

ALD 沉积 HfO₂ 薄膜生长行为及其调控

聂祥龙¹, 马大衍¹, 徐可为^{1,2}

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

(2. 西安文理学院, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用原子层沉积 (ALD) 的方法, 选择四二乙基氨基铪 (TDEAH) 和水作为反应前驱体, 在 p 型(100)单晶硅衬底上制备了 HfO₂ 高介电质薄膜。系统研究了前驱体流量、反应气压、反应温度等工艺参数对 HfO₂ 薄膜生长质量的影响。通过工艺调控, 发现存在两种薄膜生长模式: 类 CVD (化学气相沉积) 生长模式和 ALD 生长模式。发现薄膜的生长模式主要依赖于制备工艺参量: 脉冲参量 M 和冲洗参量 Q , 通过优化工艺参数, 可实现薄膜生长由类 CVD 生长模式向 ALD 生长模式的转变, 并获得了 0.1 nm/周次的最优薄膜生长速率。同时, 薄膜微结构与表面形貌的表征结果表明: 薄膜的非晶晶态转变受温度和膜厚两个因素共同控制。

关键词: 高介电质薄膜; HfO₂; 原子层沉积; 生长行为

中图分类号: TN386.1; TN304; O484

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)11-2907-06

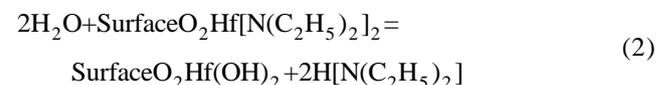
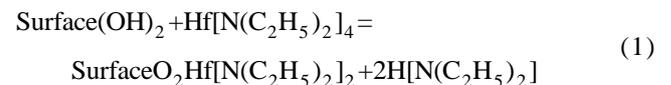
随着电子工业的飞速发展, 半导体器件正按照摩尔定律不断地趋于小型化和集成化。其特征尺寸不断地减小, 同时栅氧化层也等比例减小。集成电路发展到 32 nm 技术节点, 等效栅氧化层厚度约为 0.8 nm^[1-3]。在此厚度上, 电子隧穿效应将会导致漏电流急剧增大, 传统的栅介质 SiO₂ 已不能满足器件发展的需求。采用高介电质材料替代传统的栅介质 SiO₂ 可以很好地解决这一问题。高介电质材料可在等效厚度不变的情况下增加其物理厚度, 从而降低漏电流, 提高器件稳定性, 同时在工业上也能较易实现。基于高介电质材料的基本要求, HfO₂ 以其优异的性能表现出了良好的应用前景, 并在业界中得到了广泛的研究。

目前制备 HfO₂ 薄膜有很多方法^[4,5], 如磁控溅射 (Sputtering)、脉冲激光沉积 (PLD)、原子层沉积 (ALD) 等。其中 ALD 以其生长自限性可在薄膜厚度及成分方面实现精确控制, 在科研和工业上应用广泛^[6-8]。本实验采用 ALD 的方法沉积 HfO₂ 薄膜, 研究诸如前驱体流量、反应腔气压、反应温度等工艺参数对 HfO₂ 薄膜生长质量的影响。并利用 X 射线衍射仪 (XRD)、椭圆偏光仪 (SE)、扫描电子显微镜 (SEM)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 等方法表征薄膜的结构、厚度以及形貌, 系统分析薄膜生长机制的主控参量。

1 实验

采用 p 型(100)单晶硅作为衬底, 首先将其切成 20 mm×20 mm 左右的硅片, 并对硅片进行清洗, 具体流程为: 首先将硅片依次置于丙酮和酒精溶液中超声清洗 10 min, 去除硅片表面的颗粒和有机物; 之后用去离子水清洗 3 min; 然后用浓度为 5% 的 HF 溶液浸泡 30 s, 除去硅片表面的自然氧化层; 之后用去离子水清洗 3 min, 并用氮气吹干; 最后采用紫外臭氧处理 10 min 左右, 生成一层均匀氧化层。

