

# 用 SCLC 法研究低 $k$ 多孔 $\text{SiO}_2:\text{F}$ 薄膜的隙态密度\*

缙 洁 何志巍 潘国辉 王印月†

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

(2005 年 11 月 28 日收到, 2005 年 12 月 9 日收到修改稿)

用溶胶-凝胶法制备了低  $k$  多孔  $\text{SiO}_2:\text{F}$  薄膜, 用空间电荷限制电流法 (SCLC) 研究了多孔  $\text{SiO}_2:\text{F}$  薄膜中的隙态密度以及掺 F 量对隙态密度的影响, 得到了平衡费米能级附近的隙态密度约为  $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ , 以及带隙中隙态随能量的分布, 并对造成隙态的主要原因也进行了讨论.

关键词: 隙态密度, SCLC, 多孔  $\text{SiO}_2:\text{F}$ , 低  $k$

PACC: 7120F, 7220J, 6160, 4278H

## 1. 引 言

为了适应 ULSI 高速、高集成度发展, 人们积极地寻找传统介质材料  $\text{SiO}_2$  的替代品<sup>[1-4]</sup>. 多孔  $\text{SiO}_2:\text{F}$  薄膜, 兼具多孔<sup>[5]</sup>及掺氟<sup>[6]</sup>的优点, 已获得了较低的介电常数, 它有望成为传统  $\text{SiO}_2$  的替代品. 作为传统  $\text{SiO}_2$  的替代品, 膜中孔洞及氟的掺入对于电介质内部电荷态的影响将成为一个必须考虑的问题. 薄膜中的介孔及结构的缺陷对电子的俘获会造成薄膜材料的电学缺陷, 直接影响到该材料在集成电路工业中的应用. Wang 等人<sup>[7]</sup>曾报道  $\text{SiO}_2$  中掺入少量的 F 会减少界面陷阱, 而掺入高剂量的 F 会使得氧化层的性质恶化. 近来, Kruger 等人<sup>[8]</sup>研究了 F 含量对薄膜性质的影响, 认为 F 在饱和了缺陷态以后, 多余的 F 原子在退火过程中打断了稳定的 Si—O 键而产生了新的缺陷. Guessasma 等人<sup>[9]</sup>认为材料中相对高的隙态密度对于技术的发展是不利的, 目前关于这方面的研究报道很少. 空间电荷限制电流法<sup>[10, 11]</sup> (SCLC) 是一种检测高阻样品中薄膜内部隙态密度的一种简易方法. Ligatchev 等人<sup>[12]</sup>证明 SCLC 法具有相当的可靠性. 本文当中, 我们运用空间电荷限制电流法 (SCLC) 对溶胶凝胶法制备的  $\text{SiO}_2:\text{F}$  薄膜样品内部的电荷态密度进行了测量和分析, 得出了多孔  $\text{SiO}_2:\text{F}$  薄膜材料的隙态密度, 并对其电学缺陷的来源进行了分析研究.

## 2. 实 验

### 2.1. 样品制备及测量

用溶胶凝胶法 (sol-gel) 制备样品. 多孔  $\text{SiO}_2:\text{F}$  是在常规制备多孔  $\text{SiO}_2$  薄膜方法中将 HCl 催化剂替换为 HF 催化剂制得的. 硅酸乙酯 (TEOS): 乙醇 (EtOH):  $\text{H}_2\text{O}$ : HF 以摩尔比 1: 8.1: 6.8: (0.6: 0.9: 1.2) 的比例混合, 每 2.7 mL 混合液中加入 0.01 g 聚氧乙烯十二醚 (PPE)<sup>[13]</sup> 配成溶胶. 改变 HF 的比例 (0.6 mol: 0.9 mol: 1.2 mol) 可以制得掺 F 浓度不同的溶胶.

