

沉积温度对含氢非晶碳膜电学性质的影响*

程珊华 宁兆元 康健 马春兰 叶超

(苏州大学物理系, 苏州 215006)

(2000 年 2 月 24 日收到, 2000 年 3 月 30 日收到修改稿)

用苯作为源气体,使用微波电子回旋共振(ECR)等离子体气相沉积法在不同温度下制备了含氢非晶碳薄膜,研究了沉积温度对薄膜的直流电阻率、击穿场强的影响,发现它们与沉积速率密切相关.测量了薄膜的含氢量与 Raman 谱,利用 Angus 等人提出的随机共价网络模型对结果作了分析.

关键词:非晶碳薄膜, ECR 等离子体化学气相沉积, 直流电阻

PACC: 7360, 5250, 5275

1 引 言

非晶碳薄膜在微电子器件中应用的可能性已引起人们的关注. Seth 等人^[1]曾研究了使用 DLC 膜在激光诱导反应离子刻蚀过程中作为单层掩膜转移微细图形的技术.最近,我们研究了非晶碳膜的刻蚀性能^[2],证明该种薄膜在氧等离子体中的刻蚀率很低,可以作为一种耐氧刻蚀的掩膜材料在微电子器件加工过程中应用.另一方面,为了降低集成电路器件的层间电容,人们正在寻找新的层间绝缘薄膜材料.这种材料应具有低的介电常数,绝缘性能好.非晶碳膜的介电常数约为 3.0 到 3.5,低于目前集成电路器件使用的层间绝缘材料——二氧化硅的介电常数(约为 4.0),而且它的电阻率也较高,因而有可能被用作集成电路器件的层间绝缘膜.非晶碳膜的性质决定于它的结构,Angus 和 Janser^[3]提出了随机共价网络模型,认为非晶碳膜中的碳原子的两种键合态密度 C_{sp^3} , C_{sp^2} 和含氢量 C_H 服从关系: $C_{sp^3}/C_{sp^2} = (6C_H - 1)/(8 - 13C_H)$. Konishi 等人^[4]研究了气压、偏压和基片温度对 DLC 膜的含氢量及硬度的影响.陈光华等人^[5]曾测量了不同基片温度等条件下制作的 DLC 膜的直流电导特性,并提出该膜的直流电导的变化可能与膜中含有的 $sp^2:sp^3$ 比例和 H 含量有关,但是他们没有给出膜的电导与膜的结构和成分关系的实验测量结果.如果将非晶碳膜作为电绝缘薄膜材料应用,其电学性能与沉积工艺参

量之间的关系将是十分重要的.本文使用微波 ECR 等离子体,用苯提供碳源,在不同基片温度下制备了含氢非晶碳膜,研究了薄膜的沉积温度对其电阻率、击穿场强等电学性质的影响,测量了膜的含氢量,并结合膜的 Raman 谱图对沉积温度与膜的结构和成分之间的联系作了分析.

2 实验安排

实验是在一台微波电子回旋共振等离子体气相沉积装置上进行的,关于它的详细描述见文献[6].在实验中,使用纯苯蒸汽作为工作气体,用质量流量计来控制进气量,流量为 5—20 sccm,压强为 5×10^{-2} —5 Pa.薄膜沉积在镀银的硅片上,膜厚采用一台 Alpha Step 500 Profiler 测量.使用电阻丝对基片加热,温度用热电偶测量.为了进行伏安特性的测量,使用真空蒸发法在膜的上表面沉积出上电极,电极的大小用掩膜来控制,构成金属-绝缘膜-金属 MIM 夹层结构,使用 HP-4190 低频阻抗测试仪和 ZC-36 型超高电阻测试仪进行膜的直流电学性质测量.

3 结果与讨论

图 1 给出了在四种温度下获得的非晶碳膜和上下银电极所构成的 MIM 夹层结构的直流伏安特性曲线.从图可以看到,当电压低于某个值时电流基本上随着电压的上升呈线性增加,服从欧姆定律.如果

* 江苏省自然科学基金(批准号:LL7723)和江苏省教委自然科学基金资助的课题.