采用四二乙基氨基铪 (TDEAH) 和水作为反应前驱体, 反应方程式见式(1)和(2)^[9]。采用 99.999% 的高纯氮气作为载气和冲洗气体。前驱体 TDEAH 温度为 90 °C, 反应腔温度为 250 °C, 其它参数见表 1。



利用自组装 ALD 设备, 通过调节相关工艺参数, 在硅衬底上沉积了一系列 HfO₂ 薄膜。利用 XRD (岛津 7000) 分析了薄膜的相结构; 利用椭圆偏光仪 (Alpha-se, Woollam) 测量了薄膜的厚度; 利用 SEM (JSM-6700F) 观察了薄膜的表面形貌; 利用 HRTEM (JEM-2100F) 观察了薄膜的微观结构。

收稿日期: 2015-04-14

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (“973” 计划) (2010CB631002); 国家自然科学基金资助 (51171145)

作者简介: 聂祥龙, 男, 1987 年生, 博士, 西安交通大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049, 电话: 029-82668614, E-mail: yzdelei@163.com

表 1 HfO₂ 薄膜试样的工艺参数

Table 1 Deposition parameters of HfO₂ films

Sample No.	Pulse time/s		Purge time/s		Nitrogen pressure/Pa	
	<i>t</i> _{a1}	<i>t</i> _{a2}	<i>t</i> _{b1}	<i>t</i> _{b2}	<i>P</i> _c	<i>P</i> _d
1	1	0.2	5	45	33.3	66.7
2	1	0.2	5	45	33.3	33.3
3	1	0.2	15	45	33.3	33.3
4	0.3	0.2	15	45	33.3	33.3

利用快速退火炉对试样进行快速退火处理 (RTA), 真空度为 1.3 Pa 左右。退火温度为 500 和 900 °C, 保温时间为 60 s, 保温后自然冷却至室温。

2 结果与分析

2.1 实验参数的整合与优化

实验可控参数主要有: 前驱体温度: 包括 TDEAH 的温度 *T*_a 和 H₂O 的温度 *T*_b; 氮气气压: 包括 TDEAH 载气气压 *P*_c 和冲洗反应腔的气压 *P*_d; 以及时间: 包括 TDEAH 的脉冲时间 *t*_{a1}、H₂O 的脉冲时间 *t*_{b1} 和相应的氮气冲洗反应腔的时间 *t*_{a2} 和 *t*_{b2}。

通过上述参数的调节与沉积态薄膜的测试分析, 可将较多的可控参数通过数值计算整合为两个主控参量: 脉冲参量 *M* (*M*_a、*M*_b) 和冲洗参量 *Q* (*Q*_a、*Q*_b)。其中 *M*_a、*M*_b 分别指每个周次 TDEAH 和 H₂O 进入反应腔的相对量, *M* 增大表示通入前驱体的量增加; *Q*_a、*Q*_b 分别指冲洗反应腔中 TDEAH 和 H₂O 时氮气量的标度参量, *Q* 变大表示前驱体被冲洗得更加充分。依据前驱体饱和蒸汽压的安托因方程^[10]和克拉伯龙公式 *PV*=*nRT*, 整理后的主控参量关系式如下:

$$M_a = 10^{7.3066-2896.1/T_a} \frac{\alpha V_a}{RT_a} (P_c - P_d) t_{a1} \quad (3)$$

$$M_b = \alpha \frac{P_b V_b}{RT_b} (P_b - P_d) \cdot t_{b1} \quad (4)$$

$$Q_a = \beta P_d t_{a2} \quad (5)$$

$$Q_b = \beta P_d t_{b2} \quad (6)$$

其中 α 是脉冲系数, 值为 100 mol⁻¹ Pa⁻¹ s⁻¹; β 是冲洗系数, 值为 0.1 Pa⁻¹ s⁻¹; *V*_a、*V*_b 是容器中前驱体液面上部的体积, 值分别为 2×10⁻⁴ m³、5×10⁻⁵ m³; *R* 是气体常数, 值为 8.314 Pa m³ mol⁻¹ °C⁻¹; *P*_b 是 H₂O 蒸汽压 (*T*_b=25 °C 时, *P*_b 约为 3192 Pa)。

