

溅射功率对 HfO_2 薄膜结构及电学性能的影响

穆继亮^{a,b}, 何剑^{a,b}, 张鹏^a, 马宗敏^{a,b}, 丑修建^{a,b}, 熊继军^{a,b}

(中北大学 a. 仪器与电子学院, b. 中北大学国防科技重点实验室, 太原 030051)

摘要: 采用射频磁控溅射法分别在不同溅射功率下制备了 HfO_2 薄膜, 基于该组薄膜实现了金属-绝缘体-金属 (MIM) 电容器原型器件。采用 Raman、原子力显微镜 (AFM)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线光电子能谱学 (XPS) 和电学测试仪等分析手段, 研究了溅射功率对薄膜微结构和电学特性的影响。测试结果表明, 随着溅射功率的增加, HfO_2 薄膜由无定形态向单斜晶相转化、颗粒尺寸逐渐增大、Hf—O 键结合度增强, 由于提高溅射功率导致了薄膜晶化、团簇和 Hf—O 结合能减小, 使 MIM 电容器击穿电压降低, 漏电流呈现先降后增。结果表明溅射功率为 150 W 时, HfO_2 薄膜获得较好的电学性能。

关键词: 射频磁控溅射; HfO_2 薄膜; 溅射功率; 微结构; 电学性能

中图分类号: TN304.055; O484.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-353X(2016)02-0124-05

Effect of Sputtering Power on Structural and Electrical Properties of the HfO_2 Thin Film

Mu Jiliang^{a,b}, He Jian^{a,b}, Zhang Peng^a, Ma Zongmin^{a,b}, Chou Xiujian^{a,b}, Xiong Jijun^{a,b}

(a. School of Instrument and Electronics; b. Science and Technology on Electronic Test and Measurement Laboratory, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: HfO_2 thin films were prepared by RF magnetron sputtering under various powers, and then metal-insulator-metal (MIM) capacitors with different films were obtained. The impact of sputtering power on the structural and electrical properties of the thin films were investigated using Raman, atomic force microscope (AFM), scan electronic microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the electrical measuring instruments, respectively. The test results show that as the sputtering power increases, the HfO_2 films are transformed from amorphous state to monoclinic crystal phase with larger grain size and stronger Hf—O. As the sputtering power increased, the crystallization of film, cluster and lower Hf—O binding energy decreased, resulting that the breakdown voltage of MIM capacitors decreased and the leakage current descended firstly, then ascended. The results indicate that the relatively better electrical properties of the HfO_2 thin films can be achieved at 150 W sputtering power.

Key words: RF magnetron sputtering; HfO_2 thin film; sputtering power; micro-structure; electrical property

EEACC: 2550

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61471326); 国家高新技术研究发展计划 (863 计划) 资助项目 (2015AA042601)

通信作者: 熊继军, E-mail: xiongjijun@tsinghua.org.cn

0 引言

金属-绝缘体-金属 (metal-insulator-metal, MIM) 结构电容器是一种典型的无源器件, 具有高

电导和低寄生电容等特点, 应用于射频和混合集成电路时, 起到滤波、解耦和振荡发生等作用^[1-3], 在无线通信、微能源及物联网领域有着广阔的应用前景。同时, MIM 电容器亦具有电荷存放效率高的优点, 可作为功率电子器件起到瞬间触发作用^[4], 应用于极端温度或冲击过载等恶劣环境时, 其全固态结构具有显著优势, 但对电容器功率密度、耐压强度和漏电流等技术参数提出了更高要求。MIM 电容器可通过增大面积、降低介质厚度和提高介质介电常数获得性能提升, 其中, 介质材料选择尤为重要。

HfO_2 因具有高的介电常数 (15~25)、相对宽的带隙 (大于 5 eV)、良好的热力学稳定性及微电子机械系统 (micro-electromechanical system, MEMS) 工艺兼容性^[5-6], 成为了 MIM 电容器高 k 介质材料领域的研究热点, 但高性能薄膜制备是其迈向器件级应用的难点。 HfO_2 介质薄膜制备技术中, 磁控溅射以沉积温度低、成膜速度快、薄膜致密性好以及制造成本低等优点被广泛应用。目前, 基于射频电路小面积 (小于 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) 或低工作电压 (3.3 V) 应用背景, 多数研究集中于对磁控溅射中反应气氛^[7-8] 和退火温度^[9] 等工艺参数对 HfO_2 薄膜的影响。