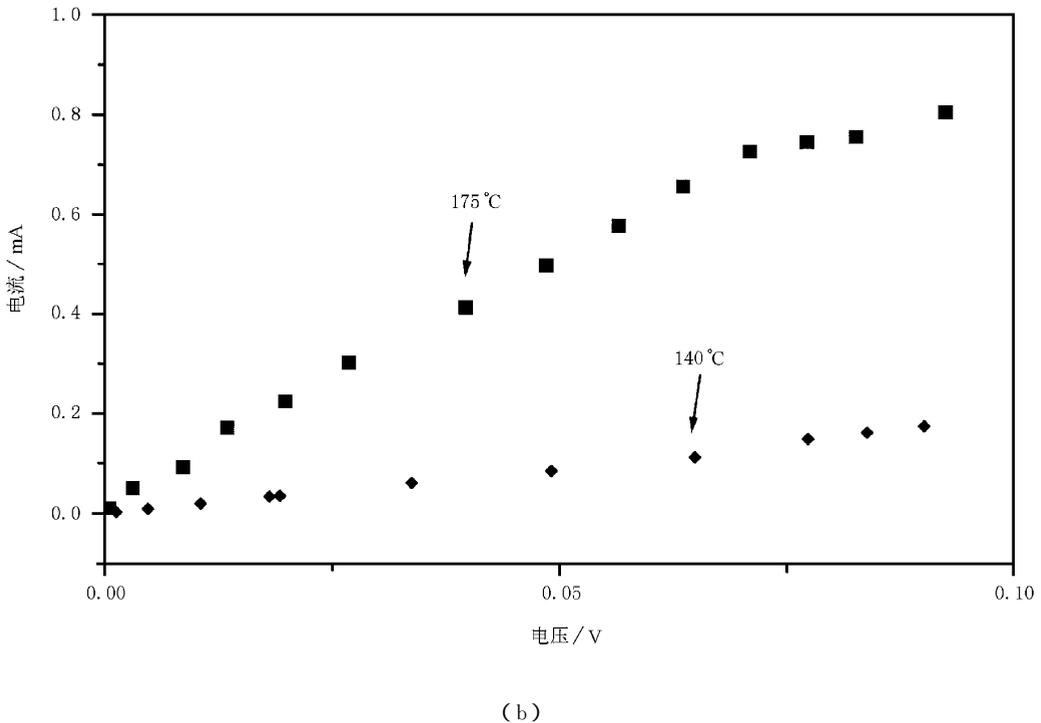
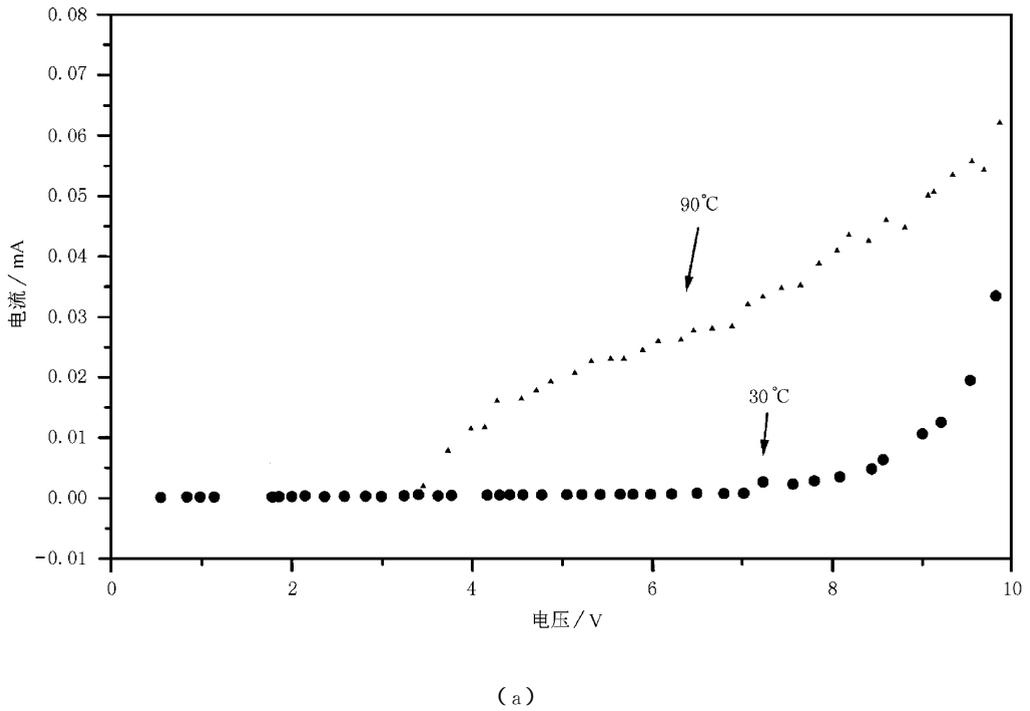


图 1 不同温度下制备的膜的伏安特性曲线(a) 30°C和 90°C (b) 140°C和 175°C

进一步升高电压, 电流急剧增加造成电击穿. 根据伏安特性曲线和膜厚, 可以确定出薄膜的电阻率及击穿场强.

