是不同价态的氧化钕. 低结合能方向还有一个卫星峰, 位于 528.76 eV 处, 与主峰相比, 结合能相差了 1.44 eV, 这是由于吸附了氧的缘故.

图 1(c) 给出了不同前驱体温度条件下 Si 2p 的 XPS 谱图. 图 1(c) Si 2p 中的三条虚线从左往右分别代表  $\text{Si}^0$ ,  $\text{Si}^{3+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  的标准值<sup>[12]</sup>. 可以看到, 主峰代表的是硅元素. 次峰在前驱体温度 175  $^{\circ}\text{C}$  条件下位于 102.36 eV, 前驱体温度 185  $^{\circ}\text{C}$  时位于 102.18 eV, 都位于  $\text{Si}^{3+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  之间, 代表的都是 Nd—O—Si 键<sup>[12]</sup>. 前驱体温度 175  $^{\circ}\text{C}$  时, 在主峰高结合能方向还有一个卫星峰, 位于 99.58 eV, 是类似  $\text{SiO}_x/\text{Si}$  的混合态.

#### 3.2 不同退火温度对于薄膜特性影响的 XPS 分析

图 2 分别给出了 1 号样品退火前后  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  薄膜中 Nd 3d, O 1s 和 Si 2p 的 XPS 谱图. 图中虚线作为参考线. 可以看到, 经过退火, 各谱线均向高结合能方向移动. 随着退火温度升高, 继续向高结合能方向移动, 但是移动量并不大. 从图 2(a) 和 2(b) 可以看出, Nd 和 O 的结合态未发生明显变化. 仍然是混合态占主要, 且比例变化不大. 从图 2(c) 可看到, Si 2p 的次峰面积已经明显增大, 占主要地位, 对应结合能逐渐向  $\text{SiO}_2$  靠近. 说明退火后, 界面层已经很明显, 虽然结合态仍以混合态为主, 但是随温度升高已逐渐向  $\text{SiO}_2$  为主转变.