本文针对大面积和高工作电压 MIM 电容器功率器件设计与实现, 开展磁控溅射功率对 HfO_2 介质薄膜微结构、形貌和成分影响机制研究, 并通过 $I-V$ 和 $C-V$ 特性测试进一步分析了对 MIM 电容器性能影响。

1 实验

采用 Qprep 沉积系统在衬底温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下制备 HfO_2 薄膜。选用 HfO_2 陶瓷靶材尺寸为: 直径为 76.2 mm, 靶材厚度为 3 mm (纯度为 99.9%); 首先以 3 英寸 (1 英寸 = 2.54 cm) p 型 (100) Si 晶圆为衬底, 经标准半导体清洗工艺清洗后, 用高纯氮气吹干并立即装于反应腔基架上; 密封真空腔, 沉积前通过分子泵将腔体抽至本底真空 7.2×10^{-6} mbar (1 mbar = 100 Pa); 沉积前, 通入 Ar 和 O_2 气体体积流量为 $70 \text{ cm}^3/\text{min}$, 真空腔工作气压为 7.3×10^{-3} mbar, 以 200 W 功率起辉, 并对 HfO_2 靶材进行 10 min 预溅射, 以去除靶材表面污染; 衬底基架从零位下降 30 mm, 保持转速 20 r/

min; 分别以溅射功率为 100, 150, 180 和 200 W 进行薄膜沉积。然后, 采用 p 型 (100) Si/SiO₂/Ni/Pt 作为衬底, Pt 层同时作为 MIM 电容器下电极, SiO₂, Ni 和 Pt 层的厚度分别为 100, 150 和 150 nm; 所述 4 个不同功率沉积 HfO_2 为高 k 介质层, Al 为上电极层, 经光刻和刻蚀工艺形成 MIM 电容器原型器件。

采用激光喇曼光谱仪、本原 CSPM5500 型原子力显微镜和日立 S-5500 扫描电镜测试 HfO_2 薄膜微结构; 采用岛津光电子能谱仪测试 HfO_2 薄膜成分; 采用 HP4284A 精密 LCR 测试仪测量 MIM 电容器的电容-电压 ($C-V$) 曲线, 电流-电压 ($I-V$) 特性用 Aglient 6517B 电流计测量。

2 结果与讨论

图 1 为 HfO_2 薄膜在不同功率下的喇曼图谱。图中 520 cm^{-1} 附近的尖峰为 Si 衬底的喇曼特征峰; 溅射功率为 100 W 时, 图形中未见任何 HfO_2 的特征峰, 表明该功率下所沉积的薄膜为无定形态, 随着溅射功率从 150 W 增加到 200 W, 在 $301, 618, 821 \text{ cm}^{-1}$ 等位置附近逐渐出现单斜晶相的 HfO_2 特征峰, 说明沉积薄膜由无定形态向单斜晶相转化, 如图 1 所示。同时, 随着功率增加, 晶体峰值强度逐渐增强, 薄膜晶化程度提高, 但峰值相对较弱, 此时薄膜为无定形态和单斜晶相共存体。

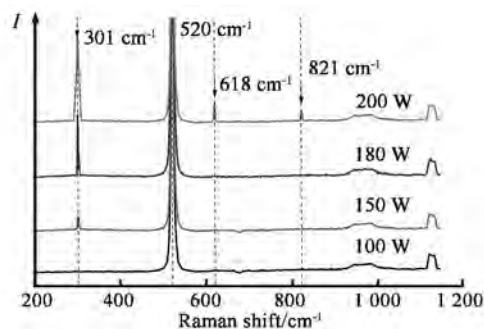


图 1 不同溅射功率 HfO_2 薄膜的喇曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of HfO_2 film deposited by different sputtering powers

