

# Effect of O<sub>2</sub> Flux on the Growth Process of HfO<sub>2</sub> Thin Films Deposited by Reactive Sputtering\*

Yutong Yang, Wu Tang<sup>#</sup>

State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu  
Email: <sup>#</sup>tang@uestc.edu.cn

Received: Jan. 9<sup>th</sup>, 2013; revised: Jan. 13<sup>th</sup>, 2013; accepted: Jan. 28<sup>th</sup>, 2013

**Abstract:** HfO<sub>2</sub> thin films are deposited by reactive sputtering under atmospheres composited by various ratios of oxygen and argon. The chemical composition of the HfO<sub>2</sub> thin films is tested by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The surface morphology of the HfO<sub>2</sub> thin films is characterized by atomic force microscopy (AFM). Effect of various O<sub>2</sub> flux on the chemical composition, structure, and surface morphology in the growth process of HfO<sub>2</sub> thin films is studied in the view of thin film growth mechanism. And results show that improving O<sub>2</sub> flow rate can optimize the stoichiometric, amorphous structure and surface morphology of HfO<sub>2</sub> films.

**Keywords:** HfO<sub>2</sub> Film; RF Magnetron Reactive Sputtering; XPS; AFM

## 氧气通量对反应溅射法制备 HfO<sub>2</sub> 薄膜生长过程的影响\*

杨宇桐, 唐 武<sup>#</sup>

电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都  
Email: <sup>#</sup>tang@uestc.edu.cn

收稿日期: 2013 年 1 月 9 日; 修回日期: 2013 年 1 月 13 日; 录用日期: 2013 年 1 月 28 日

**摘要:** 利用金属 Hf 与氧气反应溅射制备了 HfO<sub>2</sub> 薄膜, 采用 X 射线光电子能谱分析(XPS)、原子力显微镜(AFM)等手段对薄膜的组成成分以及表面形貌进行了分析表征, 并从薄膜生长机理角度研究了氧气的通量对于 HfO<sub>2</sub> 成膜过程的影响, 得到了氧气通量的增大能使 HfO<sub>2</sub> 薄膜的化学配比、非晶结构和表面形貌得到优化的结论。

**关键词:** HfO<sub>2</sub> 薄膜; 射频磁控反应溅射; XPS; AFM

### 1. 引言

半导体集成电路的发展对集成电路的密度和性能提出了更高的要求, 典型的 CMOS 器件栅介质薄膜的厚度变得越来越薄, 并开始逐渐接近原子间距, 由于栅介质氧化层的直接隧穿而引起的泄漏电流和静态功率损耗随之显著增加。因此, 传统的 SiO<sub>2</sub> 栅介质正日益趋于它的极限。使用高介电常数(高 K)薄膜材

料替代 SiO<sub>2</sub> 是目前最有希望解决此问题的途径。采用这种材料可以在不增加电学厚度的前提下允许增加绝缘层厚度, 进而能够降低漏电流。由于使用高 K 栅介质, 在保持单位面积电容不变的同时栅介质可以有比较大的厚度, 从而有可能避免出现在超薄 SiO<sub>2</sub> 中由隧穿导致的漏电问题。由于 Hf 的金属氧化物(主要是二氧化铪 HfO<sub>2</sub>)具有较高的介电常数以及较好的热稳定性, 被认为是最有潜力替代 SiO<sub>2</sub> 的高 K 材料之一, 目前对于 HfO<sub>2</sub> 薄膜的制备工艺、结构特征、电学性能等等已经有了广泛的研究<sup>[1]</sup>。制备 HfO<sub>2</sub> 薄膜的途径较多, 电子束蒸发<sup>[2]</sup>、物理气相沉积<sup>[3]</sup>、化学气相沉

\*资助信息: 国家自然科学基金资助(No. 51071038), 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-09-0265), 四川省杰出青年科技基金支持项目(2010JQ0002)。

