

不同 CHF_3/CH_4 流量比下沉积 a-C:F:H 薄膜键结构的红外分析

辛 煜¹⁾ 宁兆元¹⁾ 甘肇强¹⁾ 陆新华²⁾ 方 亮¹⁾ 程珊华¹⁾

¹⁾ 苏州大学物理系, 苏州 215006

²⁾ 苏州大学化学系, 苏州 215006

(2001 年 5 月 5 日收到, 2001 年 7 月 2 日收到修改稿)

通过微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积方法使用 CH_4/CHF_3 源气体制备 a-C:F:H 薄膜. 红外结果表明, a-C:F:H 薄膜随着流量比 $R = [\text{CHF}_3] / [\text{CHF}_3] + [\text{CH}_4]$ 的变化存在结构上的演变, $R < 64\%$ 时, 薄膜主要是以类金刚石(DLC)特征的结构为主, 当 $R > 64\%$ 时, 薄膜表现为一个类聚四氟乙烯(PTFE)的结构, 结构单体主要为 $-\text{CF}_2-$. 同时这种结构上的变化影响着薄膜的光学带隙. 在类 DLC 特征结构区, E_g 随着流量比的增加而下降, 而在类 PTFE 区, E_g 则随着流量比的上升而上升. a-C:F:H 薄膜在 $R > 92\%$ 时透射率接近 100%.

关键词: a-C:F:H 薄膜, 傅里叶变换红外光谱, 紫外可见光谱

PACC: 7865, 7830, 7840

1 引 言

具有低介电常量的 a-C:F:H 薄膜有可能用作超细线宽集成电路的介质层而引起了人们的广泛关注^[1-8]. 它可以使用碳氟和碳氢混合气体等离子体化学气相沉积方法来制备, 如 CF_4/CH_4 ^[1-3], $\text{C}_4\text{F}_8/\text{CH}_4$ ^[4-6], $\text{CHF}_3/\text{C}_2\text{H}_2$ ^[7], C_6F_6 ^[8], $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ ^[9,10] 等源气体. 薄膜的性质依赖于它的结构, 人们对此开展了一系列的研究. Endo 等^[1,6] 的研究指出, 薄膜中的 F/C 比决定它的介电常量, 随着薄膜中的 F 含量的增加, 介电常量下降, 但是过量 F 的加入会抑制 C—C 交联结构的形成, 从而导致薄膜的热稳定性下降. 另一些研究表明, 薄膜中的 C—F 之间的键结构是决定其介电常量的更重要的因素^[4,5,11]. 在文献 [11] 中, Yokomichi 指出, a-C:F 薄膜经退火处理后, F 含量下降到 44%, 而介电常量上升到 3.4. 他的这一结果不同于 Endo^[12] 所报道的含 F 为 40% 的薄膜的介电常量为 2.2 的结果. 在 Yang 等^[4] 的报道中, a-C:F 薄膜经过 450℃ 的退火后, F 含量下降到 36%, 而介电常量仍能维持在 2.4 左右. 因此, 分析 a-C:F:H 膜的结构变化对于了解薄膜的介电常量和热稳定性就显得非常意义.

本文采用 CHF_3/CH_4 作为源气体, 在微波电子

回旋共振等离子体化学气相沉积(ECR-CVD)系统中制备了 a-C:F:H 薄膜, 使用红外吸收谱测量了薄膜的成键结构, 并着重研究了流量比 $R = [\text{CHF}_3] / ([\text{CHF}_3] + [\text{CH}_4])$ 对薄膜键结构的影响, 叙述了薄膜中 C—F 和 C—H 键结构随流量比的演变过程. 同时通过薄膜的紫外-可见光谱的测量, 给出了薄膜光学带隙随键结构的变化情况.

2 实 验

我们采用微波 ECR-CVD 技术来沉积 a-C:F:H 薄膜. 2.45 GHz 的微波通过波导管导入到等离子体中, 电子回旋共振所需的 $875 \times 10^{-4} \text{T}$ 的磁场通过两组励磁线圈来产生. 前驱气体为 CHF_3 和 CH_4 混合气体按一定的流量比分两路通入真空室. 基片架位于等离子体区下游. 在微波 ECR 等离子体中, 电子是通过回旋共振来吸收微波能量, 具有一定能量的电子与源气体发生碰撞, 促使气体分子的分解. 因此, 在 CH_4/CHF_3 等离子体中含有多种基团和离子成分(如 H, F, CH_x , CF_x ($x = 1-3$), H^+ , F^+ 等), 这些基团是薄膜沉积的主要前驱体. 输入气体 CHF_3/CH_4 的流量比影响着这些前驱基团的浓度.

