



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101851741 A

(43) 申请公布日 2010.10.06

(21) 申请号 200910149162.0

(22) 申请日 2009.06.12

(66) 本国优先权数据

200910048872.4 2009.04.03 CN

(71) 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市邯郸路 220 号

(72) 发明人 吴嘉达 孙剑 唐文涛 干洁

(74) 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 包兆宜

(51) Int. Cl.

C23C 14/08 (2006.01)

C23C 14/28 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

在硅衬底上制备无过渡层的金属氧化物薄膜的方法

(57) 摘要

本发明属材料制备领域,公开了一种在硅衬底上制备无过渡层的金属氧化物薄膜的方法,尤其是在硅衬底上制备不含  $\text{SiO}_x$  过渡面层、界面良好的 IVB 族金属氧化物薄膜的方法。本发明方法以 IVB 族高纯金属和高纯氧气为原材料,以脉冲激光束烧蚀 IVB 族金属靶引发处于电子回旋共振状态、气压为  $1 \times 10^{-2} - 9 \times 10^{-2} \text{Pa}$  的稀薄氧气微波放电形成氧等离子体,利用氧等离子体辅助脉冲激光沉积在处于  $30 - 80^\circ\text{C}$  常温的硅衬底表面沉积制备 IVB 族金属氧化物薄膜。本发明可以防止硅表面氧化、从而避免在衬底和薄膜之间形成  $\text{SiO}_x$  过渡层。

1. 一种在硅衬底上制备无过渡层的金属氧化物薄膜的方法,其特征是在电子回旋共振条件下用脉冲激光烧蚀金属靶引发对氧气的微波放电,形成高活性的氧等离子体,并以此氧等离子体辅助脉冲激光沉积,在硅衬底上制备  $\text{MO}_2$  薄膜;所述的金属氧化物薄膜为 IVB 族金属氧化物薄膜。

2. 按权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于所述的金属氧化物为  $\text{MO}_2$ ,其中 M 为铪(Hf)、锆(Zr)或钛(Ti)。

3. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于该方法中采用纯度 99.99% 的高纯金属 Hf、Zr 或 Ti 为激光烧蚀的靶,采用纯度 99.999% 的高纯氧气为微波放电的工作气体,采用单晶 Si 片为衬底材料。

4. 按照权利要求 1 的制备方法,其特征在于该方法中,在对氧气微波放电形成的氧等离子体环境中用脉冲激光束烧蚀金属 M 靶,以氧等离子体辅助脉冲激光沉积方式在 Si 衬底上沉积  $\text{MO}_2$  薄膜。

5. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于所述的  $\text{MO}_2$  薄膜在 30-80°C 的常温和  $1 \times 10^{-2}$ - $9 \times 10^{-2}$  Pa 的稀薄含氧氛围中沉积,由激光对金属靶的烧蚀引发微波放电形成氧等离子体,使防止 Si 衬底表面被氧化,避免在 Si 衬底和薄膜之间形成  $\text{SiO}_x$  过渡层。

6. 按权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于其中所述的氧等离子体的形成、金属靶的烧蚀和  $\text{MO}_2$  薄膜的常温沉积同时开始。

## 在硅衬底上制备无过渡层的金属氧化物薄膜的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于材料制备领域,提供了一种在硅衬底上制备无过渡层的金属氧化物薄膜的方法,尤其是在硅衬底上制备不含  $\text{SiO}_x$  过渡面层、界面良好的 IVB 族金属氧化物薄膜的新方法。

### 背景技术

[0002] 现有技术公开了 Si 是最重要的微电子材料, Si 基器件构成了近代微电子器件及其技术的基础。各种 Si 基器件的功能都是在 Si 衬底上沉积其它薄膜并加工形成相应的结构而实现的,其中许多 Si 基器件的制作通常需要先先在 Si 衬底上沉积氧化物薄膜,如目前主流的互补金属氧化物半导体 (complementary metal-oxide-semiconductor, CMOS) 器件就需要在 Si 衬底上沉积二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 薄膜作为栅介质层。随着 CMOS 集成电路的快速发展、集成度的不断提高和器件特征尺寸的不断缩小,作为栅介质层的  $\text{SiO}_2$  膜厚也不断减小。然而由于其介电常数较小,  $\text{SiO}_2$  难以满足作为下一代器件栅介质层材料要求,寻找新一代合适的高介电常数材料取代现有的  $\text{SiO}_2$  用作栅介质层是最有希望解决此类问题的途径,其中  $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  这些 IVB 族金属氧化物  $\text{MO}_2$  是很有希望取代  $\text{SiO}_2$  栅介质的高 K 材料。

