

微波退火时间对 HfO₂ 薄膜结构和光电性能的影响

赵恒利^{1,2}, 杨培志¹, 李 赛¹, 周启航¹

(1. 云南师范大学 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南 昆明 650500)

(2. 楚雄师范学院 物理与电子科学学院, 云南 楚雄 675000)

摘 要: 采用原子层沉积 (ALD) 方法在硅衬底上沉积了氧化铪 (HfO₂) 薄膜, 对其进行不同时间的微波退火 (MWA)。采用 X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱 (Raman)、原子力显微镜 (AFM)、紫外可见光谱 (UV-Vis)、椭圆仪 (SE) 和阻抗分析仪对薄膜的物相结构、形貌和光电性能进行了表征, 研究了微波退火时间对薄膜结构、光学和电学性能的影响。结果表明: 沉积态的 HfO₂ 薄膜具有非晶态性质; 当微波退火时间从 5 min 延长至 20 min 时, HfO₂ 薄膜的折射率几乎不变, 结晶性增强, 表面粗糙度降低, 介电常数减小。

关键词: HfO₂ 薄膜; 原子层沉积; 微波退火时间; 折射率; 介电常数

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)04-1325-07

金属氧化物半导体 (MOS) 已广泛应用于模拟和数字大规模集成电路。随着 MOS 场效应晶体管 (FET) 集成度的提高, 栅介质厚度随着器件面积的增大而减小。几十年来, 二氧化硅薄膜一直是 MOS 场效应晶体管中应用最广泛的栅介质材料。随着 MOS 器件的技术进步, SiO₂ 栅绝缘材料的厚度已经小于 2 nm。然而, 在实际应用中, 处理这种薄的介质层时, 很难解决诸如栅极漏电流变大和更高的功耗等问题, SiO₂ 已不太适合用作栅极绝缘体材料^[1]。为了减少隧穿引起的漏电流, 栅绝缘层的厚度必须增加, 等效氧化物厚度继续减小。因此, 只有引入与 MOS 兼容的高介电常数 (high-*k*) 材料才能实现这一点^[2]。其中, HfO₂ 薄膜由于具有高介电常数、相对较大的带隙和较好的热稳定性成为目前最有希望代替传统 CMOS 栅极绝缘层 SiO₂ 的新型材料之一^[3]。现如今, HfO₂ 已被应用于多种电学器件中, 包括 FET、多功能传感器^[4]和高质量电容器等。如何进一步提升 HfO₂ 薄膜的介电性能^[5]、提升 HfO₂ 薄膜本身的稳定性, 以及 HfO₂ 薄膜和 Si 之间过渡层的稳定性是当前研究的热点。在光学应用领域, HfO₂ 由于其折射率高、表面钝化性能好和紫外-红外透明光谱范围宽而被广泛应用于光学涂层^[6], 在光波导器件中具有良好的抗反射性能, 可以有效降低菲涅耳损耗^[7]。但光学应用需要均匀、光滑、致密和化学计量的薄膜以减少光损耗, 而影响光损耗的内在因素是薄膜的表面粗糙度、成分、杂质和结

构均匀性。如何充分减少缺陷, 提高薄膜的绝缘性、稳定性和致密性已经成为研究的热点^[8,9]。这就对 HfO₂ 薄膜的生长和优化提出了更高的要求。

HfO₂ 薄膜的结构特性、光学性能和电学性能的优劣, 与薄膜制备技术密不可分。原子层沉积 (ALD) 技术在沉积薄膜方面具有显著的优势^[10,11]。通过表面化学吸附的自限性和反应自饱和性可精确地控制厚度, 沉积后可采用退火工艺来提高薄膜质量。微波退火 (MWA) 因其体积加热、瞬时加热和材料选择加热等独特的特性, 已被应用于有机合成、固态无机材料、纳米结构和半导体加工等多种领域^[12]。与常规的热退火技术相比, MWA 退火具有低温、热均匀性好、热平衡抑制扩散的优势。MWA 退火与硅的相互作用可分为热效应和非热效应^[13], 热效应涉及 2 个主要的微波加热过程: 欧姆传导损耗和介质极化损耗。这 2 种损耗都和退火时间有关。

本实验采用 ALD 技术在硅衬底上沉积了 HfO₂ 薄膜, 对其进行了不同时间的微波退火处理, 研究了不同微波退火时间对薄膜结构、光学和电学性能的影响。

1 实 验

以单抛 P 型硅 (电阻率 0.001~0.005 Ω cm) 为衬底, 依次以丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗 10 min, 以去除附着在衬底表面的有机物和小颗粒物, 用 RCA 溶液进行清洗以去除衬底表面氧化层, 最后用高纯 N₂ 吹