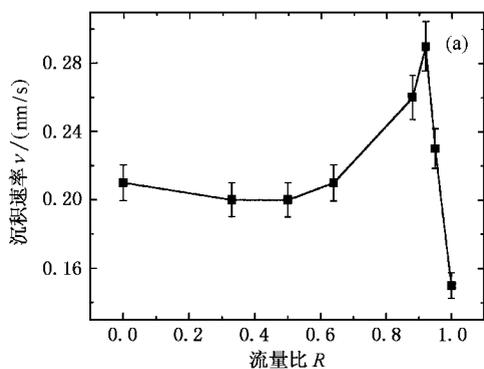
a-C:F:H 薄膜沉积在石英基片和 NaCl(100)晶片上. 沉积在 NaCl(100)晶片上的膜被用作傅里叶变

换红外光谱(型号为 Nocolet550)分析,光谱的扫描范围为 $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. 石英基片上的膜被用来进行紫外可见光光谱(型号为 P. K. $\lambda-17$)的测量,通过吸收曲线并根据 Tauc 方程求得薄膜的光学带隙. 在这里,我们假设了在导带和价带边附近,隙态密度与能量的关系是抛物线形状. 沉积在石英基片上的薄膜厚度的测量在 ET350 型台阶仪上完成.

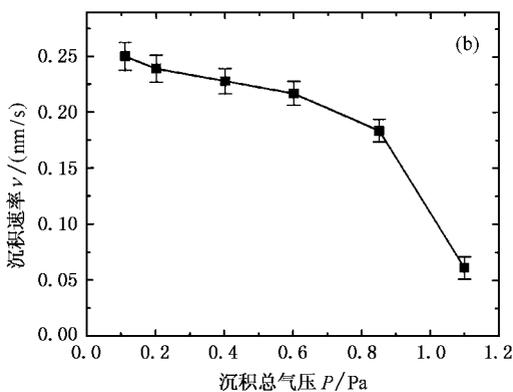
3 结果与讨论

3.1 CHF_3/CH_4 流量比和总气压对薄膜沉积速率的影响

图 1 为混合气体的流量比和总气压与 a-C:F:H 薄膜沉积速率的关系曲线. 在图 2(a)中,保持功率(400W)和气压(0.3Pa)不变,薄膜的沉积速率随着流量比 R 的增加而增加;当 R 超过 92% 时,沉积速



(a) 气压 $P = 0.3\text{ Pa}$



(b) 流量比 $R = 0.4$

图 1 流量比 $R = ([\text{CHF}_3]/([\text{CHF}_3] + [\text{CH}_4]))$ 与总气压 P 对 a-C:F:H 薄膜沉积速率 v 的影响 功率为 400W

率则迅速下降,这与 Yokomichi^[2]所报道的结果是一致的. $R = 100\%$ 时,薄膜沉积速率不为 0,表明在没有辅助气体 CH_4 参与下,薄膜仍能够形成,但沉积速率最低. 这一关系曲线也表明了薄膜的生长与表面刻蚀是一个竞争的过程. a-C:F:H 薄膜的沉积速率在恒定流量比和功率的条件下则随总气压的上升而下降,如图 1(b)所示.

3.2 a-C:F:H 薄膜键结构随流量比的演变

图 2 为 a-C:F:H 膜中 C—F, C—H 键结构在改变 CHF_3/CH_4 流量比的条件下红外光谱的变化情况. 在谱图中已扣除了膜厚度对谱峰强度的影响. 当薄膜未掺入 F 原子时($R = 0\%$),可以看到典型的 C—H 红外振动谱峰有

- 740 cm^{-1} 对应于链状 CH_2 面内弯曲振动;
- 1377 cm^{-1} 对应于 CH_3 对称变形振动^[13];
- 1458 cm^{-1} 对应于 CH_3 反对称变形振动^[13];
- 2876 cm^{-1} 对应于 $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ 对称伸缩振动;
- 2930 cm^{-1} 对应于 $\text{sp}^3\text{-CH}_2$ 反对称伸缩振动;
- 2970 cm^{-1} 对应于 $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ 反对称伸缩振动.

