

Si—OH 基团对 SiCOH 低 k 薄膜性能的影响与控制*

叶超[†] 宁兆元 辛煜 王婷婷 俞笑竹

(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 5 月 17 日收到, 2005 年 9 月 13 日收到修改稿)

研究了十甲基环五硅氧烷(D5)的电子回旋共振等离子体沉积的 SiCOH 薄膜中 Si—OH 基团对介电性能和漏电流的影响. 结果表明 Si—OH 含量的增大会导致介电常数 k 的增大、漏电流的降低和介电色散的增强. 由于 Si—OH 结构的强极化补偿了薄膜密度减小带来的介电常数降低, 导致总的介电常数 k 增大. 高 Si—OH 含量下漏电流的降低是由于封端的 Si—OH 基团降低了薄膜中 Si—O 网络的连通概率 p 而导致网络电导下降的缘故. 介电色散的增强与 Si—OH 封端结构的快极化过程有关. 改变放电参数以提高电子能量, 从而提高源的电离程度, 使更多的 Si—OH 基团断裂并通过缩合反应形成 Si—O—Si 网络, 可以进一步降低薄膜的介电常数.

关键词: SiCOH 薄膜, Si—OH 结构, 介电性能, ECR 放电等离子体

PACC: 7830, 7700, 8115

1. 引 言

近年来, 65nm 线宽纳电子器件中的材料问题得到了人们极大关注, 这是因为根据微电子器件发展的摩尔定律及 2003 年国际半导体技术发展规划(ITRS2003), 2007 年后 65nm 线宽的纳电子器件将投入生产^[1-4]. 随着微电子器件特征尺寸降低到 65nm 以下, 由器件尺寸减小和密度提高带来的信号延时、噪声、功率耗散等问题进一步增强^[2], 严重制约着器件性能的提高. 为了解决这些问题, 多孔低介电常数(低 k)和超低介电常数(ULK, $k < 2$)材料得到极大关注^[2-5]. 在目前研究的多孔低 k 和超低 k 材料中, 采用等离子体增强的化学气相沉积法(PECVD)制备的 SiCOH 多孔薄膜具有优良的绝缘性能、热膨胀性能, 形成的孔隙平均尺寸小于 2nm, 介电常数能够从低 k 发展到超低 k 范围^[6-9], 成为极有希望的候选材料.

为了更好地理解 SiCOH 多孔薄膜性能的结构关联, 人们细致地分析了 SiCOH 薄膜的键结构特性, 发现在 PECVD 制备的 SiCOH 多孔薄膜中常常出现 Si—OH 基团^[10-16], 认为 Si—OH 基团来源于形成

Si—O—Si 结构的中间产物^[10, 11]或是工艺过程中吸附的水气^[12-16]. 由于 Si—OH 是强极性基团, 由水气吸附所导致的 Si—OH 基团含量增大将导致薄膜的介电常数和漏电流的增大, 为了降低这种影响, 采用后续热处理工艺^[12, 25]或偏压-温度-应力(BTS)技术^[13]来去除 Si—OH 基团成为人们的一个重要研究内容. 但是, 对于形成 Si—O—Si 结构的中间产物^[10, 11]情形则发生了变化. 为了在薄膜中形成更多的 Si—O—Si 网络, 在沉积薄膜时, 必须引入适量的 Si—OH 基团^[11], 由于反应的不完全, 少量 Si—OH 基团残留在薄膜中, 这种化学吸附的基团不能通过后续热处理工艺去除, 对薄膜性能带来了影响, 但是这种影响目前还极少得到关注.

本文采用十甲基环五硅氧烷(D5)的电子回旋共振(ECR)等离子体制备了 SiCOH 低 k 薄膜. 通过系列实验, 发现通过控制入射微波能量的耦合可以改变薄膜中 Si—OH 基团的含量, 分析了 Si—OH 基团对薄膜介电和电学性能的影响, 提出了降低 Si—OH 基团含量的可能途径.

2. 实验方法

实验使用电磁线圈型微波电子回旋共振等离

* 国家自然科学基金(批准号: 10575074)和苏州大学薄膜材料江苏省重点实验室资助的课题.

[†] E-mail: cyeye@suda.edu.cn

子体化学气相沉积(ECR-CVD)技术制备 SiCOH 薄膜. 为了获得适当的放电等离子体状态, 实验中通过调节磁场形态和 ECR 区的位置来调整能量耦合, 为此两组同轴磁场线圈采取独立供电方式, 通过调节主线圈电流 I_1 和副线圈电流 I_2 来获得不同的磁场形态, 图 1 为 $I_1 = 150\text{A}$, $I_2 = 90, 110, 130\text{A}$ 时 ECR-CVD 装置中心轴上磁场的分布形态. 由图可见, 在主线圈电流 I_1 固定时, 随着副线圈电流 I_2 的增大, 电子温度较高的 ECR 区逐步向沉积室移动, 从而有利于提高沉积室内前驱物的活化程度.

