

文章编号: 1007 - 4252 (2008) 05 - 0911 - 04

## 衬底温度对射频磁控溅射制备 $\text{HfO}_2$ 薄膜结构的影响

闫丹<sup>1</sup>, 吴平<sup>1</sup>, 邱宏<sup>1</sup>, 俞必强<sup>2</sup>, 赵云清<sup>1</sup>, 张师平<sup>1</sup>, 吕反修<sup>3</sup>

(1. 北京科技大学应用学院物理系, 北京, 100083;

2. 北京科技大学机械学院, 北京, 100083;

3. 北京科技大学材料与工程学院, 北京, 100083)

**摘要:**采用射频磁控溅射法在氧氩比为 0.2 的混合气氛中, 分别在室温、100、200、250、300、350 和 400 温度下, 在 p-Si(100) 衬底上制备了  $\text{HfO}_2$  薄膜, 并用 SEM、XRD 和 AFM 研究了衬底温度与薄膜沉积速率对微结构的影响。结果表明: 随着衬底温度的增加, 薄膜沉积速率呈减小趋势。室温沉积的  $\text{HfO}_2$  薄膜为非晶态, 当衬底温度高于 100, 薄膜出现单斜晶相, 随着衬底温度继续增加, (111) 择优取向向更加明显, 晶粒尺寸增大, 薄膜表面粗糙度减小。

**关键词:** 射频磁控溅射;  $\text{HfO}_2$  薄膜; 衬底温度; 微观结构

**中图分类号:** 0484 **文献标识码:** A

### Effect of substrate temperature on microstructures of $\text{HfO}_2$ films deposited by RF magnetron sputtering

YAN Dan<sup>1</sup>, WU Ping<sup>1</sup>, QIU Hong<sup>1</sup>, YU Bi-qiang<sup>2</sup>, ZHAO Yun-qing<sup>1</sup>, ZHANG Shi-ping<sup>1</sup>, LV Fan-xiu<sup>3</sup>

(1. School of Applied Science, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

3. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:**  $\text{HfO}_2$  films were grown on p-Si(100) substrates by radio frequency magnetron sputtering using oxygen and argon mixture as sputtering gas. The ratio of oxygen to argon is 0.2. The substrate temperatures are room temperature, 100, 200, 250, 300, 350 and 400, respectively. Influences of substrate temperature and deposition rate on microstructures of the films are investigated by Scanning electron microscope, X-ray diffraction and Atomic force microscope. The results show that deposition rate decreases with the increase of substrate temperature. The  $\text{HfO}_2$  film appears (111) monoclinic orientation when the substrate temperature increases to 100. With the substrate temperature increasing, the preferred orientation of (111) becomes more obvious, the grain size increases and the surface roughness decreases.

**Key words:** radio frequency magnetron sputtering;  $\text{HfO}_2$  film; substrate temperature; microstructure

收稿日期: 2007 - 11 - 09; 修订日期: 2007 - 12 - 25

作者简介: 闫丹 (1983 - ), 女, 湖北襄阳, 硕士生, 从事功能薄膜材料研究 (E-mail: danyan0629@163.com).

## 0 引言

微电子技术目前已成为信息技术发展的核心和基础。随着器件特征尺寸的进一步缩小,作为栅介质的  $\text{SiO}_2$ ,由于高的栅极漏电流和可靠性变差等,已难以满足微电子产业进一步发展的需要。而采用高介电常数材料,在保持同等栅极电容和集成度条件下,增加了介质层的物理厚度,从而减小了直接隧穿电流。 $\text{HfO}_2$ 薄膜由于具有紫外到红外范围较宽的透明区域,较宽的禁带宽度( $\sim 5.65\text{eV}$ ),适中的介电常数( $\sim 25$ ),高的折射率( $\sim 2$ )和较高的抗激光损伤阈值( $\sim 20\text{J}/\text{cm}^2$ )等优点,近年来引起了各国研究人员的关注<sup>[1-4]</sup>。射频磁控溅射法具有轰击粒子能量高,成膜坚固,成膜条件和厚度易于控制等优点<sup>[5]</sup>。但是,目前采用此方法溅射  $\text{HfO}_2$  靶制备  $\text{HfO}_2$  薄膜的研究不多, Pereira<sup>[6]</sup>虽然研究了衬底温度对  $\text{HfO}_2$  薄膜结构和电学性质的影响,但是衬底温度最高只有 200。本文采用射频磁控溅射法制备了  $\text{HfO}_2$  薄膜,研究了衬底温度对薄膜微观结构的影响。

