

原子层沉积的 TiN/HZO 堆栈界面元素的扩散研究

刘 澳¹, 郑 旭¹, 冯 泽¹, 井美艺¹, 单一洋¹, 孙焱鑫², 刘 晖¹, 王维华¹, 卢 峰¹, 程雅慧¹, 董 红^{1*}

(1. 南开大学 电子信息与光学工程学院, 天津 300350;

2. 阿尔伯塔大学电子与计算机学院, 加拿大 埃德蒙顿 T6G2E1)

摘要:传统钙钛矿材料微缩后难以保存铁电性, 并且与 CMOS 的兼容性差, 而薄至 10 nm 以内的铅锆氧化物 (HZO) 材料仍然具有铁电性且与 CMOS 兼容性好, 这弥补了传统钙钛矿的本征短板, 备受学界和产业界关注, 有望替代动态随机存储器应用于非易失性铁电存储器 (FERAM) 和铁电晶体管基集成电路中。基于目前应用最广泛的 TiN/HZO/TiN 堆栈, 采用具有高端应用前景的原位 ALD 技术生长 TiN 电极, 很好地控制了电极层的生长速度及其纳米级的膜厚。研究了堆栈界面元素扩散问题, 通过飞行时间二次离子质谱技术发现了界面元素的外扩散现象, 采用角分辨 X 射线光电子能谱研究了外扩散行为的机制, 提出了一个可能的理论解释, 即由于 TiN 和 HZO 之间发生了氧化还原反应引发表面活性剂效应, 导致界面元素外扩散。本研究将为 HZO 基 FERAM 的应用奠定基础。

关键词: HZO; 扩散; XPS; 飞行时间二次离子质谱; 界面

中图分类号: TN305; O484

文献标志码: A

文章编号: 1006-7086(2023)05-0480-06

DOI: 10.3969/j.issn.1006-7086.2023.05.006

Diffusion of Interfacial Elements in TiN/HZO Stacks Deposited by Atomic Layer

LIU Ao¹, ZHENG Xu¹, FENG Ze¹, JING Meiyi¹, SHAN Yiyang¹, SUN Yaixin², LIU Hui¹, WANG Weihua¹,

LU Feng¹, CHENG Yahui¹, DONG Hong^{1*}

(1. College of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China;

2. Electrical and Computer Engineering Department, University of Alberta, Edmonton T6G2E1, Canada)

Abstract: Conventional chalcogenide materials are hard to remain ferroelectricity when miniaturized and poorly compatible with CMOS, hafnium zirconium oxide (HZO) ferroelectric devices compensate the intrinsic defects of conventional chalcogenide with their ability to be miniaturized to within 10 nm with good ferroelectric capacity and still have good compatibility with CMOS. That is why HZO materials have attracted much attention from academia and industry, this material is a promising alternative to dynamic random memories for non-volatile ferroelectric memories (FERAM) and ferroelectric transistor-based integrated circuits. Based on the most widely used TiN/HZO/TiN stack, the *in-situ* ALD technique with high-end application prospects was used to grow TiN electrodes, and the growth rate of the electrode layers and their nanometer-scale film thickness were well controlled. The diffusion of elements at the stack interface was investigated, and the phenomenon of external diffusion of interfacial elements was found by time-of-flight secondary ion mass spectrometry. The mechanism of the external diffusion behaviour was investigated by angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy, and a possible theoretical explanation was proposed, i.e., the external diffusion of interfacial elements due to the surfactant effect triggered by the redox reaction between TiN and HZO. This work shed light to the application of HZO-based FERAM.

