

掺 CH₄ 的 SiCOH 低介电常数薄膜结构 与介电性能研究*

俞笑竹[†] 王婷婷 叶超 宁兆元

(苏州大学物理科学与技术学院, 江苏省薄膜材料重点实验室, 苏州 215006)

(2005 年 3 月 18 日收到, 2005 年 4 月 14 日收到修改稿)

以十甲基环五硅氧烷和甲烷作为反应气体, 采用电子回旋共振等离子体化学气相沉积 (ECR-CVD) 方法制备了 $k = 2.45$ 485℃ 下的热稳定性优良的 SiCOH 低介电常数薄膜. 通过薄膜结构的 FTIR 谱分析, 比较了十甲基环五硅氧烷 (D5) 液态源和不同甲烷流量下制备的薄膜的键结构差异, 发现在沉积过程中甲烷含量的增大, 一方面有利于 D5 源环结构的保留, 另一方面有利于薄膜中形成高密度的 CH_n 基团. 高密度碳氢大分子基团的存在降低了薄膜密度, 结合薄膜中形成的本构孔隙、低极化率 Si—C 键以及—OH 键减少的共同作用, 导致薄膜介电常数的降低.

关键词: 低介电常数, SiCOH 薄膜, 碳氢掺杂

PACC: 7755, 7320A, 7830

1. 引 言

近年来微电子器件的集成度不断提高, 器件密度和连线密度的增加、线宽的减小, 导致阻容 (RC) 耦合增大, 从而使信号传输延时、干扰噪声增强和功耗增大^[1]. 要解决这些问题, 需要采用新的低电阻率连线材料和低介电常数介质材料来取代目前集成电路使用的 Al/SiO₂ 架构. 自上世纪 90 年代中期, 用 Cu/低 k 介质替代 Al/SiO₂ 的研究引起人们广泛的关注. 2000 年, Cu 连线工艺研究获得进展, 替代 Al 连线成功使电阻率降低了 40% 后, 如何有效地降低绝缘介质的介电常数 k 值成为研究的焦点.

降低材料的介电常数有两个途径, 一是降低极化率, 即用低原子序数的元素和低极化能力的化学键成分构成材料. 由于降低极化率是有限的, 因此, 要进一步降低 k 值只能通过另一个途径, 即降低材料的密度, 如在材料中引入 $k \sim 1$ 的空气隙, 形成多孔材料. 2001 年, Grill 等人尝试用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 技术制备出多孔 SiCOH 低 k 薄膜, 该薄膜具有低介电常数, 好的热稳定性, 且具有发展为 $k < 2.0$ 的超低 k 介质薄膜材料的潜力, 证

实在在薄膜中引入纳米级的孔可以有效降低材料的介电常数, 受到了人们极大的关注^[2]. 2002 年, Lubguban 和 Park 等人也相继采用环结构的四乙烯基四甲基环四硅氧烷 (TVTMCTS) 和一乙烯基三甲基硅烷 (VTMS) 源制备出了多孔的、介电常数较低的介质薄膜^[3,4]. 2003 年 Grill 等人又提出了在前驱气体中添加热稳定性较差的碳氢气体作为致孔剂, 通过后处理工艺过程将其热分解形成纳米级的空气隙, 获得了 k 值小于 2.0 的超低 k 多孔 SiCOH 薄膜^[5,6], 进一步推进了低 k 材料的发展. 但是 Grill 没有公布作为有效致孔材料 CH₁ 和 CH₂ 的具体结构. 近几年中选择和优化源气体和有效的致孔剂成为两个重要的研究内容.

我们曾采用十甲基环五硅氧烷 (D5) 为源气体, 使用电子回旋共振 (ECR) 等离子体化学气相沉积方法制备了 $k = 2.85$ 的 SiCOH 薄膜^[7]. 在此基础上, 本文通过在该源气体中添加甲烷气体, 获得了 $k = 2.45$ 的 SiCOH 薄膜. 发现碳氢基团的参与有利于介电常数的进一步降低. 通过 FTIR 谱分析对制备的薄膜结构作了分析, 并根据薄膜结构与性能之间的关联, 探讨了介电常数降低的原因.

* 苏州大学薄膜材料江苏省重点实验室资助的课题.

