

文章编号: 1000-324X(2007)04-0742-07

沉积工艺对高 k 栅介质 ZrO_2 薄膜生长行为的影响马春雨¹, 李 智², 张庆瑜¹

(1. 大连理工大学 三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024; 2. 大连大学 机械工程学院, 大连 116622)

摘 要: 采用反应射频磁控溅射法在 Si(100) 基片上制备了 ZrO_2 薄膜, 通过高分辨电子显微镜、原子力显微镜, 研究了沉积工艺参数 (主要包括氧分压和沉积温度) 对 ZrO_2 薄膜的表面形貌和微结构的影响. 研究结果显示: 氧分压和沉积温度是影响 ZrO_2 薄膜生长行为的重要因素. 随氧分压的增大, ZrO_2 薄膜的表面粗糙度近乎呈线性增加的趋势, ZrO_2 薄膜微结构演化过程是 a- ZrO_2 (非晶)→a- ZrO_2 和少量 m- ZrO_2 (单斜)→m- ZrO_2 和少量 t- ZrO_2 (四方)→m- ZrO_2 ; 随沉积温度从室温升高到 550°C, ZrO_2 薄膜微结构演化过程是 a- ZrO_2 (< 250°C)→m- ZrO_2 和少量 a- ZrO_2 (450°C)→m- ZrO_2 和少量 t- ZrO_2 (550°C); 此外, 根据薄膜微结构和表面形貌的研究结果, 探讨了沉积温度对薄膜生长行为的影响及其物理机制.

关 键 词: ZrO_2 薄膜; 射频磁控溅射; 薄膜生长; 微结构

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

Morphology and Growth Mechanism of Zirconium Oxide High- k Dielectric FilmsMA Chun-Yu¹, LI Zhi², ZHANG Qing-Yu¹

(1. State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beam, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Department of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract: Thin films of zirconium oxide were deposited on Si (100) substrates by reactive radio frequency magnetron sputtering. The films were characterized by high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) and atomic force microscope (AFM) to investigate the variation of surface morphology and microstructure with oxygen partial pressures and deposition temperatures, respectively. With the increase in oxygen partial pressure ratio from 7% to 100%, the surface roughness approximately linearly increases, and the phase transition of the films is a- ZrO_2 (amorphous)→a- ZrO_2 with a little m- ZrO_2 (monoclinic)→m- ZrO_2 +t- ZrO_2 (tetragonal)→m- ZrO_2 . For deposition temperatures ranging from room temperature to 550°C, the phase transition of the films is a- ZrO_2 (below 250°C)→m- ZrO_2 with a little a- ZrO_2 (450°C)→m- ZrO_2 with a little t- ZrO_2 (550°C). According to the results on the structure and surface morphology of ZrO_2 thin films, the dependence of deposition temperature on surface evolution and its physical mechanism are discussed also.

Key words ZrO_2 films; RF magnetron sputtering; film growth; microstructure

1 引言

ZrO_2 薄膜具有很好的热稳定性、化学稳定性、高折射率、高温离子导电等特点, 在光气敏传感器、

固体氧化物燃料电池、抗腐蚀和耐高温的光学器件制备等方面都有广泛的应用. 近年来, 随着超大规模集成电路的快速发展, 器件的特征尺寸在不断减

收稿日期: 2006-09-04, 收到修改稿日期: 2006-11-07

基金项目: 国家自然科学基金 (50240420656, 10605009)

作者简介: 马春雨 (1972-), 男, 博士, 讲师. E-mail: chunyu@dlut.edu.cn. 通讯联系人: 李 智.

小, 特别是进入到 $0.1\mu\text{m}$ 尺寸范围时, SiO_2 栅介质尺寸将达到 2nm 数量级, 此时栅电极与沟道间的直接隧穿将会变得非常严重, 因此替代传统 SiO_2 栅介质的高 k 介电材料正成为研究热点^[1-3]. 在目前研究的高 k 栅介质材料中, ZrO_2 薄膜具有适当的介电常数 ($15\sim 30$), 较宽的禁带宽度 ($5.1\sim 7.8\text{eV}$), 与 Si 衬底直接接触有良好的热稳定性等优点, 被认为是希望替代 SiO_2 的高 k 介电材料之一^[4,5].

ZrO_2 薄膜通常存在单斜、四方、立方三种晶态相及非晶结构, 其最终依赖于薄膜制备的方法及制备时的工艺条件. ZrO_2 薄膜的制备方法很多, 有电子束蒸发^[6]、离子束辅助沉积^[8]、反应磁控溅射^[9,10]、脉冲激光沉积^[11]、原子层沉积^[12,13]等, 这些方法均能获得几个纳米的均匀的 ZrO_2 薄膜. 磁控溅射法适合大面积成膜, 所制备的薄膜与基片间的附着性好, 结构致密, 能与微电子工艺相兼容等优点, 受到人们的广泛重视. 然而, 反应溅射有很多可以调控的工艺参数, 如, 工作气压、基片温度、氧分压、靶-基间距等. 这些沉积工艺条件的不同, 将导致薄膜生长行为的变化, 进而影响薄膜的微结构和物理性能. 由于工艺条件的复杂性, 在目前有关反应溅射法制备 ZrO_2 栅介质薄膜的研究中, 有关沉积条件对 ZrO_2 薄膜生长行为的影响还缺乏比较系统的了解. 本工作采用射频反应磁控溅射技术, 制备了纳米量级的 ZrO_2 薄膜. 通过高分辨透射电子显微镜、原子力显微镜, 分别研究了氧分压和沉积温度对 ZrO_2 薄膜的微结构、表面形貌的影响, 并探讨了不同工艺条件下 ZrO_2 薄膜的生长行为及其内在的物理机制.

