

# 微波输入功率引起 a-C:F 薄膜交联结构的增强\*

黄松<sup>1)</sup> 辛煜<sup>1)</sup> 宁兆元<sup>1)</sup> 程珊华<sup>1)</sup> 陆新华<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 苏州大学物理系, 苏州 215006)

<sup>2)</sup> 苏州大学分析测试中心, 苏州 215006)

(2002 年 2 月 4 日收到, 2002 年 3 月 20 日收到修改稿)

使用  $C_2H_2$  和  $CHF_3$  的混合气体, 在改变微波功率的条件下, 利用微波电子回旋共振等离子体增强化学气相沉积方法制备了氟化非晶碳薄膜(a-C:F). 薄膜的傅里叶变换红外光谱分析结果表明, 薄膜中的 C=C 与 C-F 键含量的比值随功率的增加而相应地增大, 借助于紫外可见光谱分析发现, 薄膜的光学带隙随功率的增大而减小. 由此推断微波输入功率的提高有助于增强薄膜的交联结构. a-C:F 薄膜的交流电导与 x 射线光电子能谱进一步证实了这种增强效应.

关键词: 氟化非晶碳薄膜, 傅里叶变换红外光谱, x 射线光电子能谱

PACC: 7865, 7830

## 1. 引言

使用低介电常量( $\epsilon < 2.5$ )薄膜材料作绝缘层可以降低层间电容, 从而提高深亚微米线宽集成的工作频率<sup>[1-4]</sup>. 在目前研究的候选材料中, 氟化非晶碳(a-C:F)薄膜的介电常量较低, 填隙性能好, 可以使用常规的等离子体增强化学气相沉积方法制备<sup>[4]</sup>, 因而成为重要的候选材料之一. 作为集成电路层间绝缘应用的介质薄膜, 除应具有低的介电常量以外, 它还必须具有优良的热稳定性, 即能够承受集成电路加工过程中的热冲击, 且在器件工作期间温度升高后其性能不发生改变. 热稳定性成为低介电常量材料能否应用的关键. 在非晶碳(a-C)薄膜中掺入 F 元素, 形成  $CF_x$  键成分, 由于 F 的强电负性弱化了薄膜的电子极化, 从而降低其介电常量. 在非晶碳薄膜中, 四价 C 原子之间的键合构成了网络交联结构, 是热稳定性的主要因素. 但是 F 是一价元素,  $CF_x$  键的形成减少了 C—C 和 C=C 键成分, 因而降低了 a-C:F 薄膜的热稳定性<sup>[5]</sup>. 因此在设法降低介电常量的同时, 如何改善 a-C:F 薄膜的热稳定性一直是人们研究的课题. 目前, 提高薄膜热稳定性的方法大致有三种: 改变源气体<sup>[6]</sup>, 提高薄膜沉积温度<sup>[7]</sup>, 对

基片施加偏压<sup>[8]</sup>. 提高薄膜的沉积温度能够消除薄膜沉积过程中所产生的一些弱键, 这有利于薄膜的热稳定性, 但薄膜的沉积速率相对较低. 给薄膜施加负偏压, 让等离子体中所产生的离子成分在电场作用下轰击薄膜表面, 增加交联, 但这增加了薄膜的漏电流密度, 降低了薄膜的击穿场强. 因此, 改变沉积薄膜用的源气体以及沉积工艺参数是人们常常采用的方法.

本文使用  $C_2H_2$  和  $CHF_3$  的混合气体, 在改变功率的条件下利用电子回旋共振等离子体增强化学气相沉积(ECR-PECVD)方法制备了 a-C:F 薄膜. 由于微波输入功率直接影响  $CHF_3$  和  $C_2H_2$  源气体的分解反应, 不同的功率会产生不同的  $CF_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ) 和  $CH_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ) 浓度分布, 因而直接决定了薄膜中的 F/C 原子比及薄膜中的  $CF_x$  和 C—C, C=C 键成分的组成. 实验中研究了与薄膜的交联结构有密切联系的 C 和 F 原子间的键合情况、光学带隙、 $C_{1s}$  光电子能谱等随微波输入功率的变化关系.

