

# O<sub>2</sub> 掺杂对 SiCOH 低 *k* 薄膜结构与电学性能的影响<sup>\*</sup>

卫永霞<sup>1)†</sup> 钱晓梅<sup>1)</sup> 俞笑竹<sup>1)</sup> 叶超<sup>1)</sup> 宁兆元<sup>1)</sup> 梁荣庆<sup>2)</sup>

1) 苏州大学物理科学与技术学院,江苏省薄膜材料实验室,苏州 215006)

2) 复旦大学现代物理研究所,上海 200433)

(2006 年 6 月 19 日收到,2006 年 7 月 9 日收到修改稿)

以十甲基环五硅氧烷(D5)和氧气(O<sub>2</sub>)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* = 2.62 的 SiCOH 薄膜.研究了 O<sub>2</sub> 掺杂对薄膜结构与电学性能的影响.结果表明,采用 O<sub>2</sub> 掺杂可以在保持较低介电常数的前提下极大地降低薄膜的漏电流,提高薄膜的绝缘性能,这与薄膜中 Si-O 立体鼠笼、Si-OH 结构含量的提高有关.

关键词: SiCOH 薄膜, O<sub>2</sub> 掺杂, 介电性能, 键结构

PACC: 8115H, 7830L, 7755

## 1. 引 言

微电子器件的应用已经渗透到人类生活的各个分支,并在工业界以空前的速度向前发展.随着超大规模集成电路的特征线宽不断减小,器件密度和连线密度不断增加,随之而来的问题是金属互连线的电阻和线间寄生电容的增大,从而限制了器件性能的提高.因此,为了降低信号传输延迟、信号串扰、功率耗散和噪音,集成电路工艺中必须要采用低介电常数介质(低 *k* 材料)来代替传统的 SiO<sub>2</sub> 介质(其介电常数在 3.9—4.6 之间),采用低电阻率金属来代替铝布线<sup>[1,2]</sup>.低 *k* 材料的介电常数可以通过降低构成材料分子的极化率,或者在材料中引入 *k* ~ 1 的空气隙形成多孔介质以降低极化分子的密度来实现<sup>[3-6]</sup>.

多孔 SiCOH 低 *k* 材料是目前受到密切关注的第二代低 *k* 材料,它是通过在薄膜中形成纳米尺寸的孔隙以降低薄膜密度来获得低介电常数.为了在沉积的 SiCOH 薄膜中形成孔隙,目前主要采用下列途径: 1) 采用链结构的有机硅作为主源,通过 O<sub>2</sub> 掺杂以提高薄膜的交联度,形成孔隙<sup>[7-11]</sup>; 2) 采用环结构的有机硅,通过在薄膜中保留源的环结构并使之部分交联形成孔隙<sup>[12-14]</sup>; 3) 采用热稳定性较差的碳

氢分子作为添加剂,使之吸附在沉积的薄膜中,然后通过后续热处理工艺去除碳氢分子而留下孔隙<sup>[6,15]</sup>.但是,能否在环结构有机硅沉积薄膜时通过 O<sub>2</sub> 掺杂来进一步提高薄膜的孔隙率,以及 O<sub>2</sub> 掺杂对环结构有机硅沉积的 SiCOH 薄膜性能的影响,目前还是不清楚的.

我们小组采用环结构的十甲基环五硅氧烷作为源气体获得了 *k* = 2.85 的多孔 SiCOH 薄膜<sup>[16]</sup>,并利用碳氢分子添加剂的方法进一步降低了薄膜的介电常数<sup>[17]</sup>.在此基础上,本文采用氧掺杂的方法,探索了在十甲基环五硅氧烷中氧的添加对薄膜性能与结构的影响.结果表明,采用氧掺杂可以在保持较低介电常数的前提下极大地降低薄膜的漏电流,提高薄膜的绝缘性能.通过薄膜键结构的 FTIR 测量,分析了薄膜性能变化的可能原因.

## 2. 实验方法

实验采用电磁线圈型微波电子回旋共振等离子体(ECR)化学气相沉积(CVD)法制备 SiCOH 薄膜,实验装置已在我们的研究工作中详细介绍<sup>[16-18]</sup>.实验采用 D5 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>, > 98%) 和 O<sub>2</sub>(99.99%) 作为源气体,用 Ar 作 D5 的载气.由于 D5 是一种沸点为 210℃ 的低黏度硅油,为保持其一定的蒸发

<sup>\*</sup> 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.