<sup>#</sup>通讯作者。

积<sup>[4]</sup>、离子束辅助沉积<sup>[5]</sup>等等。磁控溅射法发展较为成熟，所制备膜层的质量较好，与基底结合牢固，厚度均匀，具有较好重复性和良好的台阶覆盖，因此常被用于 HfO<sub>2</sub> 薄膜的制备。相比晶态薄膜，HfO<sub>2</sub> 非晶薄膜可能具有更好的介电性能和更高的光损伤阈值<sup>[6]</sup>，关于 HfO<sub>2</sub> 非晶薄膜的制备也已经有了大量研究。利用金属 Hf 与氧气反应溅射制备 HfO<sub>2</sub> 薄膜，以及氧气对于薄膜的结构和性能的影响等也有较多研究<sup>[7]</sup>。但这些研究结果大多是在较为宏观的影响方面出发得到的，这一工艺的薄膜生长微观机理还鲜有记述。本文以射频磁控反应溅射方法制备 HfO<sub>2</sub> 薄膜，利用 XPS、AFM 等设备对薄膜的组成成分以及表面形貌进行了分析，并从薄膜生长机理角度研究了氧气的流量对于 HfO<sub>2</sub> 成膜过程的影响。

## 2. 实验

本实验采用 QX-500 超高真空多功能镀膜设备，靶材采用 99.99% 高纯金属 Hf 靶，反应气体和溅射气体为 99.999% 的高纯氧气与 99.99% 氩气。基片使用 (100) 晶向的 N 型硅，靶基距 50 mm。实验开始前先将硅片用超声波清洗仪分别在丙酮和酒精中进行表面清洁处理，烘干后放入真空室。实验背底真空抽至  $7 \times 10^{-4}$  Pa，溅射功率为 300 W，溅射时间为 20 min，沉积温度为室温。由于引入了不同氧气流量的参数，实际工作气压在 0.35~0.41 Pa。表 1 为实验中氧气与氩气的流量比例与工作气压。

利用 XPS 对制备的 HfO<sub>2</sub> 薄膜进行成分测试，利用日本精工 SPA-300HV 系统的原子力显微镜 (AFM) 分析薄膜表面形貌。

## 3. 结果与讨论

在其他可调实验参数不变的情况下，只变化通入的氧气量，结果得到了一组沉积状态良好的硅基 HfO<sub>2</sub> 薄膜。对样品进行 XPS 测试，确定其中 O 元素与 Hf 元素的存在比例。图 1 为 HfO<sub>2</sub> 薄膜中 Hf4f 光电子峰

Table 1. The flow rate of O<sub>2</sub>/Ar and working pressure  
表 1. 氧气/氩气的实际流量与气压

样品	A	B	C	D
O <sub>2</sub> /Ar (sccm)	20:120	30:120	40:120	50:120
气压 (Pa)	0.35	0.37	0.39	0.41

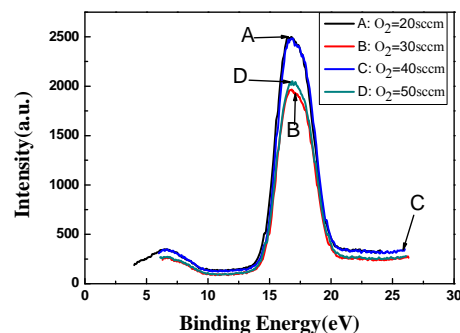


Figure 1. Photoelectron spectroscopy of Hf4f in HfO<sub>2</sub> films deposited under various O<sub>2</sub> flow rate

图 1. 不同氧气流量下制备的 HfO<sub>2</sub> 薄膜的 Hf4f 光电子峰曲线

在不同氧气流量下的测试曲线。可以看出在不同氧气流量下制备的 HfO<sub>2</sub> 薄膜中 Hf4f 的光电子峰位处于 16 eV 至 18 eV 之间，峰强度处于 2000 至 2500 左右。元素的结合能通常随氧化态的升高而增加，例如 Hf 元素，从单质金属态变到 HfO<sub>2</sub> 氧化态其结合能相差约 3.0 eV。从图 1 中能看出不同氧分量下制备的薄膜在 14 eV 左右没有明显的 Hf4f 峰，说明样品中没有 Hf-Hf 的化合键，即样品中不存在 Hf 的单质相，意味着金属 Hf 元素均与 O 元素结合生成 HfO<sub>2</sub> 薄膜。