用匀胶机把配制成的溶胶旋涂于已清洗的  $n^+$ -Si (111) 衬底 (电阻率为  $0.01\text{--}0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ ) 上和石英衬底上, 成膜. 把样品静置于空气中 6 h 左右之后, 放入比例为 6% 的三甲基氯硅烷的正己烷混合溶液中, 在  $60^\circ\text{C}$  的恒温下改性 2 h<sup>[14, 15]</sup>. 最后在空气中  $450^\circ\text{C}$  下退火 2 h. 为分析对比, 我们制备了掺 F 量不同的多孔  $\text{SiO}_2:\text{F}$  薄膜.

测试样品做成金属-绝缘体-半导体 (MOS) 结构: 利用掩模板, 在硅衬底上的样品上蒸镀直径为 1 mm 的 Al 电极, 石英衬底样品上蒸镀距离为 1 mm 的条状 Al 电极. 为形成欧姆接触, 所有蒸镀电极的样品均进行  $\text{N}_2$  保护下  $200^\circ\text{C}$  退火 0.5 h, 使 Al 电极能够更好的黏附于薄膜表面, 以形成欧姆接触.

\* 国家自然科学基金 (批准号 50272027) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wanggy@lzu.edu.cn.

用高分辨率扫描电子显微镜(HR-SEM)(LEO 1530VP-2070)观察薄膜的表面形貌及断面,获得了薄膜的孔径分布及厚度.用紫外可见吸收光谱(UV-Vis)(NE500)测试石英衬底上的样品,得到了样品的光学带隙.用 ZC36 型超高电阻测试仪对 MOS 结构样品测试电流-电压( $\lg I-\lg V$ )特性,对石英衬底上的样品做一定电压下的电流-温度特性测量.

## 2.2. SCLC 法测量样品隙态的原理

多孔  $\text{SiO}_2:\text{F}$  材料属于低  $k$  高阻材料,显弱  $n$  型,当制成 MOS 结构样品时,低阻硅衬底可以作为一个电极,进行  $I-V$  测量时,存在空间电荷限制电流.对真实的样品,由于可能存在缺陷,所以电流电压关系可以表示为  $I-V^m$ ,  $m$  可为 1(正常的欧姆关系)(典型空间电荷限制电流)和  $>2$ (缺陷引起的空间电荷限制电流).由于外加偏压会使高阻样品的能带发生弯曲,相当于费米能级相对于带边发生了移动.分析正向偏压下的  $I-V$  特性的非线性部分可以得到电荷态密度分布<sup>[11]</sup>,从  $I-V$  特性曲线上线性  $I-V$  关系与非线性  $I-V$  关系的交点处,开始,把电压划分成若干等份,每份作为步长,外加偏压的每一步都会使费米能级发生移动,根据 Den-Boer 的计算方法<sup>[10]</sup>,费米能级的移动量及其隙态密度服从以下两个公式.

第  $n$  步费米能级的移动量:

$$(\Delta E_F)_n \approx kT \cdot \ln((I_n/V_n)/(I_{n-1}/V_{n-1})); \quad (1)$$

隙态密度分布:

$$N_n(E) = \chi \cdot \epsilon_s \epsilon_0 \cdot \Delta V (qL^2 \cdot (\Delta E_F)_n), \quad (2)$$

其中  $q$  是元电荷电量(C), $L$  是薄膜厚度(nm), $\chi$  是表征样品均匀性的一个无量纲参数(对于多孔材料,取  $\chi = 1.5$ ), $\Delta V$  是插值时电压的步长(V), $\epsilon_s \epsilon_0$  是  $\text{SiO}_2:\text{F}$  薄膜的介电常数.

用 Matlab 软件进行基于 SCLC 模型的编程,对 MOS 结构  $I-V$  特性数据进行分析处理.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 薄膜的相关参数

对  $n^+$ -Si 衬底上的多孔  $\text{SiO}_2:\text{F}$  薄膜进行扫描电镜拍照.图 1(a)为多孔  $\text{SiO}_2:\text{F}$  薄膜的 SEM 的表面照片,图 1(b)为多孔  $\text{SiO}_2:\text{F}$  的断面照片.由图看

出,多孔  $\text{SiO}_2:\text{F}$  薄膜分布着比较均匀的大小约为 20nm 左右的孔洞.薄膜厚度比较均匀,约为 200nm.再根据所测得  $C-V$  数据,用  $\epsilon = \frac{Cd}{\epsilon_0 S}$  计算得出样品的介电常数最小值可达 1.524,比传统非晶  $\text{SiO}_2$  的介电常数( $\sim 3.9$ )小很多,属于超低介电常数材料,这些内容在我们的相关文章中报道<sup>[13,14]</sup>.