## 2. 实 验

使用一台微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积装置制备了 a-C:F 薄膜样品, 设备的详细描述

\* 国家自然科学基金(批准号: 10175048)资助的课题.

可见文献 [9]. 源气体流量比  $\text{CHF}_3 : \text{C}_2\text{H}_2 = 1$ , 总流量为  $7.0 \text{ sccm}$ , 在实验中保持固定, 沉积气压和沉积时间为  $0.3 \text{ Pa}$  和  $30 \text{ min}$ . 微波输入功率分别为  $200, 350, 550, 900 \text{ W}$ .

使用 ET350 台阶仪测量了沉积在石英基片上薄膜的厚度, 计算了薄膜的沉积速率. 为解析 a-C:F 薄膜中各原子之间的键合情况, 沉积在  $\text{NaCl}(100)$  新鲜表面上的膜被用来进行傅里叶变换红外光谱(型号 Nicolet550)分析, 光谱扫描范围为  $600\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ . 沉积在石英玻璃基片上的薄膜被用来进行紫外可见光谱测量(光谱扫描范围为  $200\text{--}800 \text{ nm}$ ), 计算了薄膜的光学带隙. 将 a-C:F 薄膜制作成金属-绝缘体-金属(MIM)结构, 厚为  $50 \text{ nm}$  的 Pt 膜作为底电极, 真空蒸发的厚约为  $50 \text{ nm}$  Al 膜作为下电极, 电极面积约为  $0.385 \text{ mm}^2$ . 使用 HP4294A 阻抗测试仪对上述结构进行 a-C:F 薄膜的交流电导测量, 频率为  $1 \text{ MHz}$  下的电压的扫描范围为  $-4.5 \text{ V}\text{--}+4.5 \text{ V}$ . x 射线光电子能谱(XPS)用来研究沉积在石英基片上的 a-C:F 薄膜的组分及其  $\text{C}_{1s}$  的光电子结合能的情况.

### 3. 实验结果与讨论

图 1 是在维持气压和源气体流量比不变的条件 下 a-C:F 薄膜的沉积速率随微波输入功率的变化曲线. 可以看出随输入功率的增加, 薄膜的沉积速率也相应增加. 功率的增加会导致等离子体中电子浓度和电子温度的上升<sup>[10]</sup>, 因而加强了源气体的分解, 产生了更多的成膜基团, 这有利于薄膜的沉积. 另一方面, 功率的增加也同时使得基片表面等离子体鞘层电位上升, 因而加强了离子对基片表面的轰击, 这也有利于基片表面成膜活化位的生成<sup>[11]</sup>, 为基团在薄膜表面的成核长大提供更大的几率. 正是上述这些因素, 使得薄膜的沉积速率随功率的增加而上升, 这一结果与其他作者<sup>[12]</sup>所报道的结论一致.

图 2 是在不同功率条件下所沉积的 a-C:F 薄膜的红外吸收谱图.  $740 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰来源于薄膜中  $\text{CH}_2$  的弯曲振动<sup>[9,13]</sup>, 出现在波数为  $980 \text{ cm}^{-1}$  处的峰主要是由于  $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$  结构单元的重复引起的<sup>[14]</sup>.  $1000\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$  范围内很强的宽吸收带主要对应于  $\text{CF}_x$  的伸缩振动<sup>[9,13,14]</sup>, 其由对应于  $\text{CF}$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$  等几个强吸收峰组成. 在这种情况下, 有时为了指定哪个吸收峰属于何种 C—F 键的振动是很

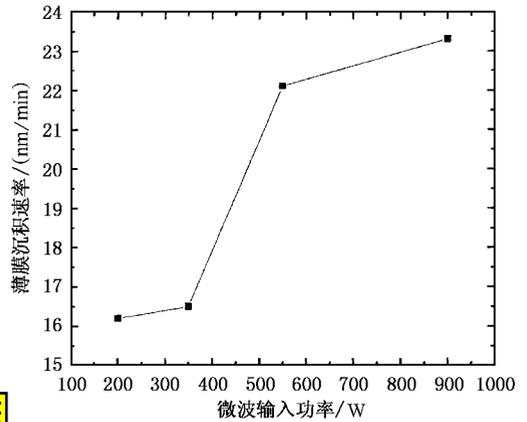


图 1 微波输入功率对 a-C:F 薄膜沉积速率的影响. 沉积气压为  $0.3 \text{ Pa}$ , 流量比为  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CHF}_3 = 3.5:3.5$ .