后三个谱峰分别代表着 sp^3 杂化态的 C—H 伸缩振动^[14-16],这意味着 H 和 C 原子是以 sp^3 杂化方式键合在薄膜中,即薄膜具有类金刚石碳膜(DLC)特征的结构^[17].

当改变 CHF_3/CH_4 的流量比 R ,向薄膜中掺入 F 原子时,薄膜的红外谱图发生了明显变化,可概括如下:

1) CH_2 面内弯曲振动消失,当 R 大于 92% 时,很明显地可以看到它正被另外一种弯曲振动模式所取代,即 $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 或 $-\text{CF}-\text{CF}_3$ 结构中 $-\text{CF}_3$ 取代,而 980 cm^{-1} 的振动峰则是由于 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 结构单元的简单重复造成的^[18];

2) 在 $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内 sp^3 杂化的 C—H 键结构减弱,当 $R > 64\%$ 时, C—H 伸缩振动以及变形振动消失;

3) 在 $R < 88\%$ 时,我们可以从图 2(a)的谱图中清楚地看到位于 1060 cm^{-1} 处的 $-\text{CF}$ 伸缩振动和位于 1120 cm^{-1} 的 $-\text{CF}_2$ 对称伸缩振动^[19];

4) 当 $R > 64\%$ 时, C—F 振动峰位向高波数方向偏移,这主要是由于强负电性的 F 原子浓度在薄膜中增多所致^[20],同时 $-\text{CF}$ 键结构消失, $-\text{CF}_2$ 对称伸缩峰位由原先的 1120 cm^{-1} 移向高波数到 1160 cm^{-1} ,

1220 cm^{-1} 位置的 $-\text{CF}_2$ 反对称伸缩振动^[17]也逐步增强,到 $R = 100\%$ 时 $-\text{CF}_2$ 反对称伸缩振动成为最强峰.

从以上分析,在流量比 $R < 64\%$ 时,薄膜是以 sp^3 为主的 DLC 特征的结构体,替位式的 F 原子作为杂质替代了具有较低振动能的 $-\text{CH}_2$ 键结构中的 H,因而在 1060 和 1120 cm^{-1} 出现了 $-\text{CF}$ 和 $-\text{CF}_2$ 振

动模式,而且,两谱峰位置随流量比的增加并没有发生任何偏移.当 $R > 64\%$ 时, $\text{C}-\text{F}$ 峰位发生偏移和宽化,这意味着薄膜的结构已经发生了改变,并逐步转变到以 $-\text{CF}_2$ 反对称伸缩模式为主的类聚四氟乙烯 (PTFE) 结构的薄膜^[21],此时薄膜主要由 $-\text{CF}_2$ 结构单体聚合组成.