Key words: HZO; diffusion; XPS; TOF-SIMS; interface

收稿日期: 2023-06-04

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB2200500、2018YFB2200504); 国家自然科学基金(22090010、22090011)

作者简介: 刘澳, 硕士研究生, 主要从事电子材料表面与界面表征的研究。E-mail: 2120210266@mail.nankai.edu.cn

通信作者: 董红, 教授, 主要从事 MOS 界面、高 k 介质、铁电存储器件及原子层沉积等镀膜和分析装备的研究。

E-mail: donghong@nankai.edu.cn

引文信息: 刘澳, 郑旭, 冯泽, 等. 原子层沉积的 TiN/HZO 堆栈界面元素的扩散研究[J]. 真空与低温, 2023, 29(5): 480-485.

LIU A, ZHENG X, FENG Z, et al. Diffusion of interfacial elements in TiN/HZO stacks deposited by atomic layer[J]. Vacuum and Cryogenics, 2023, 29(5): 480-485.

0 引言

在算力资源发展的新阶段,人工智能对算力和存储都提出了极大的需求。铁电存储器作为长久以来工业界和学术界关注的重要芯片,有望替代动态随机存储器(DRAM),实现非易失性存储^[1-4]。然而,传统钙钛矿铁电器件一旦缩小到纳米尺度将不再具备铁电性,在高端产业的应用受到限制。2011年,有报道指出,10 nm数量级的铅基氧化物薄膜仍有很强的铁电性^[5-6],微缩性能好。该报道引起了学术界和工业界的研究兴趣。铅基化合物是成熟的高k栅介质材料,具有半导体加工工艺兼容性,具备应用于超大规模集成电路的潜力。

当前研究最多、性能最好的电极材料是TiN,最常见的铁电存储单元是TiN/HZO/TiN电容结构^[7-8]。在铁电电容中存储的电荷与所施加的电压之间表现为电滞回线关系,剩余极化量可以用来存储数据。科学家对TiN/HZO/TiN器件的电学性能已经做了大量研究,但是关于界面元素扩散的研究鲜有报道。在目前的研究工作中,绝大部分铅基铁电电容的TiN电极采用磁控溅射技术沉积^[9-11],膜厚往往达微米级以上,很难测量到上电极表面以及Si衬底表面HZO的元素扩散情况。对用原子层(ALD)技术沉积TiN电极的研究较少。但是在应用中,三维微缩器件结构中的TiN电极必须用ALD沉积,因此,研究用ALD沉积的TiN与HZO的界面性质极为重要。从文献报道的谱图中可以看出,在TaN/HfO₂堆栈的电极表面有HfO₂外扩散情况,针对这种稳定化合物犹如表面活性剂一样向表面扩散的行为,研究者未做出解释^[12]。本文采用原位ALD工艺制备TiN/HZO/TiN堆栈,用TOF-SIMS观测元素的扩散行为和纵向分布情况,用XPS分析表面活性剂效应产生的机制,期望为HZO基FERAM的应用提供有用的研究基础。

1 样品制备与分析表征

试验使用的衬底是从苏州纳维科技有限公司购买的直径10.16 cm的单面抛光硅片(100)。使用自主搭建的平板型ALD设备沉积TiN和HZO薄膜。试验过程中的试剂均为分析纯,惰性气体为99.999%的高纯氮气。用四(甲乙胺基)锆(TEMA-Zr)、四(二甲氨基)铪(TDMA-Hf)和去离子水(DIW)为前驱体沉积HZO薄膜。为保证镀膜过程中前驱体持续稳定挥发,将TEMA-Zr加热至130℃,TDMA-Hf加热至90℃,去离子水保持室温,前驱

体至ALD镀膜腔体的气路加热至40℃。将硅衬底先后在水丙酮和无水乙醇中分别超声清洗2 min去油脂,再用流动的去离子水冲洗1 min,用高纯氮气吹扫干净,放入ALD镀膜腔内。对镀膜腔体抽气至压力为1 Pa,然后以25 cm³/min流量持续通入载气,同时对腔体和气路进行加热。HZO薄膜的沉积温度为250℃,保温1 h。一个完整的ALD HZO薄膜循环包括:0.01 s TEMA-Zr脉冲—10 s 氮气吹扫—0.05 s DIW脉冲—10 s 氮气吹扫—0.01 s TDMA-Hf脉冲—10 s 氮气吹扫—0.05 s DIW脉冲—10 s 氮气吹扫。HZO的生长速率经过椭圆仪校准为每循环0.1 nm。