## 1 实验

采用 JPG450 型高真空磁控溅射仪在电阻率为  $2\sim 10\ \Omega\cdot\text{cm}$  的 p-Si(100)衬底上沉积了  $\text{HfO}_2$  薄膜。Si衬底在装入真空室之前,首先使用超声波清洗器,分别在丙酮、无水乙醇中清洗 5 分钟;然后放入  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:20$  的溶液中浸泡 20 秒,以去除 Si 衬底表面的自然氧化层;接着用去离子水冲洗两次;最后用  $\text{N}_2$  吹干。实验所用  $\text{HfO}_2$  陶瓷靶纯度为 99.95%,直径为 60mm,靶与衬底之间的距离为 60mm。当真空室真空度低于  $3\times 10^{-4}\text{Pa}$  时,充入高纯 Ar 和  $\text{O}_2$  (纯度为 99.9995%)共 70sccm,保持氧氩比为 0.2。溅射时工作气压为 0.5Pa,溅射功率为 100W,溅射时间为 60min。衬底温度分别控制为:室温(RT)、100、200、250、300、350 和 400。所制备样品在真空室内自然冷却至 60 以下时,取出进行测试,所有测试均在室温下进行。

用 XL30 S-FEG 场发射扫描电镜测量薄膜厚度。用日本理学 D/max-RB X 射线衍射仪测量薄膜微结构,并用谢乐公式  $D = \frac{k}{B \cos \theta}$  ( $k=0.9$ ,  $\theta=0.154\text{nm}$ ,  $B$  为衍射峰半高宽,  $\theta$  为衍射角)计算出 (111)取向的晶粒尺寸;用本原 CSEM4000s 原子力显微镜 (AFM) 观察  $\text{HfO}_2$  薄膜表面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 衬底温度对薄膜沉积速率的影响

沉积速率直接影响薄膜的生长特性。图 1 是  $\text{HfO}_2$  薄膜沉积速率随衬底温度的变化。从图中可以看出,随着衬底温度的增加,沉积速率呈下降趋势。衬底温度在室温到 200 之间时,随衬底温度升高,沉积速率减小较快,从室温的  $1.13\text{nm}/\text{min}$  减小到  $0.88\text{nm}/\text{min}$ ;衬底温度在 200 ~ 350 区间时,沉积速率对温度变化不敏感,仅变化了  $0.05\text{nm}/\text{min}$ ;当衬底温度高于 350 时,沉积速率从  $0.85\text{nm}/\text{min}$  降至  $0.62\text{nm}/\text{min}$ ,减小较快。Walton 和 Rhodin<sup>[7]</sup>提出,在较低衬底温度下,临界核可以是单个原子,这一原子通过无序过程与另一个原子形成原子对,从而变成稳定的原子团并自发生长,在这种情况下沉积薄膜时具有较高的成核率,有利于薄膜的生长,沉积速率较高。当衬底温度升高时,一对原子可以不再是稳定的原子团,从而成核率下降,并且薄膜本身的蒸发也加快,这两个因素都不利于薄膜的生长,使得薄膜的沉积速率降低。但是衬底温度的升高又有利于原子的扩散,从而促进了薄膜的生长。在本实验中,当衬底温度较低时,薄膜的成核率较高,蒸发量较低,因而薄膜生长较快;衬底温度在 200 ~ 350 区间时,成核率降低,薄膜自身蒸发加快,但原子的扩散过程也加快,这几种相互竞争的因素共同作用,使得沉积速率随衬底的温度变化改变不大。当衬底温度从 350 增加到 400 时,原子的扩散没有显著加快,但成核率下降,薄膜蒸发加快,导致薄膜沉积速率降低较快。