[0003] CMOS 器件的制作要求栅介质层和 Si 衬底之间界面质量良好,然而 IVB 族金属氧化物  $\text{MO}_2$  薄膜的沉积需要在高活性的含氧氛围中进行,并且目前  $\text{MO}_2$  薄膜的沉积工艺需要较高的温度。由于  $\text{SiO}_2$  较低的生成焓 ( $-\Delta H_{\text{SiO}_2} = 910.7 \text{kJ/mol}$ ), 在  $\text{MO}_2$  膜生长初期 Si 衬底表面极易被含氧环境所氧化,尤其是在高温条件下,导致在 Si 衬底和  $\text{MO}_2$  薄膜之间形成  $\text{SiO}_x$  过渡层。

### 发明内容

[0004] 本发明目的是针对现有技术的不足,提供一种在硅衬底上制备无过渡层的金属氧化物薄膜的方法,具体是一种在硅衬底上制备不含  $\text{SiO}_x$  过渡面层、具有良好界面特性的  $\text{MO}_2$  薄膜的方法。

[0005] 本发明提供的制备  $\text{MO}_2$  薄膜方法包括:在电子回旋共振条件下用脉冲激光烧蚀金属靶引发对氧气的微波放电,形成高活性的氧等离子体,并以此氧等离子体辅助脉冲激光沉积,在硅衬底上制备  $\text{MO}_2$  薄膜。

[0006] 具体而言,本发明方法以 IVB 族高纯金属和高纯氧气为原材料,以脉冲激光束烧蚀 IVB 族金属靶引发处于电子回旋共振状态、气压为  $1 \times 10^{-2} - 9 \times 10^{-2} \text{Pa}$  的稀薄氧气微波放电形成氧等离子体,利用氧等离子体辅助脉冲激光沉积在处于  $30 - 80^\circ \text{C}$  常温的硅衬底表面沉积制备 IVB 族金属氧化物薄膜。本发明可以防止硅表面氧化、从而避免在衬底和薄膜之间形成  $\text{SiO}_x$  过渡层。

[0007] 采用本方法,由于在薄膜制备之前处于室温的 Si 衬底在极稀薄的氧气氛中暴露的时间很短,氧等离子体由激光对金属靶的烧蚀引发,即氧等离子体的形成和  $\text{MO}_2$  薄膜的沉积同时开始,从而能避免 Si 衬底表面在  $\text{MO}_2$  薄膜沉积之前被氧化。 $\text{MO}_2$  薄膜的沉积在脉冲

激光烧蚀和高活性的氧等离子体辅助下进行,无需高温,也即  $\text{MO}_2$  薄膜的沉积在略高于室温的  $30\text{--}80^\circ\text{C}$  的常温下进行,从而可以有效避免 Si 衬底表面在  $\text{MO}_2$  薄膜沉积初期被氧化。于是就可以在 Si 衬底上沉积制备满足 CMOS 集成电路栅介质层制作要求的无  $\text{SiO}_x$  过渡层的高介电常数的  $\text{MO}_2$  薄膜。

[0008] 本发明采用了如图 1 所示示意图的装置在硅衬底上制备不含  $\text{SiO}_x$  过渡面层、具有良好界面特性的  $\text{MO}_2$  薄膜。

[0009] 本发明的装置包括放电腔 1 和成膜腔 2 的薄膜沉积系统、产生脉冲激光束 3 的激光器、激光束的聚焦透镜 4、IVB 族金属靶 5 和 Si 衬底 8,其中固定金属靶的靶台和固定 Si 衬底的样品架均通过磁力耦合传动机构由成膜腔外电机控制作匀速转动。结合图 1 详细描述本发明:1) 把经过化学清洗的 Si 片 8 固定在成膜腔 2 中的样品架上,将放电腔 1 和成膜腔 2 抽真空至  $10^{-3}\text{--}10^{-6}\text{Pa}$ ;2) 向放电腔 1 充入氧气至  $1\times 10^{-2}\text{--}9\times 10^{-2}\text{Pa}$ ,施加  $875\text{--}1000\text{G}$  的稳定磁场,并输入频率为  $2.45\text{GHz}$ 、功率为  $300\text{--}1000\text{W}$  的微波,使放电腔处于电子回旋共振状态;3) 把波长为  $266,355,532$  或  $1064\text{nm}$ 、脉冲能量为  $20\text{--}100\text{mJ}$ 、和重复频率为  $1,2,5,10$  或  $20\text{Hz}$  的脉冲激光束 3 经透镜 4 聚焦后引入成膜腔 2 中烧蚀固定在靶台上的金属靶 5 引发微波放电形成氧等离子体 7;4) 以等离子体辅助脉冲激光沉积方式在 Si 衬底 8 上沉积生长  $\text{MO}_2$  薄膜 9,薄膜的沉积温度为  $30\text{--}80^\circ\text{C}$  的常温,沉积时间  $10\text{--}60$  分钟。

