

退火对磁控溅射 HfSi_xO_y 薄膜光学性质的影响

田 浩 刘正堂 冯丽萍* 高倩倩 刘文婷

(西北工业大学材料学院凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要 采用射频反应磁控溅射方法在硅衬底制备了 HfSi_xO_y 薄膜,用 X 射线光电子能谱(XPS)分析了 HfSi_xO_y 薄膜的成分,用 X 射线衍射(XRD)检测了薄膜的结构,并用椭圆偏振光谱仪研究了退火处理对薄膜光学性质的影响。XRD 谱显示, HfSi_xO_y 薄膜经 700 °C 高温退火处理后仍为非晶态,而在 900 °C 高温退火处理后出现晶化。采用 Tauc-Lorentz (TL)色散模型对测试得到的曲线进行拟合并分析得出薄膜的光学常数,结果表明,薄膜的折射率随退火温度的升高而增加,而消光系数随退火温度的升高呈降低趋势。薄膜的光学带隙随着退火温度的升高增加,采用外推法得到薄膜沉积态和经 500 °C,700 °C,900 °C 退火后的带隙分别为 5.62,5.65,5.68,5.98 eV。

关键词 薄膜; HfSi_xO_y 薄膜;光学特性;椭圆偏振光谱仪;退火;射频反应磁控溅射

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201232.0631005

Influence of Annealing Temperatures on Optical Properties of HfSi_xO_y Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering

Tian Hao Liu Zhengtang Feng Liping Gao Qianqian Liu Wenting

(State Key Laboratory of Solidification Processing, College of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, China)

Abstract HfSi_xO_y thin films are prepared by using radio-frequency (RF) magnetron sputtering on p-type Si(100) and then annealed in N_2 atmosphere. Composition and structure of the films are determined by means of XPS and XRD, respectively. The optical properties in relation to postdeposition annealing temperatures are investigated by spectroscopic ellipsometry(SE). The XRD analysis shows that the films are amorphous even after annealed at 700 °C but crystallization after annealed at 900 °C. Based on a parameterized Tauc-Lorentz dispersion model, the optical constants of the as-deposited and annealed films related to the annealing temperature are systematically extracted. With the increase of the annealing temperature, the refractive index n of the HfSi_xO_y films increases whereas the extinction coefficient k of the HfSi_xO_y films decreases. The extracted direct band gaps are 5.62, 5.65, 5.68 and 5.98 eV for the as-deposited films and the films annealed at 500 °C, 700 °C and 900 °C, respectively.

Key words thin films; HfSi_xO_y thin film; optical properties; spectroscopic ellipsometry; annealing; radio-frequency magnetron reactive sputtering

OCIS codes 310.6860; 310.1860; 260.2130

1 引 言

随着半导体技术的飞速发展,互补金属氧化物半导体(CMOS)器件的特征尺寸不断减小,而 SiO_2 栅介质层也随之不断变薄。当特征尺寸小于

0.1 μm 时, SiO_2 层的进一步减薄将带来不可接受的巨大漏电流而导致器件失效^[1~3],因此需要寻找一种具有较大介电常数(高 k)的材料来取代 SiO_2 。这样可以保证栅介质层在有相同等效厚度的同时具有

收稿日期: 2011-12-16; 收到修改稿日期: 2012-01-12

基金项目: 国家自然科学基金(50902110)和西北工业大学基础研究基金(JC20110245)资助课题。

作者简介: 田 浩(1983—),男,博士研究生,主要从事光电薄膜和半导体薄膜材料的制备等方面的研究。

E-mail: tianhao508@gmail.com

导师简介: 刘正堂(1951—),男,教授,主要从事光电薄膜和半导体薄膜材料的制备等方面的研究。

E-mail: liuzht@nwpu.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: lpfeng@nwpu.edu.cn

较大的物理厚度,避免在超薄 SiO_2 栅介质中隧穿导致的漏电流问题^[4]。 HfO_2 由于具有较高的介电常数($k \approx 25$)、较大的禁带宽度(5.8 eV)、不易与 Si 发生反应等优点被认为是 SiO_2 栅电介质的最佳替代候选者。虽然 HfO_2 材料有许多 SiO_2 无法比拟的优点,但其最大的缺点是晶化温度较低,这使它在之后的退火过程中极易晶化,并且界面处高的电荷密度导致栅的阈值电压不稳定^[5]。有研究学者指出在 HfO_2 中掺入 Si 后形成 HfSi_xO_y 薄膜,其结晶温度有所上升^[6]。同时 HfO_2 由于其高折射率、较高的激光损伤阈值以及从紫外到红外较宽的透明区域等良好的光学性质也受到广泛研究^[7,8]。但目前关于退火对 HfSi_xO_y 薄膜的光学性质影响的报道还没有。本文采用椭圆偏振测量法研究了退火温度对 HfSi_xO_y 光学性质和带隙的影响。

