

微波电子回旋共振等离子体化学气相淀积法 制备非晶氟化碳薄膜的研究*

吴振宇[†] 杨银堂 汪家友

(西安电子科技大学微电子研究所, 宽禁带半导体材料与器件教育部重点实验室, 西安 710071)

(2005 年 9 月 16 日收到, 2005 年 11 月 23 日收到修改稿)

采用电子回旋共振等离子体化学气相淀积(ECR-CVD)法,以 C_4F_8 和 CH_4 为源气体制备了非晶氟化碳(a-C:F)薄膜.X 射线电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外光谱(FIR)分析表明,a-C:F 薄膜退火后厚度减小是由于位于 a-C:F 薄膜交联结构末端的 C—C 和 CF_3 结合态的热稳定性较差,导致退火时容易生成气态挥发物造成的.a-C:F 膜介电常数在 300℃ 氮气气氛中退火后由于电子极化增大和薄膜密度增加而上升,界面态陷阱密度从 $(5-9) \times 10^{11} eV^{-1} \cdot cm^{-2}$ 降至 $(4-6) \times 10^{11} eV^{-1} \cdot cm^{-2}$. a-C:F 薄膜导电行为在低场强区域呈现欧姆特性,在高场强区域符合 Poole-Frankel 机理.非定域 π 电子在带尾形成陷阱且陷阱能量在退火后降低,从而使更多陷阱电子在场增强热激发作用下进入导带并引起电流增大.

关键词: a-C:F, ECR-CVD, 键结构, 电学性质

PACC: 7755, 8115G, 7360R

1. 引 言

采用低介电常数(低 k)材料取代传统的二氧化硅(SiO_2)材料作为集成电路的层间介质可以有效减小互连 RC 延迟,抑制串扰和降低功耗^[1-3].因此近年来低 k 材料的研究引起了人们的广泛关注.a-C:F 薄膜的制备工艺简单且具有优良的填隙特性,介电常数可以降低至 2.0,是具有潜在应用前景的低 k 材料之一^[4].然而,a-C:F 薄膜的热稳定性相对较差,有报道指出经 400℃ 退火后 a-C:F 薄膜厚度可能减小至 50%^[5],悬挂键密度在退火后也会上升^[6],并且 a-C:F 薄膜存在热稳定性和电学性质折中的问题^[7].因此深入研究 a-C:F 薄膜的化学结构以及退火对其电学性质的影响,是 a-C:F 薄膜实用化的基础.本文采用 ECR-CVD 法制备了 a-C:F 薄膜,制作了金属/绝缘体(a-C:F 膜)/半导体(MIS)结构样品,测量了 a-C:F 薄膜的化学结构、热稳定性和电学性质,分析了氮气气氛退火对薄膜电学性质的影响.

2. 实验方法

采用 ECR-CVD 法,以 C_4F_8 和 CH_4 为反应气体,在不同气体流量比 $R(R = [CH_4]/[C_4F_8] + [CH_4])$ 条件下制备了 a-C:F 薄膜.为保证反应气体均匀分布,源气体经混气后通过气流环进入反应室.衬底材料为 $\phi 5cm$ p-Si(100)单晶和 NaCl 片,采用湿法清洗在硅片上形成疏水性表面以利于增强 a-C:F 薄膜与硅衬底的黏附性.本底真空度为 $5 \times 10^{-3} Pa$,动态真空度约为 1.0Pa,微波功率约 1000W,衬底温度约 50℃.a-C:F 薄膜样品的退火是在氮气气氛中进行的,时间为 30min,升温速率为 15℃/min,最高退火温度 400℃.采用椭圆偏振仪(M-2000UI)在 250 到 1600nm 波长范围内采集了 Ψ 和 Δ 角度数据,用 WVASE32 软件进行了数据分析.用 FTIR 分析仪(Nexus 870)分析了 a-C:F 薄膜的化学键结构,扫描范围为 4000—400 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次,仪器分辨率为 4 cm^{-1} .采用 X 射线电子能谱仪(Phi5400 ESCA

* 电子元器件可靠性物理及其应用技术国家级重点实验室项目(批准号: 51433020205DZ01)资助的课题.