2 实验

ZrO_2 薄膜的制备是在 JGP450 型超高真空磁控溅射设备上采用射频反应溅射方式完成的. 磁控溅射靶是直径为 60mm 的金属锆靶, 纯度优于 99.99% . ZrO_2 薄膜的生长基片为 n 型 (100) 取向的单晶 Si 片, 厚度为 $420\mu\text{m}$, 电阻率 $2\sim 4\Omega/\text{cm}$. 溅射前对 Si 基片进行处理, 方法为: 将 Si 片放入丙酮、乙醇、去离子水中各超声波清洗 5min ; 用 5% 的 HF 酸腐蚀 20s , 去离子水冲洗后 N_2 气吹干快速放入真空室. 基片与溅射靶的间距为 80mm , 射频溅射功率为 150W , 溅射时间为 40min . 在薄膜的制备过程中, 本底真空度均为 $4.0\sim 10^{-4}\text{Pa}$ 左右, 总的工作气压固定在 3.2Pa , 溅射用气体为高纯氩、高纯氧混合气, 在 O_2/Ar 混合气总流量固定在 50sccm 条件下, 通过质量流量计分别调节氧气、氩气的流量

来改变 O_2/Ar 流量比, 通过气体质量流量转换系数修正 ($N_{\text{Ar}}=1.415$; $N_{\text{O}}=0.992$) 可得出氧分压比例 ($P_{\text{O}}/(P_{\text{O}}+P_{\text{Ar}})$), 氧分压比例分别为 7% 、 15% 、 32% 、 51% 、 73% 、 100% . 基片加热温度分别设置在 RT (室温)、 250 、 450 、 550°C .

薄膜的微观结构表征主要采用 TECNAI G^2 型 (加速电压 200kV) 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 进行观察与分析. 利用 Digital NanoScope IIa 型原子力显微镜 (AFM), 在室温条件下采用接触式扫描模式对不同工艺条件下的 ZrO_2 薄膜表面形貌及表面粗糙度进行表征.

3 结果和讨论

3.1 氧分压对 ZrO_2 薄膜表面形貌的影响

图 1(a)~(d) 分别为氧分压比例是 7% 、 15% 、 73% 和 100% 条件下溅射所得 ZrO_2 薄膜表面的三维立体图. 从图中可以看出: 氧分压比例分别为 7% 和 15% 条件下溅射所得 ZrO_2 薄膜表面可达到原子级的平整度; 随着氧分压的增大, ZrO_2 薄膜表面平整度下降. 在纯 O_2 气氛下溅射沉积的 ZrO_2 薄膜的表面存在一些较深的小的沟壑和凸起, 表面平整度变差. 为了定量描述氧分压对 ZrO_2 薄膜表面形貌的影响, 图 2 为不同氧分压下 ZrO_2 薄膜表面粗糙度的变化. R_{ms} 线代表均方根粗糙度, 实直线代表 R_{ms} 线形拟合结果. AFM 分析表明: 随着氧分压的增加, 薄膜的表面粗糙度近乎呈线形增加的趋势, 表面粗糙度的变化在 $0.1\sim 1.0\text{nm}$ 之间, 例如氧分压比例为 7% 时, ZrO_2 薄膜的表面粗糙度为 0.17nm , 而氧分压比例为 100% 时, ZrO_2 薄膜的表面粗糙度为 0.95nm . 除此之外, 图 2 也给出了 ZrO_2 薄膜的沉积速率随着氧分压比例的变化曲线. ZrO_2 薄膜平均厚度测量是在椭圆偏光谱仪 (SE) 上完成, 沉积速率 R 用所得薄膜的平均厚度 d 除以沉积时间 t 来计算 ($R=d/t$). 从图中可以看出: 随着氧分压比例的增加, 薄膜的沉积速率总体上呈下降趋势. 氧分压比例为 7% 时, 薄膜的沉积速率最大 ($2.4\text{nm}/\text{min}$), 随着氧分压比例的增大 ($15\%\sim 51\%$), 薄膜的沉积速率近乎呈线形趋势下降但幅度平缓, 氧分压比例 $>73\%$, 薄膜的沉积速率进一步下降, 纯氧气溅射时, 薄膜沉积速率最小 ($1.3\text{nm}/\text{min}$).

