

反应射频磁控溅射法制备 HfTaO 薄膜的热稳定性和光学性能^{*}

马春雨, 苗春雨, 李树林, 王文娟, 张庆瑜

(1. 大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用反应射频磁控溅射技术制备 HfTaO 薄膜, 利用 X 射线衍射(XRD)分析了薄膜的微结构, 通过紫外-可见分光光度计测量了薄膜的透过谱, 计算了薄膜的折射率和禁带宽度, 利用原子力显微镜观察了薄膜的表面形貌。结果表明, 随着 Ta 掺入量(10%, 26%, 50%)的增加, HfTaO 薄膜的结晶化温度分别为 800、900、950℃, Ta 掺入量继续增加到 72%, 经过 950℃退火处理的 HfTaO 薄膜仍然保持非晶态, 具有优良的热稳定性。AFM 形貌分析显示非晶 HfTaO 薄膜表面非常平整。在 550nm 处薄膜折射率 n 随着 Ta 掺入量的增大而增大, n 的变化区间为 1.90~2.15。同时 HfTaO 薄膜的光学带隙 E_g 随着 Ta 掺入量的增大而逐渐减小, E_g 的变化区间为 4.15~5.29eV。

关键词: HfTaO 薄膜; 磁控溅射; 光学性能; 热稳定性

中图分类号: O484.4; TN386 文献标识码: A
文章编号: 1001-9731(2012)10-1268-05

1 引言

由于 HfO₂ 具有较高的介电常数, 较大的禁带宽度和良好的热稳定性, 很有希望成为替代传统 SiO₂ 的新型高 k 栅介质材料^[1]。但纯 HfO₂ 薄膜的结晶温度较低(约为 400~600℃), 结晶态 HfO₂ 栅介质薄膜对器件性能有不利的影响。近年来, 为提高 HfO₂ 薄膜的结晶化温度, 研制与开发以 HfO₂ 为基的多元系栅介质薄膜材料已成为各国学者研究的热点之一。Ta₂O₅ 因为具有许多优异的物理性能如高熔点、高透光性、高折射率等^[2,3], 备受光学和微电子领域的关注。有研究者提出在 HfO₂ 中掺入 Ta₂O₅ 后形成 Hf_{1-x}Ta_xO_y 薄膜, 通过这种方法, 可以结合两种氧化物的优点, 取长补短, 抑制单一氧化物材料不足之处, 以期获得 CMOS 栅极介电材料所期望的形貌和性能。国外许多研究机构已采用不同方法制备出 Hf_{1-x}Ta_xO_y 薄膜, 如原子层沉积法^[4,5]、磁控溅射法^[6-8]等。但是, 目前国内对 Hf_{1-x}Ta_xO_y 薄膜的研究尚处于摸索阶段, 有关 Hf_{1-x}Ta_xO_y 薄膜制备工艺的研究报道较少。

本文采用反应溅射技术, 通过改变 Ta、Hf 两种金属靶材的入射功率, 在 Ar、O₂ 混合气体中制备出不同 Ta 掺入量的 HfTaO 薄膜。利用 X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM), 紫外-可见分光光度计, 对不同 Ta 掺入量以及退火后的 HfTaO 薄膜微结构和形

貌进行了分析, 研究了 Ta 掺入量对 HfTaO 薄膜的热学稳定性及表面形貌的影响, 同时利用透射光谱等表征技术对薄膜的光学性能进行分析。

2 实验

2.1 样品制备

薄膜制备是在 JGPG450 高真空磁控溅射系统上完成的, 金属 Hf 靶、金属 Ta 的纯度均为 99.99%, 直径为 60mm。溅射时靶面的法线方向分别与基片的法线方向近乎成 45°, 采用的基片是石英片和 n 型(100)取向的单晶 Si 片。在 Ar 和 O₂ 混合气氛下进行薄膜沉积, 本底真空度为 1.0×10⁻³ Pa。Ar 和 O₂ 表观质量流量分别为 20、7cm³/min, 工作气压均为 0.5Pa, 沉积时间为 2h。金属 Hf 靶的入射功率为 100W, 金属 Ta 靶的入射功率为 20~100W, 沉积温度为室温。本文采用同样方式沉积了氧化钬 Hf 和氧化 Ta 薄膜以进行对比研究。沉积的 HfTaO 薄膜在 N₂ 气氛中进行退火处理, 退火温度范围为 800~950℃, 退火后的样品自然冷却至室温。

