

电子回旋共振等离子体增强化学气相 沉积 a-CF_x 薄膜的化学键结构*

宁兆元[†] 程珊华 叶 超

(苏州大学物理系 苏州 215006)

(2000 年 8 月 22 日收到 2000 年 10 月 10 日收到修改稿)

使用 CHF₃ 和 C₆H₆ 混合气体做气源,在一个电子回旋共振等离子体增强化学气相沉积装置中制备了氟化非晶碳(a-CF_x)薄膜.利用发射光谱研究了等离子体中形成的各种碳-氟、碳-氢基团随放电宏观参量的变化规律,对薄膜做了傅里叶变换红外光谱和 X 射线光电子能谱分析,证实等离子体中的 CF₂、CF 和 CH 基团是控制薄膜生长、碳/氟成分比和化学键结构的主要前驱物.

关键词:氟化非晶碳薄膜,电子回旋共振等离子体

PACC:8160,6855

1 引 言

随着元件密度的提高,下一代集成电路需要使用低介电常量材料做金属连线间的绝缘层,以降低寄生电容.氟化非晶碳(a-CF_x)薄膜具有低的介电常量,优良的热稳定性和化学惰性^[1],成为主要候选材料之一.a-CF_x薄膜可以使用等离子体增强化学气相沉积方法来制备,如电容耦合辉光放电,其运行气压范围为 2.6—13 Pa.等离子体密度约为 10⁹—10¹¹ cm⁻³.另外的方法是高密度等离子体沉积,如电子回旋共振(ECR)等离子体,其运行气压低 100 倍,而电子密度高 10 倍.高密度等离子体可以更有效地离解反应气体分子,导致高的沉积速率^[2].

多种气体及其混合物被用来沉积 a-CF_x 薄膜,如 CF₄, C₂F₄, C₃F₆, C₄F₅, CHF₃, C₆F₆, SF₆ 等^[3-5].该薄膜的性质,如介电常量、热稳定性等决定于薄膜的结构,特别是薄膜中的 C/F 成分比,以及碳、氟和氢原子间的化学键态.不同的源气体以及不同的放电方式产生不同的等离子体化学反应过程,形成不同的反应基团,如各种 CF_x 和 CH_x 等,其浓度和种类会有很大差异.由于这些反应基团决定薄膜的结构,因而研究薄膜制备时的宏观参量对于薄膜成分

和化学键态结构的影响是控制薄膜性质的重要课题.

本文使用 CHF₃/C₆H₆ 混合气体 ECR 等离子体放电技术沉积了 a-CF_x 薄膜,测量了等离子体发射光谱,分析了各种基团的形成与放电宏观参量,如微波功率、气压和流量比之间的关系,利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和 X 射线光电子能谱(XPS)测量了薄膜的化学键态,研究了薄膜的化学结构与空间等离子体基团之间的关联.

2 实验安排

本研究所使用的 ECR 等离子体增强化学气相沉积装置已在文献[6]中详细描述.CHF₃ 和 C₆H₆ 气体通过两个流量计的控制混合后送入反应器中,其配比从 1:2 可以变化到 10:1.微波功率和工作压强的变化范围分别为 50—600 W 和 0.07—0.7 Pa.所有的薄膜都沉积在 p 型(100)取向的硅片上.来自基片附近的等离子体辐射通过一个石英玻璃窗口照射在一个光纤光谱仪的入口狭缝上,S2000 型 UV-VIS-NIR 光谱仪收集了 400—4500 cm⁻¹ 范围内的光的信号,实验前光谱仪用参考光作了校准.薄膜的厚度使用一台 ET300 型台阶仪作了测量,再根据沉积时间可以计算出薄膜的沉积速率.测量了薄膜的

* 江苏省自然科学基金(批准号:L3108703)资助的课题.

[†]E-mail: zyming@suda.edu.cn

紫外可见光谱,计算出折射率,推算出薄膜的光谱介电常量.测量了薄膜在 400—4500 cm^{-1} 范围内的红外吸收谱,强吸收带主要集中在 800—2000 cm^{-1} 范围内,从红外(IR)谱可以确定出薄膜中含有的分子键种类及其浓度.为了获得薄膜的元素组分比和化学价态,对其进行了 XPS 分析.