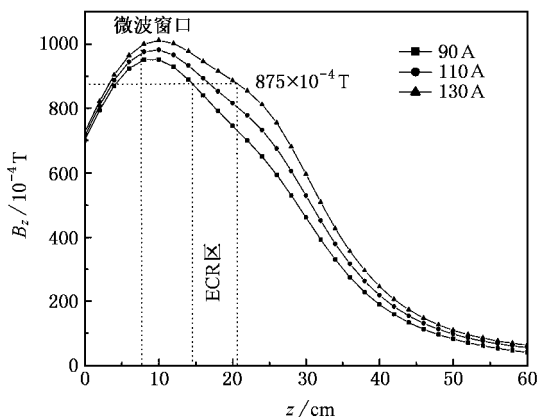


图 1 电磁线圈型微波 ECR-CVD 装置的轴向磁场分布图

采用十甲基环五硅氧烷(D5 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_5$, $>98\%$)作为反应源、Ar(99.999%)作为载气, 用质量流量计调节进气流量, D5 与 Ar 的流量比保持为 6:1. 实验中用水浴加热 D5 源, 水浴锅和进气管道的温度保持为 80°C . 使用 MPG-2010C 型高稳定程控微波源提供 2.45GHz 的微波功率, 微波入射功率为 300W. 系统真空用 JK200 型高真空机组获得, 本底真空为 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 沉积薄膜时气压为 0.1Pa. 基片为(100)取向的硅单晶片(n 型, $5\text{--}8\Omega \cdot \text{cm}$)和 NaCl 新鲜解理面. 沉积的 SiCOH 薄膜在原位进行真空热处理, 退火温度为 400°C , 保温时间为 4h.

为了分析薄膜的结构特征并与反应源的结构比较, 用 Nicolet 550 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测量了 SiCOH 薄膜和 D5 源在 $600\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ 波数范围内的红外吸收谱, 获得了相关的键结构状态. 采用 HP4294A 阻抗分析仪测量了 1MHz 频率点 MIS 结构的 $C-V$ 曲线, 根据积累层电容值计算了薄膜的介电常数, 其中薄膜厚度采用 ET350 轮廓仪测量, 膜厚在 $260\text{--}780\text{nm}$ 之间. 使用 Keithley 6517A 静电计测量了 MIS 结构的 $I-V$ 曲线, 获得了薄膜的电学性能. 使

用光强度标定的发射光谱(OES)技术^[17]分析了 D5 的 ECR 放电等离子体状态, 等离子体发射光谱采用美国大洋光学公司的 S2000 型光纤光谱仪, 测量范围为 $200\text{--}800\text{nm}$, 波长分辨率为 0.35nm .

3. 实验结果与讨论

3.1. SiCOH 薄膜中 Si—OH 结构的来源

图 2 为 D5 液体源和 SiCOH 薄膜的 FTIR 图, 谱峰的识别如表 1 所示. 由图可见在 D5 液体源中, 除了存在与 D5 相关的吸收峰: 1076.69cm^{-1} 处的 Si—O—Si 环振动、 2964.20 和 2906.23cm^{-1} 处的 sp^3CH_3 结构中的 C—H₃ 对称和反对称振动吸收、 806.32cm^{-1} 和 1261.62cm^{-1} 处的 SiMe_2 , SiMe_x (Me 代表甲基) 中的 CH₃ 振动吸收、 1384.26cm^{-1} 处的 Si—CH₂—Si 结构中的 $\delta\text{C—H}_2$ 吸收、 859.39cm^{-1} 处的 H—SiO₂Si 结构中 $\delta\text{H—Si—O}$ 吸收, 还存在 3438.68cm^{-1} 处的 Si—OH 吸收和 1621.68cm^{-1} 处的 Si—CH=CH₂ 中的 C=C 吸收, 这些吸收峰可能来源于 D5 液体源中游离的硅烷醇和 D5 环上取代的—CH₃ 与 Si 相连的—CH=CH₂ 基团杂质.

