

微波电子回旋共振等离子体增强化学气相沉积法 沉积氟化非晶碳薄膜的研究

叶 超 宁兆元 程珊华 康 健

(苏州大学物理系 苏州 215006)

(2000 年 10 月 24 日收到)

使用三氟甲烷和苯的混合气体,利用微波电子回旋共振等离子体增强化学气相沉积法制备了 F/C 比在 0.11—0.62 之间的 α -C:F 薄膜.研究了微波功率对薄膜沉积和结构的影响,发现微波功率的升高提高了薄膜的沉积速率,降低了薄膜的 F/C 比,也降低了薄膜中 CF 和 CF₃ 基团的密度,而使 CF₂ 基团的密度保持不变.在高微波功率下可以获得主要由 CF₂ 基团和 C=C 结构组成的 α -C:F 薄膜.薄膜的介电频率关系(1×10^3 — 1×10^6 Hz)和损耗频率关系(1×10^2 — 1×10^5 Hz)均呈指数规律减小,是缺陷中心间简单隧穿引起的跳跃导电所致. α -C:F 薄膜的介电极化主要来源于电子极化.

关键词:氟化非晶碳薄膜, ECR 等离子体沉积, 键结构, 介电性质

PACC: 8115G, 6855, 5250G

1 引 言

随着大规模集成电路性能的不不断提高,对器件尺寸的不断减小提出了极高的要求.为了解决由器件尺寸减小所导致的信号传送延时,噪声干扰和功率耗散增大等问题,要求用新的低介电常量($\epsilon < 2.5$)材料作为层间介质.为此,低介电常量材料的研究得到了人们的重视.目前,受到关注的材料主要包括氟化 SiO₂ 玻璃、氟化非晶碳(α -C:F) 有机聚合物、无机聚合物、多孔材料和无机—有机相混合材料^[1].在这些材料中,氟化有机聚合物的介电常量最低,被认为是最佳的候选者.但是,由于氟化有机聚合物存在附着性不好、热稳定性较差等问题,使其应用受到了极大限制.

由于 α -C:F 薄膜不仅介电常量较低,而且热稳定性也较好,能够克服氟化有机聚合物的缺点^[2],因而受到了人们的极大关注^[2-8],成为最具应用前景的候选材料.要使 α -C:F 薄膜具有较低的介电常量和较好的热稳定性,要求沉积的薄膜具有较高比例的 CF₂ 基团和 C=C 双键.因为 CF₂ 基团是低极化的氟化有机聚合物中的主要键结构^[5],而薄膜的热稳定性则由 C=C 双键这种高交联结构来控制^[6].尽管高比例 CF₂ 基团的 C:F 薄膜可以用热化

学气相沉积(CVD)和脉冲等离子体增强化学气相沉积(PECVD)法来制备^[5,9],同时高交联结构也可以通过提高沉积温度、增强离子轰击和调整 F/C 比来获得^[6],但是使薄膜既具有较低的介电常量,又保持良好的热稳定性极其困难^[3,10].

为了获得既具有高比例 CF₂ 又含有 C=C 交联结构的 α -C:F 薄膜,除了沉积方法外,源气体的选择是一个重要因素.通常,在沉积 α -C:F 薄膜时主要采用 CF₄ 和 CH₄ 作为源气体,而 CHF₃ 和 C₆H₆ 的混合物极少使用.由于 CHF₃ 的分解比 CF₄ 容易^[11],从 C₆H₆ 易于得到 C=C 结构^[12],这使得用 CHF₃ 和 C₆H₆ 的混合物沉积热稳定性较好的低介电常量 α -C:F 薄膜有了可能.由于 CF₂ 和 C=C 基团来源于前驱物与等离子体中电子碰撞的分解产物,因此选择合适的电子温度来控制反应基团的比例是控制 α -C:F 薄膜性能的重要途径.对于微波电子回旋共振(ECR)PECVD 技术,在保持前驱物比例固定的前提下,电子温度可以通过控制微波功率、控制工作气压、改变基片位置或使用偏压来控制,因此提供了控制薄膜性能的灵活便捷的途径.