[†] E-mail: wuzhenyu@xidian.edu.cn

System, Mg K α)分析 a-C:F 薄膜的化学组分,束流电压为 3.0kV,发射电流 25.0mA. 制作了 Al/a-C:F/Si MIS 结构,通过在硅片背面溅射 Al 膜从而形成欧姆接触.采用扫描电镜(JSM-5800,附带能量色散 X 射线分析)分析了 MIS 横断面结构.采用精密 LCR 表(HP4192A)和半导体参数分析仪(HP4156C)测量了薄膜的电学性质.

3. 结果与讨论

透明薄膜常用柯西(Cauchy)色散关系进行分析.a-C:F 薄膜椭圆光谱分析采用空气-a-C:F 柯西膜层-Si 三相模型.薄膜折射率 n ,波长 λ 及柯西系数 A, B 之间的关系可以表示为

$$n(\lambda) = A/\lambda^2 + B, \quad (1)$$

拟合程序采用基于 Levenberg-Marquardt 算法的非线性迭代方法.柯西系数 A, B 和 a-C:F 薄膜厚度作为拟合参数.图 1 为 a-C:F 薄膜典型椭圆光谱(Ψ 和 Δ)的测量和拟合结果,表明实验结果和模拟值良好符合,并得到 a-C:F 薄膜厚度为 123nm,632.8nm 波长时折射率为 1.455.

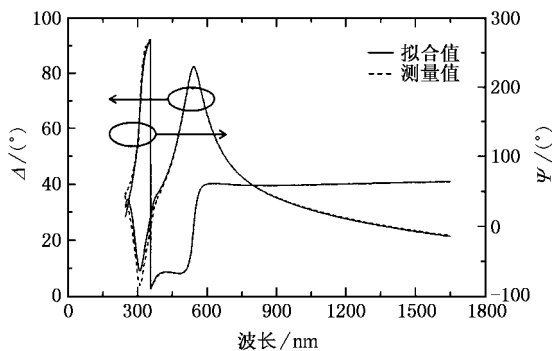


图 1 a-C:F 薄膜典型椭圆光谱(Ψ 和 Δ)的测量和拟合结果 ($R=0.1$)

结合沉积时间得到不同沉积条件下 a-C:F 薄膜的沉积速率.图 2 为沉积速率和折射率随气体流量比的变化关系.实验表明当气体流量比从 0 增大到 0.2 时,沉积速率从 90 增大到 210nm/min,折射率从 1.38 增大到 1.45.这是因为在薄膜的沉积过程中, C_4F_8 分解中产生 F 和 CF_x ($x=1-3$) 等粒子,制备过程同时包含刻蚀和沉积两种相反的作用,由于 CH_4 分解出的 H 可以降低等离子体中 F 的含量,使得刻蚀作用减弱,而 CH_4 分解的含碳基团增强了沉积作用,因此沉积速率随着气体流量比的增大而增大.另

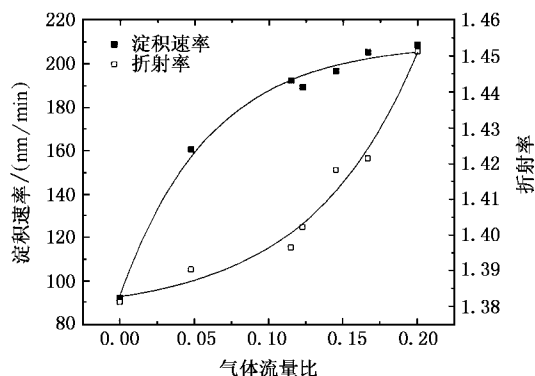


图 2 a-C:F 薄膜沉积速率和折射率随气体流量比的变化关系

外,由于 CH_4 的引入,前驱物中含碳基团增多,碳网络交联程度增强导致薄膜密度增大,折射率也随之上升.

