

真空退火对氟化非晶碳薄膜结构的影响*

黄 峰 程珊华 宁兆元 杨慎东 叶 超

(苏州大学物理系, 苏州 215006)

(2001 年 7 月 23 日收到, 2001 年 10 月 29 日收到修改稿)

在苯(C_6H_6)和四氟化碳(CF_4)混合气体中,用微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积技术(ECR-CVD)在不同功率下制备了氟化非晶碳膜(a-C:F),为了检测膜的热稳定性对其进行了真空退火处理,测量了退火前后膜厚的变化率,并用傅里叶变换红外吸收光谱(FIR)研究了其结构的变化.结果表明,膜厚变化率与沉积功率有关,400℃退火后低功率下沉积的膜的结构变化显著,高功率下沉积的膜则呈现了较好的热稳定性.

关键词: ECR-CVD, a-C:F 薄膜, 真空退火

PACC: 8140G, 5250, 6590, 6855

1. 引 言

随着超大规模集成电路(ULSI)中器件密度的提高,特征尺寸的下降,要求使用低介电常数的材料作为层间介质以降低 ULSI 电路中的寄生电容^[1-4]. a-C:F 膜有着低的介电常数,有可能作为候选者^[1,5-7].关于 a-C:F 膜的制备方法人们已经做了许多研究^[3,8-12],但是关于该种薄膜热稳定性的研究仍很不够.本文采用微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积(ECR-CVD)技术,用苯(C_6H_6)和四氟化碳(CF_4)作为反应气体制备了 a-C:F 膜,并着重研究了在真空环境下不同温度退火对薄膜结构的影响,从而考察其热稳定性.

2. 实验安排

实验中用的永磁多极场型微波 ECR-CVD 装置的具体参数见文献[13,14].基片选用 p 型单晶 Si(100)作 SEM 和膜厚的测量)和 NaCl 新鲜解理面(作 FTIR 测量).沉积前先使用氩气放电来清洗等离子体室和沉积室器壁,氩气放电功率固定为 500W,轰击时间为 15min.制备样品时,气体流量采用质量流量计来控制,流量比 CF_4/C_6H_6 固定为 14/2.本底真空为 3×10^{-3} Pa,沉积时气压维持在 0.8Pa,沉积时间为 30min.改变输入的微波功率制备了一组样

品.然后将样品分别在真空 2×10^{-3} Pa 中 100℃, 250℃, 400℃ 下退火 1h.利用 ET-350 型表面轮廓仪测量膜厚,用 Magna-550 型红外光谱仪测量 a-C:F 膜的红外透射谱,获得了膜中的键结构,并分析了退火前后膜的结构变化.

3. 结果与分析

3.1. 膜厚的变化

作为集成电路线间介质层应用的 a-C:F 薄膜应具有好的热稳定性,即在热冲击下其结构和性质须保持稳定.为检测膜的热稳定性,可以使用退火前后

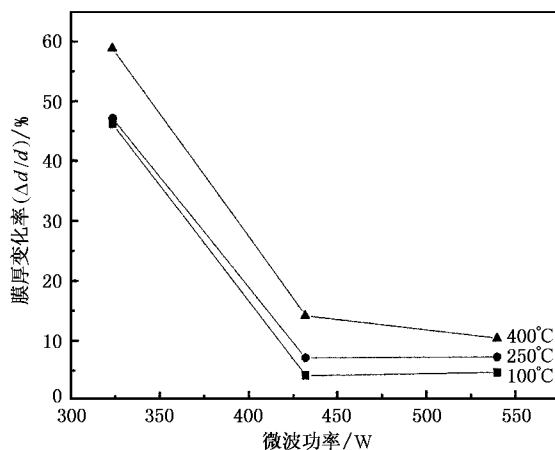


图 1 在不同温度下退火膜厚变化率与微波功率的关系

* 国家自然科学基金(批准号:10175048)资助的课题.

