

# 高 $K$ 栅介质 $\text{HfSi}_x\text{O}_y$ 薄膜的制备工艺与结构分析

沈雅明, 刘正堂, 冯丽萍, 刘璐, 许冰

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

**摘要:** 采用射频磁控溅射法制备  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜, 系统研究工艺参数对  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜沉积速率的影响规律。对沉积态和退火  $\text{HfO}_2$  和  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜的结构进行了对比分析。结果表明:  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜的沉积速率随射频功率、Ar 气体流量和粘附 Si 面积的增大而增大, 随溅射气压的增大而减小。衬底未加热时, 制备的  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  和  $\text{HfO}_2$  薄膜均呈非晶态, 随着衬底加热温度的上升,  $\text{HfO}_2$  薄膜呈多晶态, 而  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜呈非晶态。 $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜在 800 °C 退火后仍呈非晶态, 而  $\text{HfO}_2$  薄膜在 400 °C 退火后已明显晶化, 这表明  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜具有较高的热稳定性。

**关键词:** 高  $K$  栅介质;  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜; 射频磁控反应溅射; 沉积速率

**中图分类号:** TG 146.4<sup>+14</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)11-2039-04

晶体管小型化的趋势一直沿着 Moore 定律的预测快速发展<sup>[1]</sup>。随着器件特征尺寸的不断缩小, 受隧穿效应的影响, 较大的栅极漏电流成为微电子工业进一步发展的限制性因素之一<sup>[2,3]</sup>。因此需要寻找新型高  $K$  栅介质材料, 能够在保持和增大栅极电容的同时, 使介质层仍保持足够的物理厚度来限制隧穿效应的影响<sup>[4]</sup>。

众多高  $K$  栅介质材料中,  $\text{HfO}_2$  由于综合了高的介电常数、大的带隙和导带偏移而成为当前最热门的高  $K$  研究材料。但是  $\text{HfO}_2$  最大的缺陷是较低的热稳定性, 这使它在之后的退火过程中极易晶化, 并且界面处高的电荷密度导致栅的阈值电压转变不稳定。有研究者指出在  $\text{HfO}_2$  中掺入 Si 后形成  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜, 其结晶温度有所上升。国外许多研究机构已利用不同的方法制备出  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜, 如原子层沉积法(ALD)<sup>[5,6]</sup>, 射频磁控溅射沉积法(RF-MS)<sup>[7-9]</sup>, 脉冲激光沉积法(PLD)<sup>[10]</sup>。而国内学者对  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜的研究尚处于摸索阶段, 有关  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜制备工艺的研究报道较少。射频磁控溅射法(RF-MS)制备的膜具有与衬底的结合力强、均匀性好、溅射速率较高、膜层致密等优点, 在薄膜的制备工艺中, 该方法得到了广泛应用。因此, 采用射频磁控溅射法制备  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜, 以提高  $\text{HfO}_2$  薄膜的晶化温度。

## 1 实验

采用射频磁控反应溅射法制备  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜, 所用设备为 BMS450 型超高真空多功能磁控溅射镀膜

机。使用的靶材为纯度 99.99% 的  $\text{HfO}_2$  热压陶瓷靶, 尺寸为  $\Phi 100 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。利用特殊胶在  $\text{HfO}_2$  靶上粘附均匀分布的 Si 片, 从而实现 Si 元素的掺入获得  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜。溅射前对 Si 片进行清洗, 在 5% 的 HF 溶液浸泡 10 min 以上, 去除表面氧化层, 然后用去离子水超声清洗 30 min, 再分别用丙酮、无水乙醇超声清洗 15 min, 然后用吹风机将 Si 片吹干, 最后将用于粘附的 Si 片均匀粘于靶材。镀膜前, 先用纯 Ar 对靶材预溅射 15 min, 目的是除去靶面的污染物。溅射室的本底真空度为  $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。采用等厚干涉条纹法测量薄膜厚度; 利用 PHI-5400 型 X 射线光电子能谱仪测定薄膜成分; 利用 PANalytical X'pert 型 X 射线衍射仪测定薄膜结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺参数对沉积速率的影响

沉积速率是描述薄膜沉积快慢的工艺参量, 用薄膜的平均厚度除以沉积时间来计算。由于磁控溅射法对膜厚还难以实现有效的监控, 所以常采用先确定某工艺条件下的沉积速率, 然后通过镀膜时间来控制膜厚。影响薄膜沉积速率的因素很多, 主要探讨射频功率、Ar 气体流量、溅射气压和粘附 Si 片面积等的影响。

