

# 立方相 ZnMgO 的电学特性\*

金国芬<sup>1</sup> 吴惠桢<sup>1,2,†</sup> 梁 军<sup>2</sup> 劳燕锋<sup>2</sup> 余 萍<sup>1</sup> 徐天宁<sup>1</sup>

(1 浙江大学物理系 固体电子材料物理与器件实验室, 杭州 310027)

(2 中国科学院上海微系统与信息技术研究所 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

**摘要:** 在半导体硅衬底上沉积 C-ZnMgO 纳米薄膜, 并做成金属-绝缘体-半导体(MIS)结构. 通过测试 MIS 结构的 C-V 曲线, 计算得到 C-ZnMgO 材料的介电常数为  $10.5 \pm 0.5$ , 并获得了介电常数的频率响应; 在 1~8MHz 的频率范围内, 介电常数由 10.5 降到 6.4. 通过测试 MIS 结构的 I-V 特性曲线, 对漏电流产生原因进行了讨论与分析.

**关键词:** C-ZnMgO 薄膜; MIS 结构; 介电常数; 漏电性能

**PACC:** 7360H; 7340Q; 7720

**中图分类号:** TN304.2\*1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)S0-0167-04

## 1 引言

宽带隙 ZnO 晶体薄膜( $E_g = 3.37\text{eV}$ )是具有在可见光范围内光学透过率高, 易于在各种衬底材料上生长, 制备成本低廉, 易掺杂, 柔韧性好等诸多优点的光电子半导体材料, 它在微电子器件和光电子器件中的应用已经受到越来越多的关注<sup>[1~4]</sup>. 同时, 在 ZnO 中掺入一定含量的 Mg 元素可以得到具有六方相晶体结构、带隙比 ZnO 更宽的 ZnMgO(H-ZnMgO), 它在可见光波段具有高透过率, 而在 ZnO 中掺入高含量 Mg 则得到混晶相 ZnMgO 和纯立方相 ZnMgO(C-ZnMgO)<sup>[5~9]</sup>. C-ZnMgO 的带隙随 Mg 含量的大小在 5.0~7.7eV 可变<sup>[7]</sup>, 这一带隙宽度正好落在金属-氧化物-半导体(MOS)器件的高介电常数(高  $k$ )栅绝缘层材料所要求的范围内. 虽然 C-ZnMgO 的微结构、光学特性等已有很多报道<sup>[7,10]</sup>, 但是关于其电学特性的报道很少. 而作为宽带隙材料可能在微电子器件领域的应用(例如栅极绝缘层), 获得它的介电常数、漏电特性等电学性能都是非常重要的.

我们通过将 C-ZnMgO 材料做成金属-绝缘体-半导体(MIS)结构, 即 Al/C-ZnMgO/Si MIS 结构, 测量 Al/C-ZnMgO/Si 结构在各种不同条件下的 C-V 曲线, 获得了 C-ZnMgO 薄膜的介电常数以及频谱特性. 通过测量 Al/C-ZnMgO/Si 结构的 I-V 曲线获知 C-ZnMgO 薄膜的漏电性能.