为了得到所制备 a-C:F 薄膜的成分,对薄膜进行了红外光谱分析.图 3 是不同气体流量比条件下沉积的 a-C:F 薄膜的红外光谱分析结果.其中 $740cm^{-1}$ 和 $980cm^{-1}$ 处的吸收峰对应于 $C-F_3$ 振动模式^[8]. $1260cm^{-1}$ 波数附近的宽强吸收带对应于 CF_x ($x=1-3$) 振动吸收. 1400 至 $1800cm^{-1}$ 波数范围内三个吸收峰分别对应为 $FC=C$ 振动模式($1680cm^{-1}$), $C=O$ 伸缩振动($1725cm^{-1}$) 和 $CF_2=CF$ 伸缩振动($1780cm^{-1}$)^[8,9]. 需指出的是,位于 a-C:F 薄膜交联结构末端的 $CF_2=CF$ 成分可能是由在等离子体聚合中起重要作用的 C_xF_y 大分子基团引入的^[10]. 从图 3 可以看出,随着气体流量比的增大, $FC=C$ 结构百分含量上升,而 $CF_2=CF$ 结构百分含量下降.在 2873 到 $2954cm^{-1}$ 波数范围内并未发现明显的吸收峰,这表明 a-C:F 薄膜中 H 含量较低^[11].

图 4 给出了不同条件下沉积 a-C:F 薄膜 XPS 的 C 1s 峰.用高斯分布将 a-C:F 薄膜 XPS C 1s 峰进行解叠.因 a-C:F 是绝缘膜,分析时可能会因为电荷积累效应引起约 1—3eV 的化学位移.由于碳原子化学位移与碳原子上的有效电荷分布有良好的线性关系,C 1s 谱峰高斯解叠中 297eV, 295eV, 293eV, 291eV, 287eV 和 285eV 分别对应于 CF_3 , CF_2 , CF , $C-CF_x$ ($x=1-3$), $C-O$ 和 $C-C$ 等团簇中的 C 1s 芯态能级^[12]. 一些研究者^[13,14] 将 285eV 处结合峰对应于 C-H 中的 C 1s 芯态能级.但本文仅采用 C_4F_8 为前驱气体时,该结合峰信号较强,且峰面积随着 CH_4 含量的增大而下降,如图 5 所示.结合这些实验结果,作者认为该峰不宜对应于 C-H 结合态.还有一些研

