

# 溶胶-凝胶法制备纳米多孔 $\text{SiO}_2$ 薄膜<sup>\*</sup>

何志巍 甄聪棉 兰伟 王印月<sup>†</sup>

(兰州大学物理系 兰州 730000)

(2003 年 1 月 17 日收到 2003 年 3 月 29 日收到修改稿)

以正硅酸乙酯(TEOS)为原料,采用旋转涂敷的方法,结合溶胶-凝胶技术在硅衬底上制备超低介电常数多孔  $\text{SiO}_2$  薄膜。采用两种不同的改性方法对薄膜表面进行改性,傅里叶变换红外光谱分析发现改性后薄膜中含有大量的—CH<sub>3</sub> 键,从而减少了孔洞塌陷。用扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌,发现薄膜内孔洞尺寸在 70—80 nm 之间。调节溶胶 pH 值,发现 pH 值越小凝胶时间越长。对改性样品热处理的结果表明,在 300 °C 时介电常数最低达 2.05。

关键词:多孔  $\text{SiO}_2$ , 低介电常数, 溶胶-凝胶

PACC: 6160, 4278H, 6170

## 1. 引言

随着集成电路技术的飞速发展,集成电路的集成度越来越高,器件尺寸不断缩小,不可避免地使得线间电容和层间电容以及金属连线间电阻增大,进而  $RC$  延迟增大。除此之外,信号串扰和功耗问题也尤为显著。要进一步提高集成电路的集成度,加快其运算速度,可以采用以下两种方法<sup>[1]</sup> (1)降低互连线电阻,现已经采用铜替代铝布线。(2)降低互连电容  $C$ ,电容对互连延迟的影响很大,它主要受制于极板间距、极板正对面积以及板间绝缘介质的介电常数  $K$ ,因此可以通过降低  $K$  的方法来降低电容。例如用空气( $K=1$ )代替  $\text{SiO}_2$ ( $K=4$ )作为绝缘介质,互连延迟可以降低 75%<sup>[2]</sup>。据估计,若将低  $K$  材料与 Cu 互连线结合使用,可将  $RC$  延迟降到  $1/4$ — $1/6$ <sup>[3]</sup>,可见传统的 Al/ $\text{SiO}_2$  被 Cu/低  $K$  材料所取代是大势所趋。

近年来,世界广泛关注低  $K$  绝缘材料的研究<sup>[4,5]</sup>,所采用的方法和材料也多种多样。目前较多采用的薄膜制备方法主要有溅射、蒸发、溶胶-凝胶法、脉冲激光沉积(PLD)、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)方法等<sup>[6]</sup>,其中用溶胶-凝胶方法制备多

孔材料以其可实现多组分均匀掺杂和大面积成膜等优点而倍受瞩目<sup>[7]</sup>。用溶胶-凝胶方法制备的多孔  $\text{SiO}_2$  具有超低介电常数( $K < 2.2$ )和良好的机械强度以及热稳定性<sup>[8,9]</sup>。 $\text{SiO}_2$  气凝胶薄膜的孔隙度高达 96%<sup>[10]</sup>,大大降低了薄膜的介电常数。另一种是有有机聚合物薄膜,虽然它的固有介电常数比  $\text{SiO}_2$  低很多,可以在较小的孔隙度下获得较低的介电常数<sup>[4]</sup>。但是,有机薄膜的热导率低、黏附性差,且很难控制孔径尺寸的分布。

本文通过大量的实验研究,针对传统成膜方法的凝胶过快、不易控制、薄膜表面容易产生破裂等缺点<sup>[11]</sup>,对薄膜表面进行两次改性,提高薄膜内—CH<sub>3</sub> 键的含量,防止网络结构塌陷。改变溶液配比,对凝胶的网络结构起到较好的控制效果。调节溶胶的酸碱度,延长溶胶寿命,有利于成膜工艺的实际应用。