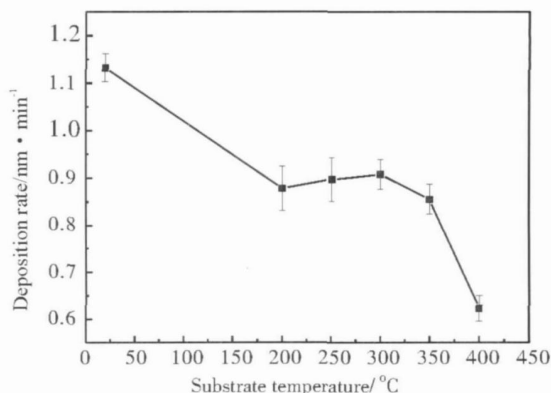


Fig 1 Deposition rates of  $\text{HfO}_2$  films at different substrate temperatures

图 1  $\text{HfO}_2$  薄膜沉积速率随衬底温度的变化

## 2.2 衬底温度对薄膜结构的影响

薄膜结构的稳定性直接影响到半导体器件的可靠性。图 2 为磁控溅射的  $\text{HfO}_2$  薄膜 XRD 图谱。从图中可以看出:随着衬底温度的升高,  $\text{HfO}_2$  薄膜的结构从非晶态向单斜多晶相转变。室温下制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜呈现非晶态,当衬底温度增至 100 时,薄膜出现明显的单斜晶向;随衬底温度增加 (111) 峰强度增加,当衬底温度达到 350 时, (011)、(002)、(220) 峰强度明显变弱, (111) 择优取向更加明显。田光磊<sup>[8]</sup>等使用电子束蒸发方法制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜在低于 450 时呈现非晶态,而使用离子束辅助和离子束溅射的薄膜在 300 以下时呈现非晶态。可见,不同制备方法制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜晶化温度差异较大。磁控溅射制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜晶化温度较低,可以认为是到达衬底的  $\text{HfO}_2$  分子的动能较大,当其达到衬底表面与衬底发生碰撞时,大部分的分子动能转化为热能,加热了衬底表面,使得虽然仪器显示的温度较低,但  $\text{HfO}_2$  分子却是在一个较高的实际温度下结晶。

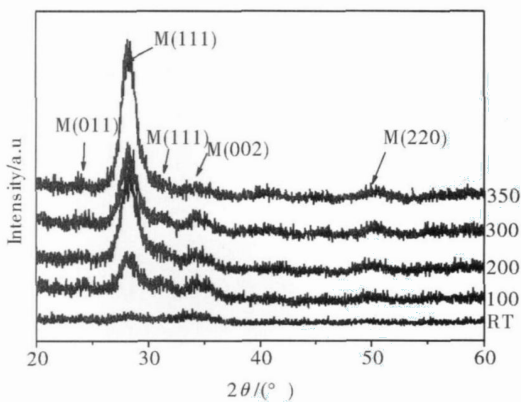


Fig 2 XRD patterns of  $\text{HfO}_2$  films deposited at different substrate temperatures

图 2 不同衬底温度下制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜 XRD 图谱

图 3 是使用谢乐公式计算的  $\text{HfO}_2$  薄膜 (111) 取向的晶粒尺寸随衬底温度的变化。从中可以看出:随着衬底温度的升高,薄膜 (111) 取向的晶粒尺寸呈增大趋势。衬底温度在 100 到 250 范围时,随衬底温度的升高, (111) 取向晶粒尺寸增大幅度较为平缓;衬底温度在 250 ~ 400 区间时,晶粒尺寸增大较快,这说明高的衬底温度更利于晶粒生长。