由式(3)、(4)可以看到, 脉冲参量 *M* 主要受前驱体的温度、脉冲时间和蒸汽压影响。对于 TDEAH: *T*_a 升高, TDEAH 蒸汽压增大, *M*_a 值增大; *P*_c 升高, 提高了 TDEAH 容器与反应腔的气压差, *M*_a 值增大; 延长 *t*_{a1}, 脉冲时间增大, *M*_a 值增大。同理对于 H₂O, 随着 *T*_b、*t*_{b1} 的升高, *M*_b 值增大。以整合后的实验脉

冲参量 *M*_b 为例 (如图 1a 所示), 随着脉冲参量 *M*_b 的增加, 300 周次薄膜的厚度和生长速率 (GPC) 都出现了增加。原因主要是在冲洗参量保持不变的情况下, 脉冲参量的增加会造成残留前驱体的增加, 从而导致生长速率变大。

由式(5)、(6)可以看到, 冲洗参量 *Q* 主要受冲洗气压和冲洗时间的影响。*P*_d 升高, 氮气分子增多, 腔内气体分子碰撞增加, 前驱体被带走得更充分, *Q*_a 和 *Q*_b 值增大; 延长 *t*_{a2} 和 *t*_{b2}, 冲洗时间延长, *Q*_a 和 *Q*_b 值增大。以整合后的冲洗参量 *Q*_a 为例 (图 1b 所示), 随着 *Q*_a 的增加, 100 周次沉积态薄膜的厚度和生长速率出现降低, 并且其生长速率趋于 0.1 nm/周次, 说明生长逐步趋于 ALD 模式。

2.2 薄膜的生长模式

从式(1)和(2)可以看到, 反应腔中的化学反应主要受表面吸附控制。表面吸附主要分为化学吸附和物理吸附。化学吸附为前驱体与表面活性点发生化学反应, 形成化学键, 键能大、结合力强, 过程是不可逆的, 冲洗过程无法将其破坏冲走; 物理吸附为前驱体与表面分子之间以范德瓦耳斯力的形式结合, 无化学键形成, 结合力较弱, 过程是可逆的, 冲洗过程可以将其