2.2 薄膜表征

采用 X 射线衍射(XRD)分析表征薄膜结构, 在 D/Max2400 衍射分析仪上进行。X 射线源为 CuK α 辐射, 波长 $\lambda=0.15418$ nm。采用 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪进行薄膜成分分析。在 CSPM5500 型原子力显微镜(AFM)上进行薄膜表面形貌观察, 采用轻敲扫描模式, 扫描频率为 2Hz, 扫描范围为 2 μ m×2 μ m。通过透射光谱研究薄膜光学性能, 采用 Lambda 35UV/VIS 光谱仪测薄膜透射光谱, 通过拟合光谱确定折射率、消光系数、光学禁带宽度等薄膜的光学参数。

3 结果与讨论

3.1 HfTaO 薄膜成分与沉积速率

通过 X 射线荧光光谱仪(XRF)测量了不同工艺条件下 HfTaO 薄膜的成份, 得到薄膜中的 [Ta/(Ta+Hf)] 原子含量比, 如图 1 所示。XRF 分析结果表明, 随着 Ta 靶射频频入射功率的增大, 薄膜中 [Ta/(Ta+Hf)] 原子含量比增大, 分别是 0.3%、10%、26%、50%、72%, 其中当 Ta 靶的入射功率 >40W 时, 薄膜中 [Ta/(Ta+Hf)] 原子含量比随着 Ta 靶溅射功率的增大几乎呈线性增长。HfTaO 薄膜中 Ta/Hf 原子比与预先设置的 Ta 靶与 Hf 靶功率比基本接近, 说明通过调节靶

^{*} 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10605009, 10774018); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(DUT11LK44)
收到初稿日期: 2011-11-08 收到修改稿日期: 2012-02-16 通讯作者: 马春雨
作者简介: 马春雨 (1972-), 男, 辽宁沈阳人, 副教授, 博士, 主要从事高 k 介电材料研究。

材功率能够较好控制薄膜的掺杂量,从而获得所需的 HfTaO 薄膜。

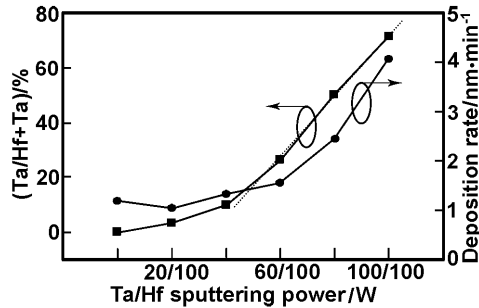


图1 HfTaO 薄膜的 $[Ta]/[Ta+Hf]$ 原子比和沉积速率的变化

Fig 1 Change of the $[Ta]/[Ta+Hf]$ atomic ratio and the deposition rate in HfTaO films as a function of Ta sputtering power

3.2 HfTaO 薄膜微结构与表面形貌

对于栅介质而言,最理想的结晶学状态为非晶态。图 2(a)为不同 Ta 掺入量的沉积态 HfTaO 薄膜的 XRD 谱图。由图可见, HfO₂ 薄膜和 Ta 掺入量为 3% 的 HfTaO 薄膜开始结晶,其衍射图谱中包括位于 25~37° 之间非晶波包和分别位于 $2\theta=28.5, 31.8, 34.5^\circ$ 弱衍射峰,分别对应于 HfO₂ 单斜相的(-111)、(111)和(002)晶面,薄膜结构呈现非晶与纳米多晶共存。当 Ta 掺入量从 10% 变化到 72% 时,随着 Ta 掺入量的增加,在 XRD 谱图上除 Si 基片(200)衍射峰外没有任何特征衍射峰出现,说明薄膜未结晶,薄膜结构呈非晶态。同时研究结果表明,在 HfTaO 薄膜中随着 Ta 掺入量的增加,使其获得非晶的能力得到提高。