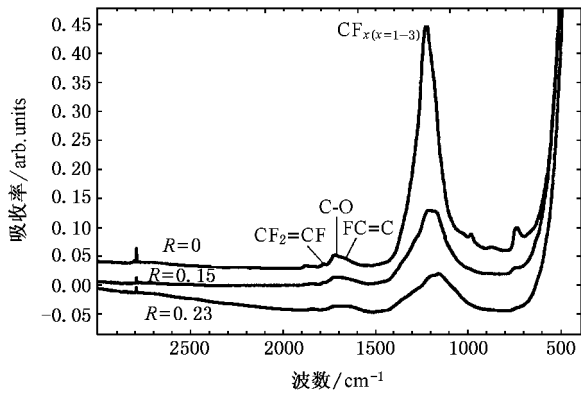


图3 不同气体流量比条件下沉积的 a-C:F 薄膜的红外光谱分析

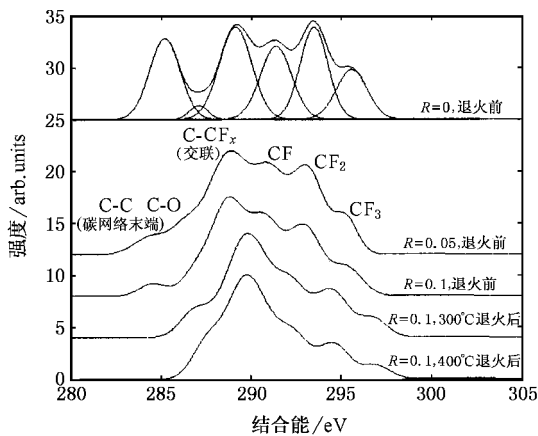


图4 a-C:F 薄膜 XPS 的 C 1s 峰及其高斯解叠分析

究者^[7]认为该结合峰对应于交联的 C-C 结构中的 C 1s 芯态能级.而本文的退火实验结果表明该结构热稳定性较差,在 250℃ 左右的退火温度下开始形成气态挥发物,且其百分含量随退火温度的升高而下降,因此作者认为该峰也不宜对应于较稳定的交联 C-C 结合态.基于上述 FTIR 分析,本文认为该峰很可能对应于 C-C 结合态,且对应于位于 a-C:F 薄膜交联结构末端处的 CF₂=CF 结构.在薄膜沉积过程中,大分子基团 C_xF_y 将终止碳交联网络的 CF₂=CF 结构引入薄膜中.在前驱气体中掺入 CH₄ 可以增强 C₄F₈ 的电离分解,从而有效减少等离子体中 C_xF_y 大分子基团的数量.因此在前驱气体中加入 CH₄ 后该峰信号强度显著减弱.由于 CF₂=CF 和 CF₃ 均位于 a-C:F 薄膜交联结构末端,因此其热稳定性较差,退火时容易形成气态挥发物并导致薄膜厚度减小.从图 5 可以看出,随着气体流量比的增大,CF₂,CF₃ 和位于薄膜交

联结构末端的 C-C 键含量减小,而交联的 C-C 键含量增加.

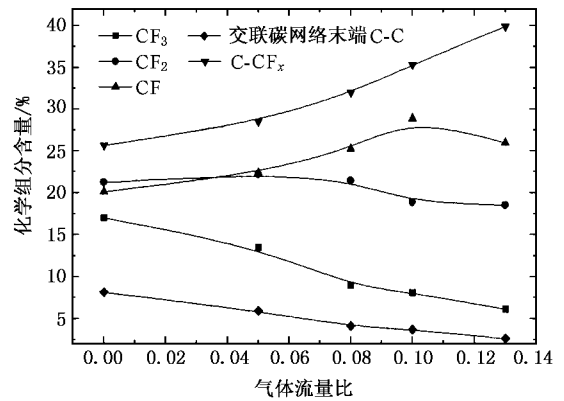


图5 a-C:F 薄膜中各基团相对含量随气体流量比升高的变化关系

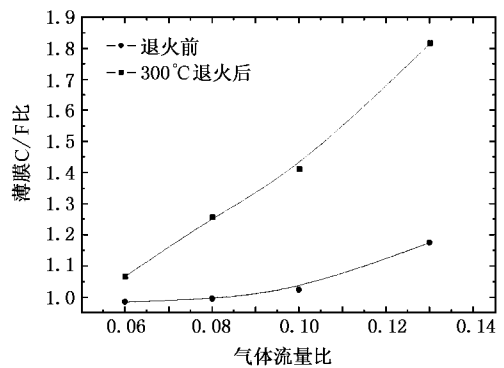


图6 300℃退火前后不同气体流量比条件沉积 a-C:F 薄膜 C/F 比变化

a-C:F 薄膜中 C、O 和 F 等元素含量可以由原子灵敏度因子法 (ASF) 计算得到

$$C_i = \frac{I_i/s_i}{\sum_i I_i/s_i} \quad (2)$$

其中 I_i 为各元素对应峰面积,各元素相对灵敏度因子 s_i 分别取 $s_{C1s} = 0.296$, $s_{O1s} = 0.711$, 和 $s_{F1s} = 1.000$. a-C:F 薄膜中的 O 主要是空气中的氧在样品表面吸附造成的,含量约为 3%.图 6 给出了退火前后 a-C:F 薄膜 C/F 比随气体流量比的变化情况.实验表明随着气体流量比的增大,薄膜 C/F 比增大,并且 300℃退火后薄膜 C/F 比上升.

