

以不同前驱体制备的 TiAlC 薄膜的性能对比

杨永亮, 李娜*, 张泓筠

凯里学院物理与电子工程学院, 贵州 凯里 556011

摘要 采用原子层沉积技术,以 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 为铝的前驱体,分别以 TiCl_4 和四(二甲基氨基)钛(TDMAT)为钛的前驱体制备了两种 TiAlC 薄膜,并对比分析了它们的薄膜性能。结果表明,这两种薄膜均存在不同程度的自然氧化;以 TDMAT 为前驱体制备的膜层的光学带隙有两个值,分别是 0.68 eV 和 2.00 eV,而以 TiCl_4 为前驱体制备的薄膜的光学带隙为 0.61 eV,前者的平均透射率、沉积速率、电阻率及表面粗糙度均高于后者的,但前者的厚度均匀性较差;以 TiCl_4 为前驱体制备的薄膜为无定形结构,而在以 TDMAT 为前驱体制备的薄膜中出现了 TiN 晶体;相对于有机化合物 TDMAT 而言,无机化合物 TiCl_4 更适合作为制备 TiAlC 栅介质材料的前驱体。

关键词 薄膜; 原子层沉积; 均匀性; 透射率

中图分类号 O484 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.113104

Performance Comparison of TiAlC Films Prepared with Different Precursors

Yang Yongliang, Li Na, Zhang Hongyun

School of Physics and Electronic Engineering, Kaili University, Kaili, Guizhou 556011, China

Abstract With the $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ as the precursor of Al elements, two kinds of TiAlC films are prepared by using the atomic layer deposition technique with the TiCl_4 and the tetrakis (dimethylamino) titanium (TDMAT) as precursors of titanium elements, respectively, and their film performances are compared and analyzed. The results show that, both these two kinds of TiAlC films are oxidized naturally with different degrees. The optical band gap of films prepared with the TDMAT as precursor has two value of 0.68 eV and 2.00 eV, respectively, while that of the thin films prepared with the TiCl_4 as precursor is 0.61 eV. Moreover, the average transmissivity, deposition rate, resistivity, and surface roughness of the former are all higher than those of the latter, while the thickness uniformity of the former is worse than that of the latter. The thin films prepared with the TiCl_4 as precursor show an amorphous structure, while in the thin films prepared with the TDMAT as precursor, the TiN crystal appears. Compared with the organic compound TDMAT, the inorganic compound TiCl_4 is more suitable as the precursor to prepare TiAlC gate dielectric materials.

Key words thin films; atomic layer deposition; uniformity; transmissivity

OCIS codes 310.4925; 310.6870; 310.6860

1 引言

现代信息产业的发展对集成电路性能的要求越来越高。Ti/Al 基金属薄膜材料作为金属氧化物半导体器件的一种 N 型金属栅极材料,受到学者们的广泛关注。Ti/Al 基金属薄膜材料常采用物理气相沉积技术进行制备^[1-2]。随着集成电路中电子元件的不断小型化,为了抑制短沟道效应,具有三维结构的鳍式场效应晶体管得到了广泛的应用,但该结构的深宽比较大,这给栅介质材料的均匀填充带来了一定的困难。由于物理气相沉积技术对膜层的均匀性及厚度的控制能力有限,因此无法利用该技术在深宽比的立体结构上均匀

收稿日期: 2017-05-05; **收到修改稿日期:** 2017-06-04

基金项目: 贵州省“125 计划”重大科技专项(黔科合重大专项字[2014]037 号)、贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2014] 2148 号)、贵州省科技合作计划(黔科合 LH 字[2015]7743 号)、贵州省 2016 年省级本科教学工程项目(20161114020)

作者简介: 杨永亮(1984—),男,博士,副教授,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: 310147155@qq.com

* **通信联系人.** E-mail: 215389990@qq.com

成膜。

原子层沉积技术具有高的台阶覆盖率和优异的膜层组分控制能力,可实现三维物体表面的同时覆膜,其在微电子、半导体、光电子等领域得到了广泛的应用。江婷婷等^[3]采用热原子层沉积技术,以 TiCl_4 和三甲基铝为前驱体、 NH_3 作为反应源制备了 TiAlN 扩散阻挡层材料;Jeon 等^[4]采用等离子体辅助原子层沉积技术,制备了 TiC-TiN 薄膜,并以该薄膜作为金属氧化物半导体器件的金属栅极材料。然而,关于采用热原子层沉积技术制备 TiAlC 薄膜的相关研究鲜有报道。

