

热退火对等离子体增强化学气相沉积 SiCOH 薄膜结构与性能的影响

谭再上 吴小蒙 范仲勇 丁士进

Effect of thermal annealing on the structure and properties of plasma enhanced chemical vapor deposited SiCOH film

Tan Zai-Shang Wu Xiao-Meng Fan Zhong-Yong Ding Shi-Jin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 107701 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.107701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

衬底位置对化学气相沉积法制备的磷掺杂 p 型 ZnO 纳米材料形貌和特性的影响

Influences of the substrate position on the morphology and characterization of phosphorus doped ZnO nanomaterial

物理学报.2014, 63(16): 168101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.168101>

等离子体增强化学气相沉积工艺制备 SiON 膜及对硅的钝化

Preparation of SiON film by plasma enhanced chemical vapor deposition and passivation on Si

物理学报.2014, 63(12): 128102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.128102>

金属有机源化学气相沉积法生长氧化锌薄膜中氢气的作用及其机理

Influence and mechanism of H₂ in the epitaxial growth of ZnO using metal-organic chemical vapor deposition method

物理学报.2014, 63(11): 118103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.118103>

高速微晶硅薄膜沉积过程中的等离子体稳态研究

Analysis on steady plasma process of high-rate microcrystalline silicon by optical emission spectroscopy

物理学报.2013, 62(16): 168103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.168103>

碳纳米片-碳纳米管复合材料的一步合成及其 β 发射性质研究

One-step synthesis of a carbon nano sheet-carbon nanotubes composite and its field emission properties

物理学报.2013, 62(3): 038101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.038101>

热退火对等离子体增强化学气相沉积SiCOH薄膜结构与性能的影响*

谭再上¹⁾ 吴小蒙¹⁾ 范仲勇^{1)†} 丁士进²⁾

1)(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

2)(复旦大学微电子学院, 专用集成电路与系统国家重点实验室, 上海 200433)

(2014年12月12日收到; 2015年1月4日收到修改稿)

热退火是多孔低介电常数薄膜制备过程中的重要一环, 对薄膜结构及性能具有重要影响. 本文以四乙氧基硅烷和双戊烯为前驱体, 采用等离子体增强化学气相沉积方法制备了SiCOH薄膜, 对其进行了氮气环境下的热退火处理, 分析了热退火对薄膜结构与性能的影响, 探究了退火过程中薄膜结构变化的可能的反应机理. 傅里叶变换红外光谱和固体核磁共振谱结果表明, 沉积薄膜是一种有机无机杂化薄膜. 退火过程中, 薄膜中的 $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ 等有机组分被分解除去, 形成了以稳定的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 等无机组分为骨架的多孔结构, 并通过氮气吸附/脱附等温线测试得到了验证. 在此期间, 薄膜骨架微结构亦发生一系列调整, $\text{C}=\text{C}$, $\text{Si}-\text{C}$ 含量增加, Si 、 O 、 C 等元素间发生进一步键合. $\text{C}=\text{C}$ 含量的提高, 使得薄膜的消光系数和漏电流密度增大. 实验证明, 退火后薄膜具有低折射率、低介电常数特性, 是一类具有优异的介电性能和力学性能的材料, 作为芯片后端互连层间介质具有极大的应用潜力.

关键词: 热退火, SiCOH薄膜, 等离子体增强化学气相沉积, 结构与性能

PACS: 77.55.Bh, 81.15.Gh, 81.40.Tv

DOI: 10.7498/aps.64.107701

1 引言

自20世纪60年代起, 集成电路便按照摩尔定律发展, 芯片上的晶体管密度每隔1.5—2年增加一倍, 相应的特征尺寸缩小为原来的0.7倍, 芯片性能也因此获得了极大的提升^[1]. 互连容阻(RC)延迟却随着特征尺寸的减小而增加, 并相对地增加互连功耗(相对于晶体管功耗), 成为制约芯片性能提升的瓶颈^[2]. 从1997年开始, Cu已经逐步取代Al作为互连金属以降低电阻, 低介电常数(low- k)材料也从180 nm节点开始取代二氧化硅成为主要的互连介质. 但是, 介电常数的持续降低却因材料的力学性能下降等不利因素而受到诸多限制^[1]. 1994年, 国家半导体技术路线图(NTRS, 国际半导体技术路线图ITRS的前身)预测十年内介电常数

可以达到1.5, 这一数值却随着路线图版本的更新而不断增大; ITRS在2013年的最新预测指出, 互连介质的有效介电常数(k_{eff})在2021年应该达到2.15^[3]. 由此看来, 制备具有优异性能的low- k 材料是一项非常艰巨的任务.