3 实验结果与讨论

3.1 CHF₃/C₆H₆ 混合气体放电等离子体发射光谱和薄膜的沉积速率

改变微波功率、气压和气体流量配比沉积了薄膜,同时收集了放电等离子体的发射光谱数据.该等离子体离解生成的主要反应基团是 CF、CF₂ 和 CH, 它们的特征谱线列于表 1.

表 1 主要反应基团的发射光谱特征谱线

种类	波长/nm	特征
CF ₂	267.9	$\tilde{A}^1B_1-\Pi^1A_1$
CF	207.6	$B^2\Delta-X^2\Pi$
CH	431.4	$A^2\Delta-X^2\Pi$

图 1 示出薄膜的沉积速率随微波功率的变化关系.从图 1 可以看到随功率的增加沉积速率上升.为了考察各种反应基团与薄膜的沉积之间的关系,图 1 也示出 CF、CF₂ 和 CH 基团的相对光谱发射强度,由于对光谱仪用参考光强做了校准,它们代表了各基团的浓度.结果表明上述各基团的浓度也随功率的增加而增加.微波输入功率的加大意味着消耗在单位体积等离子体内的能量增加,从而使得更多的气体分子被离解,产生了更多的反应基团.这些反应基团的浓度与沉积速率随微波功率呈现同样的变化趋势,可以设想这些基团与薄膜的生长有密度的关系.为了进一步验证这个假定,测量了其他工艺参量气压和流量比改变时沉积速率与各反应基团之间的关系(见图 2 和图 3).图 2 表明当气压增加时沉积速率降低,而且 CF、CF₂ 和 CH 基团的强度也降低.图 3 表明随充入的气体中 CHF₃ 比例的加大,薄膜的沉积速率升高到一个极大值,然后转而下降.重要的是 CF、CF₂ 和 CH 等基团也呈现先升后降的相似变化规律.这是因为随 CHF₃ 气体成分的增加,由它离解而形成的 CF 和 CF₂ 基团的浓度自然会增加,但是同时释放出来的原子氟和原子氢的浓度也会增

加,它们会与薄膜中的碳发生化学反应产生刻蚀作用.这种刻蚀作用会使薄膜减薄,这就是为什么当 CHF₃ 气体的比例超过某个值后,沉积速率转而下降的原因.图 1 到图 3 示出的实验结果有一个共