a-C:F 薄膜介电常数 ϵ_r 可以通过下式计算得到:

$$\epsilon_r = C_0 d / \epsilon_0 S \quad (3)$$

其中 C_0 为电容最大值, d 为 a-C:F 薄膜厚度, ϵ_0 为

真空介电常数 ($8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$), S 为 Al 电极面积 ($2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$). 图 7 给出了退火前后 a-C:F 薄膜的介电常数随气体流量比的变化情况. 结果表明, a-C:F 薄膜介电常数随着气体流量比的增大而上升, 并且在 300°C 退火后薄膜介电常数增大, 当气体流量比增大或经 300°C 氮气气氛退火 30min 后, 薄膜中 F 含量减小导致电子极化增大, 从而引起 a-C:F 薄膜介电常数上升^[15]. 另外, $R = 0.23$ 条件下淀积的 a-C:F 薄膜经 400°C 退火后在样品表面观察到岛状区域, 经过 EDX 分析证实为富碳结构(碳含量约 80%) 的 a-C:F 表面, 因此薄膜密度的增加可能是导致介电常数增大的另一个原因.

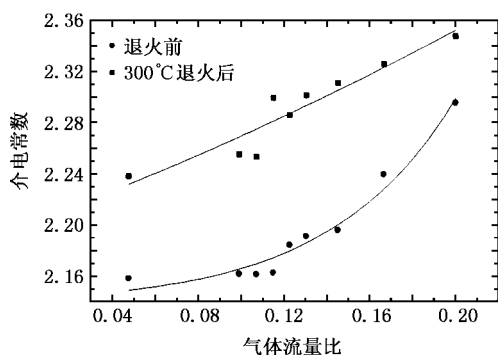


图 7 退火前后 a-C:F 薄膜的介电常数随气体流量比的变化关系

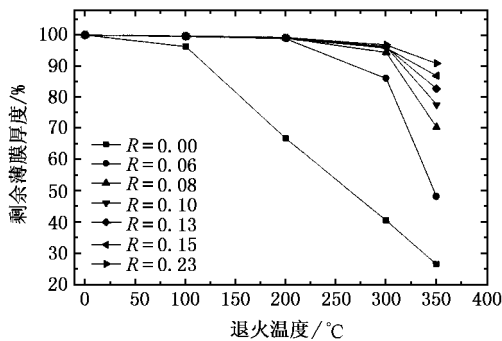


图 8 不同气体流量比条件下淀积 a-C:F 薄膜的厚度随退火温度的变化关系

图 8 给出了不同气体流量比条件下淀积 a-C:F 薄膜的厚度随退火温度的变化关系. 实验表明 a-C:F 薄膜的厚度变化量小于 5% 的典型退火温度为 320°C , 且较大气体流量比条件下淀积的 a-C:F 薄膜退火后厚度变化较小. 由于 $\text{CF}_2 = \text{CF}$ 和 CF_3 均位于 a-C:F 薄膜交联结构末端, 其热稳定性较差, 退火时容易形成气态挥发物逸出薄膜表面并导致薄膜厚度

减小, 因此这些不稳定结构含量的大小决定了薄膜退火后厚度变化. 另外, 薄膜中的交联 C-CF_x 稳定结构的含量则决定了退火后薄膜的剩余厚度. 在较高气体流量比条件下制备的 a-C:F 薄膜含有较少的 $\text{CF}_2 = \text{CF}$ 和 CF_3 结构, 而交联 C-CF_x 结构的含量则较大, 因此具有更好的热稳定性.