从图 1 还可以看出，随着氧气流量的变大光电子峰的强度会逐渐减弱。实际上，随着氧气流量的变大，结合能向更高方向位移，说明 O 与 Hf 的结合度越来越高，X 射线一定的能量下能激发出来的光电子变少，因此表现出来即谱峰会逐渐减弱。图中 A 与 C 曲线较为接近，直接观察不易看出其变化，但是通过数据对比，A 曲线的最大值 2498.92 位于 16.75°，而 C 曲线的最大值 2485.02 位于 16.9°，可知不仅峰强的减小是处于合理范围内，而且峰的化学位移也是符合结合能向更高方向位移这一结果的。理论上 B 曲线即氧气流量为 30 sccm 时制备的薄膜样品的光电子峰曲线应处于 A 曲线与 C 曲线之间，实际测得的却有所偏差，这可能是因为测试仪器的 X 射线强度的变化引起的，但是由于测得的该薄膜样品的 O1s 峰强度也相应地变小，这对于分析薄膜中 O 与 Hf 的结合比例没有明显的影响，实际上测试计算得样品的氧钪比也处于正确的范围。图 2 为 O1s 的光电子峰图像，可以看出 HfO<sub>2</sub> 薄膜中的 O1s 峰曲线与 Hf4f 峰曲线的变化趋势保持一致。

利用灵敏度因子法<sup>[8]</sup>来计算制备的 HfO<sub>2</sub> 薄膜样品的成分比例。灵敏度因子 S 定义为

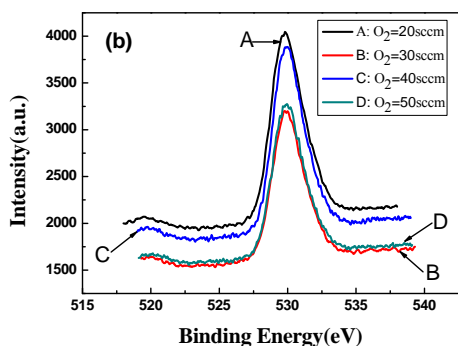


Figure 2. Photoelectron spectroscopy of O1s in HfO<sub>2</sub> films deposited under various O<sub>2</sub> flow rate  
图 2. 不同氧气流量下制备的 HfO<sub>2</sub> 薄膜的 O1s 光电子峰曲线

$$S = eAf\gamma\sigma\theta T\lambda_e \quad (1)$$

式中,  $e$  为电子电荷;  $A$  为被探测光电子的发射面积;  $f$  为 X 射线的通量;  $\gamma$  为产生额定能量光电子的光电过程的效率, 即指从某能级光电离的光电子其能量未因某种原因(如振激、振离等)受到损失者(具有额定能量者)占从此能级电离出去的所有光电子的百分数;  $\sigma$  为一个原子特定能级的光电离截面, 这个能级上的一个电子光电离发射出去的几率;  $\theta$  为角度因子, 与 X 射线入射方向及接收光电子方向有关的因子;  $T$  为谱仪检测出自样品的光电子的检测效率,  $T$  与光电子能量有关;  $\lambda_e$  为非弹性散射平均自由程。设在样品表面区域内各元素密度均匀, 且在此范围内入射的 X 射线强度保持不变, 则某元素光电子峰强度  $I$  与灵敏度因子  $S$  的关系为

$$I = n \cdot S \quad (2)$$

其中  $n$  为单位体积原子数。对于样品中的两元素  $i$  和  $j$ , 有

$$n_i/n_j = (I_i/I_j) \cdot (S_j/S_i) \quad (3)$$

由于  $I$  可测, 且灵敏度因子在光谱仪设备确定的情况下是给定的值, 因此可以得到任意两元素的含量比。在实际计算中, 强度  $I$  一般以 XPS 峰面积 CPS 处理。Hf4f 的灵敏度因子  $S_1 = 2.07$ , O1s 的灵敏度因子  $S_2 = 0.66$ , 由式(3)可以计算出不同氧分量下制备样品中 O 与 Hf 的含量比, 得到结果如表 2 所示。

根据表 2 数据可以看出, 随着氧气流量的增大, HfO<sub>2</sub> 薄膜中的氧铪比逐渐变大, 从 1.653 增至 1.683。当在其他实验工艺参数一定的情况下, 溅射功率、溅射时长以及腔体温度都一致时, Hf 原子吸附在基片上

Table 2. The ratio of O/Hf in HfO<sub>2</sub> thin films deposited under various O<sub>2</sub> flow rate  
表 2. 薄膜样品中 O 元素与 Hf 元素的比例

样品	A	B	C	D
O <sub>2</sub> /Ar (sccm)	20:120	30:120	40:120	50:120
CPS (Hf4f)	8792.5	6215.9	7917.8	6628.6
CPS (O1s)	4633.7	3297.5	4231.3	3556.9
O/Hf	1.653	1.664	1.676	1.683