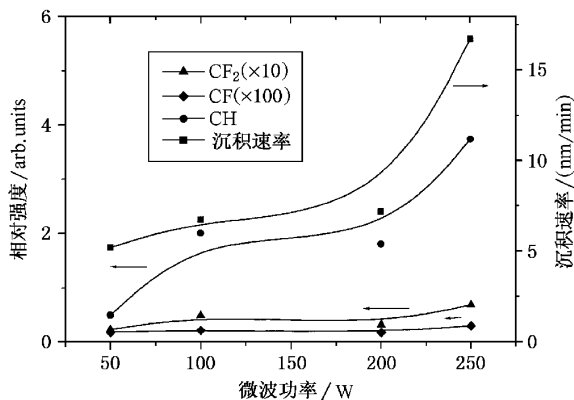


图 1 氟化非晶碳薄膜的沉积速率和各基团发光强度随输入的微波功率的变化关系

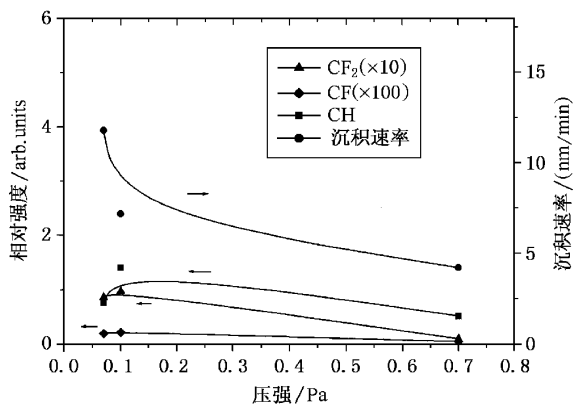


图 2 氟化非晶碳薄膜的沉积速率和各基团发光强度随工作压力的变化关系

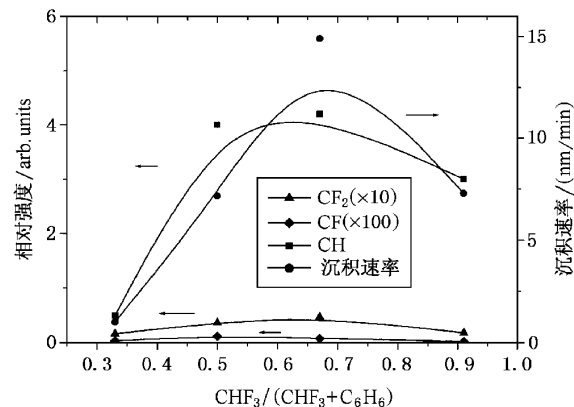


图 3 氟化非晶碳薄膜的沉积速率和各基团发光强度随源气体配比的变化关系

同点,即放电等离子体中 CF_x 、 CF_2 和 CH 基团随功率、气压和流量比变化与薄膜的沉积速率呈现相似的变化规律.这种密切相关的事实说明,这些基团是负责 $a-CF_x$ 薄膜生长的主要前驱物.

从图 1 到图 3 还可以看到 CH 基团的发射强度最强,它们主要来自 C_6H_6 的离解反应,少部分产生于 CHF_3 分子,而 CF 和 CF_2 基团来自 CHF_3 的离解. $C-H$ 键的结合能小于 $C-F$ 键,所以在 CHF_3/C_6H_6 混合气体放电等离子体中的 CH 基团的浓度更高一些.没有探测到 CF_3 基团,它的发射光谱强度很弱,而 CF_2 基团的浓度远高于 CF 基团.这可能是因为从 CHF_3 直接离解生成 CF 基团需要脱去一个 H 和两个 F ,这需要更多的能量.另一个原因是因为 CF 基团与原子 F 之间的化合反应有很高的复合反应截面,会生成 CF_2 基团,从而消耗 CF 基团增加 CF_2 基团的浓度,更详细的解释需要进一步考虑等离子体的各种产生和损失机制.

3.2 薄膜的红外吸收谱

图 4 是薄膜的典型红外吸收谱,在 1200 和 1720 cm^{-1} 附近有两个宽的吸收带,它们分别对应于 $C-F$ 键的振动能级和 $C=O$ 键的振动能级. $C=O$ 羰基是由于薄膜制成后暴露在大气环境下薄膜中 C 的悬挂键被氧化的结果,另外要指出的是谱图中 1630 cm^{-1} 处的肩峰对应的是 $C=C$ 键.

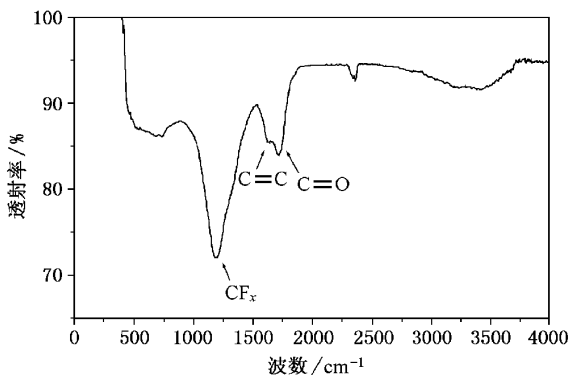


图 4 氟化非晶碳薄膜的典型红外吸收谱

为了理解微波功率对于薄膜中化学键的影响,图 5 示出在 50 、 150 和 250 W 功率下制备的薄膜的 IR 谱图.从图 5 可以看到,在低功率下制备的薄膜主要由 CF 和 CF_2 键构成, $C=O$ 和 $C=C$ 键的含量低得多,这种薄膜很软、透明、趋近于聚合物结构.这是因为 H 原子与 C 原子的结合能小于 F 与 C 的结合能,所以 H 更容易被离解出来,形成 CF_x 键成

分.随微波功率的增加, CF_x 和 $C=C$ 键成分都在上升.正如上面所述,微波功率的增加会使空间的 CF_x 、 CH_x 集团浓度增加,导致沉积速率上升,也就使薄膜中相应的化学键成分上升.在较高功率下,如 250 W ,发现 $C=C$ 键、 $C=O$ 键变得高于 CF_x 键,这意味着薄膜中的氟成分减少了.这是因为在高功率下,会使得更多的氟原子释放出来,碳原子之间化合形成关联结构或悬挂键,图 1 所示的发射光谱也证实了这一点.