## 2 实验

我们分别在 p 型 Si(100)单晶衬底和 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上生长了 C-ZnMgO, 实验采用物理蒸发低温沉积(PELD)方法, Si 衬底的电阻率为 5~30Ω·cm. 生长 C-ZnMgO 薄膜所用靶材 Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 的纯度为 99.99%. 生长 Al/C-ZnMgO/Si 结构所用 Si 衬底的清洗方法按照 RCA 方法进行: 超声波清洗后在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O(去离子水)=1:1:6 的溶液中 80℃ 下水浴 15min 以去除有机物, 去离子水冲洗干净, 然后在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HCl:H<sub>2</sub>O=1:1:6 溶液中 80℃ 下水浴 15min 以去除无机物, 再用 10% HF 溶液去除 Si 衬底表面上的非常薄的一层 SiO<sub>x</sub>, 最后用去离子水冲洗干净, N<sub>2</sub> 吹干, 装入生长室. 生长 Al/C-ZnMgO/SiO<sub>2</sub>/Si 结构的衬底处理方法是: 超声波清洗后在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O(去离子水)=1:1:6 的溶液中 80℃ 下水浴 15min 以去除有机物, 去离子水冲洗干净, 然后在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HCl:H<sub>2</sub>O=1:1:6 溶液中 80℃ 下水浴 15min 以去除无机物, 最后再用去离子水冲洗干净, N<sub>2</sub> 吹干, 装入生长室. 生长时衬底温度保持在 250℃, 沉积室工作气压为  $5.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$ . 感应耦合等离子体谱测得 ZnMgO 中的 Mg 组分为 55%. 然后在高真空中热蒸发方法沉积铝电极. 图 1 为薄膜层剖面结构图. 再对薄膜层进行光刻和湿法腐蚀, 步骤如下: 将 Al/C-ZnMgO/SiO<sub>2</sub>/Si 或 Al/C-ZnMgO/Si 分别用 CCl<sub>4</sub>、丙酮、乙醇超声清洗 3 次, 用去离子水冲洗, N<sub>2</sub> 吹干, 放入干

\* 国家自然科学基金(批准号:60676003)和浙江省自然科学基金(批准号:2406092)资助项目

† 通信作者. Email: hzww@zju.edu.cn

2006-11-15 收到, 2006-12-11 定稿

干燥箱 120℃ 下干燥 30min 后甩胶, 在 5000r/min 的转速下甩 40s, 80℃ 下前烘 20min, 接触式暴光 30s, 显影 20s, 120℃ 下坚膜 30min 后用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液 55℃ 水浴腐蚀, 用丙酮浸泡洗去光刻胶, 用酒精洗去丙酮, 去离子水冲洗干净后 N<sub>2</sub> 吹干. 最后在 Si 背面镀 Al 电极后获得小面积的 Al/C-ZnMgO/SiO<sub>2</sub>/p-Si/Al 结构. 为测 *I-V* 曲线, 用同样的制作流程制备了一系列 Al/C-ZnMgO/Si/Al MIS 结构.

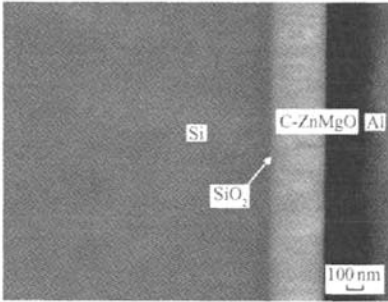


图 1 C-ZnMgO/SiO<sub>2</sub>/Si MIS 结构 FE-SEM 结构剖面图

Fig. 1 FE-SEM cross section of C-ZnMgO/SiO<sub>2</sub>/Si MIS configuration

用 KW-4A 型匀胶机甩胶, 光刻胶采用 BP212 系列紫外正型光刻胶, 暴光用 JKG-2A 型光刻机. *C-V* 曲线用 HP4280A 阻抗分析器在室温条件下以 0.5V/s 的栅电压正向反向扫描获得. *I-V* 曲线用 1MHz HP4156A 半导体参数仪在室温条件下获得, 栅电压测试范围是 -20~20V, 步距是 -100mV, 数据采集采用长积分模式.

### 3 结果与讨论

在 MIS 结构中 C-ZnMgO 作为绝缘介质层, 我们通过测量 MIS 结构的电容值可以计算得到 C-ZnMgO 绝缘介质的介电常数  $\epsilon$ . 不考虑介质薄膜的边缘效应, 可以将 MIS 结构看成平行板电容器. 测试 MIS 结构的 *C-V* 曲线, 根据测量得到电容器的电容 *C*、表面积 *A* 和绝缘层厚度 *d*, 可以计算出介电常数  $\epsilon$ :

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (1)$$

本文所讨论的样品是生长在 p 型 Si 衬底上的, 因此当偏压为负值时, Si 表面处于积累状态, 如果在半导体 Si 表面没有形成 SiO<sub>2</sub> 层的话, 此时可认为电压全部加在 C-ZnMgO 栅介质层上, 电容测试值即为(1)式中的 *C* 值. 但是在 C-ZnMgO 生长过程以及后期的退火过程中(500℃)界面硅的氧化是