图 1 是薄膜沉积速率与射频功率之间的关系曲线。图中各点其它实验参数均相同: Ar 流量  $12.0 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 溅射气压 0.3 Pa, 粘附 Si 片面积  $4.2 \text{ cm}^2$ , 衬底未加热。可以看出, 随着射频功率的增加,  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜沉积速

收稿日期: 2008-11-31

基金项目: 西北工业大学基础研究基金资助项目(NPU-FFR-W018108)

作者简介: 沈雅明, 女, 1982 年生, 硕士研究生, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88488013, E-mail: x119885991@163.com

率几乎呈线性增加。在溅射镀膜的过程中，基片上的沉积速率与溅射速率成正比<sup>[11]</sup>。射频功率增加时，靶面的溅射电流密度和自偏压都会升高，自偏压升高会使入射离子的能量增加，溅射产额增加，靶面溅射速率增加。同时，射频功率增加时，高能粒子在基片表面产生缺陷形成优先成核点，也使沉积速率增加。

图 2 是 Ar 薄膜沉积速率与气体流量之间的关系曲线。图中各点其它实验参数：溅射功率 70 W，溅射气压 0.3 Pa，粘贴的 Si 面积 4.2 cm<sup>2</sup>，衬底未加热。可以看出，随着 Ar 气体流量的增加，HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜沉积速率增加。在溅射气压一定的情况下，增加 Ar 气体流量电离的 Ar<sup>+</sup> 离子数目增加，使得溅射产额上升从而使沉积速率增加。但 Ar 气流量的增加会使等离子体中离子的碰撞几率增加，而是反应离子能量损失增大，因此虽然沉积速率随着 Ar 气流量的增加不断上升，但上升趋势越来越缓慢，趋于稳定。

图 3 是薄膜沉积速率与溅射气压的关系曲线。图中各点其它实验参数：溅射功率 70 W，Ar 流量 12.0 cm<sup>3</sup>/min，粘贴 Si 面积 4.2 cm<sup>2</sup>，衬底未加热。从图中可以看出，随着溅射气压的增大，HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜沉积速

率减小。可以从分子平均自由程的角度来讨论溅射气压对薄膜沉积速率的影响。随着工作气压的升高，一方面气体分子密度增大，电离度增大，放电增强，溅射出的原子数增多，所以沉积速率增大；另一方面，溅射气压的升高，粒子的平均自由程减小，与气体分子的碰撞几率增大，导致溅射原子的能量降低，输运到衬底的数量减少，从而沉积速率降低。溅射气压所产生的 2 个效果互相制约，在本实验条件范围内后者是主导因素。

图 4 是薄膜沉积速率与 HfO<sub>2</sub> 靶材表面上 Si 面积的关系曲线。图中各点其它实验参数：溅射功率 70 W，Ar 流量 12.0 cm<sup>3</sup>/min，溅射气压 0.3 Pa，衬底未加热。由图可见，随着粘贴 Si 面积的增大，HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜沉积速率增大。反应溅射制备 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜时，粘贴 Si 面积增大，溅射出的 Si 原子数增多，所以沉积速率增大。从薄膜生长的机理分析认为，这是因为 Si 原子与衬底 Si 有更好的亲和性，更容易与其结合成膜，且不易从衬底表面再次漂移。但是当 Si 片面积达到一定值时，参与成键的 Si 原子趋于饱和，因此沉积速率增幅趋于平缓。