## 2. 实验

将正硅酸乙酯(TEOS)、乙醇、水和盐酸以摩尔比 1:4:2:5.0 × 10<sup>-4</sup> 的比例混合。再将混合后的溶液倒入烧杯充分搅拌使其完全水解制成标准溶液。待 24 h 后加入预先配制好的 0.05 mol/L 的氨水 0.325 ml,并且煮沸 15 min 使其充分反应后静置。待粘度系数达到

\* 国家自然科学基金(批准号 50272027)资助的课题。

† 通讯联系人。Tel (0931) 8912703, E-mail wangyy@lzu.edu.cn

0.01—0.015 Pa·s 时 ,以 3000 r/min 的转速将溶胶旋转涂敷在 2 cm×2 cm 的硅片上 ,旋转时间为 30 s. 陈化一段时间后 ,用正己烷充分清洗以替换孔洞中的乙醇 ,而后再以 1000 r/min 的转速旋转 60 s 将三甲基氯硅烷 (TMCS) 旋转涂敷在制备的样品上 (称一次改性). 干燥后置于 60 °C 的 TMCS 和正己烷的混合溶液中改性 6 h (称二次改性) 最后在不同温度下退火 2 h.

调节溶胶 pH 值 ,使其达到最佳稳定态 ; 调节溶胶中溶剂的配比 ,改变溶剂中乙醇的用量 ,以改变凝胶网络结构中孔洞的大小及对介电常数的影响 . 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了两次改性及退火前后薄膜的表面形貌 ,用傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱分析薄膜改性前后内部化学键结构的变化 . 用椭圆偏振仪测试薄膜在不同退火温度下的折射率和膜厚 ,以研究薄膜的热稳定性 .

### 3. 结果及讨论

为了分析样品表面成键的特性以及改性对表面特性的影响 ,对样品做 FTIR 测试 ,如图 1 所示 . 图 1(a) 为改性前样品的红外光谱 ,从中可以看到样品在 1000 cm<sup>-1</sup> 附近含有大量的 Si—O—Si 伸缩振动吸收峰 . 在 3400 cm<sup>-1</sup> 处的扩展吸收峰对应于—OH 基团反对称伸缩振动 ,在 2900 cm<sup>-1</sup> 附近存在几个较小的 C—H 振动吸收峰 ,源于样品中 TEOS 的不完全水解或者再度酯化 ,主要存在于乙氧基中 . 图 1(b) 为改性前样品经 300 °C 退火后的红外光谱图 . 样品经 300 °C 退火后—OH 基团和 C—H 的吸收峰都明显减弱 ,表明水和有机成分的大量流失 . 图 1(c) 为经表面改性后的样品 ,从中可以看出改性后的样品虽经 300 °C 退火 ,但是其中仍存在部分 C—H 键 . 这是由于改性前 C—H 键主要存在于挥发性较强的乙氧基中 ,而改性后由—CH<sub>3</sub> 替代样品中的一 OH 键<sup>[12]</sup> ,则此时 C—H 键以原来样品中—OH 的形式存在于样品中 . 改性后 ,Si—OH 的对称伸缩振动吸收峰由改性前的 930 cm<sup>-1</sup> 附近移至 954 cm<sup>-1</sup> ,而 Si—OH 的反对称伸缩振动峰也由 3770 cm<sup>-1</sup> 移至改性后的 3800 cm<sup>-1</sup> . 这些吸收峰位置的改变也能表明改性引起薄膜内部结构发生改变 . 图 1(d) 是对改性后样品经 400 °C 退火的 FTIR 光谱图 ,从中可以看出 400 °C 退火后不但—OH 键的吸收峰大大减弱 ,而且—CH<sub>3</sub> 键的吸收峰也基本消失 ,这可能是由于 400 °C 高温造成了一 CH<sub>3</sub> 键的氧化分解<sup>[11]</sup> 所致 .