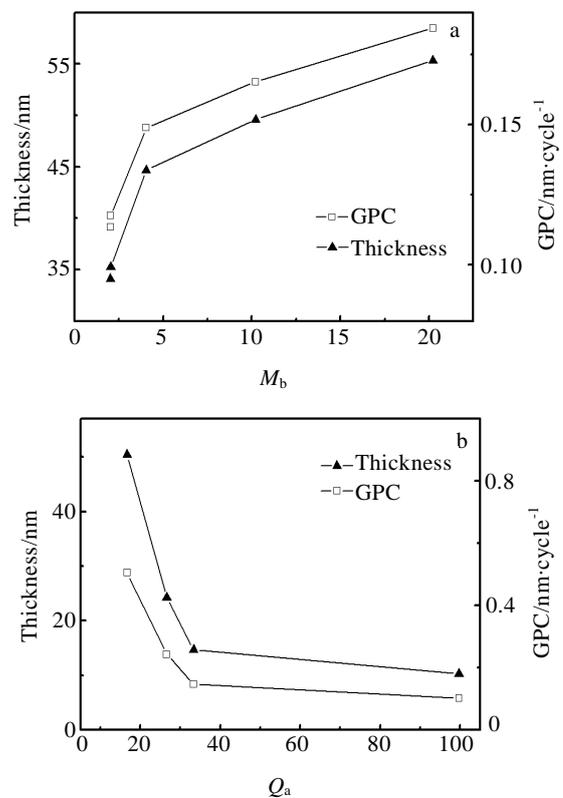


图 1 参数 *M*_b 和 *Q*_a 对薄膜厚度及生长速率的影响

Fig.1 Effects of *M*_b (a) and *Q*_a (b) on the thickness and GPC of films

破坏冲走。由此可将整个反应可分为吸附过程和冲洗过程, 相互对应的参数分别为脉冲参量 M 和冲洗参量 Q 。

通过工艺参数调节, 随着脉冲参量 M 和冲洗参量 Q 的改变, 沉积态 HfO₂ 薄膜质量及其生长速率均随之发生变化。由于 Hf-O 键长为 0.2086 ~ 0.2197 nm^[11], 因此通过生长速率可以判断是否实现了 ALD 逐层生长^[12], 以此为判据, 并参考不同生长参数下的薄膜质量, 将薄膜生长划分为两种不同生长模式: 类 CVD 生长模式(厚度不均匀或组织疏松, 生长速率大于 0.2 nm/周次)和 ALD 生长模式(连续均匀薄膜, 生长速率 0.1~0.2 nm/周次), 如图 2 所示。对比分析, 认为薄膜的生长模式依赖于 M 和 Q , 可通过 M 和 Q 的调控, 实现薄膜生长由化学气相反应模式向单原子、分子逐层反应的转变。

2.2.1 类 CVD 生长模式

当脉冲参量 M 一定, 而随着冲洗参量 Q 的逐渐增大时, 薄膜出现了两种不同的沉积状态。初始 Q 较小时为薄膜表面为疏松状的粉末态, 当 Q 增大到一定程度时, 出现了厚度不均匀的致密膜, 分别如图 3a 和图 3b 所示, 认为这种生长属于类 CVD 生长模式。

对于图 3a, 沉积态薄膜主要表现为疏松状, 局部区域出现大颗粒, 与衬底的结合力弱, 颜色主要表现为白色(颗粒和疏松程度大)和暗蓝色(颗粒和疏松程度小)。图 3b 可以发现, 当 Q 值增大, 沉积态表面致密性增加, 但薄膜在宏观上出现了厚度分布不均匀, 由中心向四周厚度呈梯度分布, 薄膜表面颜色表现出不均匀变化。

对比分析, 薄膜生长质量是通过 M 和 Q 值的协同调控实现的。图 3a 出现粉末态的原因为: Q 过小导致吸附在沉底表面和弥散在腔内的前驱体和水不能被充分带走, 并在局部区域出现团聚, 在下一个周次发生反应, 出现了气相中的反应, 然后沉落于衬底, 因而

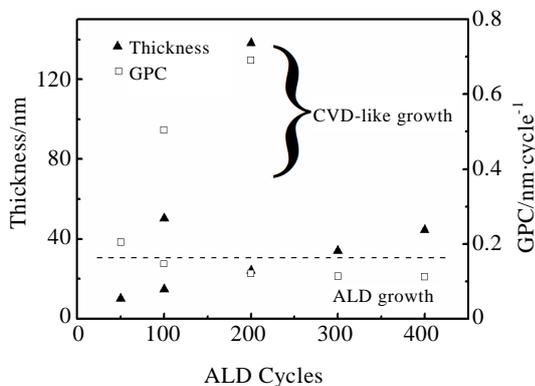


图 2 生长模式与生长速率的关系

Fig.2 Relationship between the growth model and GPC

反应物成疏松状, 而非成膜。图 4a 为图 3b 状态时一个反应周次的模型图, 图中①-④分别代表: TDEAH 脉冲、冲洗 TDEAH、H₂O 脉冲和冲洗 H₂O。分析可知, 在①和③阶段, 脉冲的前驱体布满反应腔和衬底, 包括一层化学吸附层和大量的物理吸附层; 在冲洗过程②和④阶段, Q 的增大使腔内和衬底上过多的前驱体被带走, 最后衬底上还有化学吸附层和少许物理吸附层, 每个周次都可充分反应, 但物理吸附层的存在使其生长速率较大, 同时由于物理吸附层存在厚度梯度, 所以出现了薄膜厚度的不均匀性。