图 2(b)是经 900°C 退火处理后 HfTaO 薄膜的 XRD 谱图。从图中可见,经 900°C 退火处理后, HfO₂ 薄膜和 Ta 掺入量为 3% 的 HfTaO 薄膜完全结晶; Ta 掺入量为 10% 的沉积态 HfTaO 薄膜原先处于非晶态,经 800°C 退火后开始结晶(文中未给出 XRD 结果),但是经 900°C 退火处理后生成单斜相(Hf, Ta)O₂,其中位于 $2\theta=24.5, 28.5, 31.8, 34.4, 34.6, 36.3$ 和 41.4° 处的衍射峰分别归属于单斜相 m-HfO₂ 的(110)、(-111)、(111)、(002)、(020)、(-102)和(102)晶面。

根据 Scherrer 公式:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

式中, D_{hkl} 为垂直于(hkl)晶面方向的平均晶粒尺寸, β 为(hkl)晶面衍射峰的半高宽(Rad), $K=0.89$, $\lambda=0.15406\text{nm}$, θ 为衍射角,计算了单斜相 HfTaO 薄膜(Ta 掺入量分别为 0、3.2% 和 10% 时)垂直于(-111)晶面的平均晶粒尺寸,其值分别为 $D_{-111}(0\text{Ta}) \approx 12.4\text{nm}$ 、 $D_{-111}(3.2\%\text{Ta}) \approx 10.8\text{nm}$ 和 $D_{-111}(10\%\text{Ta}) \approx 30.4\text{nm}$ 。XRD 分析结果表明,随着 Ta 掺入量的增加,经 900°C 退火处理的 HfTaO 薄膜的平均晶粒尺寸增加。

当薄膜中 Ta 掺入量为 26% 时, HfTaO 薄膜经

800°C 退火后仍为非晶态,但经 900°C 退火后出现结晶现象,并且发生相变,位于 $2\theta=24.8, 30.6, 34.2, 34.4, 35.4, 36.4$ 和 38.9° 处的衍射峰分别归属于正交相 Hf₆Ta₂O₁₇ 的(101)、(1171)、(002)、(0340)、(200)和(0172)晶面,并且,此时的薄膜具有明显的(1171)晶面择优取向。随着 Ta 掺入量继续增加,当薄膜中 Ta 掺入量 > 50% 时,经 900°C 退火处理的 HfTaO 薄膜仍保持非晶态。

图 2(c)是经 950°C 退火处理后 HfTaO 薄膜的 XRD 谱图, Ta 掺入量分别为 26%、50%、72% 以及氧化钽薄膜。与 900°C 退火处理的 HfTaO 薄膜比较,可以发现,经 950°C 退火处理后, Ta 掺入量为 26% 的 HfTaO 薄膜继续保持具有(1171)晶面择优取向的正交相 Hf₆Ta₂O₁₇, 当 Ta 掺入量增加到 50%, 原先的非晶 HfTaO 薄膜,此时开始结晶,出现 Hf₆Ta₂O₁₇ 正交相,但是当 Ta 掺入量继续增加到 72%, HfTaO 薄膜仍然保持非晶态。为了进行比较,同样也对氧化钽薄膜进行 950°C 退火处理,研究发现,此时氧化钽薄膜完全结晶,其衍射峰分别归属于正交相 Ta₂O₅ 的(001)、(110)、(201)晶面,说明 Ta₂O₅ 的开始结晶温度为 950°C。

图 2(d)是随着 Ta 掺入量的增加, HfTaO 薄膜相结构和结晶化温度的变化,通过对 XRD 分析结果对比,研究发现,不同的 Ta 掺入量显著影响沉积态或经过高温退火后 HfTaO 薄膜的相结构。轻度 Ta 掺杂所形成的富 Hf 的 HfTaO 薄膜(Ta: 0~10%), 在沉积态或经过高温退火后形成单斜相 m-(Hf, Ta)O₂; 中度 Ta 掺杂所形成的 HfTaO 薄膜(Ta: 26%~50%), 经过高温退火后形成正交相 Hf₆Ta₂O₁₇; 重度 Ta 掺杂所形成的富 Ta 的 HfTaO 薄膜(Ta: 72% 以上), 经过高温退火后形成非晶态或正交相 Ta₂O₅。