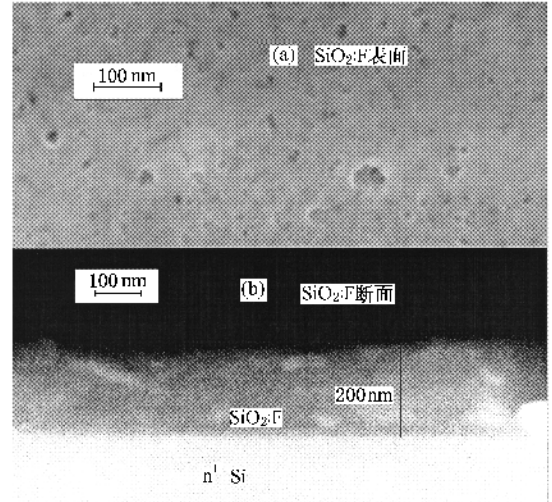


图 1 典型  $\text{SiO}_2:\text{F}$  薄膜样品的 SEM 照片 (a)表面 SEM (b)断面 SEM

对于石英衬底上的  $\text{SiO}_2:\text{F}$  薄膜做 UV-Vis 吸收谱测量,发现在 211nm 附近,吸收谱上出现了明显的吸收峰.因为多孔  $\text{SiO}_2:\text{F}$  材料属于非晶材料,所以根据公式  $(ah\nu)^2 \propto (h\nu - E_{\text{opt}})$  和  $A \propto \alpha$  (其中,  $\alpha$  是吸收系数,  $A$  是吸光度,  $h\nu$  是入射光子的能量),可以得到其光学带隙  $E_{\text{opt}}$  为 4.84eV,这与 Park 等人<sup>[16]</sup>对  $\text{SiN}_x:\text{F}$  薄膜测量的结果(5.3eV)相似,与传统的非晶  $\text{SiO}_2$  的光学带隙( $\sim 8.9\text{eV}$ )相比,明显减小.我们进行了薄膜电导率随温度( $\sigma-T$ )的变化关系测量,根据无规位相模型<sup>[17]</sup>,  $\sigma = \sigma_0 \exp[-(E_C - E_F)/kT]$ ,得到  $E_C - E_F \approx 0.461\text{eV}$ .

### 3.2. 多孔 $\text{SiO}_2:\text{F}$ 薄膜的隙态密度

图 2 是室温 MOS 结构样品时的  $\lg I-\lg V$  关系.从图中可以看出,弱场时(小偏压)的欧姆特性和稍大偏压以后的  $I-V^m$  ( $m \geq 2$ )的 SCLC 特性,从图中可以看出,掺少量 F 的样品在弱场时的漏电流最小,而当掺 F 量增大时,漏电流变大.由  $\lg I-\lg V$  关系可以算出平衡费米能级附近的隙态密度约为  $10^{16} \text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$  量级.图 3 是掺不同量 F 时的隙态密度分布图.由

图看出 掺 F 样品的隙态分布波动不大 ,只是在向  $E_C$  方向有增大的趋势 ,这与非晶  $SiO_2$  的分布趋势<sup>[12]</sup>相似 ,掺少量 F 时 ,费米能级附近隙态密度较小 ,随掺 F 量的增大隙态密度也变大 ,看来少量 HF 的掺入可以减小  $SiO_2 : F$  中的隙态密度 .