收稿日期: 2021-07-19

基金项目: 国家自然科学基金 (U1802257); 云南省高校科技创新团队支持计划

作者简介: 赵恒利, 男, 1977 年生, 博士, 云南师范大学可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南 昆明 650500, 电话: 0871-65940915, E-mail: zhl@cxtc.edu.cn

干。以纯度 99.99% 的四(甲基胺)钪 (TEMAHf) 和去离子水 (H₂O) 为前驱体, 采用芬兰 Picosun R-200 型 ALD 系统制备 HfO₂ 薄膜。使用纯度为 99.999% 的高纯氮气作为保护、清洗和输运气体, 流量设为 200 cm³/min, 工作气压为 600 Pa。衬底温度设为 170 °C, 每个 ALD 循环中高纯氮气分别以 110 和 140 cm³/min 的流速将 TEMAHf 和 H₂O 输运进 ALD 反应腔里, 2 种前驱体脉冲时间分别为 1.5 和 0.2 s, 高纯氮气吹扫净化时间均设定为 6.0 s, 沉积次数设为 500。HfO₂ 薄膜的生长机理包括以下步骤:

(1) 四(乙基胺基)钪半反应阶段, 将源瓶中的四(乙基胺基)钪加热至气体, 使用高纯 N₂ 通过管路带进反应室, 由于前驱体的自吸附, 在基片与吸附的 -OH 进行化学反应, 生成 Hf(NEtMe)₄, 即四(乙基甲基酰胺基)钪。

(2) Hf(NEtMe)₄ 吸附在基片上后, 通入一定时间的高纯 N₂ 清洗反应室, 吹走多余的反应物和未吸附的生成物。

(3) 水半反应阶段, 去离子水的蒸汽由高纯 N₂ 通过管路带进反应室, 与在基片吸附的 Hf(NEtMe)₄ 反应, 生成 HfO₂。

(4) 通入一定时间的高纯 N₂ 清洗多余的反应物和未吸附的生成物, 等待下一周期的开始。

沉积完毕后, 采用 HAMiLab-V4500 型微波退火炉进行微波退火处理, 退火功率为 900 W, 退火过程中通入 N₂ 进行保护, 升温速率为 20 °C/min, 通过微波加热至温度 600 °C, 样品按不同退火保温时间分别标记为沉积态 (未退火)、5、10、15 和 20 min。

采用 X 射线衍射 (XRD) 表征 HfO₂ 薄膜的结构, 入射辐射 (Rigaku-UltimaIV) 为 Cu Kα (0.154 nm); 采用 SUPAR 55VP 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的微观形貌, 并使用能量色散 X 射线光谱 (EDS) 测定样品的元素组成; 采用 Park NX10 型原子力显微镜 (AFM) 对薄膜的表面形貌和粗糙度进行表征。采用日本 SHIMADZU UV-3600 型号紫外可见光谱 (UV-Vis) 和 M-2000, J.A.Woollam 型椭圆偏振光谱 (SE) 研究 HfO₂ 薄膜的光学性能。采用 532 nm 激光共焦显微拉曼系统获得薄膜的拉曼光谱, 功率 6 mW, 40×镜头, NA=0.75。采用美国 Keysight E4900A 型 LCR 电桥和 Agilent B2901A 型阻抗分析仪分别测试薄膜的容量-频率 (C-F) 和损耗-频率 (D-F) 特性。

2 结果与讨论

2.1 薄膜结构

为了研究采用 ALD 技术在硅衬底上沉积 HfO₂ 薄膜的元素成分, 对未退火的样品进行了 EDS 分析。图 1 为

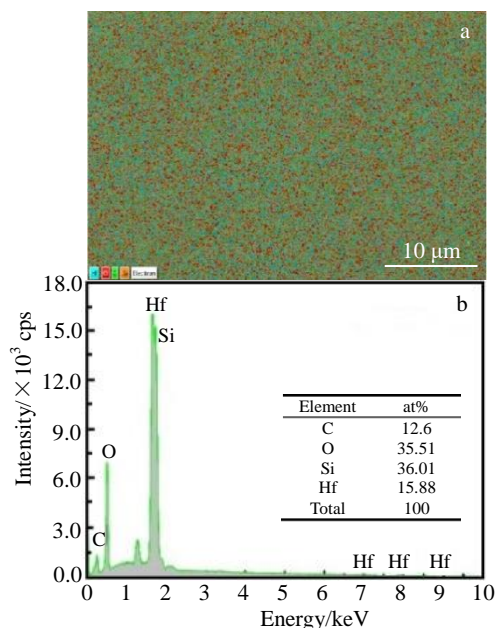


图 1 沉积态 HfO₂ 薄膜样品的 EDS 面扫描和能谱分析结果
Fig.1 EDS mapping (a) and spectrum (b) of as-deposited HfO₂ thin film sample