同时还发现,当 Ta 掺入量 > 10% 时,随着 Ta 掺入量(10%、26%、50%) 的增加, HfTaO 薄膜的结晶化温度分别为 800、900、950°C, Ta 掺入量继续增加到 72%, 经过 950°C 退火处理的 HfTaO 薄膜仍然保持非晶态,说明 HfTaO 薄膜热稳定性明显改善。对此可以给出如下解释:由于 HfO₂ 或 Ta₂O₅ 等均属于离子化合物,键角相对灵活,同具有良好非晶形成能力的 SiO₂ 相比,原子重新规则排列所需克服势垒较小,导致易于晶化;但是,不管对于富 Hf 的 HfTaO 薄膜,还是对于富 Ta 的 HfTaO 薄膜,当离子配位数都为 6 时, Ta⁵⁺ 离子半径为 0.064nm, Hf⁴⁺ 离子半径为 0.071nm, 掺入 Ta 的 HfO₂ 晶格或掺入 Hf 的 Ta₂O₅ 晶格会发生严重畸变,可以抑制薄膜的结晶化过程。同时又根据薄膜形核理论,在薄膜结晶化过程中形核所需克服势垒即形核功 $\Delta G \propto \gamma^3 / \Delta G_v^2$ (γ 为单位面积界面能; ΔG_v 为单位体积相变自由能之差), 由于掺入降低体系自由能,降低了 ΔG_v , 从而增加形核功,晶粒尺寸增加,导致 HfTaO 薄膜形核困难,这与 XRD 分析结果基本一致,这将有利的 HfTaO 薄膜热稳定性的改善。