本文使用三氟甲烷和苯的混合气体,利用微波 ECRPECVD 法制备了 α -C:F 薄膜,研究了微波功率对薄膜沉积及结构的影响,分析了薄膜的介电性能,发现通过提高微波功率的方法可以获得低介电常

量、高交联的 α -C:F 薄膜。

2 实验方法

为了使用微波 ECRPECVD 法获得低介电常数、高交联的 α -C:F 薄膜,在实验中采取了下列措施:(1)通过改变微波功率来控制电子温度,从而控制源气体分解形成的基团;(2)采用三氟甲烷(CHF_3)和苯(C_6H_6)的混合气体作为源气体。在 α -C:F 薄膜的沉积中,通常采用 CF_4 和 CH_4 作为源气体,而 CHF_3 和 C_6H_6 的混合物极少使用。对于 CHF_3 和 CF_4 ,键能分别为 535.6 和 542.7 kJ/mol,在微波放电时, CHF_3 比 CF_4 更容易分解。对于 C_6H_6 和 CH_4 , C_6H_6 中的 C 含量比 CH_4 高,在等离子体环境中比甲烷更容易离解,并且对热稳定性起主要作用的 C=C 交联结构更容易获得^[11,12]。

实验中,采用多极场微波 ECRPECVD 法制备 α -C:F 薄膜,实验装置与参数见文献[13,14]。因为馈入微波功率的变化会导致等离子体电子温度的变化,这将对源气体的离解率和基团的活性产生影响,因此,实验中微波功率选择为 140、280、420、560 和 700 W。系统真空用 JK150 真空机组获得,本底真空为 1.0×10^{-3} Pa,工作气压为 1.0×10^{-1} Pa,源气体采用三氟甲烷(CHF_3 , 99.995%)和苯(C_6H_6 , 分析纯),用 D07 质量流量计控制进气流量比,三氟甲烷和苯的进气流量均为 5 sccm,即 $\text{CHF}_3:\text{C}_6\text{H}_6 = 1:1$;采用(100)取向的硅单晶片(5—8 $\Omega \cdot \text{cm}$)、石英片和 NaCl 单晶的新鲜解理面作为沉积薄膜的基片,沉积时间为 60 min,沉积过程中基片没有加热,但由于粒子对基片的轰击作用,基片温度有所升高,在 41—88℃ 之间。

为了计算薄膜的沉积速率和相对介电常量,用 ET350 表面粗糙度轮廓仪测量了薄膜的厚度。为了研究微波功率对放电空间各种基团的影响,用 S2000 微型光纤光谱仪在 160—880 nm 波段范围内测量了 $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ 气体放电的发射光谱,根据基团的特征谱线^[15],获得了基团分布的信息。测量探头位于距基片表面 0.5 cm。

用 Nicolet 550 傅里叶变换红外光谱仪测量了薄膜在 800—4000 cm^{-1} 波数范围内的透射谱,从而获得了薄膜的键结构。用 PHI550X 射线光电子能谱(XPS)仪的 $\text{MgK}\alpha$ 辐射研究了薄膜的结合态。

用 Perkin-Elmer λ -17 紫外可见分光光谱仪在 190—900 nm 的波长范围内测量了薄膜的透射光

谱,按照弱吸收膜处理^[16],计算了薄膜的折射率 n ,由 $\epsilon_r = n^2$ 获得了薄膜的光频介电常量 ϵ_r 。

用 HP4192A 低频阻抗分析仪测量了 α -C:F 薄膜的电容、介电损耗和交流电导,测量频率范围为 5 Hz—13 MHz,测量信号幅值为 0.1 V。测量样品采用 Ag/ α -C:F/Si/Ag 层状结构。上电极为用掩膜法真空蒸发沉积的 Ag 电极,面积为 $5.54 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ 。根据下式计算了介电常量:

$$\epsilon = \frac{tC}{\epsilon_0 A},$$

其中 A 为测量电极面积, t 为薄膜厚度, C 为测量的电容, ϵ_0 为真空介电常量。

3 实验结果与讨论

3.1 α -C:F 薄膜的沉积速率

根据薄膜厚度和沉积时间计算了 α -C:F 薄膜的沉积速率。沉积速率随微波功率的变化关系如图 1 所示。由图 1 可见,沉积速率在 2.02—7.02 nm/min 之间,随微波功率的升高而增大。