不可避免的, Si 衬底清洗后在表面也会形成自然氧化层, 所以此时栅介质层相当于 C-ZnMgO 和 SiO<sub>x</sub> 复合层, 电容是二者的串联. 我们知道在 C-ZnMgO 薄膜生长过程和退火过程中形成的 SiO<sub>x</sub> 层受到实验条件的影响, 可控制性差. 对此我们在生长 C-ZnMgO 薄膜之前, 先用干法氧化的方法(1050℃)在 Si 衬底表面形成一层 ~50nm 厚的 SiO<sub>2</sub> 层, 生长过程和后续退火工艺过程(相对温度低)对 Si 衬底氧化的影响相对较小, 可以忽略, 这样 MIS 电容是 C-ZnMgO 电容和 SiO<sub>2</sub> 电容的串联, 根据串联电容公式得 C-ZnMgO 净电容:

$$\frac{1}{C_{C-ZnMgO}} = \frac{1}{C_{MIS}} - \frac{1}{C_{SiO_2}} \quad (2)$$

*C<sub>MIS</sub>* 是 MIS 结构总的电容值. 经过光刻腐蚀栅极面积为 0.15mm<sup>2</sup>, C-ZnMgO 厚度为 120~1500nm, EF-SEM 截面图测得 SiO<sub>2</sub> 厚度为 65nm.

典型的 Al/C-ZnMgO/SiO<sub>2</sub>/p-Si MIS 结构的 *C-V* 曲线如图 2 所示, 曲线中左端水平线是 MIS 结构半导体表面积累状态, 此时电压几乎都加在栅介质层 C-ZnMgO/SiO<sub>2</sub> 上, 因此所得电容即为绝缘层的总电容值 *C<sub>MIS</sub>*.

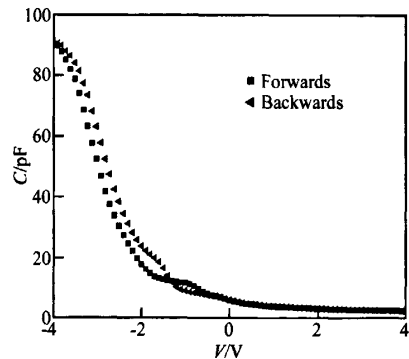


图 2 C-ZnMgO MIS 结构 *C-V* 曲线

Fig. 2 *C-V* curve of C-ZnMgO MIS structure

经过 *C-V* 测试得到一系列不同 C-ZnMgO 层厚度样品的电容值 *C<sub>MIS</sub>*, 用最小均方根拟合, 在图 3 中列出不同厚度电容值及其误差范围. 由图可看出电容值与栅介质厚度 *d* 呈反比关系, 且随着厚度减小, 误差区间变大, 原因可能是薄膜的表面粗糙度对测试的影响, 原子力显微镜 (AFM) 测量得到 C-ZnMgO 薄膜表面平整性 (RMS) 的典型值为 ~1nm, 因此当薄膜的厚度较小时 (例如 50nm), 由于表面的起伏, 引起不同 MIS 器件单元之间有效厚度差异增加, 使测得的电容误差增大, 同时薄膜的厚度不均匀 (例如在样品中心与边缘的差别) 也会引起测得电容值存在差异. 将 *C<sub>MIS</sub>* 值代入公式 (2) 计算得到 *C<sub>C-ZnMgO</sub>*, 再将 *C<sub>C-ZnMgO</sub>* 代入公式 (1) 计算得  $\epsilon = 10.5$

± 0.5.

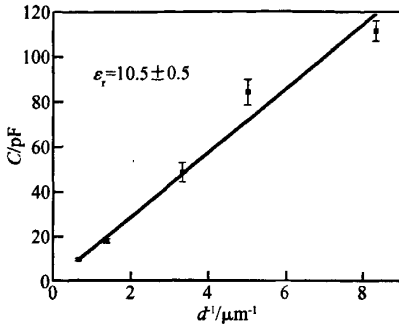


图3 不同厚度 C-ZnMgO 薄膜构成的 MIS 结构的电容 通过最小方拟合得到 C-ZnMgO 介电常数.