膜厚(分别用 d_0 和 d 来表示)的变化率来表征^[2-4,15,16].图 1 给出了在微波输入功率为 324,432,540W 下制备的膜经 100,250 和 400℃退火处理的膜厚变化率.结果表明,加热使膜变薄了.对退火前后的样品作了 SEM 观测,发现样品中存在的空洞等经退火处理变小甚至消失了,同时薄膜变得更致密了,这可能是导致薄膜减薄的主要原因.另一方面也因为加热会解吸膜中物理吸附的成分,如 F,H,HF 等,这些弱吸附的气体成分的解吸也会促使薄膜密度的增加^[4,15,16].作为 a-C:F 薄膜主要成分的 CF_x , C—C 等化学键的结合能都比较高,在较高的温度下才可能使其分解.我们的结果表明,低功率下制备的样品在 100℃退火时膜厚的减少相当明显,这主要是加热使密度增加引起的结果.另外,膜厚变化率与退火温度有关^[15],在同一功率下制备的膜随退火温度的增加,其膜厚的减薄更多.例如在 432W 下制备的膜经 100℃处理后,其膜厚减薄了约 5%,经 250℃退火后膜厚减薄了约 8%,经 400℃处理膜厚减薄达到 16%.图 1 还表明膜厚的变化率依赖于制

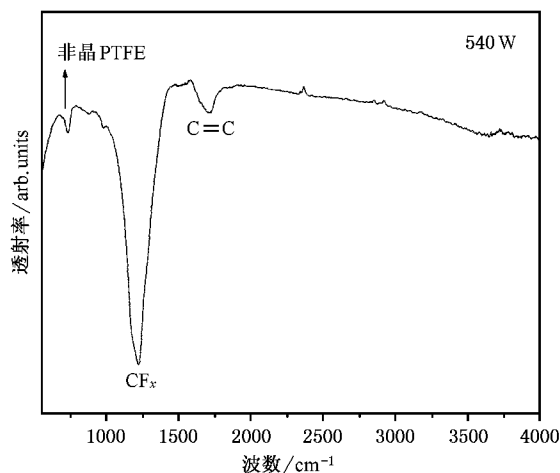


图 2 540W 时沉积的 a-C:F 膜的红外透射谱

备功率,在 324W 下制备的样品经加热处理后膜厚的变化率高达 40%—60%,说明在该功率下沉积的膜热稳定性相当差,膜比较疏松,加热会使其变得更致密.当微波功率增加到 324W 时,膜厚变化率则降低到 4%—16%,这表明提高沉积时的微波功率有