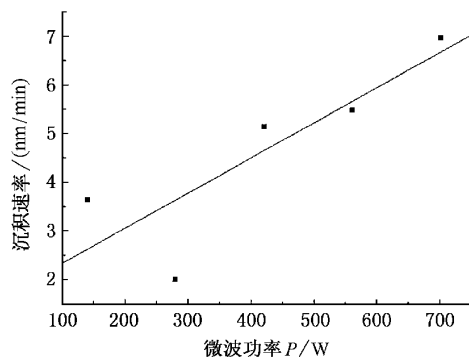


图 1 α -C:F 薄膜的沉积速率随微波功率的变化关系

薄膜的沉积与放电形成的基团有关,因此,实验中利用发射光谱研究了放电空间等离子体中基团的分布情况。图 2 为 140 W 微波功率下 $\text{CHF}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$ 等离子体的相对发射光谱。由图 2 可见在微波放电形成的等离子体中,存在 CF (197.0 nm), CF_2 (263.97 nm), CF_2^+ (287.51 nm), F_2 (386.90 和 403.80 nm), CH (431.52 nm), H (656.28 nm) 和 F (703.92 和 730.96 nm) 等基团,同时还存在着许多无法辨认的谱线。由于各种基团是通过源气体分子与电子的碰撞而产生,并取决于电子能量,因此电子温度的变化可以使 CHF_3 出现不同的分解过程^[17],从

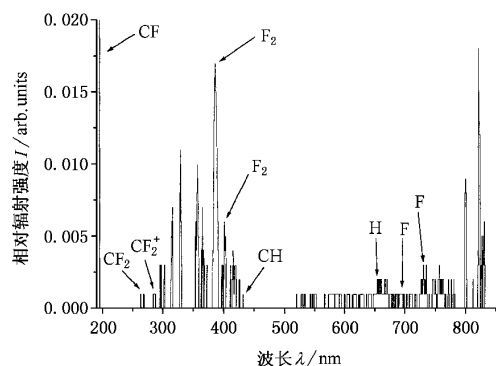
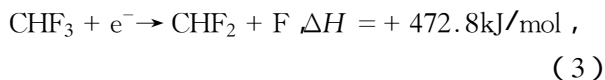
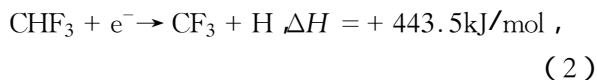
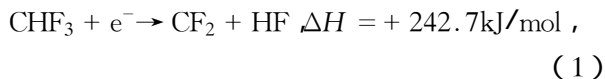


图2 140W微波功率下 $\text{CHF}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$ 等离子体的相对发射光谱

而形成不同的分解产物：



因此,这些谱线可能来源于 CHF_3 分解形成的基团(如 CHF_2 , CF_3)或 C_6H_6 分解形成的基团。

由于 CF , CF_2 , CF_2^+ , CH 是成膜基团,而 F 则对沉积的薄膜起刻蚀作用,因此,在 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜沉积过程中,存在一个薄膜生长与刻蚀并存的竞争过程。如果在薄膜沉积过程中等离子体空间以 CF , CF_2 和 CF_3 为主,薄膜生长便成为主要过程;相反,如果 F 为主要基团,刻蚀便是主要的。根据不同微波功率下的发射光谱,获得了 CF , CF_2 和 F 基团的相对辐射强度随微波功率的变化关系,如图3所示。在低微波功率下, CF 基团的强度比 F 基团高,因此以薄膜生长为主;在高微波功率下, CF , CF_2^+ 和 CH 基团消失, CF_2 和 F 基团仍然存在,虽然 F 的相对强度比 CF_2 强,但由于 CHF_2 等成膜基团的存在,薄膜生长仍然是主要过程,因此提高微波功率可以提高薄膜的生长速率。

3.2 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜的成分与结构

为了得到薄膜的成分和 C:F 的结合状态,对薄膜进行了 XPS 分析。根据 XPS 中 C1s 和 F1s 峰的面积,计算了 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜的 F/C 比。 F/C 比随微波功率的变化关系如图4所示。可见薄膜的 F/C 比在 0.62—0.11 之间,随微波功率的增大而减小。在 PECVD 沉积的聚合物薄膜中,观察到类似的现象,