根据德拜方程(Debye equation)^[4], 降低材料介电常数主要有两种方法: 一是通过引入低极性的基团如 $\text{Si}-\text{F}$, $\text{Si}-\text{CH}_3$ 等来降低材料极性, 二是通过引入孔隙来减小材料密度. 采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法制备的多孔SiCOH材料是当前工业生产中最主要的low- k 材料, 也是研究者最为关注的材料之一. 这种材料通常采用成孔剂造孔技术^[5]制备, 即在沉积过程中通过引入有机组分得到无机骨架包含有机内容物的杂化薄膜, 然后经过适当的后处理(如热退火等)将有机组分除去, 并固化骨架, 从而得到具有多孔结构的材料

* 国家科技重大专项(批准号: 2011ZX02703-004)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zyfan@fudan.edu.cn

薄膜.

2001年, Grill和Patel^[6]首先采用PECVD方法制备了多孔低介电常数材料, 其是以四甲基环四硅氧烷为骨架前驱体, 以小分子有机物为成孔剂, PECVD成膜后经过热退火除去成孔剂, 制备了介电常数最低可达2.05的多孔SiCOH薄膜. 其后, 众多研究者对多种前驱体进行开发研究, 同时沉积工艺也不断地被优化, 使该技术逐渐成熟. Favennec等^[7]分别以十甲基环五硅氧烷(DMCPS)和二乙氧基甲基硅烷(DEMS)作为骨架前驱体, 研究了前驱体结构对薄膜性能的影响, 得出 $O_3-Si-CH_3$ 结构可以有效限制薄膜收缩, $O_2-Si-(CH_3)_2$ 含量太多则会导致薄膜收缩过大, 不利于孔的形成. Grill和Patel^[8]尝试了采用不同的成孔剂, 得出环氧环己烯(CPO)比环氧丁烯(BMO)具有更高的掺杂效率, 更利于工业应用. Doniat等^[9]采用多种含有碳桥联键(carbon bridge)的前驱体进行了成膜实验, 研究了配体对薄膜性质的影响. 结果表明, 碳桥联键的引入可以提高薄膜的力学性能, 优化配体构成, 对改善介电常数具有重要作用. Park等^[10]研究指出, 前驱体分子中含有乙烯基团, 有利于提高薄膜的力学性质. Ye和Ning^[11]以十甲基环五硅氧烷(DMCPS)和三氟甲烷(CHF_3)为前驱体, 研究了F的掺入对SiCOH低介电常数薄膜结构及电学性能的影响. 沉积参数中, 射频(RF)功率会影响前驱体分子的分解以及有机组分在薄膜中的掺杂^[12,13]; 沉积温度也会影响有机组分的掺杂效率, 高温下沉积得到的薄膜骨架更稳定, 后处理过程中收缩小, 有利于获得高孔隙率^[14,15]. 成孔剂流量的增加一般会使薄膜中的有机组分含量提高, 进而导致退火后薄膜孔隙率的提高. 但Favennec等^[7]指出成孔剂阈值的存在: 如果沉积薄膜中有机组分含量太高, 退火过程中则会发生孔的坍塌, 从而导致孔隙率下降, k 值增加.

后处理的目的是除去成孔剂以形成孔隙, 同时固化薄膜, 对薄膜性能具有重要的影响. 420—450 °C惰性气体氛围下长时间的热退火是一种传统、有效且被广泛采用的薄膜后处理方法^[6,10,15,16]. 紫外光或电子束的辅助可以将退火温度降到400 °C左右, 同时将退火时间减小到几分钟^[17]. 电子束会对薄膜表面造成一定的损伤, 还会使薄膜结构产生一定的取向^[17]. 紫外光则可以更有效地除去成孔剂, 减少成孔剂残留^[18].

目前, 研究者仍着重关注于前驱体的选择、工艺参数的调整以及电子束或紫外光在退火过程中

的作用等方面的工作. 对于高温退火过程中薄膜化学物理结构的演变及其对材料综合性能的影响还鲜有报道. 本文以四乙氧基硅烷和双戊烯为前驱体, 采用PECVD方法制备了SiCOH薄膜, 并对其进行了氮气氛围下的热退火处理. 采用傅里叶变换红外光谱和固体核磁共振谱对退火前后薄膜的键结构进行了表征, 采用氮气吸附/脱附等温线表征了退火后薄膜的孔结构, 对薄膜的光学性能、电学性能、力学性能等也进行了分析, 探讨了热退火对PECVD沉积SiCOH薄膜结构与性能的影响.