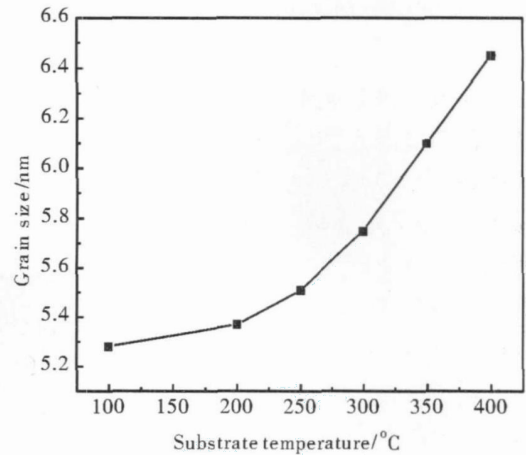


Fig 3 Crystal sizes of (111) monoclinic orientation at different substrate temperatures

图 3 (111) 取向的晶粒尺寸与衬底温度的关系

## 2.3 衬底温度对薄膜表面形貌的影响

对于光学薄膜来说,表面粗糙程度直接影响着薄膜对光的散射,从而影响其光学性能;对于介质薄膜材料来说,其均方根粗糙度每增加 0.1 nm,栅漏电流将增加 10 倍<sup>[9]</sup>。因此表面粗糙度是  $\text{HfO}_2$  薄膜材料的一个重要指标。如图 4 所示,随着衬底温度的增加,薄膜表面均方根粗糙度 RMS 呈减小趋势,从 3.4 nm 减少到 1.5 nm。高的衬底温度更有利于溅射到薄膜表面的  $\text{HfO}_2$  粒子在薄膜表面的横向迁移,使得薄膜表面粗糙度降低。

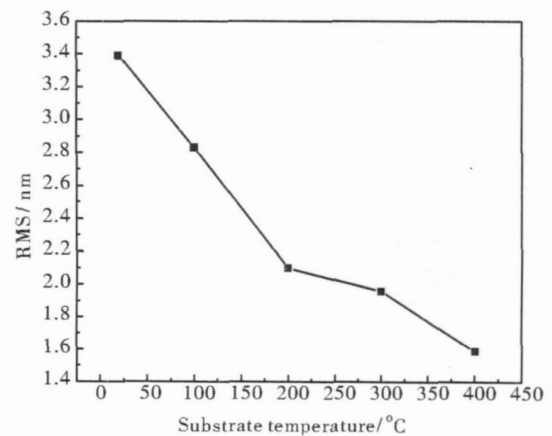


Fig 4 RMS of  $\text{HfO}_2$  film surface as a function of substrate temperature

图 4 不同衬底温度下  $\text{HfO}_2$  薄膜表面的均方根粗糙度

图 5 是衬底温度为室温、200、400 的  $\text{HfO}_2$  薄膜表面 AFM 三维立体图(扫描面积为  $2\mu\text{m} \times$

2 $\mu\text{m}$ )。从图中可以看出,室温下溅射的  $\text{HfO}_2$  薄膜表面相邻岛之间的起伏明显,岛的尺寸较大,薄膜表面比较粗糙。随着衬底温度升高到 200 $^\circ\text{C}$ ,表面大尺寸岛的密度降低,形貌起伏减小,薄膜表面变得相对平整、光滑。衬底温度增加到 400 $^\circ\text{C}$  时,表面岛尺寸减小,表面平整光滑。 $\text{HfO}_2$  薄膜的表面形貌随着衬底温度的变化而变化的原因可能是,在衬底温度较低时,沉积在衬底表面的粒子没有足够的能量发生横向迁移,从而主要以在衬底表面垂直方向的堆积为主;随着衬底温度的升高,到达衬底表面的粒子获得的能量逐渐增大,发生横向迁移的动力增大,填补了相邻岛之间的孔洞和微裂缝,从而使薄膜表面的起伏减小,变得逐渐平滑。