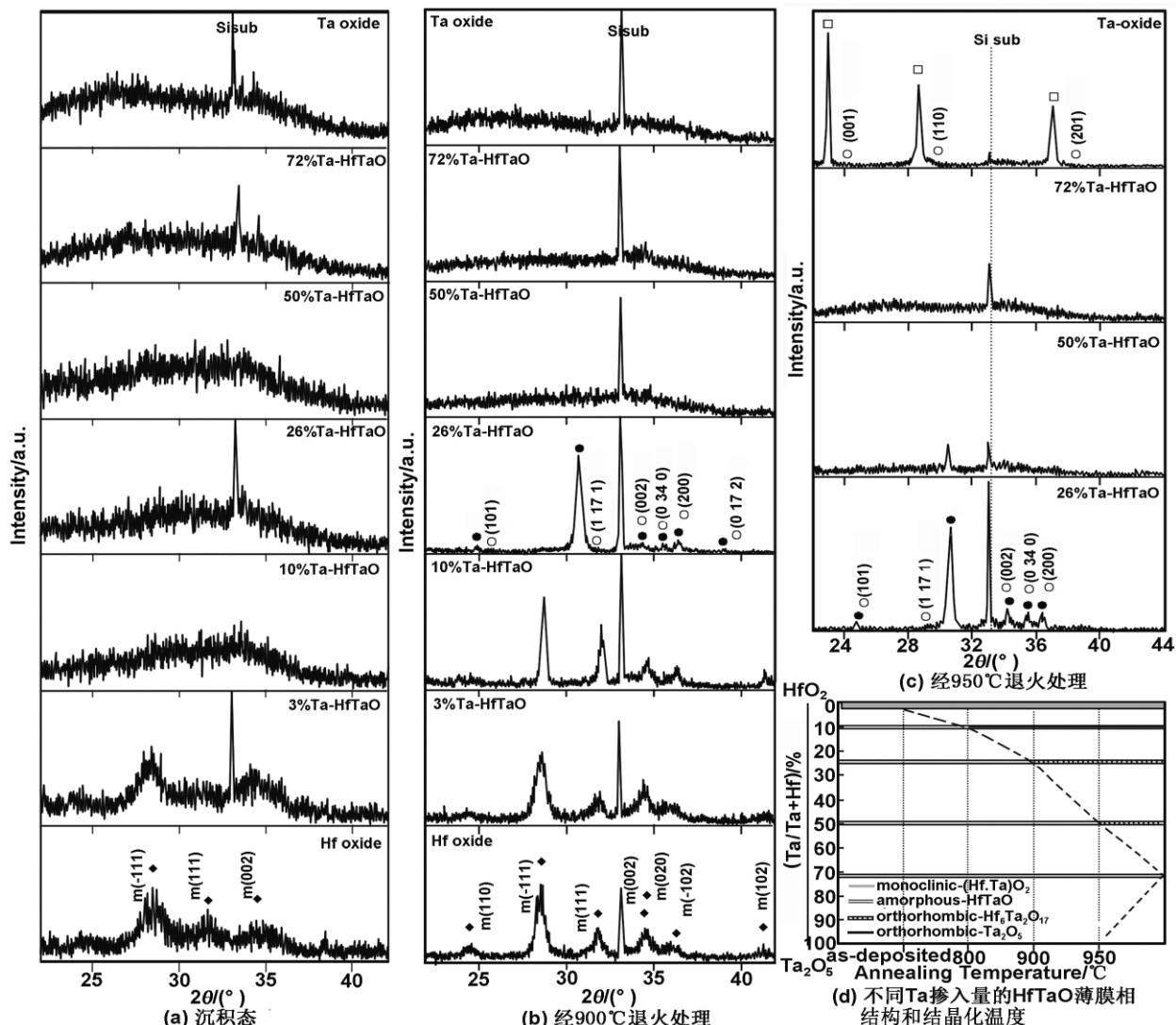


图 2 不同 Ta 掺入量的 HfTaO 薄膜 XRD 图谱

Fig 2 XRD spectra of HfTaO at different Ta percentage

图 3 为 HfTaO 薄膜的 AFM 表面形貌和表面平均粗糙度 (R_a), AFM 形貌像显示, 不同的 Ta 掺入量对 HfTaO 薄膜表面形貌有很大的影响。Ta 掺入量从 3% 增加到 50%, 表面岛尺寸明显减小, 岛密度增大; 而 Ta 掺入量继续增加至 72%, 表面岛尺寸反而增加, 岛密度相应地减小, 统计表明, $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 范围内薄膜的表面平均粗糙度呈现先降后增的变化趋势, 其中 Ta 掺入量为 50% 的 HfTaO 薄膜的平均粗糙度仅为 0.55 nm。

图 3 还给出了, 经过退火处理后 HfTaO 薄膜表面粗糙度的变化。结合 XRD 分析结果, 可以看出, 经过不同温度退火处理以后, 处于非晶态的薄膜 (26% Ta-HfTaO: 800°C 退火; 50% Ta-HfTaO: 800~900°C 退火; 72% Ta-HfTaO: 800~950°C 退火), 其表面粗糙度略有降低, 意味着薄膜致密性增加, 而薄膜处于完全晶化或者具有一定的择优取向 (如 10% Ta-HfTaO: 800~900°C 退火; 26% Ta-HfTaO: 900~950°C 退火; 50% Ta-HfTaO: 950°C 退火), 薄膜表面粗糙度会增加。

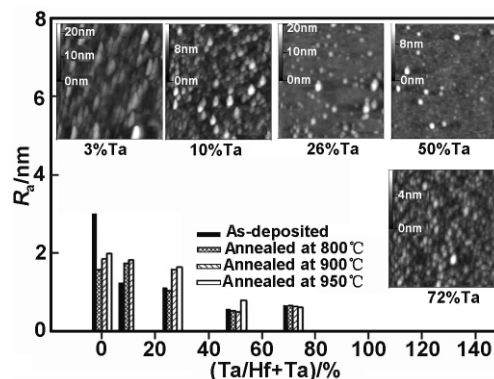


图 3 HfTaO 薄膜的 AFM 像及表面粗糙度 R_a

Fig 3 Surface roughness of as-deposited and annealed HfTaO thin films with different Ta percentages; insets are AFM images for as-deposited HfTaO thin films

3.3 HfTaO 薄膜光学性能

图 4(a)、(b) 给出了 HfTaO 薄膜在 190~1100nm 范围内的透射光谱及 HfTaO (Ta 约为 26%) 薄膜的拟合谱与测量结果的对比情况。从图 4(a) 可见, HfTaO 薄膜在可见光波段的透射率均高于 80%, 其中 HfO_2