图 2 是膜的电阻率及击穿场强与薄膜沉积温度的关系. 结果显示, 随着薄膜沉积温度的上升, 膜的

电阻率和击穿场强都降低, 即膜的绝缘性能变差. 当沉积温度由 30°C 升高到 300°C 后, 膜的电阻率降低了五个数量级, 击穿场强也降低了四个数量级. 陈光华等人的结果^[3]也指出, 当沉积温度从 110°C 上升到 300°C 时, 膜的室温电阻率变化了近六个数量级,

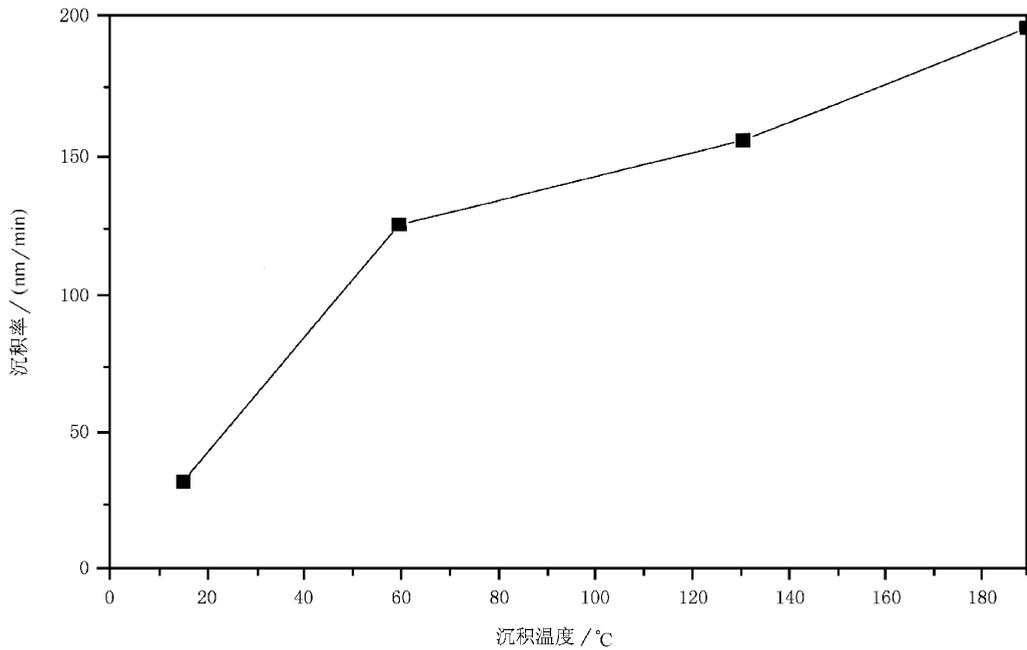


图2 膜的电阻率和击穿场强随膜的沉积温度的变化关系

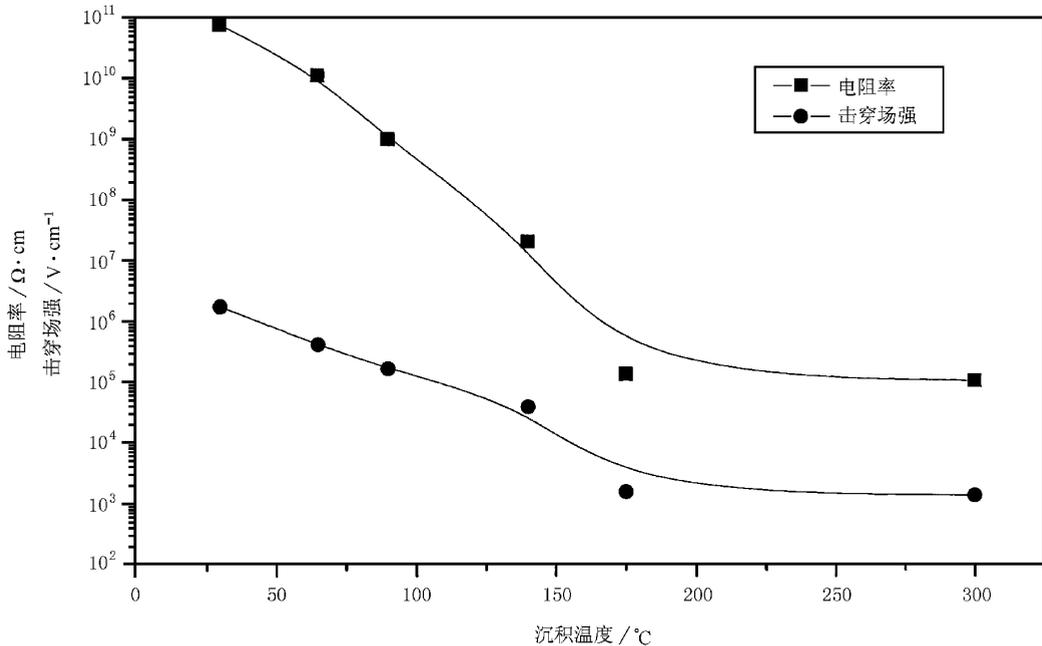


图3 沉积温度对膜的沉积速率的影响

与我们得到的结果相符。

沉积温度会导致膜电阻的变化表明了薄膜的电学性质依赖于它的生长条件。我们测量了薄膜的生长速率与沉积温度的关系,如图3所示。结果显示在高沉积温度下薄膜生长得更快,为此,我们进一步测量了膜的比重。在温度为30°C时制备的膜的比重为

1.6 g/cm³,在300°C时为1.25 g/cm³,它表明在较高温度下以较高沉积速率制备的膜变得更疏松。我们曾观察了膜的表面形貌,发现300°C温度下制备的膜的表面有较多的空洞、针孔、台阶等缺陷。这个结果说明:在较高的沉积温度下,由于生长较快,薄膜中的缺陷密度较高。我们还测量了膜的含氢量与沉