以TiCl₄和氨气为前驱体沉积TiN,两种气体在沉积过程中均为室温。沉积TiN薄膜时腔体的温度是450℃。一个完整的ALD TiN薄膜循环包括:通入0.05 s TiCl₄—通入氮气10 s—通入0.5 s NH₃—通入氮气10 s。TiN的生长速率经校准为每循环0.08 nm。镀膜后将样品取出,快速退火。

样品1~4为TiN/HZO/TiN堆栈。堆栈的各层均为用ALD制备的10 nm薄膜。样品1:沉积TiN/HZO/TiN堆栈后未退火,直接进行测试表征;样品2:沉积TiN/HZO/TiN堆栈后进行30 min、450℃退火处理;样品3:沉积堆栈后进行30 s、550℃快速退火处理;样品4:沉积堆栈后进行30 s、700℃快速退火处理;样品5:仅在硅片衬底上沉积了10 nm的HZO薄膜,未做退火处理;样品6:在硅片衬底上沉积了TiN/HZO叠层,上层TiN的厚度为4 nm,下层HZO的厚度为10 nm,未做退火处理。

采用X射线光电子能谱(XPS)和飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)对样品表面界面进行化学价态和成分分析。其中XPS系统为PHI 5000 Versaprobe II,用1486.7 eV的单色Al Kα₁射线源。采用恒定分析能量模式进行测量,通过能为55 eV,步长为0.1 eV,调节系统的功函数使Au 4f_{7/2}处在83.96 eV位置。ARXPS的测试角度分别为45°和90°(指光电子出射角与样品平面的夹角)。质谱系统为TOF.SIMS5-100。

2 结果与讨论

图1为未退火、450℃退火、550℃退火和700℃退火的TiN/HZO/TiN堆栈中Cl、C和O元素的TOF-SIMS谱图。从图1(a)可以看出,TiN薄膜中的Cl元素浓度最高,HZO薄膜中基本没有。Cl元素的来源是ALD沉积TiN过程中未完全分解的

TiCl_4 , 而 HZO 前驱体中不含 Cl 元素。随着退火温度的升高, 上下两层 TiN 薄膜内的 Cl 元素浓度均逐渐减少, HZO 薄膜内 Cl 元素的浓度逐渐增加, 这与扩散的熵增原理和浓度梯度驱动的扩散机制一致。

图 1(b) 表明, C 元素在堆栈最表面的浓度最高, 这主要来自于空气, 该结果与 XPS 结果一致(正文未展示 C 1s 峰)。TiN 内部的 C 浓度比 HZO 中的

浓度低。这与沉积 HZO 的前驱体中有 CH_3 基团相关。在用 ALD 沉积 HZO 的过程中, 少量未分解的 C 残留在薄膜中。随着退火温度增加, C 从 HZO 中向两侧的 TiN 薄膜扩散, 形成浓度梯度。从图 1(c) 可以看出, 退火前 O 元素在 TiN 膜层中的浓度最低, 退火后, 有部分 O 元素扩散到两侧的 TiN 薄膜中, 随着温度升高, 扩散趋势增强。