通过对 ZrO_2 薄膜表面形貌和沉积速率的研究, 可以看到: 氧分压可以显著改变 ZrO_2 薄膜的生长行为. 我们认为: 导致这一结果的主要原因应该与 ZrO_2 薄膜的生长特性有关, 涉及到沉积速率

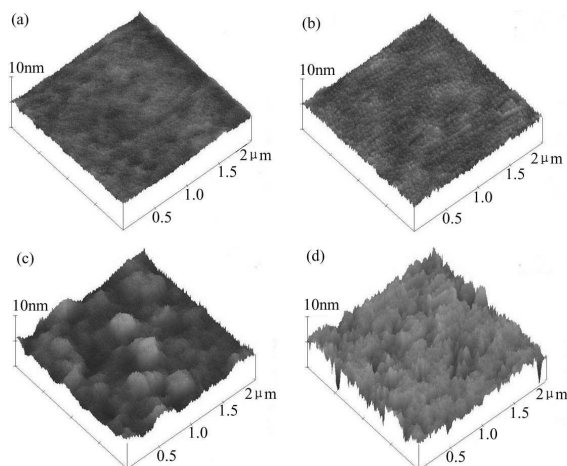


图 1 不同氧分压下 ZrO_2 薄膜的 AFM 表面形貌像
Fig. 1 AFM photographs of ZrO_2 films deposited at different oxygen partial pressures
(a) 7%; (b) 15%; (c) 73%; (d) 100%

的变化、薄膜生长表面气体吸附的变化、溅射靶表面氧化程度的变化等众多因素. 从溅射的角度上看, 随着氧分压的增大, 成膜空间中的 Zr 原子比例因溅射靶表面氧化程度的增加而逐渐下降, 薄膜的生长速率减小. 根据薄膜生长热力学理论, 薄膜的临界成核尺度与空间中成膜原子的分压成反比, 因此, 随着氧分压的增大, 薄膜的临界成核尺度的增加导致了薄膜表面粗糙度的增加. 从薄膜生长的动力学观点上看, 溅射速率的下降, 使得吸附在薄膜表面上的原子的扩散能力增强, 从而有可能促进晶粒的形核与生长, 而晶粒的长大将导致表面粗糙度的增加. 作为栅介质薄膜, 表面粗糙度的控制是十分重要的, 过大的表面粗糙度将导致栅介质介电性能的稳定性下降.

3.2 氧分压对 ZrO_2 薄膜微结构的影响

图 3(a)(b) 为氧分压分别为 7%、15% 下沉积所得 ZrO_2 薄膜的 TEM 照片. 由选区电子衍射花样中的晕环可知, 薄膜具有典型的非晶结构. 从薄膜形貌上看, 在低氧分压下沉积的 ZrO_2 薄膜的形貌均匀, 但是氧分压为 15% 时 ZrO_2 薄膜的致密性更好. 另外, 对氧分压为 15% 时的 ZrO_2 薄膜的高分辨透射电镜剖面像分析表明, 此时薄膜中存在极为少量的单斜结构的 ZrO_2 微晶, 并主要位于 ZrO_2 薄膜与 Si 基体间界面处.

图 4 为在氧分压为 73% 下沉积所得 ZrO_2 薄膜的 TEM 照片. 从图 4(a) 可以看出, 薄膜中出现了明显的结晶现象, 晶粒呈等轴状, 平均晶粒尺寸 $< 30\text{nm}$, 晶粒密度较大. 衍射花样标定表明 ZrO_2 薄膜中的晶相为四方相 ($t\text{-ZrO}_2$) 与单斜相 ($m\text{-ZrO}_2$) 的混合物. 图 4(b) 为氧分压为 73% 下沉积所得的

ZrO_2 薄膜高分辨 TEM 形貌像, 从图中可以看出, 薄膜中存在两种不同的晶态相, 分别为 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $t\text{-ZrO}_2$, 这与我们对其选区电子衍射花样标定的结果相一致, 但是在高分辨 TEM 下观察, 我们会发现 $m\text{-ZrO}_2$ 一般具有较大的晶粒尺寸, 在整个薄膜中所占比例较大, 而四方相 ($t\text{-ZrO}_2$) 会以两种不同晶粒尺度形式存在, 较大尺寸的 $t\text{-ZrO}_2$ 晶粒, 在整个薄膜中所占比例较小, 较小尺寸的 $t\text{-ZrO}_2$ 晶粒, 主要位于三叉晶界处. 我们认为, 薄膜存在这两种不同晶态相与 ZrO_2 晶粒的稳定性和薄膜的生长特性有关. 根据文献中报道, 当晶粒直径 $> 15\text{nm}$ 时, 低温下的 ZrO_2 四方相是不能稳定存在的.

图 5 为纯氧气氛下沉积的 ZrO_2 薄膜在 TEM 下所观察的明场像和暗场像, 图 5(a) 右上角是 ZrO_2 薄膜的选区电子衍射花样, 从 TEM 形貌明场像和暗场像可知, 纯氧气氛下制备薄膜为多晶结构, 其平均晶粒尺寸约为 50nm , 接近薄膜的厚度采用光谱椭圆偏测量此工艺条件下 ZrO_2 薄膜的厚度为 53nm 左右), 与氧分压为 73% 下 ZrO_2 薄膜的平均晶粒尺寸相比, 薄膜的晶粒明显变大. 采用内标法对 ZrO_2 薄膜同心多晶衍射环进行标定, 测得的晶面间距与标准值 (JCPDS) 符合得很好, 薄膜结构由单一的 $m\text{-ZrO}_2$ 组成, 计算所得的晶格常数与标准 JCPDS 数值 (晶格常数 $a=5.17$, $b=5.26$, $c=5.3$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=80.17^\circ$) 很接近, 表明薄膜中含有大量氧空位的可能性不大, 因此, 在此工艺条件下有可能制得完全符合化学计量比的 ZrO_2 薄膜. 我们认为: 纯氧条件下 $t\text{-ZrO}_2$ 相的消失仍然可能与 $t\text{-ZrO}_2$ 相的稳定性有关. 由于纯氧气氛下的溅射率极低, 使得 ZrO_2 薄膜的成核自由能很大, 较小尺寸的 ZrO_2 晶粒难以成核. 因此, 对于只有晶粒尺寸 $< 15\text{nm}$ 左右时才能稳定存在的 $t\text{-ZrO}_2$ 相而言, 在纯氧气氛下是无法存在的.