由前述的掺 F 样品的表面 SEM 图像看出 ,掺适量 F 后 ,多孔  $SiO_2 : F$  薄膜的孔洞分布大小均匀 ,约为 20nm . 结合多孔  $SiO_2 : F$  薄膜的表面结构和隙态分布 ,加上掺 F 样品的隙态随掺 F 量的增大而增大 ,我们认为薄膜中的隙态主要是由孔洞造成的 .

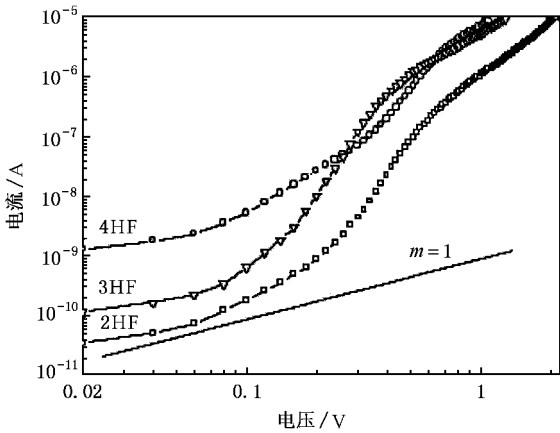


图 2 不同掺 F 量样品的  $I-V$  关系图 (HF 0.6mol ,0.9mol ,1.2mol )

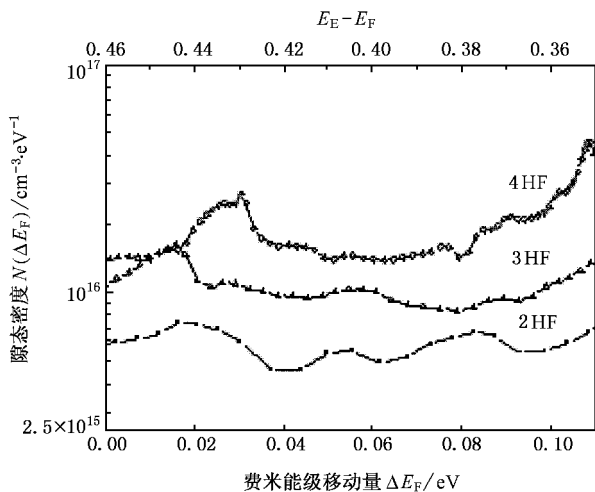


图 3 不同掺 F 量样品的隙态密度分布图 (HF 0.6mol ,0.9mol ,1.2mol )

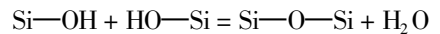
我们知道 F 对  $SiO_2$  有刻蚀作用 ,根据 Kang 等人<sup>[18]</sup>的计算结果 ,在有水参与的情况下 ,F 原子对  $SiO_2$  的刻蚀是比较容易的 . 溶胶中既存在 HF ,也存在  $H_2O$  ,这对刻蚀是有利的 .

由于 HF 均匀的分散在溶胶中 ,待形成凝胶网

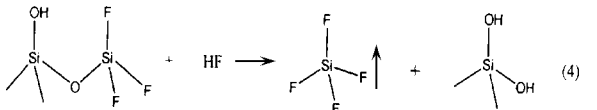
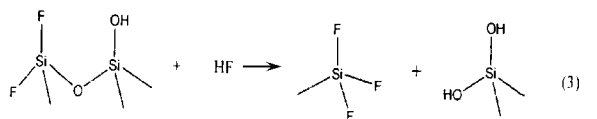
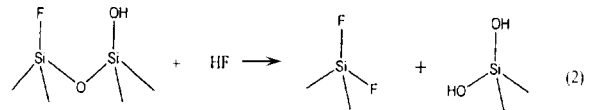
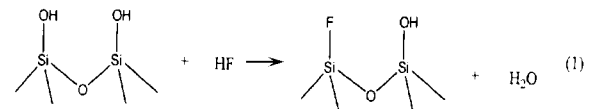
络后 ,HF 对凝胶网络进行刻蚀 . 刻蚀后 ,薄膜内部出现了孔洞 ,孔洞表面布满了 OH 基 ,由于孔洞表面具有大的表面积 ,这使得具备孔洞的  $Si-O$  网络中具有更多的 OH . 在改性过程中 ,部分的 OH 被  $O-Si(CH_3)_3$  替换 . 在  $450^\circ C$  退火过程中 ,剩余 OH 被加热分解 ,使得表面产生了悬挂键 .