[0010] 本发明对激光束没有特别要求,其它波长的脉冲激光束也可以。

## 附图说明

[0011] 图 1 是实施本发明方法的装置示意图,

[0012] 其中,1 是放电腔,2 成膜腔,3 是烧蚀金属靶的脉冲激光束,4 是激光束的聚焦透镜,5 是金属靶,6 是激光对金属靶烧蚀形成的激光烧蚀等离子体,7 是对氧气微波放电形成的氧等离子体,8 是 Si 衬底,9 是在沉积制备在 Si 衬底上的 IVB 族金属氧化物  $\text{MO}_2$  薄膜。

[0013] 为了便于理解,以下将通过具体的附图和实施例对本发明的进行详细地描述。需要特别指出的是,具体实例和附图仅是为了说明,显然本领域的普通技术人员可以根据本文说明,在本发明的范围内对本发明做出各种各样的修正和改变,这些修正和改变也纳入本发明的范围内。

## 具体实施方式

[0014] 采用本发明方法在 Si 衬底制备了  $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  薄膜。

[0015] 实施例 1 制备  $\text{HfO}_2$  薄膜

[0016]  $\text{HfO}_2$  薄膜的制备按图 1 配置,3 为调 Q Nd:YAG 激光器输出的波长为  $266,355,532$  或  $1064\text{nm}$  和重复频率为  $1,2,5,10$  或  $20\text{Hz}$  的脉冲激光束,5 为纯度  $99.99\%$  的金属 Hf 靶,8 为经表面抛光和化学清洗的单晶 Si(100) 衬底,Hf 靶 5 和 Si 衬底 8 由成膜腔外的电机控制以每分钟数十转的转速匀速转动。把放电腔 1 和成膜腔 2 抽真空至  $10^{-3}\text{--}10^{-6}\text{Pa}$  后,向放电腔充入  $10^{-1}\text{--}10^{-2}\text{Pa}$  的纯度为  $99.99\%$  的高纯氧气作为工作气体并使气体处于稳定的流动状态,施加  $875\text{--}100\text{G}$  的稳定磁场,并输入频率为  $2.45\text{GHz}$ 、功率为  $500\text{--}1000\text{W}$  的微波,使放电腔处于电子回旋共振状态。开启激光器,输出的脉冲激光束 3 通过激光聚焦透镜 4 对 Hf 靶烧蚀引发处于电子回旋共振状态的氧化发生微波放电,形成氧等离子体。同时,激光对 Hf

靶的烧蚀产物穿过氧等离子体与活性氧反应结合,在氧等离子体的辅助作用下在衬底沉积形成  $\text{HfO}_2$  膜层。制备 10-60 分钟,在 Si 上得到厚度为 0.1-0.8  $\mu\text{m}$  的  $\text{HfO}_2$  薄膜,经测试 Si 衬底和  $\text{HfO}_2$  膜之间不含  $\text{SiO}_x$  过渡层。

[0017] 实施例 2、制备  $\text{ZrO}_2$  薄膜

[0018]  $\text{ZrO}_2$  薄膜的制备按图 1 配置,3 为调 Q Nd:YAG 激光器输出的波长为 266、355、532 或 1064nm 和重复频率为 1、2、5、10 或 20Hz 的脉冲激光束,5 为纯度为 99.99% 的金属 Zr 靶,8 为经表面抛光和化学清洗的单晶 Si(100) 衬底,Zr 靶 5 和 Si 衬底 8 由成膜腔外的电机控制以每分钟数十转的转速匀速转动。把放电腔 1 和成膜腔 2 抽真空至  $10^{-3}$ - $10^{-6}$ Pa 后,向放电腔充入  $10^{-1}$ - $10^{-2}$ Pa 的纯度为 99.99% 的高纯氧气作为工作气体并使气体处于稳定的流动状态,施加 875-100G 的稳定磁场,并输入频率为 2.45GHz、功率为 500-1000W 的微波,使放电腔处于电子回旋共振状态。开启激光器,输出的脉冲激光束 3 通过激光聚焦透镜 4 对 Zr 靶烧蚀引发处于电子回旋共振状态的氧化发生微波放电,形成氧等离子体。同时,激光对 Zr 靶的烧蚀产物穿过氧等离子体与活性氧反应结合,在氧等离子体的辅助作用下在衬底沉积形成  $\text{ZrO}_2$  膜层。制备 10-60 分钟,在 Si 上得到厚度为 0.1-0.8  $\mu\text{m}$  的  $\text{ZrO}_2$  薄膜,经测试 Si 衬底和  $\text{ZrO}_2$  膜之间不含  $\text{SiO}_x$  过渡层。