本文分别以 TiCl_4 和四(二甲基氨基)钛(TDMAT)作为钛的前驱体,三甲基铝作为铝的前驱体,采用热原子层沉积技术制备了 TiAlC 薄膜。对不同前驱体制备的 TiAlC 薄膜的光学特性、膜层厚度的均匀性、膜层的成分、电阻率等进行了对比,分析不同前驱体制备的 TiAlC 栅介质材料的特性差异。

2 实验设备及工艺参数

实验采用无锡迈纳德微纳技术有限公司生产的 d-300-32 型大腔体原子层沉积设备,该设备由双腔体构成,内腔体为反应腔,其内径和高度均为 500 mm,外腔体为真空腔,其内径和高度均为 700 mm。真空腔与反应腔间的加热装置可在一定程度上保证反应腔内温度分布的均匀性,进而保证膜层厚度的均匀性。由于反应腔的体积较大,为了进一步确保前驱体在反应腔内部的均匀分布,采用匀气环将前驱体材料传输到反应腔内部,匀气环安装在反应腔的顶部。真空泵与设备的底部相连接。该设备配备三路液态源和一路气态源,可实现多元化合物的沉积。采用不同前驱体材料制备 TiAlC 薄膜的工艺参数见表 1 所示。

表 1 以不同前驱体材料制备 TiAlC 薄膜的工艺参数

Table 1 Process parameters of TiAlC films prepared with different precursor materials

Material	Pulse time /ms	Purge time /s	Waiting time /s	Precursor temperature / $^{\circ}\text{C}$	Pressure / Pa	Substrate temperature / $^{\circ}\text{C}$	Carrier gas flow rate /($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)
$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	100	60	5	25	40	350	350
TiCl_4	120	70	5	25	40	350	350
$\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$	300	70	5	80	40	350	350

3 测试结果与分析

分别以 TiCl_4 和 TDMAT 为钛的前驱体, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 为铝的前驱体来制备 TiAlC 薄膜。测试及计算结果表明,当以 TiCl_4 为钛的前驱体时, TiAlC 薄膜的沉积速率为 $0.2 \text{ nm}\cdot\text{cycle}^{-1}$;而以 TDMAT 为钛的前驱体时, TiAlC 薄膜的沉积速率为 $0.36 \text{ nm}\cdot\text{cycle}^{-1}$ 。后者的沉积速率较大,原因为: TiCl_4 在 $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时仍然很稳定,而 TDMAT 在 $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时已经分解,其分解产物进入膜层使薄膜的沉积速率增大^[5]。

在 10 cm 硅片上,分别采用不同前驱体进行薄膜沉积,并选取硅片上的 9 个点进行膜层厚度的测试,具体方式为:在 10 cm 硅片中心附近取一个点作为原点,分别以为 22.5 mm 和 45 mm 为半径作圆,在每个圆周附近选择均匀分布的 4 个点,测试膜层厚度。膜层厚度的均匀度的计算方法^[6]为

$$\sigma_{\text{uniformity}} = \frac{\sqrt{1/N - 1 \sum_{i=1}^N (T_i - \bar{T})^2}}{\bar{T}}, \quad (1)$$

式中 $\sigma_{\text{uniformity}}$ 为膜层的均匀度, N 为测试点的数量, T_i 为测试点的膜层厚度, i 为测试点序号, \bar{T} 为膜层厚度的平均值。以 TiCl_4 为前驱体时,获得的膜层厚度的均匀度为 2.58%,而以 TDMAT 为前驱体时,获得的薄膜厚度的均匀度为 3.26%,前者优于后者。可能的原因有两个:1) TDMAT 在 $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时已经分解;2) TiCl_4 的挥发性优于 TDMAT 的^[7]。因此,以 TiCl_4 为前驱体更容易获得膜层厚度均匀性较好的 TiAlC 薄膜,在深宽比较大的鳍式场效晶体管结构上,更容易实现均匀覆膜。