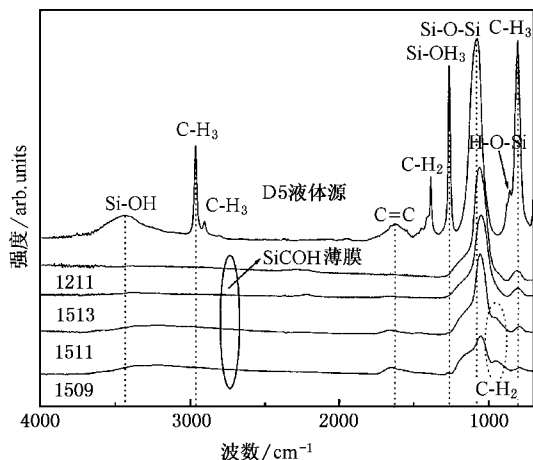


图 2 D5 源及 ECR-CVD 制备 SiCOH 薄膜的红外光谱图

对于不同电流 I_2 下沉积的 SiCOH 薄膜, 结构存在明显差异. 在 $I_2 = 90\text{A}$ 时沉积的 SiCOH 薄膜, 键结构与 D5 液体源更接近, 包括 Si—O—Si 环、 SiMe_2 和 SiMe_x 结构中的 CH₃ 基团、游离的 CH₂ 基团 (1461cm^{-1})、Si—CH=CH₂ 结构中的 C=C 键, 以及由 C—H₃ 和 Si—OH 基团交叠形成的展宽吸收峰.

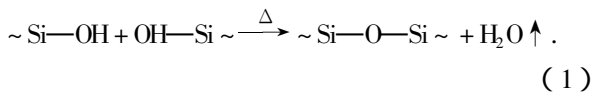
随着 I_2 增大到 110A, Si—O—Si 环和 SiMe₂ 中的 CH₃ 基团吸收增强, Si—OH 和 C=C 吸收逐渐减小, 其他基团的吸收消失, SiCOH 薄膜与 D5 源之间的结构差异增大. 对薄膜进一步进行 400℃, 4h 热处理, 发现薄膜中 Si—OH 的吸收峰仍然存在, 与未处理的薄膜相比, 吸收强度变化极小, 表明在 ECR-CVD 技术沉积的

SiCOH 薄膜中形成的 Si—OH 结构非常稳定, 是通过化学吸附键合而成^[11], 不能通过热处理工艺去除. 由此可见, 对于薄膜中形成的 Si—OH 结构, 其来源与其他在沉积过程中由水分形成的 Si—OH 结构不同^[15], 它来源于反应源中 Si—OH 结构, 可能是游离于 D5 源中的少量硅烷醇^[18]在薄膜中的保存.

表 1 D5 液体源和 SiCOH 薄膜的 FTIR 图谱峰识别

| D5 | 1509 | | 1511 | | 1513 | | 模式 | 文献 |
|------|------|------|------|------|------|------|-------------------------------------|-----------|
| | 热处理前 | 热处理后 | 热处理前 | 热处理后 | 热处理前 | 热处理后 | | |
| 3438 | 3225 | 3220 | 3248 | 3318 | 3387 | 3389 | OH | [11] |
| 2964 | | | | | | | ν^a C—H ₃ | [7, 16] |
| 2906 | | | | | | | ν^s C—H ₃ | [16] |
| 1621 | 1657 | 1637 | 1659 | | | | C=α(乙烯基) | [11] |
| 1442 | 1461 | 1460 | 1464 | | | | δ C—H ₂ | [7] |
| 1384 | | | | | | | δ C—H ₂ | [16] |
| 1261 | 1272 | 1272 | | | | | δ^s C—H ₃ | [7, 16] |
| 1076 | 1056 | 1050 | 1056 | 1063 | 1052 | 1052 | ν^a Si—O—Si | [7, 16] |
| | 954 | 964 | 958 | 965 | | | C—H ₃ | [19] |
| 859 | | | | | | | δ H—Si—O | [7] |
| 806 | 795 | 795 | 799 | 799 | 811 | 810 | ν Si—C, ν^a CH ₃ | [7] |

在 FTIR 谱中, 进一步可见 Si—OH 吸收峰的强度随着 I_2 的增大而降低, 同时 Si—O—Si 吸收峰强度的增大, 与 Si—OH 吸收峰强度的变化趋势相反, 这可能与 Si—OH 基团的缩合反应有关^[11], 即



由于上述反应消耗了更多的 Si—OH 基团而形成 Si—O—Si 交联结构, 因此随着 I_2 的增大, 薄膜中 Si—OH 基团含量降低, Si—O—Si 网络结构含量增大.

3.2. Si—OH 结构对薄膜介电性能与漏电流的影响

Si—OH 的存在对 SiCOH 薄膜性能具有影响, 但目前人们对其认识还不完全清楚^[10]. 我们总结了不同 Si—OH 含量的 SiCOH 薄膜的介电性能和漏电流特性, 对 Si—OH 的影响进行了初步分析.