[†] E-mail: yuxz139@21.cn.com

2. 实验方法

实验中采用电磁线圈型微波 ECR-CVD 系统沉积 SiCOH 薄膜,实验方法已作过介绍^[7],实验装置结构如图 1 所示.

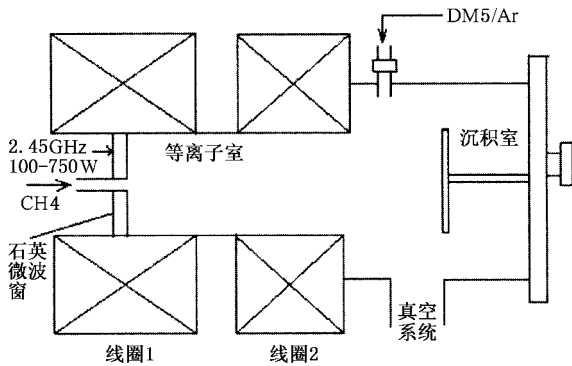


图 1 微波 ECR-CVD 系统示意图

我们采用 D5($[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$, $n > 98\%$)和甲烷(CH_4 , 99.99%)作为源气体. D5 是一种无色无味无毒的低黏度硅油,难挥发,沸点为 210°C ,其分子结构式见文献^[7].为保持一定的 D5 蒸发量,实验中采用恒温水浴法加热 D5 源,水浴锅和进气管道的温度均保持在 90°C .用 Ar(99.999%)作为 D5 的载气.选用 D5 作反应源气体是因为 D5 中含有环结构,它可占据更大的体积,有利于降低密度,维持低的介电常数.

D5 和 Ar 的混合气体由靠近基片的进气管道通入沉积室, CH_4 由另一路进气管道通入等离子体室(如图 1 所示).D5, CH_4 的进气流量用质量流量计调节,D5 的进气流量固定为 6 sccm, CH_4 的进气流量为 0,0.5,1.0,1.5 和 2.0 sccm.使用 MPG-2010 型高稳定程控微波源提供 2.45 GHz 的微波,入射功率为 300 W.系统的本底气压为 4.4×10^{-3} Pa,沉积气压为 4.0×10^{-1} Pa.沉积时间为 25 min.基片采用(100)取向的单晶硅片(n 型, $5\text{--}8\Omega\cdot\text{cm}$)和 NaCl 新鲜解理面,分别用于电学性质和 FTIR 的测量.沉积的薄膜在真空条件下进行 485°C 退火后处理,保温 4 h.

用 HP4294A 阻抗分析仪测量了 SiCOH 薄膜在 1 MHz 频率下的 $C-V$ 曲线,根据 $C-V$ 曲线计算了薄膜在 1 MHz 频率下的介电常数.测量样品采用 MIS 层状结构,上电极为掩膜法真空蒸发沉积的 Al 电极,直径为 1.1 mm.薄膜厚度用 ET350 台阶仪测量,

膜厚在 200—400 nm 之间.用 JASCO 600 Plus 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测量了液体源 D5 和 SiCOH 薄膜在 600—4000 cm^{-1} 波数范围内的红外吸收谱,获得了相关的键结构状态.