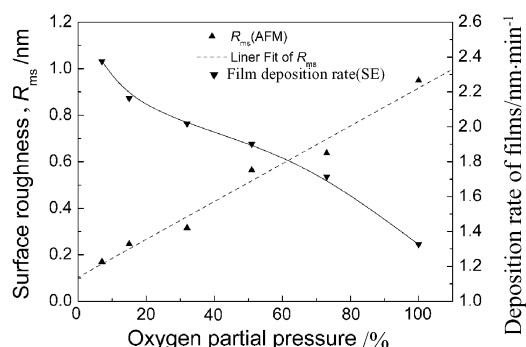
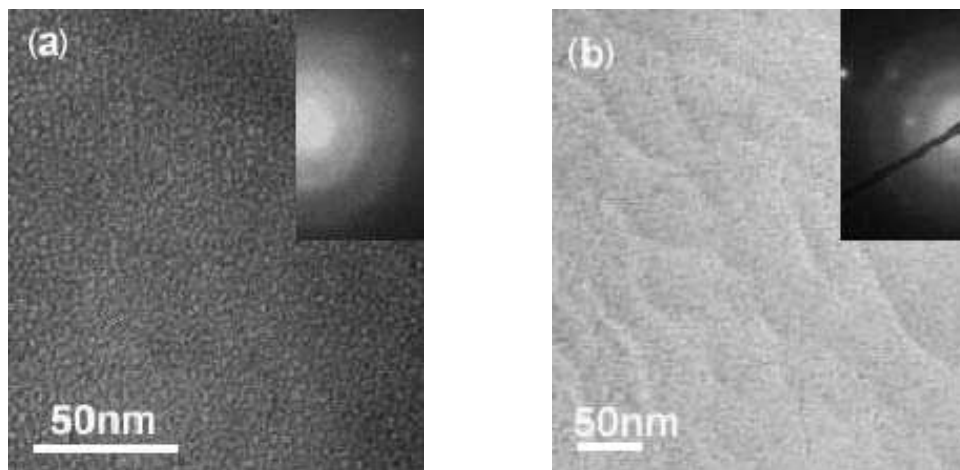
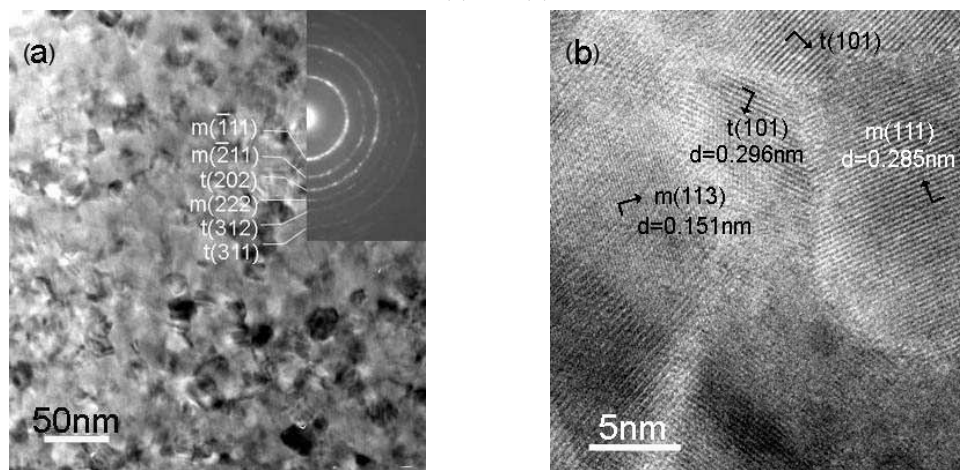
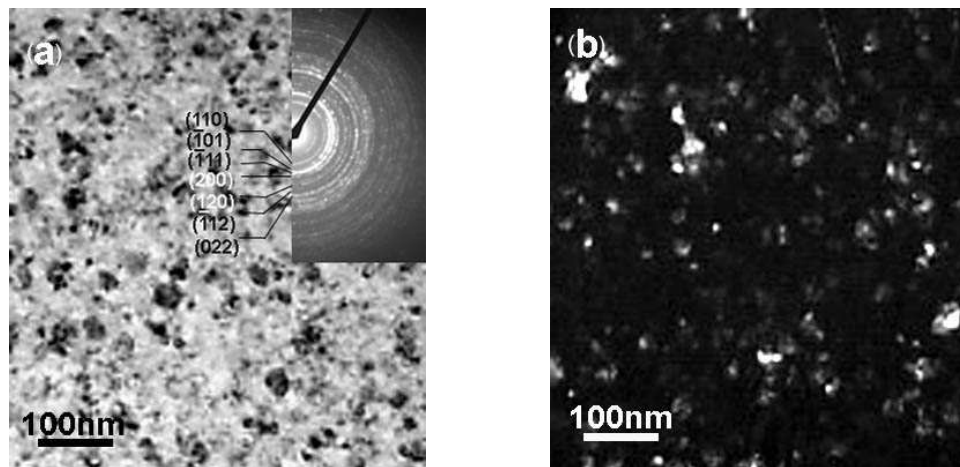