2.2.2 ALD 生长模式

当脉冲参量 M 一定, 冲洗参量 Q 进一步增大时, 可实现由化学气相反应模式向单原子、分子逐层反应模式的转变, 如图 4b 所示, 在②和④冲洗阶段, 由于化学吸附相比物理吸附而言, 其分子间作用力大得多, 较大的冲洗参量可使物理吸附层完全带走, 而只留下一层化学吸附层。该生长模式的主要特征为: 表面没有颜色的梯度变化, 具有良好的厚度均匀性, 同时相比类 CVD 生长模式薄膜更加致密。在优化后的条件下, 分别生长了 50、100、200、300 和 400 周次的薄膜, 通过测量薄膜厚度, 发现膜厚与生长周次之间表现出良好的线性关系, 如图 5 所示, 薄膜的生长速率

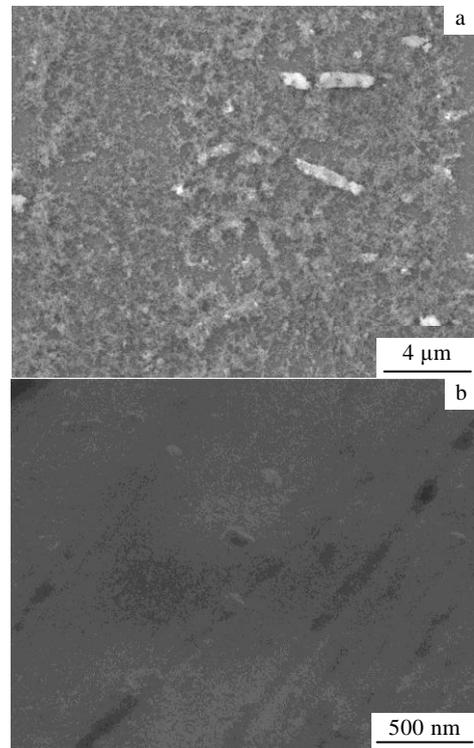


图 3 薄膜表面形貌 SEM 照片

Fig.3 SEM images of CVD-like growth model: (a) powers and (b) large growth rate

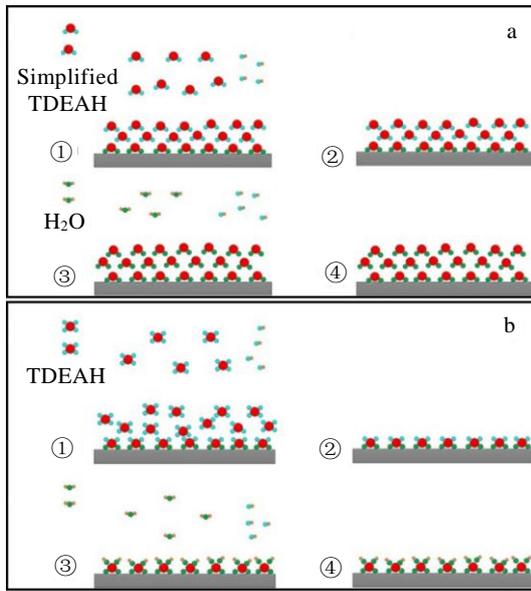


图 4 生长模式的模型示意图

Fig.4 CVD-like growth model (a) and ALD growth model (b)

