

# 源气体对沉积的 a-C:F:H 薄膜结构的影响\*

辛 焯<sup>1)</sup> 宁兆元<sup>1)</sup> 程珊华<sup>1)</sup> 陆新华<sup>2)</sup> 江美福<sup>1)</sup> 许圣华<sup>1)</sup> 叶 超<sup>1)</sup> 黄 松<sup>1)</sup> 杜 伟<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 苏州大学物理系, 薄膜材料省重点实验室, 苏州 215006)

<sup>2)</sup> 苏州大学化学系, 分析测试中心, 苏州 215006)

(2001 年 11 月 20 日收到 2001 年 1 月 19 日收到修改稿)

采用微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积(MWP ECR CVD)方法,使用不同的源气体( $\text{CHF}_3/\text{CH}_4$ ,  $\text{CHF}_3/\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ )体系制备了 a-C:F:H 薄膜.由于  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  气体在等离子体中的分解反应不同导致了薄膜的沉积速率和结构上的差异.红外吸收谱的结果表明,用  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CHF}_3$  作为源气体沉积的薄膜中几乎不含 H,而用  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CHF}_3$  所沉积的薄膜中的含氟量最高,其相应的 C-F 振动峰位向高频方向偏移.薄膜的真空退火结果表明, a-C:F:H 薄膜的热稳定性除了取决于薄膜的 C=C 键浓度外,还与 C=C 键和其他键结构的关联有关,此外,源气体对薄膜的 F/C 比和相对介电常量也有重要的影响.

关键词: 氟化非晶碳膜, 电子回旋共振化学气相沉积, 红外吸收光谱

PACC: 8115G, 6855, 7830

$\text{CHF}_3/\text{CH}_4$ ,  $\text{CHF}_3/\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ .

## 1. 引 言

随着半导体芯片的特征尺寸下降到  $0.18\mu\text{m}$  以下时,需要使用介电常量小于 2.5,在  $400^\circ\text{C}$  下热稳定性好的材料代替现有的  $\text{SiO}_2$  作介电层, a-C:F 薄膜作为其替代材料之一已越来越受到人们的关注<sup>[1-8]</sup>.源气体对薄膜的结构和物性有重要影响,人们使用等离子体化学气相沉积方法制备 a-C:F 薄膜时,所用的源气体有  $\text{CF}_4/\text{CH}_4$ <sup>[1-3]</sup>,  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{CH}_4$ <sup>[4-6]</sup>,  $\text{CHF}_3/\text{C}_2\text{H}_2$ <sup>[7]</sup>,  $\text{C}_6\text{F}_6$ <sup>[8]</sup>,  $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ <sup>[9,10]</sup>等.但这类薄膜的热稳定性较差<sup>[1,3,6,10]</sup>,在退火温度超过  $400^\circ\text{C}$  时,薄膜厚度下降,同时结构也发生了变化.因而深刻揭示热稳定性的原因是一个十分重要的课题.研究报道认为,热稳定性差的原因是 H 和 F 的掺入降低了薄膜的平均配位数,也就是说降低了薄膜的交联程度<sup>[3,7]</sup>.因此,如何在维持低介电常量的前提下,获得高交联结构的薄膜一直是人们关心的问题.

在本实验中,我们利用微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积(MWPECRCVD)装置,改变沉积薄膜用的源气体,探索了决定 a-C:F:H 薄膜热稳定性的结构上的原因.在此实验中,所采用的源气体为

## 2. 实 验

微波 ECRCVD 方法具有低气压放电,等离子体密度高,离化率高,源气体分解充分等特点.实验中选用  $\text{CHF}_3$  作为含氟源气体,分别使用  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  辅助源气体,由于它们的分子结构不同,因而在等离子体中的分解反应不同,将会产生不同的成膜前驱基团.这些基团是薄膜沉积的主要前驱体,它们的浓度分布依赖于气压、微波输入功率、气体的流量比等实验工艺参量.前驱基团的分布将直接影响着膜的结构和热稳定性.

a-C:F:H 薄膜被沉积在石英基片和  $\text{NaCl}(100)$  晶片上.沉积在  $\text{NaCl}(100)$  晶片上的薄膜被用作傅里叶变换红外光谱(型号为 Nicolet5500)分析,光谱的扫描范围为  $600-4000\text{cm}^{-1}$ .石英基片上的薄膜被用来进行膜厚度测量和 x 射线光电子能谱(XPS)的测量,厚度测量是在 ET350 型台阶仪上完成.

为检验膜的热稳定性,薄膜的退火是在  $10\text{Pa}$  的氮气气氛中进行的,在相应的温度下保温 1h,并自然冷却到常温后取出,进行结构和性能方面的测试.