积温度的关系,如图 4 所示.随着温度的升高,膜的含氢量在下降.我们知道,在膜中的氢元素部分与碳键合形成化学吸附的氢,这些被化合键束缚的氢较稳定;另一部分氢元素则是以物理吸附的形式存在于膜中.随着温度的上升,首先物理吸附的氢较易脱附,在更高温度下部分化学键合的氢也将从膜中被释放出来.这将造成膜含氢量的降低,和形成某些缺陷.我们认为,正是这些缺陷的形成,可能造成薄膜电阻率和击穿场强的降低.Chen 和 Landstrass 等人^[7-11]曾经研究了金刚石膜经过在氮气、氢气气氛中处理后膜的电阻率的变化,指出氢含量是决定膜电阻的重要原因.氢可以饱和碳的悬挂键,减少膜的缺陷,从而增加了膜的电阻率.为比较,图 4 中我们还给出了使用 35 kHz RF 苯等离子体放电沉积的非晶碳膜中的氢含量与沉积温度的关系.随着温度的上升,膜的含氢量下降,但是高于使用 ECR 苯等离子体放电沉积的膜的含氢量,这与两种等离子体特性的差异有关.我们曾使用四极质谱计测量过 ECR 苯等离子体的质谱^[6],结果清楚地表明,除很强的氢峰外,图中主要有五组峰群,它们是 CH_x , C_2H_x , C_3H_x , C_4H_x 和 C_6H_x , 而 C_5H_x 峰群很弱,它们都是苯被等离子体离解后形成的碎片基团,主要的基团是乙炔基和乙烯基,其中最高的峰是 C_2H_4 . 而在 RF 等离子体放电中的主要成分是甲基,特别是 CH_3 ,它是碳膜生长的先驱物. CH_3 中的 H/C 比 C_2H_4 中的

H/C 高,这意味着使用 RF 等离子体沉积的膜的氢含量可能较高.