2 实 验

采用射频磁控反应溅射法制备 HfSi_xO_y 薄膜,所用设备为 BMS450 型射频溅射仪。使用的靶材是质量分数高于 99.95% 的 HfO_2 陶瓷靶,尺寸为 $\Phi 100 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。将 Si 片切成 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的小片,均匀粘贴在 HfO_2 靶面上组成复合靶,掺杂浓度按 Si 片与 HfO_2 靶面积比计算。溅射气体为 O_2 与

Ar 的混合气体(O_2 与 Ar 气的纯度均为 99.99%)。靶与衬底之间的距离为 60 mm,衬底温度为室温,溅射过程中背景真空度优于 $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。制备样品所用的衬底是 p 型(100)取向的 Si 片,电阻率为 $6 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 。Si 片的清洗方法为:先用质量分数为 5% 的 HF 酸浸泡 3 min,去除表面氧化层,然后分别用去离子水、丙酮、无水乙醇超声波清洗各 15 min,吹干后迅速放入真空室。为了改善薄膜的质量,将沉积的薄膜在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $700 \text{ }^\circ\text{C}$, $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 N_2 气氛下进行 60 s 的快速退火。

采用 AXIS ULTRA 型 X 射线光电子能谱仪表征 HfSi_xO_y 薄膜的成分及化学配比,其 X 射线源为 Al K_α ,光电子能量为 1486.6 eV。采用 PANalytical, X'pert 型 X 射线衍射仪对薄膜进行结构分析,其发射源为 Cu K_α ,管压为 40 kV,电流为 35 mA。采用 JOBIN-YVON 公司的 UNIVSEL ER 型椭圆偏振光谱仪在室温下测量薄膜的厚度,入射角为 70° ,测试范围 $0.59 \sim 6.5 \text{ eV}$ 。通过椭圆偏测试数据的拟合结果对薄膜的光学常数及光学带隙进行分析。

3 结果及讨论

3.1 薄膜的成分

图 1 对 HfSi_xO_y 薄膜进行 X 射线光电子能谱

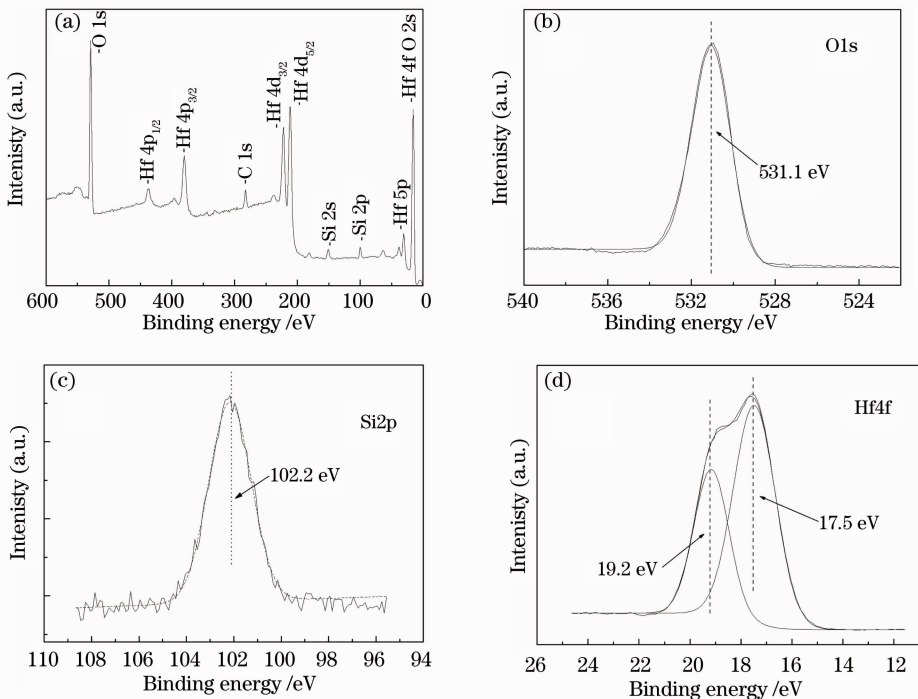


图 1 (a) HfSi_xO_y 薄膜, (b) O1s, (c) Si2p 和 (d) Hf4f 的 XPS 全谱窄扫描图

Fig. 1 XPS spectra of HfSi_xO_y films (a), O1s (b), Si2p (c) and Hf4f (d)