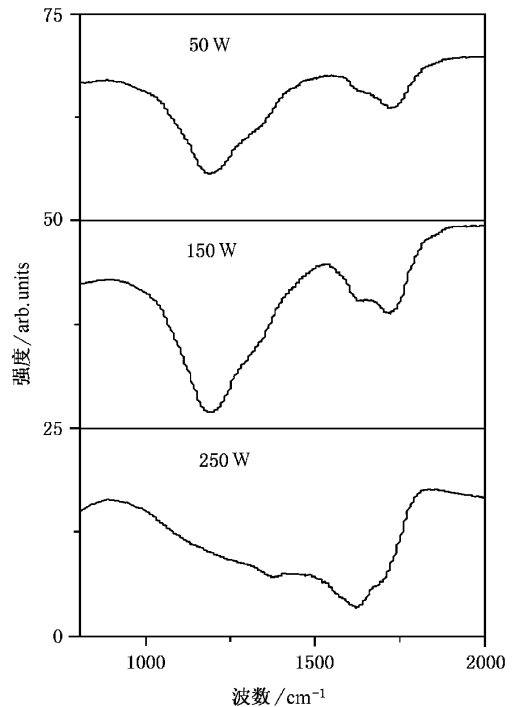


图 5 不同微波功率下制备的氟化非晶碳薄膜红外吸收谱图

为了更精确地理解 $a-CF_x$ 薄膜的化学结构,对薄膜的 IR 吸收峰做了高斯拟合.在 $800-1400\text{ cm}^{-1}$ 范围内,主要关注的是 1100 cm^{-1} 的 CF_2 对称振动模、 1200 cm^{-1} 的 CF_2 非对称振动模和 1340 cm^{-1} 的 CF 伸缩振动模式.在 $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ 范围可以看到两个吸收峰,一个是羰基的伸缩振动模,它位于 1690 cm^{-1} ,另一个是位于 1735 cm^{-1} 附近的 $C=C$ 键和 $C=O$ 键的吸收带.这些吸收峰的位置强烈地依赖于薄膜的生长条件,如功率、气压、流量比.图 5 是在不同微波功率下制备的薄膜的 IR 谱,可见对应于 CF_x (1200 cm^{-1}) 和 $C=C$ 、 $C=O$ (1700 cm^{-1}) 集团的两个吸收带的峰位和形状随功率的增加发生了较大变化.对这些吸收峰做高斯拟合可以更准确地了解峰位偏移的规律,图 6 示出表征 CF_x

集团的 1260 和 1340 cm^{-1} 峰位(在图中分别用 \square 和 \bullet 表示)随微波功率的变化,结果显示这两个峰的位置都向着低频方向移动,这是由于放电功率的加大会使更多的氟原子产生出来,它们与芳香碳化合成键,形成对应的是表征 $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ 的 1690 和 1735 cm^{-1} 的吸收峰随功率的增加向高频方向移动(如图 7 所示),这可能是由于薄膜的无序度增加的结果。