由于 HfO_2 单斜晶相为低温稳定相, HfO_2 薄膜沉积粒子随溅射功率增大而产生具有较大动能的沉积原子束流, 薄膜表面受高能粒子轰击增强而增大热效应, 薄膜基底温度升高, 受溅射粒子活性增强, 从而导致薄膜晶化度提高。另外, 根据吉布斯自由能理论, 晶体中原子处于平衡态, 晶体内能

(动能和势能) 小于无定形态内能^[10], 当溅射功率增大时, 高能粒子可携带足够能量迁移至合适的“成核”位置, HfO₂由无定形态优先向最近能量的单斜晶相转变。如上分析, 增大薄膜溅射功率将会导致薄膜晶化。

图 2 为不同溅射功率下 HfO₂ 薄膜 AFM 图, 样品的扫描范围为 1 500 nm × 1 500 nm。由图 2 (a) ~ (d) 所示, 随着溅射功率增加, 薄膜颗粒逐渐增大, 由 AFM 分析得到溅射功率为 100, 150, 180 和 200 W 4 个工艺条件下薄膜颗粒平均粒径分别为 10.3, 14.7, 18.6 和 22.3 nm。原因是被溅射粒子在高动能作用下在薄膜表面发生迁移, 薄膜产生有序团簇和晶化, 导致颗粒增大。

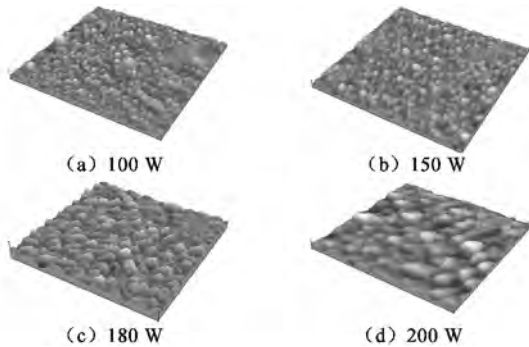


图 2 不同溅射功率 HfO₂ 薄膜 AFM 图

Fig. 2 AFM images of the HfO₂ film deposited by different sputtering powers

如图 2 (a) ~ (c) 所示, 当溅射功率从 100 W 升至 180 W, 薄膜致密性逐渐增强, 而当功率上升至 200 W 时, 如图 2 (d) 所示, 薄膜表面清晰可见部分凹陷, 薄膜致密性随着功率增大呈现先增后减的趋势。据薄膜生长理论, 薄膜沉积过程伴随着晶核形成和晶粒长大两种竞争机制, 当溅射功率较低时, 由靶材溅射出的沉积粒子较少且以较低的动能附着于基底, 所形成的薄膜相对稀松; 随着溅射功率增大, 大量粒子以高动能在基底上进行长距离扩散, 薄膜致密性增强; 而当溅射功率足够高时, 一方面, 溅射出的 HfO₂ 高能粒子和 Ar⁺ 对已沉积薄膜表面产生“刻蚀”效应; 另一方面, 颗粒增大导致颗粒间接触面相对减小, 使颗粒产生更多裸露表面, 从而产生薄膜致密性下降。因此, 选择 150 ~ 180 W 的溅射功率有利于均匀、致密薄膜沉积。

图 3 为不同沉积功率下 HfO₂ 薄膜 SEM 图。由图 3 (a) ~ (c) 所示, 薄膜随着溅射功率增大致密性提高, 而图 3 (d) 可观察到有典型棒状 HfO₂