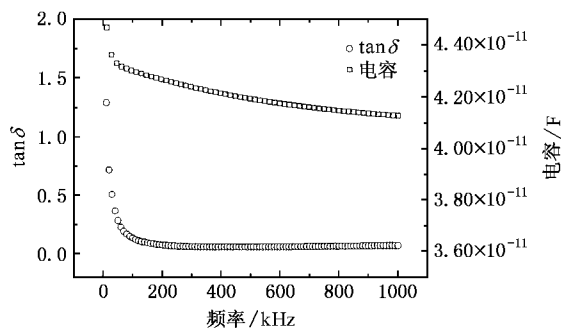


图 9 Al/a-C:F/p-Si MIS 结构在积累状态(外加偏压为 -3V)的介电频谱图

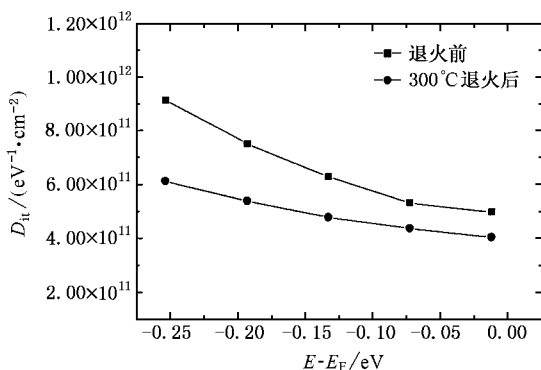


图 10 $R = 0.1$ 条件下淀积 a-C:F 薄膜退火前后 D_{it} 的变化关系

图 9 是 Al/a-C:F/p-Si MIS 结构在积累状态(外加偏压为 -3V)的介电频谱. 在 $50\text{Hz} - 50\text{kHz}$ 频率范围内, MIS 结构电容随频率增大而显著减小. 当测试频率进一步增大, MIS 结构电容衰减趋势减弱, 表现为弱色散关系. Conon 等人^[16]认为, 电容的弱色散关系是由薄膜中 C-F 键的存在所致. 介电损耗在 $50\text{Hz} - 100\text{kHz}$ 范围内较大, 且随频率的增大显著减小. 在频率高于 100kHz 时, 介电损耗低于 0.1, 且随频率的进一步增大无明显变化 (~ 0.07). 这表明本文 a-C:F 薄膜与 Al 电极和 p-Si 衬底的界面特性良好.

本文采用高低频混合方法对界面态密度 D_{it} 进行了计算^[17]. 图 10 是 $R = 0.1$ 条件下淀积 a-C:F 薄膜退火前后 D_{it} 的变化情况. 退火后界面态密度从

$(5-9) \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降低至 $(4-6) \times 10^{11} \cdot \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. 由于 a-C:F 和 Si 的热膨胀系数不同, 在 Si/a-C:F 界面处存在因失配引起的应力, 并由应力产生

界面态. 有报道指出 a-C:F 膜应力在 300°C 退火后减小甚至出现从压应力向张应力的转变^[18], 因此, 由于应力释放界面态密度在退火后减小.

