

C=C 双键对氟化非晶碳薄膜 $I-V$ 特性的影响^{*}

叶 超 宁兆元 程珊华 辛 煜 许圣华

(苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

(2003 年 8 月 20 日收到 2003 年 10 月 15 日收到修改稿)

研究了电子回旋共振等离子体技术沉积的氟化非晶碳(a-C:F)薄膜的电学性质. 发现对于不同 C-F_x 含量的薄膜, C=C 含量的增大对薄膜的导电行为具有不同的影响. 薄膜的直流 $I-V$ 特性呈现 $I = aV + bV^n$ 规律, 是低场强区的欧姆导电和高场强区的空间电荷限流 (SCLC) 组成的导电过程. 由于非晶材料的空间电荷限流与带尾态密度的分布密切相关, 而 a-C:F 薄膜中 C=C 的含量决定带尾态密度的分布, 因此 a-C:F 薄膜在高场下的空间电荷限流是由薄膜中 C=C 决定的导电过程.

关键词: 氟化非晶碳(a-C:F)薄膜, 直流伏安特性, C=C 双键

PACC: 7360, 8115

1. 引 言

随着超大规模集成电路的发展, 器件集成度在不断提高, 为了解决由此带来的一系列问题, 低介电常数层间介质(即低 k 材料)的研发成为关注焦点^[1]. 根据国际半导体技术发展规划(2001)和层间技术的发展, 当线宽减小到 130—65 nm 之间时, 层间介质的介电常数必须降到 2.7 以下^[2,3]. 介电常数在此范围内的候选材料主要是化学气相沉积(CVD)技术制备的低 k 材料^[3], 氟化非晶碳(a-C:F)薄膜是其中重要一员^[4,5].

作为超大规模集成电路层间介质的应用, 降低薄膜的介电常数、提高薄膜的热稳定性成为 a-C:F 薄膜研究的主要目标. 薄膜介电常数的降低是通过提高薄膜中 F 含量来实现的^[6], 热稳定性的改善则是引入高交联的 C=C 结构来获得^[7-9]. 但是, C=C 作为导电基团^[7], 其含量的提高可能改变薄膜的输运行为, 从而对薄膜的绝缘性能产生影响, 而目前的研究工作^[10-13] 对这种影响却缺乏深入细致地分析.

我们采用电子回旋共振(ECR)等离子体增强的化学气相沉积(CVD)技术, 获得了具有不同 C=C 含量的 a-C:F 薄膜, 分析了薄膜的导电行为以及

C=C 含量的变化对薄膜电学性能的影响.

2. 实验方法

实验使用多极场微波 ECR-PECVD 技术制备 a-C:F 薄膜, 实验方法已在别处详细描述^[14]. 实验中三氟甲烷(CHF₃, 99.995%)和苯(C₆H₆, 分析纯)的流量比在 10:1—1:10 之间变化, 微波入射功率为 140—700 W, 沉积气压为 0.1—1.0 Pa. 基片为(100)取向的硅单晶片(n 型, 5—8 $\Omega \cdot \text{cm}$).

a-C:F 薄膜的直流伏安($I-V$)特性采用 MIS 层状结构测量, 上电极为掩膜法真空蒸发沉积的 Ag 电极, 直径为 2.6 mm. 薄膜厚度用 ET350 台阶仪测量, 膜厚在 300—1000 nm 之间, 膜厚的不均匀度在 1 cm 直径范围内小于 5%.

3. 实验结果与讨论

为了分析 C=C 含量对薄膜电学性能的影响, 必须保持薄膜键结构基本一致的前提条件. 为此实验中采用 Nicolet 550 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测量了薄膜在 800—4000 cm^{-1} 波数范围内的红外吸收谱(图 1), 发现红外谱中主要存在 C-F_x, C=C, C=O 三种键结构, 其他键结构的含量极少. 由于

^{*} 江苏省高校省级重点实验室开放课题(批准号 JKS01012)和国家自然科学基金(批准号 30175048)资助的课题.