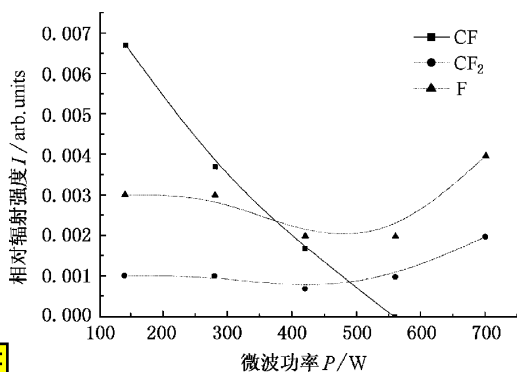


图3 CF , CF_2 和 F 基团的相对辐射强度随微波功率的变化关系

即偏压的提高会导致聚合物中 F 原子的减少,这被认为是与高能离子轰击引起聚合物容易被刻蚀有关^[7]。对于 ECRPECVD 法沉积的 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜, F/C 比随微波功率增大而减小的趋势,与微波功率改变导致的电子能量变化有关。随着微波功率的增大,电子能量提高,对薄膜表面的轰击作用增强,从而使薄膜中的 F 脱附解吸能力增强,导致沉积的薄膜中 F 的含量降低。

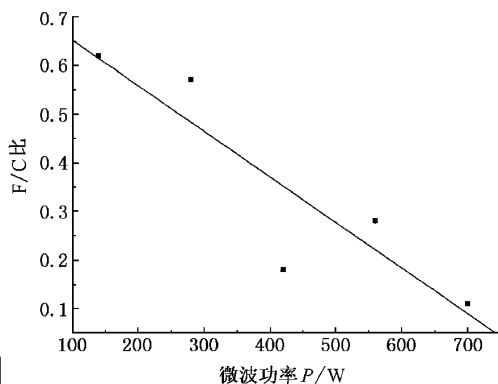


图4 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜的 F/C 比随微波功率的变化关系

为了确定沉积的薄膜的键结构,用傅里叶变换红外光谱仪测量了 280W 微波功率下沉积的样品在 800—4000 cm^{-1} 波数范围内的透射谱,如图5所示。从红外光谱图可见,在波数为 1165.09, 1191.81, 1631.90, 1712.92 和 3410.40 cm^{-1} 处出现 5 个吸收峰,这分别是由 CF 基团中 C—F 键、 CF_2 集团中的 C—F 键、 C=C 键、 C=O 键和 O—H 键的伸缩振动吸收所致。 C=O 键和 O—H 键的振动吸收来自于薄膜表面吸附的空气和水气^[4],而 C—F 键和 C=C 键则来自沉积的薄膜的结构。因此,沉积的薄膜是由 CF 基团、 CF_2 基团和 C=C 结构组成的 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜。这种 C=C 结构只在用甲苯

($C_6H_5CH_3$)和三氟甲苯($C_6H_5CF_3$)、甲苯和六氟化硫(SF_6)的混合物作为源气体沉积的 α -C:F薄膜中存在^[4],而用其他非苯环结构源气体沉积的 α -C:F薄膜中很难见到^[7,8],这表明采用含有苯环结构的源气体有利于获得含有C=C结构的 α -C:F薄膜。