实验采用美国赛默飞世尔公司生产的 ESCSLAB-250 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪,该仪器的单色化 X 射线源的能量为 1486.6 eV,功率为 150 W,光斑直径为 500 μm ,允许通过分析器的电子的动能为 20 eV。测试时腔体内的气压为 $3.5 \times 10^{-7} \text{ Pa}$,测试前对样品表面进行了 100 s 的氩离子刻蚀。图 1 分别给出了利用

不同前驱体制备的 TiAlC 薄膜的 Ti2p、C1s 和 Al2p 的 XPS。由图 1(a)可以看出,在 454.9 eV 和 457.2 eV 附近,两谱线均有明显的峰,分别对应于 Ti—C 键和 Ti—O 键;利用 TDMAT 前驱体制备的 TiAlC 薄膜在 456.3 eV 附近出现峰,该峰对应于 Ti—N 键^[4]。这说明以 TiCl₄ 为前驱体制备的薄膜中,Ti 主要以 TiO_x (x 为 O 的原子分数,全文同)和 TiC 的形式存在,而以 TDMAT 为前驱体制备的薄膜中,除了上述两种形式之外,Ti 还以 TiN 的形式存在。由图 1(b)可以看出,在 281.8 eV 和 282.8 eV 附近出现较强的峰,它们分别与 Ti—C 键和 Al—C 键对应,在 284.8 eV 及 285 eV 附近出现较弱的峰,它们分别与 C—H 键和 C—C 键对应。膜层中的 C—H 键和 C—C 键应该源于高温条件下前驱体的分解^[8]。在图 1(c)中,73.6 eV 附近的峰对应 Al—C 或 Al—N 键,74.8 eV 附近的峰对应 Al—O 键^[3]。可以看出,以 TiCl₄ 为前驱体制备的膜层中,Al 主要以 Al—C 的形式存在,少量 Al 以 Al—O 的形式存在;以 TDMAT 为前驱体制备的膜层中,Al 主要以 Al—C 或 Al—N 的形式存在,少量 Al 以 Al—O 的形式存在。因此,以 TDMAT 为前驱体制备的膜层成分以 TiO_x、TiC 和 TiN 为主,而以 TiCl₄ 为前驱体制备的膜层成分以 TiO_x 和 TiC 为主。

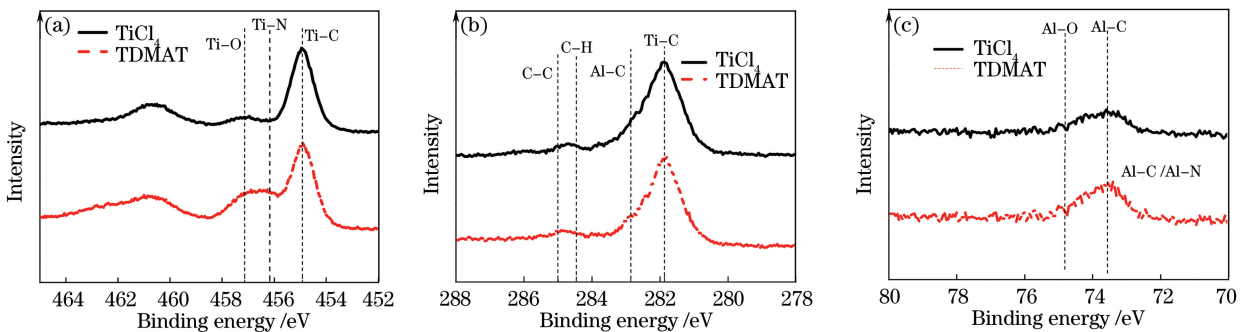


图 1 以不同前驱体制备的 TiAlC 薄膜的(a) Ti2p、(b) C1s 和 (c) Al2p 的 XPS

Fig. 1 XPS of (a) Ti2p, (b) C1s and (c) Al2p of TiAlC films prepared with different precursors