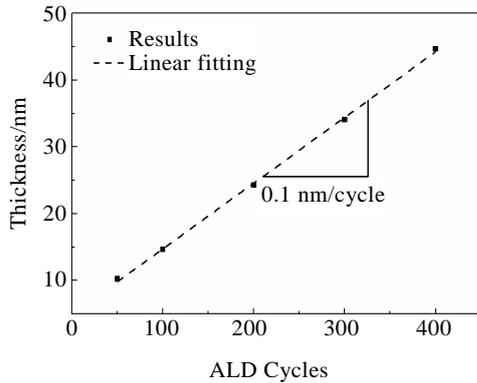


图 5 薄膜厚度与生长周次的关系

Fig.5 Relationship between the thickness and ALD cycles

约为 0.1 nm/周次。这与 Becker 等^[13]报道的结果具有很好的一致性。

图 6a 和图 6b 分别为 ALD 生长模式下 300 和 600 周次的薄膜表面形貌像。对比图 3 可以看到, ALD 生长模式下的薄膜致密, 没有出现图 3a 中疏松状结构; 同时可以看到薄膜出现了结晶, 并且随着周次的增加, 晶粒尺寸变大。而且在相同周次下, ALD 生长模式的晶粒尺寸比类 CVD 生长模式的晶粒尺寸小。分析认为, 晶粒尺寸的大小与薄膜的厚度呈现正相关性, 类 CVD 生长模式较 ALD 生长模式的生长速率大, 导致相同周次下的膜厚大, 从而其晶粒尺寸大。

2.3 薄膜晶化行为

利用 XRD 对沉积态薄膜进行物相表征 (图 7),

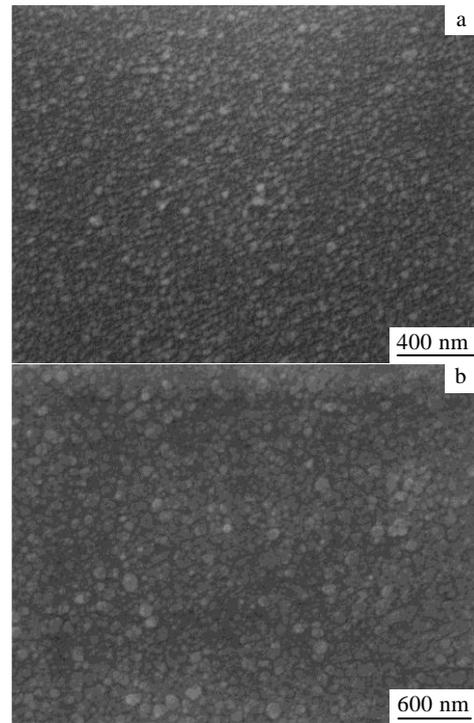


图 6 不同周次下薄膜表面 SEM 形貌

Fig.6 SEM images of HfO₂ films with 300 cycles (a) and 600 cycles (b)

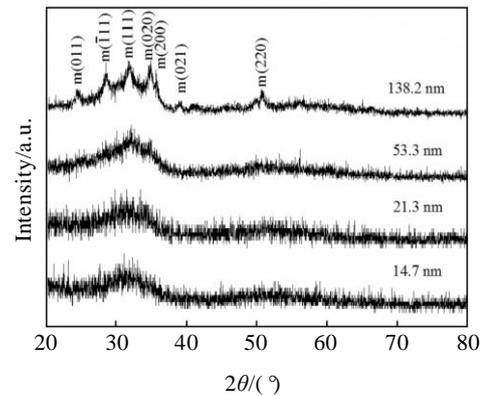


图 7 不同厚度下沉积态薄膜的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of as-deposited HfO₂ films

结果表明: 在沉积温度为 250 °C 时, 当厚度在 50 nm 以内时, 主要为非晶态, 当厚度为 138 nm 时, 薄膜发生晶化, 随着 HfO₂ 薄膜厚度的增加, 薄膜出现了非晶态到晶态的转变。认为, 薄膜晶化行为与其厚度增加有关, HfO₂/Si 薄膜体系晶化存在某一临界晶化尺度。Kang 等^[14]利用 ALD 在 InP(001)沉积了不同厚度的 HfO₂ 薄膜, 其晶化行为也表现出了相似的结果。

通过衍射峰标定可知, 主峰主要为单斜相的 (111)、($\bar{1}$ 11)、(020)、(200)晶面取向, 其它峰也与单斜相匹配。2 θ 在 30.4°附近没有出现明显的特征峰, 因此没有斜方相和正方相结构, 据此断定其晶态主要为单斜结构^[15]。