C=O 吸收来源于薄膜表面吸附的空气^[15],因此薄膜主要是由 C-F_x 和 C=C 键组成. 利用高斯解叠对谱峰进行分解(图 1 插图)并对膜厚归一,得到了薄膜中 C-F_x 和 C=C 键的相对含量. 根据实验结果,选择了 C-F_x 含量分别为 0.010 ± 0.004, 0.055 ± 0.007, 0.100 ± 0.005, 而 C=C 含量不同的样品作电学性能分析.

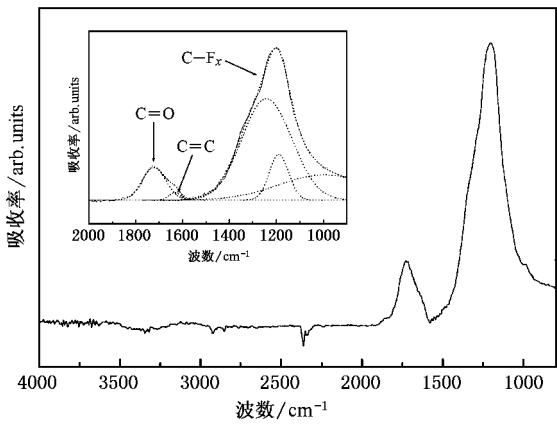


图 1 典型的 a-C:F 薄膜的红外吸收光谱图及谱峰的高斯分解

图 2 为典型的 a-C:F 薄膜的 I-V 关系曲线. 薄膜的直流 I-V 特性呈现非线性的 $I = aV + bV^n$ 规律, 在低场强区呈现较好的欧姆导电特性, 即 I-V 随着场强增大, 电流密度急剧增大, 即 $I \sim V^n$ ($n > 1$) 随着电场进一步增大, 电流密度的增大减缓, n 值减小. 这种 I-V 特性与 Biswas^[16] 获得的 a-C:F 薄膜的 I-V 曲线不同, 但与 p⁺-p 金刚石结构的 I-V 特性相似^[17]. 对于绝缘介质, 在高场下最可能的导电机理是肖特基发射 (SE)、否勒-诺德海姆 (Fowler-Nordheim) 注入、空间电荷限流 (SCLC)、普尔-弗伦克尔 (Poole-Frenkel) 效应 (PFE) 和 Hill 定律^[18]. 根据这些不同导电机理的特征电流-电压关系, a-C:F 薄膜在高场强区的导电行为符合空间电荷限流过程.

将 a-C:F 薄膜的 I-V 关系曲线转化为 J-E 关系曲线(图 3), 可以进一步分析 C=C 含量的变化对薄膜导电特性的影响. 当 C-F_x 含量为 0.010 ± 0.004 时, 在较小的 [C=C]/[C-F_x] 比时, 低场强区 ($< 4 \times 10^{-3}$ MV/cm) 的斜率为 0.97, 呈现出较好的欧姆导电特性. 随着场强增大到 2×10^{-2} MV/cm, 电流密度急剧增大, n 值达到 4.33, 表现为空间电荷限流特性. 当场强进一步增大 ($> 2 \times 10^{-2}$ MV/cm), 电流密度的增大减缓, n 值减小到 1.07. 增大 [C=C]/