(XPS)成分分析,得到薄膜中 O1s、Si2p、Hf4f_{7/2} 的结合能分别为 531.1、102.2、17.5 eV,如图 1 所示。与 HfO₂ 薄膜中 O1s 的结合能 530.4 eV 相比, HfSi_xO_y 薄膜中 O1s 的结合能向高能带偏移。这是由于 Si 元素掺入后与 O 发生反应,形成了 Hf—O—Si 键,而 Si 的电负性比金属 Hf 的强,从而使 O1s 的结合能升高。HfSi_xO_y 薄膜中 Si2p 的结合能为 102.2 eV,与 Si—O—Si 键的结合能 103.3 eV 相比偏低,这说明薄膜中生成了 Si—O—Hf 键^[9]。综上所述, HfSi_xO_y 薄膜可能以 Hf—Si—O 的键合方式结合。通过 XPS 定量分析,得出各元素原子分数浓度, HfSi_xO_y 薄膜的组成可表示为 HfSi_{0.44}O_{2.50}。

3.2 退火温度对薄膜结构的影响

图 2 为 HfSi_xO_y 薄膜沉积态和经不同温度快速退火处理后的 X 射线衍射(XRD)图谱。从图中可以看出,沉积态以及经 500 °C 和 700 °C 退火处理后 HfSi_xO_y 的薄膜,其衍射图谱只有一个非晶波包,位于 25°~35°之间,并没有衍射峰的出现,表明制备的 HfSi_xO_y 薄膜为非晶态结构,且当退火温度低于 700 °C 时仍保持为非晶态。而在经 900 °C 退火后,出现了较明显的衍射峰,表明薄膜已经晶化。

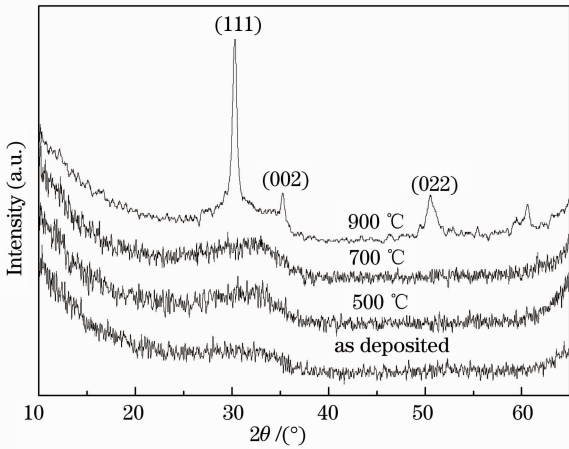


图 2 沉积态和经不同温度退火 HfSi_xO_y 薄膜的 XRD 图
Fig. 2 XRD pattern of the as-deposited and HfSi_xO_y films annealed at various temperatures

3.3 光学模型的建立

在对 HfSi_xO_y 薄膜进行椭圆测量后,需要先建立一个合理的物理模型对椭圆参数谱进行拟合,才能获得薄膜的厚度和光学常数。对于磁控溅射方法制备的薄膜,不可避免地存在界面层和表面粗糙层(surface roughness 层)。通过 Bruggeman 有效介质近似,认为表面粗糙层由 50% 的 HfSi_xO_y 和 50% 的空隙组成。由此构建了一个 4 层堆垛结构模型,它是由基片、界面层、HfSi_xO_y 薄膜和 HfSi_xO_y 薄膜