Fig. 3 Capacitance of several MIS devices with different thicknesses of C-ZnMgO film

绝缘介质薄膜在实际的应用中,不仅要求有较高的介电常数和低的介电损耗,同时还要求具有良好的频谱特性,介电常数和介电损耗随电场频率的改变越小越好.我们实验测试了不同 C-ZnMgO 薄膜厚度的 MIS 电容值在 0~8MHz 之间的频率响应,得到介电常数的频率响应,如图 4 所示.理论上对于电介质材料,其极化来源于电子极化、离子极化和等效偶极子极化 3 种机制.由于各种极化机制对电场的响应速度(弛豫时间)不同,因而介电常数显示出频谱特性.电子极化对电场的响应速度最快,它从交流频段到紫外频段(10<sup>16</sup> Hz)都对介电响应有贡献;离子极化比电子极化响应速度慢,可以达到红外波段(10<sup>13</sup> Hz);偶极子极化最慢,响应范围小于 1MHz.此外,在超低频(小于 10<sup>3</sup> Hz)的范围内,空间电荷在电场下产生的瞬时偶极矩也对介质的介电响应有贡献.图 4 中低频段电容值振幅变化大,这是介质薄膜中包括的氧空位和杂质等空间电荷的移动

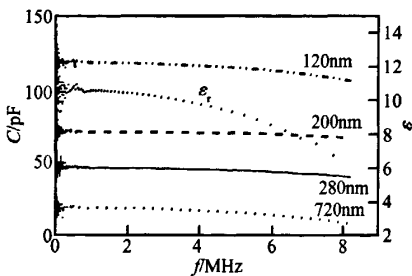


图4 不同薄膜厚度的 C-ZnMgO 电容与频率关系, C-ZnMgO 介电常数与频率关系

Fig. 4 Relationship between the capacitance of several MIS devices with different thicknesses of C-ZnMgO film and the frequency, and relationship between dielectric constant of C-ZnMgO and the frequency

引起明显的散射所至.当频率增加到 1MHz 时,空间电荷无法跟上频率的变化,散射现象逐步消失.从图中介电常数的频率响应曲线可以看出频率在 1MHz 到 8MHz 之间,介电常数由 10.5 降到 6.4.

漏电性能是栅绝缘介质材料的最重要的性能之一.为分析漏电流特性,我们实验测试了一系列 Al/C-ZnMgO/Si/Al (C-ZnMgO 厚度为 200nm, 电极面积为 0.15mm<sup>2</sup>) MIS 结构的 I-V 曲线,如图 5 所示.图中所示电流密度与栅电压呈线性关系.在栅压为 -20~20V 的测试条件下,漏电流密度均较小,为 ~10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>.影响漏电流的因素很复杂,薄膜结晶情况、缺陷、电极选择、界面特性以及应力等都可能对漏电流产生大的影响.通常,引起漏电流的运输机制有多种:离子导电,肖特基热电子发射导电,电子在陷阱间的跳跃引起的导电(Poole-Frenkel 效应),以及空间电荷限制电流等.从测得的电流密度与栅电压呈线性关系推断, MIS 样品中的漏电流的主要产生机制是栅绝缘层中离子辅助运输机制,即 C-ZnMgO 材料中氧空位辅助运输可能是导致漏电流的重要原因.