[0019] 实施例 3、 $\text{TiO}_2$  薄膜的制备

[0020]  $\text{TiO}_2$  薄膜的制备按图 1 配置,3 为调 Q Nd:YAG 激光器输出的波长为 266、355、532 或 1064nm 和重复频率为 1、2、5、10 或 20Hz 的脉冲激光束,5 为纯度为 99.99% 的金属 Ti 靶,8 为经表面抛光和化学清洗的单晶 Si(100) 衬底,Ti 靶 5 和 Si 衬底 8 由成膜腔外的电机控制以每分钟数十转的转速匀速转动。把放电腔 1 和成膜腔 2 抽真空至  $10^{-3}$ - $10^{-6}$ Pa 后,向放电腔充入  $10^{-1}$ - $10^{-2}$ Pa 的纯度为 99.99% 的高纯氧气作为工作气体并使气体处于稳定的流动状态,施加 875-100G 的稳定磁场,并输入频率为 2.45GHz、功率为 500-1000W 的微波,使放电腔处于电子回旋共振状态。开启激光器,输出的脉冲激光束 3 通过激光聚焦透镜 4 对 Ti 靶烧蚀引发处于电子回旋共振状态的氧化发生微波放电,形成氧等离子体。同时,激光对 Ti 靶的烧蚀产物穿过氧等离子体与活性氧反应结合,在氧等离子体的辅助作用下在衬底沉积形成  $\text{TiO}_2$  膜层。制备 10-60 分钟,在 Si 上得到厚度为 0.1-0.8  $\mu\text{m}$  的  $\text{TiO}_2$  薄膜,经测试 Si 衬底和  $\text{HfO}_2$  膜之间不含  $\text{TiO}_x$  过渡层。

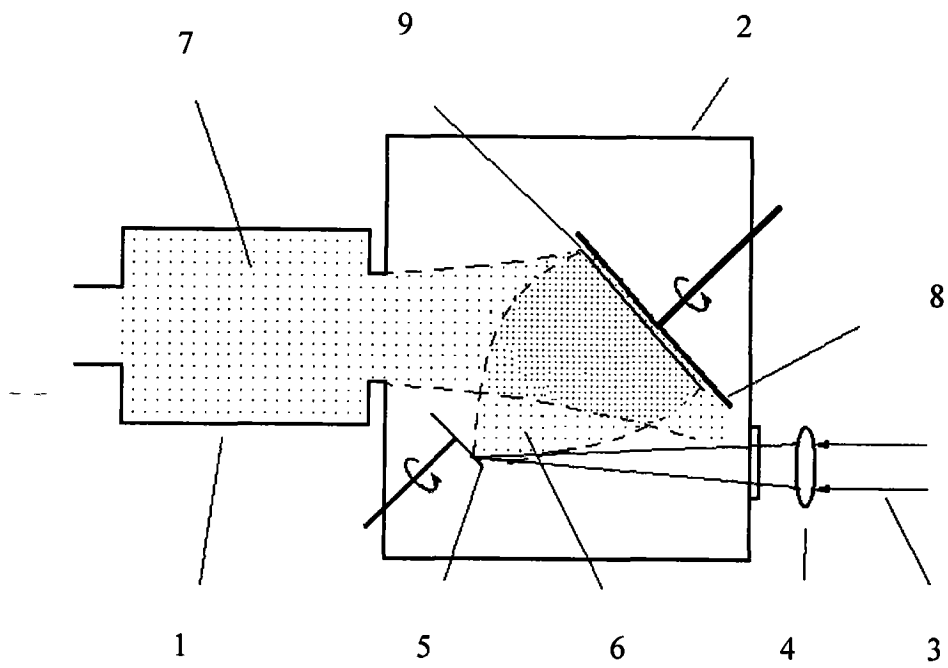


图 1