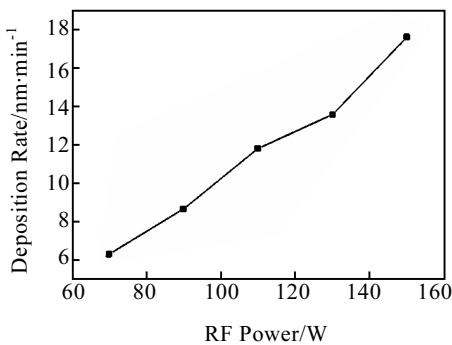


图 1 沉积速率与射频功率的关系  
Fig.1 RF power versus deposition rate

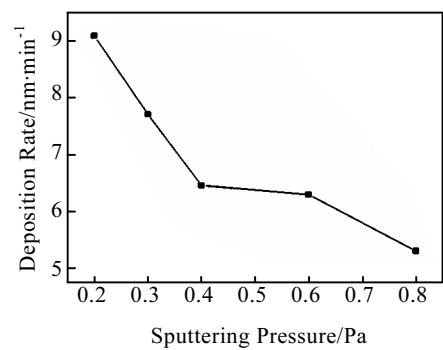


图 3 沉积速率与溅射气压的关系  
Fig.3 Sputtering pressure versus deposition rate

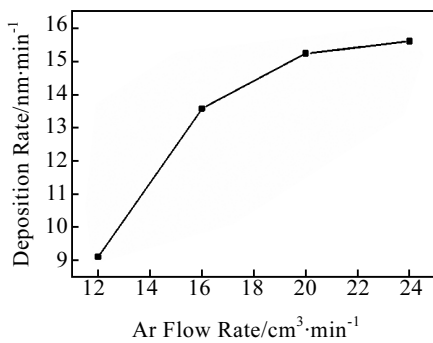


图 2 沉积速率与 Ar 气流量的关系  
Fig.2 Ar flow rate versus deposition rate

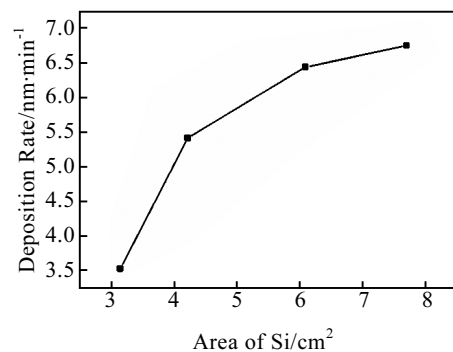


图 4 沉积速率与 Si 面积的关系  
Fig.4 Area of Si versus deposition rate

## 2.2 薄膜的成分分析

图 5 给出的是 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜的 XPS 全谱分析。制备 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜的工艺参数为: Ar 气流量 12.0 cm<sup>3</sup>/min, 溅射气压 0.3 Pa, 功率 70 W, HfO<sub>2</sub> 靶面上粘贴的 Si 面积 4.2 cm<sup>2</sup>。从图 5 中可以看出, 谱峰中只存在 Hf、Si、O 元素的峰, 不存在其它元素的峰, 说明制备的 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜没有受到污染。根据 Hf4f、Si2p、O1s 元素谱峰的相对强度计算, 此薄膜中 Hf、Si、O 元素原子浓度比为 1:1:1.4。此外, XPS 全谱分析显示, 随着 HfO<sub>2</sub> 靶面上粘贴的 Si 面积的增加, HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜中的 Si 含量也随之增加。

## 2.3 薄膜的结构分析

超薄高 K 材料在活化退火后的结晶会产生晶界, 这些晶界是杂质(如掺杂剂或电介质组成元素)扩散的通道<sup>[12]</sup>, 而且晶化还对迁移率, 变换电荷陷阱和门槛电压的不稳定性都有负面影响<sup>[13,14]</sup>。对不同沉积工艺及不同退火温度下 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 和 HfO<sub>2</sub> 薄膜的结构进行了对比分析。

### 2.3.1 沉积温度对 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 和 HfO<sub>2</sub> 薄膜结构的影响

图 6 是不同衬底加热温度制备的 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 和 HfO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱。制备 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜的工艺参数为: Ar 气流量 12.0 cm<sup>3</sup>/min, 溅射气压 0.3 Pa, 功率 70 W, HfO<sub>2</sub> 靶面上粘贴的 Si 面积 4.2 cm<sup>2</sup>。HfO<sub>2</sub> 薄膜的制备工艺参数除 HfO<sub>2</sub> 靶面上未贴 Si 外, 其它的与 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜的相同。通过比较可以看到: 衬底未加热制备的 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 和 HfO<sub>2</sub> 薄膜主要为非晶态结构。随着衬底加热温度的上升, HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜的结构仍呈现非晶态, 而 HfO<sub>2</sub> 薄膜在加热温度为 100 °C 时, 结构就呈现非晶与多晶共存。并且随加热温度的升高, HfO<sub>2</sub> 薄膜中(111)、(002)等衍射峰强度逐渐增大, 变得相对尖锐, 说明晶粒尺寸有所增大, 多晶成分比例明显增加。结果表明, 在 HfO<sub>2</sub> 薄膜中掺入 Si 可使其获得非晶的能力得到提高。