沉积态 HfO₂ 薄膜样品的 EDS 面扫描和能谱分析结果。从图可知, 制备的样品的钪氧元素比约为 1:2.2, 初步证明制备的样品的主要成分为 HfO₂。C 的含量略高, 这可能是因为一些氧原子与 C (还有 H, EDS 无法检出) 结合并被包含在薄膜中。

为了研究薄膜的结构, 对样品进行了 XRD 分析。图 2 为不同微波退火时间下样品的 XRD 图谱。从图中可观察到, 未退火的样品无明显衍射峰, 表明样品具有非晶态性质。当退火时间为 5 min 时, HfO₂ 薄膜开始出现一些较为离散的峰, 表明薄膜已开始结晶。而通过 10、15、20 min 退火后的薄膜样品分别在 17.6°、24.7°、28.3°

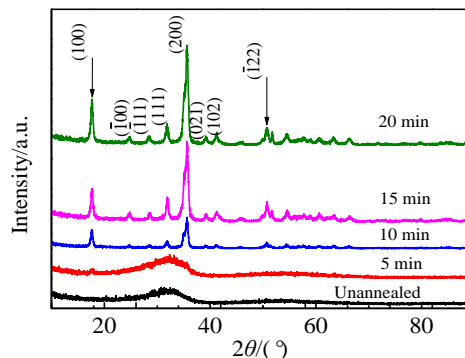


图 2 不同微波退火时间下 HfO₂ 样品的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of HfO₂ samples after different microwave annealing time

31.6°、34.3°处出现较为明显的 HfO₂ 衍射强峰，分别对应于单斜相 HfO₂ 的(100)、($\bar{1}00$)、($\bar{1}11$)、(111)、(200)和($\bar{1}22$)晶面^[14]。随着退火时间的延长，(100)和(200)晶面衍射峰强度增加，表明样品的结晶性增强。因此，合适的微波退火时间有助于提高样品的结晶性。

通过谢乐(Scherrer)^[15]公式，可估算出薄膜样品(200)晶面的平均晶粒尺寸，即

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

其中， D 为平均晶粒尺寸， K 为谢乐常数(0.9)， λ 为入射 X 射线波长(0.154 06 nm)， β 为晶面衍射峰的半高宽(FWHM)， θ 为布拉格衍射角。通过上述方程进行计算得出，采用 5、10、15 和 20 min 退火后的 HfO₂ 纳米薄膜的平均晶粒尺寸分别为 6.5、7.3、11.8 和 18.8 nm，说明微波退火时间的延长，可增大晶粒尺寸，且增强薄膜的结晶性。晶粒尺寸是决定纳米陶瓷材料外在物理化学性能的最主要的内在因素^[16]。晶粒尺寸效应是晶粒尺寸影响晶体相结构变化的直接反映。通过微波退火改变晶粒尺寸可以调整晶相结构，从而调节材料的介电特性，突破本身介电特性的限制，为制备高性能纳米晶介电陶瓷材料提供了一种有效途径。

为了更具体地分析 HfO₂ 薄膜的结构，对样品进行了拉曼测试。图 3 为不同微波退火时间下 HfO₂ 薄膜的拉曼光谱。对于沉积态的 HfO₂ 薄膜，在 617 cm⁻¹处出现了微弱的衍射峰，归因于 Hf-O 或 O-O 高频振动^[17]，表明了 HfO₂ 薄膜具有非晶态特征。同时，在 302 和 520 cm⁻¹处出现的强衍射峰来自于硅衬底，这与硅的光学声子模式有关^[18]。理论分析表明，对于单斜结构 HfO₂ 中存在 36 个声子模，其中 18 个(9Ag+9Bg)、15 个(8Au+7Bu)和 3 个分别为拉曼激活模、IR 红外激活模式和零频率转换模式^[19]。随着退火时间延长，在 147 cm⁻¹处出现新的

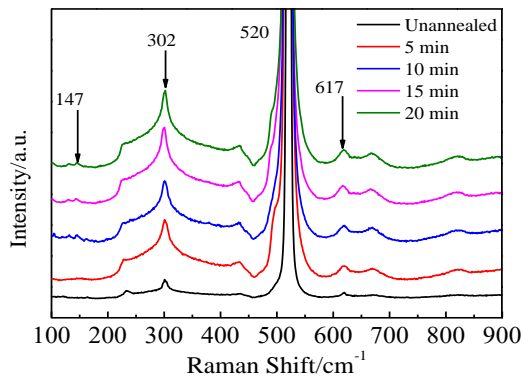


图 3 不同微波退火时间下 HfO₂ 薄膜的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of HfO₂ thin films after different microwave annealing time

衍射峰，且峰值越来越强，该峰分布于 HfO₂ 单体结构中的 Ag 模式^[20]。拉曼光谱分析表明，在高温下退火使 HfO₂ 完成了从无定形到晶体结构的相变，结晶度随退火时间的延长而增大。