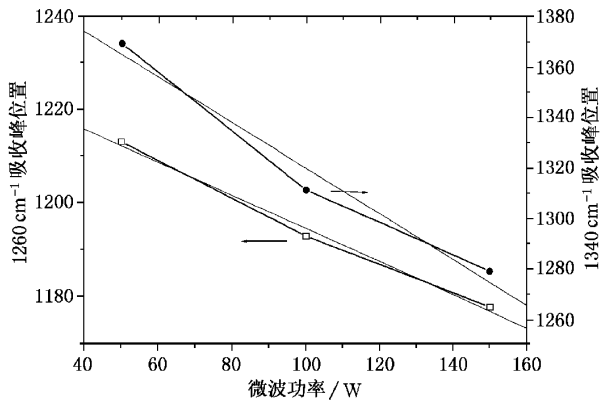


图 6 微波功率对 1260 和 1340 cm^{-1} 峰位的影响

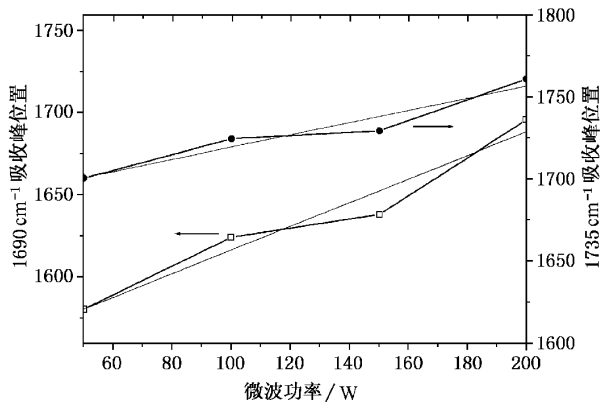


图 7 微波功率对 1690 和 1735 cm^{-1} 峰位的影响

3.3 薄膜的 XPS 分析

为了进一步分析薄膜中各元素化学状态,对其做了 XPS 分析,图 8 为 250 W 微波功率下沉积的薄膜的 $\text{C}1s$ 峰.利用谱峰解叠方法, $\text{C}1s$ 峰可以解叠为 5 个高斯峰,其峰位分别为 284.74 , 285.6 , 286.6 , 288.5 和 290.0 eV ,根据 Endo^[1]和 Walker 等人^[7]的结果,这 5 个峰分别对应于 CH , CO , CF , CF_2 和 CF_3 .这进一步证实了沉积的 $a\text{-CF}_x$ 薄膜主要存在 CF_2 , CF 和 CH 基团.根据峰面积的计算, CF 基团峰

的面积占 $\text{C}1s$ 峰总面积的 31.52% , CF_2 基团峰的面积占 3.27% ,因此在该薄膜中 CF_2 基团与 CF 基团的比例约为 $1:9.64$.这个结果表明 250 W 微波功率下沉积的 $a\text{-CF}_x$ 薄膜中, CF 基团与 CF_2 基团共存,但以 CF_2 基团为主.这个结果与红外吸收谱的分析结果相符。

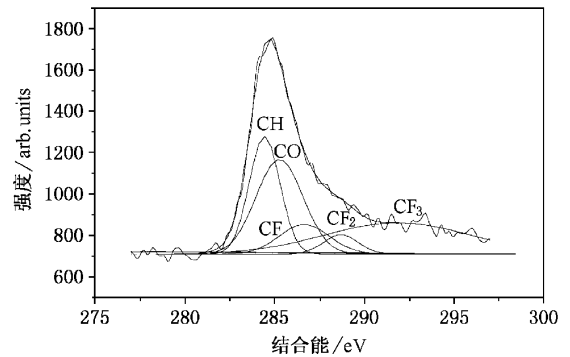


图 8 氟化非晶碳薄膜 XPS 的 $\text{C}1s$ 谱峰

3.4 薄膜的介电常量

电子极化是 $a\text{-C:F}$ 薄膜中介电极化的主要部分,电子极化的影响在光频段,通过光频介电常量表现出来.根据所测量 $a\text{-CF}_x$ 薄膜的紫外—可见光光谱,计算了 620 nm 附近的薄膜折射率,从而获得了薄膜的光频介电常量 k .图 9 为光频介电常量随微波功率的变化规律.由图 9 可见,随微波功率从 140 增大到 560 W ,光频介电常量从 2.26 降到 1.66 ,呈减小趋势,其数值与 Endo 等人^[8]的结果接近.这表明由于微波功率的变化,沉积的薄膜中的电子极化状态发生了变化,而这种变化与薄膜的键结构变化密切相关。