实验中, 我们发现对于含 Si—OH 的 SiCOH 薄膜, 介电常数在 3.14—4.34 之间, k 的最大值稍大于 SiO₂ ($k \sim 4.1$)^[14]; 不含 Si—OH 的 SiCOH 薄膜, 介电常数在 2.88—3.21 之间, 有明显降低. Si—OH 的存在导致了 SiCOH 薄膜介电常数的增大. 对于 SiCOH 薄膜, 薄膜 k 值的降低通常通过降低薄膜密度来获得, 密度的降低主要通过形成立体鼠笼结构

或通过去除热稳定性差的基团从而在薄膜中引入空气隙来实现^[2,3], 因此对于未添加热稳定性差基团的 SiCOH 薄膜, 鼠笼结构是降低材料介电常数的主要结构. 将 SiCOH 薄膜 FTIR 谱中的 1056.19cm⁻¹ 吸收带进行高斯解叠(如图 3 所示), 根据图中 1141.4—1156.2cm⁻¹ 的鼠笼结构峰面积 $A_{\text{鼠笼结构}}$ 和 1050.3—

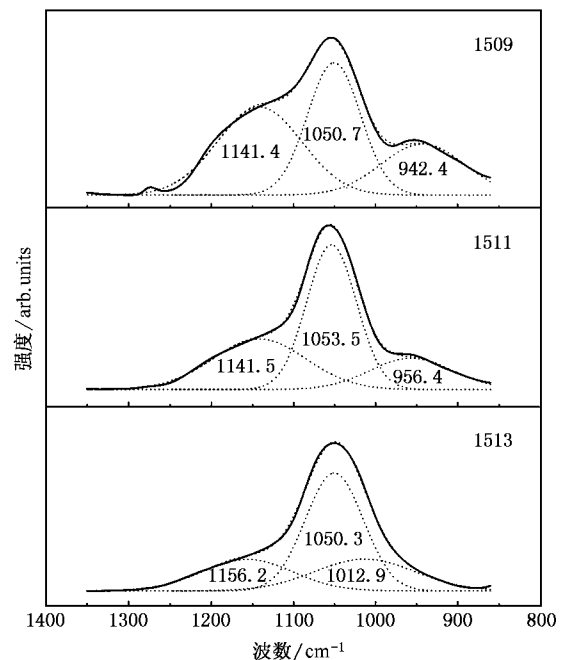


图 3 SiCOH 薄膜的 1056.19cm⁻¹ 吸收带的高斯解叠峰

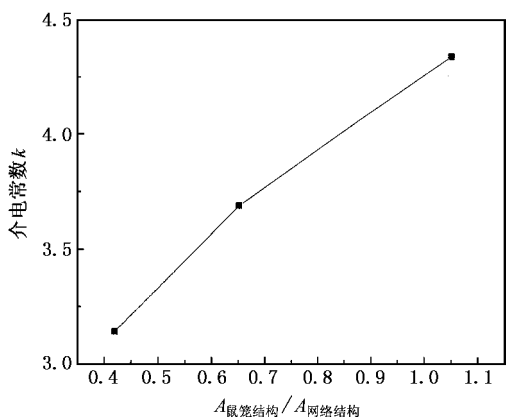


图4 含 Si—OH 基团 SiCOH 薄膜的介电常数 k 随 $A_{\text{鼠笼结构}}/A_{\text{网络结构}}$ 的变化关系

1053.5 cm⁻¹ 的网络结构峰面积 $A_{\text{网络结构}}$, 得到薄膜中的 $A_{\text{鼠笼结构}}/A_{\text{网络结构}}$ 面积比. 图4为含 Si—OH 的 SiCOH 薄膜的介电常数 k 随 $A_{\text{鼠笼结构}}/A_{\text{网络结构}}$ 的变化关系, 由图可见 k 值并不随 $A_{\text{鼠笼结构}}/A_{\text{网络结构}}$ 的增大而降低, 尽管薄膜中形成了高密度的鼠笼结构, 这可能是由于 Si—OH 的强极性, 使得由薄膜密度降低导致的介电常数降低被 Si—OH 的强极性引起的介电常数上升所补偿, 结果导致薄膜的介电常数 k 增大. 实验中, 我们进一步发现通过控制入射微波的能