\* 江苏省自然科学基金(批准号 00KJB430001)和国家自然科学基金(批准号 40175048)资助的课题.

### 3. 实验结果与讨论

图 1 是在微波输入功率为 700W, 气压为 0.3Pa 的条件下分别使用上述三种源气体系统在不同流量比  $R = [\text{CHF}_3]/X$  下薄膜的沉积速率  $v$ . 可以发现, 不同的辅助气体对薄膜沉积速率的影响不同. 在低流量比  $R$  下,  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CHF}_3$  的沉积速率较高, 而在高流量比  $R$  下其沉积速率迅速下降, 薄膜甚至表现为刻蚀 (沉积速率为负值). 对于  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CHF}_3$  体系, 在流量比  $R > 4$  时, 薄膜的沉积速率维持在 24nm/min 左右, 随着流量比的进一步升高, 薄膜的沉积速率剧烈下降.

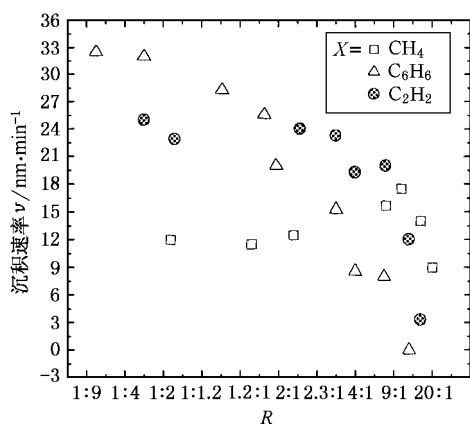


图 1 不同源气体的流量比  $R$  对所沉积薄膜的沉积速率  $v$  的影响

而对于  $\text{CH}_4/\text{CHF}_3$  气体体系, 薄膜的沉积速率一开始随着流量比  $R$  的增加而增加; 当  $R > 9$  时, 沉积速率则迅速下降. 三条曲线的变化趋势反映了薄膜的生长与薄膜表面刻蚀的一对竞争过程<sup>[2]</sup>. 这三条曲线趋势的差异说明了三种辅助气体在等离子体中的分解机理不一样. 对于  $\text{C}_6\text{H}_6$  或  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体, 分解出来的基团更主要是大分子基团, 在高含氟等离子体中, 其在薄膜表面上的黏附系数较小, 而  $\text{CH}_4$  气体的分解产物则主要是单碳的小分子基团. Yokomichi 等<sup>[2]</sup>指出在高含氟等离子体气氛中添加适量  $\text{H}_2$ , 导致了薄膜沉积速率的增加. 因此我们认为, 使用  $\text{CH}_4/\text{CHF}_3$  作源气体, 沉积速率异常增加可能与等离子体中  $\text{CH}_4$  分解出较多的 H 与刻蚀基团 F 在空间重新组合导致刻蚀速率下降有关.

图 2 是不同种类的前驱气体在总气压为 0.3Pa 微波输入功率为 700W 的条件下所沉积 a-C:F 薄膜的红外透射谱. 可以看到, 虽然这三种气体 ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) 与  $\text{CHF}_3$  的流量比相同, 但薄膜的结

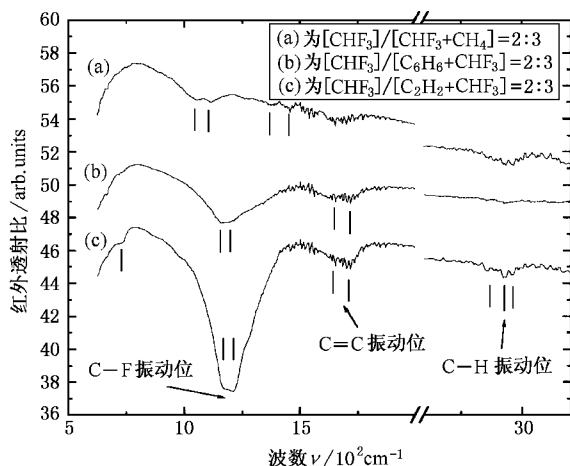


图 2 不同源气体在相同沉积条件下所沉积的 a-C:F 薄膜的红外透射谱

构却不一样. 图 2 中所示的各个振动峰位所对应的薄膜中的结构如下:

(a) 谱中的  $1060\text{cm}^{-1}$  对应于 C—F 伸缩振动<sup>[11]</sup>, 而  $1120\text{cm}^{-1}$  则对应于  $\text{CF}_2$  的对称伸缩振动<sup>[11]</sup> (b) 或 (c) 谱中的  $1160\text{cm}^{-1}$  峰位也对应于  $-\text{CF}_2$  的对称伸缩振动, 主要是由于薄膜中较高浓度的具有强电负性的 F 原子使  $-\text{CF}_2$  伸缩振动向高波数方向偏移所造成的<sup>[12]</sup>.  $1220\text{cm}^{-1}$  对应于薄膜中  $-\text{CF}_2$  的反对称伸缩振动.