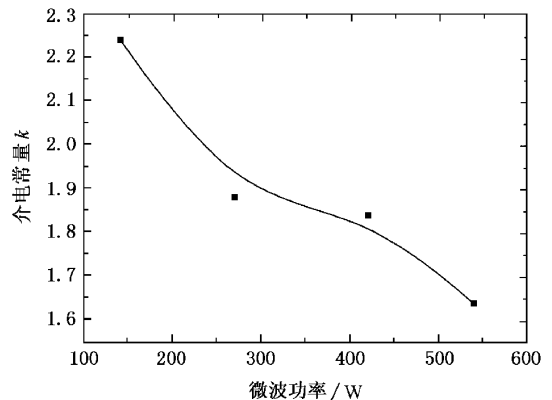


图 9 氟化非晶碳薄膜的介电常量随微波功率的变化关系

在 $a\text{-CF}_x$ 薄膜中,氟的键合方式有 CF , CF_2 和 CF_3 三种.对于有机氟化合物,从单氟代化合物到多氟代化合物,碳氟键的极性不同.在 CF , CF_2 和 CF_3 这三种键合方式中, CF 基团为不对称直线型分子,极性较强; CF_2 基团的两个 $\text{C}-\text{F}$ 键因偶极矩方向不同,其矢量和较小,不能形成较大的吸电子能力,极性减弱;而 CF_3 基团中三个 $\text{C}-\text{F}$ 键的偶极矩矢量和较大,吸电子能力大于单个 $\text{C}-\text{F}$ 键的吸电子能力,极性最强^[9,10].在本文的实验中,随微波功率的上升, $a\text{-C:F}$ 薄膜中的 CF_2 基团成分增加,使得较强极性的 CF 基团比例降低,从而导致薄膜电子极化减弱,光频介电常量降低.

4 结 论

在一个微波 ECR 等离子体增强化学气相沉积

装置中,使用 $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ 混合气体沉积了氟化非晶碳薄膜,并研究了主要的宏观参量如微波功率、气压和流量比对薄膜沉积速率的影响.通过对放电等离子体发射光谱的分析,指出 CF , CF_2 和 CH 基团的浓度与薄膜的沉积速率之间存在确定的关联,它们可能是决定薄膜生长的主要成分.使用 FTIR 和 XPS 谱测量了薄膜的结构,证实薄膜中的碳、氟、氢原子之间的化学键成分与空间放电等离子体中对应的成膜基团密切相关.由于薄膜的性质如介电常量强烈地依赖于薄膜的化学键结构,因而可以通过调节微波功率、气压和流量比等沉积条件来控制薄膜的结构,从而获得性质符合要求的薄膜.

-
- [1] K. Endo, T. Tatsumi, *Appl. Phys. Lett.* **68**(1996) 2864.
- [2] K. L. Seaward, J. E. Turner, K. Nauka, A. M. E. Nel, *J. Vac. Sci. Technol.* **B13**(1995) 118.
- [3] R. D'Agostino, R. Lameudola, P. Favia, A. J. Gique1, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12**(1994) 308.
- [4] J. Limb, K. K. Gleason, *J. Vac. Sci. Technol.* **A15**(1997), 1814.
- [5] K. Takahashi, M. Hori, S. Kishimoto, T. Goto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**(1994) A181.
- [6] Z. Y. Ning, S. H. Cheng, C. L. Ma, C. Ye, *Plasma Science and Technology* **1**(1999) 1.
- [7] M. Walker, M. K. Baumgartner, M. Ruckh, M. Kaiser, W. H. Schock, *J. Appl. Polym. Sci.* **64**(1996) 717.
- [8] K. Endo, K. Shinoda, T. J. Tatsumi, *J. Appl. Phys.* **86**(1999) 2739.
- [9] C. Deng, Y. C. Liu, *Structural Chemistry* (High Education Press, Beijing, 1995) [in Chinese] [邓存、刘怡春, *结构化学基础* (高等教育出版社, 北京, 1995)].
- [10] Y. F. Zhao, G. H. Zhao, *Elementary Organic Chemistry* (Tsinghua University Press, Beijing, 1998) [in Chinese] [赵玉芬、赵国辉, *元素有机化学* (清华大学出版社, 北京, 1998)].

CHEMICAL BONDING STRUCTURE OF FLUORINATED AMORPHOUS CARBON FILMS PREPARED BY ELECTRON CYCLOTRON RESONANCE PLASMA CHEMICAL VAPOR DEPOSITION*

NING ZHAO-YUAN[†] CHENG SHAN-HUA YE CHAO

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

(Received 22 August 2000; revised manuscript received 10 October 2000)

ABSTRACT

The a-C:F_x films with low dielectric constant has been studied, considering that they can be used for interlayer dielectric in ultra-large integrated circuits. These films were deposited by using electron cyclotron resonance plasma reactor with CHF₃ and C₆H₆ mixture as source gas. The effects of microwave power, pressure and CHF₃/C₆H₆ ratios on the film deposition rates have been investigated. The fluorocarbon and hydrocarbon radical species in the plasma discharges were monitored by the optical emission spectra. The structural properties of the films were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. A relationship between the radical species in the discharge plasma and bonding structure of the films is analysed. It demonstrates that CF₂, CF and CH radicals play the important roles in the forming of films.

Keywords : a-CF_x film, electron cyclotron resonance

PACC : 8160, 6855

* Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. L3108703).

[†]E-mail: zyning@suda.edu.cn