图 2 表面粗糙度和沉积速率随氧分压的变化
Fig. 2 Surface roughness and deposition rate of ZrO_2 films as a function of oxygen partial pressures

图 3 ZrO_2 薄膜 TEM 形貌像和选区电子衍射像Fig. 3 TEM images and SAED patterns of ZrO_2 films as deposited at different oxygen partial pressures

(a) 7%; (b) 15%

图 4 氧分压为 73% 时 ZrO_2 薄膜 TEM 形貌像和选区电子衍射像Fig. 4 TEM images and SAED pattern of ZrO_2 films deposited at the oxygen partial pressure of 73%图 5 纯氧气氛下沉积 ZrO_2 薄膜 TEM 形貌像和选区电子衍射像Fig. 5 TEM images and SAED pattern of ZrO_2 films deposited in pure oxygen atmosphere

(a) Light image; (b) Dark image

通过对 ZrO_2 薄膜微观结构的研究, 我们可以看到, 氧分压对 ZrO_2 薄膜微观结构也有重要影响. 从栅介质薄膜的选择标准上看, 低氧分压条

件下的非晶薄膜对于制备栅介质薄膜是有利的. 同时, 薄膜的 TEM 形貌分析表明, 适当地提高氧分压不仅可以保持薄膜的非晶态结构, 而且可以

使得薄膜具有比较高的致密度,从而提高薄膜的介电性能,同时薄膜的表面粗糙度也没有显著增加,这对获得综合性能优异的栅介质薄膜是十分有益的.过高的氧分压将导致薄膜晶化相的产生和表面粗糙度的显著增大,从而将可能导致栅介质薄膜介电性能的下降.

通过对 ZrO_2 薄膜的表面形貌和结晶状态分析可以看到, ZrO_2 薄膜的结晶热力学行为与常态下的 ZrO_2 的相变行为是不完全一样的.常态下的 ZrO_2 主要以晶态形式存在.在不同温度下,晶态 ZrO_2 有三种同质异形体,即单斜晶系 ($< 1170^\circ\text{C}$)、四方晶系 ($< 2370^\circ\text{C}$) 和立方晶系 ($c\text{-ZrO}_2$, $< 2715^\circ\text{C}$).之所以在比较低的沉积温度下就可以获得不同结晶状态的 ZrO_2 薄膜,其决定因素是 ZrO_2 薄膜的生长热力学行为.在低氧分压下,金属靶溅射率高,形核自由能较低.在高密度形核情况下,沉积原子之间 Zr-O 键规则重排形成晶体较为困难,薄膜结构表现为非晶态.随着氧分压的增大,金属靶的溅射率降低,形核自由能较高,在亚临界晶核尺寸范围内 Zr-O 键规则重排更加充裕,从而最终将影响薄膜中的相结构.

室温下能否存在稳定的四方相 ($t\text{-ZrO}_2$),目前认识上还有争议.我们的研究结果说明,稳定四方相确实与 $t\text{-ZrO}_2$ 的晶粒尺度有关.据一些文献中报道, $t\text{-ZrO}_2$ 在晶粒直径大于 15nm 时不能稳定存在.一种观点认为,四方相在晶粒较小时稳定是由于 ZrO_2 四方相的表面能比 ZrO_2 单斜相的表面能低,当 ZrO_2 四方相的晶粒尺寸小于临界晶粒尺寸时,表面能在 Gibbs 自由能形成过程中处于支配地位.另外一种解释是,以薄膜形态存在的 ZrO_2 四方相虽是亚稳相,但缺乏足够的驱动力克服能垒使之转变成单斜相.

3.3 沉积温度对 ZrO_2 薄膜微结构的影响

图 6 是沉积温度分别为室温和 250°C 时 ZrO_2 薄膜的高分辨 TEM 照片.从图中可以看到, ZrO_2 薄膜是均质的,形貌上没有明显的结晶特征.弥散的选区电子衍射环表明薄膜为典型的非晶结构.这一结果说明,在我们的实验条件下,可以获得非晶 ZrO_2 薄膜的沉积温度不低于 250°C .同时,高分辨 TEM 形貌像显示, 250°C 沉积的非晶 ZrO_2 薄膜的致密性比室温沉积的薄膜好,且具有更高的无序度.我们认为,这可能与薄膜生长过程中 ZrO_2 的成键能力和取向有关.在室温的沉积条件下, ZrO_2 在某一方向上的成键能力可能略占优势,但不足以形成长程有序;当沉积温度升高到 250°C 时,表

面原子的扩散能力有所增强,特定方向上的成键优势减弱,使得所形成的薄膜更加结构无序.