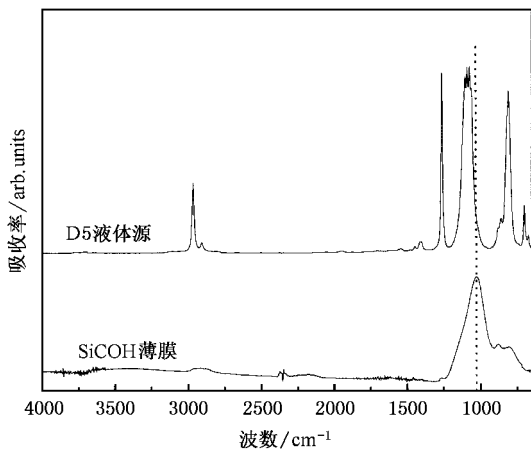
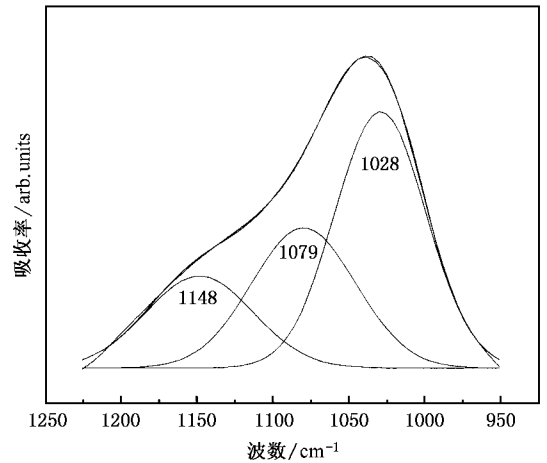
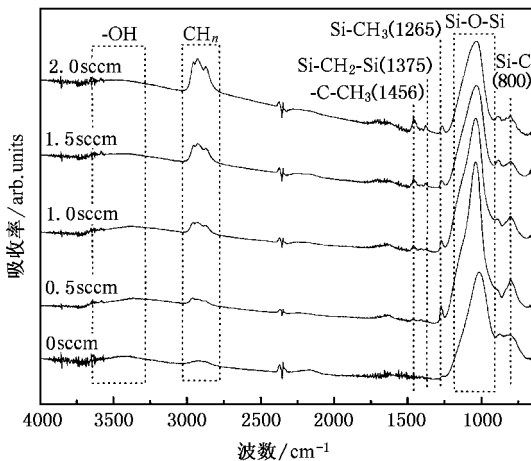
3. 实验结果与讨论

3.1. 键结构的 FTIR 分析

首先考虑在不添加碳氢源,即使用纯 D5 源条件下沉积 SiCOH 薄膜的结构特性,图 2 为该条件下沉积出的 SiCOH 薄膜和 D5 液态源的 FTIR 谱图.由图可见,薄膜的结构与源相比在几处发生了变化. D5 源中位于 1076cm^{-1} 处的 Si—O 环中的 Si—O—Si 吸收峰在薄膜中发生了峰位的漂移,向低波数方向漂移到了 1030cm^{-1} 处,变为典型的 Si—O 链结构中硅氧键的红外吸收峰^[8].另一方面,在 D5 源的红外光谱中可以观察到的很强的与环的侧链有关的吸收峰,即 800cm^{-1} 处的 SiMe_2 (Me 代表甲基,即 CH_3) 中 $\rho^a\text{CH}_3$ 和 $\nu^s\text{Si-C}$ 吸收峰、位于 1265cm^{-1} 处的 SiMe_x 中的 $\nu^s\text{C-H}_3$ 吸收峰、 2965cm^{-1} 和 2906cm^{-1} 处的 sp^3CH_3 中 ν^a 和 $\nu^s\text{C-H}_3$ 吸收峰在薄膜的红外光谱中均有较大幅度降低.同时沉积的薄膜的红外谱在 3500cm^{-1} 附近出现了新的宽的—OH 吸收峰.以上实验结果可能是由于 D5 侧链上连接的— CH_3 功能键键能较低(Si—C 键能为 451kJ/mol)^[6],沉积过程中在电子的碰撞作用下断裂;同时由于 ECR 放电等离子体中电子能量呈 Maxwellian-Druyvesteyn 分布^[8],其中具有较高能量的高能带尾部分的电子可能会将源中的部分环形—Si—O—Si—硅氧键打断,形成含有 Si, O 及—(Si—O—) $_n$ —链形键碎片的等离子体,这些碎片在沉积过程中重组,从而形成具有链式骨架结构的薄膜.为了进一步证实上述结果,我们采用等离子体发射光谱研究了放电等离子体空间的基团种类,发现在放电等离子体中除了存在与侧链— CH_3 的分解相关的 C, CH, H 等活性基团,还存在 Si, O, SiO 活性基团,这些基团来源于高能带尾高能电子的碰撞作用所导致的部分环形—Si—O—Si—硅氧键断裂.

当在 D5 源中掺入 CH_4 后,随着 CH_4 流量的增大,沉积的 SiCOH 薄膜结构发生了显著变化,如图 3 所示.