加空位组成。SiO₂ 界面层和 Si 衬底的光学色散曲线取自软件自带的数据库^[10]。目前, Tauc-Lorentz (TL) 色散模型已经成功应用于高 *k* 栅电介质厚度的测量以及光学、电学性能方面的研究中^[11,12]。因此,在参考众多研究者工作的基础上,采用 TL 模型对 HfSi_xO_y 膜层进行了拟合, TL 模型的色散曲线可以描述为

$$\epsilon_2 = \begin{cases} \frac{AE_0 C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 E^2} \frac{1}{E} & (E > E_g) \\ 0 & (E \leq E_g) \end{cases}, \quad (1)$$

$$\epsilon_1(E) = \epsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \epsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi, \quad (2)$$

式中 *A* 为与 HfSi_xO_y 密度相关的跃迁矩阵元^[13]; *E*₀ 为峰值跃迁能,对应于价带与导带的平均间隙^[14]; *C* 为展开项,与材料的无序度有关^[13]; *E*_g 为 HfSi_xO_y 的光学带隙; ϵ_∞ 为高频介电常数。采用最小二乘估计(*x*²)对所建的结构模型进行了评价和优化,以获得最接近样品物理结构的最佳拟合模型。

图 2 给出了沉积态 HfSi_xO_y 薄膜椭圆测量图(空心圆)和拟合图谱(实线)的对照图。由图可知,测量的图谱和拟合的曲线吻合的非常好,这表明所建立的四层物理结构模型是合理的。因此可以通过上述四层物理结构模型拟合的结果得到薄膜的厚度以及光学常数和介电函数等相关的光学特性。

表 1 给出了在最佳模拟条件下得到的几个 TL 参数值。*x*² 值较小,说明模拟结果准确。由表 1 可以看出薄膜的厚度随着退火温度的升高,由沉积态

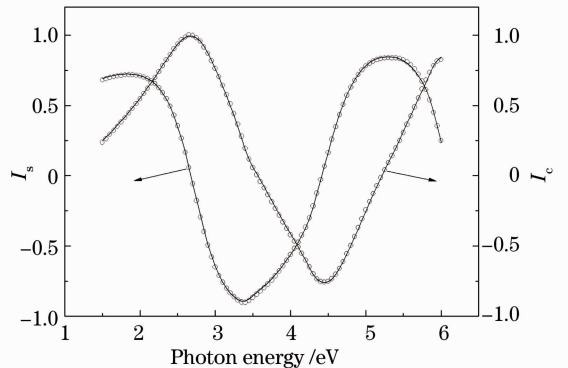


图 3 沉积态 HfSi_xO_y 薄膜的椭圆测量数据 $I_s = \sin 2\Psi \sin \Delta$ 和 $I_c = \sin 2\Psi \cos \Delta$ (空心圆)与拟合结果(实线)的对照图(Ψ 和 Δ 为测得的椭圆参数)
Fig. 3 Experimental (open circles) and fitted (solid lines) spectroscopic ellipsometric data $I_s = \sin 2\Psi \sin \Delta$ and $I_c = \sin 2\Psi \cos \Delta$ for the as-deposited HfSi_xO_y HfSi_xO_y films (Ψ and Δ are the measured ellipsometric parameters)

的 68.8 nm 减少到 900 °C 退火后的 64.0 nm。这主要是由于高温退火导致薄膜内部缺陷减少,使得薄

膜松散的内部结构变得更加致密,因此高温处理后薄膜的厚度会有所减少。

表 1 采用 TL 模型拟合时得到的参数值

Table 1 Parameters of the fitting results obtained from all samples using TL model dispersions

Annealing temperature / °C	t / nm	E_g / eV	ϵ_∞	A	E_0 / eV	C	x^2
As deposited	68.8±0.6	5.49±0.01	2.41±0.04	1154±58	3.29±0.01	2.25±0.01	0.21
500	66.2±0.8	5.51±0.01	2.60±0.11	1440±82	3.41±0.01	2.11±0.01	0.28
700	64.7±0.4	5.54±0.01	2.66±0.27	1412±55	3.42±0.01	2.13±0.01	0.22
900	64.0±0.5	5.89±0.01	1.86±0.23	1909±87	3.69±0.01	2.33±0.01	0.25