表2 采用环结构源制备的 SiCOH 薄膜的最低 k 值

| 环结构源 | 沉积方法 | k_{min} | 文献 |
|---------------------------|----------|------------------|------|
| 四甲基环四硅氧烷 (TMCTS) | PECVD | 2.80 | [19] |
| 四甲基环四硅氧烷 (TMCTS) | PECVD | 3.03 | [14] |
| 四乙烯基四甲基环四硅氧烷 (TVTMCTS) | PECVD | 2.65 | [8] |
| 三甲基三乙烯基环三硅氧烷 (V_3D_3) | 脉冲 PECVD | 2.55 | [11] |

图6为 SiCOH 薄膜在 10^3 — 10^7 Hz 频率范围内的介电色散关系, 对于 Si—OH 含量较低的薄膜, 呈现为弱色散关系, 随着 Si—OH 含量的增多, 薄膜的色散关系增强. Gonon^[20] 发现在 SiCOH 薄膜中存在两种极化过程: 快极化和慢极化, 快极化来源于活泼的封端基团(或聚合物中的侧链)的运动, 慢极化与长链的弛豫过程有关, 因此, 材料的介电色散行为与材料中的键结构特征密切相关. 对于含有 Si—OH 基团的 SiCOH 薄膜, 当薄膜中 Si—OH 基团含量较多时, 由于 Si—OH 为封端结构, 薄膜中形成了较多的短链结构, 快极化过程对介电色散的贡献较大, 从而导致较强的介电色散. 随着 Si—OH 通过反应(1)形成更多的 Si—O—Si 网络, 薄膜中短链结构降低, 长链结构增多, 快极化的贡献降低, 慢极化的贡献增大, 由于慢极化导致的介电色散出现在更低的频率

量耦合可以降低薄膜中 Si—OH 基团的含量, 对于无 Si—OH 的 SiCOH 薄膜(图2中的 1211 样品, 其沉积条件为 $I_1 = 120A, I_2 = 110A$), k 值随 $A_{\text{鼠笼结构}}/A_{\text{网络结构}}$ 的增大而降低, 如图5所示, 介电常数最低值达到 2.88, 与采用其它环结构源制备的 SiCOH 薄

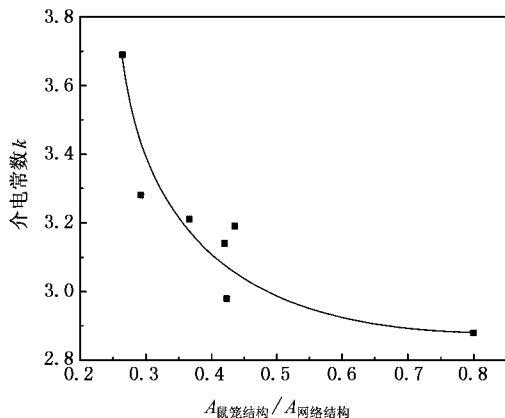


图5 无 Si—OH 基团 SiCOH 薄膜的介电常数 k 值随 $A_{\text{鼠笼结构}}/A_{\text{网络结构}}$ 的变化关系

膜的最低 k 值接近^[8, 11, 14, 19], 如表2所示, 因此对于无 Si—OH 的薄膜, k 值的降低主要取决于薄膜中立体鼠笼结构的含量. 而对于含 Si—OH 的 SiCOH 薄膜, 不能简单通过降低薄膜密度来降低 k 值.

区 ($\sim 0.01\text{Hz}$), 因此在 10^3 — 10^7 Hz 频率范围内的薄膜的介电色散关系减弱.

薄膜的介电损耗 $\tan\delta$ 在 10^3 — 10^6 Hz 的频率范围内呈现一种弱增加的趋势, 如图7所示, 在 1MHz 频率点, $\tan\delta$ 在 0.06—0.08 之间, 基本保持一个较低的稳定值. 但是随着频率增大到 10^6 Hz 以上, 损耗急剧增大, 尤其是 Si—OH 含量较少的薄膜.

SiCOH 薄膜的 J - E 曲线如图8所示, 随着 Si—OH 含量的增大, 漏电流呈现减小的趋势. 这与水气吸附量较高情况下漏电流较大的实验事实相反^[11], 进一步证实了本实验中 Si—OH 不是来源于水气吸附. SiCOH 薄膜主要由 Si—O—Si 网络、封端基团和空气隙组成, 从定性的角度可以看作一个连续渗流体系, 如图9所示. 对于连续渗流体系, 电导率 Σ 与体系的网络连通概率 p 有关, 如下式所示^[21]:

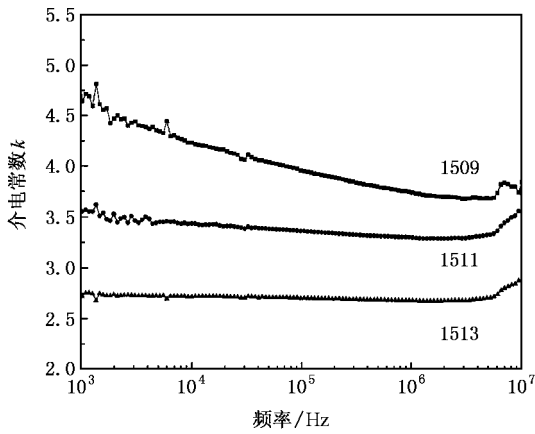


图 6 SiCOH 薄膜的低频介电色散关系

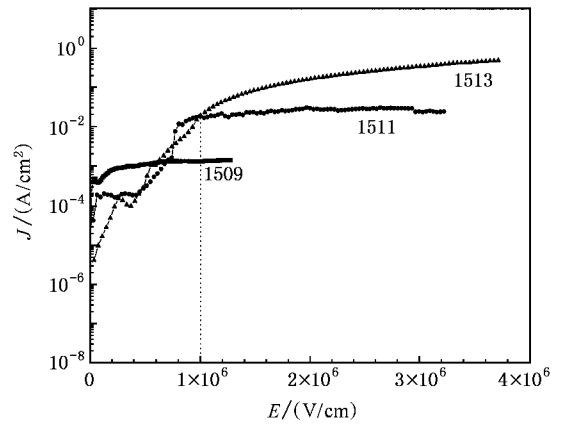


图 8 SiCOH 薄膜的 J-E 曲线

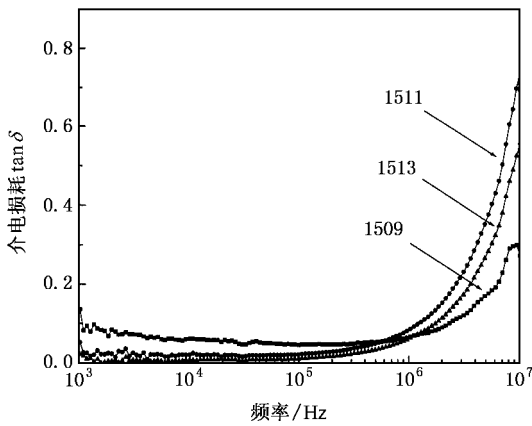


图 7 SiCOH 薄膜的低频介电损耗关系

$$\Sigma \sim (p - p_c) \quad (2)$$

其中 p_c 为临界占据概率. 在 SiCOH 薄膜连续渗流体系中, 由于 Si—OH 基团为封端键, 薄膜中高密度 Si—OH 基团的存在导致网络连通概率下降, 从而导致电导率下降, 漏电流减小. 在低密度 Si—OH 基团情形, 由于更多的 Si—OH 基团通过反应(1)转变为 Si—O—Si 网络, 网络的连通概率 p 增大, 结果薄膜的漏电流增大.

3.3. SiCOH 薄膜中 Si—OH 结构的控制

由于 Si—OH 基团的存在对薄膜的性能带来了影响, 如何控制 Si—OH 基团的形成, 从而将其影响降至最低, 成为 SiCOH 低 k 薄膜研究的一个重要内容.