困难的, 这是因为 F 原子与分子其他键之间具有强烈的耦合, 这些吸收带往往是作为耦合振动产生的. 所以, 一般使用分峰拟合的办法来加以辨认. F 原子取代的键及对邻近键的影响也比其他卤素大, 如 F 原子直接取代的  $\text{CH}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  等基团的伸缩振动频率明显地升高, 这给鉴定 a-C:F 薄膜的结构提供了有利条件. 以下是我们根据红外吸收谱图和上述的判断依据所得到的一些结果.

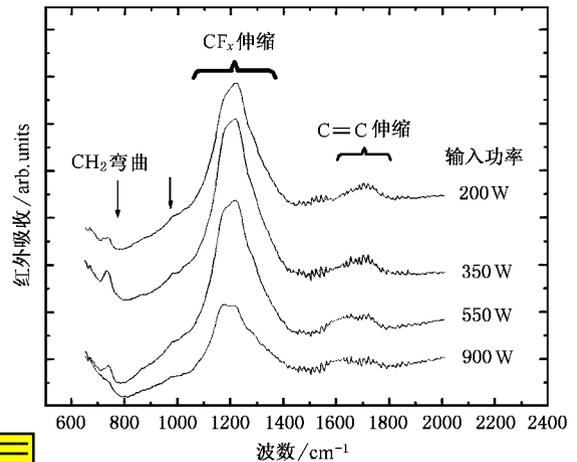


图 2 不同功率条件下所沉积 a-C:F 薄膜的红外吸收谱图

(1) 对  $1000\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$  波数范围的吸收带进行分峰拟合, 峰位分别参照了文献中的报道, 它们的 4 个高斯峰在  $1120, 1170, 1230, 1251 \text{ cm}^{-1}$  的位置, 分别对应  $\text{CF}$  的伸缩振动、 $\text{CF}_2$  的对称伸缩振动、 $\text{CF}_2$  的反对称伸缩振动和芳香基中的  $\text{CF}$  振动模式<sup>[9]</sup>, 典型的分峰拟合图如图 3 所示.

(2) 从图 2 还可以看出随微波功率的增加, C—

F 振动峰位向低波数方向移动,它是由于薄膜中具有强吸收电子能力的 F 的含量减少所致<sup>[15]</sup>.事实上 随微波输入功率的增加,电子通过碰撞 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub> 源气体所产生的 H 浓度增加,而 H 本身可作为刻蚀原子,通过与在薄膜表面的 F 反应产生挥发性的 HF 而减少了 F 的含量.

(3) 位于 1500—1800cm<sup>-1</sup> 波数范围内的 C=C 振动峰位<sup>[15,16]</sup> 也受微波输入功率变化的影响.从图 4 可以清楚地看到 随功率的增加, C=C 双键峰位向低波数方向漂移,这同样是由于连接在 C=C 上的 F 的缺失所导致的结果.

