

快速退火对 Ni-Al-O 栅介质结构和介电性能的影响

李 曼¹, 刘保亭¹, 王玉强², 王宽冒¹

(河北大学 1. 物理科学与技术学院; 2. 电子信息工程学院, 保定 071002)

摘 要: 采用反应脉冲激光沉积方法(PLD)分别在 n-Si(100)和 Pt/Ti/SiO₂/Si(111)衬底上生长了 Ni-Al-O 栅介质薄膜, 将样品在不同温度下进行快速退火处理. 通过 XRD 和 AFM 对其结构和表面形貌进行了表征, 利用 LCR 表和 Keithley 表对其介电性能和漏电流进行了研究. 结果表明, 样品经过 750℃退火后仍然保持非晶状态, 且样品的表面平整, 均方根粗糙度小于 0.5 nm. 在 1 MHz 测试频率下, 由 Pt/Ni-Al-O/Pt 电容器测得的介电常数为 9.9. MOS 电容器的电学测试显示, 700℃以上退火的样品有较高的电容值, 较低的漏电流密度. 研究表明, Ni-Al-O 薄膜是一种有潜力的新型高 k 栅介质材料.

关 键 词: 高 k 栅介质; Ni-Al-O 薄膜; 反应脉冲激光沉积

中图分类号: O484

文献标识码: A

Effect of Rapid Thermal Annealing on Structural and Electrical Characteristics of Ni-Al-O Gate Dielectrics

LI Man¹, LIU Bao-Ting¹, WANG Yu-Qiang², WANG Kuan-Mao¹

(1. College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China; 2. College of Electronic and Information Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: The high-k Ni-Al-O gate dielectric films were deposited on Si (100) and platinized Si (111) substrates by reactive pulsed-laser deposition (PLD) at 400℃, and then annealed in a rapid thermal annealing furnace at various temperatures ranging from 600℃ to 750℃. The structural and electrical properties of the Ni-Al-O films were investigated. It is found that Ni-Al-O thin film annealed up to 750℃ is amorphous and the root-mean-square roughness of the film is less than 0.5 nm. The dielectric constant of the film measured at the frequency of 1 MHz is determined to be 9.9 with Pt/Ni-Al-O/Pt structure. The capacitance and leakage current density of the film annealed above 700℃ are 135 pF and 7.0×10^{-7} A/cm², respectively. The results indicate that the amorphous Ni-Al-O film is a promising candidate for high-k gate dielectric.

Key words: high-k gate dielectric; Ni-Al-O thin film; reactive pulsed laser deposition

随着金属-氧化物-半导体(MOS)场效应晶体管尺寸的不断减小, 传统栅介质 SiO₂ 由于严重的漏电问题而无法满足集成电路发展的要求^[1-3], 高 k 材料具有介电常数高的优点, 可以在保持栅电容密度不变的情况下, 获得较大的物理厚度, 从而避免超薄 SiO₂ 栅介质隧穿电流过大的问题. 寻找一种新的高 k 栅介质材料来取代 SiO₂ 已经成为人们广泛关注的

焦点.

在选择合适的材料取代 SiO₂ 的探索中, Al₂O₃ 具有优良的性能而备受关注. 它的禁带宽度大($E_g=8.8$ eV), 与 Si 接触时的导带偏移量为 2.8 eV, 价带偏移量为 4.9 eV, 在高温下与 Si 之间具有很好的热稳定性等优点, 但是由于 Al₂O₃ 的介电常数较小(仅为 8~10)大大限制了其应用^[4-6]. 将两种或多种二元氧化物

收稿日期: 2010-05-11; 收到修改稿日期: 2010-07-08

基金项目: 国家自然科学基金(60876055, 11074063); 河北省自然科学基金(E2008000620, E2009000207); 高等学校博士点基金(20091301110002); 河北省应用基础研究计划重点基础研究项目(10963525D)

National Nature Science Foundation of China (60876055, 11074063); Nature Science Foundation of Hebei Province (E2008000620, E2009000207); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20091301110002); The Key Basic Research Program of Hebei Province Applied Basic Research Plan (10963525D)