单斜晶结构, 表明增大薄膜溅射功率易导致薄膜晶化, 与图 2 原子力显微镜观察结果一致。

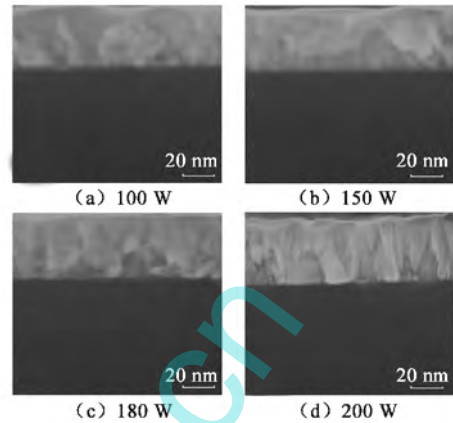


图 3 不同溅射功率 HfO₂ 薄膜 SEM 图

Fig. 3 SEM pictures of HfO₂ film deposited by different sputtering powers

图 4 所示为典型的 Hf4f 能级谱图, 不同溅射功率所对应的结合能 (E_B) 分布于 16 ~ 19 eV, 其中 17 和 18.5 eV 附近所示曲线顶峰分别对应于低结合能的 Hf4f_{7/2} 态和高结合能的 Hf4f_{5/2} 态, 表明薄膜中存在 Hf—O 键结构。由图 4 提取自低向高沉积功率下 Hf4f_{7/2} 态的结合能峰值为 17.2, 17.0, 16.8 和 16.2 eV, Hf4f_{5/2} 态的结合能峰值为 18.8, 18.5, 18.2 和 18.1 eV。由上可知, 随着溅射功率增加, HfO₂ 薄膜的结合能逐渐减小。由于金属氧化物结合能在完全氧化状态下低于存在氧空位缺陷的情况^[11-14], 因此, 增加溅射功率可提高 Hf—O 键结合度, 使 HfO₂ 薄膜更接近化学计量比。

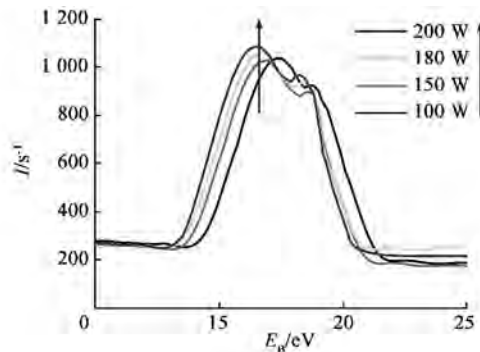


图 4 不同溅射功率 HfO₂ 薄膜 Hf4f XPS 能级谱

Fig. 4 Hf4f XPS energy level spectra of HfO₂ film deposited by different sputtering powers

图 5 为不同沉积功率下 HfO₂ 薄膜的 O1s XPS 能级谱图。如图所示, 对应于 100 ~ 200 W 的沉积功率, O1s 的结合能依次为 531.1, 530.9, 530.7 和 530.6 eV, 由此可知, 随着功率增大, O1s 结合

能减小。这是由于 O 原子结合能大于氧化物结合能, 增大薄膜沉积功率, 促使更多 O 原子与 Hf 原子结合生成 Hf—O 键, 表明 Hf 氧化率提高, 与前述 Hf4f 能级谱图分析一致。

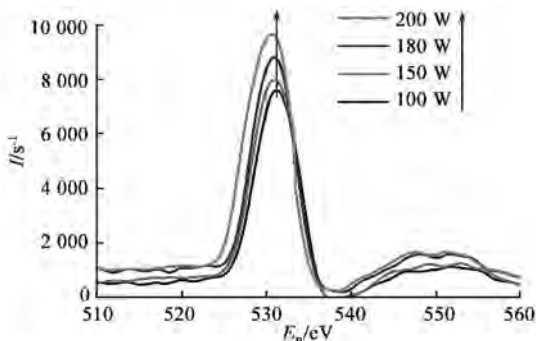


图5 不同溅射功率 HfO₂ 薄膜 O1s XPS 能级谱
Fig. 5 O1s XPS energy level spectra of HfO₂ film deposited by different sputtering powers

图6所示为基于以上工艺过程制备的MIM电容器原型器件。对不同溅射功率(P_s)下所制备的HfO₂介质MIM电容器进行电学特性测试, 比较分析功率对HfO₂薄膜介质特性的影响。图7和图8分别表示MIM电容器C-V和J-V测量结果, 提取MIM电容器特征值如表1所示。表1中V_b为击穿电压; J_d为漏电流密度; ΔC为平均电容; k为介电常数。