当沉积温度升高到 450°C 时, TEM 显微观察表明薄膜已经晶化,如图 7 所示. TEM 形貌像显示薄膜基本上由均匀分布的等轴晶粒组成,晶粒尺寸在 $20\sim 30\text{nm}$ 之间.通过对选区电子衍射花样标定(图 7(a) 右上角),我们发现,薄膜主要由单斜 ZrO_2 相 ($m\text{-ZrO}_2$) 组成,与 Bloulouz 等人^[14] 的 XRD 分析结果基本一致.但是,在高分辨 TEM 下观察,发现沉积的 ZrO_2 薄膜并不完全由晶态相组成,可以看到有少量的非晶区域被单斜 ZrO_2 晶粒所包围,如图 7(b) 所示.我们认为, ZrO_2 薄膜所具有的这种微观形貌特征可能与 ZrO_2 高密度形核和小尺度 $m\text{-ZrO}_2$ 晶粒的不稳定性有关. Garvie 等人的热力学分析表明,当晶粒 $< 15\text{nm}$ 时, $m\text{-ZrO}_2$ 的稳定性比高温的四方 ZrO_2 相 ($t\text{-ZrO}_2$) 差.因此,当 ZrO_2 薄膜高密度形核时,如果多个 $m\text{-ZrO}_2$ 晶粒所包围的区域小于稳定 $m\text{-ZrO}_2$ 晶粒存在的尺度,则 $m\text{-ZrO}_2$ 将不能在该区域成核,从而导致非晶 ZrO_2 的出现.同时,这一结果意味着小尺度的非晶 ZrO_2 相比 $m\text{-ZrO}_2$ 相还要稳定.

当沉积温度达到 550°C 时,晶粒略微增大,其尺寸在 $30\sim 50\text{nm}$ 之间,如图 8(a) 所示.对选区电子衍射标定分析表明:此时的薄膜仍然以 $m\text{-ZrO}_2$ 为主.基体温度的升高是导致晶粒长大的主要原因.高分辨 TEM 分析表明此时的 ZrO_2 薄膜已经完全晶化,如图 8(b) 所示.同时,我们发现在 $m\text{-ZrO}_2$ 晶粒包围的一些尺寸较小的区域内, ZrO_2 以四方相的形式存在.导致 $t\text{-ZrO}_2$ 出现的原因可能仍与 ZrO_2 高密度形核和小尺度 $m\text{-ZrO}_2$ 晶粒的不稳定性有关.此外, Livage 等人在 $t\text{-ZrO}_2$ 和非晶 ZrO_2 的径向分布函数研究中发现, $t\text{-ZrO}_2$ 和非晶 ZrO_2 有相同的近邻配位距离,说明二者有类似的短程有序.我们的高分辨 TEM 观察结果表明:小尺度的非晶 ZrO_2 的热稳定性略低于 $t\text{-ZrO}_2$ 相.

3.4 沉积温度对 ZrO_2 薄膜表面形貌的影响

图 9 为不同沉积温度下的 ZrO_2 薄膜表面形貌.从图中可以看出,在室温条件下沉积时,薄膜的相邻表面岛之间存在明显的大尺度起伏,表面岛的尺寸较大,薄膜表面较为粗糙,表面粗糙度约为 1.0nm .此外,我们注意到,表面岛具有鳞片状的形貌特征,并呈现出有一定规则的排列,这与 TEM 分析是基本一致的.同时,这一结果说明,尽管此时的 ZrO_2 薄膜是非晶状态的,但粗糙的表面形貌对其介电性能是不利的.当沉积温度为 250°C

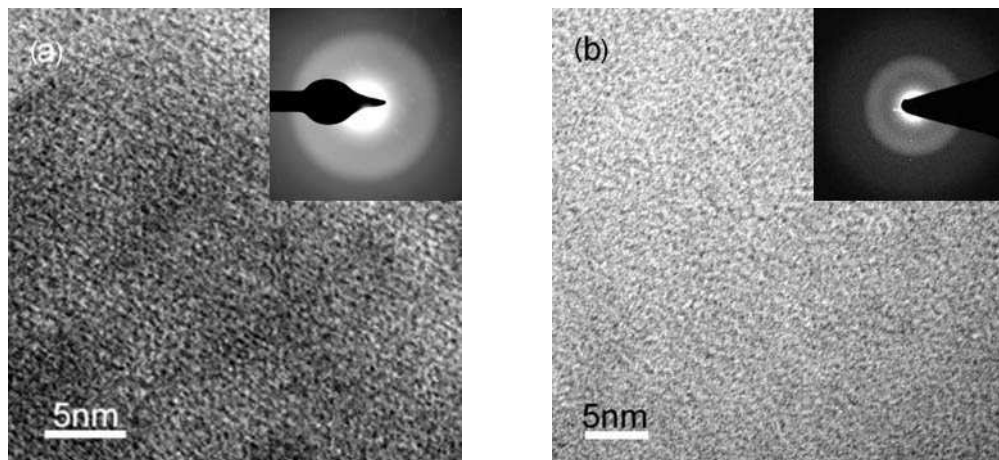


图 6 不同温度沉积的 ZrO_2 薄膜的 TEM 形貌像和选区电子衍射图像

Fig. 6 TEM images and SAED pattern of ZrO_2 films deposited at different temperatures

