

ECR-CVD 法制备的 a-C:F:H 薄膜在 N₂ 气氛中的热退火研究*

辛煜¹⁾ 宁兆元¹⁾ 程珊华¹⁾ 陆新华²⁾ 甘肇强¹⁾ 黄松¹⁾

¹⁾ 苏州大学物理系薄膜材料实验室, 苏州 215006)

²⁾ 苏州大学化学系, 苏州 215006)

(2001 年 7 月 6 日收到, 2001 年 8 月 4 日收到修改稿)

改变 CHF₃/CH₄ 源气体流量比, 使用微波电子回旋共振化学气相沉积方法 (ECR-CVD) 制备了具有不同 C—F 键结构的 a-C:F:H 薄膜, 着重研究了退火对其结构的影响. 结果显示薄膜的厚度及其光学带隙 E_{opt} 随退火温度的上升均呈现了不同程度的下降. 借助于红外吸收光谱和所提出的热解模型解释了产生这种关系的结构上的根源.

关键词: 电子回旋共振化学气相沉积, 红外吸收光谱, 热退火, 光学带隙

PACC: 8115H, 7830, 6170A

1 引 言

随着大规模集成电路设计线宽的急剧下降, 要求有新的低介电常数的材料 ($\epsilon < 2.5$) 作为层间绝缘层来降低多层连线之间的寄生电容, 从而解决信号传输延时、噪声干扰和功率耗散等问题, 为此低 k 薄膜的研究受到了人们的重视. 掺氟的 SiO₂^[1] 作为层间介电材料 (ILD) 是一种选择, 但介电常数相对较高, 如含氟 15% 的 SiOF 薄膜的介电常数为 3.5^[2]. 最近, 用等离子体增强化学气相沉积方法制备的氟化非晶碳膜被认为是下一代大规模集成电路潜在的层间介电体, 这类薄膜通常采用 CF₄/CH₄^[3,4], CHF₃/CH₄^[5], C₄F₈/CH₄^[6-8], C₆F₆^[9] 等源气体来沉积. a-C:F 薄膜具有较低的介电常数 (2.0), 良好的填隙性能以及工艺简单, 然而, 它的热稳定性较差, 例如用 PECVD 法制备 a-C:F 薄膜的 $\epsilon = 2.1$ ^[3], 用螺旋波 CVD 法制备 a-C:F 薄膜的 $\epsilon = 2.3$ ^[10], 当退火温度大于 350°C 时就发生了热解, 因此, 人们为改善 a-C:F 薄膜的热稳定性进行了研究. Endo^[3,7] 认为, 薄膜中的 F/C 比率是影响薄膜热稳定性的一个主要因素, 薄膜中过量的氟容易形成很强的 C—F 键, 抑制了 C—C 交联的形成, 而较低的 F/C 比有利于增强 C—

C 交联结构, 从而改善热稳定性. 另一些研究^[6,11] 表明, 薄膜中的 C—F 键结构是决定介电常数的一个重要因素, 因为 a-C:F 薄膜经过热退火处理后, F 浓度下降了, 但介电常数的大小仍能维持, 甚至有所下降. 因此, 解析薄膜中的键结构特别是 C—F 键结构对于认识介电常数和热稳定性具有非常重要的意义.

我们曾报道^[5], 用微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积法制备 a-C:F:H 薄膜的键结构随流量比 CHF₃/CH₄ 变化的演变过程: 在低流量比 R 下制备的薄膜以—CF 伸缩振动 (红外吸收峰位为 1060cm⁻¹) 和—CF₂ 伸缩振动吸收 (1120cm⁻¹) 为主, 在高流量比下制备的薄膜的 C—F 键结构从—CF₂ 对称伸缩振动 (1160cm⁻¹) 逐步向—CF₂ 的反对称伸缩振动 (1220cm⁻¹) 过渡. 由于存在键结构的演变, 这有助于采用退火的办法来了解不同 C—F 键结构的热稳定性的情况. 本文对这些含有不同 C—F 键结构的薄膜进行退火处理, 研究在氮气气氛中退火温度对薄膜的厚度、光学带隙以及红外吸收的影响.

2 实 验

我们采用微波 ECR-CVD 技术来沉积 a-C:F:H

* 江苏省教育委员会自然科学基金资助的课题.

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 875Gs 的磁场通过两组励磁线圈来产生. 前驱气体 CHF_3 和 CH_4 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 CHF_3/CH_4 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, 输入气体的流量比影响着这些前驱基团的浓度.