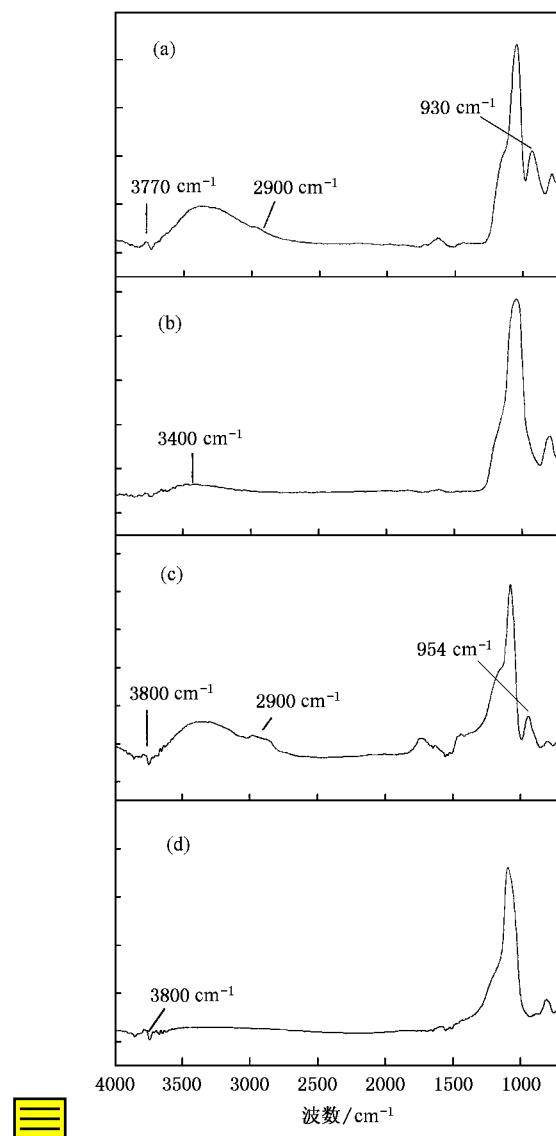


图 1 样品的 FTIR 光谱图 (a) 改性前样品 (b) 改性前样品经 300 °C 退火 (c) 改性样品经 300 °C 退火 (d) 改性样品经 400 °C 退火

薄膜经一次改性后 ,样品表面部分—OH 基团被—CH<sub>3</sub> 基团取代 ,致使薄膜的孔隙度升高 ,介电常数有所降低 . 在实验中进一步采用 60 °C 恒温浸泡改性 (即二次改性) ,可以充分替换样品中的一 OH 基团 ,能更有效地防止网络结构塌陷 . 图 1(c) 是经一次改性后的样品 ,我们可以看出—OH 基团所对应的峰值明显高于—CH<sub>3</sub> 的峰值 ,并且在 3800 cm<sup>-1</sup> 附近存在 Si—OH 的振动吸收峰 . 但是经过二次改性后 (见图 2) ,位于 2900 cm<sup>-1</sup> 附近的一 CH<sub>3</sub> 更加充分地替代了样品中的一 OH 基团 ,进一步防止样品的脱水塌陷 ,有利于形成更高的孔隙度 ,从而大大降低了介电常数 .