<sup>†</sup> E-mail: weiyongxia2004@sohu.com

量,实验采用恒温水浴法加热 D5 源,水浴锅的温度保持在 94℃,为了防止 D5 在进气管道中冷凝,管道同时采用加热带加热,温度也保持在 94℃.用质量流量计调节进气流量,通过固定 D5 与 Ar 的流量,改变 O<sub>2</sub> 的进气流量来沉积薄膜,O<sub>2</sub> 流量分别为 0, 3.0 4.0 5.0 6.0 8.0 9.0 cm<sup>3</sup>/min.使用 MPG-2010C 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  $2.3 \times 10^{-3}$  Pa,沉积气压为 0.2 Pa,沉积时间为 30 min.基片为 n 型(100)取向的硅单晶片(电阻率 5—8 Ω·cm)和 NaCl 新鲜解理面,分别用于沉积供电学测量和键结构测量的薄膜.

在薄膜的表征方面,使用 ET350 台阶仪测量了薄膜厚度,膜厚在 200—500 nm 之间.用 HP4294A 阻抗分析仪测量了 Al/SiCOH/Si/Al MIS 结构在 1MHz 频率下的 *C-V* 曲线,根据 *C-V* 曲线上的积累层电容计算了薄膜在 1 MHz 频率下的介电常数,测试样品的电极采用掩膜法真空蒸发沉积方法制备,上点电极直径为 1.1 mm.用 Keithley6517A 小电流测试仪测量了 SiCOH 薄膜直流电流-电压(*I-V*)特性,获得了薄膜的漏电流和耐压性能.用 JASCO 600Plus 傅里叶变换红外光谱仪(FIR)测量了 SiCOH 薄膜在 600—4000 cm<sup>-1</sup> 波数范围内的红外吸收谱,获得了薄膜中的键结构情况.使用光强标定的等离子体发射光谱法(AOES)在线测量放电等离子体发射光谱,获得了不同沉积条件下放电等离子体的活性基团分布状态.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. O<sub>2</sub> 掺杂 SiCOH 薄膜的介电常数

图 1 为 SiCOH 薄膜的介电常数 *k* 随着 O<sub>2</sub> 流量的变化关系,与 Milella 等<sup>[8]</sup>获得的 *k* 随 O<sub>2</sub> 流量的增大而单调上升规律所不同的是,这种变化关系随着 O<sub>2</sub> 流量从 3.0 cm<sup>3</sup>/min 增大到 9.0 cm<sup>3</sup>/min,介电常数先达到最小,然后逐渐增大达到极大的饱和值.介电常数 *k* 分布在 2.62 到 3.71 之间,最小值低于 Cheng 等采用 O<sub>2</sub>/3MS 制备的 SiCOH 薄膜的介电常数 *k* 值<sup>[7]</sup>,最大值低于 SiO<sub>2</sub> 薄膜的介电常数(约 4.1),这表明以纯 D5 制备的 *k* = 2.85 的 SiOCH 薄膜为基础,通过 O<sub>2</sub> 掺杂可以获得介电常数较低的 SiCOH 薄膜.

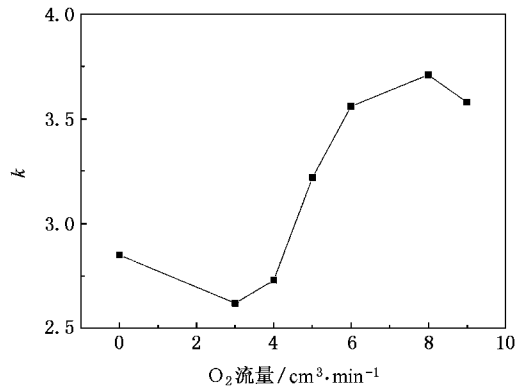


图 1 SiCOH 薄膜的介电常数 *k* 随着 O<sub>2</sub> 流量的变化关系

#### 3.2. O<sub>2</sub> 掺杂 SiCOH 薄膜的漏电流

图 2 为 O<sub>2</sub> 流量在 3.0—9.0 cm<sup>3</sup>/min 之间沉积的 SiCOH 薄膜的 *J-E* 关系曲线.由图可见,当场强为 1 MV/cm 时, SiCOH 薄膜的漏电流密度在  $8.2 \times 10^{-9}$ — $2.5 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> 之间,与我们用纯 D5 和 CH<sub>4</sub>/D5 制备的 SiCOH 薄膜的漏电流密度<sup>[16,17]</sup>相比较,漏电流密度有较大幅度降低,基本接近 Grill 采用 TMCTS 制备 SiCOH 薄膜的漏电流密度<sup>[15]</sup>,这个结果表明在 D5 沉积 SiCOH 薄膜时, O<sub>2</sub> 的掺入有利于降低薄膜的漏电流,改善薄膜的绝缘性能.