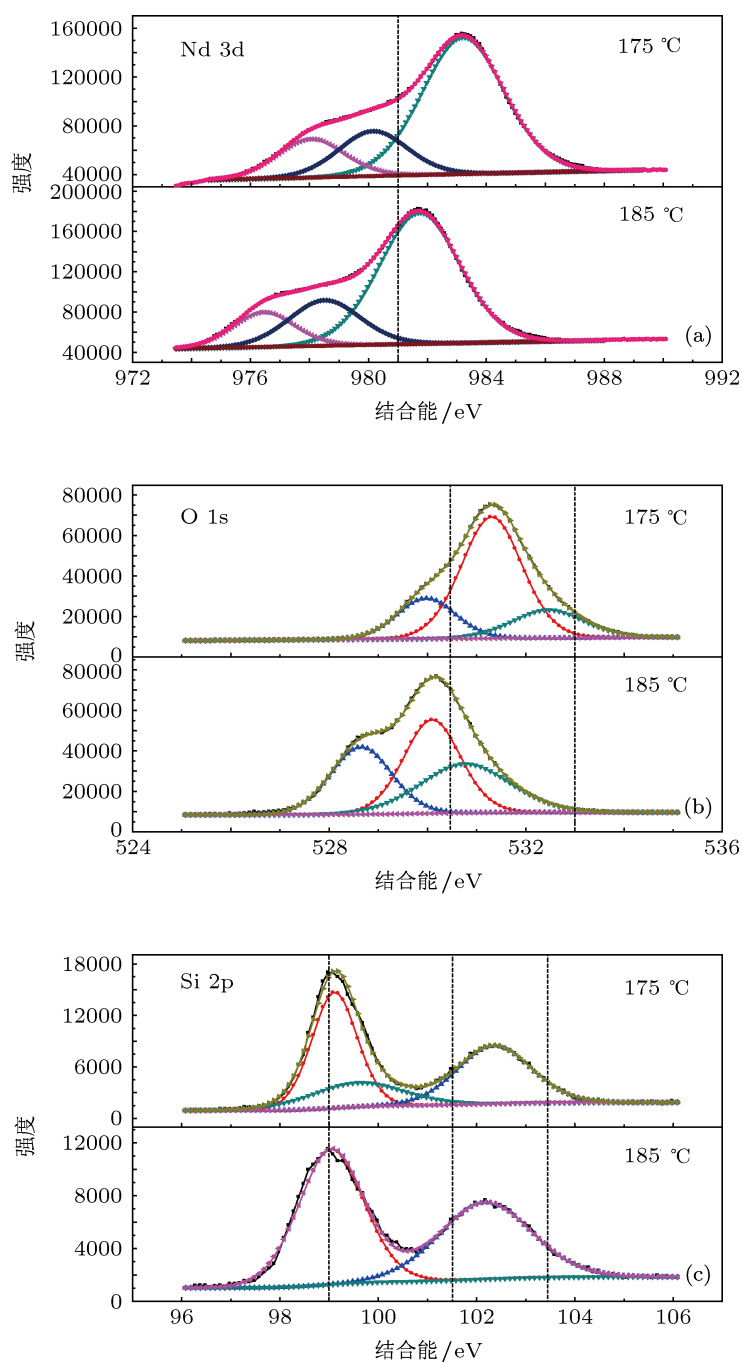


图1 不同前驱体温度条件下样品的XPS谱图 (a) Nd 3d; (b) O1s; (c) Si 2p

图3分别给出了2号样品退火前后 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 薄膜中Nd 3d, O 1s和Si 2p的XPS谱图. 与前驱体温度升高之前相比, Nd 3d和O 1s的变化明显, 尤其是预淀积和 $700^\circ\text{C}$ 退火后, 主峰的结合能向高结合能方向大幅移动, 面积逐渐增大. 继续增加退火温度, 结合能未发生明显移动. 此外, 谱线的形状也

发生变化, 这意味着结合态的种类发生变化. 从图3(a)和3(b)可以看出, 退火之前, 主峰的位置在标准值附近, 退火后向高结合能方向移动明显, 说明混合态逐渐占主要成分. 由图3(c)可以看出, 退火后变化更明显, 接近 $\text{SiO}_2$ 的混合态已占主要地位, Si元素的比例大大减小.