表 1 为不同微波退火时间下 HfO₂ 的薄膜厚度变化情况。结果表明，随着退火时间的延长，薄膜的厚度逐渐降低。造成这种现象的原因可能是随着薄膜的结晶性增强，晶体排列和堆积密度随之增加，最终导致薄膜厚度减小。

2.2 表面形貌

图 4 是不同时间 MWA 处理 HfO₂ 薄膜的 SEM 表面微观结构。扫描电镜显示，薄膜表面随微波退火时间的延长出现单颗粒结构，而且时间越长，颗粒越密集，可能是由于微波退火致使薄膜出现结晶现象，从无定形态到单斜相转变，慢慢出现岛状生长。这与前面 XRD 表征结果相符。微波退火促使原子(分子)内部加速运动提供热能，从而重新重组原子排列，有利于薄膜出现结晶颗粒状态。

为了更准确地描述 HfO₂ 薄膜的整体微观结构，对样品进行了 AFM 分析。图 5 为不同微波退火时间下 HfO₂ 薄膜的 AFM 图像。结果表明，在沉积态、5、10、15 和 20 min 的退火时间下的 HfO₂ 样品表面较光滑、无裂纹，说明制备的 HfO₂ 薄膜整体性能良好。平均粗糙度(Sa)、RMS 粗糙度(Sq)、峰度(Kurtosis, K)和偏度(Skewness, S)是了解薄膜微观结构特性的重要参数。Sa 是表面点到平均平面的绝对距离的算术平均值或平均值，Sq 是采样区域内表面偏离平均平面的均方根，偏度和峰度是代表分布形状的无量纲因子。结合 AFM 图像，可以对它们进行计算。平均粗糙度参数可通过以下关系计算^[21]：

$$Sa = \frac{1}{MN} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M |Z|_{(x_i, y_j)} \quad (2)$$

粗糙度参数的均方根值可用公式计算^[21]：

$$Sq = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M Z^2_{(x_i, y_j)}} \quad (3)$$

其中， M 为表面中的列数， N 为表面中的行数， $|Z|_{(x_i, y_j)}$ 为表面点到平均平面的绝对距离。峰度可由以下关系计算^[22]：

$$K = \frac{1}{Rq^4 N} \sum_{j=1}^N Z_j^4 \quad (4)$$

表 1 不同微波退火时间下 HfO₂ 薄膜厚度

		annealing time				
MWA time/min		0	5	10	15	20
Film thickness/nm		81.8	77.6	76	73.9	72.3

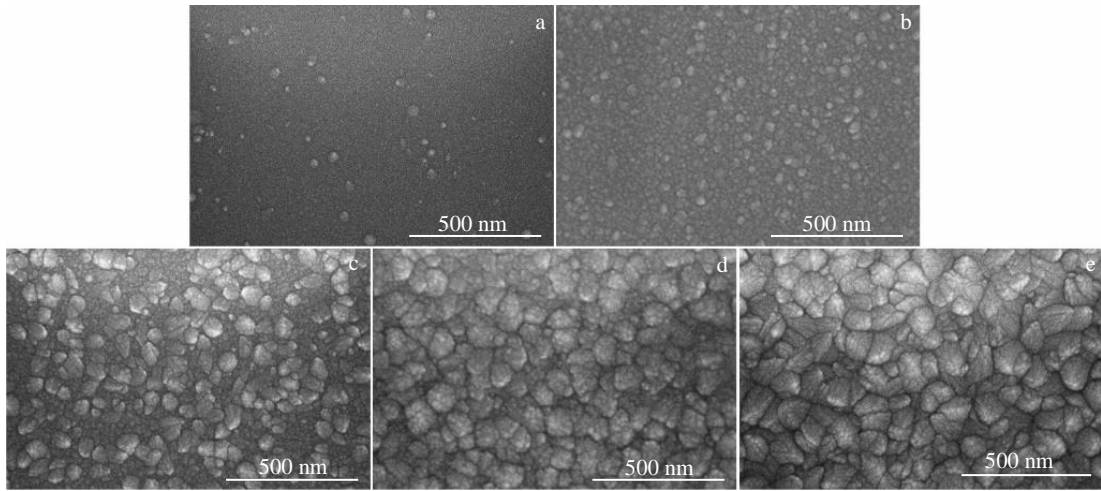


图 4 不同微波退火时间下 HfO₂ 薄膜的 SEM 像

Fig.4 SEM images of HfO₂ thin films after different microwave annealing time: (a) sedimentary state, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, and (e) 20 min