2 实验方法

以四乙氧基硅烷(TEOS)和双戊烯(LIMO)为前驱体, 以氦气作为载气, 采用沈阳拓荆科技SC300 PECVD系统, 在硅片衬底上沉积得到SiCOH薄膜. 具体参数为: 射频(RF)功率300 W, 衬底温度200 °C, 腔体压力3 Torr, TEOS与LIMO的质量流量比为1 : 1.25, 薄膜厚度为200—600 nm. 沉积薄膜样品在SKGL-1200管式炉中进行热退火, 气氛为氮气, 压力约为一个大气压, 退火温度为450 °C, 保温时间为1.5 h.

采用Bruker VERTEX 70傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征了退火前后薄膜4000—500 cm^{-1} 范围内的红外吸收, 测量和分析材料各种化学键的结构特征及状态. 采用Bruker AVANCE AV 400固体核磁共振谱(SSNMR)对薄膜中硅元素(Si)和碳元素(C)进行了表征, 测试及分析薄膜的精细化学结构. 退火后样品的孔结构采用比表面积和微孔、介孔吸附分析仪(Micromeritics ASAP 2020M)进行表征. 薄膜厚度及光学常数采用椭偏仪(SOPRA GES5E)进行测量, 并用柯西(Cauchy)模型拟合. 使用Agilent 4294A阻抗分析仪和Agilent B1500A半导体元件分析仪对铝/薄膜/硅组成的MIS结构的 $C-V$, $I-V$ 曲线进行测量, 计算了薄膜的介电常数和漏电流密度. 为排除吸附水的影响, 电性能测试在100 °C下进行. 采用纳米压痕仪(Hysitron TI-700 Ubi)测量了薄膜的杨氏模量和硬度.

3 实验结果与讨论

3.1 退火前后薄膜的FTIR分析

为了分析退火过程对薄膜结构和性能的影响, 采用FTIR表征了退火前后薄膜的键结构, 所

得测试结果如图1所示. 图1(a)中, 2970 cm^{-1} 和 2932 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 $-\text{CH}_3$ 及 $-\text{CH}_2$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 的不对称伸缩振动, 2875 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-\text{CH}_2$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 的对称伸缩振动; 1350—950 cm^{-1} 区间的吸收峰归属于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的不对称伸缩振动; 890 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\text{O}_3-\text{Si}-\text{H}$ 中 $\text{Si}-\text{H}$ 的弯曲振动^[19]. 由以上分析并结合前驱体 TEOS 和 LIMO 的化学组成, 可知沉积薄膜是一种由 Si, C, O, H 构成的有机无机杂化薄膜. 对比图1(a)和(b), 可以发现在退火过程中薄膜主要发生了如下变化: 1) $-\text{CH}_x$ ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$) 吸收峰基本消失, 这说明薄膜中有机组分大部分被分解除去; 2) 1275 cm^{-1} 和 1625 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动及 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动^[15], 二者在退火后强度略有上升, 说明在退火过程中, 部分 $-\text{CH}_x$ 经过化学反应, 与 Si 形成了化学键, 或者转变成 $\text{C}=\text{C}$, 保留在薄膜中; 3) $\text{Si}-\text{H}$ 吸收峰强度减小.

一般认为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 吸收峰可以分为三部分: 1135 cm^{-1} 附近的笼状 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (cage-like, 键角约 150°), 1063 cm^{-1} 附近的网状 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (network, 键角约 144°), 以及 1023 cm^{-1} 附近的亚氧化态 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (silicon suboxide, 键角 $<144^\circ$). 假设这一区间只含有这三类吸收(与 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 吸收峰相比, $\text{Si}-\text{CH}_3$ 吸收峰强度很小, 可以忽略), 并且认为 FTIR 对这三种结构的敏感程度相同, 那么可以对吸收峰进行积分, 以比较相对含量的变化^[15,19,20]. 从图1中可以看出, 经过热退火, 薄膜中笼状 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 占比略有增加, 由退火前的 57.2% 增加到 58.8%, 亚氧化态 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 比例从 22.3% 大幅减小到 16.3%. 同时网状 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 比例由 20.5% 增加到 24.9%. 高温热氧化得到的二氧化硅 (SiO_2) 中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角为 144° ^[19], 杂质原子(如 H)的引入, 往往会使键角发生改变. 从 FTIR 图中观察到退火后亚氧化态 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 吸收峰和 $\text{Si}-\text{H}$ 吸收峰强度同步减小, 说明二者具有相对应的关系, 可能都来自 $\text{O}_3-\text{Si}-\text{H}$ 结构. 以上结果表明, 经过热退火处理, 笼状结构仍然稳定存在, 结合有机组分的除去, 表明了薄膜中孔结构的形成; 同时, 亚氧化态 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 减少, $\text{Si}-\text{H}$ 减少, 更稳定的网状 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 含量增加, 说明退火使薄膜骨架结构发生了一定的调整, 薄膜骨架变得更加稳定.