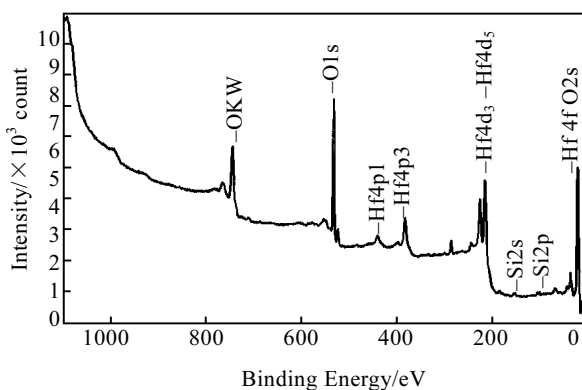


图 5 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜的 XPS 全谱

Fig.5 XPS spectra of HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>

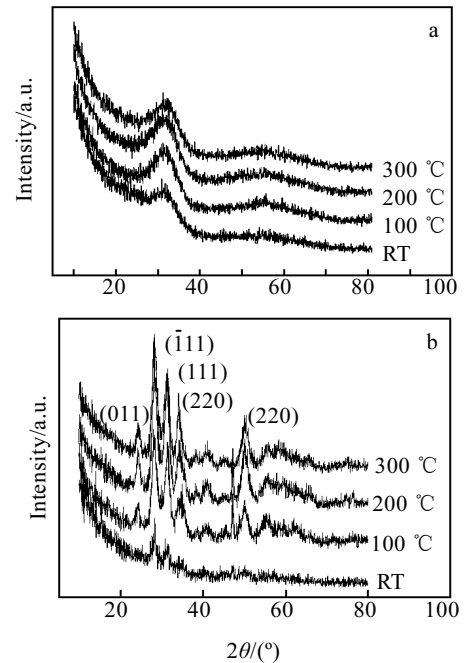


图 6 不同衬底加热温度的 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (a)和 HfO<sub>2</sub> (b) XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (a) and HfO<sub>2</sub> (b) at different substrate temperatures on the structure of HfO<sub>2</sub>

### 2.3.2 退火温度对 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 和 HfO<sub>2</sub> 薄膜结构的影响

在研究热处理对薄膜晶体结构影响时, 利用快速等温退火方法对 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 和 HfO<sub>2</sub> 薄膜进行退火处理。图 7a、7b 是衬底未加热时制备的 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 和 HfO<sub>2</sub> 薄膜经不同温度退火后的 XRD 图谱。可以看出, 沉积态 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜为非晶态结构, 经 800 °C 退火后仍然保持非晶态结构。而沉积态 HfO<sub>2</sub> 薄膜主要为非晶态结构, 经 400 °C 退火后, HfO<sub>2</sub> 薄膜中的非晶结构已明显向晶体转变。与标准粉末衍射图谱相比, HfO<sub>2</sub> 薄膜在热处理过程中只生成单斜相, 没有其它相生成。其中( $\bar{1}11$ )、(111)衍射峰的相对强度很大, 说明薄膜中( $\bar{1}11$ )晶面择优生长, 同时(011)、(200)、(220)等衍射峰相对强度增大, 并且变得尖锐, 表明薄膜中的非晶结构逐渐晶化。这一结果表明, 在 HfO<sub>2</sub> 薄膜中掺入 Si 使其晶化温度得到提高。

由上述的对比分析表明 HfO<sub>2</sub> 中掺入 Si 制备的 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜的热稳定性得到明显改善。对此现象的解释目前还没有统一的说法。有研究者认为是由于 Si 的掺入形成了 Si—O 键, 而 Si—O 键的存在阻止其晶化<sup>[12]</sup>。也有研究者指出是由于 Si 的掺入导致了 HfO<sub>2</sub> 晶格常数的改变, HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜在热处理过程中, 不再生成单斜相, 而是有形成四方相的趋势, 由于四方相的晶化温度比单斜相的高得多, 约为 1000 °C<sup>[15]</sup>。因此 HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜的热稳定性得到明显改善。