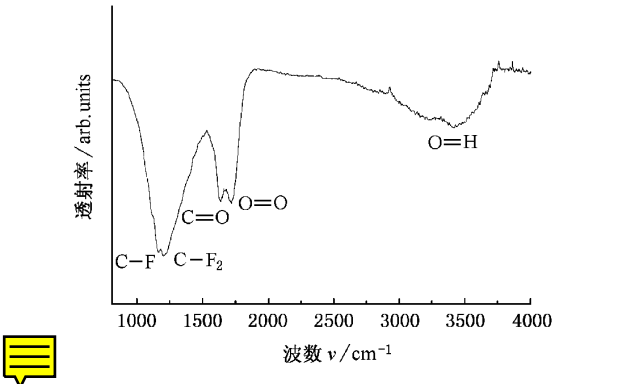


图5 α -C:F薄膜的红外透射光谱

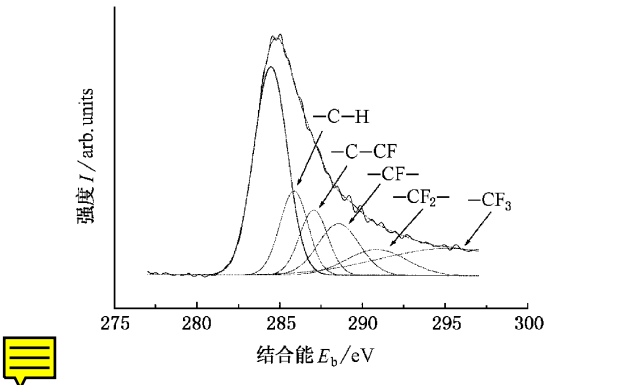


图6 α -C:F薄膜XPS的C1s峰及其解叠峰

用XPS进一步研究了 α -C:F薄膜的结合态.图6示出280W沉积的薄膜XPS的C1s峰.用高斯分布将 α -C:F薄膜的C1s峰进行解叠,可见存在—C—H、—C—CF—、—CF—、—CF₂—和—CF₃—结合态.根据289、292和294eV处的CF、CF₂和CF₃峰的面积,计算了CF、CF₂和CF₃基团的相对含量.CF、CF₂和CF₃基团相对含量随微波功率升高的变化关系如图7所示,CF和CF₃基团呈减小趋势,CF₂基团基本保持为常数,这与空间等离子体中基团的分布一致,这表明薄膜的沉积是由空间基团在表面吸附所形成的。

3.3 α -C:F薄膜的介电性能

α -C:F薄膜作为低介电常量材料,其介电性质是最重要的研究内容.尽管有关工艺条件对介电性

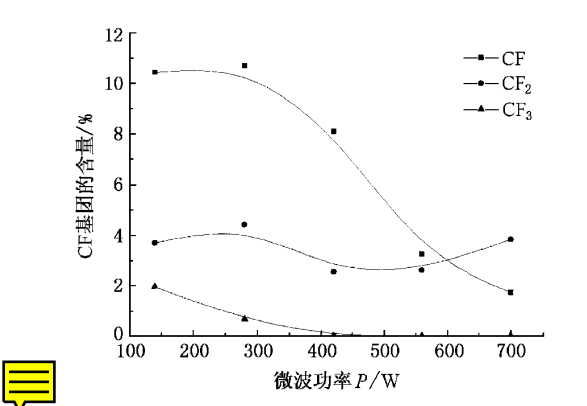


图7 CF、CF₂和CF₃基团相对含量随微波功率升高的变化关系

质的影响开展了一些研究工作^[3,6],但 α -C:F薄膜的介电色散行为极少受到关注。

图8为0.07Pa、560W条件下沉积的 α -C:F薄膜的介电常量和介电损耗随频率的变化关系,可见介电常量随频率增大而减小,当频率在 1×10^3 — 1×10^6 Hz之间时,呈现出 $\epsilon = Bf^{\alpha-1}$ 的规律, $\alpha = 0.89$,因此介电常量随频率的变化较小,有利于薄膜在较宽的频率范围内应用.同样, α -C:F薄膜的介电损耗随频率的变化呈现出与介电常量类似的频率关系,当频率在 1×10^2 — 1×10^5 Hz之间时,介电损耗随频率的增大呈指数规律减小,即 $\tan \delta = Kf^{\beta-1}$, $\beta = 0.45$;当频率接近 1×10^6 Hz时,介电损耗随频率的增大而趋于常量并略增大,这是由于电极寄生电阻在较高频率下产生了较大损耗的缘故^[18].这种介电频率关系与类金刚石碳膜的相类似^[19],而损耗频率关系则与类金刚石碳膜存在较大差异,这表明由于F的引入,造成薄膜的电导行为不同于类金刚石碳膜。