首先,薄膜中 1030cm^{-1} 处的 Si—O—Si 吸收峰

图2 D5 液态源和采用纯 D5 源沉积的 SiCOH 薄膜的 FTIR 谱图图4 Si-O-Si 吸收峰的高斯解叠 (CH_4 流量为 0.5sccm)图3 不同 CH_4 流量下沉积的 SiCOH 薄膜的 FTIR 图

峰位向高波数方向发生了漂移并在高波数端发生了展宽,表明薄膜的骨架结构发生了变化并预示着薄膜中有新结构出现.为了对 Si-O-Si 吸收峰中所包含的结构进行更细微地具体分析,我们用高斯拟合的方法对该吸收峰进行了解叠,典型结果(CH_4 流量为 0.5sccm)如图 4 所示.

对 Si-O-Si 吸收峰进行高斯解叠获得三个峰: 1028cm^{-1} 处的 C-Si-O 中 Si-O 振动吸收, 1079cm^{-1} 处的 D5 环骨架振动, 1148cm^{-1} 处的鼠笼结构中 Si-O 振动吸收.其中 1028cm^{-1} 处的吸收强度接近 1079cm^{-1} 处峰强度的两倍,即薄膜中的 C 与 Si 比例基本为 2:1.由于 D5 源中的 $\text{C:Si} = 2$,所以这表明 D5 源的结构基本上被完整地保存下来.同时 1148cm^{-1} 处峰为薄膜中出现的新的结构,它是一种立体鼠笼结构,主要在溶胶-凝胶法制备的 MSQ

(Methylsilsesquioxane) 和 HSQ (Hydrogen Silsesquioxane) 薄膜中出现.正如前面所说, D5 分子结构中的 C-H (413kJ/mol) 键和 Si-C 键 (451.5kJ/mol) 的键能与 Si-O (799.6kJ/mol) 键相比较弱,较 Si-O 键易断裂.在电子的碰撞作用下形成了硅、碳、氢离子及具有悬挂键的环形骨架结构,同时由于电子能量分布,部分 Si-O-Si 环形键受较高能量电子的作用而断裂形成离子和链形碎片,因此采用纯 D5 制备的 SiCOH 薄膜中环形结构的比例较少、而链形结构的比例较高.

当源气体中掺入 CH_4 后,由于 CH_4 分解形成了较高密度的 H , C 和 CH_n ($n = 1, 2, 3$) 活性基团,这些基团在等离子体中一方面可能发生复合或继续分解,另一方面还可能与 Si-O-Si 环形骨架上具有悬挂键的 Si 相结合,形成接枝了 H , CH_n ($n = 1, 2, 3$) 的环结构,这些环结构再次在电子作用下发生分解.根据高斯解叠的结果(表 1),部分这些环结构仍存在而并没有通过 Si-O 键碎片连接形成更多的鼠笼结构,可能是由于放电等离子体中 Si , O 及 -(Si-O)_n 链形键碎片较少的缘故.因此我们认为在源 D5 中加入 CH_4 气体后,这种富碳氢的等离子体环境可能有利于 D5 骨架的保留,同时 Si 离子、O 离子及 -(Si-O)_n 链形键碎片的量减少,导致形成的立体鼠笼结构减少.