(a) RT; (b) 250°C

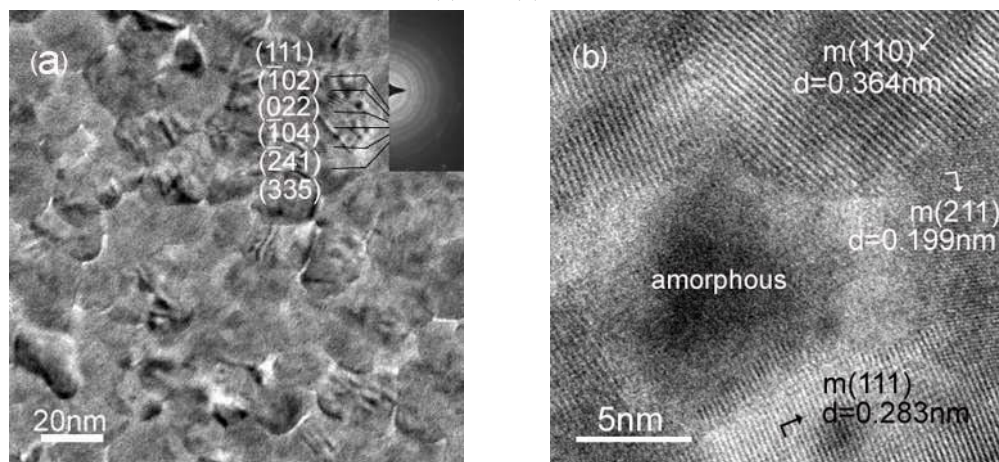


图 7 450°C 沉积 ZrO_2 薄膜的 TEM 形貌像和选区电子衍射图

Fig. 7 TEM images and SAED pattern of ZrO_2 films deposited at 450°C

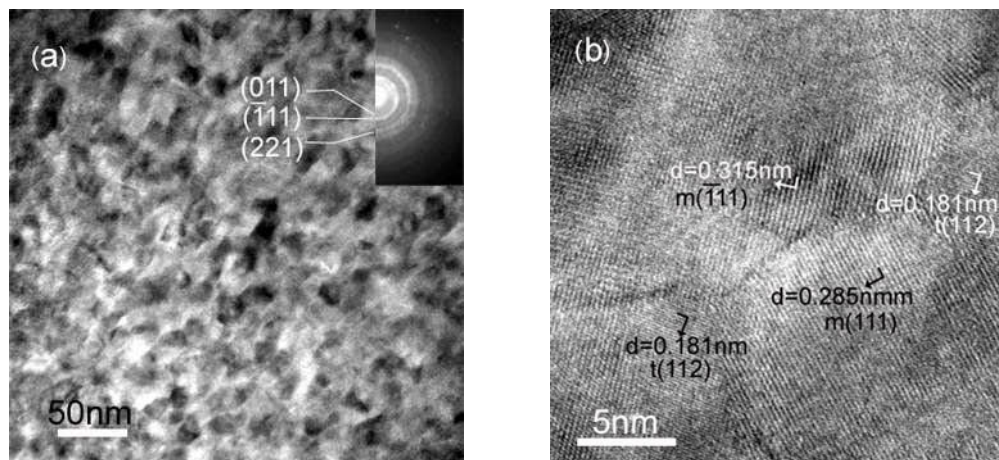


图 8 550°C 沉积 ZrO_2 薄膜的 TEM 形貌像和选区电子衍射图

Fig. 8 TEM images and SAED pattern of ZrO_2 films deposited at 550°C

时, 表面岛的密度降低, 大尺寸的形貌起伏消失, 薄膜表面相对平整、光滑, 表面粗糙度约为 0.4nm. 这说明适当的表面扩散不仅可以提高薄膜的致密度, 而且对于获得光滑的薄膜形貌也是有利的. 当沉积温度为 450°C 时, 表面岛的密度有所增加,

表面岛尺寸减小. AFM 分析结果显示, 此时的表面粗糙度仍维持在 0.4nm 左右, 这可能与较小的 $m\text{-ZrO}_2$ 晶粒尺度有关. 当沉积温度为 550°C, 表面岛密度增加明显, 表面岛具有非常小的尺寸, 相邻表面岛之间出现明显的起伏, 表面粗糙度增加到

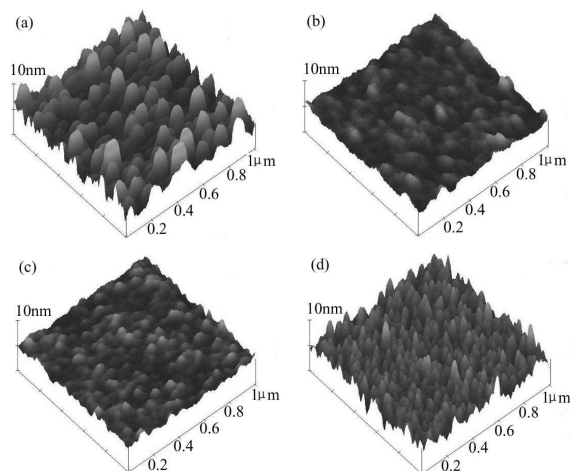


图 9 不同沉积温度下 ZrO_2 薄膜 AFM 表面形貌
Fig. 9 AFM images of ZrO_2 films deposited at different temperatures

(a) RT; (b) 250°C; (c) 450°C; (d) 550°C

1.0nm 左右. 此时的表面岛密度增加和表面粗糙度增加意味着此时的薄膜存在一定程度的晶粒择优生长.