和 3% Ta-HfTaO 薄膜的平均透射率为 89%, 略低于 10%~72% Ta-HfTaO 薄膜的平均透射率 (其值为 91%), 此现象可能与薄膜微结构变化、表面粗糙度等有关。研究结果表明, 具有非晶态、表面较平整的 HfTaO 薄膜 (Ta 为 10%~72%) 的透射率略高于结晶态、表面较粗糙的单斜相 $m\text{-(Hf, Ta)}_2\text{O}_5$ 薄膜 (Ta 为

0~3%) 的透射率。图 4(b) 给出了 26% Ta-HfTaO 薄膜的透射谱及其拟合曲线, 拟合曲线以一阶 Sellmeier 方程为基础, 可以看到拟合曲线与实际透射谱符合得很好, 平均误差 < 1%, 显示拟合数据是可信的, 由透射谱的拟合可以得到薄膜的厚度、折射率和消光系数。

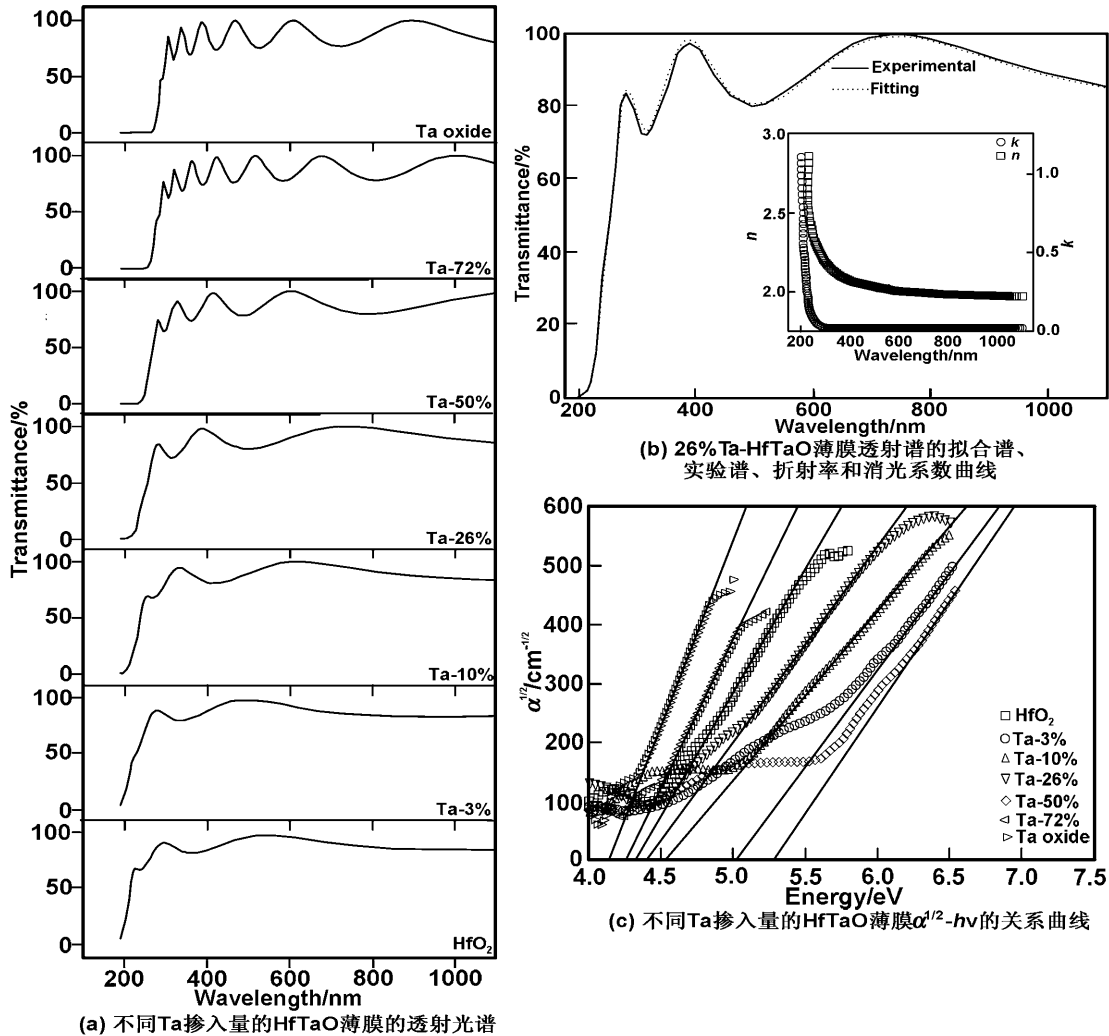


图 4 不同 Ta 掺入量的 HfTaO 薄膜的透射光谱, 26% Ta-HfTaO 薄膜透射谱的拟合谱、实验谱、折射率和消光系数曲线以及不同 Ta 掺入量的 HfTaO 薄膜 $\alpha^{1/2}-hv$ 的关系曲线