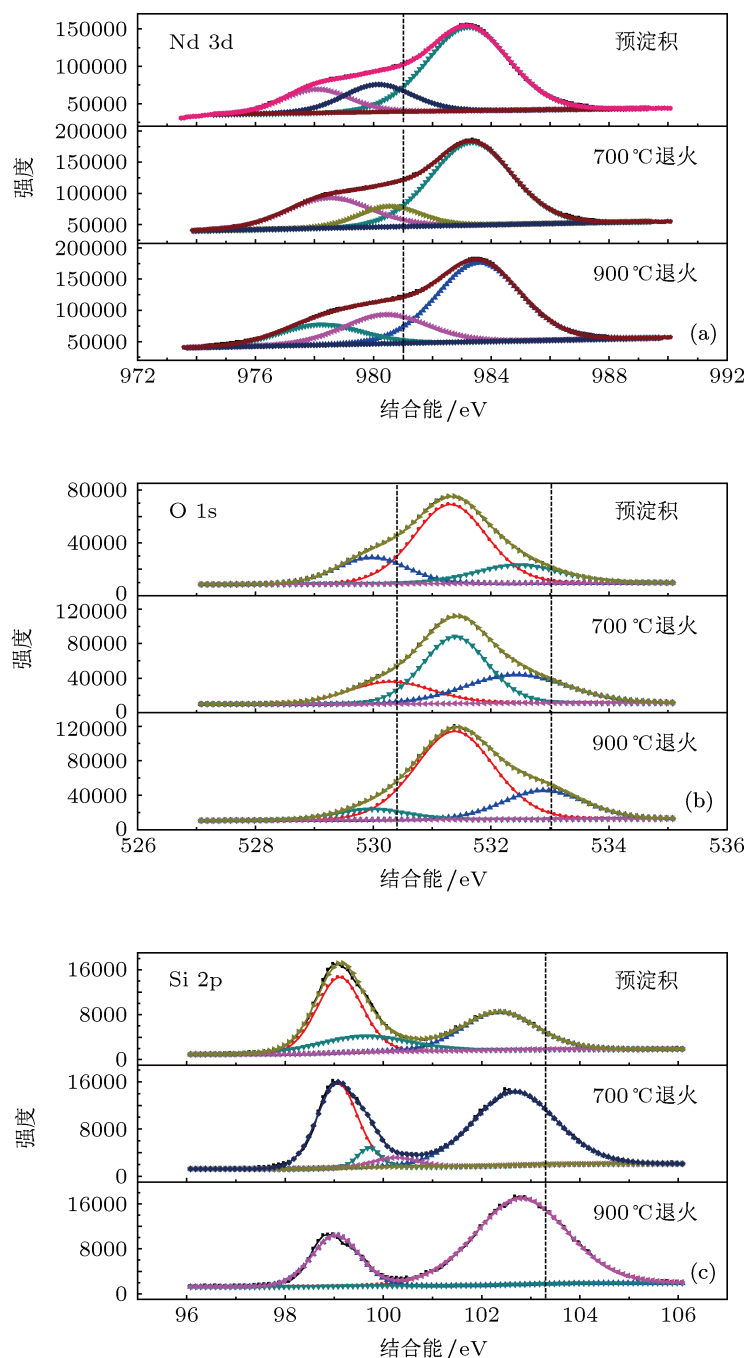


图2 1号样品退火前后的XPS谱图 (a) Nd 3d; (b) O 1s; (c) Si 2p

图4给出了1号样品和2号样品退火前后原子比的变化. 前驱体温度分别为175 °C和185 °C. 由图4(a)和4(b)比较可知, 前驱体温度升高后, Nd和O的比重增加, Si的比重降低. 退火后, Nd和Si的比重逐渐降低, O的比重逐渐升高. 这直接导致薄膜中O和Nd的原子比发生改变.

图5给出了不同前驱体温度下薄膜中O/Nd原子比随退火温度的变化. 在预淀积状态下, 2号样

品(前驱体温度为185 °C), 与前驱体温度升高之前相比, 薄膜的原子比小得多. 通过软件拟合计算得出, 钕原子占整体中的比例为17.46%. 和钕原子有结合的氧占整体的比例为39.91%. 而在1号样品的氧化钕薄膜中, 氧原子与钕原子的原子比为 $O/Nd = 39.91\%/17.46\% \approx 2.286$ . 氧的含量偏高, 钕的含量偏低, 这也与图1中Nd 3d谱图的分析结果相符合. 钕的含量偏低, 是由于淀积过程中, 前驱

体温度偏低, 只有 175 °C, 未能使前驱体充分气化, 进入反应腔的前驱体量过少的缘故. 前驱体温度升到 185 °C 后, 钕原子占整体中的比例为 19.93%, 和钕原子有结合的氧占整体的比例为 37.08%, 氧原子与钕原子的原子比  $37.08\%/19.93\% \approx 1.861$ , 与前驱体温度升高前相比有明显提高. 退火之后, 氧的原子比增大, 钕的原子比减小, O/Nd 原子比

逐渐增大. 700 °C 退火后, 1 号样品的 O/Nd 原子比为 2.339, 2 号样品的 O/Nd 原子比为 2.248, 略小于前者. 退火温度升到 900 °C 后, 2 号样品的 O/Nd 原子比增大到 2.504, 1 号样品的 O/Nd 原子比为 2.905, 明显高于 2 号样品. 整个过程中, 2 号样品的 O/Nd 原子比均比升温前更接近标准化学计量比.