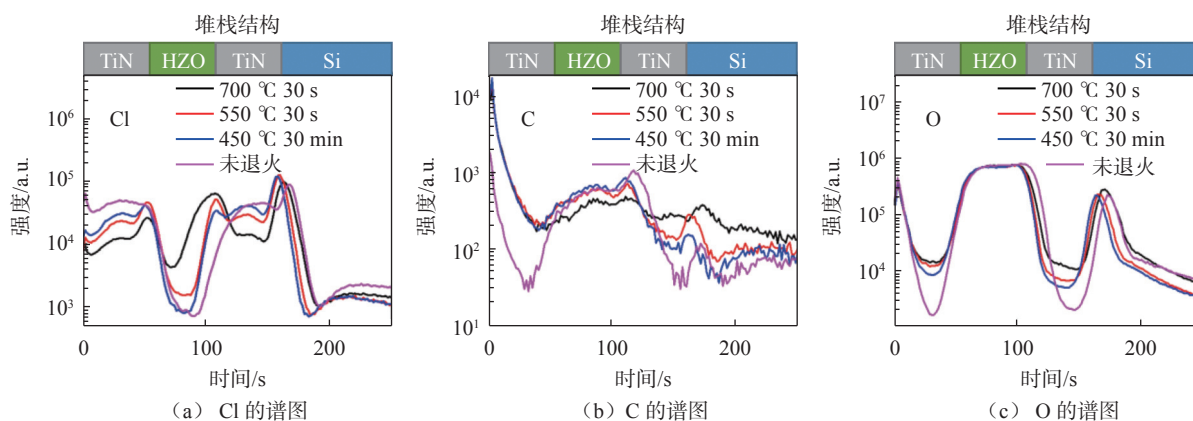


图 1 不同样品堆栈中 Cl、C、O 的 TOF-SIMS 谱图

Fig. 1 TOF-SIMS spectra of Cl, C and O in the stack of different samples

图 2(a)(b) 和 (c) 分别为未退火、450 °C 退火 30 min、550 °C 退火 30 s 以及 700 °C 退火 30 s 后 TiN/HZO/TiN 堆栈中 HfO_2 、 ZrO_2 和 Si 的 TOF-SIMS 谱图。从图 2(a) 可以看出, HfO_2 分子穿过 TiN 层, 扩散到了样品表面。随着退火温度升高到 700 °C, 扩散程度明显增强。这表明 TiN 在原子级别有一定的疏松性, 并且表面能比较低。

图 2(b) 表明, 按照未退火、由低到高退火的顺序, ZrO_2 的外扩散程度逐渐增强。在未退火的样

品中就有 ZrO_2 的扩散, 说明沉积 TiN 薄膜过程中 ZrO_2 一直浮在 TiN 表面, 这是典型的表面活性剂效应。令人吃惊的是图 2(c), 在未退火样品中已经出现了硅扩散的现象, 随着退火温度逐渐升高, 硅的外扩散逐渐增强。这表明, 在 TiN 沉积的过程中, 发生了对表面硅原子的表面活性剂效应, 该效应始终存在于后续 HZO 和 TiN 的 ALD 沉积过程中。为探究其产生的机制, 进行了角分辨 XPS 研究。

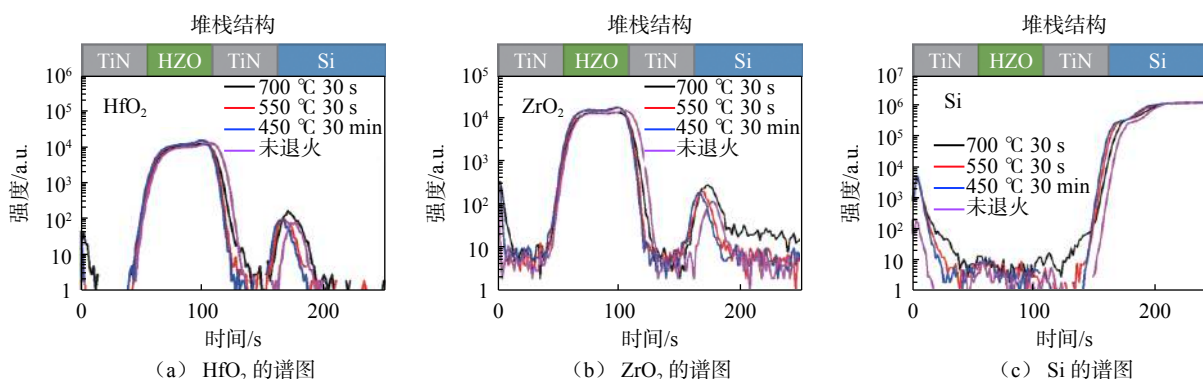


图 2 不同样品堆栈中 HfO_2 、 ZrO_2 、Si 的 TOF-SIMS 谱图

Fig. 2 TOF-SIMS spectra of HfO_2 , ZrO_2 and Si in the stack of different samples