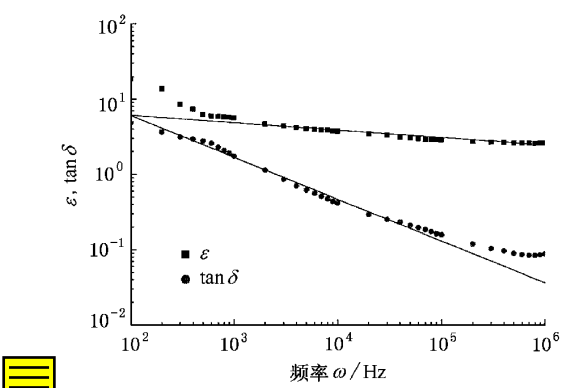


图8 α -C:F薄膜的介电常量和介电损耗随频率的变化关系

对于 α -C:F薄膜,交流电导随频率的变化关系分成两部分,如图9所示.当频率在 1×10^2 — $6 \times$

10^3Hz 之间时,交流电导随频率的变化极小,基本保持为常量,当频率在 $6 \times 10^3 - 1 \times 10^6\text{Hz}$ 之间时,交流电导随频率呈分段的线性规律变化,即 $\sigma = Rf^\gamma$, γ 从 $6 \times 10^3 - 3 \times 10^5\text{Hz}$ 频率区的 0.46 增大至 $3 \times 10^5 - 1 \times 10^6\text{Hz}$ 频率区的 0.73.

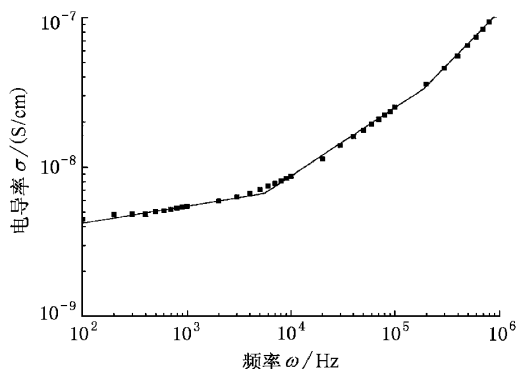


图9 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜的交流电导随频率的变化关系

根据非晶材料电导行为的分析^[18-21], $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜在 $1 \times 10^2 - 6 \times 10^3\text{Hz}$ 之间的电导与导带扩展态中的电子导电有关,这些电子对电场的变化响应较快,结果交流电导与频率的关系在此频率范围内接近常数;当频率在 $6 \times 10^3 - 1 \times 10^6\text{Hz}$ 之间时,电导与频率关系的线性指数为 0.46—0.73,这是由材料中缺陷中心之间的简单隧穿引起的跳跃导电过程所致.因此, $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜在 $10^2 - 10^6\text{Hz}$ 之间的电导是低频下以导带扩展态中的电子导电为主、中高频率下以跳跃导电为主的导电过程.

3.4 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜的极化机制

由于介电极化主要来源于偶极子极化、离子极化和电子极化这三种极化过程^[22],对薄膜的介电极化机制有清晰的了解,对于进一步降低材料的介电常量有重要作用.根据薄膜紫外可见光透射光谱计算了光频介电常量, $\epsilon_r = 1.683$,而 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜低频 (1MHz) 的介电常量为 $\epsilon = 2.56$,由此可见 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜的电子极化是介电极化中的主要部分,这与 E_{ndd} ^[3] 获得的结果一致.这表明对于 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜,在偶极子极化、离子极化和电子极化这三种极化机制中,电子极化对 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜的介电极化起主要作用,其主要成因是 C—F 键电子云畸变引起负电中心位移所致.

4 结 论

用微波 ECRPECVD 法和 CHF_3 , C_6H_6 源气体沉积了 F/C 比在 0.11—0.62 之间的 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜材料.由于微波功率的改变导致了电子温度和等离子体密度的变化,造成了不同的源气体分解过程,结果微波功率的升高导致了薄膜沉积速率的提高、F/C 比的降低,这也导致了薄膜中 CF 和 CF_3 基团密度的降低,而保持 CF_2 基团接近常量.在高微波功率下沉积的薄膜是主要由 CF_2 基团和 $\text{C}=\text{C}$ 结构组成的 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜.薄膜的介电频率关系 ($1 \times 10^3 - 1 \times 10^6\text{Hz}$) 和损耗频率关系 ($1 \times 10^2 - 1 \times 10^5\text{Hz}$) 均服从指数规律,随频率的增大而减小,是缺陷中心间简单隧穿引起的跳跃导电所致. $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜的介电极化主要来源于电子极化.

[1] W. W. Lee, P. S. Ho, *Mater. Res. Soc. Bulletin*, **10**(1997), 19.
 [2] K. Endo, *Mater. Res. Soc. Bulletin*, **10**(1997), 55.
 [3] K. Endo, K. Shinoda, T. Tatsumi, *J. Appl. Phys.*, **86**(1999), 2739.
 [4] S. F. Durrant, S. G. C. Castro, L. E. Bolívar-Marinez, D. S. Galvão, M. A. B. Moraes, *Thin Solid Films*, **304**(1997), 149.
 [5] S. J. Limb, C. B. Labelle, K. K. Gleason, D. J. Edell, E. F. Gleason, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 2810.
 [6] H. Yang, D. J. Tweet, Y. Ma, T. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(1998), 1514.
 [7] C. B. Labelle, K. K. Gleason, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A17**(1999), 445.