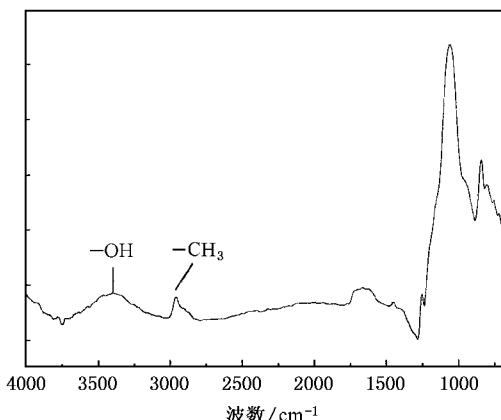
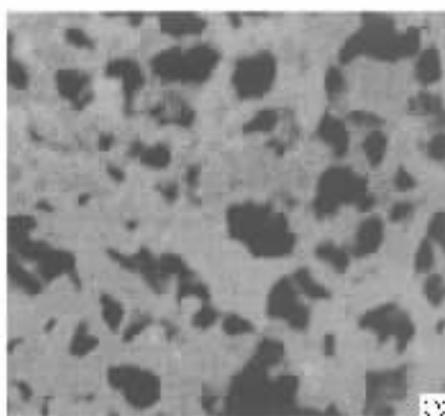
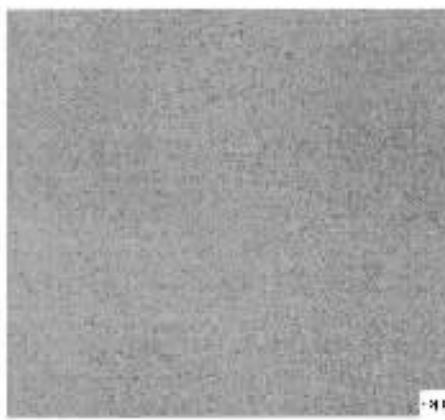
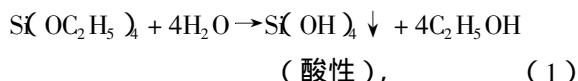
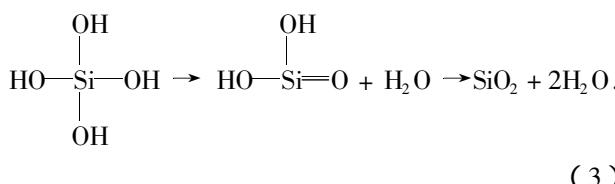
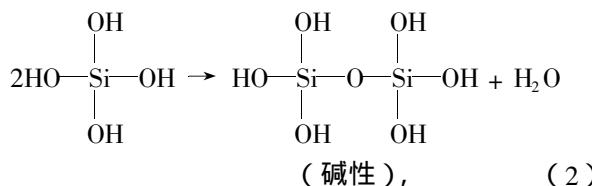


图2 二次改性样品经 300 °C 退火的 FTIR 光谱图

改性及退火对薄膜的影响也可以从 SEM 中观察得出(图3).图3(a)是改性前样品,从中可以看出薄膜表面较为平整,几乎没有孔洞的形成.图3(b)为改性样品经 300 °C 退火的 SEM 照片,薄膜内部出现了大量的孔洞.孔洞的尺寸已经处于纳米量级,大约在 70—80 nm 之间,而且具有较高的孔隙度.用这种方法所制备的薄膜孔隙度大约在 80% 左右.我们可以看出,样品中几乎没有发生孔洞塌陷,已经形成了较好的三维网络结构.这是由于经二次改性的样品,表面大量的—OH 基团已经被—CH<sub>3</sub> 所取代,在干燥及退火过程中就不会发生由于—OH 基团脱水缩聚所引起的网络塌陷.因此,改性越充分越能保证薄膜的孔隙度,这也可以从图4中看出.图4 为改性前后样品厚度的对比图.未改性的样品经一系列其他处理后,网络结构塌陷,致使薄膜厚度变小,远远低于改性样品的厚度.