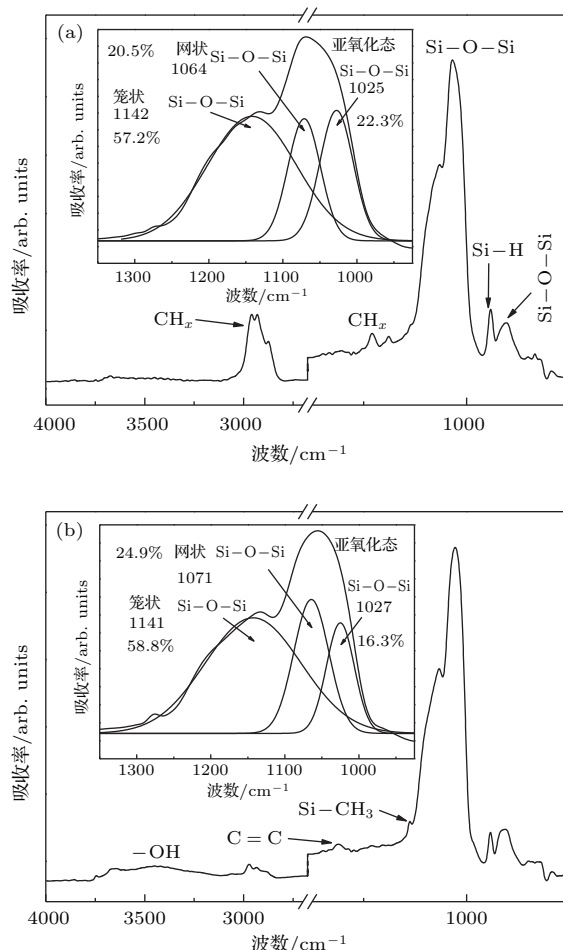


图1 薄膜的红外光谱图及对 1350—925 cm^{-1} 区间 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩振动吸收峰的分峰图 (a) 退火前; (b) 退火后

Fig. 1. FTIR spectra of films and deconvolutions of $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ absorption band in the range 1350—925 cm^{-1} : (a) as deposited; (b) annealed.

3.2 退火前后薄膜的 SSNMR 分析

交叉极化-魔角旋转固体核磁共振谱可以对材料中某些元素的成键结构进行表征, 具有非常高的分辨能力. 图2和图3分别为退火前后薄膜的固体核磁共振 ^{29}Si 谱和 ^{13}C 谱图, 谱峰的归属及命名法参照相关文献^[7, 14, 15]. ^{29}Si 谱中字母 Q, T, D 分别表示一个 Si 原子与四个、三个、两个 O 成键; 下标数字表示 O 的另一端也连接 Si 的个数. 例如 Q_3 表示一个 Si 原子与三个 O—Si 和一个 O—R 相连 (R 为 C 或者 H), T_3 表示一个 Si 原子与三个 O—Si 和一个 C ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ 等) 相连, T_H 则表示一个 Si 与三个 O 和一个 H 相连, 依此类推.

^{29}Si 谱一般认为是对薄膜骨架的反映. 从图2可以发现, 薄膜主要有 Q 和 T 两种类型的结构组成; 退火前后谱图整体上变化不大, 表明 PECVD

沉积得到的薄膜骨架结构比较稳定, 在退火过程中未发生明显的改变. ^{13}C 谱则是薄膜中有机组分的反映. 从图 3 中可以看出, 退火过程中 C 的组成发生了明显的变化, 其中饱和 C 绝大部分被除去, 而 $\text{C}=\text{C}$ 含量略有增加, 与 Si 直接相连的 $\text{C}(\text{Si}-\text{CH}_3$ 及 $\text{Si}-\text{CH}_2$) 在退火后峰强度也明显增加. 以上结果与 FTIR 结果是一致的. 退火前 ^{13}C 谱中显示有明显的 $-\text{OCH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 尖峰, ^{29}Si 谱中也显示有一定含量的 T_2 , Q_2 , Q_3 等结构, 这与 TEOS 分子中大量存在的 $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 结构是相对应的, 这可能是由于前驱体分子未完全分解而直接掺入薄膜形成的 [14]. 经过热退火, ^{13}C 谱中 $-\text{OCH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 基团含量大幅减少; 结合 FTIR 中亚氧化态 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{H}$ 减少和网状 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 增加可以得出, 在退火过程中, 薄膜结构发生了复杂的调整.