我们测量了在几种沉积温度下制备的膜的 Raman 谱,如图 5 所示.结果表明,使用 ECR 纯苯等离子体制备的膜是典型的非晶碳膜.在波数为 1330 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 附近有宽阔的散射峰,它们分别是反映 sp^3 结构的 D 峰和反映 sp^2 结构的 G 峰.从图中可见,随着温度的升高, G 峰的高度和宽度都在增加.这说明,在较高温度下制备的膜具有更多的以 sp^2 结构的石墨形式存在的碳.我们知道, sp^3 中的四个价电子形成 σ 键,而 sp^2 中的 3 个价电子形成 σ 键,第四个价电子形成 π 键, π 键是一个弱键,使带隙变窄.非晶碳膜的结构是 σ 和 π 键的混合网络.沉积工艺参量,如衬底温度、气压的不同将改变膜的 sp^3/sp^2 的比例,即膜中会含有不同数量的 σ 和 π 键.我们的实验结果表明,沉积温度的升高,使得膜具有 sp^2 结构的石墨成分增加,引起了薄膜电阻率下降,也就是说在较高沉积温度下制备的非晶碳薄膜的绝缘性能将下降.这个结果比较符合 Angus 提出的随机共价网络模型.该理论认为,氢成分有利于碳形成 sp^3 键合,如果减少膜中的氢含量,以 sp^2 形式键合的碳成分将增加,也就是说 π 电子将增加.由于 π 键是弱键,键能低,较易变成传导电子,这就造成了在较高基片温度下制备的膜的电阻率较低.