图5 为溶胶在不同 pH 值的情况下所对应的凝胶时间.随着 pH 值的升高,溶液的凝胶时间不断减少.当溶胶的 pH = 2 时,凝胶时间长达三个月之久;而当 pH = 9 时,凝胶时间却只有一个小时左右.这是由于在酸性条件下,氢离子可以促进 TEOS 的水解,在碱性条件下,氢氧根离子可以促进 TEOS 的水解产物硅酸(H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)发生缩聚反应.因此合理控制溶胶的 pH 值,既可以控制凝胶时间,又可以合理控制凝胶中所形成的网络结构.在溶胶溶液中一般会发生如下化学反应<sup>[13]</sup>:

图3 样品的 SEM 照片( $\times 100000$ ) (a)改性前样品,(b)二次改性样品

显然 H<sup>+</sup> 促进 TEOS 的水解反应,但是 TEOS 大量水解成油状硅酸,硅酸经两次脱水便可以形成 SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒,而过多的 SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒对凝胶网络结构的形成很不利.因此,适当提高溶胶的 pH 值,增大—OH 基团的浓度,促进硅酸尽快发生缩聚反应.缩聚后的产物经多次脱水便可以形成较为庞大的网络结构.大规模网络结构的形成有利于提高凝胶的孔隙度,这样就可以大大降低薄膜的介电常数.另一方面,乙醇的用量直接影响着凝胶中的网络结构.这是由于乙醇原则上并不参加反应,在溶液里只

是起到溶剂的作用,乙醇用量的增大会对溶液起到稀释作用,又由于凝胶能基本保持其在凝胶态时的

网络结构不变。因此,通过改变乙醇用量可以调节网络孔洞的大小,适量增加乙醇用量可以降低凝胶本身的密度,增加薄膜孔隙度,降低薄膜的介电常数。

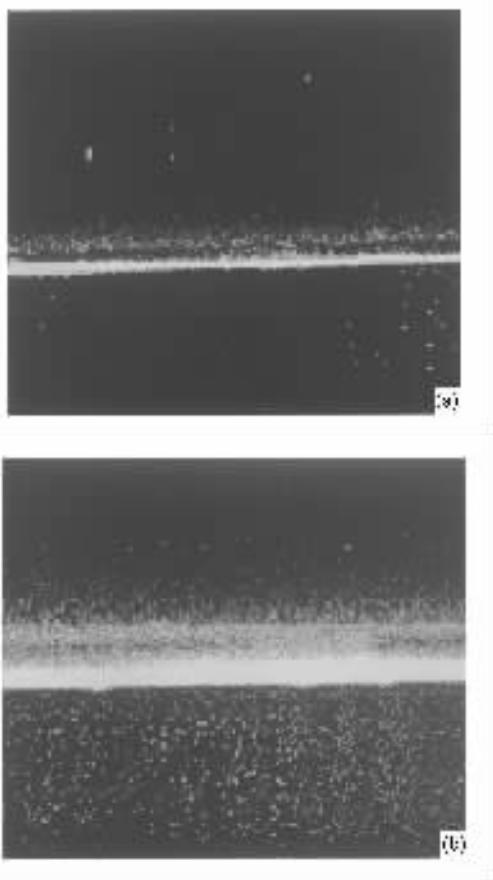


图4 样品截面的SEM照片 (a)改性前样品经300 °C退火( $\times 3000$ ) (b)改性样品经300 °C退火( $\times 8000$ )