图 3(a)分别是 4 nm TiN/HZO 堆栈和 10 nm 厚的纯 HZO 薄膜的 Hf 4f 峰。图 3(b)是 4 nm TiN/HZO 堆栈在 45°和 90°的 XPS 测试角度下的 Hf 4f 峰。HfO₂ 键的 Hf 4f_{7/2} 结合能为 17.89 eV, Hf 4f_{5/2} 结合能为 19.45 eV。Hf 的亚氧化态的 Hf 4f_{7/2} 结合能是 16.66 eV。O 2s 结合能为 22.4 eV。其中样品

45°测试角度下的亚氧化态峰的面积与主峰的面积比为 40%, 90°测试角度下的亚氧化态峰面积与主峰的面积比为 29%, 测试角度越大, 信号来源越深, 说明低价氧化物的信号来自于 TiN 与 HZO 界面处, 并且在 TiN 沉积过程中 HZO 的界面一定程度上被还原了。

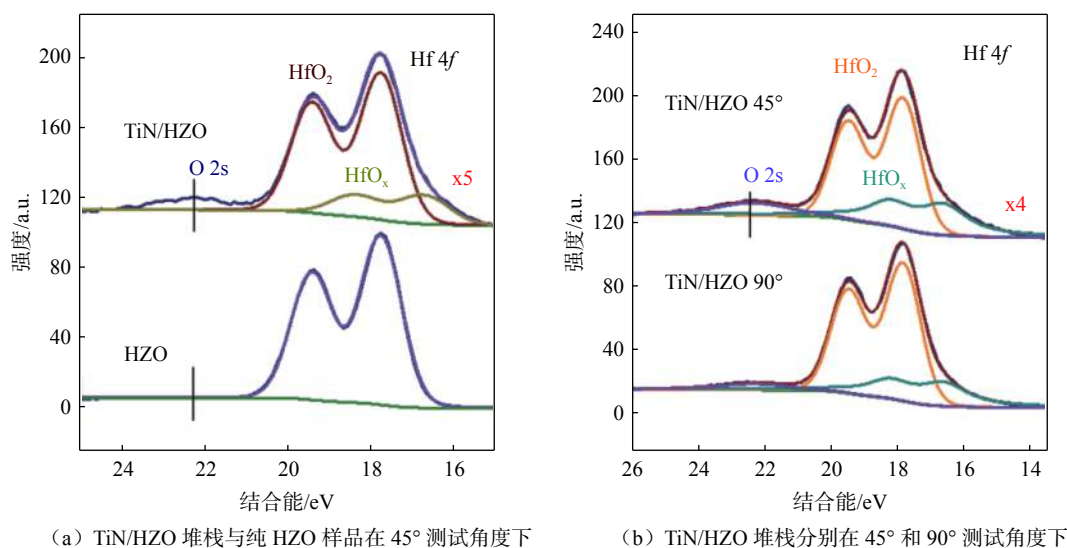


图 3 不同样品不同测试角度下的 Hf 4f 的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of Hf 4f at different test angles for different samples

在图 4 的 TiN/HZO 堆栈样品中发现的亚氧化态的 Zr 3d 与图 3 中 Hf 4f 的谱图相似。ARXPS 谱图显示, 90°测试的亚氧化态键与 ZrO₂ 块体峰的比例比 45°测试的结果低, 表明亚氧化态位于 TiN/HZO