作者简介: 李 曼(1986-), 女, 硕士研究生. E-mail: liman302815@yahoo.com.cn

通讯联系人: 刘保亭, 教授. E-mail: baoting_liu@yahoo.com

复合成多组分的氧化物薄膜,可以避免单一氧化物的缺点,获得各方面性能优良的高 k 栅介质薄膜,成为当前高 k 材料研究的一种趋势. Auciello 等^[4]报道了将 TiO_2 混合到 Al_2O_3 中形成 $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y$, 不仅提高了薄膜的结晶温度和介电常数,而且减小了薄膜的漏电流密度. NiO 的介电常数约为 30, 但是其禁带宽度较小, 仅为 4 eV. Lin 等^[7]研究了 Li 和 Al 共掺对 NiO 介电性能的影响, 发现样品经过高温退火后呈现 NiO 和 NiAl_2O_4 共存的多晶结构, 在 1 MHz 的测试频率下, 样品的介电常数高达几百甚至上千. 虽然 NiO 和 Al_2O_3 的研究很多, 但是两者混合形成非晶薄膜性能的研究却鲜有报道. 本课题组采用非晶 Ni-Al 薄膜等金属间化合物作为 Cu 互连及 Si 基铁电电容器集成的抗氧化阻挡层或扩散阻挡层^[8-10], 在此基础上, 本工作尝试在沉积 Ni-Al 薄膜时充入适量的氧气, 制备 Ni-Al-O 薄膜. 本实验利用反应脉冲激光沉积 (PLD) 分别在 $\text{Si}(100)$ 衬底和 $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}(111)$ 衬底上生长了非晶 Ni-Al-O 薄膜, 重点研究了快速退火 (RTA) 对样品结构和电学性能的影响.

1 实验

采用反应 PLD 方法生长 Ni-Al-O 薄膜, 溅射靶材是纯度为 99.999% 的 Ni_3Al 合金靶, 由于高温快速退火过程中电介质和 Si 之间可能会发生反应生成一层低 k 界面层, 无法准确确定薄膜的介电常数, 所以选择 $n\text{-Si}(100)$ (电阻率为 $4\sim 7\ \Omega\cdot\text{cm}$) 和 $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}(111)$ 作为衬底, 沉积前 Si 基片经过以下清洗过程: 分别在丙酮和酒精中用超声波清洗 10 min, 然后在 10% HF 溶液中浸泡 10 min 以除去衬底表面的氧化物, 之后用去离子水冲洗, 最后在酒精中用超声波清洗 5 min 并用 N_2 吹干, 迅速放入沉积室内, 待真空抽至 $2.0\times 10^{-4}\ \text{Pa}$ 时, 在真空室充入 5 Pa 的 O_2 , 准备沉积. 实验采用 Lambda Physik LPX200 KrF 准分子激光器 (波长为 248 nm, 脉宽约为 20 ns), 沉积时激光脉冲能量为 200 mJ, 频率为 5 Hz, 靶材距衬底距离为 4.5 cm, 衬底温度保持 400°C , 沉积时间分别为 20 和 40 min. 为了保证薄膜的均匀性, 靶材和衬底同时反向旋转. 得到的样品在 O_2 气氛中分别在 600 、 650 、 700 和 750°C 快速退火 5 min. 最后生长 Pt 上电极构成 $\text{Pt/Ni-Al-O}(85\ \text{nm})/\text{Pt}$ 和 $\text{Pt/Ni-Al-O}(43\ \text{nm})/\text{Si}$ 电容器, 电极面积为 $9.62\times 10^{-4}\ \text{cm}^2$.

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 和原子力显微镜 (AFM) 对样品的结构和表面形貌进行表征, 采用 Agilent E4980A LCR 表测试样品的介电性能, 采用

Keithley 2600 测试样品的电流-电压 (I - V) 特性.

2 结果与讨论

2.1 Pt/Ni-Al-O/Pt 电容器的结构和介电性能

2.1.1 750°C 高温退火样品的结构性能

图 1(a)、(b) 分别为 750°C 高温退火 Ni-Al-O/Pt 和 $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ 基片的 XRD 图谱. 其中, 750°C 退火样品的 $\text{TiO}_2(101)$ 峰是由于 $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ 基片中的 Ti 被氧化所致. 从图谱可以发现, 在 20° 到 70° 的扫描范围内, 除了基片的衍射峰外, 没有出现薄膜的衍射峰, 表明 750°C 高温退火后样品仍保持非晶结构, 故所有样品均为非晶薄膜.