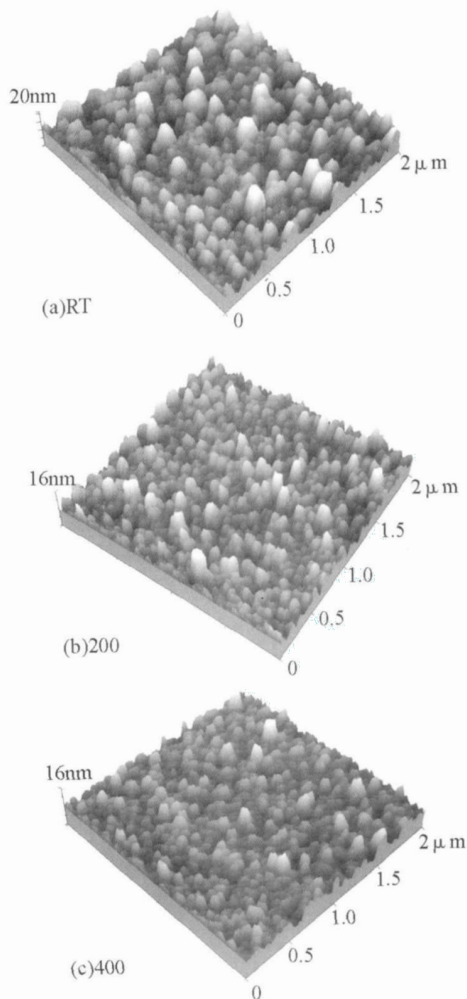


Fig 5 AFM images of  $\text{HfO}_2$  films grown at different temperatures

图 5 不同衬底温度下  $\text{HfO}_2$  薄膜的 AFM 形貌

### 3 结论

(1)随着衬底温度的增加, $\text{HfO}_2$  薄膜的沉积速率呈下降趋势。衬底温度在室温到 200 $^\circ\text{C}$  范围,沉积速率随衬底温度升高减小较快;200 $^\circ\text{C}$  ~ 350 $^\circ\text{C}$  范围,沉积速率对衬底温度变化不很敏感;当衬底温度高于 350 $^\circ\text{C}$  时,沉积速率又减小较快。

(2)室温制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜为非晶态,当衬底温度增至 100 $^\circ\text{C}$  时, $\text{HfO}_2$  薄膜出现明显的单斜晶相。当衬底温度增加至 350 $^\circ\text{C}$  时,(111)择优取向更加明显,并且(111)取向晶粒尺寸随着衬底温度的升高而不断增大。

(3)随着衬底温度增加,薄膜表面的粗糙度减小,薄膜变得平整。

### 参考文献:

- [1] Ho M, Gong H, *et al* Morphology and crystallization kinetics in  $\text{HfO}_2$  thin films grown by atomic layer deposition [J]. *J Appl Phys*, 2003, **93** (3): 1477 - 1481.
- [2] 邢玉梅,陶凯,等. 在  $\text{SiO}_2$  材料上制备高质量的氧化钪薄膜 [J]. *功能材料*, 2004 (06): 736 - 738
- [3] fang Q, liaw I, *et al* Post deposition UV - induced  $\text{O}_2$  annealing of  $\text{HfO}_2$  thin films [J]. *Microelectronics Reliability*, 2005, (45): 957 - 960
- [4] 高卫东,张伟丽,等.  $\text{HfO}_2$  薄膜的结构对抗激光损伤阈值的影响 [J]. *光子学报*, 2005, (02): 176 - 179.
- [5] Pereira L, Barquinha P, *et al* Influence of the oxygen/argon ratio on the properties of sputtered hafnium oxide [J]. *Mater Sci Eng B*, 2005, **118**: 210 - 213
- [6] Pereira L, Marques A, *et al* Performances of hafnium oxide produced by radio frequency sputtering for gate dielectric application [J]. *Mater Sci Eng B*, 2004, **109**: 89 - 93.
- [7] 郑伟涛,等. 薄膜材料与薄膜技术 [M]. 化学工业出版社, 2004.
- [8] 田光磊,申雁鸣,等. 制备工艺条件对薄膜微结构的影响 [J]. *中国激光*, 2006, (05): 673 - 678
- [9] Muller D, Sorsch T, *et al* The electronic structure at the atomic scale of ultra thin gate oxides [J]. *Nature*, 1999, **399**: 758.