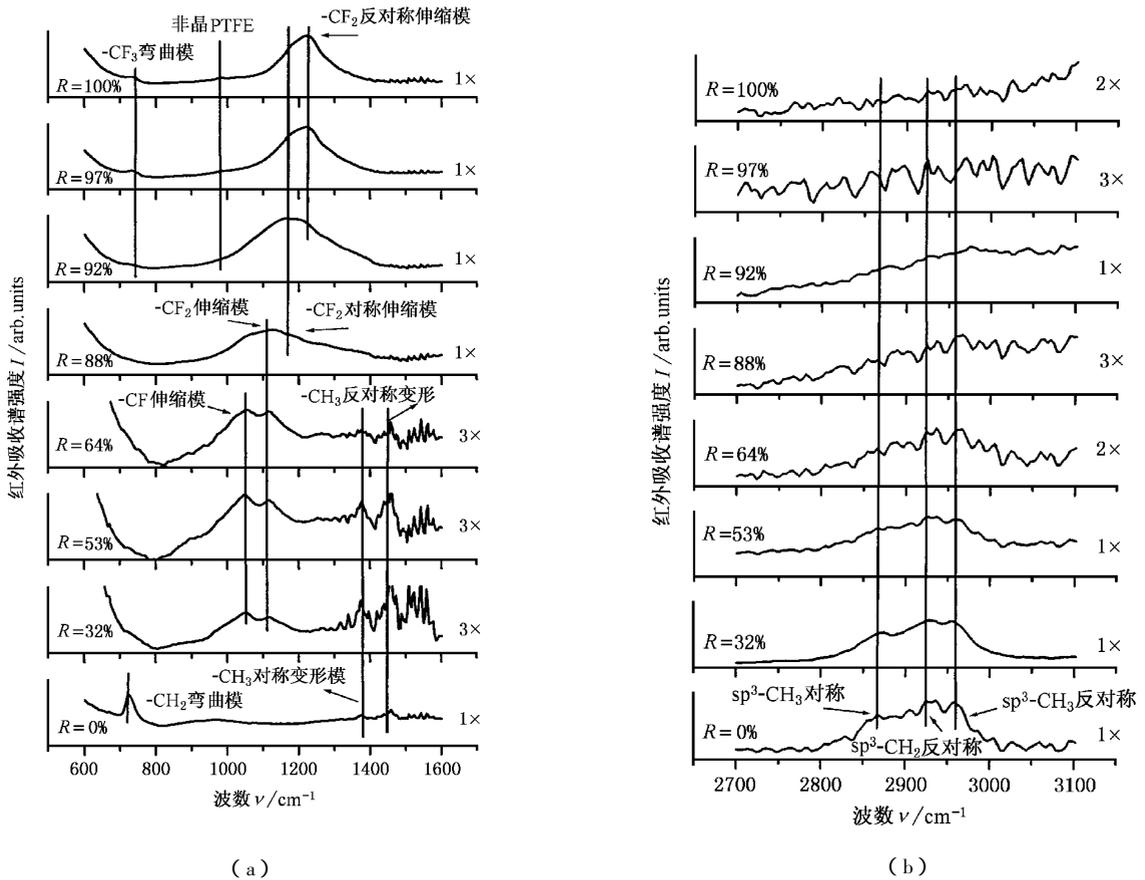


图 2 a-C:F:H 薄膜红外吸收谱随流量比 R 的变化

3.3 C—H, C—F 结构成分浓度随流量比 R 的变化

通过计算 2800—3000 cm^{-1} C—H 谱峰面积和 1000—1400 cm^{-1} C—F 谱峰面积来定性地估计薄膜中 C—H, C—F 键的相对浓度.图 3 是根据 Lanford 和 Rand 方法^[22]求得的 C—H, C—F 键积分吸收面积随流量比 R 的变化情况,在计算过程中扣除了薄膜厚度对它的影响,并以最大的积分面积进行了归一.在图 3 中,当 $R < 64\%$ 时, C—H 键浓度急剧下降,而 C—F 键浓度缓慢上升;当 $R > 64\%$ 时, C—H 键浓度降到 0,而 C—F 键浓度则上升剧烈.两者的变化趋

势表明了,在高流量比的条件下,等离子体中有相对较多的含氟基团参与了薄膜的沉积,此时等离子体中的 H 原子极易被 F 原子吞噬^[23],从而导致薄膜中的含 H 量几乎为 0.

3.4 流量比对薄膜的光学带隙的影响

通过紫外可见光谱的测量来获得 a-C:F:H 薄膜的吸收曲线,再根据 Tauc 方程 $(\alpha E)^2 = B(E - E_g)^2$ ^[24] 求出薄膜的光学带隙.图 4 为薄膜的光学带隙随流量比变化的关系图.在流量比 R 小于 64% 时, a-C:F:H 薄膜的光学带隙下降;而在 $R > 64\%$

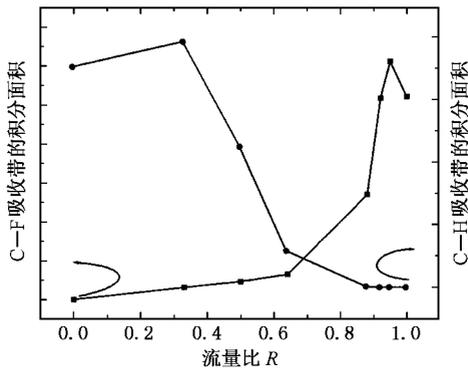


图3 C—H 和 C—F 吸收带的积分面积随流量比 $R = [\text{CHF}_3]/([\text{CH}_4] + [\text{CHF}_3])$ 的变化 气压为 0.3Pa, 功率为 400W

