

# HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 栅介质薄膜的电学特性

蒋 然 谢二庆<sup>†</sup>

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

**摘要:** 用直流溅射方法制备了 HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜, 对其电学特性和导电机理进行了研究. 实验结果表明, 引入铪缓冲层并在氮气中退火有助于改善电学性能. 研究了薄膜在电场下的漏电机理, 发现在负向低电场下 *I-V* 特性遵从欧姆规律, 在中强电场下导电机制遵从空间电荷限制电流理论.

**关键词:** HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>; 溅射; 空间电荷限制电流; 离子跳跃电导

**PACC:** 6855; 8115H; 7360F

**中图分类号:** TN304. 055

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)S0-0172-03

## 1 前言

随着半导体工业的发展, 亚微米级的 CMOS 结构需要 SiO<sub>2</sub> 栅厚度小于 2nm, 但在这个厚度下, 由于量子隧穿效应, 不可避免地出现漏电流和可靠性等问题<sup>[1]</sup>. 高介电常数(高 *k*)材料在同等物理厚度下, 可以达到更大的电容, 因此寻求合适的高 *k* 材料来替代 SiO<sub>2</sub> 引起了人们的关注, 诸如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[2]</sup>, HfO<sub>2</sub><sup>[3]</sup>, ZrO<sub>2</sub><sup>[4]</sup> 等都有了报道. 其中 HfO<sub>2</sub> 因具有适中的介电常数, 良好的界面热稳定性, 以及与 Si 有较大的价带偏移而成为替代材料中的佼佼者<sup>[5~7]</sup>. 近年来, 人们逐渐发现 Hf 的氮氧化物比氧化物具有更加优良的电学性质<sup>[8]</sup>, 但现阶段对它仍然缺乏深入的研究.

SiO<sub>2</sub> 栅介质材料已经被成功地使用了几十年, 在与硅接触时具有很多天然的优点, 如在高处理温度时, 具有很好的热稳定性. 但在上面提到的高 *k* 材料中, 热稳定性问题一直难以解决. 由于氮键结合的稳定性, HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜可以在较高温度下保持无定型态<sup>[9]</sup>, 避免了沿晶界传导的电流.

我们在实验中直接预沉积薄铪缓冲层, 铪层即使在高温后处理过程中再反应, 生成的也只是 HfO<sub>2</sub> 或者 HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, 减小了不同种类结构堆叠所造成的影响. 另外, 铪层可以有效阻止氧向半导体扩散, 不易形成 SiO<sub>2</sub> 等低介电常数的界面层. 可以有效保证样品的高 *k* 性质.

我们用直流溅射方法制备了 HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜, 并对其电学性质(*C-V* 特性)和传导机制进行了研究.

## 2 实验

使用 5~8Ω·cm 的 p 型 Si(100)衬底. 衬底在装入淀积室之前, 首先在稀释的 HF 溶液(HF:H<sub>2</sub>O=1:30)中浸泡 10s 以除去表面的自然氧化层. 淀积所用的靶为铪靶. 溅射电压为 300V, 电流为 0.4A. 溅射气体是体积比为 7:3 的 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>. 预真空为 0.15Pa. 薄膜沉积前, 预溅射一层金属铪, 溅射时间约为 1min. 将样品分别在 100~600℃的 O<sub>2</sub> 中进行退火, 退火时间为 30min. 同时还沉积了一组没有引入铪层的样品作为对比.

## 3 结果与讨论

图 1 是 1MHz 高频下的 *C-V* 测量曲线. 样品分别在 100~600℃的 O<sub>2</sub> 中进行了退火. 从图中可以看出电容随退火温度的升高而增加, 电容值最大时是在 600℃条件下进行退火的样品, 将该样品又在 400℃的氮气中进行了 1h 的退火, 结果发现电容又有所增加. 插图是没有沉积铪缓冲层的样品, 分别在 500 和 600℃的 O<sub>2</sub> 中退火 30min 的样品, 可以看出, 它们比同等条件下, 有铪层的样品电容值要低得多.