2.1.2 750°C 退火处理后 Pt/Ni-Al-O/Pt 电容器的介电性能

图 2 为 750°C 退火后 Pt/Ni-Al-O/Pt 电容器的介电常数和介电损耗随频率的变化曲线. 图 2 显示,

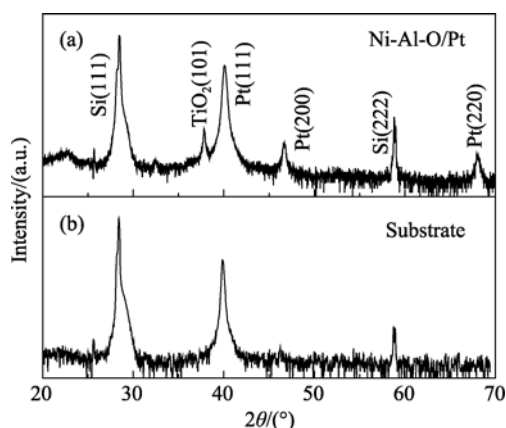


图 1 750°C 高温退火 Ni-Al-O 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Ni-Al-O thin film after RTA at 750°C

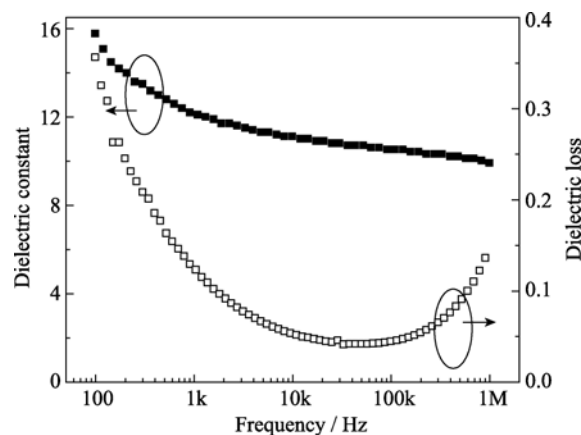


图 2 750°C 退火 Ni-Al-O 薄膜的介电常数和介电损耗随频率的变化关系

Fig. 2 Dielectric constant and loss of Ni-Al-O thin films after RTA at 750°C as a function of frequency

样品的介电常数和介电损耗对频率有明显的依赖关系,当频率从100 Hz增大到1 MHz时,样品的介电常数从15.75下降到了9.9,其他研究者也发现了相同的依赖关系^[11].这可能是由于空间电荷极化引起的.在Ni-Al-O薄膜沉积或退火过程中,Ni-Al-O薄膜和底电极的界面处由于氧气钝化会出现电荷的积累,比如氧空位或其它缺陷.当在电容器两端加电场时,载流子在电场的作用下运动,结果可能在电极-电介质的界面处形成势垒.这些表面态会随着频率改变而改变,由此引起的介电常数也会随着频率变化,当频率增大时,空间电荷极化的贡献减小,从而使介电常数减小.

从图2也可以发现,介电损耗随频率的增大先减小后增大,在30 kHz时达到最小值0.041,当频率增大到1 MHz时,介电损耗增大到0.146.引起介电损耗变化的原因有:(1)电极本身有限的电阻;(2)在Ni-Al-O薄膜和电极之间存在势垒;(3)存在漏电晶界^[12].对于非晶薄膜来说,电极本身的电阻和薄膜与电极之间的势垒是引起介电损耗随频率变化的原因.介电损耗随频率的变化趋势可以通过并联RC等效电路模型来解释:在低频时,介电损耗主要由并联电阻主导,并联电阻引起介电损耗随着频率的增大而减小;在高频时,电容部分发生变化,介电损耗的增加与较小串联电阻的出现有关.介电常数和介电损耗对频率的依赖关系在其它的薄膜中也发现了相似的现象,比如AlN^[11]、SrTiO₃^[12]和SnO₂^[13].

2.2 MOS电容器的形貌、介电和漏电性能

2.2.1 高温退火样品的表面形貌

图3为750℃高温退火后Ni-Al-O/Si堆栈的表面形貌图,从图中可以看出,Ni-Al-O薄膜的表面光滑、平整,且均方根粗糙度(RMS)小于0.5 nm,对于其它退火温度的样品,表面形貌类似.