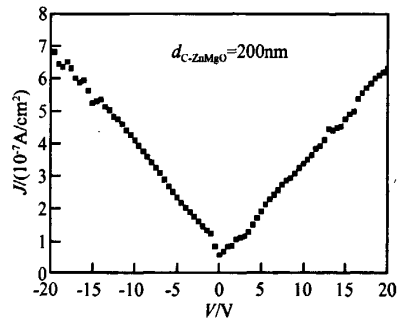


图5 C-ZnMgO 薄膜 MIS 结构漏电性能

Fig. 5 Leakage current of the MIS structure with C-ZnMgO film

### 4 结论

为研究立方相 ZnMgO 材料的电学性能,我们在半导体硅衬底上沉积 C-ZnMgO 纳米薄膜,并做成金属-绝缘体-半导体结构.通过测试 MIS 结构的 C-V 曲线,计算得到 C-ZnMgO 薄膜的介电常数为 10.5 ± 0.5,并获得了介电常数的频率响应:在 1MHz 到 8MHz 频率范围内,介电常数由 10.5 降到 6.4.说明 C-ZnMgO 材料是属于一种高 k 介质材料,并有可能在 ZnO 基透明薄膜晶体管等器件中得到应用.通过测试 MIS 结构 I-V 曲线,分析漏电机理,可知氧空位辅助运输可能是导致漏电流的重要原因.

## 参考文献

- [1] Wager J F. Transparent electronics. *Science*, 2003, 300 (5623):1245
- [2] Masuda S, Kitamura K, Okumura Y, et al. Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties. *J Appl Phys*, 2003, 93(3):1624
- [3] Hoffman R L. ZnO-channel thin-film transistors: channel mobility. *J Appl Phys*, 2004, 95(10):5813
- [4] Xie R, Sekiguchi T, Ishigaki T, et al. Enhancement and patterning of ultraviolet emission in ZnO with an electron beam. *Appl Phys Letts*, 2006, 88(13):134103
- [5] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, et al.  $Mg_xZn_{1-x}O$  as a II-VI widegap semiconductor alloy. *Appl Phys Lett*, 1998, 72 (19):2466
- [6] Chen J, Shen W Z, Chen N B, et al. The study of composition non-uniformity in ternary  $Mg_xZn_{1-x}O$  thin films. *J Phys: Condens Matter*, 2003, 15(30):L475
- [7] Choopun S, Vispute R D, Yang W, et al. Realization of band gap above 5.0eV in metastable cubic-phase  $Mg_xZn_{1-x}O$  alloy films. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(9):1529
- [8] Narayan J, Sharma A K, Kvit A, et al. Novel cubic  $Mg_xZn_{1-x}O$  epitaxial heterostructures on Si(100) substrates. *Solid State Commun*, 2002, 121(1):9
- [9] Qiu D J, Wu H Z, Chen N B, et al. Characterizations of cubic ZnMgO films grown on Si(111) at low substrate temperature. *Chin Phys Lett*, 2003, 20(4):582
- [10] Qiu Dongjiang, Wu Huizhen, Chen Naibo, et al. Cubic  $Mg_{1-x}Zn_xO$  film grown on Si(111). *Inorganic Material Letters*, 2003, 18(6):1385 (in Chinese) [邱东江, 吴惠桢, 陈奶波, 等. Si(111)衬底上生长的立方  $Mg_{1-x}Zn_xO$  晶体薄膜. *无机材料学报*, 2003, 18(6):1385]

## Electrical Characteristics of Cubic ZnMgO\*

Jin Guofen<sup>1</sup>, Wu Huizhen<sup>1,2,†</sup>, Liang Jun<sup>2</sup>, Lao Yanfeng<sup>2</sup>, Yu Ping<sup>1</sup>, and Xu Tianning<sup>1</sup>

\* (1 *Laboratory of Physics for Solid State Electronic Materials and Devices, Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

(2 *State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

**Abstract:** In order to investigate the electrical performance of the cubic ZnMgO—a new dielectric material with wide band gap, the cubic ZnMgO film was deposited on silicon and then made into metal-insulator-semiconductor (MIS) structure. Good dielectric property with dielectric constant of  $10.5 \pm 0.5$  was attained by the capacitance-voltage characteristic curves of the MIS structures, and the dielectric constant decreased from 10.7 to 6.4 when the frequency changed from 1 to 8MHz. Current-voltage curves of the MIS structures were also analyzed and the mechanism of the leakage current in the dielectric material was discussed.

**Key words:** cubic MgZnO thin film; MIS structure; dielectric constant; leakage current

**PACC:** 7360H; 7340Q; 7720

**Article ID:** 0253-4177(2007)S0-0167-04

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60676003) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. 2406092)

† Corresponding author. Email: hzww@zju.edu.cn

Received 15 November 2006, revised manuscript received 11 December 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics