

自组装制备二氧化钬图案化薄膜

谈国强¹ 贺中亮¹ 苗鸿雁^{*,1} 刘 剑¹ 夏 傲¹ 娄晶晶²

(¹ 陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021)

(² 河南大学法学院, 开封 475001)

摘要: 采用短波紫外光(UV)在十八烷基三氯硅烷(OTS)自组装单分子层刻蚀不同的微型图案, 利用液相自组装技术在 OTS 模板表面沉积 HfO_2 图案化薄膜。通过 XRD、AFM、SEM、EDS 等测试手段对 OTS 膜和 HfO_2 薄膜进行表征, 结果表明: 以 OTS 为模板利用液相自组装技术成功制备出边缘轮廓清晰、粗糙度较小、条纹宽度为 $10\mu\text{m}$ 的立方晶型的 HfO_2 图案化薄膜。

关键词: OTS-SAMs; 图案化; HfO_2 薄膜

中图分类号: TB43; TQ134.1+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)10-1853-05

Self-assembled Monolayers Preparation of Patterned HfO_2 Thin Film

TAN Guo-Qiang¹ HE Zhong-Liang¹ MIAO Hong-Yan^{*,1} LIU Jian¹ XIA Ao¹ LOU Jing-Jing²

(*Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021*)

(*College of Law, Henan University, Kaifeng, Henan 475001*)

Abstract: Different kinds of micro-patterns were created within octadecyltrichlorosilane (OTS) self-assembled monolayers utilizing UV lithography. The HfO_2 pattern films have been formed on silanol SAMs by the liquid-phase deposition (LPD) method. The crystal phase composition, microstructure and topography of the as-prepared films were characterized by various techniques, including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and energy disperse spectroscopy (EDS). The results indicate that the HfO_2 pattern films were successfully prepared by the self-assembled monolayers, and the thin films had cubic pattern microstructure of HfO_2 , $10\mu\text{m}$ deposited lines width and small line edge roughness.

Key words: OTS-SAMs; nano-pattern; HfO_2 films

0 引 言

随着微电子技术的迅猛发展, 集成电路的集成度不断增大, 器件的尺寸不断缩小。传统的 SiO_2 栅氧化层介质已不能满足人们的要求, 二氧化钬(HfO_2) 做为一种新型的高 k 栅介质材料, 具有高 k 值(约 25)、宽带隙(5.7 eV)、对 Si 较大的导带偏移 ΔE_c (1.5 eV)和价带偏移 ΔE_v (3.4 eV), 与 Si 接触具有

较好的热力学稳定性和良好的晶格匹配特性, 是目前最有希望替代 SiO_2 的新型高 k 栅介质材料之一, 日益成为人们关注的焦点^[1-4]。

光刻蚀过程是使用一定波长的光在感光层中刻出相应的刻痕, 由此改变该处材料的化学特性, 从而得到预想的图案^[5]。表面图案化可用多种技术得以实现, 如光刻、基于扫描探针的微机械方法(Micromachining)、微接触的印刷术(Microcontact

收稿日期: 2009-03-30。收修改稿日期: 2009-05-27。

国家自然科学基金项目(No.50672055, 50872077), 国家科技支撑计划项目(No.2006BAF02A28), 陕西科技大学研究生创新基金项目资助。

*通讯联系人。E-mail: mhy@sust.edu.cn

第一作者: 谈国强, 男, 45 岁, 副教授; 研究方向: 湿化学合成纳米陶瓷薄膜和粉体。

Printing)等^[6],光刻技术是一种被广泛应用的蚀刻方法,在现代制造业,尤其是大规模集成电路制造中发挥着不可替代的作用。本文是以十八烷基三氯硅烷为模板,通过短波紫外光对 OTS 模板进行刻蚀得到掩模版图形,之后利用液相自组装成膜技术在 OTS 模板上制备图案化 HfO_2 薄膜。

自组装单层膜(self-assembled monolayers)技术(简称 SAMs 技术)是仿生合成工艺的核心技术,它是通过表面活性剂的活性头基与基底之间产生化学吸附,在界面上自发形成有序的分子组装层。由于 SAMs 是有机分子在溶液中(或者有机分子蒸汽)自发通过化学键牢固地吸附在固体基底上所形成的超薄有机膜,因此它具有原位自发形成、成键高度有序排列、缺陷少、结合力强、呈“结晶态”等特点。SAMs 制备方法简便易行,无须特殊设备^[7-10]。

1 实验部分

1.1 基板的洁净处理

将 2.5×2.5 cm 玻璃基片分别置于去离子水,丙酮,无水乙醇溶液中,超声波清洗 15 min,去除玻璃基片表面的油脂等杂质;将洁净的玻璃基片置于紫外光照射仪(PL16-110 Sen lights corporation)中照射 25 min,使基片表面达到“原子清洁度”。

1.2 OTS 自组装膜制备

将洁净基片置于含 1 vol% OTS 的甲苯溶液中,在室温条件下浸泡 18 min,使基片表面形成一层 OTS 单分子薄膜(图 1b),之后用氮气吹干,并在 120°C 下烘 5 min;此时 OTS 自组装膜表面呈现疏水性。

1.3 功能化图案处理

将 OTS 自组装膜基体在光掩膜覆盖下,利用紫外光($\lambda=184.9$ nm)在常压下照射 2 h(图 1c),处理物表面与紫外线灯之间保持 1.0 cm 距离,得到图案化功能自组装薄膜(图 1d)。OTS 自组装膜受到紫外光照射的区域发生光化学改性,基体表面呈良好的亲水性;而未被紫外光照射的区域表面依然呈现原有疏水性。

1.4 HfO_2 图案化薄膜制备

以 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的四水硫酸铪和 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸为原料配制 HfO_2 前驱液,充分搅拌 1 h 使前驱液澄清;将图案功能化基片竖直置于已配制好的前驱液中,OTS 自组装膜受到紫外光照射区域表面呈良好的亲水性,可以在 HfO_2 前驱液中产生异相成核吸附生长 HfO_2 薄膜;而未被紫外光照射的区

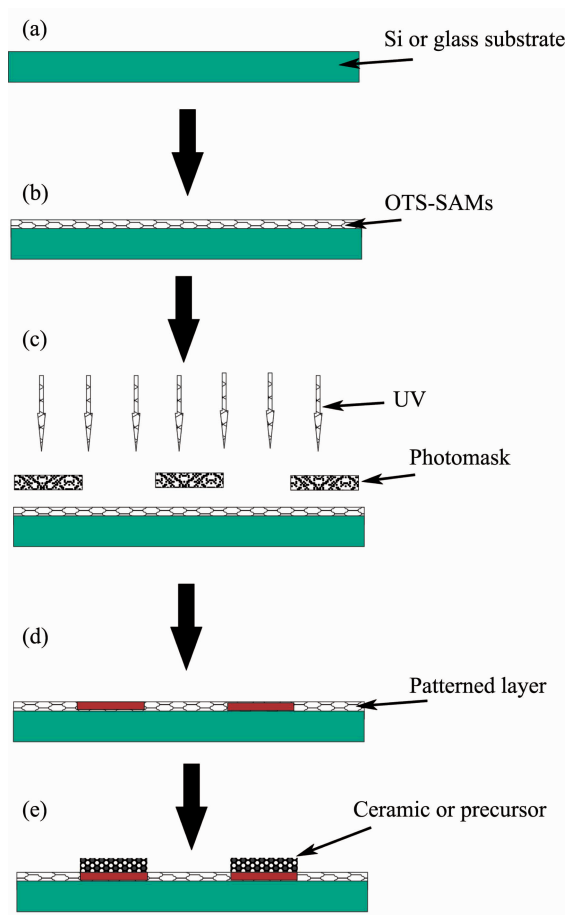


图 1 图案化制备薄膜原理示意图

Fig.1 A schematic diagram of selective deposition of HfO_2 thin films on a OTS-SAMs

域表面呈现疏水性,无法生长 HfO_2 薄膜。从而得到图案化 HfO_2 薄膜,之后薄膜在 500°C 下煅烧 2 h。(图 1e)。

1.5 样品测试

所得薄膜样品采用日本理学 D/max-3C 自动 X 射线衍射仪(XRD, D/Max2550VB+/PC, 日本理学公司)进行物相鉴定, 2θ 的测量范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$ 。采用 FE-SEM 测试(JSM-6400, JEOL, Japan)对试样进行表面形貌的观察并用 EDS 对试样进行元素定量分析。采用原子力显微镜(AFM, SPA400-SPI3800N, 日本精工公司)对 OTS 自组装膜的表面微观形貌进行观察。通过接触角测量仪(SL200B, 上海梭伦科技有限公司)对 OTS 单分子层表面接触角进行测试。

2 结果与讨论

2.1 紫外光照射对 OTS 自组装层的影响

图 2 中 a 为洁净基片在 OTS 溶液中浸泡后表面接触角照片, b 为 OTS 处理后由紫外光照射 2 h

的基片表面接触角照片。通过接触角测量仪可以得出图 2a 接触角为 $108^\circ \pm 1^\circ$, 表面自由能为 $13.41 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$; 图 2b 接触角为 $< 5^\circ$, 其表面自由能 $71.55 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。从图中可以看出浸泡过 OTS 后的基片表面接触角很大, 这是因为 OTS 末端官能团为 $-\text{CH}_3$ 烷基

憎水基, 基板表面呈现疏水性。经紫外光照射后烷基官能团发生光接枝, 在 OTS 膜表面引入了羟基, 实现了有机层端基官能团的改变, 基板表面呈现亲水性, 同时对 HfO_2 薄膜的生长也能起到诱导作用。

图 3a 为 OTS 单分子膜经紫外光照射后图案化

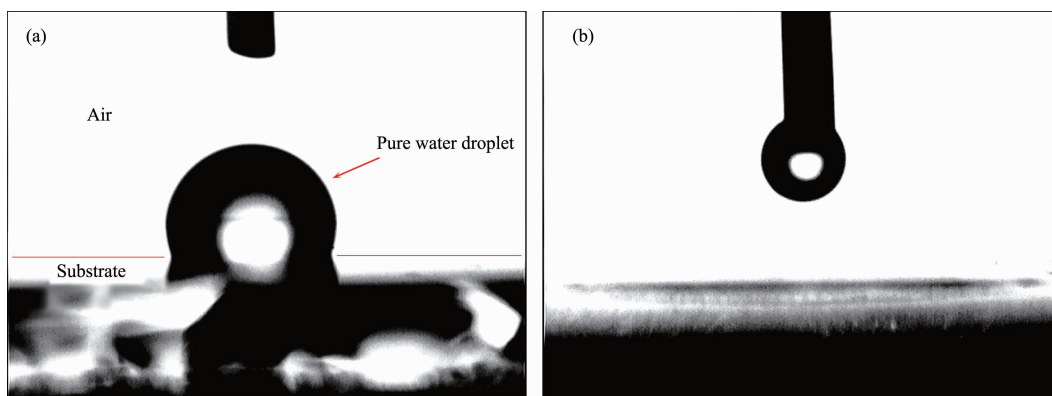


图 2 经 OTS 处理(a), OTS 处理后紫外光照射(b)基片表面的接触角照片

Fig.2 Contact angles photographs of substrates surface treated by (a) OTS soaking, (b) UV irradiation after OTS soaking

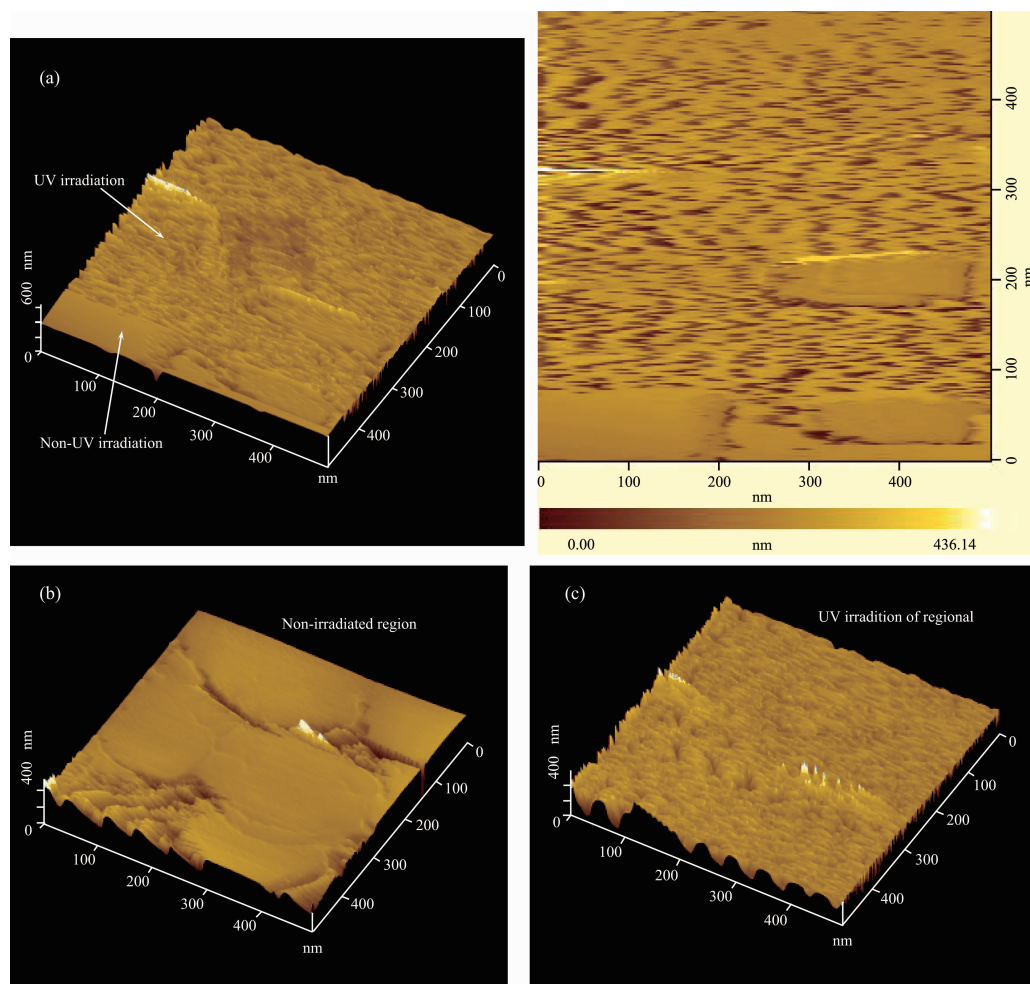


图 3 图案化 OTS 单分子膜的 AMF 照片

Fig.3 AFM images of OTS-SAMs

的 AFM 照片, 图 3b 和 3c 分别为紫外光未照射和照射区域 OTS 单分子膜的 AFM 照片, 扫描范围为 $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ 。从图可以看出, 紫外光照射和未照射区域 OTS 自组装层显示出不同的形貌, 未经紫外光照射 OTS 单分子膜表面光滑平整, 经紫外光照射区域单分子膜表面粗糙度增加, 但较为平整。OTS 单层膜经紫外照射, 促使有机物分子裂解, 有机层表面发生表面光接枝, 从而使 OTS 单分子膜表面微观形貌发生变化。结合接触角的变化可见紫外光照射对 OTS 单层膜物质能起到一定的修饰作用, 使表面产生不同的润湿性。

2.2 图案化 HfO_2 薄膜 SEM 表征

图 4 为图案化薄膜在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的 SEM 照片。图 4 中(a~d)为不同区域和不同放大倍数的 HfO_2

薄膜的微观图案, HfO_2 薄膜宽度在 $10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 线边缘轮廓清晰, 粗糙度较小, 但膜表面有裂纹出现; 图 4d 中由于薄膜的生长较厚, 在煅烧中出现上层薄膜脱落; e 为 HfO_2 薄膜的放大图, 从图可以看出 HfO_2 薄膜表面均匀致密, f 为 HfO_2 薄膜之间基板的放大图片, 从图中可以看出, 基板上只出现少许的 HfO_2 颗粒, 没有形成连续的薄膜, 表明紫外光未照射的区域不能沉积出 HfO_2 薄膜。因为亲水性区域的成核能量比疏水性区域的小, 亲水性区域的晶核还原期要比疏水性区域的短, 图案会优先在经过紫外线照射的区域沉积。随着沉积的发生, 亲水性和疏水性表面都能使 HfO_2 前驱物成核^[7]; 但亲水性更利于薄膜的生长, 薄膜的结合力较强。而疏水性区域较难沉积出 HfO_2 薄膜, 只出现少许的 HfO_2 颗粒。