利用 XRD 对快速退火后的试样进行物相表征, 图 8 所示为不同厚度试样在不同温度 RTA 后 XRD 图谱。结果表明, 相比于沉积态的薄膜, 500 °C RTA 后, 样品 XRD 谱线没出现明显变化, 衍射峰依旧表现为非晶包, 说明薄膜没有发生物相的改变, 表明非晶态的 HfO₂ 薄膜在 500 °C 下稳定。而 900 °C RTA 后, 薄膜中出现了明显的晶体峰, 对照卡片可知, 其结构主要为单斜相, 表明 HfO₂ 薄膜在 900 °C 下已发生晶化。

采用 HRTEM 对沉积态的 HfO₂ 薄膜进行了微观结构分析, 如图 9 所示, 薄膜的厚度均匀一致, 界面平整, 与衬底结合较好。其中 HfO₂ 的厚度为 14.5 nm, 界面层 SiO₂ 的厚度为 2 nm, 与反应前的椭圆偏测试结果 2.1 nm 相吻合, 界面层主要是在紫外臭氧处理过程中产生的, 而反应过程并没有产生扩散现象。发现薄膜主要为非晶态, 只是在少数的非晶区域内出现了纳米晶, 说明薄膜发生了部分晶化。通过多个区域的分析, 发现晶化主要发生在距离界面层 8 ~ 9 nm 以外的区域。这可能与结晶的临界尺寸相关, 随着薄膜厚度 (大于该临界尺寸) 的增加, 其晶化比例可能会增加。

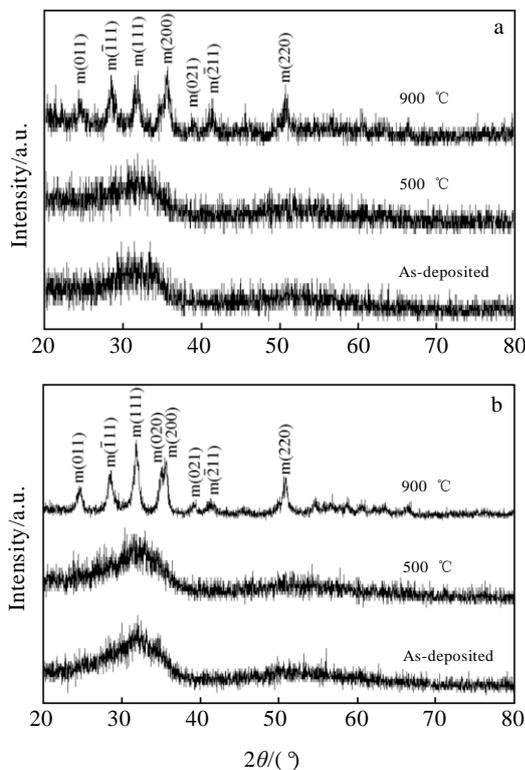


图 8 不同厚度试样快速退火后的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of HfO₂ films after annealed at 500 and 900 °C: (a) 21.3 nm and (b) 53.3 nm

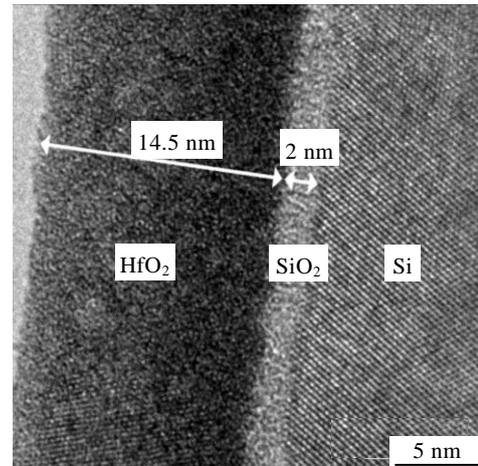


图 9 沉积态 HfO₂ 薄膜的 HRTEM 照片

Fig.9 HRTEM image of as-deposited HfO₂ films

3 结 论

1) ALD 方法沉积 HfO₂ 薄膜的生长存在两种模式: 类 CVD 生长模式和 ALD 生长模式。生长模式依赖于制备过程中的脉冲参量 Q 和冲洗参量 M , 通过工艺参量调控, 可实现薄膜生长由化学气相反应模式向单原子、分子逐层反应模式的转变。在优化的工艺条件下, 可实现均匀致密薄膜的生长, 最优生长速率为 0.1 nm/周次。