采用日本岛津公司生产的 UV-2600 型分光光度计对样品进行测试,以不同前驱体制备的 TiAlC 薄膜的透射率及光学带隙如图 2 所示。由图 2(a)可知,两条透射率曲线均在 900 nm 附近出现了极大值;以 TDMAT 为前驱体制备的 TiAlC 薄膜的平均透射率要高于以 TiCl₄ 为前驱体制备的 TiAlC 薄膜的,前者在波长小于 460 nm 波段的透射率基本为零,后者在波长小于 520 nm 波段的透射率基本为零;900 nm 前,随着波长的增大,二者的透射率均逐渐增大,900 nm 后,二者的透射率均开始下降,并在 1050 nm 附近出现极小值。二者的光学带隙计算公式^[9]为

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_{\text{OPT}})^2, \quad (2)$$

式中 h 为普朗克常数, ν 为光的频率, α 为薄膜材料的吸收系数, E_{OPT} 为薄膜材料的光学带隙。 α ^[10]可表示为

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right), \quad (3)$$

式中 d 为膜层厚度, T 为膜层透射率。光学带隙拟合结果如图 2(b)所示,可以看到,以 TDMAT 为前驱体制备的 TiAlC 薄膜的光学带隙分别为 0.68 eV 和 2.00 eV,这说明薄膜材料存在双吸收边^[11];以 TiCl₄ 为前驱体制备的 TiAlC 薄膜的光学带隙为 0.61 eV。由 XPS 测试可知,以 TDMAT 为前驱体制备的薄膜中 TiC 的含量较高,TiO_x 和 TiN 的含量次之,0.68 eV 对应膜层中的 TiC 的光学带隙^[12],而 2.00 eV 对应于 N 元素进入膜层后的 TiO_x 的光学带隙^[13]。以 TiCl₄ 为前驱体制备的 TiAlC 薄膜中,与 TiC 相比,TiO_x 的含量很小,0.61 eV 对应膜层中的 TiC 的光学带隙。

采用配备能谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)对薄膜样品的表面形貌及成分进行测试,结果见表 2,可以看出,以两种前驱体制备的 TiAlC 薄膜中均含有 Ti、O、C、Al 元素,而以 TDMAT 为前驱体制备的 TiAlC 薄膜中还含有 N 元素。由于两种前驱体和 Al(CH₃)₃ 中均不含有 O 元素,O 元素主要源于薄膜在空气中的自然氧化,而以 TDMAT 为前驱体制备的 TiAlC 薄膜中,N 元素源于 TDMAT 在高温条件下的分解^[14]。

图 3 所示为以 TDMAT 和 TiCl₄ 为前驱体制备的 TiAlC 薄膜的表面形貌,可以看出,以 TDMAT 为前

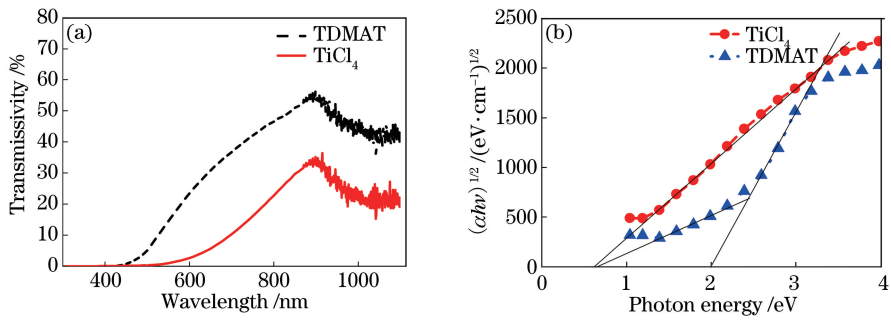


图 2 以不同前驱体制备的 TiAlC 薄膜的(a)透射率及(b)光学带隙

Fig. 2 (a) Transmissivity and (b) optical band gap of TiAlC films prepared with different precursors

驱体制备的薄膜的粗糙度较高,这可能是高温条件下 TDMAT 分解导致的。

以 TDMAT 为前驱体制备的 TiAlC 薄膜的电阻率为 $3.5 \Omega \cdot \text{cm}$,以 TiCl_4 为前驱体制备的 TiAlC 薄膜的电阻率为 $2.1 \Omega \cdot \text{cm}$,前者的高于后者的,这可能是前者在空气中的氧化程度高于后者导致的。作为栅介质材料,电阻率越小,功耗越小,电流的承载能力越大^[15],因此,从材料的抗氧化性和电阻率方面考虑, TiCl_4 更适合作为制备 TiAlC 栅介质材料的前驱体。