的界面。结合 Hf 和 Zr 都具有表面活性剂效应的特点, 可以给出合理的推测: TiN 薄膜在沉积过程中与 HZO 表面发生还原反应而脱离了 HZO 的化学键束缚, 说明表面活性剂效应存在于 TiN 薄膜表面。

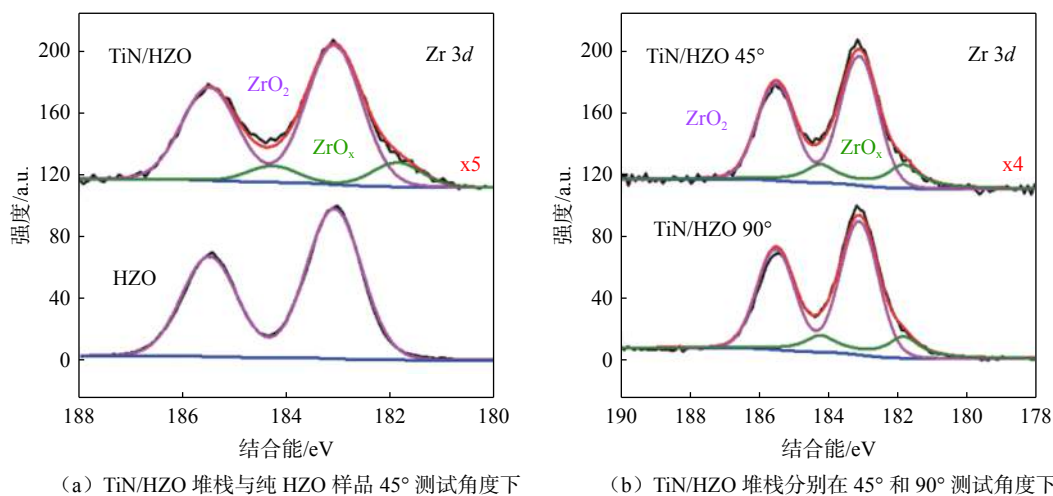


图 4 不同样品不同测试角度下 Zr 3d 的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of Zr 3d of different samples tested at different angles

图 5 为 TiN/HZO 堆栈样品的 Ti 2p 和 N 2s 峰以及价带顶(VBM)的电子结构。从图 5(a)可以看

出, Ti 2p_{3/2} 峰的结合能位于 455.6 eV 处, Ti 2p_{3/2} 峰和 Ti 2p_{1/2} 峰的面积比和结合能差分别为 2 : 1 和

5.7 eV, Ti $2p_{3/2}$ 峰的 Gaussian 为 1.5 eV, Ti $2p_{1/2}$ 峰的 Gaussian 为 1.96 eV, 是 Ti $2p_{3/2}$ 峰的 1.3 倍, 面积比和 Gaussian 值的设定都与 Ti $2p$ 的标准峰峰形一致。TiON-1 和 TiON-2(分别用来描述不同化学键的 TiON)与 TiN 峰的结合能差分别为+1.5 eV、+3.0 eV, 且 TiON-1 和 TiON-2 两峰面积相加与 TiN 峰的面积比约为 2 : 1。

根据电负性分析, N 的电负性小于 O 的电负性, 因此 Ti-N 键位于最右端。左边的峰是 TiN 被氧化的结果, 中间的峰和最左边的峰都是 TiON 化合物键, 但是最左边的峰显然被氧化得更彻底。考虑到本样品中 TiN 是采用 ALD 技术沉积的, 膜层