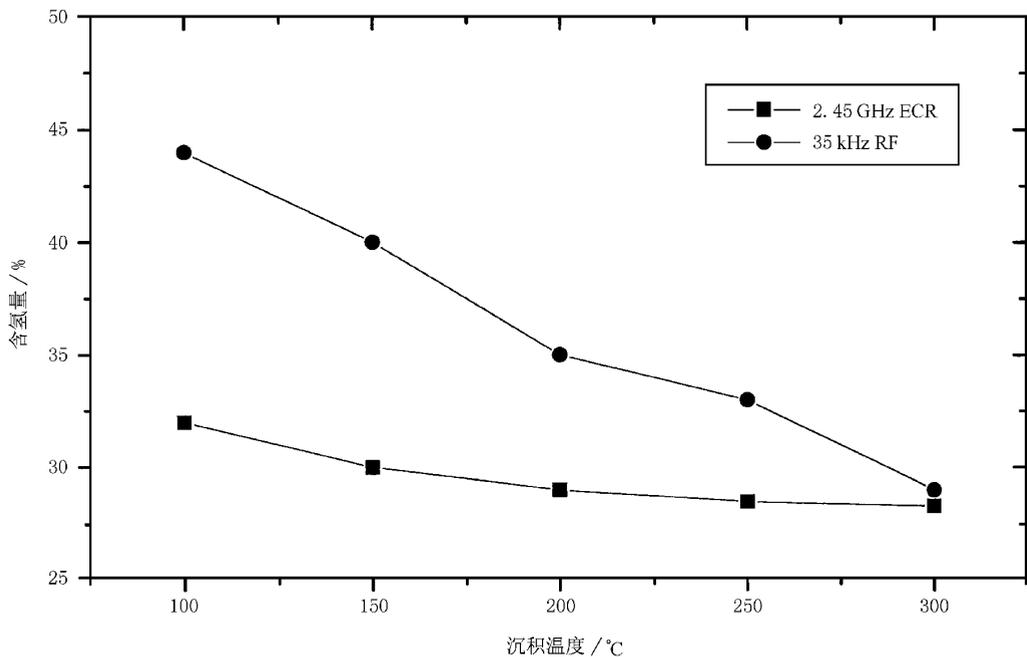


图 4 膜的含氢量随沉积温度的变化

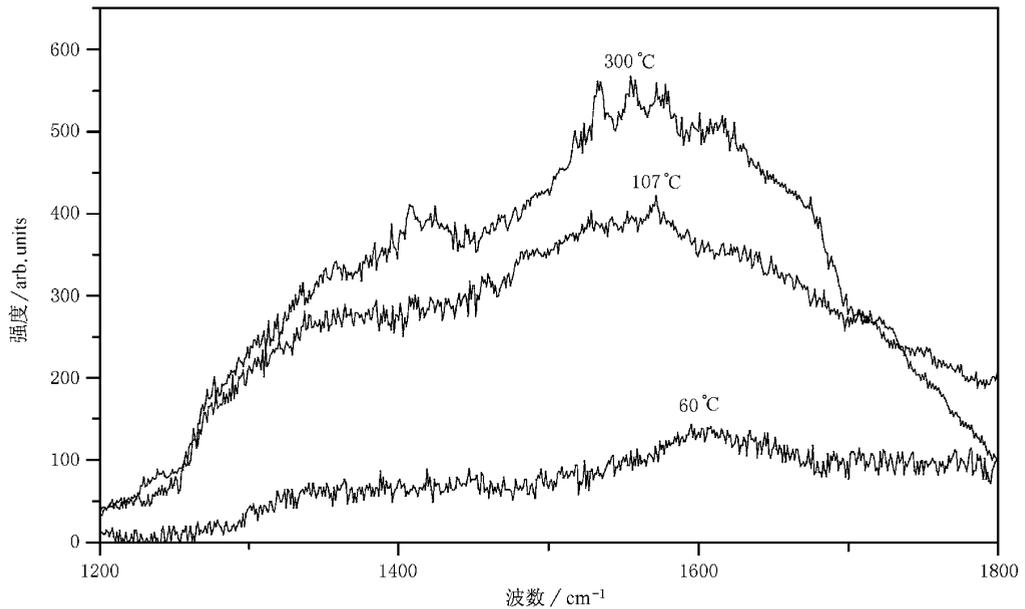


图 5 不同温度下制备的膜的 Raman 谱

4 结 论

改变沉积温度使用 ECR 苯的等离子体制备了含氢非晶碳薄膜, 测量了薄膜的生长速率、含氢量、电阻率和击穿场强与温度的关系. 发现随着沉积温度的增加, 薄膜的生长速率将加快, 含氢量减少, sp^2 成分增多, 空洞等缺陷密度增加, 从而导致了膜电阻率减小, 击穿场强下降, 其绝缘性能降低.

- [1] Jayshree Seth, S. V. Babu, V. G. Ralchenko, T. V. Kononenko, V. P. Ageev, V. E. Strel'nitsky, *Thin Solid Films*, **254** (1995), 92.
- [2] Z. Y. Ning, S. H. Cheng, *Acta Physica Sinica*, **48** (1999), 1950 (in Chinese) [宁兆元、程珊华, *物理学报*, **48** (1999), 1950]
- [3] J. C. Angus, F. Jansen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6** (1998),

1778.

- [4] Y. Konishi, I. Konishi, N. Sakauchi, S. Hayashi, A. Hirakimoto, J. Suzuki, *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res.*, **B118** (1996), 312.
- [5] G. H. Chen, Y. H. Lu, G. B. Ma *Acta Physica Sinica*, **45** (1996) 661 (in Chinese) [陈光华、卢阳华、马国斌, *物理学报* **45** (1996), 661]
- [6] Zhao-yuan Ning, Chun-lan Ma, Shan-hua Cheng, *Plasma Science and Technology*, **1** (1999), 47.
- [7] Chia-fu Chen, Shen-hsiung Chen, Kuen-mo Lin, *Thin Solid Films*, **270** (1995), 205.
- [8] M. L. Landstrass, K. V. Ravi, *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1989), 975.
- [9] M. L. Landstrass, K. V. Ravi, *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1989), 1391.
- [10] S. Albin, L. Watkins, *Appl. Phys. Lett.*, **56** (1990), 1454.
- [11] Y. Yzeng, C. C. Tin, T. Phillips, T. Srivinyunon, Y. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990), 789.

EFFECTS OF DEPOSITION TEMPERATURE ON ELECTRICAL PROPERTIES OF HYDROGENATED AMORPHOUS CARBON FILMS*

CHENG SHAN-HUA NING ZHAO-YUAN KAN JIAN MA CHUN-LAN YE CHAO

(*Department of Physics , Suzhou University , Suzhou 215006 , China*)

(Received 24 February 2000 ; revised manuscript received 30 March 2000)

ABSTRACT

Hydrogenated amorphous carbon films were deposited using ECR plasma with benzene as carbon source at varying substrate temperature. The effects of deposition temperature on the resistivity and the intensity of electric break down have been investigated. The results show these properties depend on their growth conditions. The experiment results are further investigated using Raman spectra analysis.

Keywords : amorphous carbon film , ECR plasma , electrical property

PACC : 7360 , 5250 , 5275

* Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province , China(Grant No. LL7723).