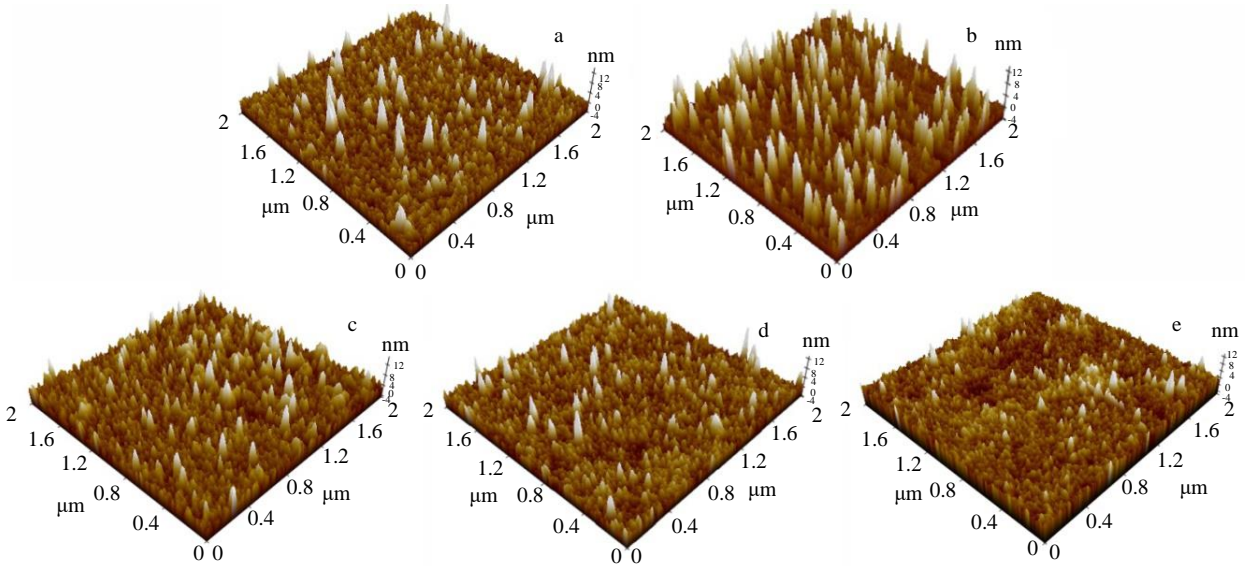


图 5 不同微波退火时间下 HfO₂ 薄膜的 AFM 图像

Fig.5 AFM images of HfO₂ thin films after different microwave annealing time: (a) sedimentary state, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, and (e) 20 min

其中, Z_j 为高度分布, Rq 为均方根粗糙度。峰度主要反映表面的尖锐程度。对于高斯曲面, 峰度值为 3。如果以某一表面为中心的峰度值分布大于 3, 说明该分布具有多峰多低谷和相对尖锐的表面。若表面是峰度值分布的中心小于 3, 则表面分布均匀平坦。

偏度可根据以下关系计算^[22]:

$$S = \frac{1}{Rq^3 N} \sum_{j=1}^N Z_j^3 \quad (5)$$

高斯面对称分布时, 其表面偏度为 0, 凸起和峰的特征为正偏度, 低谷和深孔的特征为负偏度。

不同微波退火时间下 HfO₂ 薄膜的粗糙度参数计算

结果如表 2 所示。结果显示, 表面粗糙度随退火时间的延长逐渐降低, 通过微波退火可降低薄膜的表面粗糙度。说明微波加速了薄膜中原子或分子的迁移率, 促进原子的紧密重排, 进而形成平滑、均匀的薄膜。沉积态和不同 MWA 时间的 HfO₂ 薄膜峰度都大于 3, 表明样品表面高度分布相对较尖锐。值得注意的是, MWA 处理 10, 15, 20 min 后薄膜的峰度要小于沉积态 HfO₂ 薄膜的峰度, 表明 MWA 退火对薄膜表面起到平滑的作用。另外, 样品中偏度全是负值, 说明薄膜表面以低谷和深孔特征为主。偏度随退火时间的延长逐渐减小, 说明微波退火使得晶体质量得到了改善。

表 2 不同微波退火时间下 HfO₂ 薄膜的粗糙度参数

Table 2 Roughness parameters of HfO₂ thin films after different microwave annealing time

Sample	MWA time/min	RMS roughness/nm	Skewness, <i>S</i>	Kurtosis, <i>K</i>	Average roughness/nm
1	0	1.455	-2.236	5.249	1.186
2	5	1.629	-2.302	5.327	1.361
3	10	1.582	-1.885	5.050	1.115
4	15	1.447	-1.631	4.996	1.025
5	20	1.368	-1.314	4.322	0.807