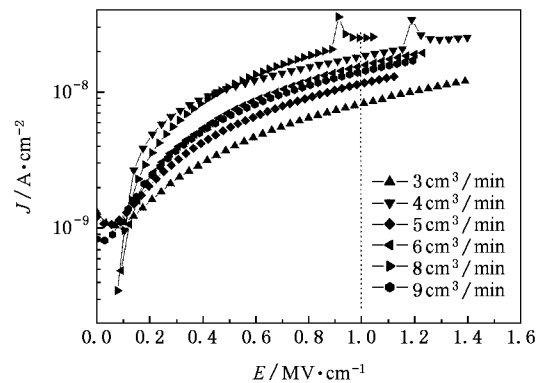


图 2 O<sub>2</sub> 掺杂沉积的 SiCOH 薄膜的 *J-E* 关系曲线

#### 3.3. O<sub>2</sub> 掺杂 SiCOH 薄膜的键结构

薄膜性能是与其结构密切相关的,为了分析薄膜性能随 O<sub>2</sub> 流量变化的原因,实验进一步采用 FTIR 分析了 O<sub>2</sub> 掺杂 SiCOH 薄膜的键结构特征.

图 3 是采用纯 D5(即 O<sub>2</sub> 流量为 0 cm<sup>3</sup>/min)和 O<sub>2</sub> 流量在 3—9 cm<sup>3</sup>/min 时沉积的 SiCOH 薄膜的 FTIR

谱图.由图可见,与纯 D5 沉积的 SiCOH 薄膜相比较, $O_2$  的掺入导致了 SiCOH 薄膜的结构发生了变化.(1)  $798\text{cm}^{-1}$  的 Si—O 结构在  $O_2$  掺杂 SiCOH 薄膜中强度降低.(2) 在纯 D5 制备的 SiCOH 薄膜中  $1023\text{cm}^{-1}$  Si—O—Si 吸收峰在掺氧后,向高波数端发生漂移至  $1058\text{cm}^{-1}$ , 形成 Si—O 键键角接近  $144^\circ$  的 Si—O—Si 网络结构,同时, Si—O—Si 吸收峰的两端(高波数端和低波数端)发生展宽并出现峰肩,形成了引入孔隙的 Si—O 立体鼠笼结构<sup>[15]</sup>和 Si—O 链结构.(3)  $1267\text{cm}^{-1}$  处的 Si—CH<sub>3</sub> 吸收峰的强度明显减小, D5 源中的侧链—CH<sub>3</sub> 键被更多离解.(4)  $1635\text{cm}^{-1}$  处的 C=C 结构转变为  $1652\text{cm}^{-1}$  处的羟基 C=O 结构.(5)  $3025\text{—}3692\text{cm}^{-1}$  处的 Si—OH 结构吸收增强.(6)  $2980\text{cm}^{-1}$  处与侧链有关的 C—H<sub>x</sub> 键吸收峰强度下降.这些结构的变化,都与  $O_2$  的引入有关.

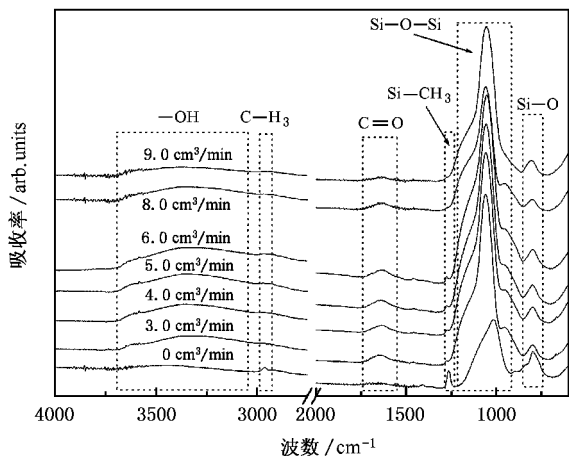
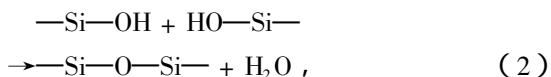
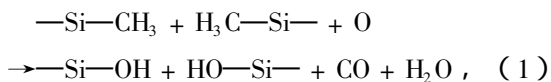