的几率差不多, 因此当氧气流量越大时, 能移动到基片附近与 Hf 原子相互结合并发生反应的氧原子就越多, 而使生成的 HfO<sub>2</sub> 薄膜中 O 与 Hf 的含量比例越来越大。由于反应物量的难以精确控制, 参与反应的 O 和 Hf 往往是非标准化学计量比例的, 加上基片上附着的原子或离子的热运动、氩离子的轰击、成膜过程中产生的应力等等都能导致氧脱离而形成氧空位, 造成实际的氧铪比小于标准化学计量比。在实际溅射得到的薄膜组成中, O 与 Hf 的比要小于 2, 一般该计量比处于 1.4~1.8<sup>[9]</sup>。因此本组 HfO<sub>2</sub> 薄膜的组成处于较为理想的计量比范围。何智兵等<sup>[7]</sup>通过改变氧气流量反应溅射制备的薄膜具有更好的化学配比, 其溅射气氛从氧氩比 1:3 变化至纯氧气气氛时, 其氧铪比值为 1.8~1.98。适当地通入更多的氧气可以使氧的浓度梯度变大, 使氧空位减少从而使薄膜中的氧铪比提高, 本文得到的结论与该文献一致。

对 HfO<sub>2</sub> 薄膜的微观表面形貌进行研究对于材料的光、电性能以及实际应用有着重要影响。本实验测试了不同氧气流量下制备的 HfO<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 表面形貌图像并从不同角度分析了薄膜的形貌特征。

图 3 为 AFM 接触模式测得的 HfO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌图像。可以看出所有薄膜表面都是由大小不一的颗粒不均匀分布构成, 颗粒的直径随着氧气流量的增加而变化, 薄膜表面存在突起、空位和沟壑等形貌。从图 3 总的看来, 随着氧气流量的增大, HfO<sub>2</sub> 薄膜表面颗粒逐渐变大, 分布更加均匀, 薄膜表面的起伏程度逐渐变小, 这些变化具有一定规律性。

为了更准确地描述 HfO<sub>2</sub> 薄膜的整体微观结构, 以描述薄膜表面形貌的物理量表面粗糙度来对 HfO<sub>2</sub> 薄膜进行进一步的分析和讨论。由 AFM 分析软件对 HfO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌图像进行分析, 得到不同氧气流量下制备的 HfO<sub>2</sub> 薄膜的表面粗糙度 RMS 值, 氧气流量从 20 sccm 增加至 50 sccm 的四个样品分别对应的

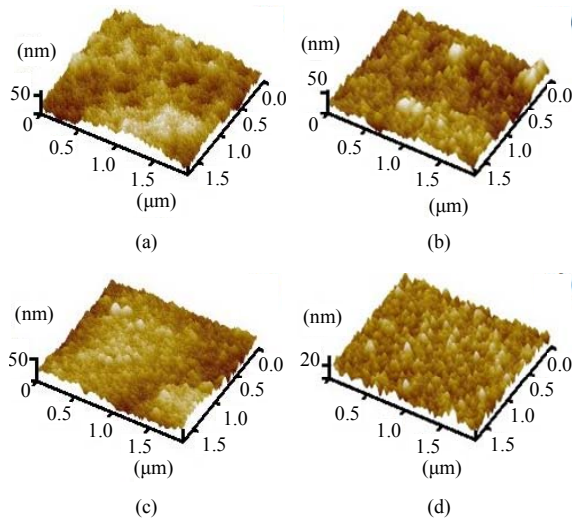


Figure 3. 3D AFM pictures of HfO<sub>2</sub> films, (a)(b)(c)(d) respectively indicate O<sub>2</sub> flow rate of 20, 30, 40, 50 (unit: sccm)  
 图 3. HfO<sub>2</sub> 薄膜的三维 AFM 图像, (a)(b)(c)(d) 分别为氧气流量 20, 30, 40, 50(单位: sccm)

RMS 值为 9.099、7.492、7.003、3.790。其分布示意图如图 4 所示。根据图 4 可以看出, 这一变化呈现出良好的递减趋势。结合图 3 分析, 可以得到 HfO<sub>2</sub> 薄膜的表面颗粒的直径随着氧气流量的增大而逐渐增大, 表面存在的空位、突起等减少, 从而使表面的高低起伏变小, 薄膜表面平整度和均匀性也越来越好。

以上结论都是通过较为宏观的观察得出的, 从微观上来看, 需要从薄膜的形成机理上来分析。室温下的反应溅射制备的 HfO<sub>2</sub> 薄膜主要是非晶态, 这是较高的过冷度和较低的原子扩散能力等条件造成的。而同时是室温下不同的制备工艺或其他实验参数的改变则可能导致出现单斜晶型的低温相。