保持气压和功率不变, 仅改变 CHF_3/CH_4 流量比在石英基片和 $\text{NaCl}(100)$ 晶片上沉积 a-C:F:H 薄膜. 在薄膜生长过程中, 基片受到等离子体的辐照加热, 但基片温度不超过 60°C . 基片架和等离子体器壁之间没有施加额外的偏压. 所制备的薄膜样品在气压为 10Pa 的 N_2 气氛中进行退火处理, 退火温度分别为 200°C , 400°C , 500°C . 薄膜样品在每一个退火温度下保持 60min, 并自然冷却到室温后取出.

沉积在 $\text{NaCl}(100)$ 晶片上的膜被用作傅里叶变换红外光谱(型号为 Nicolet550)分析, 光谱的扫描范围为 $600-4000\text{cm}^{-1}$. 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, 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. 薄膜样品每经过一次退火, 都重复以上测试.

3 结果与讨论

图 1 是改变流量比 $R = [\text{CHF}_3]/([\text{CHF}_3] + [\text{CH}_4])$ 其他宏观参量维持不变的情况下, a-C:F:H 薄膜在退火前后的厚度变化. 可以发现, 在退火温度到 400°C 时, 所有样品的厚度变化不超过 10%, 另外有一些样品在退火温度为 200°C 时厚度变大, 这意味着其结构变得疏松. 有趣的是, 薄膜在经过 500°C 退火后, a-C:H 膜(即 $R = 0$) 的厚度几乎未发生变化, 而含氟的非晶碳膜的厚度呈现了不同程度的下降, 流量比 $R = 64\%$, 88% 的薄膜厚度的变化较小 ($\Delta d/d < 5\%$), 当 $R = 100\%$ 的薄膜厚度损失达到了 59%.

为了研究退火温度对氟化非晶碳薄膜光学带隙的影响, 我们对这些薄膜在经过不同温度的退火后进行了紫外可见光谱测量, 光谱的扫描范围为 $200-800\text{nm}$, 并由测得的吸收曲线计算了薄膜的光学带隙 E_{04} . 光学带隙 E_{04} 定义为吸收系数 $= 10^4\text{cm}^{-1}$

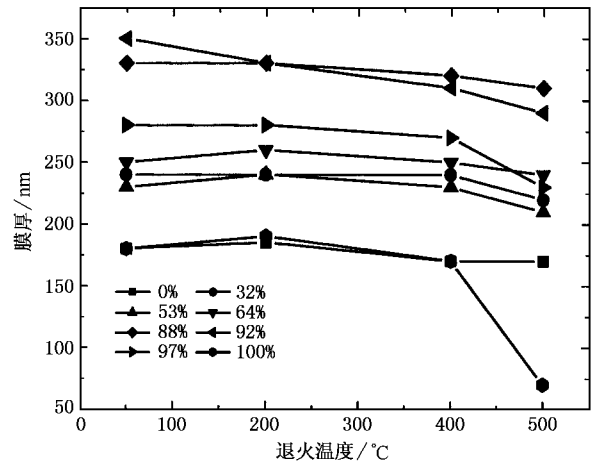


图 1 不同流量比 R 下制备的 a-C:F:H 薄膜厚度随退火温度的变化

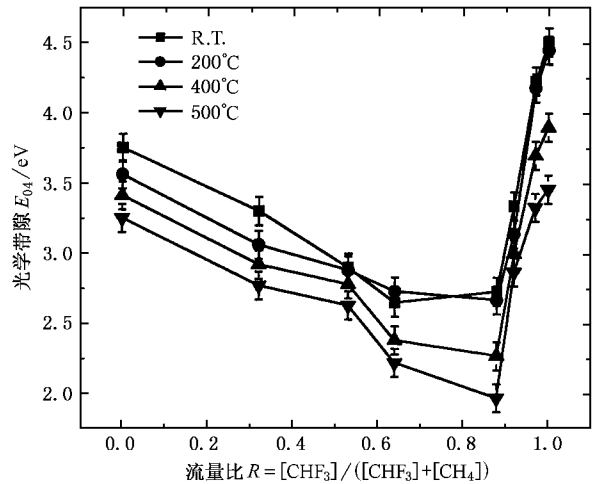


图 2 在不同退火温度下薄膜的光学带隙 E_{04} 与流量比 R 的关系

处所对应的能量. 图 2 是光学带隙与流量比 R 和退火温度三者之间的关系. 光学带隙 E_{04} 随流量比 R 的变化表现为先降后升, 主要是由于薄膜中 H 和 F 的浓度调节着薄膜的结构, 使得薄膜从类金刚石碳(DLC)膜结构向类聚四氟乙烯(PTFE)结构转变^[5]. 在图中可以发现, 退火温度的上升导致了薄膜的光学带隙 E_{04} 下降. 在类金刚石碳膜系统中, 退火效应使得薄膜中的 $(\text{sp}^3)\text{-H}$ 键向 $(\text{sp}^2)\text{-H}$ 键转化, 因而在薄膜中形成了大量的 (sp^2) 结构. 大量存在的 $\text{C}(\text{sp}^2)$ 结构是薄膜光学带隙下降的直接原因^[12,13]. 在我们所沉积的薄膜中掺入了具有强电负性的元素 F , 其强烈的吸电子能力可能会改变薄膜的禁带宽度, 所以仅仅从 (sp^2) 的角度来理解 a-C:

F:H膜的光学带隙是不充分的.