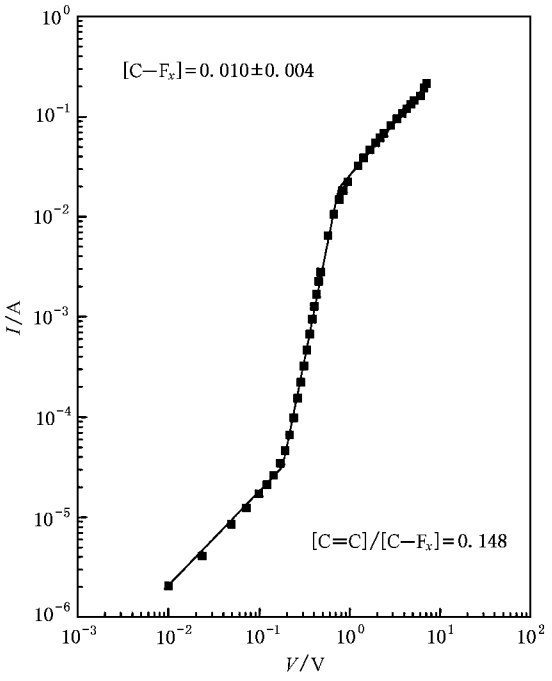


图 2 典型的 a-C:F 薄膜 I-V 关系曲线

[C-F_x] 比, J-E 特性曲线整体向高场强区移动, 电流密度降低, 同时低场强区的斜率减小到 0.42, 表现为类欧姆的导电行为.

当 C-F_x 含量增大至 0.055 ± 0.007, 随着 [C=C]/[C-F_x] 比从 0.009 增大到 0.582, 低场强区的斜率从 0.23 增大到 2.05, 发生从类欧姆导电向欧姆导电行为的转变, 欧姆导电区从 $< 8 \times 10^{-3}$ MV/cm 扩展到 $< 3 \times 10^{-2}$ MV/cm. 同时空间电荷限流区变窄, n 值从 3.73 增大到 11.43. 在更高场强区, n 值减小到 0.84—2.48 之间. 随着 [C=C]/[C-F_x] 比的增大, 薄膜中的电流密度呈先减小再增大的规律.

当 C-F_x 含量进一步增大至 0.100 ± 0.005, 随着 [C=C]/[C-F_x] 比从 0.009 增大到 0.021, 低场强区的斜率从 0.36 增大到 1.04, 从类欧姆导电向欧姆导电过程转变, 同时导电区略向高场强扩展. 在空间电荷限流区, n 值从 8.14 减小到 5.15, 更高场强区的 n 值在 1.24—1.04 之间. [C=C]/[C-F_x] 比的增大导致 J-E 曲线向高场强区移动和电流密度的增大.

根据上述实验结果, a-C:F 薄膜中 C=C 含量的变化对薄膜电学性能的影响如下. 在 C-F_x 含量较低时, C=C 含量的提高仅使电流密度发生改变, 对薄膜的 J-E 特性影响较小. 在中等和较高 C-F_x 含量时, C=C 含量的提高不仅使低场强区的薄膜导