2.2.2 不同退火温度样品的高频C-V曲线

不同温度退火处理后Pt/Ni-Al-O/Si电容器的高频C-V曲线如图4所示,从图中可以发现,所有样品具有典型的MOS结构行为,其C-V曲线包括积累区、耗尽区和反型层三部分.650℃到750℃退火的样品,根据平行平板电容器公式计算可得,介电常数大约为7.2,这个值要比通过Pt/Ni-Al-O/Pt电容器得到的值小,可能是由于界面层对电容器的影响造成的.600℃退火样品的C-V曲线在积累区急剧下降,Hensen^[14]和Wang^[15]等也观察到相同的现象,他们归因于漏电流和串联电阻的影响.实际上,MOS结构的电容不仅依赖于漏电流和串联电阻,而且与

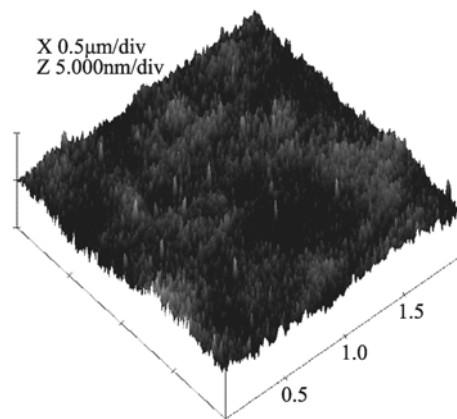


图3 750℃快速退火后样品的AFM图像

Fig. 3 AFM image of the sample after RTA at 750℃

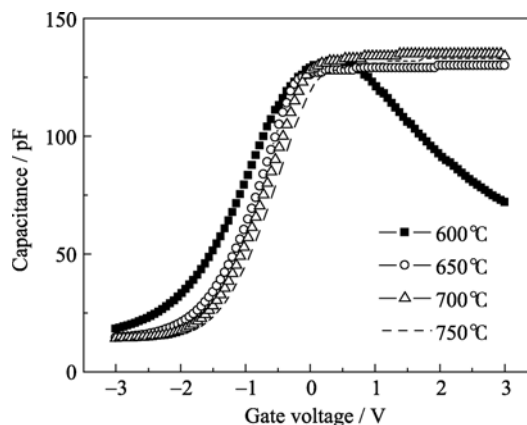


图4 不同温度快速退火处理样品的高频C-V曲线

Fig. 4 C-V curves of the samples after RTA at various temperatures

测试电压、频率、氧化物材料、厚度、界面态密度等有关.样品的退火温度可能直接影响材料的微观结构和物理性能.对于600℃和650℃的样品,在正电压下的漏电流虽然没有明显的区别,但是,应用电导和电容所获得的串联电阻,在较高电压下(>1V),实验发现,600℃退火样品具有最大的串联电阻,从而导致样品电容变化.从图4中还可以发现,随着退火温度的升高,平带电压逐渐减小,表明电介质内正的固定电荷减少,这些固定电荷可能是由于电介质内存在的氧空位引起的.随着退火温度的降低,C-V曲线反型层部分的斜率减小,表明界面态密度增大.并且随着退火温度的升高,滞后现象越来越明显(数据没有给出).另外,Ni-Al的抗氧化性能研究表明^[16],具有阻变性质的NiO和Al₂O₃也可能对输运性质有所贡献.这些都有待于进一步研究.

2.2.3 不同退火温度样品的I-V特性

MOS电容器的漏电流特性是表征其电学性能的一个重要指标,漏电流过大会导致强烈的热效应,不利于器件的应用.图5为3 V偏压下不同温度退

火后样品的 I - V 曲线, 从图中可以发现, 随着退火温度的升高, 样品的漏电流密度逐渐减小, 在 1 V 偏压下, 600 °C 快速退火的样品其漏电流密度约为 8.5×10^{-6} A/cm², 当退火温度为 750 °C 时, 样品的漏电流密度减小了一个数量级(约为 3.7×10^{-7} A/cm²), 漏电流密度的减小可能是由于随着退火温度的升高, 样品内的陷阱电荷钝化和氧空位减少造成的. 另外, 通过高频 C - V 曲线测试也可以发现高温退火的样品陷阱电荷和氧化物电荷有一定的减少, 可以起到改善漏电流的作用, 与 C - V 曲线测试结果一致.