由于温度低, 原子的表面扩散能力有限, 沉积到衬底表面的原子几乎已失去了扩散能力。同时, 薄膜形核所需的临界核心尺寸很小, 因而在薄膜的表面上, 沉积的粒子会不断地形成新的核心。基于以上两个原因, 沉积组织呈现出一种数十纳米直径的细纤维状的组织形态, 纤维内部缺陷密度很高, 多呈非晶态结构。纤维间的结构明显疏松, 存在许多小尺寸的缺陷乃至孔洞。随着薄膜厚度的增加, 细纤维状组织会进一步发展为锥状形态, 期间夹杂尺寸更大的缺陷和孔洞, 而薄膜表面则呈现出与之对应的凹陷和拱起形貌<sup>[10]</sup>。AFM 截面图像可以清晰地描绘出薄膜表面的纤维结构及其生长变化, 同时为了减小偶然误差, 实验中将 HfO<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 图形成统一以  $y = x$  方向进行

较大区域划线并取截面示意图, 得到结果如图 5 所示。

通过图 5 中横向坐标的比较可以看出, 薄膜表面呈不均匀的纤维状组织结构, 纤维状组织的大小都处于几十纳米的数量级。随着氧气流量的增大, 纤维组织逐渐长粗, 薄膜表面的高低起伏逐渐变小, 这与图 4 得到的结论完全一致。从薄膜生长的机理来看, 氧气流量对于薄膜生长的影响主要在于两方面, 一是在形核过程, 其二在于生长致密化过程。首先, 溅射粒

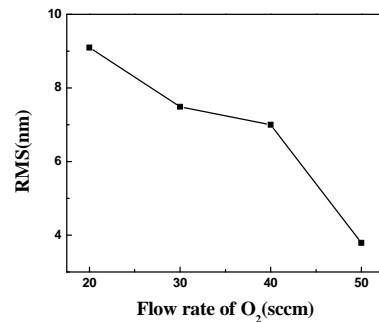


Figure 4. The surface roughness of the HfO<sub>2</sub> thin films  
 图 4. HfO<sub>2</sub> 薄膜的表面粗糙度

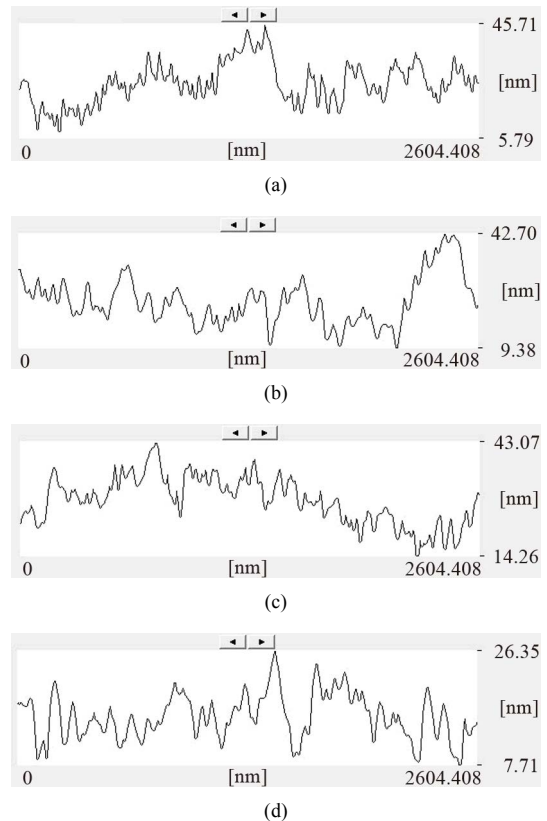


Figure 5. Sectional images of the HfO<sub>2</sub> thin films, (a)(b)(c)(d) respectively indicate O<sub>2</sub> flow rate of 20, 30, 40, 50 (unit: sccm)  
 图 5. HfO<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 截面图像, (a)(b)(c)(d) 分别为氧气流量 20, 30, 40, 50(单位: sccm)