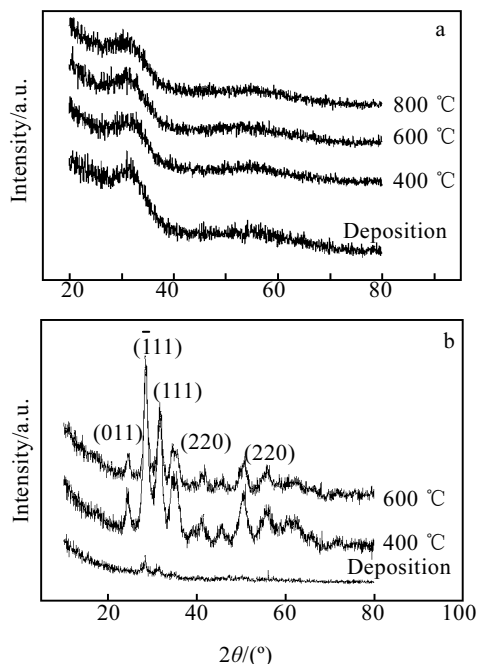


图 7 不同退火温度的  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  (a) 和  $\text{HfO}_2$  (b) XRD 图谱  
Fig.7 XRD patterns of  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  (a) and  $\text{HfO}_2$  (b) at different annealing temperatures

### 3 结 论

- 1) 采用射频磁控溅射法可以在 Si 衬底上制备出  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜。
- 2)  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  的沉积速率随射频功率、Ar 气体流量和

$\text{HfO}_2$  靶面上粘贴 Si 面积的增大而增大, 随溅射气压的增大而减小。

3) 随着  $\text{HfO}_2$  靶面上粘贴的 Si 面积的增加,  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜中的 Si 含量也随之增加。

4) 沉积态  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜呈非晶态, 经 800 °C 快速退火后仍呈现非晶态。  $\text{HfO}_2$  中掺入 Si 制备的  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  薄膜的热稳定性得到明显改善。

#### 参考文献 References

- [1] Melliar C M *et al.* *Bell Labs Techn*[J], 1997(2): 15
- [2] Dennard R *et al.* *IEEE Solid State Circuits*[J], 1974(9): 256
- [3] Lo S H *et al.* *IEEE Elec Dev Lett*[J], 1997, 18(5): 209
- [4] Zhao Yi(赵毅). *Semiconductor Technology* (半导体技术)[J], 2004, 29(5): 16
- [5] Renault O *et al.* *J Non-Cry Sol*[J], 2007, 353: 635
- [6] Cho M H *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2006, 89: 142908
- [7] Kazuyuki Tomida *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2006, 89: 142 902
- [8] Ran Jiang *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2006, 89: 142 909
- [9] Andrei Zenkevich *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2006, 89: 172 903
- [10] Chandan B *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2006, 89: 162 903
- [11] Yan Yixin(严一心) *et al.* *Film Technology* (薄膜技术)[M]. Beijing: Publish of Engineering Industry, 1994
- [12] Pant G *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2006, 89: 032 904
- [13] Young C D *et al.* *IEEE Electron Device Lett*[J], 2005, 26: 586
- [14] Quevedo-Lopez M A, Krishnan S A *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2005, 87: 262902
- [15] Neumayer D A. *J Appl Phys*[J], 2001, 90: 48

## Preparation and Structure of $\text{HfSi}_x\text{O}_y$ Thin Film for High $K$ Gate Dielectrics

Shen Yaming, Liu Zhengtang, Feng Liping, Liu Lu, Xu Bing

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:**  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  thin film has been prepared by using radiation frequency (RF) magnetron sputtering. The influence of process parameters on the deposition rate of  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  film was studied systematically. The structures of as-deposited  $\text{HfO}_2$  and  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  films have been investigated, and analyzed for the films after annealing. The results show that the deposition rate of  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  film increases with the increase of RF power, Ar gas flow and area of Si, while decreases with the increase of sputtering pressure. The results of structure analysis show that the as-deposited  $\text{HfO}_2$  and  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  films deposited at room temperature are amorphous. With the substrate temperature increasing, the  $\text{HfO}_2$  film crystallizes but  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  film is still amorphous. The  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  film remains amorphous after annealing at 800 °C but  $\text{HfO}_2$  thin film crystallizes obviously after annealing at 400 °C. It indicates that the thermal stability of  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  thin film is better than that of  $\text{HfO}_2$  film.

**Key words:** high  $K$  gate dielectric;  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  thin film; RF magnetron reactive sputtering; deposition rate

Biography: Shen Yaming, Candidate for Master, College of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-88488013, E-mail: x199885991@163.com