Fig 4 Optical transmittance spectra of HfTaO films with different Ta percentages, experimental and fitting spectra of 26% Ta-HfTaO films, the inset is variation of refractive index and extinction coefficient with wavelength, the $\alpha^{1/2}-hv$ relationship of HfTaO films with different Ta percentages

薄膜的光学带隙可由关系式 $\alpha \propto (hv - E_g)^m$ 来处理, 其中 α 为薄膜的吸收系数, 通过薄膜的透射率 T 和薄膜的厚度 d , 由 $\alpha = -\ln(T)/d$ 可以求得吸收系数 α , $h\nu$ 为光子能量, E_g 为光学带隙, $m=1/2$ 对应于直接带隙光学跃迁, $m=2$ 对应于间接带隙光学跃迁。实验中采用 $\alpha^{1/2}-h\nu$ 关系式来处理光学带隙, 曲线的线性部分在横坐标上的截距就是光学带隙 E_g , 图 4(c) 给出了 HfTaO 薄膜样品吸收做的关于 $\alpha^{1/2}$ 与 $h\nu$ 关系的拟合结果。

图 5 给出了不同 Ta 掺入量的 HfTaO 薄膜的光学带隙和折射率, 为了进行实验对比, 也沉积了 HfO₂ 和 Ta₂O₅ 薄膜, 其光学带隙分别为 5.29 和 4.15 eV。

有关文献[9, 10]报道称 HfO₂ 的光学带隙为 5.25~5.8 eV, 而对于 Ta₂O₅, 文献报道[4, 11]光学带隙为 4~4.2 eV, 这些与我们的实验结果基本吻合, 这种差别主要来自于制备条件和基片的不同引起薄膜结构的差异。由图 5 可以看出, 随着 Ta 掺入量的增加, HfTaO 薄膜的光学带隙从 5.03 eV (3% Ta) 单调降低到 4.26 eV (72% Ta), 这是由于 Ta₂O₅ 的光学带隙比 HfO₂ 小造成的, Ta 掺入量对 HfTaO 薄膜的光学带隙有明显的调节作用。因此可以改变 Ta 掺入量来调节 HfTaO 薄膜的禁带宽度, 如表 1 所示。

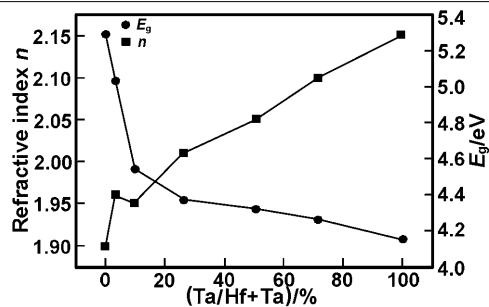


图5 不同 HfTaO 薄膜的光学带隙和折射率

Fig 5 The optical bandgaps and refractive indices of HfTaO thin films with different Ta concentration

表1 不同 HfTaO 薄膜的光学性能

Table 1 The optical properties of HfTaO films with different Ta percentages

Ta 掺入量	薄膜厚度 d (nm)	光学带隙 E_g (eV)	550nm 处 折射率 n	550nm 处 消光系数 $k \times 10^{-3}$
HfO ₂	141	5.29	1.90	8.61
3%-HfTaO	125	5.03	1.96	6.4
10%-HfTaO	160	4.54	1.95	2.75
26%-HfTaO	186	4.37	2.01	1.48
50%-HfTaO	294	4.32	2.05	1.67
72%-HfTaO	490	4.26	2.10	0.92
Ta oxide	427	4.15	2.15	0.008