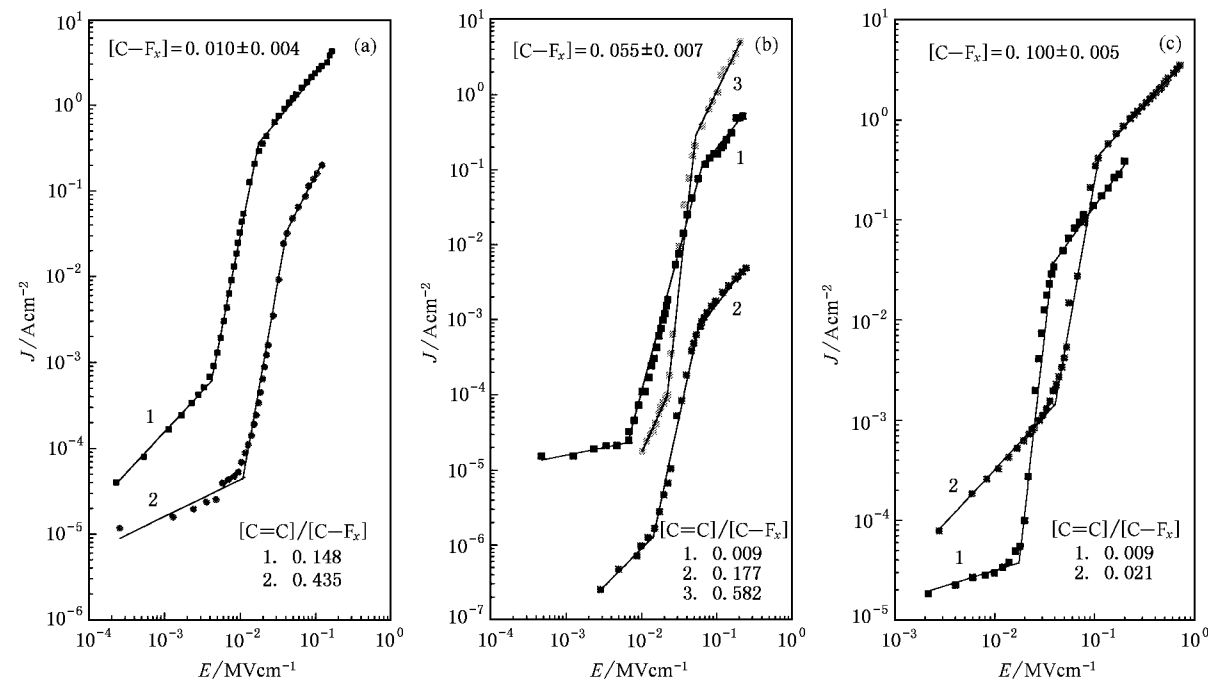


图 3 三种 C-F_x 含量下、不同 [C=C]/[C-F_x] 比的 a-C:F 薄膜的 J-E 关系曲线

电从类欧姆导电向欧姆导电转变,还使各种导电过程发生的场强区及电流密度发生改变,因而对薄膜的 J - E 特性产生较大影响.

对于结构性质相同而厚度不同的实验样品,高场强下的空间电荷限流标度规则 $J/d-V/d^2$ 应具有

单一的分布规律^[17]. 对于 a-C:F 薄膜,从图 4 所示的 $J/d-V/d^2$ 关系曲线可见,在不同的 C=C 含量下 $J/d-V/d^2$ 关系曲线的分布是不完全相同的,这表明薄膜中 C=C 含量差异对薄膜在高场下的空间电荷限流过程有较大影响.