同时, 我们注意到在 (a) 谱中, 还存在较多的 C—H 振动峰位, 如  $1377\text{cm}^{-1}$  对应于  $-\text{CH}_3$  对称变形振动<sup>[13]</sup>,  $1458\text{cm}^{-1}$  对应于  $-\text{CH}_3$  反对称变形振动<sup>[13]</sup>,  $2876\text{cm}^{-1}$  对应于  $\text{sp}^3$ - $\text{CH}_3$  对称伸缩振动,  $2930\text{cm}^{-1}$  对应于  $\text{sp}^3$ - $\text{CH}_2$  反对称伸缩振动,  $2970\text{cm}^{-1}$  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  $\text{sp}^3$  杂化态的 C—H 伸缩振动<sup>[14-16]</sup>. 在 (c) 谱中存在  $740\text{cm}^{-1}$  对应于链状  $-\text{CH}_2$  面内弯曲振动以及  $2800-3000\text{cm}^{-1}$  波数范围内的  $\text{CH}_x$  伸缩振动. 但在 (b) 谱中, 几乎找不到上述的 CH 振动峰位, 这表明用  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CHF}_3$  所沉积的薄膜中键合的 H 很少.

峰位出现在  $1500-1800\text{cm}^{-1}$  波数范围内一般属于 C=C 或 C=O 双键振动. x 射线光电子能谱的研究表明薄膜中的含氧量低于 3%, 它们来源于样品在空气中的污染, 而且, 如此低含量的氧成分很难在红外透射谱中出现明显的 C=O 羰基振动, 因此, 把谱图中出现在此位置的峰位归结为 C=C 双键的振动是合理的. 对 C=C 双键振动峰位作了 Gauss

拟合分析后发现,在峰位  $1650\text{cm}^{-1}$  处对应于  $\text{C}=\text{CF}$  振动,而  $1720\text{cm}^{-1}$  的峰位则对应于薄膜  $\text{C}=\text{CF}_2$  的结构。

从图 2 中,我们还可以看出,相比之下,使用  $\text{CH}_4/\text{CHF}_3$  源气体所沉积的薄膜中含氟量较少,虽然流量比与其他两类相同,这应该归结为  $\text{CH}_4$  所分解出的 H 参与了薄膜的沉积。H 的加入实际上钝化了薄膜的悬挂键,与 F 的表面钝化是一对竞争过程。

图 3 示意出了上述三种薄膜的 F/C 比及其相对介电常量,其中薄膜中的 F/C 的原子比率是在薄膜表面经过  $1500\text{V}$  的  $\text{Ar}^+$  离子剥离  $3\text{min}$  后由 x 射线光电子能谱检测出来,而相对介电常量则是将 a-C:F:H 薄膜制成 MIM 结构后由 HP4294A 阻抗分析仪在  $1\text{MHz}$  的频率下测得。从图 3 不难发现,用  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CHF}_3$  所沉积的薄膜具有较低的介电常量,主要是由于薄膜中具有较高的 F/C 比率,即薄膜介电常量的高低取决于膜中的 F/C 比例<sup>[7]</sup>。