[8] X. Wang, H. R. Harris, K. Bouldin, H. Temkin, S. Gangopadhyay, M. D. Strathman, M. West, *J. Appl. Phys.*, **87**(2000), 621.
 [9] S. J. Limb, K. K. Gleason, D. J. Edell, E. F. Gleason, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A15**(1997), 1814.
 [10] K. Endo, T. Tatsumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**(1997), L1531.
 [11] W. Y. Huang, Investigation on Organic Fluorine Chemistry in China (Shanghai Science & Technology Press, Shanghai, 1996) (in Chinese) 黄维垣主编, 中国有机氟化学研究 (上海科学技术出版社, 上海, 1996)].
 [12] A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt, P. Koidl, *J. Appl. Phys.*, **54**(1983), A590.

[13] C. Ye ,Z. Y. Ning ,M. R. Shen ,S. H. Cheng ,Z. Q. Gan ,*J. Appl. Phys.* , **83**(1998) 5978.

[14] C. Ye ,Z. Y. Ning , Z. Q. Gan ,*Nuclear Fusion and Plasma Physics* ,**15**(1995) 43[in Chinese] 叶超、宁兆元、甘肇强 ,核聚变与等离子体物理 ,**15**(1995) 43].

[15] C. Ye ,J. Kang ,Z. Y. Ning ,S. H. Cheng ,*Plasma Science & Technology* , **2**(2000) 469.

[16] M. B. Tian ,D. L. Liu ,Handbook of Science & Technology of Thin Films(Mechanical Industry Press ,Beijing ,1991) [in Chinese] 田民波、刘得令 ,薄膜科学与技术手册(机械工业出版社 ,北京 ,1991)].

[17] S. Aria ,K. Tsujimoto ,S. Tachi ,*Jpn. J. Appl. Phys.* , **31**(1992) 2011.

[18] J. D. Lamb J. A. Woollam *J. Appl. Phys.* , **57**(1985) 5420.

[19] Y. Muto ,T. Sugino ,K. Kobashi ,J. Shirafuji ,*Jpn. J. Appl. Phys.* , **31**(1992) L4.

[20] A. R. Long ,*Adv. Phys.* , **31**(1982) 553.

[21] P. Exrance S. R. Elliott ,E. A. Davis ,*Phys. Rev.* , **B32**(1985) , 8148.

[22] C. Kittel ,Introduction to Solid State Physics (John Wiley & Sons ,New York ,1986).

STUDY ON α -C:F FILMS DEPOSITED BY ELECTRON CYCLOTRON
RESONANCE PLASMA CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

YE CHAO NING ZHAO-YUAN CHENG SHAN-HUA KANG JIAN
(Department of Physics , Suzhou University ,Suzhou 215006 ,China)
(Received 24 October 2000)

ABSTRACT

Amorphous fluorinated carbon(α -C:F) films with F/C ratios between 0.11 and 0.62 are prepared by microwave electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition using trifluoromethane(CHF_3) and benzene(C_6H_6) as source gases. The effect of microwave input powers on the deposition rates ,F/C ratios and the bond configurations of films is analyzed by film thickness measured , Fourier transform infrared and X-ray photoelectron spectroscopy analysis. The increase of microwave power results in the increase of deposition rate ,the decrease of F/C ratios ,and the abundance of CF and CF_3 groups of the films. The abundance of CF_2 groups almost does not vary as microwave power increases. The films are mainly composed of CF_2 groups and C=C bonds can be obtained at higher microwave power. The frequency dependence of $\epsilon(1\times 10^3\text{--}1\times 10^6\text{Hz})$ and $\tan\delta(1\times 10^2\text{--}1\times 10^5\text{Hz})$ all follow a power law. The electron polarization is the main contributor to dielectric polarization of film.

Keywords : α -C:F films , ECR plasma deposition , bond configurations , dielectric properties
PACC : 8115G , 6855 , 5250G