图3 不同  $O_2$  流量下制备的 SiCOH 薄膜的 FTIR 谱图

对于  $O_2$ /D5 源气体组合,  $O_2$  在薄膜沉积中主要起两个作用: (1)  $O$  与 Si 悬挂键反应形成—Si—O—结构, 使 Si—O 链, 并进一步使 Si—O 网络之间的交联程度增大, 从而形成较多的 Si—O 网络和 Si—O 鼠笼结构, 这是 FTIR 谱中  $798\text{cm}^{-1}$  的 Si—O 吸收峰强度降低,  $1058\text{cm}^{-1}$  的 Si—O—Si 吸收峰强度增大并出现峰肩的原因. (2)  $O$  与侧链—CH<sub>3</sub> 的反应, 反应过程如下<sup>[11]</sup>:



因此,  $O_2$  的加入导致 Si—CH<sub>3</sub> 键含量的下降, Si—OH 键形成和 Si—O—Si 键结构含量的增大, 这是  $1267\text{cm}^{-1}$  处 Si—CH<sub>3</sub> 吸收峰和  $2980\text{cm}^{-1}$  处 C—H<sub>x</sub> 键吸收峰强度减小,  $3025\text{—}3692\text{cm}^{-1}$  处 Si—OH 吸收峰和 Si—O—Si 吸收峰强度增大的原因. 伴随着—OH 结构的形成, 在  $1652\text{cm}^{-1}$  处出现羟基 C=O 结构. 根据在线测量的薄膜沉积过程中的  $O_2$ /D5 ECR 放电等离子体发射光谱(图 4 所示), 除了与—CH<sub>3</sub>, D5 分解有关的 CH, H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub>, Si, O, H<sub>2</sub> 和 Si<sub>2</sub> 活性基团外<sup>[19]</sup> 还在  $519.3, 483\text{nm}$  处出现了 CO 的发射谱线<sup>[20]</sup> 这进一步证实了反应(1)的存在.

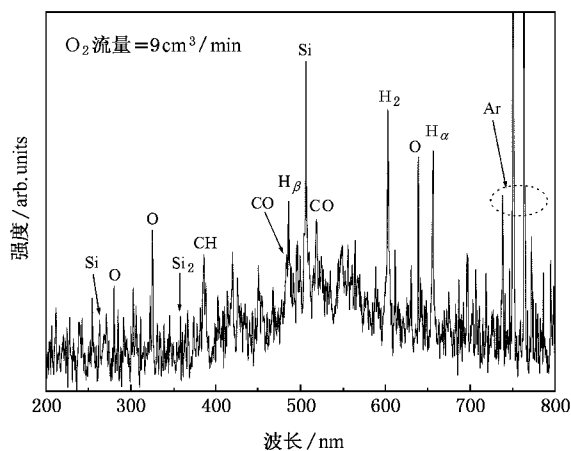


图4  $O_2$ /D5 的 ECR 放电等离子体发射光谱( $O_2$  流量为  $9\text{cm}^3/\text{min}$ )

由于薄膜键结构的改变, 导致薄膜的介电常数发生了变化. 对于 SiCOH 薄膜, 影响其  $k$  值的因素有四个方面<sup>[18, 21]</sup>: (1) Si—O 立体鼠笼结构; (2) —CH<sub>x</sub> 大分子; (3) 弱极性键 C—H, Si—C, C—C; (4) —OH 基团. 其中前三个方面主要是通过降低薄膜密度或极性来降低薄膜的介电常数, 而后者则由于强极性而导致薄膜介电常数的上升, 因此, SiCOH 薄膜介电常数的大小决定于这些结构的相对含量.