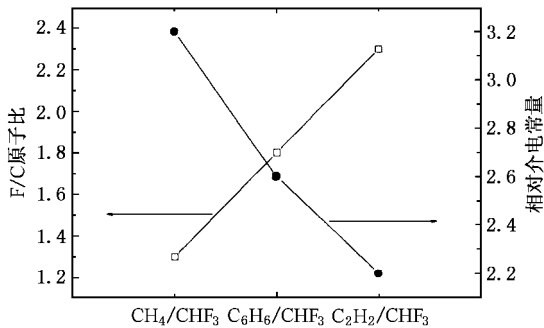


图 3 使用不同源气体所沉积薄膜中的 F/C 比率及相对介电常量

$1220\text{cm}^{-1}$  附近的  $-\text{CF}_2$  反对称伸缩振动对薄膜热稳定性的影响较大,薄膜中含 H 也会降低薄膜的热稳定性,关于这一点,我们已在文献 [17] 中作了详细的报道。而  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CHF}_3$  所沉积的薄膜几乎不含 H,我们对这一类型的薄膜进行了  $10\text{Pa}$  的  $\text{N}_2$  气氛下的退火处理,薄膜的红外透射谱图如图 4 所示。可以发现  $400^\circ\text{C}$  的退火温度对薄膜中的  $\text{C}-\text{F}$  键结构所造成的影响较小,  $500^\circ\text{C}$  下的退火发现,  $1220\text{cm}^{-1}$  的  $-\text{CF}_2$  反对称伸缩振动强度呈减弱趋势,这再次证实了  $-\text{CF}_2$  反对称伸缩振动与热稳定性的关联。在图 4 中,我们示出了薄膜中的 F 相对浓度以及  $\text{C}=\text{C}$  与  $\text{C}-\text{F}$  积分吸收比<sup>[17]</sup>随退火温度的影响。随着退火温度的上升,薄膜中 F 相对浓度的下降以及  $\text{C}=\text{C}$  与  $\text{C}-\text{F}$  面积积分比上升的变化趋势说明薄膜结构在退火过程中发生了一些改变,这些结构的变化

是在薄膜内完成的。图 5 所示的用  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CHF}_3$  所沉积的薄膜结构在退火温度下所造成的变化则更能说明这一点,虽然这类薄膜中含有更多的  $\text{C}=\text{C}$  双键及不含氢。同时我们还注意到,  $500^\circ\text{C}$  的退火温度使薄膜中的  $\text{C}=\text{C}$  双键峰位向低波数方向偏移,主要是由于连接在  $\text{C}=\text{C}$  双键上的 F 的缺失所导致的。由此说明,薄膜中的  $\text{C}=\text{C}$  双键不是热稳定性的惟一因素,还必须综合考虑薄膜中的  $\text{C}=\text{C}$  键结构与其他键结构的关联对热稳定性的影响。对此我们正在作进一步的研究。

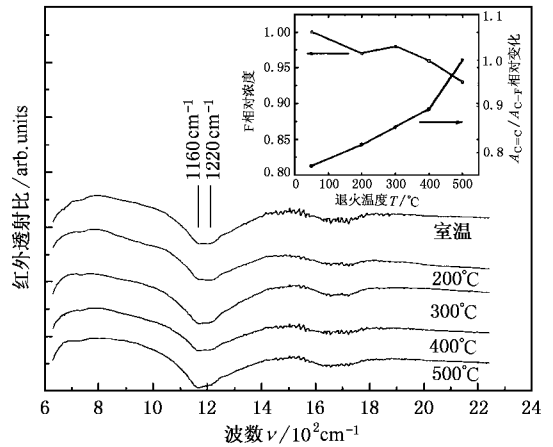


图 4 用  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CHF}_3$  源气体所沉积的薄膜随退火温度变化的红外谱图。插图为不同退火温度对薄膜中的 F 相对浓度和薄膜中的  $\text{C}=\text{C}$  与  $\text{C}-\text{F}$  积分吸收比的影响

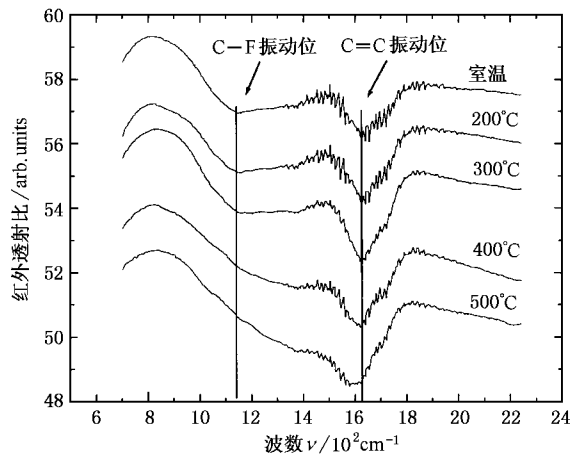


图 5 用  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CHF}_3$  源气体(流量比为 3:1)所沉积的薄膜随退火温度变化的红外谱图。沉积气压为  $0.3\text{Pa}$  输入功率为  $700\text{W}$

## 4. 结 论

改变源气体 ( $\text{CHF}_3/\text{CH}_4$ ,  $\text{CHF}_3/\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{HF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ ),

采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.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  气体在等离子体中的分解情况不同导致了三种类型薄膜的沉积速率随流量比的变化不一致. 红外吸收谱的结果表明, 用  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CHF}_3$  作为源气体沉积的薄膜中几乎不含 H, 用  $\text{CH}_4/\text{CHF}_3$  所沉积的薄膜中具有一定的键

合的 H, 而用  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CHF}_3$  所沉积的薄膜中的含氟量最高. 由于 F 很强的电负性, 相应的 C—F 振动峰位偏移向高频方向. 薄膜的真空退火表明, a-C:F 薄膜的热稳定性不仅取决于薄膜的 C=C 键浓度, 同时还与薄膜的其他键结构和 C=C 双键的关联有关.