2.3 光学性能

图 6 为不同 MWA 时间下制备的 HfO₂ 薄膜的反射率图谱。从图可知，与未沉积 HfO₂ 薄膜的硅片相比，所有通过 ALD 沉积的 HfO₂ 薄膜反射率均降低，表明 HfO₂ 薄膜能增强减反射。所有 HfO₂ 薄膜的反射率在可见光区域的某一波长处都呈现最小值，在紫外区域迅速增加，然后在近红外区域缓慢增加。随着退火时间的延长，HfO₂ 薄膜的反射率最低点出现一定程度的蓝移。等离子体波长通常接近于反射率最低的波长^[23,24]，短等离子体波长和高红外反射率是热镜反射的 2 个先决条件^[25]。光谱范围为 500~700 nm 的弱反射率，其在近红外区域中上升到约 28%，说明退火后的薄膜较好地限制了热镜效应。这是因为，随着微波退火时间的延长，由薄膜结构分析可知 HfO₂ 样品的晶化程度有所提高，使薄膜晶格中的应力得以集中，晶格出现一定的收缩，进而改善了薄膜的缺陷和提高了均匀性，从而引起了反射图谱的变化。

不同 MWA 时间下 HfO₂ 薄膜的折射率分布情况如图 7 所示，用于 SE 拟合的 HfO₂ 光学模型为柯西散射模型，其定义如下^[26]：

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (6)$$

$$k = 0 \quad (7)$$

其中，*A*、*B* 和 *C* 是定义折射率 *n*(λ) 材料的柯西色散系数，*k* 为消光系数。一般来说，折射率越高，薄膜结构越致

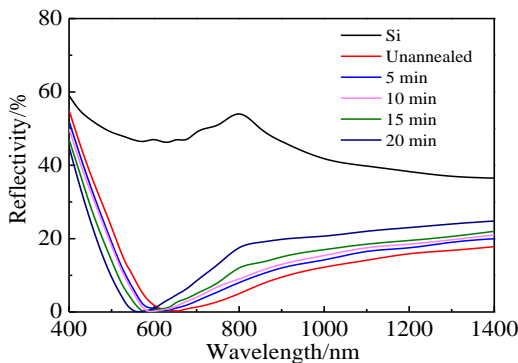


图 6 在硅基底和不同 MWA 时间下制备的 HfO₂ 薄膜的反射光谱
Fig.6 Reflectance spectra of HfO₂ thin films prepared at the Si substrate after different MWA time

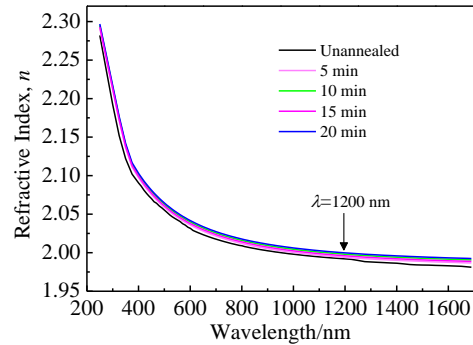


图 7 不同微波退火时间下 HfO₂ 薄膜的折射率 *n*
Fig.7 Refractive index *n* of HfO₂ thin films after different microwave annealing time

密。由图 7 可以看出，在近紫外到近红外波段折射率为 2.0~2.3，折射率整体波段趋近大于 1.98，比报道的折射率要稍大^[27]，说明整体薄膜结构比较致密。随 MWA 时间延长，HfO₂ 薄膜在同一波长内的折射率有略微变化，以 1200 nm 处的折射率为例，沉积态的折射率为 1.992，经过 20 min 微波退火后为 1.998。这说明微波退火导致薄膜的粗糙度和结构致密性发生变化，经过微波退火的 HfO₂ 薄膜呈紧凑的填充结构，随着退火时间的延长，薄膜具有更加良好的致密性。随着退火时间进一步延长，薄膜光学折射率基本不变，这表明通过微波退火的 HfO₂ 薄膜可用做稳定的减反射涂层。

2.4 电学性能

作为高介电常数材料，介电常数和介电损耗是非常重要的 2 个电学性能参数。介电常数是在不同微波退火时间下频率的函数，介电常数用以下关系式计算：

$$C = \frac{\epsilon S}{fT} \quad (8)$$

其中，*C* 为电容器的电容，*T* 为氧化层 (HfO₂) 厚度，*S* 为 Au 电极的面积， ϵ 为介电常数，*f* 为换算因子，一般取 113.1。HfO₂ 薄膜在不同微波退火时间下的介电常数与施加频率曲线如图 8 所示，从图中可知，介电常数随退火时间的延长而减小，同一退火时间的介电常数随施加频率变化保持基本稳定。根据前面对样品结晶和表面形貌的分析，随着退火时间的延长，HfO₂ 的结晶性逐渐