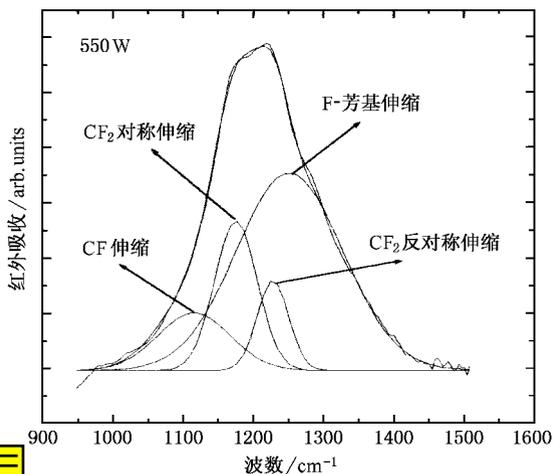


图 3 a-C:F 薄膜的 C—F 振动模式的高斯拟合图

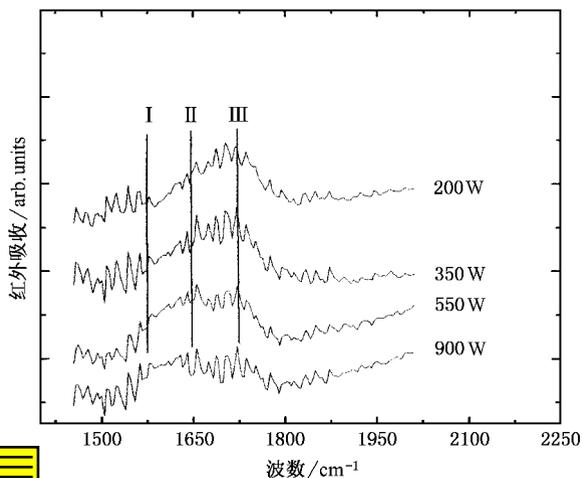


图 4 不同功率条件下 a-C:F 薄膜的 C=C 振动模式 I 为—HC=CH—, II 为—HC=CF—, III 为—C=CF<sub>2</sub>—

(4) 图 5 给出从波数 1500—1800cm<sup>-1</sup> 之间所计算 C=C 键成分的面积和从 1000—1400cm<sup>-1</sup> 之间

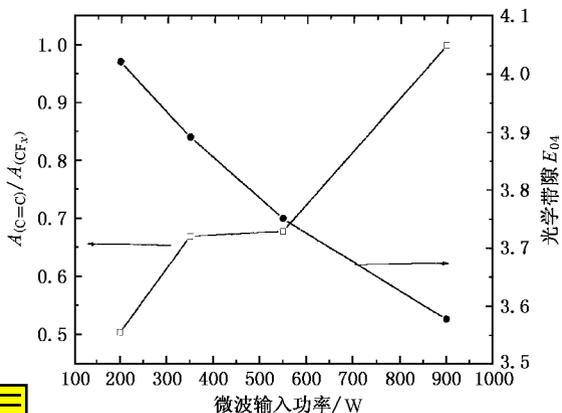


图 5 微波输入功率对  $A_{C=C}/A_{CF_x}$  与薄膜的光学带隙  $E_{04}$  的影响

所计算 CF<sub>x</sub> 面积的比值 ( $A_{C=C}/A_{CF_x}$ ),并用最大比值归一化后与微波输入功率的关系曲线.从图 2 中可以看到,在所沉积的 a-C:F 薄膜中主要含有 C=C 和 CF<sub>x</sub> 两相的结构成分,图 5 的关系曲线表明了随微波输入功率的增加,两相结构  $A_{C=C}/A_{CF_x}$  的比值增大,这意味着 C sp<sup>2</sup> 数目的增加或 C sp<sup>2</sup> 簇尺寸的增大<sup>[17]</sup>.我们可以预测到薄膜光学带隙随微波输入功率的增加而下降.事实上,图 5 光学带隙  $E_{04}$  随功率变化的趋势证实了这一点. $E_{04}$  定义为吸收系数为 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> 所对应的光子能量.