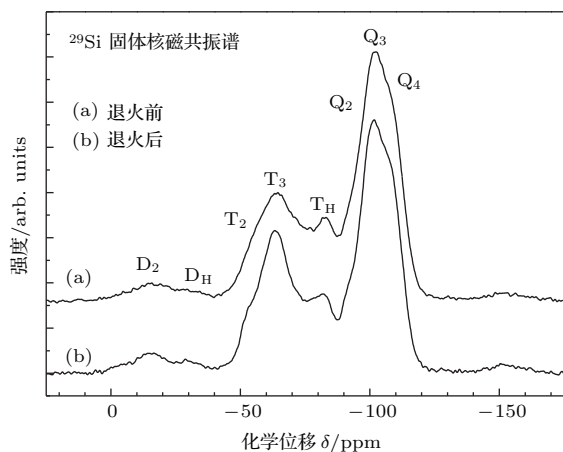
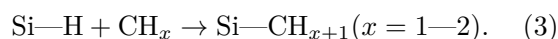
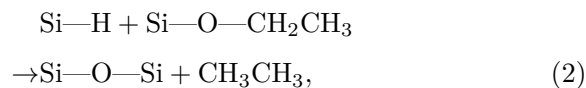
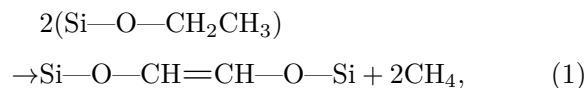


图 2 退火前后样品的固体核磁共振 ^{29}Si 谱
Fig. 2. ^{29}Si SSNMR spectra of samples before and after thermal annealing.

杜杰等 [20] 在研究中发现热退火导致薄膜中 $\text{C}=\text{C}$ 含量的增加, 他们认为 $\text{Si}-\text{CH}_x$ 基团在分解的同时, 部分 $\text{C}-\text{H}$ 键断裂, 留下的 C 彼此成键, 导致退火后薄膜中 $\text{C}=\text{C}$ 的 FTIR 吸收峰增强. Gates 等 [15] 也指出, 热退火过程中, 不稳定的饱和 $-\text{CH}_x$ 基团被分解除去, 稳定的 $\text{C}=\text{C}$ 则保存下来, 且含量有所增加, 一般称之为成孔剂残留 (porogen residues). Gourhant 等 [14] 研究发现 UV 辅助退火中 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 含量减少, 重点讨论了 UV 作用下 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 分解导致硅自由基的产生, 及其在后续 $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 转变等反应中的作用. Zenasni 等 [18] 实验中观察到了 UV 退火条件下, $\text{Si}-\text{CH}_3$ 含量的减少以及 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 含量的增加, 指出可能是由于 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的分解重组形成了 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$.

本实验中观察到了 $\text{Si}-\text{CH}_3$, $\text{Si}-\text{CH}_2$ 在退火后含量均增加, 结合前述 $\text{Si}-\text{H}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 等的变化, 并参考文献 [18, 20], 认为退火过程中薄膜结构变化可能通过以下反应发生:



$\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 及 $\text{Si}-\text{H}$ 都是封端结构, 网状 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{Si}$ 等则可以形成三维网络. 由此可见, 退火使薄膜各元素间发生进一步键合, 提高了薄膜骨架强度 [14].

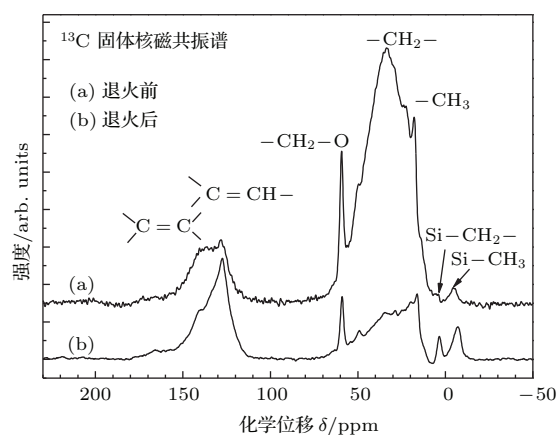


图 3 退火前后样品固体核磁共振 ^{13}C 谱
Fig. 3. ^{13}C SSNMR spectra of samples before and after thermal annealing.