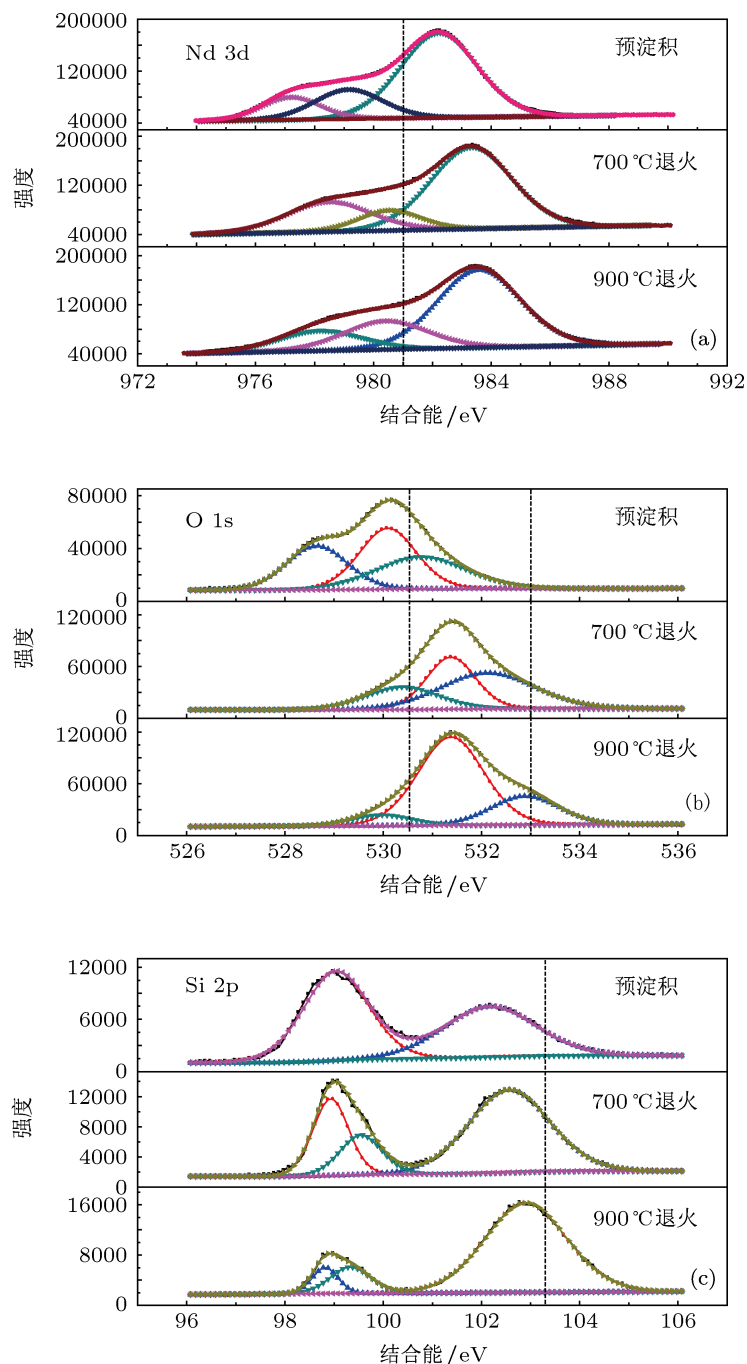


图3 2号样品退火前后的XPS谱图 (a) Nd 3d; (b) O 1s; (c) Si 2p

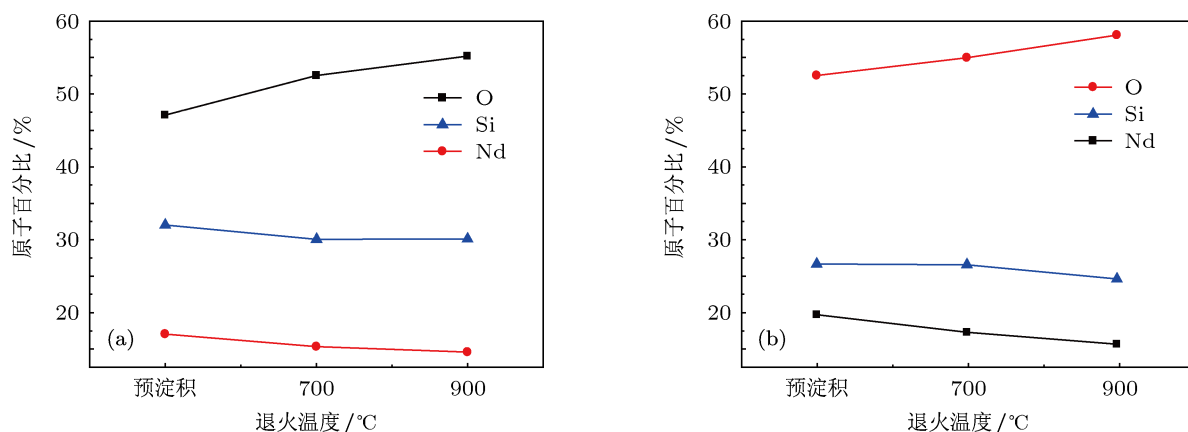


图4 退火前后原子比的变化 (a) 1号样品; (b) 2号样品

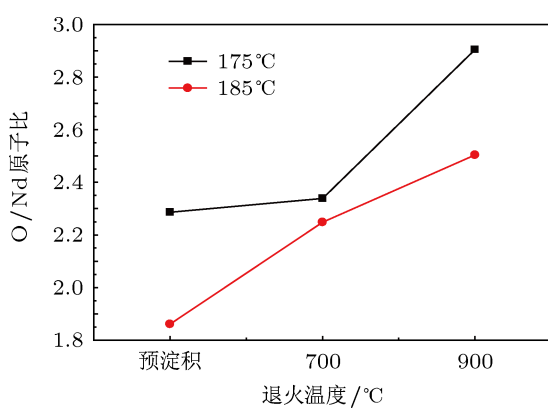


图5 不同前驱体温度下薄膜中 O/Nd 原子比随退火温度的变化

### 3.3 介电常数的变化

不同样品的介电常数见表 1. 本文测量  $C-V$  特性使用的是 HP4156B 半导体测试仪, 汞柱半径为  $859 \mu\text{m}$ . 表中分别给出了 1 号样品、2 号样品和 3 号样品 (2 号样品  $900^\circ\text{C}$  退火) 的积累电容、薄膜厚度和介电常数. 可以看到, 前驱体温度从  $175^\circ\text{C}$

升高到  $185^\circ\text{C}$  之后, 积累电容增大, 厚度明显增大. 经过计算, 介电常数从升温前的 6.85 增大到 10.32, 已经接近文献值 [5]. 在  $900^\circ\text{C}$  下退火之后, 积累电容增大, 厚度略微减小. 经过计算, 介电常数在退火之后增大到 10.64, 更接近文献值.

## 4 结论

本文分别以  $\text{Nd}(\text{thd})_3$  和  $\text{O}_3$  作为化学反应的前驱体, 采用原子层淀积 (ALD) 法在硅衬底上制备了  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  薄膜, 分析了前驱体温度升高前后薄膜的 XPS 谱图. 研究发现前驱体温度升高到  $185^\circ\text{C}$  后, 钕的比例增加, O/Nd 原子比从升温前的 2.286, 变为 1.861. 退火后, 氧原子扩散, O/Nd 原子比均升高, 无论是  $700^\circ\text{C}$  退火还是  $900^\circ\text{C}$  退火, 2 号样品的 O/Nd 原子比均比 1 号样品要低, 更接近理想化学计量比. 前驱体温度从  $175^\circ\text{C}$  升高到  $185^\circ\text{C}$  之后,  $\kappa$  值从 6.85 提高到 10.32, 接近文献值. 在  $900^\circ\text{C}$  退火之后, 又提高到 10.64, 更接近文献值.