图6 MIM 电容器原型器件
Fig. 6 Prototype device of MIM capacitor

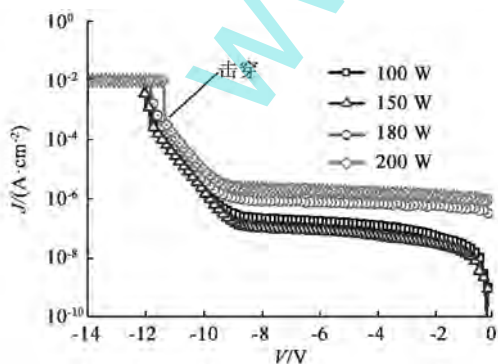


图7 不同溅射功率 HfO₂ 介质 MIM 电容器 J-V 特性曲线
Fig. 7 Curves of the leakage current density on the applied voltage of MIM capacitors with HfO₂ dielectric deposited by different sputtering powers

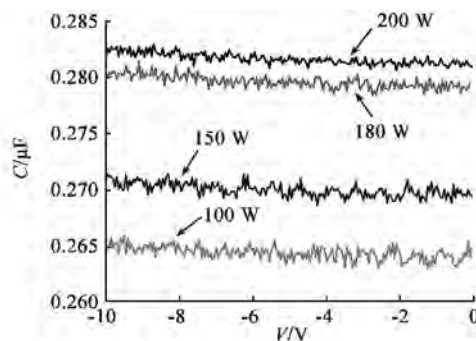


图8 不同溅射功率 HfO₂ 介质 MIM 电容器 C-V 特性曲线
Fig. 8 Curves of the capacitance on the applied voltage of MIM capacitors with HfO₂ dielectric deposited by different sputtering powers

表1 不同溅射功率 HfO₂ 介质 MIM 电容器电学特性
Tab. 1 Electrical properties of MIM capacitors with HfO₂ dielectric deposited by different sputtering powers

P _s /W	V _b /V	J _d @9 V/ (μA·cm ⁻²)	ΔC/μF	k/(F·m ⁻¹)
100	12.10	1.48 × 10 ⁻⁷	0.264	14.9
150	12.05	6.76 × 10 ⁻⁸	0.269	15.2
180	11.90	7.72 × 10 ⁻⁷	0.278	15.7
200	11.40	1.73 × 10 ⁻⁶	0.281	15.9

由图7和表1分析可知, 薄膜溅射功率增大, 电容器平均电容值缓慢升高。由于增大溅射功率促进了介质薄膜由无定形态向单斜晶相转化并伴随着晶粒变大, 导致了 HfO₂ 薄膜介电常数增大, 从而提高了电容器容值, 文献 [15] 也得到了类似的结论。

由图8和表1可见, 随着溅射功率增大, 漏电流密度先降后增, 漏电流密度变化近两个数量级, 这是由于从100 W增至150 W时薄膜致密度增加, 且晶化不明显, 随着功率继续增大至200 W, 介质薄膜晶粒增大, 薄膜表面粗糙度增加, 相邻晶粒间的界面处形成较大谷底, 该形貌极易产生电场集成, 从而导致大量自由电子在强电场加速下形成定向运动, 因此漏电流增大。同时, 大漏电流导致电容器发生预击穿, 低击穿电压使电容器性能退化。

3 结论

本文采用射频磁控溅射方法制备了应用于大面积MIM电容器的HfO₂介质薄膜。随着溅射功率的增加, HfO₂薄膜由无定形态向单斜晶相转化, 100 W时薄膜为无定形态, 150~200 W范围, 薄

膜为无定形态和单斜晶相混合物; 薄膜颗粒随着溅射功率增加而增大, 致密性以 150 W 为拐点, 呈现先增后降趋势; 随着溅射功率的增加, Hf4f 和 O1s 的结合能逐渐减小, 表明薄膜 Hf—O 结合度增强, HfO₂ 薄膜氧化度提高; 对大面积 MIM 电容器进行 *C-V* 和 *J-V* 测试表明, 增加溅射功率提高了薄膜介电常数, 但同时增大了电容器薄膜漏电流密度, 降低了其击穿电压, 导致电容器性能退化, 综合考虑, 溅射功率为 150 W 时, 薄膜电学性能较好。

参考文献:

[1] MAHATA C, BERA M K, HOTA M K, et al. High performance TaYO_x-based MIM capacitors [J]. *Micro-electronic Engineering*, 2009, 86 (11): 2180–2186.