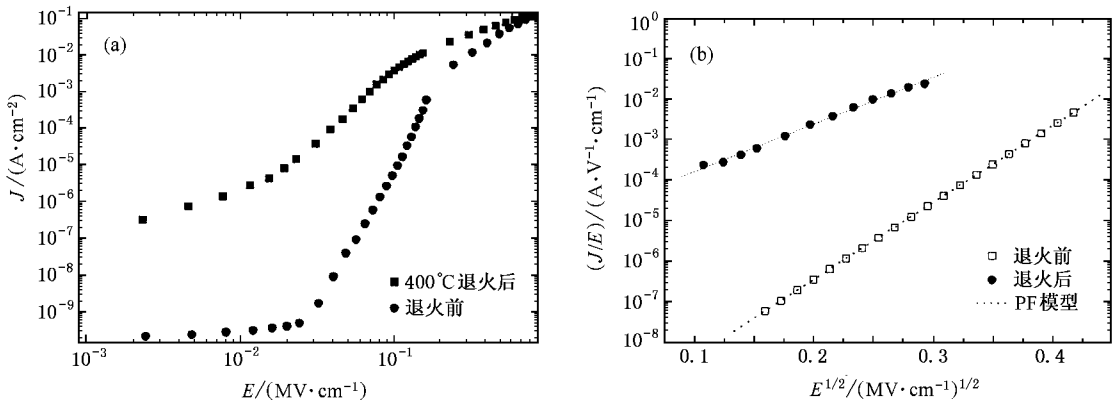


图 11 (a) 退火前后 a-C:F 薄膜的 $J-E$ 特性曲线; (b) a-C:F 薄膜导电机理分析

图 11(a) 是实验得到的退火前后 a-C:F 薄膜的 $J-E$ 特性曲线. 在低场强区域 ($< 2 \times 10^4 \text{ V/cm}$), 由于 a-C:F 薄膜中热激发载流子的作用, 其 $J-E$ 曲线呈现欧姆特性. 在高场强区域, $J-E$ 曲线则呈现非线性变化趋势. 为了解释高场强区域 a-C:F 薄膜的导电机理, 将 a-C:F 薄膜的漏电流根据不同导电机构下的 $J-E$ 特性关系进行数据拟合. 本文采用 Poole-Frankel 理论, 图 11(b) 显示计算结果与试验结果符合良好. 根据 Poole-Frankel 发射理论, 电流密度

电子可以在分子内部自由运动, 在带尾产生部分陷阱, 俘获从欧姆接触注入的电子. 陷阱密度分布直接取决于薄膜中 sp^2 的含量. 由于 400°C 退火后 a-C:F 薄膜中部分 C-C sp^3 结构向 sp^2 结构转化^[19], π 价带态和 π^* 导带态之间的带隙减小, 电荷陷阱深度减小, 陷阱中的电子在场增强热激发作用下更容易进入导带, 因此形成更大的漏电流.

$$J_{\text{PF}}(E) = J_0 E \exp\left(\frac{-q\Phi_T}{k_b T}\right) \times \exp\left[\frac{E^{1/2}}{r k_b T} \sqrt{\frac{q^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_0}}\right], \quad (4)$$

其中 q 为电子电量, Φ_T 为陷阱能量, k_b 为 Boltzmann 常数, E 为电场强度, ϵ_r 为相对介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, r 和 J_0 为常数. 在高场强区域 $J-E$ 特性很好地符合 Poole-Frankel 规律, 且 a-C:F 薄膜退火后 $\ln(J/E)-E^{1/2}$ 关系曲线斜率减小, 截距增大. 斜率与介电常数的平方根成反比, 退火后介电常数增大, 因此 $\ln(J/E)-E^{1/2}$ 关系斜率减小. 而截距较小则说明退火后 a-C:F 薄膜电荷陷阱变浅. a-C:F 薄膜是由 sp^3 和 sp^2 结构的碳相互嵌入形成的, 其能带带隙的大小取决于 π^* 导带态和 π 价带态的分布. 非定域 π

4. 结 论

用 ECR-CVD 法制备了 a-C:F 薄膜. 材料结构分析结果表明, 由于位于 a-C:F 薄膜交联结构末端的 C-C 和 CF_3 结合态热稳定性较差, 退火后容易生成气态挥发物并导致 a-C:F 薄膜厚度减小. a-C:F MIS 结构在 1MHz 测量频率下的介电损耗因子约为 0.1, 介电常数在退火后由于电子极化减小和薄膜密度增加而上升, 经 300°C 氮气气氛退火后界面态陷阱密度从 $(5-9) \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降低至 $(4-6) \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. a-C:F 薄膜导电行为在低场强区域呈欧姆特性, 在高场强区域符合 Poole-Frankel 机理. 非定域 π 电子在带尾形成陷阱且陷阱能量在退火后降低, 从而在场增强热激发作用下更多陷阱电子进入导带并引起电流增大.