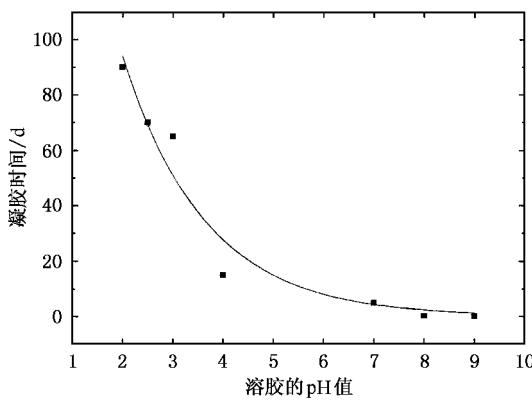


图5 凝胶时间随pH值的变化

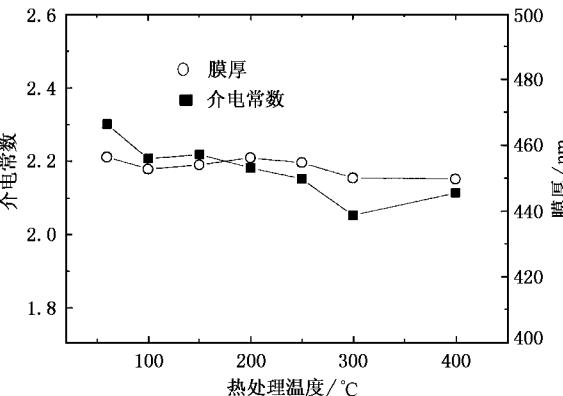


图6 膜厚和介电常数随退火温度的变化

#### 4. 结 论

用溶胶-凝胶法成功制备了超低介电常数的SiO<sub>2</sub>薄膜。FTIR光谱分析表明,改性后薄膜中大量存在的一OH基团被—CH<sub>3</sub>基团所替换,有效地防止了网络结构的塌陷,使薄膜厚度不随退火温度发生变化。由SEM照片可以看出,薄膜内已经形成纳米多孔网络结构。调节溶胶的pH值,适当延长溶胶寿命,改变标准溶液中乙醇的用量,可以得到大孔洞、低折射率的薄膜。

- [ 1 ] Ruan G , Xiao X 2001 *Chin . J . Semicond .* **22** [ 阮 刚、肖 夏 2001 半导体学报 **22** 8 ]
- [ 2 ] Wang P F , Zhang W 2000 *Microelectr . Technol .* **28** [ 王鹏飞、张 卫 2000 微电子技术 **28** 1 ]
- [ 3 ] Thomas M E 1998 *Solid State Technol .* **42** 51
- [ 4 ] Miller R D 1991 *Science* **286** 421
- [ 5 ] Kumar A et al 2001 *J . Vac . Sci . Technol . B* **19** 314
- [ 6 ] Yuan N Y , Li J H , Lin C L 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 4 [ 袁宁一、李金华、林成鲁 2002 物理学报 **51** 4 ]
- [ 7 ] Fang G J , Liu Z L , Yao K L 1999 *J . Funct . Mater .* **30** [ 方国 家、刘祖黎、姚凯伦 1999 功能材料 **30** 2 ]
- [ 8 ] Peters L 1998 *Semicond . Int .* **21** 64
- [ 9 ] Si J J et al 2001 *Appl . Phys .* **79** 3140
- [ 10 ] Gesser H D , Goswami P C 1989 *Chem . Rev .* **89** 765
- [ 11 ] Yang H S , Choi S Y et al 1997 *Non-crystalline Solids* **211** 151
- [ 12 ] Wu G M , Lu H Y 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** [ 吴广明、鲁鸿雁 2002 物理学报 **51** 1 ]
- [ 13 ] Fan S S , Shi X N 1995 *J . Inorg . Mater .* **10** [ 樊栓狮、史小农 1995 无机材料学报 **10** 1 ]

## Deposition of nanoporous silica thin films by sol-gel<sup>\*</sup>

He Zhi-Wei Zhen Cong-Mian Lan Wei Wang Yin-Yue

( Department of Physics , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China )

( Received 17 January 2003 ; revised manuscript received 29 March 2003 )

### Abstract

Low dielectric constant thin film of nanoporous silica synthesized by sol-gel was deposited on Si(100) substrate by spin coating. By detecting —CH<sub>3</sub> substituted for —OH species, which can avoid the destruction of network, surface modification was identified by Fourier transform infrared spectroscope. The hole size was about 70–80 nm observed from scanning electron microscope. By adjusting the pH value of the sol, we found that the gel time increased with the decrease of the pH value of the sol. When heating the modified film at different temperatures (60–400 °C), we can obtain the lowest dielectric constant 2.05 at 300 °C.

**Keywords** : porous silica , low dielectric constant , sol-gel

**PACC** : 6160 , 4278H , 6170

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant No.50272027 ).