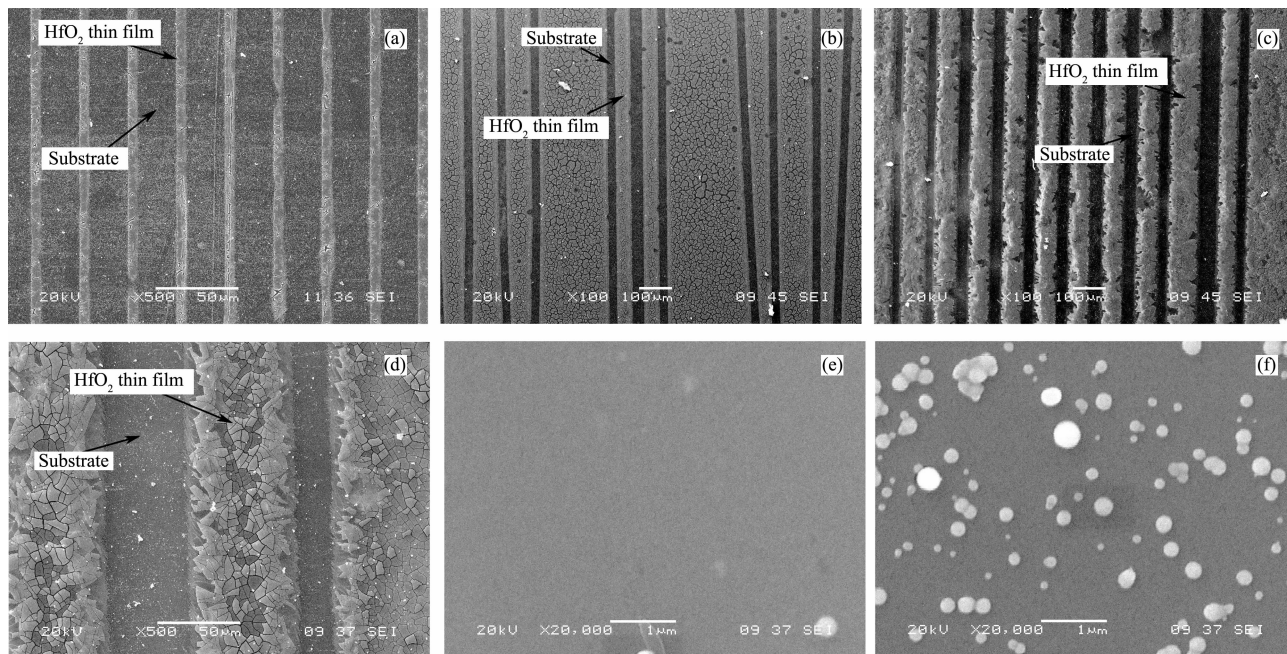


图 4 图案化 HfO_2 薄膜的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of HfO_2 patterns

2.3 图案化 HfO_2 薄膜 EDS 表征

图 5 中分别选择的是基板和薄膜局部区域的面能谱。从图 5a 和表 1 可以看出有 Hf 元素, 但含量很少, 分别为 $3.43\text{ wt}\%$ 和 $0.40\text{ mol}\%$, 这与 SEM 图相一致, 说明在疏水区域出现了少量的 HfO_2 晶粒。而由图 5b 和表 2 中可以看出 Hf 元素含量很高, 分别为 $18.60\text{ wt}\%$ 和 $2.65\text{ mol}\%$ 。其余元素 K、Na、C、Si 等为玻璃基板中所含元素。从 EDS 能谱图和 SEM 照片中可以看出, 玻璃基板经过 OTS 和紫外光处理, 产生不同的亲水性和疏水

性, 可以得到有选择性沉积的 HfO_2 薄膜微观图案。

2.4 图案化 HfO_2 薄膜 XRD 表征

图 6 为图案化 HfO_2 薄膜在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 2 h 的 XRD 图样, 从图中可看出在 2θ 为 30° 和 35° 附近都出现明显的衍射峰, 在 $50^\circ, 60^\circ$ 附近有微弱的特征峰出现。(111)晶面峰形较为尖锐, 说明 HfO_2 具有较好的晶型结构。图中每个衍射峰均与 PDF#53-0560 卡片中的衍射峰完全一致, 属立方晶型的 HfO_2 。

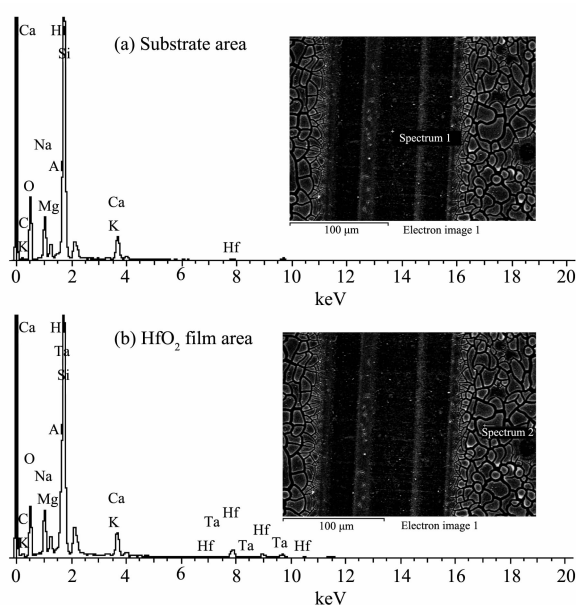
图 5 图案化 HfO_2 薄膜的 EDS 图Fig.5 EDS images of HfO_2 patterns