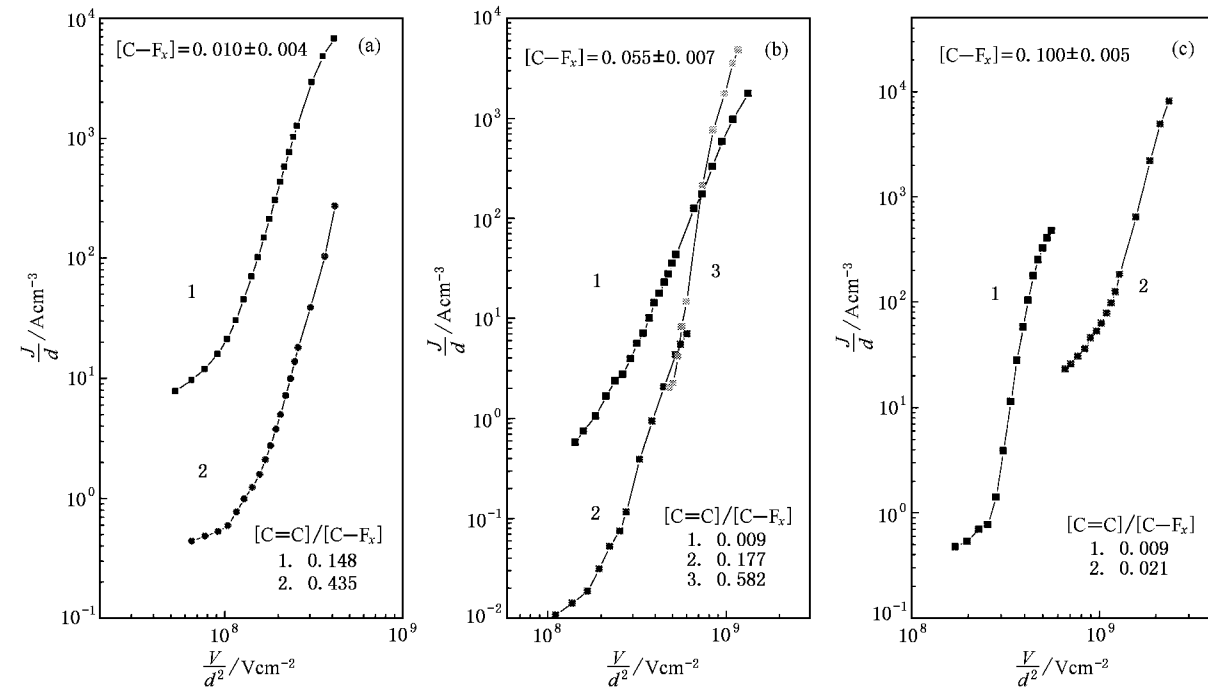


图 4 三种 C-F_x 含量下、不同 C=C 含量的 a-C:F 薄膜的 $J/d-V/d^2$ 关系曲线

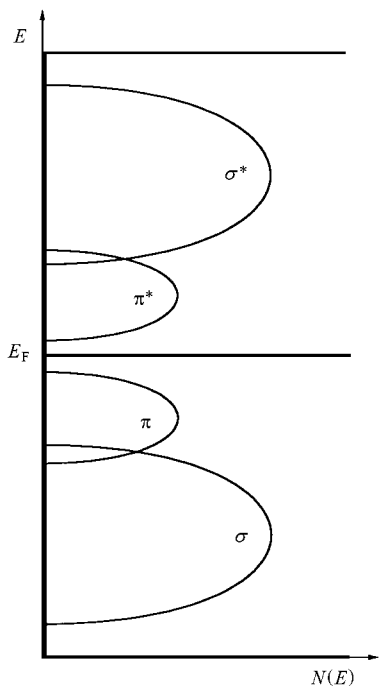


图5 a-C:F 薄膜的态密度分布示意图

对于非晶材料,高场强区的空间电荷限流过程是与带尾态密度的分布相关的^[18].而 a-C:F 薄膜作为非晶碳基材料,其能带结构与 a-C 薄膜是相近的(图5).对于 a-C 薄膜^[19], sp^3 和 sp^2 的 σ 键形成了 σ 价带态和 σ^* 导带态,同时, sp^2 键合结构又形成了较弱的 π 键,在 $\sigma-\sigma^*$ 带隙中引入了 π 价带态和 π^* 导带态,形成了带尾.由于 π 价带态和 π^* 导带态之间的带隙较小,薄膜中 sp^2 的含量决定了带隙的大小.在 a-C:F 薄膜中,主要存在 C-F 和 C=C 键结构,由于 F 是单价原子,当 F 与 C 成键而结合进 C 网络结构时,F 与 C 结合形成 σ 键,而 C=C 则形成 π 键,

因此 a-C:F 薄膜的导电行为与薄膜中 σ 键与 π 键的相对含量,即薄膜中 sp^3/sp^2 比例是密切相关的.在保持 C-F_x含量一定的条件下提高 C=C 含量,使得 $\pi-\pi^*$ 带边态密度提高,导致 sp^2/sp^3 的比例增大.由于 π 电子是非定域的,可在分子内部自由运动^[20],因此在带尾产生部分陷阱,俘获从欧姆接触注入的部分电子,从而形成空间电荷限流.随着薄膜中 C=C 含量的增大,带尾的态密度增大,导致陷阱密度增加,形成更大的空间电荷限流,这就是图3(b)和(c)中电流密度随 C=C 含量的提高而增大的可能原因.但是,对于图3(a)和(b)中电流密度随 C=C 含量的提高而减小的原因,目前还不清楚.