较薄, 因此拟合具有合理性。

图 5(b)显示, N 1s 峰的结合能位于 396.2 eV 处, TiON-1 和 TiON-2 与 TiN 峰的结合能差分别为+0.8 eV、+2.6 eV, 且 TiON-1 和 TiON-2 两峰面积相加与 TiN 峰的面积比约为 2 : 1, 与 Ti $2p$ 峰的拟合结果一致。TiON-1 的 Gaussian 值是 TiN 峰的 1.2 倍, TiON-2 的 Gaussian 值是 TiN 峰的 2 倍, Lorentzian(同样是 XPS 拟合时的一个量)值锁定为 0.3 eV。同样的, 由电负性分析, 图 5(b)最右边的 N 1s 峰是 Ti-N 键, 而中间和最左边的峰都是被氧化的 Ti-ON 键, 这与图 5(a)的 Ti $2p$ 谱分析结果一致。

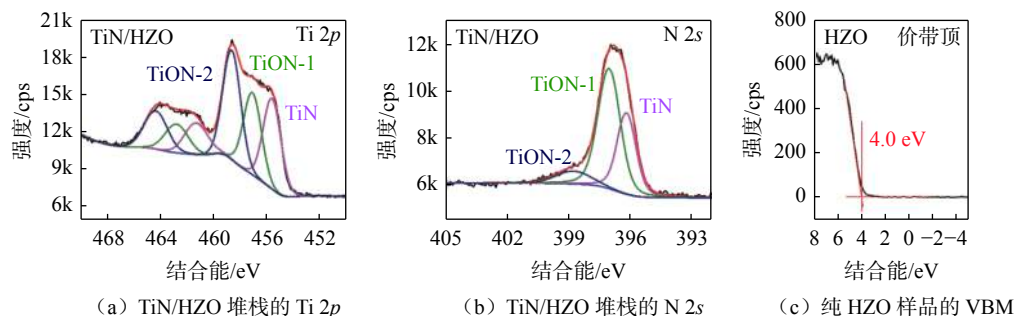


图 5 不同样品 45°下测试的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of different samples tested at 45° angle

以上结果显示, TiN 有很强的还原能力, 最上层的 TiN 暴露在空气中与氧气反应被氧化, 在样品表面形成大量的 TiO_xN_y , 因此 Ti 氧化物峰的强度很高。这进一步证明, 在 TiN/HZO 界面处, 富氧的 HZO 很容易被 TiN 还原, 形成 TiO_xN_y 和 Hf 与 Zr 的低价氧化物。一般文献中报道的 HfO_2 带隙宽接近 5.9 eV^[13-15], 且 HfO_2 和 ZrO_2 价带顶到费米能级的距离一般都为 3 eV 左右^[16-20]。图 5(c)表明, 本研究制备的 HZO 薄膜价带顶到费米能级的距离为 4.0 eV, 由此推测, 此薄膜的费米能级在带隙中偏向导带底, 但是不排除此结论是由于样品表面荷电效应造成的。

从 XPS 结果可知, 在用 ALD 沉积 TiN 的过程中, TiN/HZO 界面处发生了氧化还原反应。由此可以推测, 在沉积 TiN 的过程中, TiN 使界面元素硅、铅、锆与衬底的化学键断裂, 并由于表面能较低而发生了活性剂效应, 即在镀膜过程中, 这些界面元素一直悬浮于 TiN 表面, 表现为外扩散现象。结合 TOF-SIMS 图谱可以看出, 在 TiN/Si 堆栈上利用 ALD 沉积 HZO 的过程中, 部分铅与锆元素穿越了 TiN 薄膜而存在于 Si/TiN 界面。可以推测, 用

ALD 沉积的 TiN 薄膜有原子级别的“疏松性”。而界面元素可能在活性剂效应下部分扩散于 HZO 和 TiN 薄膜之中, 由此可能会引入掺杂效应或对器件可靠性带来隐患。

3 结论

针对 ALD 生长的 TiN/HZO 堆栈开展了系统性的界面研究, 通过 TOF-SIMS 的深度剖面分析, 发现 Si、Hf、Zr 元素穿过 HZO 介质和 TiN 薄膜, 扩散到堆栈的外表面。通过 ARXPS 的分析, 发现界面有还原反应, 并提出了理论解释。本工作为 HZO 基铁电存储器件的工艺优化和实际应用奠定了基础。