2) 随着 HfO₂ 薄膜厚度的增加, 薄膜发生非晶态晶态转变。对于非晶态的 HfO₂, 经 RTA 处理后, 发现薄膜 500 °C 下具有良好的热稳定性, 在 900 °C 下发生晶化, 其相结构为单斜相。认为薄膜的晶化行为受退火温度和膜厚两个因素共同控制。

参考文献 References

[1] Muller D A, Sorsch T, Moccio S *et al.* *Nature*[J], 1999, 399(5): 758
 [2] Schulz M. *Nature*[J], 1999, 399(6738): 729
 [3] Fenouillet Beranger C, Skotnicki T, Monfray S *et al.* *Solid State Electron*[J], 2004, 48(6): 961
 [4] Ling Huiqin (凌慧琴), Ding Dongyan (丁冬雁), Zhou Xiaoqiang (周晓强) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2008, 37(S1): 326
 [5] Cheng Xinhong (程新红), He Dawei (何大伟), Song Zhaorui (宋朝瑞) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2009, 38(2): 326

- [6] Deshpande A, Inman R, Jursich G *et al.* *J Vac Sci Technol A*[J], 2004, 22(5): 2035
- [7] Hausmann D M, Kim E, Becker J *et al.* *Chem Mater*[J], 2002, 14(10): 4350
- [8] Wang Y, Ho M T, Goncharova L V *et al.* *Chem Mater*[J], 2007, 19(13): 3127
- [9] Yokoyama Y, Zhu S Y, Nakajima A. *Jpn J Appl Phys*[J], 2006, 45(9A): 7091
- [10] Member of the Sigma-Aldrich Group. *High Performance Chemicals for Advanced Semiconductor Applications, SAFC Hitech Product Catalog*[M]. USA: Sigma-Aldrich Group, 2008: 11
- [11] Wang J, Li H P, Stevens R. *J Mater Sci*[J], 1992, 27(20): 5397
- [12] Kolanek K, Tallarida M, Michling M *et al.* *J Vac Sci Technol A*[J], 2012, 30(1): 01A143
- [13] Jill S Becker, Esther Kim, Roy G Gordon. *Chem Mater*[J], 2004, 16(18): 3497
- [14] Kang Y S, Kim C Y, Cho M H *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2010, 97(17): 172108
- [15] Rajesh Katamreddy, Ronald Inman, Gregory Jursich *et al.* *Acta Mater*[J], 2008, 56(4): 710

Growth Behavior of Hafnium Oxide Film by Atomic Layer Deposition and Its Modulation

Nie Xianglong¹, Ma Dayan¹, Xu Kewei^{1,2}

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. Xi'an University of Arts and Science, Xi'an 710065, China)

Abstract: High-*k* hafnium oxide films were deposited by atomic layer deposition (ALD) on p-type Si (100) substrates. Tetrakis-diethylamino-hafnium (TDEAH) and water were used as hafnium precursor and the oxidant, respectively. Effects of deposition parameters, e.g., flow of precursors, pressure of the reactor, and temperature of the reactor and precursors on the growth of HfO₂ films were investigated. By the adjustment of deposition parameters, two growth models of HfO₂ films, chemical vapour deposition (CVD) liked growth model and ALD growth model were found. Results indicate that the growth model mainly depends on *Q* and *M*. There exists a transition from CVD-liked growth model to ALD growth model by the optimization of deposition parameters. The optimal deposition parameters with a GPC (growth per cycle) of 0.1 nm /cycle were obtained. Moreover, the results show that the crystallization of HfO₂ film is under the control of temperature and thickness of the film.

Key words: high-*k*; HfO₂; atomic layer deposition; growth behaviour

Corresponding author: Ma Dayan, Ph. D., Senior Engineer, State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82668614, E-mail: madayan@mail.xjtu.edu.cn