一般来讲, 较低的等效氧化层厚度(EOT)对应较高的介电常数和高 *k*/Si 之间较薄的界面层. 图中显示 EOT 随着退火温度的升高而降低, 原因是制备过程中可能有较多的氧空位, 通过较高温度的氧气退火可以使其得到弥补和改善. 插图中样品介电常数较低, 原因是由于没有铪缓冲层的保护, 氧逐渐

<sup>†</sup> 通信作者. Email: xieeq@lzu.edu.cn

2005-10-30 收到

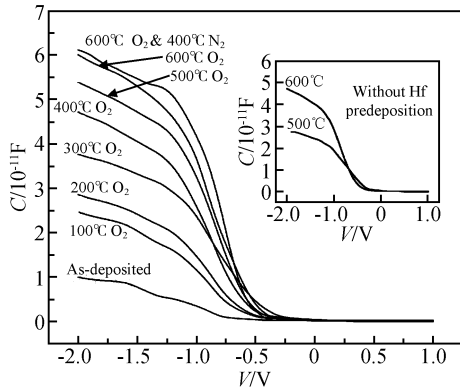


图 1 C-V 关系对比

Fig.1 Contrastive C-V plots of HfON samples annealed at different temperatures

扩散向衬底,导致界面层  $\text{SiO}_2$  的形成.在样品中引入  $\text{N}_2$  中的退火,有利于  $\text{Si-N}$  和  $\text{O-N}$  键的形成,可以有效阻止氧的扩散,改善样品的电容特性.

图 2 是 EOT 最低的样品负向测量的  $I-V$  曲线(电流从电极负向流入).为了便于分析,将其坐标都取对数.图中,在  $1.0 \sim 1.65\text{V}$  的范围内  $I \propto V$ ,满足欧姆定律.电压继续上升,注入的电子增加,当注入电子浓度  $n$  大于热激发电子浓度  $n_0$  时,注入的电子在介质内形成空间电荷积累区,这时电流受到空间电荷的限制.图中表现为  $\lg I - \lg V$  曲线不再保持线形,在  $1.65 \sim 1.7\text{V}$  的电压范围上升,发生转折,并在  $1.7 \sim 2.3\text{V}$  的电压范围内,观察到  $\lg I - \lg V$  曲线再次呈线形关系.此时对应  $I$  与  $V^2$  成正比,  $I-V$  关系满足空间电荷限制电流(SCLC)理论<sup>[10]</sup>.电压高于  $2.3\text{V}$  后,再次出现一个线形区.按 SCLC 理论,当电压继续上升,随着注入载流子的增加,材料内陷阱完全被填满,这时,在一个较窄的电压范围内电流激增,之后材料的  $I-V$  特性曲线应出现第二个平方率区.根据该理论可以求出陷阱浓度为  $8.32 \times$

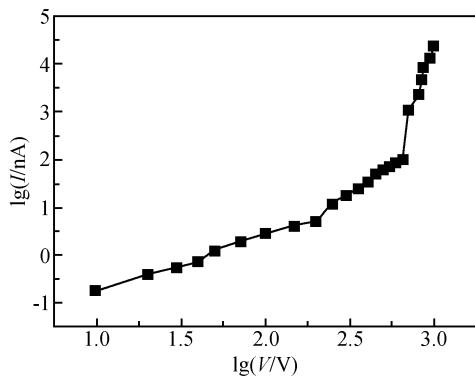


图 2 负向偏压下的  $I-V$  关系

Fig.2 Relationship between current with applied voltage under negative polarity

$10^6\text{cm}^{-3}$ .电压继续升高,观察到电流急剧增大,这可能是由于高场下欧姆接触被破坏而引起的某种电子发射所致,也可能是发生了击穿.

图 3 是样品加正向偏压时的测量结果.从图中可看出,当  $V \leq 2.3\text{V}$  时,  $I \propto V$ ,是线形欧姆区;当  $2.3\text{V} < V < 3.0\text{V}$  时,有  $\lg I \propto V$ ,电流的对数与电压呈正比关系,属于杂质离子导电的跳跃电导,可能是在制膜过程中引入多余的  $\text{Hf}^{4+}$  离子参与了导电过程.这也验证了氧空位的存在.

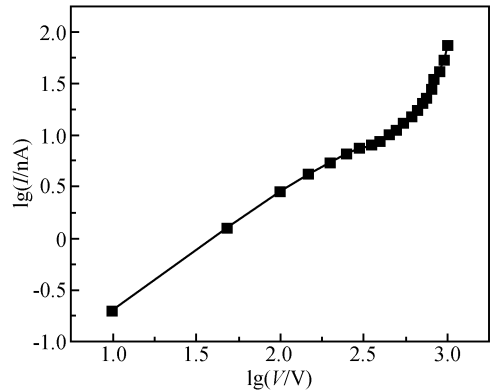


图 3 正向偏压时  $\lg I - \lg V$  的关系

Fig.3 Relationship between current with applied voltage under positive polarity

能带图如图 4(a)所示.金属电极相对于半导体带负电,故薄膜/Si 界面电子能量高于内部,空穴(多子)聚集在界面处,并在电场的作用下注入高  $k$  膜内,使得其导电特性主要表现为 SCLC.