表 2 以不同前驱体制备的 TiAlC 薄膜的化学成分(质量分数,%)

Table 2 Chemical compositions of TiAlC films prepared with different precursors (mass fraction, %)

Precursor	Ti	O	C	Al	N
TDMAT	68.76	6.33	14.97	6.25	3.69
TiCl_4	94.59	1.43	3.16	0.82	0.00

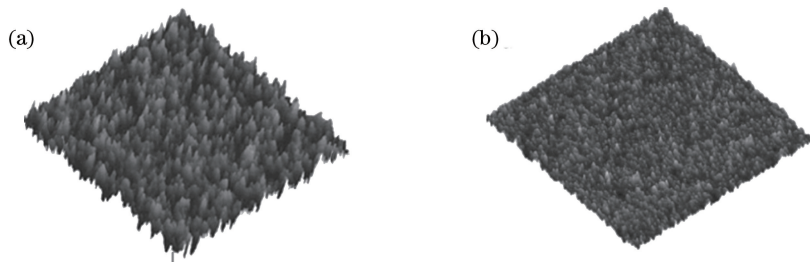


图 3 以(a) TDMAT 和(b) TiCl_4 为前驱体制备的 TiAlC 薄膜形貌

Fig. 3 Morphologies of TiAlC films prepared with (a) TDMAT and (b) TiCl_4 as precursors

图 4 所示为以 TDMAT 和 TiCl_4 为前驱体制备的 TiAlC 薄膜的 X 射线衍射(XRD)谱,可以看出,以 TiCl_4 为前驱体制备的 TiAlC 薄膜为无定形结构,而以 TDMAT 为前驱体制备的 TiAlC 薄膜在衍射角为 37° 附近出现了 TiN 的(111)晶面的衍射峰^[16],即出现了结晶。晶体的出现会使漏电流和静态功耗增大,这

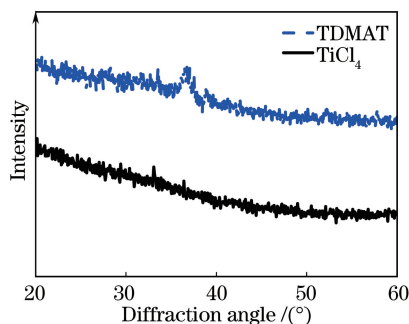


图 4 以不同前驱体制备的 TiAlC 薄膜的 XRD 谱

Fig. 4 XRD spectra of TiAlC films prepared with different precursors

对器件的性能会产生非常不利的影响^[17]。因此,相对于 TDMAT 而言,以 TiCl_4 为前驱体制备的 TiAlC 薄膜更适合作为栅介质材料。

4 结 论

采用原子层沉积技术,在基底温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,分别以 TDMAT 和 TiCl_4 为前驱体制备了 TiAlC 薄膜,膜层的成分及含量均有所不同,这使得膜层的性质有所差别。以 TDMAT 为前驱体制备的 TiAlC 薄膜中生成了 TiN,使得膜层材料出现了 0.68 eV 和 2.00 eV 两个光学带隙,以 TiCl_4 为前驱体制备的 TiAlC 薄膜只有一个 0.61 eV 的光学带隙;前者制备的 TiAlC 薄膜的平均透射率较大,但膜层厚度的均匀性较差;前者制备的 TiAlC 薄膜的沉积速率、电阻率和表面粗糙度均高于后者的;前者制备的 TiAlC 薄膜中出现了结晶,而后者制备的 TiAlC 薄膜为无定形结构。因此,相对于有机化合物 TDMAT 而言,无机化合物 TiCl_4 更适合作为制备 TiAlC 栅介质材料的前驱体。