子在基片上的凝结,核的形成和长大,层状薄膜的初步形成,到最后形成一定厚度的薄膜,在整个形成过程中氧气通量的变化对薄膜的表面形貌起着关键的作用。在 HfO<sub>2</sub> 薄膜沉积过程的最初阶段,有新相的核心形成。新相核心可以直接接受从区相中来的原子,也可以吸纳由衬底表面扩散而来的吸附原子。同时,核心中的原子也可能重新返回气相,或经由衬底表面扩散而脱离。在制备 HfO<sub>2</sub> 薄膜时提高氧气的通量有助于使新相核心更趋于接受和吸纳过程,使薄膜形成核心细小、致密连续的薄膜<sup>[10]</sup>。

溅射沉积中 HfO<sub>2</sub> 薄膜的粗糙度除了与成核率有关外,当薄膜的厚度与其表面的粗糙度达到一定水平以后,另一个因素开始产生影响。这一因素就是薄膜自身造成的阴影效应,它是造成薄膜表面粗糙化以及薄膜结构中形成大量孔洞的主要原因之一。例如图 5,当一个或多个原子沉积到某一纤维状组织顶部时,会使该纤维状组织与相邻纤维状组织之间的空隙被遮挡,从而使接下来的原子沉积无法顺利填充空隙,造成空位和孔洞,从而会导致 HfO<sub>2</sub> 薄膜表面粗糙度的进一步增加。尤其在溅射沉积中,气体分子的运动状态处于粘滞流状态,粒子在入射到薄膜表面以前已经经过了无数次的分子散射。此时,粒子的入射角度必然是混乱无规则的,这种情况下,阴影效应的影响更为严重。因此在反应溅射制备 HfO<sub>2</sub> 薄膜的过程中,阴影效应的影响不可忽视。本实验通过适当增大活性气体氧气的通量,提高氧气的分压,有助于提高游离的氧原子吸附至基片上并与 Hf 原子反应的几率,这一过程可以减小薄膜表面自由能,提高反应原子的平均表面扩散能力,填补薄膜结构中的大量存在的氧空位,因此能有效地消除阴影效应,使薄膜的粗糙度趋向于变小。

## 4. 结论

在溅射功率、溅射时间及其他工艺参数一定的情况下,随着氧气通量的增大,制备出的 HfO<sub>2</sub> 薄膜中氧空位的含量会相应变少,O 与 Hf 的含量比会逐渐增大,得到更优化化学配比的非晶态 HfO<sub>2</sub> 薄膜。而适当提高氧气的通量,还可以有效地促进薄膜的纤维状组织的优化生长,减小薄膜的表面粗糙度,从而优化非晶态 HfO<sub>2</sub> 薄膜的组织结构。

## 参考文献 (References)

- [1] 谈国强,贺中亮,刘剑,博海洋,宋亚玉,姜晶晶,李锋娟. 二氧化铪(HfO<sub>2</sub>)薄膜制备的研究进展[J]. 陶瓷, 2009, 2: 10-12.
- [2] 艾万君,熊胜明. 单层二氧化铪(HfO<sub>2</sub>)薄膜的特性研究[J]. 光电工程, 2012, 39(2): 134-140.
- [3] 马紫薇,苏玉荣,谢毅柱,赵海廷,刘利新,李健,谢二庆. 溅射气压对 HfO<sub>2</sub> 薄膜结构和光学性能的影响[J]. 材料导报, 2012, 26(10): 16-18.
- [4] 邵起越,袁涛,李爱东,董岩,方峰,蒋建清,刘治国. 新型无碳前体在高 k 氧化物薄膜化学气相沉积上的应用[J]. 功能材料, 2008, 39(4): 574-578.
- [5] 邓文渊,李春,金春水. 电子束蒸发和离子束溅射 HfO<sub>2</sub> 紫外光学薄膜[J]. 中国光学与应用光学, 2010, 3(6): 630-636.
- [6] K. Hasegawa, P. Ahmet, N. Okazaki, et al. Amorphous stability of HfO<sub>2</sub> based ternary and binary composition spread oxide films as alternative gate dielectrics. Applied Surface Science, 2004, 223(1): 229-232.
- [7] 何智兵,吴卫东,许华,张继成,唐永建. 不同氧铪比例对氧化铪(HfO<sub>2</sub>)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.
- [8] 王富耻. 材料现代分析测试方法[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006: 218.
- [9] M. Forker, P. de la Presa. Structure, phase transformations, and defects of HfO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> nanoparticles studied by <sup>181</sup>Ta and <sup>111</sup>Cd perturbed angular correlations, <sup>1</sup>H magic-angle spinning NMR, XPS, and x-ray and electron diffraction. Physical Review B, 2008, 77: Article ID: 054018.
- [10] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 165-192.