薄膜表面形貌特征与薄膜沉积过程中的动力学过程有关, 其生长界面演化受近邻原子取向择优、表面扩散效应、阴影效应以及晶粒择优生长等方面的影响, 结合不同沉积温度下薄膜相结构变化和表面形貌 AFM 图像以及表面粗糙度的定量分析, 我们认为可以把沉积温度为室温至 550°C 范围内的 ZrO_2 薄膜的生长行为大体上分成三个类型: 室温下的以表面无扩散和近邻原子取向择优为主导的表面粗化生长, 250~450°C 时的以表面有限扩散为主导的表面平滑生长和 550°C 时的以晶粒择优生长为主导的表面粗化生长. 我们认为, 室温下沉积的 ZrO_2 薄膜可能存在近邻原子取向择优, 即 Zr-O 键沿粒子沉积方向具有取向择优, 此时由于表面原子或原子团的扩散能力相对较弱, 形成结构疏松的非晶态薄膜. 从薄膜结构和表面形貌上看, 此时的 ZrO_2 薄膜难以满足高 k 栅介质的需要; 当沉积温度为 250°C, 表面原子扩散有所增强, 但原子还没有发生规则重排, 而近邻原子取向择优明显减弱, 此时所形成的结构致密、原子级平滑的非晶态 ZrO_2 薄膜对制备高 k 栅介质器件是有利的; 当沉积温度为 450°C 时, 表面原子扩散能力的增强导致薄膜结构会发生从非晶态向晶态转变, 晶化相的出现有可能导致薄膜漏电流的增加; 当沉积温度为 550°C 时, 比较强的表面原子扩散效应促使薄膜完全晶化, 同时晶粒可能沿粒子沉积方向择优生长, 导致表面形貌的显著改变.

4 结论

1. 随着氧分压的增加, ZrO_2 薄膜的表面粗糙度近乎呈线形增加的趋势.

2. 氧分压和沉积温度是影响 ZrO_2 薄膜生长行为的重要因素. 随氧分压的增加, ZrO_2 薄膜微结构演化过程是 $a\text{-ZrO}_2$ (非晶) $\rightarrow a\text{-ZrO}_2$ 和少量 $m\text{-ZrO}_2$ (单斜) $\rightarrow m\text{-ZrO}_2$ 和少量 $t\text{-ZrO}_2$ (四方) $\rightarrow m\text{-ZrO}_2$; 随沉积温度从室温增加到 550°C, ZrO_2 薄膜微结构演化过程是 $a\text{-ZrO}_2$ ($< 250^\circ\text{C}$) $\rightarrow m\text{-ZrO}_2$ 和少量 $a\text{-ZrO}_2$ (450°C) $\rightarrow m\text{-ZrO}_2$ 和少量 $t\text{-ZrO}_2$ (550°C); Zr 沉积速率的变化和表面扩散行为是导致薄膜相结构转变的重要原因.

3. 在室温至 550°C 范围内, 沉积温度对薄膜的生长表面形貌有比较显著的影响, 室温下, 以表面无扩散和近邻原子取向择优生长为主; 250~450°C 时, 以有限扩散为主, 并导致平滑的表面形貌; 550°C 时, 以晶粒择优生长为主, 导致表面粗糙度的增加.

参考文献

- [1] Wallace R M. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **231-232**: 543-551.
- [2] Wilk G D, Wallace R M, Anthony J M. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89** (10): 5243-5275.
- [3] Garner G M, Kloster G, Atwood G, et al. *Microelectronics Reliability*, 2005, **45**: 919-924.
- [4] Chang J P, Lin Y S, Berger S, et al. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2001, **19** (5): 2137-2143.b
- [5] Hausmann D M, Gordon R G. *J. Cryst. Growth*, 2003, **249**: 251-261.
- [6] Bellotto M, Caridi A, Cereda E, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63** (15): 2056-2068.
- [7] 阎志军, 王印月, 徐 闰, 等 (Yan Z J, et al). 物理学报 (Acta. Phys. Sin.), 2004, **53** (8): 2771-2774.
- [8] Matsuoka M, Lsotani S, Miyake S, et al. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88** (6): 3773-3775.
- [9] Venkataraj S, Kappertz O, Jayavel R, et al. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92** (7): 3599-3607.
- [10] Amor S B, Rogier B, Nardin M, et al. *Mate. Sci. Eng.*, 1998, **B57**: 28-39.
- [11] 章宁琳, 宋志堂, 邢 溯, 等 (Zhang N L, et al). 中国激光 (Chinese J. Lasers), 2003, **30** (4): 345-348.
- [12] 卢红亮, 徐 政, 丁士进, 等 (Lu H L, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (5): 1217-1222.
- [13] Perkins C M, Triplett B B, McIntyre P C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81** (8): 1417-1419.
- [14] Boulouze M, Boulouze A, Giani A, et al. *Thin Solid Films*, 1998, **323**: 85-92.