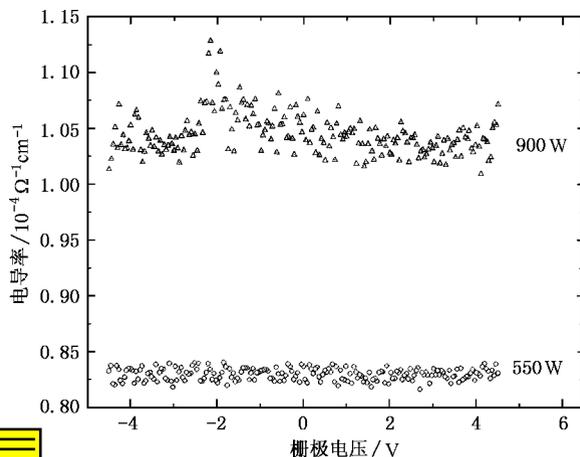


图 6 不同功率条件下 a-C:F 薄膜的交流电导率

图 6 是 900 和 550W 功率条件下 a-C:F 薄膜的交流电导率随栅极电压的变化,测量频率为 1MHz.可以发现,功率的增加导致薄膜交流电导率的上升.通常 C sp<sup>2</sup> 位上的不饱和轨道会产生薄膜中的缺陷定域态,而交流电导是由于电子在缺陷定域态之间

的跳跃传导过程引起的. 基于导电机理这样一个基本特征, 缺陷定域态密度的增加必然导致薄膜电导率的增加<sup>[18,19]</sup>. 从这个角度上也可看出微波输入功率的增加是  $C_{sp^2}$  成分增加的原因.

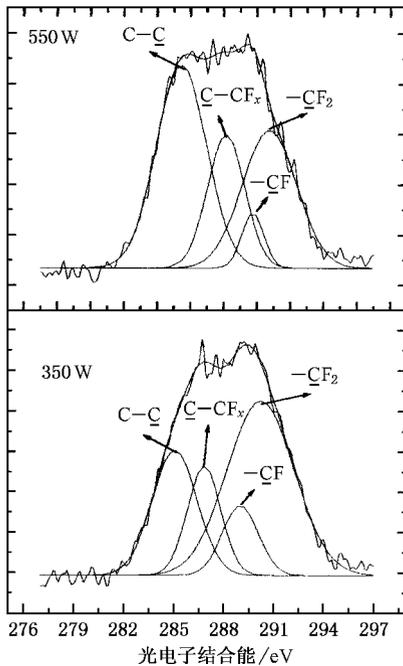


图 7 350 和 550W 沉积条件下所对应的 a-C:F 薄膜的  $C_{1s}$  光电子结合能及其拟合峰位  $C$  表示在所对应的化学环境中该元素  $1s$  光电子结合能的分布情况

原子内层光电子结合能对化学环境的依赖性较大, 因此, 借助于 x 射线光电子能谱有利于分析 a-C:F 薄膜中各原子之间的结合情况. 为了证实随微波

输入功率的增加导致薄膜交联结构的增强, 我们对 350 和 550W 条件下所沉积的 a-C:F 薄膜进行了 x 射线光电子能谱分析. 图 7 是两个样品的  $C_{1s}$  光电子能谱图. 通过高斯拟合, 可以看出  $C_{1s}$  的光电子能谱主要由 C—C(H), C—CF<sub>x</sub>, CF, CF<sub>2</sub> 4 个峰结构组成<sup>[20,21]</sup>. 可以看到, 在高功率的沉积条件下, 薄膜中 C—C 结合的丰度明显要高于低功率沉积条件, 而 CF<sub>2</sub> 的成分在低功率下占有一定的优势. 550 和 350W 下两个薄膜样品中 C/F 原子比为 1.1:1, 1.3:1 显然低功率下薄膜中含 F 量较高. F 原子如同碳氢薄膜中的 H 原子一样, 很容易作为一个封端使 C 原子产生钝化, 降低了 C 与 C 之间的交联度, 显然 F 含量的增加不利于薄膜的交联<sup>[19]</sup>.

综上所述, 在沉积 a-C:F 薄膜时, 提高微波输入功率有利于薄膜交联结构的增强, 从而使 a-C:F 薄膜获得良好的热稳定性.

## 4. 结 论

使用 CHF<sub>3</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 作为反应气体, 利用 ECR-PECVD 方法制备了 a-C:F 薄膜. 傅里叶变换红外光谱分析结果表明薄膜中 C=C 的相对含量随微波输入功率的升高而相应地增多. 光学带隙  $E_{oi}$  随微波输入功率的升高而减小. 这些都说明了随微波输入功率的升高, a-C:F 薄膜的交联结构得到了增强. 薄膜的交流电导和  $C_{1s}$  的分析结果也进一步证实了这一实验现象. 可以认为, 提高微波输入功率有利于增强薄膜的交联结构, 因而有望提高薄膜的热稳定性.