反应过程如下 :

缩水形成网络的过程

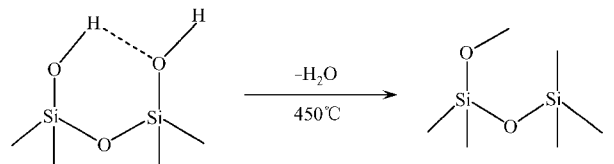


孔洞形成的原因——HF 对  $Si-O$  网络刻蚀的过程 :



刻蚀过程进行的是否充分 ,这决定于 HF 的含量 ,少量的 HF ,可以使表面产生较多的  $Si-F$  ,减少  $Si-OH$  如 (1) ,较大的 HF ,可以使表面布满  $Si-OH$  ,如 (2—4) .

悬挂键形成的原因——表面的缔合 OH 在退火过程中以  $H_2O$  的形式脱去 :



由于 O 及 Si 都属于  $sp^3$  杂化 ,所以 O 上的悬挂键不能与 Si 上的悬挂键结合 . 即使结合 ,也以很松散的变形的方式存在 ,在运输过程中容易俘获电子 . 这就是存在孔洞表面的悬挂键 .

用 HF 作催化剂形成的  $SiO_2 : F$  薄膜 ,由于 F 的掺入 ,F 原子的强极化性及孔洞的均匀形成有效地降低了介电常数 ,这是我们所追求的 . 但是我们知

道在产生孔洞的同时,由于 F 的刻蚀作用会使  $\text{SiO}_2$  凝胶网络表面出现悬挂键。我们得出结果,当掺入大约适量(0.6mol)的 F 时,不仅能形成大小相近分布均匀的孔洞,还可以使悬挂键减小到较低限度, $E_F$  附近处的隙态密度较小,约为  $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ 。较小的掺 F 量会使薄膜性质改善与 Tsetseris 等人<sup>[19]</sup>通过密度泛函理论计算得到的结论相符。

### 3.3. 试验中 MOS 结构的能带图

根据我们测得的结果  $E_C - E_F \approx 0.461 \text{ eV}$ , 多孔  $\text{SiO}_2:\text{F}$  的光学带隙为  $4.84 \text{ eV}$ 。Al 的功函数  $W_{\text{Al}} = 4.18 \text{ eV}$ , Si 的电子亲和能  $\chi_{\text{Si}} = 4.05 \text{ eV}$ ,  $n^+$ -Si 衬底中导带底与费米能级的能量差  $(E_C - E_F)_{\text{Si}} = 0.04 \text{ eV}$  和 Chang 等人<sup>[20]</sup>测得的  $\text{SiO}_2:\text{F}$  材料中  $E_C - E_{\text{F(Al)}}$  在  $2.65 \text{ eV}$  附近,可得多孔  $\text{SiO}_2:\text{F}$  样品 MOS 结构的能带示意结构为图 4 所示。