表1 不同 CH_4 流量沉积的薄膜样品中笼子结构的相对比例

CH_4 流量/ sccm	0.5	1.0	1.5	2.0
Cage 成分含量/%	21	19.6	14	12.6

其次,当源气体中掺入甲烷后,如图3的 FTIR 谱图中 $3000\text{--}2800\text{cm}^{-1}$ 处的 CH_n 吸收峰随着甲烷流量的增大而增强,逐渐表现出明显的分离的三个峰位,分别对应于 2956cm^{-1} 处的 C-H_3 非对称伸缩振动, 2924cm^{-1} 处的 C-H_2 非对称伸缩振动,以及 2872cm^{-1} 处的 CH_2 对称伸缩振动^[10]. 一般文献都认为这一系列的振动吸收是来自于一 Si-CH_3 ^[3,5,6],但是由我们所得到的 FTIR 图显示, -Si-CH_3 吸收峰随着参加反应的 CH_4 流量的增大而减弱,刚好与 CH_n 吸收峰的变化规律相反,这表明 CH_n 的变化不仅仅是由 -Si-CH_3 决定的,还有其他功能键对该吸收峰的增强做了贡献. 仔细比较不同流量下样品的 FTIR 谱图可以看出,随着甲烷的掺入和流量的增加,在 1456cm^{-1} 和 1375cm^{-1} 处分别新出现了的 -C-CH_3 吸收峰和 $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 吸收峰,并逐渐增强. 这一现象说明随着甲烷量的增大,等离子体中 C 含量增多,大量的 C 与 Si 结合形成了 Si-C-Si ,或与 C 结合形成了 -C-C- . 这些新出现的化学键都具有较低的电负性,是使得薄膜介电常数降低的一个因素. 同时 800cm^{-1} 峰位对应的 SiMe_2 中的 Si-C 振动吸收峰强度在减弱,说明 Si-C-Si 键和 C-C 键是以连接相邻环的形式存在的,而不是以末端键的形式存在.

另一个值得关注的现象是,在掺 CH_4 沉积的 SiCOH 薄膜的 FTIR 谱中,随着甲烷流量的增大, 890cm^{-1} 处的 H-SiO_3 中 $\delta\text{H-Si-O}$ 吸收峰与 Si-O-Si 吸收峰逐渐分离开来,说明在 0.5sccm 流量下该处应该存在一个吸收峰,而该峰位处所对应的吸收峰正是 Si-OH 的振动吸收^[9],相应的在 3500cm^{-1} 处存在较强的 -OH 吸收峰也证实了 Si-OH 峰的存在. 如前所述,笼子结构成分是有利于降低 k 值的,而由于 -OH 键的极性很高,对介质薄膜介电常数的增大作用远远超过笼子结构对薄膜密度的降低而引起的介电常数的减小,因此在 0.5sccmCH_4 进气量下沉积的薄膜应该具有较高的 k 值. 而当 CH_4 流量增加到 1.0sccm 时,虽然 Si-O-Si 结构中笼子结构的比例比 0.5sccm 流量时降低了,只有 19.6% ,但是由于 -OH 键成分的减少,其介电常数反而是降低的,这点在 3.2 节中关于介电常数的测量得到证实.

3.2. 介电特性

SiCOH 薄膜经热处理后,其介电常数 k 随 CH_4

流量的变化如图5所示. 随着 CH_4 流量的增大,介电常数呈现线性下降的趋势. 当 CH_4 的流量为 2.0sccm 时,介电常数降低到 2.45.

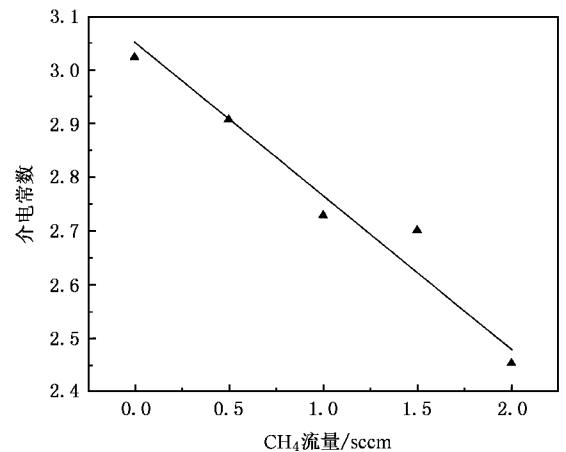


图5 SiCOH 薄膜介电常数 k 随 CH_4 流量的变化关系

对于掺碳氢接枝气体沉积的 SiCOH 薄膜,薄膜介电常数的降低的原因主要可能三个方面:一方面是碳氢大分子基团被吸附在薄膜中降低了薄膜的密度;二是碳氢分子的添加促进了薄膜中笼子结构的增多,提高了孔隙率,从而使介电常数降低;三是接枝在环结构侧链上的碳氢基团在退火后处理过程中,由于 CH_n 基团的热稳定性较差,在高温下热解吸而形成纳米孔,使得薄膜密度大大降低,从而降低薄膜的 k 值. 在我们的实验中,主要是那个原因促使介电常数降低了呢?