3.4 HfSi_xO_y 薄膜的光学性质

图 4 显示了 HfSi_xO_y 薄膜的折射率和消光系数随着退火温度的变化规律。由图 4 可知:薄膜的折射率随着退火温度的升高而增加。这是由于沉积态的薄膜内部的原子和分子一般具有松散的排列结构,薄膜的填充密度较低。高温退火过程中增加了薄膜中原子和分子的迁移率,使得薄膜变得更加致密,而薄膜的厚度随着退火温度的增加也有所减少(表 1),因此,高温退火使得薄膜具有更高的致密度。Hu 等^[15,16]研究均表明,薄膜的致密化会导致薄膜的折射率的增加,因此薄膜折射率随退火温度升高而增加。消光系数随着退火温度的升高而降低。这是因为沉积态薄膜的表面存在大量缺陷,退火后缺陷减少,薄膜致密化,降低了薄膜的吸收和散射作用,从而使得退火后 HfSi_xO_y 薄膜消光系数降低。

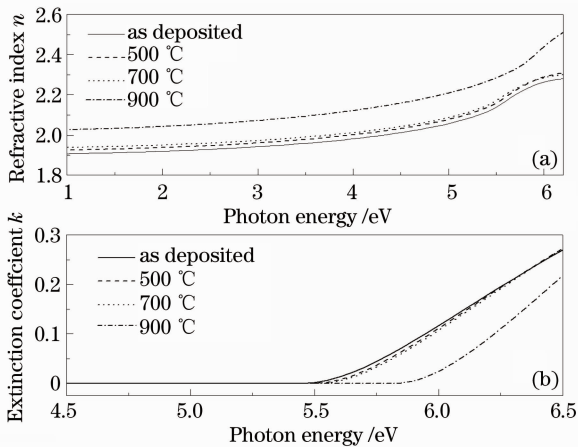


图 4 不同退火温度下 HfSi_xO_y (a) 折射率和 (b) 消光系数
Fig. 4 Refractive index (a) and extinction coefficient (b) of HfSi_xO_y films under different annealing temperatures

图 5 是 HfSi_xO_y 薄膜沉积态和不同退火温度下直接允许带跃迁吸收系数 $(\alpha E)^2$ 对能量 E 的依赖关系。根据 Tauc 作图法,在吸收限附近,薄膜的吸收系

数 α 与光子能量 E 的关系可以描述为: $\alpha E = C(E - E_g)^\eta$, 对于直接跃迁, $\eta = 1/2$; 对于间接跃迁, $\eta = 2$ 。对于本文所制备的薄膜, $\eta = 1/2$ 时能得到较好的拟合结果,表明 HfSi_xO_y 薄膜是直接带隙的。通过外推曲线的线性部分至 $\alpha E = 0$ 处,可以得到 HfSi_xO_y 薄膜沉积态和经 500 °C, 700 °C, 900 °C 退火后的带隙分别为 5.62, 5.65, 5.68, 5.98 eV。这说明随着退火温度的升高,薄膜的带隙有所增加。Liu 等^[17,18]都认为,薄膜结构的无序化和缺陷会在其能带结构中产生局域态,从而减小带隙。而随着退火温度的升高,薄膜中缺陷减小,致密度提高,无序度降低,这些都导致了带隙的增大。

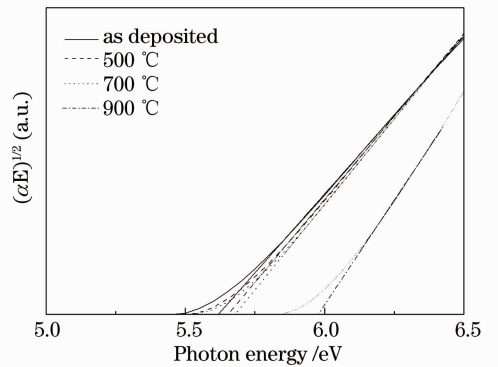


图 5 不同退火温度下 HfSi_xO_y 薄膜的光学带隙
Fig. 5 Band gap of HfSi_xO_y films under different annealing temperatures

4 结 论

采用射频反应磁控溅射的方法制备了 HfSi_xO_y 薄膜并在 N₂ 气氛下进行 60 s 的快速退火。XRD 测试结果表明, HfSi_xO_y 薄膜经 700 °C 退火后仍为非晶态,但 900 °C 退火后出现结晶现象。用椭偏仪对制备的薄膜进行测试并建立四层堆垛结构模型对测得的曲线进行拟合,研究退火处理对薄膜光学性质的影响。结果表明,随着退火温度的升高, HfSi_xO_y 薄膜的厚度减小,折射率增加,消光系数降

低；薄膜的光学带隙随着退火温度的升高增加,采用外推法得到薄膜沉积态和经 500 °C,700 °C,900 °C 退火后的带隙分别为 5.62,5.65,5.68,5.98 eV。