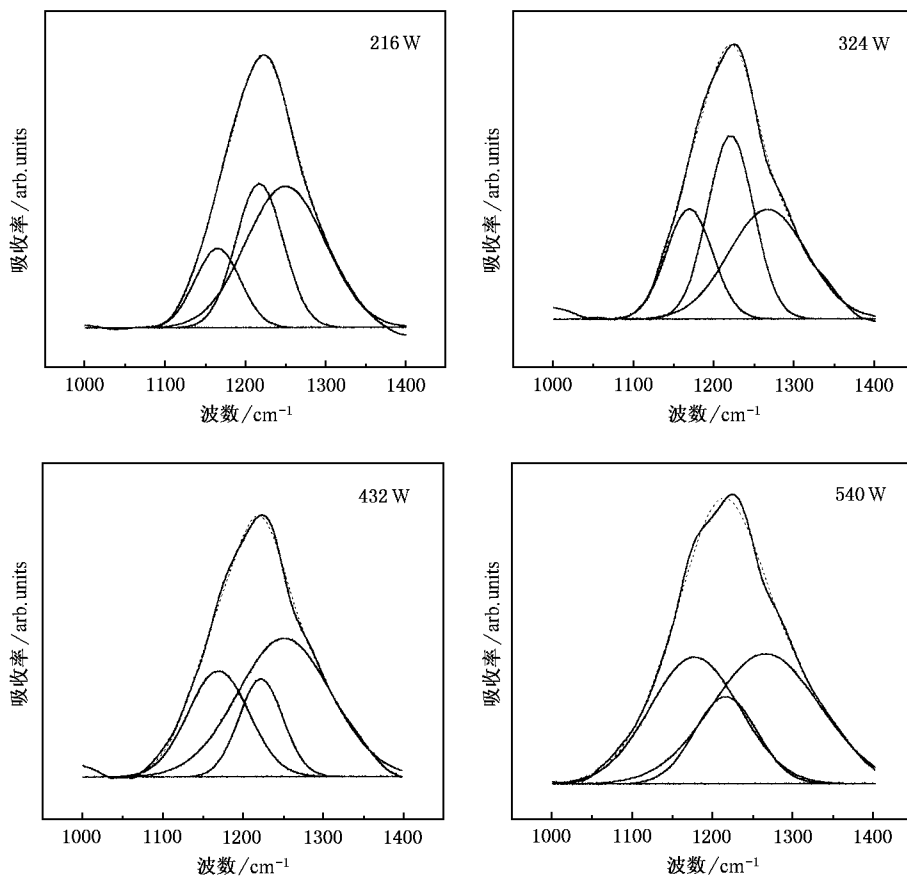


图 3 不同功率下的样品在 1000—1400cm⁻¹内的红外拟合谱

利于改善薄膜的热稳定性。

3.2. 膜结构的红外吸收谱分析

为了进一步分析退火后膜中键结构的变化,我们测量了540W条件下沉积的膜退火前后的红外吸收谱.图2是未退火的a-C:F膜典型的红外透射谱,从图上可以明显地看出存在3个吸收峰.根据文献[17—19]可知 740cm^{-1} 附近的吸收带对应于非晶PTFE结构; $950\text{—}1400\text{cm}^{-1}$ 较强的吸收峰来自 CF_x 的多种振动模式:其中 980cm^{-1} 处为 CF_3 振动吸收峰; $1580\text{—}1800\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰主要来自 >C=C< 振动,也可能含有少量的 >C=O .我们更关注的是 $1000\text{—}1400\text{cm}^{-1}$ 范围内的强吸收带,从540W样品的红外谱图上明显地看出存在3个峰节,确定基线后,以这3个峰节对应的峰位作为高斯拟合的标准,为了进行比较,其他功率下的样品也按照此标准进行拟合,类似的处理方法见文献[20].图3给出了含有吸收节的精细IR谱的拟合图,其中虚线为拟合时自动产生的矫正曲线.根据文献[17,20,21]得知拟合后的3个峰分别为: CF_2 基团中的C-F伸缩振(1170cm^{-1}), CF_2 反对称伸缩振动(1220cm^{-1}),F-芳基振动模式(1260cm^{-1}).因测量时原光束的强度不变,NaCl衬底的吸收相同,所以在比较同一化学键在不同样品中的相对含量时,我们只需考虑样品厚度对吸收峰面积产生的影响.图4给出了不同功率下样品的吸收峰对膜厚进行归一化后得出的各化学键含量随微波功率的变化图.可见沉积的a-C:F薄膜主要含有 CF_2 ,F-芳基和 C=C 结构,这也说明了采用含有苯环结构的 C_6H_6 源气体有利于获得 C=C

C或芳香基结构的a-C:F膜^[22].图4中 CF_2 因分解而减少,当功率大于300W时, CF_2 分解产生的C-F增加,同时生成的F部分地与芳基结合引起F-芳基结构的增加.