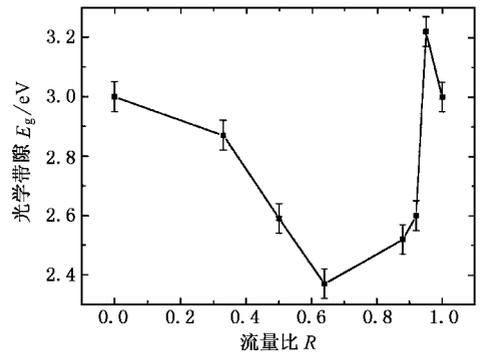


图4 a-C:F:H 膜的光学带隙随着流量比 $R = [\text{CHF}_3]/([\text{CH}_4] + [\text{CHF}_3])$ 的变化情况

时, E_g 上升较为剧烈. 在低流量比 R 的情况下, F 原子作为杂质掺入 a-C:H 薄膜中, 没有完全破坏类 DLC 特征的结构, 因此, 薄膜的光学带隙随着 H 浓度的下降而下降^[16]; 另外, 薄膜中存在的非键合的 $\text{H}^{[25]}$ 在沉积过程中很容易被 F 原子刻蚀掉^[23], 这可能是薄膜光学带隙下降的另一个原因. 当 $R > 64\%$ 时, 薄膜结构发生了变化, 从原来的类 DLC 特征的结构转变为以 $-\text{CF}_2$ 单元为主的链状类聚四氟乙烯结构体, 而 C—F 键能值(486 kJ/mol)大于 C—C 和 C—H 键能值(331 415 kJ/mol), 因而光学带隙随着 F 浓度的增加而迅速上升. a-C:F:H 薄膜随着流量比 R 的增加特别是 $R > 92\%$ 时透射率几乎为 100%. 由于这种薄膜的透光性较好, 耐腐蚀, 因而能作为红外光学、太阳能电池等的减反涂层^[26].

4 结 论

源气体采用 CHF_3 和 CH_4 主要改变两者的流量比, 使用微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积方法制备 a-C:F:H 薄膜. 薄膜的沉积速率随着 R 的增加先升后降, 而沉积总气压的上升直接导致了薄膜沉积速率的降低. 薄膜的红外结果表明, 在流量比 $R < 64\%$ 时, 只有少量的 F 原子作为杂质替代了薄膜中的 H, 在红外谱图中表现为 $-\text{CF}$ 和 $-\text{CF}_2$ 的伸缩振动, F 原子的掺入没有完全改变薄膜的类 DLC 特征的结构. 在 $R > 64\%$ 时, 薄膜中的 F 原子浓度急剧上升, 薄膜变成了主要以 $-\text{CF}_2$ 反对称伸缩振动为主的类 PTFE 结构. 薄膜的光学带隙也随着结构的转变而发生变化.

[1] K. Endo, T. Tatsumi, *J. Appl. Phys.*, **78**(1995), 1370
 [2] H. Yokomichi, T. Hayashi, T. Amano, A. Masuda, *J. Non-Cryst. Solids*, **227-230**(1998), 641.
 [3] L. G. Jacobsohn, D. F. Franceschini, M. E. H. Maie da Costa, F. L. Freire, Jr., *J. Vac. Sci. Techn.*, **A18**(2000), 2230.
 [4] H. Yang, D. J. Tweet, Y. Ma, T. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(1998), 1514.
 [5] Y. Ma, H. Yang, J. Guo, C. Sathe, A. Agui, J. Nordgren, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(1998), 3353.
 [6] K. Endo, K. Shinoda, T. Tatsumi, *J. Appl. Phys.*, **86**(1999), 2739.
 [7] M. Walker, K. M. Baumgartner, M. Kaiser, S. Lindenmaier, E. Rauchle, *Surf. & Coatings Techn.*, **97**(1997), 291.