参考文献:

- [1] ESHITA T, WANG W, NOMURA K, et al. Development of highly reliable ferroelectric random access memory and its internet of things applications[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2018, 57(11S): 11UA01.
- [2] BOUAZIZ J, ROJO ROMEO P, BABOUX N, et al. Imprint issue during retention tests for HfO_2 -based FRAM: an industrial challenge?[J]. *Applied Physics Letters*, 2021, 118(8):

- 082901.
- [3] TAN Z, TIAN J, FAN Z, et al. Polarization imprint effects on the photovoltaic effect in $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 112(15): 152905.
- [4] TIAN G L, BI J S, XU G B, et al. $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ -based ferroelectric bionic electronic synapse device with highly symmetrical and linearity weight modification[J]. *Electronics Letters*, 2020, 56(16): 840–843.
- [5] BÖSCKE T S, MÜLLER J, BRÄUHAUS D, et al. Ferroelectricity in hafnium oxide thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(10): 102903.
- [6] FENGLER F P G, PEŠIĆ M, STARSCHICH S, et al. Domain pinning: comparison of hafnia and PZT based ferroelectrics[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2017, 3(4): 1600505.
- [7] FAN Z, CHEN J, WANG J. Ferroelectric HfO_2 -based materials for next-generation ferroelectric memories[J]. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2016, 6(2): 1153–1156.
- [8] KIM S J, MOHAN J, SUMMERFELT S R, et al. Ferroelectric $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films: a review of recent advances[J]. *JOM*, 2019, 71(1): 246–255.
- [9] LEE Y, GOH Y, HWANG J, et al. The influence of top and bottom metal electrodes on ferroelectricity of hafnia[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2021, 68(2): 523–528.
- [10] ZHAI M, SUN B, HUANG K, et al. Effect of SiO_2 capping layer on the ferroelectricity of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ films[J]. *AIP Advances*, 2020, 10(11): 115320.
- [11] CAO R, WANG Y, ZHAO S, et al. Effects of capping electrode on ferroelectric properties of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2018, 39(8): 1207–1210.
- [12] HOFFMANN M, SCHROEDER U, SCHENK T, et al. Stabilizing the ferroelectric phase in doped hafnium oxide[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(7): 072006.
- [13] BALOG M, SCHIEBER M, MICHMAN M, et al. Chemical vapor deposition and characterization of HfO_2 films from organo-hafnium compounds[J]. *Thin Solid Films*, 1977, 41(3): 247–259.
- [14] KOLLER D, TRAN F, BLAHA P. Improving the modified becke-johnson exchange potential[J]. *Physical Review B*, 2012, 85(15): 155109.
- [15] ROBERTSON J, SHARIA O, DEMKOV A A. Fermi level pinning by defects in HfO_2 -metal gate stacks[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(13): 132912.
- [16] YE G, WANG H, ARULKUMARAN S, et al. Band alignment between GaN and ZrO_2 formed by atomic layer deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(2): 022106.
- [17] PUTHENKOVILAKAM R, CHANG J P. Valence band structure and band alignment at the ZrO_2/Si interface[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(8): 1353–1355.
- [18] SHARMA B, THAPA A, SARKAR A. Ab-initio study of LD- HfO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 and h-BN for application as dielectrics in MTJ memory device[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2021, 150: 106753.
- [19] MEDVEDEVA N I, ZHUKOV V P, KHODOS M Y, et al. The Electronic structure and cohesive energy of HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , and SnO_2 crystals[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 1990, 160(2): 517–527.
- [20] PEREGO M, SEGUINI G, FANCIULLI M. XPS and IPE analysis of HfO_2 band alignment with high-mobility semiconductors[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2008, 11(5/6): 221–225.

(责任编辑:任 妮)