表 1 不同样品的介电常数

	前驱体温度 / $^\circ\text{C}$	退火温度 / $^\circ\text{C}$	积累电容 /nF	薄膜厚度 /nm	介电常数 $\epsilon$
1 号样品	175	预淀积	4.534	5.133	6.85
2 号样品	185	预淀积	4.871	6.923	10.32
3 号样品	185	900	5.135	6.558	10.64

[1] Duan T L, Yu H Y, Wu L, Wang Z R, Foo Y L, Pan J S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 012902  
 [2] Wang H, Wang Y, Feng J, Ye C, Wang B Y, Wang H B, Li Q, Jiang Y,

Huang A P, Xiao Z S 2008 *Appl. Phys. A Mat. Sci. Process* **93** 681  
 [3] Huang L, Huang A P, Zheng X H, Xiao Z S, Wang M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 137303 (in Chinese) [黄力, 黄安平, 郑晓虎, 肖志松, 王玫

- 2012 物理学报 61 137303]
- [4] Pavunny S P, Thomas R, Kumar A, Murari N M, Katiyar R S 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 102811
- [5] Kosola A, Paivasaari J, Putkonen M, Niinisto L 2005 *Thin Solid Films* **479** 152
- [6] Busani T, Devine R A B, Gonon P 2006 *Electrochem. Soc. Trans.* **1** 331
- [7] Liu H X, Kuang Q W, Wang Z L, Gao B, Wang S L, Hao Y 2010 *10th IEEE International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology* Shanghai, China, November 1–4, 2010, p982
- [8] Zhao C, Zhao C Z, Werner M, Taylor S, Chalker P R 2012 *International Scholarly Research Network Nanotechnology* **2012** Article ID 689023
- [9] Wang J Q, Wu W H, Feng D M 1992 *Electron Spectroscopy: An Introduction* (Beijing: National Defense Industry Press) p542 (in Chinese) [王建祺, 吴文辉, 冯大明 1992 电子能谱学引论 (北京: 国防工业出版社) 第 542 页]
- [10] Wang X M, Zeng X Q, Wu G S, Yao S S, Li L B 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 9017
- [11] Ogawa A, Iwamoto K, Ota H, Morita Y, Ikeda M, Nabatame T, Toriumi A 2007 *Microelectron. Eng.* **84** 1861
- [12] Renault O, Samour D, Damlencourt J F, Blin D, Martin F, Marthon S, Barrett N T, Besson P 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3627

# Quantitative analysis on the influences of the precursor and annealing temperature on $\text{Nd}_2\text{O}_3$ film composition\*

Zhang Xu-Jie<sup>†</sup> Liu Hong-Xia Fan Xiao-Jiao Fan Ji-Bin

(Microelectronics School, Xidian University, Key Laboratory of Wide Bandgap Semiconductor Materials and Devices, Xi'an 710071, China)

(Received 18 August 2012; revised manuscript received 8 September 2012)

## Abstract

In this paper, ultra-thin  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  dielectric films are deposited on p-type silicon substrates by advanced atomic layer deposition method.  $\text{Nd}(\text{thd})_3$  and  $\text{O}_3$  are used as the reaction precursors separately. The as-grown samples are annealed in  $\text{N}_2$  atmosphere in a temperature range of 700–900 °C. The samples are investigated at room temperature by X-ray photoelectron spectroscopy and the changes of the film composition at different annealing temperatures are discussed in detail. For a higher precursor temperature of 185 °C in the deposition process, the ratio of oxygen to neodymium atoms for the as-grown film is 1.82, which is close to the stoichiometry. Dielectric constant increases from 6.85 to 10.32.

**Keywords:** atomic layer deposition,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , precursor temperature, X-ray photoelectron spectroscopy

**PACS:** 77.55.D–, 82.80.Pv

**DOI:** 10.7498/aps.62.037701

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61076097, 60936005), the Cultivation Fund of the Key Scientific and Technical Innovation Project of Ministry of Education of China (Grant No. 708083) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 20110203110012).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zhangxujie.05@126.com