为了解析含氟非晶C:H薄膜的厚度和光学带隙的变化,我们对这些薄膜进行了红外吸收谱的测试与分析,并通过Lanford和Rand方法^[14]求得C—

H,C—F,C=C积分吸收面积来估计薄膜中H,F和C=C的相对浓度.图3分别是R=53%,R=88%,R=92%,R=100%的薄膜及经过200℃,400℃,500℃的退火处理后的红外吸收谱图.

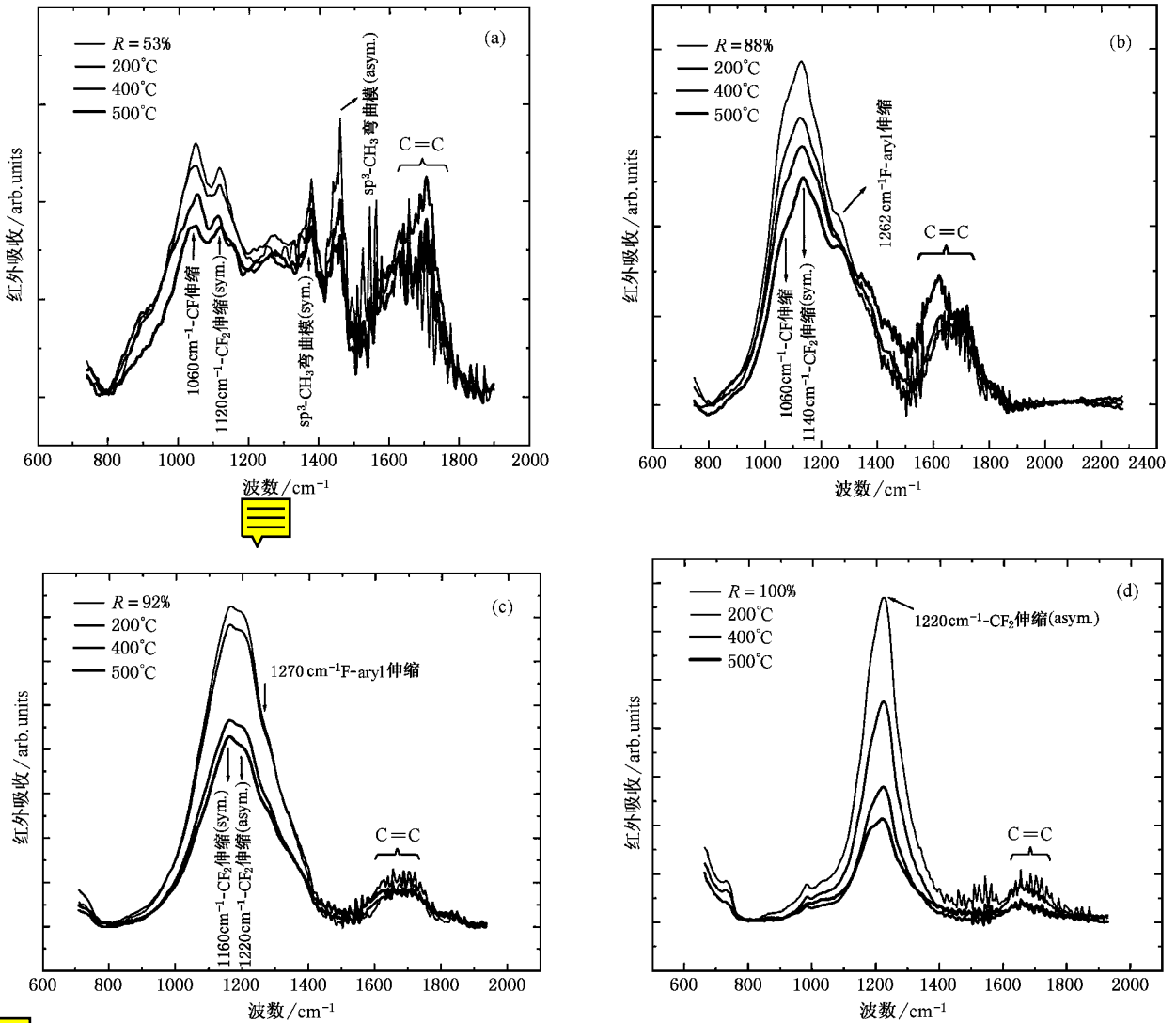


图3 不同流量比下制备的a-C:F:H薄膜在几种退火温度下的红外吸收光谱

从以上谱图中不难看出,随着流量比R的增加,F原子有效地掺入到薄膜中,C—F峰强度显著增强,C—F的振动峰位逐步地从—CF(1060cm⁻¹),—CF₂(1120cm⁻¹)伸缩振动^[15]向最终的—CF₂(1120cm⁻¹)反对称伸缩振动^[15]过渡.值得注意的是,R=88%时制备的薄膜在1262cm⁻¹处出现了一个很明显的峰位,它属于芳香基中的—CF伸缩振动^[16].另一方面,1650cm⁻¹附近的C=C双键峰位的强度明显减弱,这充分说明了电负性很强的F原子掺入到薄膜中强烈地抑制了薄膜(α-sp²)键的生

成^[7],因而导致薄膜的交联程度降低.

由于不同流量比下沉积的a-C:F:H薄膜存在结构形态上的差异,因而其热退火行为也各不相同.首先,1200cm⁻¹附近的C—F峰强度在四个谱图中均表现为下降趋势,尤其是R=100%的薄膜的C—F峰强度下降更为明显.图4是以未退火薄膜的C—F积分吸收面积进行归一处理后在R=53%,88%,92%,100%时制备的薄膜的C—F浓度随退火温度的变化情况.很明显,R=53%和R=100%的薄膜中的F含量下降较快.也就是说,图3(b)(c)薄膜的

热稳定性稍好,其主要原因可能由于膜中存在芳香基结构体.