参 考 文 献

- 1 K. Hyoungsub, C. McIntyre Paul, C. Saraswat Krishna. Effects of crystallization on the electric properties of ultrathin HfO₂ dielectrics grown by atomic layer deposition[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(1): 106~108
- 2 G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony. High-*k* gate dielectrics: current status and materials properties considerations [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(10): 5243~5275
- 3 G. He, L. Q. Zhu, M. Liu *et al.*. Optical and material properties of plasma-oxidation derived HfO₂ gate dielectric films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(7): 3413~3418
- 4 L. Pereira, P. Barquinha, E. Fortunato *et al.*. Influence of oxygen/argon ratio on the properties of sputtered hafnium oxide [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2008, **118**(1): 210~213
- 5 Wang Ren, Chen Yong. The development of Hf based high-K gate dielectrics [J]. *Materials Review*, 2005, **19**(11): 20~23
王 韧, 陈 勇. Hf 基高 K 栅介质材料研究进展[J]. *材料导报*, 2005, **19**(11): 20~23
- 6 G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony. High-*k* gate dielectric[J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(10): 5243~5273
- 7 Wang Ying, Zhao Yuan'an, He Hongbo *et al.*. Photoluminescence and photoluminescence excitation of hafnium dioxide (HfO₂) thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(4): 1104~1107
王 营, 赵元安, 贺洪波 等. HfO₂ 薄膜的光致发光谱与激发谱 [J]. *中国激光*, 2010, **37**(4): 1104~1107
- 8 Li Shuhong, He Hongbo, Liu Xiaofeng *et al.*. Absorption and laser-induced damage threshold of single-layer HfO₂ film [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, **22**(11): 2596~2598
李淑红, 贺洪波, 刘晓凤 等. HfO₂ 单层膜的吸收和激光损伤阈值测试[J]. *强激光与粒子束*, 2010, **22**(11): 2596~2598
- 9 K. Chang, K. Shanmugasundaram, J. Shallenberger *et al.*. Studies of Hf(Si, O) dielectrics for metal-oxide-semiconductor applications[J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(7-8): 3802~3805
- 10 C. M. Herzinger, B. Jobs, W. A. McGahan *et al.*. Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(6): 3323~3336
- 11 Cho Yongjai, N. V. Nguyen, C. A. Richter *et al.*. Spectroscopic ellipsometry characterization of high-*k* HfO₂ thin films and high-temperature annealing on the optical properties[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(7): 1249~1251
- 12 N. V. Nguyen, C. A. Richter, Y. J. Cho *et al.*. Effects of high-temperature annealing on the dielectric function of Ta₂O₅ films observed by spectroscopic ellipsometry[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(19): 3012~3014
- 13 A. F. Morral, P. R. Cabarrocas, C. Clerc. Structure and hydrogen content of polymorphous silicon thin films studied by spectroscopic ellipsometry and nuclear measurements[J]. *Phys. Rev. B*, 2004, **69**(12): 125307
- 14 P. Patsalas, S. Logothetidis, L. Sygellou *et al.*. Structure-dependent electronic properties of nanocrystalline cerium oxide films physica[J]. *Phys. Rev. B*, 2003, **68**(3): 035104~035113
- 15 H. Hu, C. X. Zhu, Y. F. Lu *et al.*. Physical and electrical characterization of HfO₂ metal-insulator-metal capacitors for Si analog circuit applications[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(1): 551~557
- 16 Qi Ruiyun, Wu Fuquan, Hao Dianzhong *et al.*. Effect of annealing temperature on stress and optical properties of hafnium dioxide film[J]. *Laser Technology*, 2011, **35**(2): 182~184
齐瑞云, 吴福全, 郝殿中 等. 退火温度对 HfO₂ 薄膜应力和光学特性的影响[J]. *激光技术*, 2011, **35**(2): 182~184
- 17 M. Liu, Q. Fang, G. He *et al.*. Effect of post deposition annealing on the optical properties of HfO₂N_y films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(19): 192904
- 18 K. P. S. S. Hembram, G. Dutta, U. V. Waghmare *et al.*. Electrical and structural properties of zirconia thin films prepared by reactive magnetron sputtering[J]. *Physica B*, 2007, **399**(1): 21~26

栏目编辑：韩 峰