在基片不加热的条件下, 薄膜的沉积决定于放电等离子体空间基团的活性及其分布状态. 由于在不同 I_2 条件下沉积的 SiCOH 薄膜中, Si—OH 键的

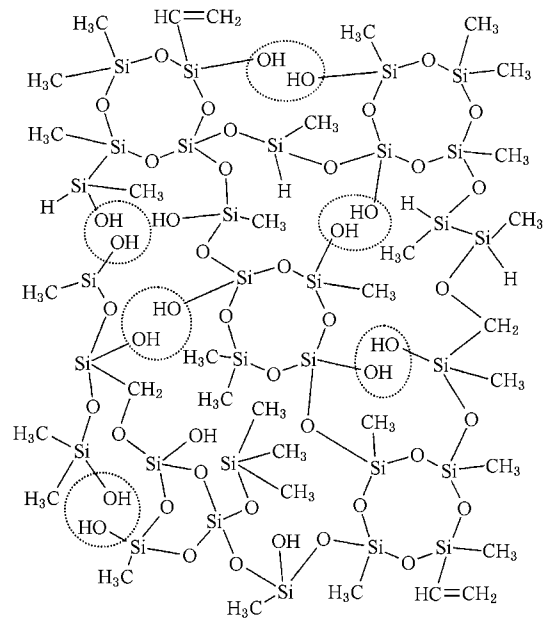


图 9 SiCOH 薄膜结构示意图

含量随 I_2 的增大而降低, 因此, 实验进一步采用等

表 3 D5/Ar 放电等离子体中激发基团的特征谱线

| 基团 | 特征谱线波长/nm | 文献 |
|-----------------|--|--------|
| O | 336.62 | [23] |
| Si ₂ | 362.12 | [22] |
| C | 392.03 | [23] |
| SiO | 426.23 | [25] |
| H β | 486.50 | [24] |
| C ₂ | 516.47 | [22] |
| H ₂ | 603.60 | [26] |
| H α | 656.59 | [24] |
| Si | 697.02 | [23] |
| O | 795.54 | [23] |
| Ar | 419.88, 738.90, 751.08, 764.09, 773.12 | [23] |

离子体发射光谱研究了不同 I_2 时的放电等离子体状态.图 10 为在 $I_2 = 90, 110$ 和 130A 条件下沉积薄膜时在线测量的 D5/Ar ECR 放电等离子体发射光谱,放电等离子体中活性基团的特征谱线如表 3 所示.

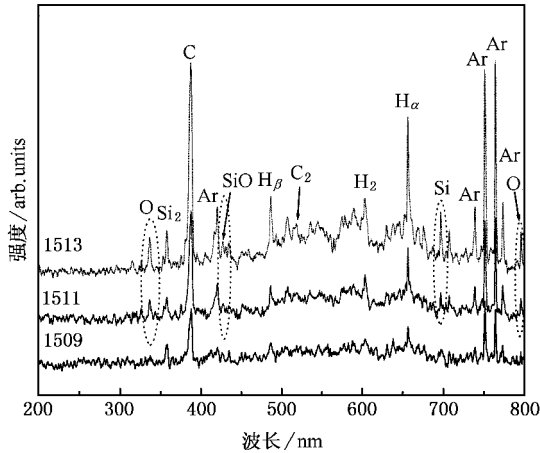


图 10 SiCOH 薄膜沉积时的 D5/Ar ECR 放电等离子体发射光谱图

在 $I_2 = 90\text{A}$ 的发射光谱中,主要的谱线为 C, H_α 的谱线,主要来源于 D5 上侧链— CH_3 基团的分解.随着 I_2 增大, O, Si 的谱线出现并逐渐增强,这些谱线来源于 D5 Si—O 环的分解和游离硅烷醇的分解.由于 C—H 键的键能为 $414.0\text{kJ/mol}^{[27]}$, Si—C 键的键能为 $296.0\text{kJ/mol}^{[27]}$, Si—O 键的键能为 $422.5\text{kJ/mol}^{[27]}$, O—H 键的键能为 $463.0\text{kJ/mol}^{[28]}$, 因此,在 ECR 放电等离子体中, — CH_3 比较容易从 D5 环上断

裂,并生成 C, H 活性基团,而 Si—O 环和游离硅烷醇的分解更困难,需要更高的能量.在 $I = 90\text{A}$ 时,发射光谱中主要以 C, H_α 谱线为主,表明此时电子能量较低,不足以使 Si—O 环和游离硅烷醇的分解,从而较多 Si—OH 结构在薄膜中保存.随着微波能量耦合增强,电子能量提高, Si—O 键、O—H 键断裂的概率增大,发射光谱中 Si, O 谱线出现并逐渐增强,同时薄膜中 Si—OH 结构的含量降低.因此,提高微波能量耦合效率,从而提高电子能量,使更多的 Si—OH 键断裂,通过反应(1)转变为 Si—O—Si 网络,成为降低薄膜中 Si—OH 含量、降低薄膜介电常数 k 的可能途径.

4. 结 论

在 D5 电子回旋共振等离子体沉积的 SiCOH 薄膜中,存在一定量的 Si—OH 基团,对薄膜介电和电学性能产生了影响.薄膜中 Si—OH 基团含量的增加会导致介电常数 k 增大、漏电流降低和介电色散增强. k 值的增大是由于 Si—O 立体鼠笼结构所致的介电常数降低被 Si—OH 基团的强极性所补偿的缘故,漏电流的降低是由于 Si—OH 作为封端基团降低网络结构的连通概率、从而导致电导率下降的缘故.为了降低 Si—OH 基团对薄膜性能的影响,调整能量的耦合,控制电子能量,提高源的离化率,使极性较强的 Si—OH 基团更多地通过缩合反应形成 Si—O—Si 网络,可以有效地降低介电常数,获得 $k = 2.88$ 的低介电常数 SiCOH 薄膜.