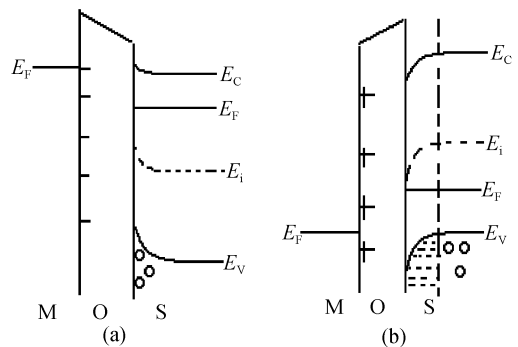


图 4 MOS 能级图

Fig.4 Sketch maps of energy level for MOS structure made by HfON samples

而在样品上加正向偏压时,能带图如图 4(b)所示,金属电极带正电,在电场的影响下,  $p\text{-Si}$  衬底中空穴被排斥到半导体内部,表面处形成耗尽层,对电荷的注入起阻挡作用.因此,在  $I-V$  正向特性中,没有观察到 SCLC 的存在.

## 4 结论

HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜在 N<sub>2</sub> 中退火可以有效抑制界面 SiO<sub>2</sub> 层的形成,在 O<sub>2</sub> 中的退火可以使薄膜结构改善,提高薄膜的电学性能. HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜在正反不同的外加电压下,具有不同的 *I-V* 特性及传导机制. 在负向电压下,以 SCLC 为主,在正向电压下,则观察不到这一现象. 生长的 HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜绝缘性能较好,没有大的漏电流出现.

### 参考文献

- [ 1 ] Stathis J H, DiMaria D J. Reliability projection for ultra-thin oxides at low voltage. Tech Dig Int Electron Devices Meet, 1998, 167: 98
- [ 2 ] Manchanda L, Lee W H, Bower J E, et al. Gate quality doped high *k* films for CMOS beyond 100nm; 3~10nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with low leakage and low interface states. Tech Dig Int Electron Devices Meet, 1998: 605
- [ 3 ] Yu J J, Fanga Q, Zhang J Y, et al. Hafnium oxide layers derived by photo-assisted sol-gel processing. Appl Surf Sci, 2003, 208: 676
- [ 4 ] Jeon T S, White J M, Kwong D L. Thermal stability of ultra-thin ZrO<sub>2</sub> films prepared by chemical vapor deposition on Si (100). Appl Phys Lett, 2001, 78(3): 368
- [ 5 ] Xu R, Yan Z J, Chen S, et al. In situ photoemission study on initial growth of HfO<sub>2</sub> films on Si(100). Surface Science, 2005, 581: 236
- [ 6 ] Wilk G D, Wallace R M, Anthony J M. High-*k* gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. J Appl Phys, 2001, 89(10): 5243
- [ 7 ] Conley J F Jr, Ono Y, Solanki R, et al. Electrical properties of HfO<sub>2</sub> deposited via atomic layer deposition using Hf(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O. Appl Phys Lett, 2003, 82(20): 3508
- [ 8 ] Liao M Y, Gotoh Y, Tsuji H, et al. Field electron emission from nanostructured heterogeneous HfN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> films. Appl Phys Lett, 2003, 83(8): 1626
- [ 9 ] Kang J F, Yu H Y, Ren C, et al. Thermal stability of nitrogen incorporated in HfN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> gate dielectrics prepared by reactive sputtering. Appl Phys Lett, 2004, 84(9): 1588
- [ 10 ] Joshi P C, Krupanidhi S B. Structural and electrical studies on rapid thermally processed ferroelectric Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> thin films by metal-organic solution deposition. J Appl Phys, 1992, 72(12): 5827

## Electrical Properties of HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> Gate Dielectrics

Jiang Ran and Xie Erqing<sup>†</sup>

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** The electrical properties and the conductive mechanism of HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> gate dielectric films deposited by dc sputtering were studied. The results indicate that higher temperature annealing in nitride ambient is helpful to improve the electrical properties of HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> gate dielectric films. And at the low electric field the *I-V* characteristics obeys the Ohm's law, while at the moderate field, the conductive mechanism is according to the space charge limited current (SCLC) theory. The leakage current density is not high that indicate that HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> is a promising material instead of SiO<sub>2</sub>.

**Key words:** HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>; sputtering; space charge limited current (SCLC); ion hopping conduction

**PACC:** 6855; 8115H; 7360F

**Article ID:** 0253-4177(2006)S0-0172-03

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: xieeq@lzu.edu.cn

Received 30 October 2005