其次, 1650cm^{-1} 附近的 $\text{C}=\text{C}$ 双键峰强度随退火温度的增加没有呈现单调增加的趋势. 套用 DLC 膜的光学带隙与 $\langle\alpha_{\text{sp}^2}\rangle$ 的关系, 似乎很难理解 a-C:F:H 薄膜的光学带隙随退火温度的上升而下降的现象. 在图 4 中, 插图是不同退火温度 $R=88\%$ 薄膜的 $\text{C}=\text{C}$ 与 $\text{C}-\text{F}$ 的积分吸收面积之比与薄膜光学带隙的关系曲线, 两者所存在的线形关系表明了光学带隙与膜中的 $\langle\alpha_{\text{sp}^2}\rangle$ 和 F 浓度有强烈的依赖关系. 因此, a-C:F:H 薄膜的光学带隙与膜中的 $\langle\alpha_{\text{sp}^2}\rangle$ 和 F 浓度有密切关联. 这与 Yi^[9] 所报道的结果是完全一致的.

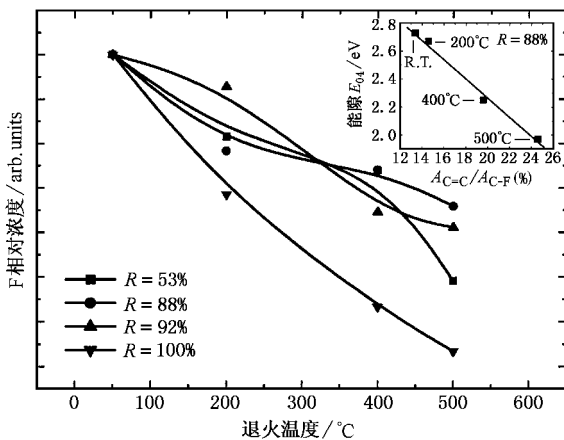


图 4 不同流量比下沉积薄膜的 F 相对含量随退火温度的变化 (插图是流量比 $R=88\%$ 时薄膜中的 $\text{C}=\text{C}$ 与 $\text{C}-\text{F}$ 积分吸收比与光学带隙 E_{04} 的关系)

另一方面, 图 3 中的红外吸收谱说明了不同流量比 R 下所沉积的薄膜具有不同的热解机制. 例如, 对于图 3(d), 薄膜是以类聚四氟乙烯的结构为主^[5]. 如果在热退火过程中, 热解的挥发产物主要是

氟的话, 那么在红外谱图中应表现为更强的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动. 然而 $\text{C}=\text{C}$ 的振动强度是随着退火温度的上升而下降的. 也就是说, 组成薄膜骨架的 C 可能与 F 原子以某种形式一同挥发到体外. 而对于图 3(a), 薄膜中的 $-\text{CH}$ 和 $-\text{CF}$ 伸缩振动随退火温度的增加明显减弱, 1650cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 振动强度变化不大, 这暗示着薄膜的热解产生的挥发产物更可能来自于薄膜中的 H 和 F 原子.