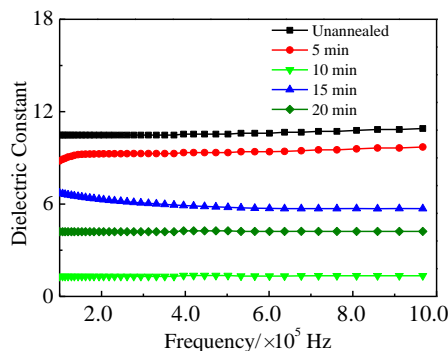


图 8 不同微波退火时间下 HfO₂ 薄膜的介电常数与频率曲线

Fig.8 Dielectric constant-frequency curves of HfO₂ thin films after different microwave annealing time

增强，薄膜的晶化程度提高，晶粒尺寸变大，薄膜的存储电荷的能力增加，介电常数会有不同程度的增大^[28]。但另一方面，随着退火时间的延长，Si 衬底会发生向上扩散，与 HfO₂ 氧化层形成寄生界面层，而这种硅酸盐的寄生层通常介电常数很低，特别是随着退火时间的延长，寄生层厚度会增加，会明显降低 HfO₂ 介质层整体的介电常数^[29,30]。所以，最终表现为 HfO₂ 样品的介电常数随退火时间延长而减小。另外，随着退火时间的增加，HfO₂ 的结晶性逐渐增强，结晶现象会造成多晶态介质的出现，当栅压达到一定的大小，在多晶态的介质中会形成载流子可以流动的通道^[31]，造成栅极泄漏电流的突然增大，可能使栅电容容易被击穿。

图 9 描述了不同微波退火时间下介电损耗随中高频率的变化情况。曲线表明，从整个中高频率波段来看，随着微波退火时间的延长，介电损耗有所增大。一般来说，晶粒粒径过大和表面粗糙都会导致介电损耗增大^[32]，随着退火时间的延长，晶粒尺寸不断增大，但表面粗糙度有所减小，最终导致介电损耗略有增大。同时，由图还可看出，介电损耗强烈地依赖于外加电场的频率。一般来说，低频时，介质的各种极化都能跟上频率的变化，此时介电损耗较小；当外频率逐渐增大时，松弛极化开始跟不上频率的变化，对介电常数的贡献逐渐减小，介电损耗增加；当外频率很高时，位移极化起主要作用，此时介电损耗最大并趋于稳定。中频时，随退火时间延长，HfO₂ 薄膜与硅衬底间形成的晶界增加从而导致介电损耗增加^[33]；高频时，退火时间较长薄膜的介电损耗随频率增加而减少。随着频率的增加，介电损耗在高频区逐渐趋向一致，可能归因于该晶界只能在一定的范围内维持和适应外部变化场。在低频晶界类似于低掺杂 HfO₂ 薄膜，因此有较大介电损耗。在高频下晶界会恢复硅衬底的导电性，从而导致退火时间较长薄膜的介电损耗随频率增

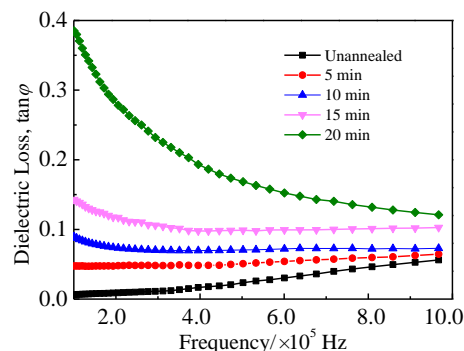


图 9 不同微波退火时间下 HfO₂ 薄膜的介电损耗 tanφ 随中高频率的变化曲线

Fig.9 Variation curves of dielectric loss tanφ with medium and high frequency for HfO₂ thin films after different microwave annealing time

加而减少。总体来说，退火时间对介电损耗影响较小，随着频率的增加，介电损耗逐渐趋向一致。

3 结 论

- 1) ALD 制备的沉积态样品具有非晶态性质；微波退火后，HfO₂ 薄膜则具有单斜结构。
- 2) 随 MWA 时间的增加，HfO₂ 薄膜的平均晶粒尺寸增大，结晶性增强，薄膜厚度降低，粗糙度减小。
- 3) MWA 处理会使反射率最低点发生蓝移，退火后的 HfO₂ 薄膜较好地限制了热镜效应，可作为稳定的减反射涂层。
- 4) 介电常数随 MWA 时间的延长而减小，同一退火时间的介电常数随外加频率的变化保持基本稳定。退火时间对 HfO₂ 薄膜的介电损耗略有影响。

参考文献 References

[1] Fortunato E, Barquinha P, Martins R. *Advanced Materials*[J], 2012, 24(22): 2945

[2] Robertson John, Wallace Robert M. *Materials Science and Engineering R: Reports*[J], 2015, 88: 1

[3] Gope J, Vandana, Batra N *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 357: 635

[4] Cao M S, Wang X X, Zhang M *et al. Advanced Materials*[J], 2020, 32(10): 1 907 156

[5] Cao Maosheng, Wang Xixi, Zhang Min *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2019, 29(25): 1 807 398