- [1] Ding S J , Wang P F , Zhang J Y , Zhang W , Wang J T , Zhang Z W , Xia Z F 2001 *Chinese Journal of Material Research* **15** 201 [in Chinese] 丁士进、王鹏飞、张剑云、张卫、王季陶、张治文、夏钟福 2001 材料研究学报 **15** 201]
- [2] Ruan G , Xiao X , Song R R , Reinhard S , Thomas O , Thomas G 2000 *Acta Electronica Sinica* **28** 142 [in Chinese] 阮刚、肖夏、宋任儒、Reinhard S , Thomas O , Thomas G 2000 电子学报 **28** 142]
- [3] Wang Y Y , Kang J F 2002 *Chinese Journal of Semiconductor* **23** 112 [in Chinese] 王阳元、康晋峰 2002 半导体学报 **23** 112]
- [4] Ye C , Ning Z Y , Cheng S H , Kang J 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 784 (in Chinese] 叶超、宁兆元、程珊华、康健 2001 物理学报 **50** 784]
- [5] Endo K , Tatsumi T 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** L1531
- [6] YoKomichi H , Masuda A 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2468
- [7] Huang K P , Lin P , Shih H C 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 3598
- [8] Yi J W , Lee Y H , Farouk B 2000 *Thin Solid Films* . **374** 103
- [9] Bontani C E , Lamperti A , Nobili L , Ossi P M 2003 *Thin Solid Films* . **433** 149
- [10] Samukawa S , Mukai T 2000 *Thin Solid Films* . **374** 235
- [11] Danilich M J , Burton D J , Marchant R E 1995 *Vib. Spectrosc.* **9** 229
- [12] Brevnov D A , Barela M J , Brooks M J , López G P , Atanassov P B 2004 *J. Electro. Chem. Soc.* **151** B484
- [13] Ma Y J , Yang H N , Guo J , Sathe C , Agui A , Nordgren J 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3353
- [14] OH K S , Jin S Y , Choi C K , Lee K M , Lee H J 2001 *Journal of the Korean Physical Society* **39** 291
- [15] Endo K , Shinoda K , Tatsumi T 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2739
- [16] Gonon P , Sylvestre A 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 4584
- [17] Nicollian E H , Brews J R 1982 *MOS(Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology* (New York : Wiley) p321
- [18] Yang H N , Tweet D J , Ma Y J , Nguyen T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1514
- [19] Valentini L , Kenny J M , Montereali R M , Lozzi L , Santucci S 2003 *Materials Science in Semiconductor Processing* **5** 271

Study of fluorinated amorphous carbon films prepared by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition *

Wu Zhen-Yu[†] Yang Yin-Tang Wang Jia-You

(Key Laboratory of Ministry of Education for Band-Gap Semiconductor Materials and Devices ,
Institute of Microelectronics , Xidian University , Xi ' an 710071 , China)

(Received 16 September 2005 ; revised manuscript received 23 November 2005)

Abstract

Fluorinated amorphous carbon(a-C :F) films were deposited using C_4F_8 and CH_4 as precursor gases by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition(ECR-CVD). Analysis of chemical compositions and bond structures by Fourier transform infrared(FTIR) spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) shows that the loss of CF_3 and C—C termination bonds are liable for inducing reduction of film thickness after heat treatment through out-gassing process. The dielectric constant of a-C :F films increases due to increased electronic polarization and enhanced film density and the interface trap density decreases from $(5—9) \times 10^{11} eV^{-1} cm^{-2}$ to $(4—6) \times 10^{11} eV^{-1} cm^{-2}$ after $300^\circ C$ annealing in a nitrogen environment. The current-voltage characteristics of a-C :F films was explained by ohmic conduction at low fields and Poole-Frankel conduction at high electric fields. The trap energy of the traps at band tails formed by the delocalized π electrons decreases after annealing , leading to the increase of leakage current due to field-enhanced thermal excitation of trapped electrons into the conduction band.

Keywords : a-C :F , ECR-CVD , bond structure , electrical properties

PACC : 7755 , 8115G , 7360R

* Project supported by the National Key Laboratory Project of Electronic Devices Reliability Physics and Application(Grant No.51433020205DZ01).

[†] E-mail : wuzhenyu@xidian. edu. cn