在 a-C:F:H 薄膜中, H, F 与 C 组成的是一个共价体系, F 的共价半径为 0.064nm , H 的共价半径为 0.037nm , C 的共价半径有三种, 对于 $\text{C}-\text{C}$ 单键共价半径为 0.077nm , $\text{C}=\text{C}$ 双键共价半径为 0.067nm , $\text{C}-\text{C}$ 三键共价半径为 0.060nm . 根据 C, F, H 的共价半径及上面所讨论的热解模型, 我们就不难解释经过 500°C 的退火后薄膜厚度发生变化的情况. 这一现象的产生主要是由于低含氟的薄膜的退火挥发产物来自于共价半径较小的 H 和少量的 F, 而高含氟的薄膜特别是 $R=100\%$ 的薄膜的退火挥发产物来自于共价半径较大的 F 和 C 所造成的.

4 结 论

改变 CHF_3/CH_4 源气体流量比, 使用微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积方法制备了 a-C:F:H 薄膜, 在 N_2 气氛中对样品作了退火处理. 结果发现, 薄膜的厚度及其光学带隙 E_{04} 受退火温度的影响较大. a-C:F:H 薄膜的光学带隙与薄膜中的 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{F}$ 浓度有关. 分析了薄膜的红外吸收光谱后, 我们认为 a-C:F:H 膜的热解机制与薄膜中的 H 和 F 浓度有关, 低掺氟的薄膜的热解产物主要来自于 H 和少量的 F, 而高掺氟的薄膜的热解产物主要来自于 C 和 F.

[1] Ding S J, Wang P F, Zhang W, Wang J T, Lee W W 2001 *Chinese Physics* **10** 324
 [2] Tamura T, Inoue Y, Satah M, Yoshitaka H, Sakai J 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 2526
 [3] Endo K, Tatsumi T 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 1370
 [4] Yokomichi H, Hagashi T, Amano J 1998 *J. Non-Crystal Solids* **227-230** 641
 [5] Xin Y, Ning Z Y et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2492 (in Chinese)
 [辛煜 2001 物理学报 **50** 2492]

[6] Yang H, Tweet D J, Ma Y, Nguyen T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1514
 [7] Endo K, Shinoda K, Tatsumi T 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2739
 [8] Walker M, Baumgartner K M 1997 *Surf. & Coatings Technol.* **97** 291
 [9] Yi J W, Lee Y H, Farouk B 1998 *Thin Solid Films* **374** 103
 [10] Endo K, Tatsumi T 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2864
 [11] Yokomichi H, Hayashi T, Masuda A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2704
 [12] Weiler M, Sattel S, Gressen T, Jung K, Ehrhardt H, Veerasamy V S, Robertson J 1996 *Phys. Rev.* **B53** 1594

- [13] Chou L H , Wang H W 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 4673 *Technol.* **A15(4)** 1814
[14] Lanford W A , Rand M J 1988 *J. Appl. Phys.* **49** 2473 [16] Wang X , Rharris H , Bouldin K , Temkin H , Gangopadhyay S ,
[15] Limb S J , Gleason K K , Edell D J , Gleason E F 1997 *J. Vac. Sci.* Strathman M D , West M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 621

Investigation of thermal annealing for a-C:F:H films deposited with microwave ECR-CVD method^{*}

Xin Yu¹⁾ Ning Zhao-Yuan¹⁾ Cheng Shan-Hua¹⁾ Lu Xin-Hua²⁾ Gan Zhao-Qiang¹⁾ Huang Song¹⁾

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

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

(Received 6 July 2001 ; revised manuscript received 4 August 2001)

Abstract

A group of a-C:F:H films with different C—F bond configurations are prepared with microwave electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition(ECR-CVD) by changing source gas flow ratio of CHF₃/CH₄ . We focus on the influence of annealing temperature on the structure of the film. The results have shown that the film's thickness and its optical band gap E_{04} present a decrease of different degree with the increasing annealing temperature. With the help of the as-supposed pyrogenation model and the infrared spectra , we have explained the structural source which gives rise to this relationship.

Keywords : ECR-CVD , Infrared spectra , thermal annealing , optical band gap

PACC : 8115H , 7830 , 6170A

^{*} Project supported by the Science Foundation of Education Commission of Jiangsu Province , China .