我们的实验结果表明,介电常数是和 CH_4 的流量密切相关的. 随着 CH_4 流量增大,薄膜中 CH_n 基团的含量增多. 但是,在我们的实验中通过比较 485°C 真空退火前后薄膜的红外吸收光谱,发现各吸收峰的峰形和峰位均没有发生变化,尤其是 $3000\text{--}2800\text{cm}^{-1}$ 处的 CH_n 吸收峰没有出现如 Grill 等实验小组所得到的实验现象,即退火后 CH_n 吸收峰强度的明显减弱,说明在我们实验中碳氢有机基团 CH_n 在 485°C 温度下的热解吸较少,是稳定的. 同时薄膜经退火后,膜厚变化也小于 5% ,具有好的热稳定性. 表明掺碳氢基团的 SiCOH 薄膜结构是稳定的. 因此,对于掺 CH_4 沉积的 SiCOH 薄膜,介电常数的降低可能主要是薄膜中吸附了碳氢大分子基团降低了薄膜密度的结果. 同时薄膜中本构孔隙的形成、低极化率 Si-C 键的生成以及 -OH 键的减少对薄膜介电常数的降低也具有一定贡献.

4. 结 论

在十甲基环五硅氧烷中掺入甲烷作为反应气体,采用电子回旋共振等离子体技术制备了热稳定性良好的 SiCOH 低介电常数薄膜,与使用纯十甲基环五硅氧烷制备的 SiCOH 薄膜相比,介电常数 k 从

2.75 降级到 2.45. 采用 FTIR 分析了掺入不同甲烷流量下制备的薄膜的键结构,发现甲烷含量的增大,一方面有利于在薄膜中保留 D5 源中的环结构,更重要的是在薄膜中形成了高密度的 CH_n 基团. 这些高密度碳氢大分子基团的存在降低了薄膜密度,结合薄膜中的本构孔隙、低极化率 Si—C 键以及—OH 键的减少的共同贡献,导致了薄膜介电常数的降低.

- [1] Wolfgang M A 2002 *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **6** 371
- [2] Grill A and Patel V 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 803
- [3] Lubguban J and Rajagopdan T 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 1033
- [4] Park J M and Rhee S W 2002 *J. Electrochem. Soc.* **149** F92
- [5] Grill A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1785
- [6] Grill A and Neumayer D A 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6697
- [7] Wang T T, Ye C, Ning Z Y and Cheng S H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 892 (in Chinese) [王婷婷、叶超、宁兆元、程珊华 2005 物

理学报 **54** 892]

- [8] Grill A 1994 *Cold Plasma in Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications* (New York :IEEE Press)
- [9] Jun X, Yang C S, Jang H R and Choi C K 2002 *J. Electrochem Soc.* **150** F206
- [10] Xin Y, Ning Z Y, Gang Z Q, Lu X H, Fang L and Cheng S H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2492 (in Chinese) [辛煜、宁兆元、甘肇强、陆新华、方亮、程珊华 2001 物理学报 **50** 2492]

Effect of CH₄-doping on configuration and dielectric properties of SiCOH low- k films^{*}

Yu Xiao-Zhu Wang Ting-Ting Ye Chao Ning Zhao-Yuan

(School of Physics Science and Technology, Jiangsu Provincial Key Laboratory of Thin Films, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

(Received 18 March 2005 ; revised manuscript received 14 April 2005)

Abstract

Carbon-doped oxide materials (SiCOH films) with k of 2.45 and good thermal stability at temperature 485°C are prepared by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition (ECR-CVD) from the mixture of decamethylcyclopentasiloxane (D5, [Si(CH₃)₂O]₅) and methane (CH₄). The chemical structures of D5 as a liquid source and films deposited with different methane flux are studied by Fourier transform infrared spectroscopy. The results indicate that the increase of methane is of great advantage to the reservation of ring structure of D5 as well as the formation of high density CH_n fragments in films. The decrease of dielectric constant is induced by the combined action of several factors: lower density of films caused by high density of CH_n fragments and formation of intrinsic pores, lower polarization caused by the formation of Si-C bond and decrease of -OH bonds.

Keywords: low dielectric constant, SiCOH films, CH₄-doping

PACC: 7755, 7320A, 7830

* Project supported by the Foundation of Key Laboratory of Thin Films, Jiangsu Province, China.