4. 结 论

1. a-C:F 薄膜的直流电导在不同 C-F_x含量下、随 C=C 含量的增大具有不同的分布趋势.在低 C-F_x含量下,薄膜电导随 C=C 含量的增大而减小,有利于在改善薄膜热稳定性的同时提高绝缘性能.较高 C-F_x含量下,薄膜电导随 C=C 含量的增大而增大,绝缘性能变差,这与通过提高 C=C 交联以改善薄膜热稳定性相矛盾.

2. a-C:F 薄膜的直流 $I-V$ 特性呈现 $I = aV + bV^n$ 规律,是低场强区的欧姆导电和高场强区的空间电荷限流组成的导电过程.由于非晶材料的空间电荷限流是与带尾态密度分布相关的导电过程,而 a-C:F 薄膜中带尾态密度的分布直接取决于薄膜中的 C=C 含量,因此 a-C:F 薄膜的高场下空间电荷限流是由薄膜中 C=C 含量决定的导电过程.

- [1] Lee W W and Ho P S 1997 *Mater. Res. Soc. Bull.* **10** 19
- [2] Maex K *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 8793
- [3] Hendricks N H 2003 *Solid State Technology* **3** 31
- [4] Endo K 1997 *Mater. Res. Soc. Bull.* **10** 55
- [5] Theil J A 1999 *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 2397
- [6] Endo K, Shinoda K and Tatsumi T 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2739
- [7] Yang H, Tweet D J, Ma Y and Nguyen T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1514
- [8] Yokomichi H and Masuda A 2000 *Vacuum* **59** 771
- [9] Yi J W, Lee Y H and Farouk B 2000 *Thin Solid Films* **374** 103
- [10] Ye C, Ning Z Y, Cheng S H and Wang X Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2640 (in Chinese) [叶 超、宁兆元、程珊华、王响英 2002 物理学报 **51** 2640]
- [11] Ning Z Y, Cheng S H and Ye C 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 566 (in Chinese) [宁兆元、程珊华、叶 超 2001 物理学报 **50** 566]
- [12] Huang F *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1383 (in Chinese) [黄峰等 2002 物理学报 **51** 1383]
- [13] Xin Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1865 (in Chinese) [辛 煜等 2002 物理学报 **51** 1865]
- [14] Ye C, Ning Z Y, Cheng S H and 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]

- [15] Durrant S F *et al* 1997 *Thin Solid Films* **304** 149
- [16] Biswas N *et al* 2001 *J Appl. Phys.* **89** 4417
- [17] Mort J, Machonkin M A and Okumura K 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 455
- [18] Gonon P *et al* 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 6633
- [19] Robertson J 1997 *Phil. Mag. B* **76** 335
- [20] Kao K C and Huang W 1991 *Electric Transport in Solids* (Beijing: Science Press) p4 (in Chinese) [高观志、黄 维 1991 固体中的电输运(北京 科学出版社) 第 4 页]

Effect of C=C content on I - V characteristics of fluorinated amorphous carbon thin films^{*}

Ye Chao Ning Zhao-Yuan Cheng Shan-Hua Xin Yu Xu Sheng-Hua

(School of Physics Science and Technology, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

(Received 20 August 2003; revised manuscript received 15 October 2003)

Abstract

The current-voltage characteristics of amorphous fluorinated carbon (a-C:F) films prepared by electron cyclotron resonance (ECR) plasma chemical vapor deposition (CVD) are investigated. The different changes in electric conduction as C=C content is increased are observed for the films with different C-F_x composition. The I - V characteristic follows a nonlinear law of $I = aV + bV^n$ ($n > 1$). It shows that the ohmic conduction is dominated at low fields while the space charge limited currents (SCLCs) is dominated at high field. For a-C:F films, the space charge limited currents are relevant to density of state at band-tails controlled by C=C bonds in the films.

Keywords: amorphous fluorinated carbon, I - V characteristic, C=C double bonds

PACC: 7360, 8115

^{*} Project supported by the Key Laboratory Foundation of Jiangsu Province (Grant No. KJS 01012) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10175048).