为了分析这些键结构对薄膜介电常数的影响, 实验根据比耳定律<sup>[22]</sup> 并通过对膜厚的归一计算了 Si—O—Si, Si—O, Si—OH, Si—CH<sub>3</sub>, —CH<sub>3</sub> 键结构的相对含量, 其中键结构的红外吸收峰面积采用 JASCO 谱分析软件计算, 并采用 Origin 6.1 软件将 Si—O—Si 吸收峰进行高斯解叠, 从而获得了 Si—O 鼠笼结构的相对含量. 图 5 为这些键结构的相对含量随  $O_2$  流量的变化关系. 由图可见, Si—O 鼠笼结构和 Si—OH 结构是薄膜中的主要结构, 其他结构

在薄膜中的相对含量较低,因此薄膜的介电性能主要决定于薄膜中的 Si—O 鼠笼结构、Si—OH 结构.

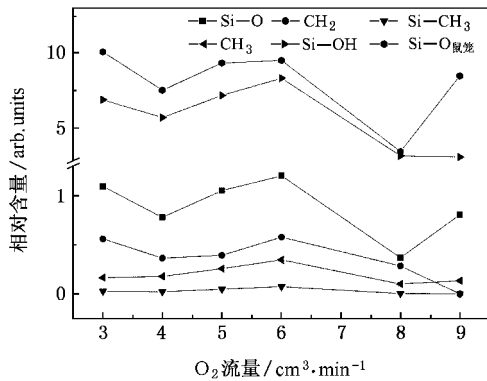


图5 键结构的相对含量随 O<sub>2</sub> 流量的变化关系

由于 Si—O 鼠笼结构的产生导致介电常数降低与鼠笼结构含量的增大成线性关系<sup>[23]</sup>,而由—OH 强极性导致的介电常数上升与—OH 含量增加成比例关系,因此从定性的角度,在不引入其他修正系数的简单条件下,将 Si—O 鼠笼结构的相对含量与—OH 结构相对含量相减,发现相对含量之差随 O<sub>2</sub> 流量的变化关系与介电常数 *k* 随 O<sub>2</sub> 流量的变化关系呈相反的变化趋势,这表明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,薄膜中的 Si—O 鼠笼结构、Si—OH 结构的相对含量变化决定着薄膜介电常数 *k* 的大小.

薄膜的漏电流与 Si—OH 基团含量有关<sup>[18]</sup>,在本实验中,由于 Si—OH 基团来源于反应形成的中间产物,因此薄膜中高密度 Si—OH 基团存在导致网络连通几率下降,从而导致电导率下降,漏电流

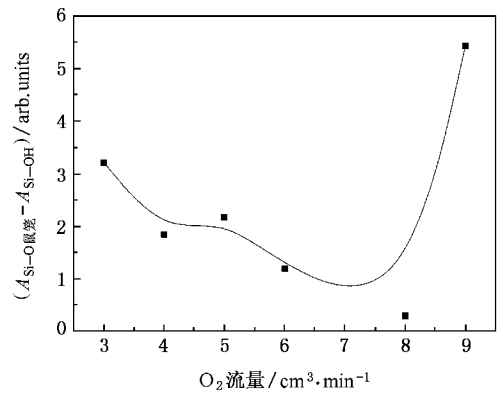


图6 Si—O 鼠笼结构与—OH 结构相对含量差值随 O<sub>2</sub> 流量的变化关系

减小.

## 4. 结 论

为了提高 SiCOH 薄膜的孔隙含量以尽可能地降低薄膜的介电常数,在十甲基环五硅氧烷(D5)电子回旋共振等离子体沉积 SiCOH 薄膜时,通过 O<sub>2</sub> 掺杂提高 Si—O 交联程度是提高孔隙含量的可能途径.但是, O 的掺入又可能与 Si—CH<sub>3</sub> 反应而形成 Si—OH 结构,使介电常数增大.因此,选择适当的氧掺入量控制薄膜中 Si—O 鼠笼结构、Si—OH 结构的含量,从而控制薄膜的结构与电学性能.结果表明,在较低的氧掺杂量时(3 cm<sup>3</sup>/min),可以在保持较低介电常数(*k* = 2.62)的前提下极大地降低薄膜的漏电流(8.2 × 10<sup>-9</sup> A/cm<sup>2</sup>),提高薄膜的绝缘性能.