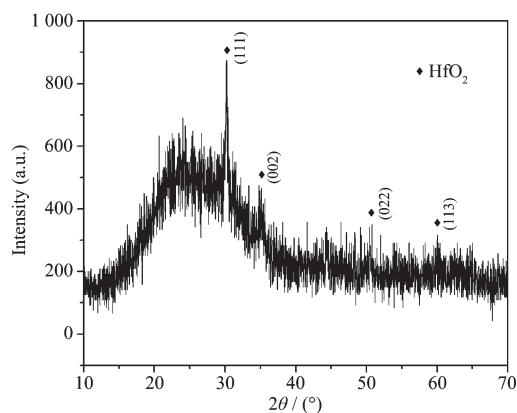
表 1 基板区域 EDS 测试元素含量

Table 1 Elemental contents of EDS in the area of substrates

Element	wt%	mol%
C K	5.20	9.04
O K	39.86	51.99
Na K	8.05	7.31
Mg K	2.16	1.86
Al K	0.41	0.32
Si K	35.11	26.09
K K	0.25	0.13
Ca K	5.51	2.87
Hf L	3.43	0.40

表 2 HfO_2 条纹区域 EDS 测试元素含量Table 2 Elemental contents of EDS in the area of HfO_2 patterns

Element	wt%	mol%
C K	5.03	10.65
O K	27.95	44.39
Na K	6.49	7.17
Mg K	1.70	1.77
Al K	0.46	0.43
Si K	32.30	29.23
K K	0.30	0.20
Ca K	5.09	3.22
Hf L	18.60	2.65
Ta M	2.09	0.29

图 6 HfO_2 薄膜的 XRD 图Fig.6 XRD image of HfO_2 thin film

3 结 论

通过紫外光的刻蚀,OTS-SAMs 发生化学接枝反应,使基板照射区域的润湿性发生变化,得到图案化 OTS 单分子膜;以 OTS-SAMs 为模板利用液相自组装方法异相成核生长成功的制备出了图案清晰的晶态 HfO_2 图案化薄膜。这种技术特点简单、安全、低成本高效率,适用于大面积制作使用。

参考文献:

- [1] SHEN Yan-Ming(申雁鸣), HE Hong-Bo(贺洪波), SHAO Shu-Ying(邵淑英), et al. *Rare Metal Mater. Eng. (Xiyou Jinshu Caoliao Yu Gongcheng)*, **2007**, **36**(3):412~415
- [2] WANG Cheng-Gang(王成刚), HAN De-Dong(韩德栋), YANG Hong(杨 红), et al. *Chinese J. Semicond. (Bandaoti Xuebao)*, **2004**, **25**(7):841~846
- [3] HAN De-Dong(韩德栋), KANG Jin-Feng(康晋锋), YANG Hong(杨 红), et al. *Res. Prog. SSE(Guti Dianzixue Yanjiu Yu Jinzhan)*, **2005**, **25**(2):157~159
- [4] TAO Kai(陶 凯), YU Yao-Hui(俞跃辉), ZHENG Zhi-Hong(郑智宏), et al. *Sup. Tech. (Zhicheng Jishu)*, **2006**, **31**(3):209~211
- [5] HE Cun-Fu(何存富), FENG XI-Wang(冯喜旺), WU Bin(吴 斌), et al. *Transd. Microsys. Tech. (Chuangangqi Yu Wei Xitong)*, **2006**, **25**(10):76~78
- [6] ZOU Bo(邹 渤), ZHANG Li(张 丽), WU Li-Xin(吴立新), et al. *Chinese Sci. Bull. (Kexue Tongbao)*, **2001**, **46**(6):441~443
- [7] Gao Y F, Koumoto K. *Crys. Growth Des.*, **2005**, **5**(5):1983~2017
- [8] Smith R K, Lewis P A, Weiss P S. *Prog. Surf. Sci.*, **2004**, **75**: 1~68
- [9] Liu J, Kim A Y, Wang L Q, et al. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **1996**, **69**:131~180
- [10] Schreiber F. *Prog. Surf. Sci.*, **2000**, **65**:151~256