- [1] Ryan E T, Mckerrow A J, Leu J and Ho P S 1997 *Materials Research Society Bulletin/October* p49
- [2] Theil J A 1999 *J. Vac. Sci. Technol.* B **17** 2397
- [3] Yokomichi H 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2468
- [4] Endo K, Shinoda K and Tatsumi T 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2739
- [5] Yang H N, Tweet D J, Ma Y J and Nguyen T 1998 *J. Appl. Phys.* **73** 1514
- [6] Mountsier T W and Samuels J A 1998 *Thin Solid Films* **332** 362
- [7] Ma Y J and Yang H N 1998 *J. Appl. Phys.* **72** 3353
- [8] Jacobsohn L G and Franceschini D F 2000 *J. Vac. Sci. Technol.* A **18** 2230
- [9] Xin Y *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2492 (in Chinese) [辛煜等 2001 物理学报 **50** 2492]
- [10] Ye C *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 784 (in Chinese) [叶超等 2001 物理学报 **50** 784]

- [11] d'Agostino R, Cramarossa F, Colaprico V and d'Ettore R 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 1284
- [12] Oehrlein G S, Zhang Y, Vender D and Haverlag M 1994 *J. Vac. Sci. Technol.* A **12** 323
- [13] Xin Y, Gan Z Q, Lu X H, Ning Z Y and Cheng S H 2002 *Surf. Coatings Technol.* **149** 89
- [14] Takada N, Shibagaki K, Sasaki K, Kadota K and Oyama K I 2001 *J. Vac. Sci. Technol.* A **19** 689
- [15] Xin Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 439 (in Chinese) [辛煜等 2002 物理学报 **51** 439]
- [16] Wang X, Rharris H, Bouldin K, Tenkin H, Gangopadhyay S, Strathman M D and West M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 621
- [17] Rusli S F *et al* 1997 *J. Vac. Sci. Technol.* A **16** 572
- [18] Dimitriadis C A, Hastas N A, Vouroutzis N and Logothetidis S 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 7954

- [ 19 ] Endo K and Tatsumi T 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 1370
- [ 20 ] Limb S J , Labelle C B , Gleason K K , Edell D J and Gleason E F 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2810
- [ 21 ] Limb S J , Gleason K K , Edell D J and Gleason E F 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 1814

## Enhancement of cross-linked structure for a-C:F films caused by microwave input power \*

Huang Song<sup>1)</sup> Xin Yu<sup>1)</sup> Ning Zhao-Yuan<sup>1)</sup> Cheng Shan-Hua<sup>1)</sup> Lu Xin-Hua<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Department of Physics , Suzhou University , Suzhou 215006 ,China )

<sup>2)</sup>Testing and Analyzing Center , Suzhou University , Suzhou 215006 ,China )

( Received 4 February 2002 ; revised manuscript received 20 March 2002 )

### Abstract

Using precursor gases of  $C_2H_2$  and  $CHF_3$  , fluorinated amorphous carbon ( a-C:F ) films were prepared by means of microwave electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition , only adjusting microwave input power. The results from Fourier transform infrared spectroscopy of these films have shown that the ratio of  $C=C$  to  $C-F$  concentration in the films increases with the increase of microwave power. By means of ultraviolet-visible spectroscopy analysis , it is found that the optical band gap (  $E_{04}$  ) of a-C:F films decreases with increasing power. Hence , enhancement of cross-linked structure of the films with increasing power can be perorated. This enhancement effect has also been verified by using ac conductivity and x-ray photo-electron spectra analysis.

**Keywords** : a-C:F film , Fourier transform infrared spectroscopy , x-ray photoelectron spectroscopy

**PACC** : 7865 , 7830

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant No. 10175048 ).