[1] Semiconductor Industry Association 2005 *International Technology Roadmap for Semiconductors* (2005 edition) (Austin, TX: International SEMATECH)

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

[3] Shamiryan D, Abell T, Iacopi F, Maex K 2004 *Materialstoday* **7** 34

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

[5] Maex K, Baklanov M R, Shamiryan D, Iacopi F, Brongersma S H, Yanovitskaya Z S 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 8793

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

[7] Cheng Y L, Wang Y L, Hwang G J, O'Neil M L, Karwacki E J, Liu P T, Chen C F 2006 *Surf. Coat. Technol.* **200** 3134

[8] Milella A, Delattre J L, Palumbo F, Fracassi F, d'Aquino R 2006 *J. Electrochem. Soc.* **153** F106

[9] Widodo J, Goh L N, Lu W, Mhaisalkar S G, Zeng K Y, Hsia L C 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** G246

[10] Yang C S, Kannan M, Choi C K 2005 *Surf. Coat. Technol.* **200** 1624

[11] Cheng Y L, Wang Y L, Lan J K, Hwang G J, O'Neil M L, Chen C F 2006 *Surf. Coat. Technol.* **200** 3127

[12] Lubguban J, Rajagopalan T, Mehta N, Lahlouh B, Simon S L, Gangopadhyay S 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 1033

[13] Zenasni A, Raynaud P, Sahli S, Rebiai S, Segui Y 2003 *Surf. Coat. Technol.* **174-175** 162

- [ 14 ] Burkey D D , Gleason K K 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 5143
- [ 15 ] Grill A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1785
- [ 16 ] Wang T T , Ye C , Ning Z Y , 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 ]
- [ 17 ] Yu X Z , Wang T T , Ye C , Ning Z Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5417 ( in Chinese ) [ 俞笑竹、王婷婷、叶超、宁兆元 2005 物理学报 **54** 5417 ]
- [ 18 ] Ye C , Ning Z Y , Wang T T , Yu X Z , Jiang M F 2006 *Thin Solid Films* **496** 221
- [ 19 ] Ye C , Ning Z Y , Xin Y , Wang T T , Yu X Z , Jiang M F 2005 *Microelectr. Eng.* **82** 35
- [ 20 ] Maggioni G , Carturan S , Rigato V , Mea G D 2001 *Surf. Coat. Technol.* **142-144** 156
- [ 21 ] Ye C , Yu X Z , Wang T T , Ning Z Y , Xin Y , Jiang M F 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 2670
- [ 22 ] Weng S P 2005 *Fourier Transform Infrared Spectrometer* ( Beijing : Chemistry Industry Press ) p288 ( in Chinese ) [ 翁诗甫 2005 傅里叶变换红外光谱仪 ( 北京 : 化学工业出版社 ) 第 288 页 ]
- [ 23 ] Yang C S , Yu Y H , Lee K M , Lee H J , Choi C K 2003 *Thin Solid Films* **435** 165

## Effect of O<sub>2</sub>-doping on bonding configuration and electric properties of SiCOH films prepared by decamethylcyclopentasiloxane electron cyclotron resonance plasma<sup>\*</sup>

Wei Yong-Xia<sup>1)†</sup> Qian Xiao-Mei<sup>1)</sup> Yu Xiao-Zhu<sup>1)</sup> Ye Chao<sup>1)</sup> Ning Zhao-Yuan<sup>1)</sup> Liang Rong-Qing<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> School of Physics Science and Technology , Key Laboratory of Thin Films , Soochow University , Suzhou 215006 , China )

<sup>2)</sup> Institute of Modern Physics , Fudan University , Shanghai 200433 , China )

( Received 19 June 2006 ; revised manuscript received 9 July 2006 )

### Abstract

Carbon-doping oxide materials ( SiCOH films ) with  $k$  of 2.62 are prepared by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition ( ECR-CVD ) from the mixture of decamethylcyclopentasiloxane ( D5 ) and oxygen ( O<sub>2</sub> ). This paper investigates the effect of O<sub>2</sub>-doping on bonding configuration , dielectric property and leakage current of the SiCOH low dielectric constant films . The results show that the leakage current can be reduced obviously on the premise that dielectric constant  $k$  is kept at a lower value by small O<sub>2</sub>-doping amount . For the SiCOH film deposited under O<sub>2</sub> flow of 3 cm<sup>3</sup>/min , the dielectric constant  $k$  as low as 2.62 and leakage current of  $8.2 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> can be obtained .

**Keywords :** SiCOH films , O<sub>2</sub>-doping , dielectric property , bonding configuration

**PACC :** 8115H , 7830L , 7755

<sup>\*</sup> 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 .

<sup>†</sup> E-mail : weiyongxia2004@sohu.com