[1] Semiconductor Industry Association 2003 *International technology roadmap for semiconductors* (2003 edition) International SEMATECH, Austin, TX

[2] Wolfgang M A 2002 *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **6** 371

[3] Maex K, Baklanov M R and Shamiryani D *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 8793

[4] Shamiryani D, Abell T, Iacopi F, Maex K 2004 *Materialstoday* **7** 34

[5] Miller R D 1999 *Science* **286** 421

[6] Grill A, Patel V 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 803

[7] Grill A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1785

[8] Lubguban J, Rajagopalan T, Mehta N *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 1033

[9] Yang C S, Yu Y H, Lee K M *et al* 2003 *Thin Solid Films* **435** 165

[10] Zenasni A, Raynaud P, Sahli S *et al* 2003 *Surf Coat. Technol.* **174/175** 162

[11] Burkey D D, Gleason K K 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 5143

[12] Grill A, Patel V 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 3314

[13] Biswas N, Lubguban J A, Gangopadhyay S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4254

[14] Widodo J, Lu W, Mhaisalkar S G *et al* 2004 *Thin Solid Films* **462/463** 213

[15] Chapelon L L, Arnal V, Broekaert M *et al* 2004 *Microelectron. Eng.* **76** 1

[16] Wang M R, Rusli, Yu M B *et al* 2004 *Thin Solid Films* **462/463** 219

[17] Ye C, Du W, Ning Z Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1802 (in Chinese) [叶超, 杜伟, 宁兆元等 2003 物理学报 **52** 1802]

[18] Luo Y J, Gui H X 2002 *Organosilicon Resin and Its Application*

- (Beijing : Chemistry Industry Press) p239 (in Chinese)[罗运军、桂红星 2002 有机硅树脂及其应用(北京 : 化学工业出版社) 第 239 页]
- [19] Grill A , Neumayer D A 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6697
- [20] Gonon P , Sylvestre A , Meynen H *et al* 2003 *J. Electrochem. Soc.* **150** F47
- [21] Stenull O , Janssen H K 2001 *Phys. Rev. E* **64** 056105
- [22] Thomas L , Maillé L , Badie J M *et al* 2001 *Surf. Coat. Technol.* **142-144** 314
- [23] *Wavelength Table of Spectrum Lines* (Beijing : Chinese Industry Press , 1971)(in Chinese) [光谱线波长表(北京 : 中国工业出版社 , 1971)]
- [24] Zambrano G , Riascos H , Prieto P *et al* 2003 *Surf. Coat. Technol.* **172** 144
- [25] Kholodkov A V , Golant K M , Nikolin I V 2003 *Microelectron. Eng.* **69** 365
- [26] Cicala G , Bruno P , Losacco A M *et al* 2004 *Surf. Coat. Technol.* **180-181** 222
- [27] Zhou N L 2000 *An introduction to organic silicon polymer* (Beijing : Science Press) p43 (in Chinese)[周宁琳 2000 有机硅聚合物异论(北京 : 科学出版社) 第 43 页]
- [28] Mitchell B S 2004 *An introduction to materials engineering and science : for chemical and materials engineers* (John Wiley & Sons , Inc) p869

Influence of Si—OH groups on properties and avoidance for SiCOH films prepared by decamethylcyclopentasiloxane electron cyclotron resonance plasma^{*}

Ye Chao[†] Ning Zhao-Yuan Xin Yu Wang Ting-Ting Yu Xiao-Zhu

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

(Received 17 May 2005 ; revised manuscript received 13 September 2005)

Abstract

This paper investigates the effect of Si—OH groups on dielectric property and leakage current of the SiCOH low dielectric constant films deposited by decamethylcyclopentasiloxane (D5) electron cyclotron resonance plasma. The results show that the increasing of Si—OH content in the films can lead to the increasing of dielectric constant k , decreasing of leakage current and rise in dielectric dispersion. The increasing of k value is the result of compensation of the decreasing of k value originated from cage by the strong polarization of Si—OH groups. The decreasing of leakage current at high Si—OH content is due to the low connecting probability p of networks because the networks break at the terminal Si—OH groups. In the case of high ionization degree of D5 plasma , more Si—OH groups break and form Si—O—Si linkages by chemical condensation occurring between proximal Si—OH groups. As a result , the k value of SiCOH films can be further reduced.

Keywords : SiCOH films , Si—OH bonding , dielectric property , electron cyclotron resonance plasma

PACC : 7830 , 7700 , 8115

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10575074) and the Foundation of Key Laboratory of Thin Films , Jiangsu Province , China.

[†] E-mail : cye@suda.edu.cn