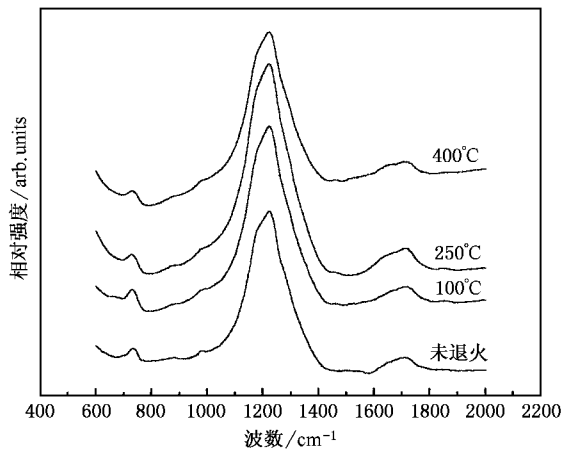


图5 540W下沉积的样品经不同温度退火后的红外吸收谱

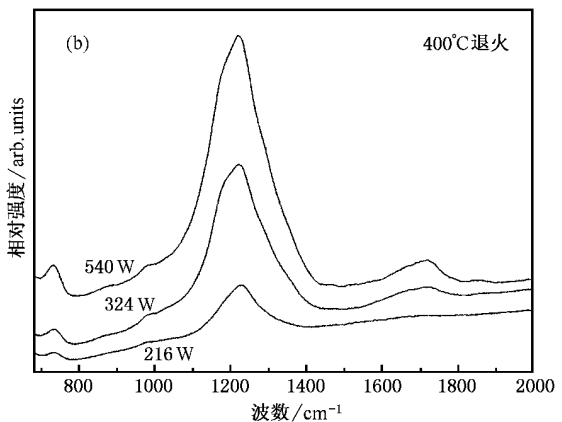
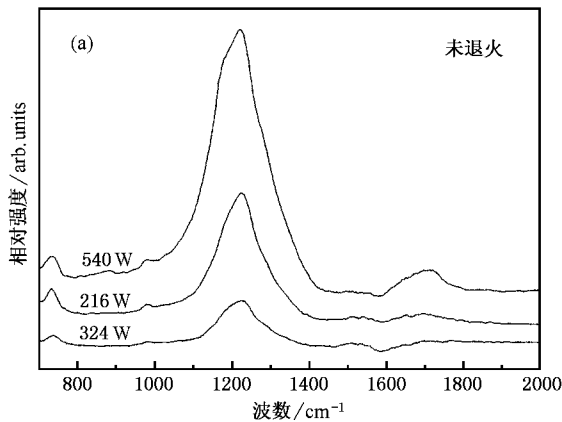


图6 不同功率下沉积的a-C:F膜退火前和400°C退火后的红外吸收谱

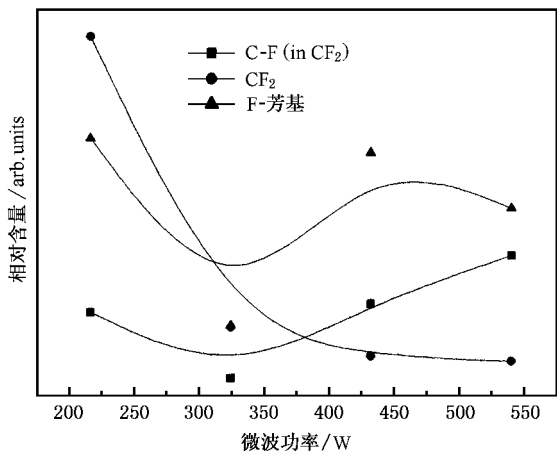


图4 不同微波功率下a-C:F膜中的键结构含量

为了进一步考察膜的热稳定性我们将样品在不同温度下退火.图 5 是 540W 下沉积的样品在退火后的红外谱.通过计算可知,540W 下沉积的样品的吸收峰面积和强度及其中的化学键的相对含量在退火前后都没有明显的改变,这说明膜的结构在 400℃ 热处理后依然能保持较好的热稳定性.

图 6 是在 216,324,540W 三种功率下沉积的膜经过 400℃ 退火前后的红外吸收谱.其中图 (a) 为退火前的红外吸收谱,图 (b) 为 400℃ 退火后的红外吸收谱.从图 (a) 可以看出高功率下沉积的样品中有着很强的 CF_x , $C=C$ 吸收峰,而低功率下沉积的膜对应的吸收峰明显减弱,因为 $C=C$ 的含量也可以反应出膜的热稳定性,这再次证明高功率下沉积的膜热稳定性相对较好.特别的是 216W 样品中 CF_x 的吸收峰比 324W 样品中的强,可能是因为 216W 样品中的反对称的 CF_2 的含量比较多,因为从图 4 可以看出 300W 以前,膜中主要以反对称的 CF_2 含量为主.退火后一个显著的变化是 324W 样品吸收峰强于 216W 样品,与退火前相反.这是因为 216W 样品退火后膜厚减薄相当显著,加上其中含有相当多的反对称的 CF_2 ,高温退火时 CF_2 键承受热冲击的能力比 F-芳基、C-F 要弱^[41],更容易被分解释放出 F,因而使吸收峰大大减弱.

通过比较 216W 和 324W 样品 400℃ 退火前后膜中化学键的相对含量,结果发现,退火后两个样品的变化趋势相似:退火后 CF_2 由于分解而减少,同时

C-F 和 F-芳基增加.退火后膜中出现了更多的 F-芳基结构说明了膜的关联程度增加^[16],而关联程度的增加意味着膜热稳定性的改善^[20].由于室温下沉积的膜中包含一定数量的自由基和一些不稳定的基团,如 F, H 和 HF,这些自由基可以通过加热使其解吸附而被除去,因此退火可以解吸膜中弱吸附成分,较高的温度退火还可以改变膜中碳和氟的键结构,从而改善膜的热稳定性^[4,15,16].