[8] J. W. Yi, Y. H. Lee, B. Farouk, *Thin Solid Films*, **374**(2000), 103.
 [9] Y. Chao, Z. Y. Ning et al., *Acta Phys. Sin.*, **50**(2001), 784 (in Chinese) [叶超, 宁兆元, 物理学报, **50**(2001), 784].
 [10] Z. Y. Ning, et al., *Acta Phys. Sin.*, **50**(2001), 566 (in Chinese) [宁兆元, 程珊华, 叶超, 物理学报, **50**(2001), 566].
 [11] H. Yokomichi, T. Hayashi, A. Masuda, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(1998), 2704.
 [12] K. Endo, T. Tatsumi, *Jpn. J. Appl. Phys. Part. 2*, **36**(1997), L1531.
 [13] R. P. Mota, T. Shiosawa, S. F. Durrant, M. A. B. Moraes, *J. Vac. Sci. Techn.*, **A13**(1995), 2747.
 [14] K. M. Krishna, H. Ebisu, K. Hagimoto, Y. Hayashi, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *Appl. Phys. Lett.*, **78**(2001), 294.

- [15] Z. J. Zhang , K. Norumi , H. Naramoto , Z. P. Wu , S. Yamamoto , A. Miyashita , M. Tamada , *J. Appl. Phys.* , **86** (1999) , 1317.
- [16] L. H. Chou , H. W. Wang , *J. Appl. Phys.* , **74** (1993) , 4673.
- [17] S. F. Yoon , H. Yang , Rushi , J. Ahn , Q. Zhang , *J. Electr. Mater.* , **27** (1998) , 44.
- [18] N. Takada , K. Shibagaki , K. Sasaki , K. Kadota , K. I. Oyama , *J. Vac. Sci. Techn.* , **A19** (2001) , 689.
- [19] S. J. Limb , K. K. Gleason , D. J. Edell , E. F. Gleason , *J. Vac. Sci. Techn.* , **A15** (1997) , 1814.
- [20] R. E. Sah , B. Dischler , A. Bubenzer , P. Loidl , *Appl. Phys. Lett.* , **46** (1985) , 739.
- [21] S. J. Limb , C. B. Labelle , K. K. Gleason , D. J. Edell , E. F. Gleason , *Appl. Phys. Lett.* , **68** (1996) , 2810.
- [22] W. A. Lanford , M. J. Rand , *J. Appl. Phys.* , **49** (1988) , 2473.
- [23] R. d 'Agostino , F. Gramarossa , V. Colaprico , R. d 'Ettola , *J. Appl. Phys.* , **54** (1983) , 1284.
- [24] J. Tauc , R. Grigorovici , A. Tanas , *Phys. Stat. Solid.* , **15** (1966) , 627.
- [25] A. Grill , V. Patel , *Appl. Phys. Lett.* , **60** (1992) , 2089.
- [26] T. S. Moravec , J. C. Lee , *J. Vac. Sci. Techn.* , **20** (1982) , 338.

INFRARED ANALYSIS OF BOND CONFIGURATION FOR THE a-C:F:H FILMS DEPOSITED AT VARIABLE CHF₃/CH₄ FLOW RATIOS

XIN YU¹⁾ NING ZHAO-YUAN¹⁾ GAN ZHAO-QIANG¹⁾ LU XIN-HUA²⁾ FANG LIANG¹⁾ CHENG SHAN-HUA¹⁾

¹⁾(Department of Physics , Suzhou University , Suzhou 215006 , China)

²⁾(Department of Chemistry , Suzhou University , Suzhou 215006 , China)

(Received 5 May 2001 ; revised manuscript received 2 July 2001)

ABSTRACT

a-C:F:H films are prepared by microwave ECR plasma-enhanced chemical vapor deposition method at variable CHF₃/CH₄ gas flow ratios. The results from the Fourier transform-infra-red absorption for these films have shown that a structural evolution of the a-C:F:H film occurs at variable flow ratios $R = [\text{CHF}_3] / [\text{CHF}_3] + [\text{CH}_4]$. The main structure of the films is diamond-like carbon (DLC) characteristics for R less than 64%. The film presents a structure of PTFE-like as R is larger than 64%, where the dominant structural monomer is —CF₂. Meanwhile, this structural evolution has also an influence on optical gap of the films. Optical gap decreases with the increase of flow ratios in the region of DLC-like characteristics, while increasing in the PTFE-like region. The transmittance of the a-C:F:H film is close to 100% for R larger than 92%.

Keywords : a-C:F:H film , Fourier-transform infrared spectroscopy , ultraviolet-visible spectroscopy

PACC : 7865 , 7830 , 7840