[2] MONDAL S, SHIH S J, CHEN F H, et al. Structural and electrical characteristics of Lu₂O₃ dielectric embedded MIM capacitors for analog IC applications [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2012, 59 (6): 1750–1756.

[3] KLOOTWIJK J H, JINESH K B, DEKKERS W, et al. Ultrahigh capacitance density for multiple ALD-grown MIM capacitor stacks in 3-D silicon [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2008, 29 (7): 740–742.

[4] BANERJEE P, PEREZ I, HENN-LECORDIER L, et al. Nanotubular metal-insulator-metal capacitor arrays for energy storage [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4 (5): 292–296.

[5] HUANG Y J, HUANG Y, DING S J, et al. Electrical characterization of metal-insulator-metal capacitors with atomic-layer-deposited HfO₂ dielectrics for radio frequency integrated circuit application [J]. *Chinese Physics Letters*, 2007, 24 (10): 2942–2944.

[6] HANG H, ZHU C, LU Y F, et al. A high performance MIM capacitor using HfO₂ dielectrics [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2002, 23 (9): 514–516.

[7] 杨宇桐, 唐武. 氧气通量对反应溅射法制备 HfO₂ 薄膜生长过程的影响 [J]. *凝聚态物理学进展*, 2013, 2: 12–16.

YANG Y T, TANG W. Effect of O₂ flux on the growth process of HfO₂ thin films deposited by reactive sputtering [J]. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2013, 2: 12–16 (in Chinese).

[8] 何智兵, 吴卫东, 许华, 等. 不同氧氢比例对氧化钪 (HfO₂) 薄膜的结构及性能的影响 [J]. *真空科学与*

技术学报, 2006, 26 (2): 159–162.

HE Z B, WU W D, XU H, et al. Influence of O₂/Ar ratio on microstructures and properties of hafnium dioxide films [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2006, 26 (2): 159–162 (in Chinese).

[9] 赵海廷, 马紫微, 李健, 等. 衬底温度对 HfO₂ 薄膜结构和光学性能的影响 [J]. *强激光与粒子束*, 2010, 22 (1): 71–74.

ZHAO H T, MA Z W, LI J, et al. Influence of substrate temperature on structural and optical properties of HfO₂ thin film [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, 22 (1): 71–74 (in Chinese).

[10] 徐瑞. *材料热力学与动力学* [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2003.

[11] HE G, LIU M, ZHU L Q, et al. Effect of postdeposition annealing on the thermal stability and structural characteristics of sputtered HfO₂ films on Si (100) [J]. *Surface Science*, 2005, 576 (1–3): 67–75.

[12] WANG S Q, MAYER J W. Reactions of Zr thin films with SiO₂ substrates [J]. *Journal of Applied Physics*, 1988, 64 (9): 4711–4716.

[13] LIU Z T, TANG T T, YANG F. Influence of radio frequency power on structural and electrical properties of sputtered hafnium dioxide thin films [J]. *Chinese Physics Letters*, 2010, 27 (2): 277–280.

[14] ZHAN N, POON M C, KOK C W, et al. XPS study of the thermal instability of HfO₂ prepared by Hf sputtering in oxygen with RTA [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 150 (10): F200–F202.

[15] JEONG S W, LEE H J, KIM K S, et al. Effects of annealing temperature on the characteristics of ALD-deposited HfO₂ in MIM capacitors [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515 (2): 526–530.

(收稿日期: 2015–10–27)

作者简介:

穆继亮 (1978—), 男, 山西孝义人, 博士研究生, 主要研究方向为微纳器件与系统、微机械系统设计与集成;



熊继军 (1971—), 男, 湖北黄冈人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为微米纳米技术、光 MEMS & NEMS、仪器科学与技术。