参 考 文 献

- [1] Chaliyawala H A, Gupta G, Kumar P, *et al.* Structural and mechanical properties of reactively sputtered TiAlC nanostructured hard coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 276: 431-439.
- [2] Yang Lijun, Zhang Zehui, Li Lin, *et al.* Effect of C content on properties of $\text{TiAlC}_x\text{N}_{1-x}$ ($x=0, 0.18, 0.41, 0.49, 0.69$) films deposited by arc ion plating[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(6): 1455-1458.
杨立军, 张泽辉, 李林, 等. C 含量对电弧离子镀 $\text{TiAlC}_x\text{N}_{1-x}$ ($x=0, 0.18, 0.41, 0.49, 0.69$) 薄膜性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2015, 44(6): 1455-1458.
- [3] 江婷婷. 原子层沉积高 K 栅介质和扩散阻挡层及其特性研究[D]. 上海: 复旦大学, 2012: 47-52.
- [4] Jeon S, Park S. Tunable work-function engineering of TiC-TiN compound by atomic layer deposition for metal gate applications[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(10): H930-H933.
- [5] Yun J Y, Park M Y, Rhee S W. Comparison of tetrakis (dimethylamino) titanium and tetrakis (diethylamino) titanium as precursors for metallorganic chemical vapor deposition of titanium nitride[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(5): 1804-1808.
- [6] Xu Junqi, Hang Lingxia, Hui Yingxue. Development of non-hydrogen DLC antireflective films by unbalanced magnetron sputtering (UBMS) process[J]. *Vacuum*, 2005, 42(5): 22-25.
徐均琪, 杭凌侠, 惠迎雪. 非平衡磁控溅射无氢 DLC 增透膜的研制[J]. *真空*, 2005, 42(5): 22-25.
- [7] Lu H L, Scarel G, Lamagna L, *et al.* Effect of rapid thermal annealing on optical and interfacial properties of atomic-layer-deposited Lu_2O_3 films on Si(100)[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(15): 152906.
- [8] Xie S Y, Cai J, Wang Q, *et al.* Properties and morphology of TiN films deposited by atomic layer deposition[J]. *Tsinghua Science and Technology*, 2014, 19(2):144-149.
- [9] Seguini G, Bonera E, Spiga S, *et al.* Energy-band diagram of metal/ Lu_2O_3 /silicon structures[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(22): 5316-5318.
- [10] Zhang Bin, Wang Weili, Niu Qiaoli, *et al.* Effects of annealing in H_2 atmosphere on optoelectronic properties of Nb-doped TiO_2 thin films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(6): 068102.
张彬, 王伟丽, 牛巧利, 等. H_2 气氛退火处理对 Nb 掺杂 TiO_2 薄膜光电性能的影响[J]. *物理学报*, 2014, 63(6): 068102.
- [11] Yu He. The tuning of optical absorption edge and performance of photocatalytic hydrogen evolution for SrTiO_3 [D]. Nanjing: Nanjing university, 2013: 41-45.
于鹤. SrTiO_3 光催化材料光吸收边调控及其光催化产氢性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2013: 41-45.
- [12] Lynch D W, Olson C G, Peterman D J, *et al.* Optical properties of TiC_x ($0.64 \leq x \leq 0.90$) from 0.1 to 30 eV[J]. *Physical Review B*, 1980, 22(8): 3991-3997.
- [13] Pore V, Heikkila M, Ritala M, *et al.* Atomic layer deposition of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ thin films for photocatalytic applications [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 177(1): 68-75.
- [14] Corneille J S, Chen P J, Truong C M, *et al.* Surface spectroscopic studies of the deposition of TiN thin films from tetrakis-(dimethylamino)-titanium and ammonia[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1995, 13(3): 1116-

1120.

- [15] Ma Fei. Simulation and experimental study on MOSFET with high- K gate dielectric[D]. Xi'an: Xidian University, 2012: 25-37.
马飞. 高 K 栅介质 MOS 器件的特性模拟与实验研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2012: 25-37.
- [16] Li Min, Huang Jian, Zhu Yanyan, *et al.* Effect of BN content on microstructure evolution and wear property of *in situ* Ti/(TiB+TiN) hybrid composite coating by laser cladding[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(9): 0903001.
李敏, 黄坚, 朱彦彦, 等. BN 含量对激光熔覆 TiB+TiN 复合涂层显微组织和摩擦性能的影响[J]. 中国激光, 2015, 42(9): 0903001.
- [17] 王晨. 基于高 K 栅介质的 III-V 族化合物半导体 MOS 器件研究[D]. 上海: 复旦大学, 2012: 48-51.