[6] Alvisi M, De Tomasi F, Perrone M R *et al. Thin Solid Films*[J], 2001, 396(1-2): 44

[7] Wang Y J, Lin Z L, Cheng X L *et al. Appl Surf Sci*[J], 2004, 228(1-4): 93

- [8] Price J, Bersuker G, Lysaght P S. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*[J], 2009, 27(1): 310
- [9] Kakushima K, Tachi K, Adachi M *et al.* *Solid State Electronics*[J], 2010, 54(7): 715
- [10] Aarik J, Mändar H, Kirm M *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2004, 466(1-2): 41
- [11] Niinistö J, Mäntymäki M, Kukli K *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 312(2): 245
- [12] Lee Y J, Chuang S S, Liu C I *et al.* *International Electron Devices Meeting*[C]. San Francisco: IEEE, 2012: 514
- [13] Loupy A. *Microwaves in Organic Synthesis*[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2006: 137
- [14] Nie Xianglong(聂祥龙), Ma Dayan(马大衍), Xu Kewei(徐可为). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(11): 2907
- [15] Cullity B D. *Answers to Problems: Elements of X-ray Diffraction*[M]. Wokingham: Addison-Wesley Publishing Company, 1978
- [16] Xie Yahong(谢亚红), Li Juan(李娟), Yue Fan(岳凡) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2012(6): 872
- [17] Kim Byung-Kook, Hamaguchi Hiro-o. *Materials Research Bulletin*[J], 1997, 32(10): 1367
- [18] Cano A Diaz, Sandoval S Jiménez, Vorobiev Y *et al.* *Nanotechnology*[J], 2010, 21(13): 134 016
- [19] Tan T T, Liu Z T, Lu H C *et al.* *Optical Materials*[J], 2010, 32(3): 432
- [20] Ramadoss A, Krishnamoorthy K, Kim S J. *Materials Research Bulletin*[J], 2012, 47(9): 2680
- [21] Tudose I V, Horváth P, Sucheá M *et al.* *Applied Physics A*[J], 2007, 89(1): 57
- [22] Poon C Y, Bhushan B. *Wear*[J], 1996, 202(1): 83
- [23] Chopra K L, Major S, Pandya D K. *Thin Solid Films*[J], 1983, 102(1): 1
- [24] Shanthi E. *Journal of Applied Physics*[J], 1982, 53(3): 1615
- [25] Ramzan M, Rana A M, Ahmed E *et al.* *Current Applied Physics*[J], 2014, 14(12): 1854
- [26] Fujiwara H. *Principles of Spectroscopic Ellipsometry*[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd, 2007
- [27] Ni J, Zhu Y, Wang S H *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2009, 92(12): 3077
- [28] Huang A P, Xu S L, Zhu M K *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2003, 83(16): 3278
- [29] Copel M. *Appl Phys Lett*[J], 2003, 82(10): 1580
- [30] Ezhilvalavan S, Tsai Ming Shiahn, Tseng Tseung Yuen. *Phys D: Appl Phys*[J], 2000, 33(10): 1137
- [31] Shen Yaming(沈雅明), Liu Zhengtang(刘正堂), Feng Liping(冯丽萍) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(11): 2039
- [32] Zhou D, Pang L X, Yao X *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2009, 115(1): 126
- [33] Aguirre B, Vemuri R S, Zubia D *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2011, 257(6): 2197

Effects of Microwave Annealing Time on the Structure, Optical and Electrical Properties of HfO₂ Thin Films

Zhao Hengli^{1,2}, Yang Peizhi¹, Li Sai¹, Zhou Qihang¹

(1. Key Laboratory of Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials, Ministry of Education, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

(2. School of Physics and Electronic Science, Chuxiong Normal University, Chuxiong 675000, China)

Abstract: Hafnium oxide (HfO₂) thin films were deposited on a silicon substrate using atomic layer deposition (ALD), and microwave annealing (MWA) was performed for different time. X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (Raman), atomic force microscopy (AFM), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), ellipsometer (SE) and impedance analyzer were used to characterize the phase structure, morphology, optical and electrical properties of the films. The effects of different microwave annealing time on the structure, optical and electrical properties of the films were studied in detail. The results show that the as-deposited HfO₂ film is amorphous. When the microwave annealing time extends from 5 min to 20 min, the crystallinity of the HfO₂ film increases, the surface roughness decreases, and the dielectric constant decreases. In addition, the refractive index of the HfO₂ film hardly changes with the prolongation of microwave annealing time.

Key words: HfO₂ thin films; atomic layer deposition; microwave annealing time; refractive index; dielectric constant

Corresponding author: Yang Peizhi, Ph. D., Researcher, Key Laboratory of Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials, Ministry of Education, Yunnan Normal University, Kunming 650500, P. R. China, Tel: 0086-871-65940915, E-mail: pzyhang@hotmail.com