4. 结 论

本文以 C_6H_6 和 CF_4 为源气体,使用 ECR-CVD 方法制备了 a-C:F 膜,并着重研究了真空退火对膜结构的影响,从而考察了薄膜的制备条件与其热稳定性之间的关系.结果表明,真空退火有助于消除膜中的空洞等缺陷,解吸膜中弱吸附的不稳定基团,使膜的热稳定性得以改善.结果还表明,真空退火后,膜厚的减薄程度与制备功率有关,低功率下制备的薄膜厚度减少比较明显,高功率下制备的膜厚度变化很小,这说明高功率下制备的膜热稳定性较好.从红外谱的结果我们可以得知:退火前膜中主要含有 C-F、反对称的 CF_2 和 F-芳基,400℃ 退火后低功率的样品中 C-F 和 F-芳基增加而反对称的 CF_2 减少,高功率沉积的样品没有发生明显的改变,这也证明了高功率下沉积的 a-C:F 膜结构比较稳定.

- [1] Kazuhiko Endo and Toru Tatsumi 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 1370
- [2] Kazuhiko Endo, Keisuke Shinoda and Toru Tatsumi 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2739
- [3] Kazuhiko Endo and Toru Tatsumi 1997 *Jpr. J. Appl. Phys.* **36** 1531
- [4] Haruo Yokomichi, Tohro Hayashi and Atsuh Masuda 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2704
- [5] Haruo Yokomichi and Atsushi Masuda 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2468
- [6] Haruo Yokomichi and Kazuo Morigaki 2000 *Journal of Non-Crystalline Solids* **226-269** 797
- [7] Jeremy A. Theil 1999 *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 2397
- [8] Haruo Yokomichi, Tohro Hayashi, Tomihiro Amano, Masuda 1998 *Journal of Non-Crystalline Solids* **227-230** 641
- [9] Limb S J, Labelle C B, Gleason K K, Edell D J and Gleason E F 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2180
- [10] Ye C *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2017 [in Chinese] 叶超等 2001 物理学报 **50** 2017]
- [11] Ning Z Y *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 566 [in Chinese] 宁兆元等 2001 物理学报 **50** 566]
- [12] Ning Z Y *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1950 [in Chinese] 宁兆元等 1999 物理学报 **48** 1950]
- [13] Ning Z Y, Cheng S H, Ma C L and Ye C 1999 *Plasma Science and Technology* **1** 47
- [14] Ye C, Ning Z Y and Gan Z Q 1995 *Nucl. Fusion and Plasma Physics* **15** 43 [in Chinese] 叶超、宁兆元、甘肇强 1995 核聚变与等离子体物理 **15** 43]
- [15] Yokomichi H and Masuda A 2000 *Vacuum* **59** 771
- [16] Yang H N, Tweet D J, Ma Y J and Nguyen T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1514
- [17] Limb S J, Gleason K K, Edell D J and Gleason E F 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 1814
- [18] Jacobsohn L G and Franceschini D F 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 2230
- [19] Yi J W, Lee Y H and Farouk B 2000 *Thin Solid Films* **374** 103

- [20] Wang X , Harris H R , Bouldin K , Temkin H , Gangopadhyay S , De Moraes M A B 1997 *Thin Solid Films* **304** 149
Strathman M D and West M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 621
- [22] Mountsier T W and Samuels J A 1998 *Thin Solid Films* **332** 362
- [21] Durrant S F , Castro S G C , Bolivar-Marinez L E , Galvao D S and

The influence of annealing in vacuum on the structures of a-C :F thin films^{*}

Huang Feng Cheng Shan-Hua Ning Zhao-Yuan Yang Shen-Dong Ye Chao

(Department of Physics , Suzhou University , Suzhou 216006 , China)

(Received 23 July 2001 ; revised manuscript received 29 October 2001)

Abstract

a-C :F films were deposited by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition (ECR-CVD) using CF_4 and C_6H_6 as source gases. In order to investigate the thermal stability , the films have been annealed in vacuum at several temperatures . The film thicknesses before and after annealing were measured , and the structures were analyzed using Fourier-transformed infrared spectrometry (FTIR) spectra . It shows that after annealing the films become thinner and the structures of the films deposited at lower microwave powers have more changes than ones of the films deposited at higher microwave powers . It means that the films prepared at higher microwave powers have better thermal stability .

Keywords : ECR-CVD , a-C :F film , vacuum annealing

PACC : 8140G , 5250 , 6590 , 6855

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