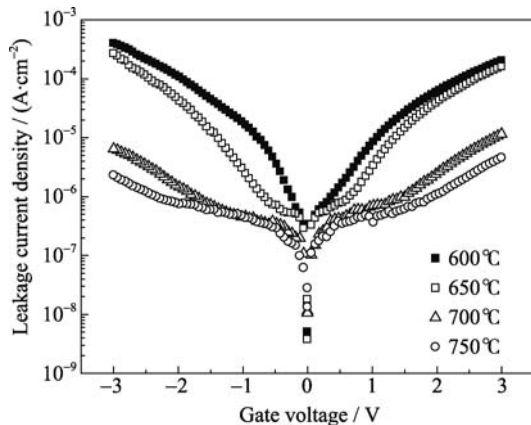


图 5 不同温度快速退火处理样品的 I - V 曲线

Fig. 5 I - V curves of the samples after RTA at the various temperatures

3 结论

采用反应 PLD 方法分别在 Si 和 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了高质量的 Ni-Al-O 栅介质薄膜, 样品经过 750 °C 高温快速退火后仍能保持非晶状态, 薄膜表面平整, 均方根粗糙度小于 0.5 nm. Pt/Ni-Al-O/Pt 电容器测试发现, 在 1 MHz 时, 样品的介电常数为 9.9. 在 Si 基片上生长、700 °C 以上退火的样品有较高的电容值和较低的漏电流密度. 上述研究结果显示非晶 Ni-Al-O 薄膜是较好的高 k 栅介质候选材料.

参考文献:

[1] Wilk G D, Wallace R M, Anthony J M. High- k gate dielectrics: current status and materials properties considerations. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(10): 5243–5275.

[2] 程学瑞, 戚泽明, 张国斌, 等(Cheng Xue-Rui, *et al*). HfO₂ 栅介质薄膜的结构和介电性质研究. *无机材料学报*(*Journal of Inorganic Materials*), 2010, **25**(5): 468–472.

[3] 方泽波, 谭永胜, 朱燕艳, 等(Fang Ze-Bo, *et al*). 非晶 Er₂O₃ 高 k 栅介质薄膜的制备及结构特性研究. *无机材料学报*(*Journal of Inorganic Materials*), 2008, **23**(2): 357–360.

[4] Auciello O, Fan W, Kabius B, *et al*. Hybrid titanium–aluminum oxide layer as alternative high- k gate dielectric for the next generation of complementary metal–oxide–semiconductor devices. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(4): 042904–1–3.

[5] Tellez S C, Mendoza J G, Frutis M A, *et al*. Electrical, optical, and structural characteristics of Al₂O₃ thin films prepared by pulsed ultrasonic sprayed pyrolysis. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(3): 034105–1–7.

[6] Chuang K C, Hwu J G. Improvement in electrical characteristics of high- k Al₂O₃ gate dielectric by field-assisted nitric oxidation. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(23): 232903–1–3.

[7] Lin Y H, Wang J F, Jiang L, *et al*. High permittivity Li and Al doped NiO ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(23): 5664–5666.

[8] Liu B T, Cheng C S, Li F, *et al*. Ni-Al diffusion barrier layer for integrating ferroelectric capacitors on Si. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(25): 252903–1–3.

[9] Liu B T, Yan X B, Zhang X, *et al*. Barrier performance of ultrathin Ni–Ti film for integrating ferroelectric capacitors on Si. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(14): 142908–1–3.

[10] Liu B T, Yan X B, Guo Y N, *et al*. Influence of crystallinity on the oxidation resistance of Ni–Al film used as diffusion barrier layer. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**(9): 065419–1–7.

[11] Song X F, Fu R L, He H. Frequency effects on the dielectric properties of AlN film deposited by radio frequency reactive magnetron sputtering. *Microelectron. Eng.*, 2009, **86**(11): 2217–2221.

[12] Thomas R, Dube D C, Kamalasanan M N, *et al*. Structural, electrical, and low-temperature dielectric properties of Sol-Gel derived SrTiO₃ thin films. *J. Appl. Phys.*, 1999, **82**(9): 4484–4488.

[13] Selçuk A B. On the dielectric characteristics of Au/SnO₂/n-Si capacitors. *Physica B*, 2007, **396**(1/2): 181–186.

[14] Henson W K, Ahmed K Z, Vogel E M, *et al*. Estimating oxide thickness of tunnel oxides down to 1.4 nm using conventional capacitance–voltage measurements on MOS capacitors. *IEEE Electron. Device Lett.*, 1999, **20**(4): 179–181.

[15] Wang S J, Ong C K. Rapid thermal annealing effect on crystalline yttria-stabilized zirconia gate dielectrics. *Semicond. Sci. Technol.*, 2003, **18**(2): 154–157.

[16] Guo Y N, Liu B T, Zhao J W, *et al*. Barrier performance of various thick polycrystalline Ni-Al films for integrating PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ capacitors on Si. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**(6): G127–G129.