由图5可以看出,在550nm处HfTaO薄膜的折射率在1.96~2.1范围内变化,因此通过调节HfO₂-Ta₂O₅薄膜中两种成分的比例在一定范围内获得不同折射率的薄膜材料。可以看出,随着Ta掺入量的增大,薄膜的折射率有不断增大趋势,其原因可能为:一方面由于Ta₂O₅薄膜折射率比HfO₂高,因此增加Ta的掺入量会增加HfTaO薄膜的折射率;另一方面,HfO₂薄膜在沉积过程中容易失氧,薄膜中掺入Ta可以促进氧化,因此增加Ta掺入量会减少HfTaO薄膜的失氧,氧空位浓度变低,膜层更致密,折射率会升高。

Thermal stability and optical properties of HfTaO films prepared by reactive RF magnetron sputtering

MA Chun-yu, MIAO Chun-yu, LI Shu-lin, WANG Wen-juan, ZHANG Qing-yu

(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Ministry of Education, Dalian 116024, China)

Abstract: Effects of Ta doping on microstructure, surface morphology, band gap and optical properties of HfO₂ thin films deposited by reactive RF magnetron sputtering have been investigated by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and spectrophotometry. The results indicate that the introduction of Ta can improve the film crystallization temperature to 800, 900 and 950°C for HfTaO thin films containing 10% Ta, 26% Ta and 50% Ta, respectively. When the ratio of Ta/Hf+Ta is about 72%, the film remains amorphous at a high temperature up to 950°C. Thermal stability of the amorphous HfTaO film was significantly improved by the controlled addition of Ta. AFM results show that the amorphous HfTaO film is smooth. Refractive indice of the films increases from 1.90 to 2.15 with increasing Ta percentage. E_g was determined to be in the range 4.15-5.29 eV, the band gap energy of the HfTaO films as a function of increasing Ta percentage decreases.

Key words: HfTaO films; magnetron sputtering; thermal stability; optical properties

4 结论

(1) Ta掺入量对HfTaO薄膜相结构有较大的影响,随着Ta掺入量(10%、26%、50%)增加,HfTaO薄膜的结晶化温度分别为800、900、950°C,Ta掺入量继续增加到72%,经过950°C退火处理的HfTaO薄膜仍然保持非晶态,热稳定性明显得到改善。

(2) 随着Ta掺入量的增大,原位HfTaO薄膜的表面平均粗糙度呈现先降后增的变化趋势,其中Ta50%-HfTaO薄膜的平均粗糙度仅有0.55nm。

(3) HfTaO薄膜在可见光波段具有较高的透射率,达到80%以上。

(4) HfTaO薄膜的光学带隙 E_g 随着Ta掺入量的增大而逐渐减小, E_g 的变化区间为5.29~4.15eV,折射率 n 随着Ta掺入量的增大而增大,在550nm处的变化区间为1.90~2.15。

参考文献

- [1] Wilk G D, Wallace R M, Anthony J M. [J]. J Appl Phys, 2001, 89(10): 5243-5275.
- [2] Bartic C, Jansen H, Campitelli A, et al. [J]. Organic Electronics, 2002, 3: 65-72.
- [3] Kukli K, Aarik J, Aidla A, et al. [J]. Thin Solid Films, 1995, 260: 135-142.
- [4] Zhao C, Witters T, Breimer P, et al. [J]. Microelectronic Engineering, 2007, 84: 7-10.
- [5] Jogi I, Kukli K, Ritala M, et al. [J]. Microelectronic Engineering, 2010, 87: 144-149.
- [6] Zhang M H, Rhee S J, Kang C Y, et al. [J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(23): 232901-232903.
- [7] Mardare A I, Ludwig A, Savan A, et al. [J]. Electrochim Acta, 2010, 55: 7884-7891.
- [8] Atanassova E, Georgieva M, Spassov D, et al. [J]. Microelectronic Engineering, 2010, 87: 668-676.
- [9] Aarik J, Mändar H, Kirm M, et al. [J]. Thin Solid Films, 2004, 466: 41-47.
- [10] Toledano-Luque M, San Andrés E, del Prado A, et al. [J]. J Appl Phys, 2007, 102(4): 044106-044108.
- [11] Babeva Tz, Atanassova E, Koprinarova J. [J]. Phys Stat Sol (a), 2005, 202(2): 330-336.