## 4. 结 论

用 HF 做催化剂所制得的  $\text{SiO}_2:\text{F}$  薄膜,由于强

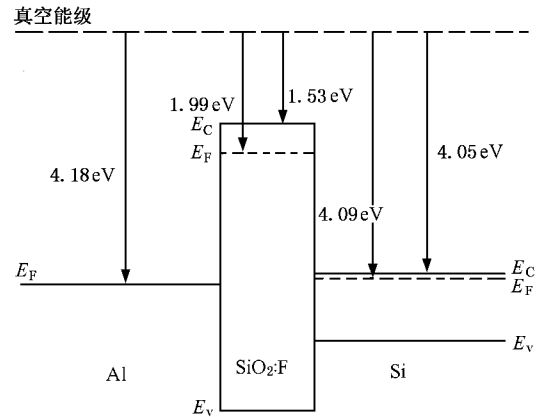


图 4  $\text{SiO}_2:\text{F}$  样品 MOS 结构的能带示意图

极性原子 F 的加入使薄膜内产生了分布均匀、大小均一的孔洞,有效地降低了介电常数,由于凝胶网络空洞处的悬挂键会在薄膜中造成隙态,悬挂键的多少与溶胶中 HF 的浓度有关系,当掺适量 F 时(如 0.6mol 的 HF)可以使悬挂键减少到较低值,费米能级附近处的隙态密度较小,约为  $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ , 薄膜的  $k$  值为 1.524,获得了电学性质优异的超低介电常数  $\text{SiO}_2:\text{F}$  薄膜。

- [1] Suguro K, Shibata H 1994 *Proceedings of Advanced Metallization for ULSI Applications* (Materials Research Society), **10** 23
- [2] Murarka S P 1996 *Soli. Stat. Tech.* **83** 269
- [3] Usami T, Shimokawa K, Yoshimam M 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 408
- [4] Miller R D 1999 *Science* **286** 421
- [5] Baskaran S, Jun L 2000 *Adv. Mater.* **12** 291
- [6] Lee S, Park J W 1996 *J. Appl. Phys.* **80**(90) 5260
- [7] Wang X W, Ma T P 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2634
- [8] Kruger D, Dabrowski J, Gaworzewski P 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 3578
- [9] Guessasma S, Chahdi M 2004 *Mate. Sci. in Semi. Proc.* **7** 411
- [10] Den-Boer W 1981 *J. Phys. (Paris)* **42**(C4) 451
- [11] Wang Y Y, Zhang Y F 1987 *J. Inor. Matt.* **2** 252 (in Chinese)  
[王印月、张亚非 1987 无机材料学报 **2** 252]
- [12] Ligatchev V, Wong T K S *et al* 2004 *Elec. and Soli.-Stat. Lett.*

7 F89

- [13] He Z W, Zhen C M, Gou J *et al* 2004 *Rare. Meta.* **28** 462 (in Chinese) [何志巍、甄聪棉、缙洁等 2004 稀有金属 **28** 462]
- [14] He Z W, Zhen C M, Lan W *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3130 (in Chinese) [何志巍、甄聪棉、兰伟等 2003 物理学报 **52** 3130]
- [15] Plueddemann E P 1991 *Silane Coupling Agents.* (New York: Plenum)
- [16] Park Young-Bae, Rhee Shi-Woo 2004 *J. Non-Crys. Soli.* **343** 33
- [17] Brodsky M H. 1979 *Amorphous Semiconductors* (Springer: Verlag) p135
- [18] Kang J K, Musgrave C B 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 275
- [19] Testeris L, Zhou X J, Fleetwood D M *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4950
- [20] Chang Wai-Jyh, Hong Mau-Phon, WangYeong-Her 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5171

# Density of defect states in low- $k$ porous $\text{SiO}_2$ :F film researched by SCLC method<sup>\*</sup>

Gou Jie He Zhi-Wei Pan Guo-Hui Wang Yin-Yue<sup>†</sup>

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

(Received 28 November 2005; revised manuscript received 9 December 2005)

## Abstract

The porous fluorine doped silica ( $\text{SiO}_2$ :F) films were prepared by sol-gel method. The densities of the states (DOS) of the  $\text{SiO}_2$ :F films and the effect of the dose of the F dopant were studied by space charge limited current (SCLC) techniques. Distribution of defect states  $N(E)$  in the vicinity of Fermi level in  $\text{SiO}_2$ :F films was determined to be about  $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ . The dangling bounds on the surface of the porous film were the primary cause of the DOS.

**Keywords** : density of states, SCLC, porous  $\text{SiO}_2$ :F, low  $k$

**PACC** : 7120F, 7220J, 6160, 4278H

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

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wangyy@lzu.edu.cn