- [ 1 ] Endo K and Tatsumi T 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 1370
- [ 2 ] Yokomichi H, Hayashi T, Amano T and Masuda A 1998 *J. Non-crystal Solids* **227-230** 641
- [ 3 ] Jacobsohn L G, Franceschini D F, Maia da Costa M E H, Freire F L Jr 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 2230
- [ 4 ] Yang H, Tweet D J, Ma Y and Nguyen T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1514
- [ 5 ] Ma Y, Yang H, Guo J, Sathe C, Agui A and Nordgren J 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3353
- [ 6 ] Endo K, Shinoda K and Tatsumi T 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2739
- [ 7 ] Walker M, Baumgartner K M, Kaiser M, Lindenmaier S and Rauchsle E 1997 *Surf. Coatings Technol.* **97** 291
- [ 8 ] Yi J W, Lee Y H and Farouk B 2000 *Thin Solid Films* **374** 103
- [ 9 ] Ye C *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 784 ( in Chinese ) [ 叶超等 2001 物理学报 **50** 784 ]
- [ 10 ] Ning Z Y *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 566 [ 宁兆元等 2001 物理学报 **50** 566 ]
- [ 11 ] Limb S J, Gleason K K, Edell D J and Gleason E F 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 1814
- [ 12 ] Sah R E, Dischler B, Bubenzer A and Loidl P 1985 *Appl. Phys. Lett.* **46** 739
- [ 13 ] Xin Y *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2492 [ 辛煜等 2001 物理学报 **50** 2492 ]
- [ 14 ] Krishna K M, Ebisu H, Hagimoto K, Hayashi Y, Soga T, Jimbo T and Umeno M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 294
- [ 15 ] Zhang Z J, Norumi K, Naramoto H, Wu Z P, Yamamoto S, Miyashita A and Tamada M 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 1317
- [ 16 ] Xin Y, Gan Z Q, Lu X H, Ning Z Y and Cheng S H 2002 *Surf. Coatings Technol.* **149** 89
- [ 17 ] Xin Y, Ning Z Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 439 [ 辛煜、宁兆元等 2002 物理学报 **51** 439 ]

# The influence of different precursor gases on the as-deposited a-C:F:H films<sup>\*</sup>

Xin Yu<sup>1)</sup> Ning Zhao-Yuan<sup>1)</sup> Cheng Shan-Hua<sup>1)</sup> Lu Xin-Hua<sup>2)</sup>  
Jiang Mei-Fu<sup>1)</sup> Xu Sheng-Hua<sup>1)</sup> Ye Chao<sup>1)</sup> Huang Song<sup>1)</sup> Du Wei<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>( Department of Physics , Suzhou University , Province Key Laboratory of Thin Film Materials , Suzhou 215006 , China )

<sup>2)</sup>( Department of Chemistry , Testing and Analysis Center , Suzhou University , Suzhou 215006 , China )

( Received 20 November 2001 ; revised manuscript received 19 January 2002 )

## Abstract

By altering source gases (  $\text{CHF}_3/\text{CH}_4$  ,  $\text{CHF}_3/\text{C}_2\text{H}_2$  ,  $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$  ) , a-C:F:H films were deposited with microwave plasma electron cyclotron resonance chemical vapor deposition ( ECR-CVD ). Different dissociation mechanisms for  $\text{CH}_4$  ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  gases in the plasma lead to different deposition rates and structures in these a-C:F:H films. The results of Fourier transform infrared spectra have shown that there is little H-bonded in the films deposited with  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CHF}_3$  precursor gases , while the highest fluorine content occurs in the films deposited with the precursor gases of  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CHF}_3$  , where the corresponding C—F vibration band shifts to the high frequency side compared to that of other source gases. Thermal annealing for these films indicates that the thermal stability of a-C:F:H films is dependent on C=C bond concentration as well as correlation of C=C bond with other bond configuration in the films. Additionally , the source gases have a great influence on the F/C atomic ratio and the relative dielectric constant of a-C:F:H films.

**Keywords** : fluorinated carbon films , ECR-CVD , Fourier transform infrared spectroscopy

**PACC** : 8115G , 6855 , 7830

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province , China ( Grant No. OOKJB430001 ) and by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10175048 ).