3.3 退火后样品的孔结构表征

众所周知, 随着退火导致薄膜中有机组分的除去, 在材料结构中会形成孔结构, 最终得到多孔结构薄膜. 本文对退火后样品进行了氮气吸附/脱附等温线测试, 结果如图 4 所示. 由图 4 可见, 在吸附过程的初始阶段 ($P/P_0 < 0.1$), 随着相对压力的上升, 标准状况 (STP) 下的氮气吸附量急剧上升; 当 $P/P_0 > 0.1$ 时, 氮气吸附量基本稳定不变, 且脱附曲线与吸附曲线基本重合, 未出现回滞环. 从曲线形状可知该吸附过程属于第一类 Langmuir 型, 即单分子层或吸附剂仅有 2—3 nm 以下的微孔时的吸附情况. 对于微孔来说, 在发生多层吸附的同时也发生了毛细孔凝聚, 使吸附量在一开始便急剧增加, 而一旦将所有的微孔填满后, 吸附量便不再

随相对压力而增加, 呈现出吸附饱和 [21]. 这说明退火后薄膜中存在微孔结构, 孔径小于 2—3 nm. 通过测试设备自带的软件分析, 得出样品比表面积为 $552 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 当相对压力 $P/P_0 = 0.4$ 时, 其标况下氮气吸附量约为 $171 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 对应孔体积为 $0.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 参照文献 [22—24], 可知薄膜中有大量的纳米孔隙存在.

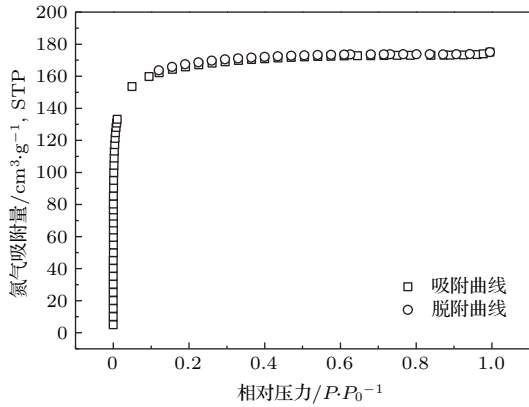


图4 退火后样品氮气吸附/脱附等温线图
Fig. 4. Nitrogen adsorption/desorption isothermal of the annealed sample.

3.4 退火前后薄膜的物理性能测试

薄膜成分结构的变化, 必然会引起各种性能的改变. 图5比较了退火前后薄膜折射率及消光系数随测试光波长的变化, 薄膜电学性能、力学性能等在表1中列出. 实验结果表明, 经过退火处理后, 薄膜折射率明显下降, 如光波长 630 nm 处的折射率由退火前的 1.476 降到 1.365, 介电常数也由 3.45 降到 2.60. 结合 FTIR 及 SSNMR 结果中显示有机组分的除去, 以及大量笼状 Si—O—Si 结构的形成, 可知这主要是由于有机组分的除去, 大量孔隙形成, 薄膜密度降低造成的. 此外, Si—CH₂, Si—CH₃ 的增加也对降低折射率和介电常数有作用. C=C 会对光形成较多的吸收, 这体现在消光系数图中紫外光区段 (光波长 250—400 nm) 的吸收峰上 [25]; 同时 C=C 会形成电流传导的通道 [26].

因此, 退火后 C=C 含量的提高, 导致薄膜消光系数增大, $1 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 场强下的漏电流密度也略有增加.

再者, 如表1所列数据, 经过热退火过程处理的材料, 在形成多孔结构和具有低介电常数特性的同时, 薄膜也存在收缩率约为 14.7% 的体积收缩现象, 材料的杨氏模量和硬度也有所降低, 分别为 6.65 GPa 和 0.59 GPa. 早期的研究表明, 薄膜杨氏模量大于 4 GPa 就可以满足芯片加工中化学机械抛光 (CMP) 对介质的要求 [27]. 综合退火后薄膜的各方面性能, 可以得出该薄膜是芯片后端互连介质材料的理想候选者.

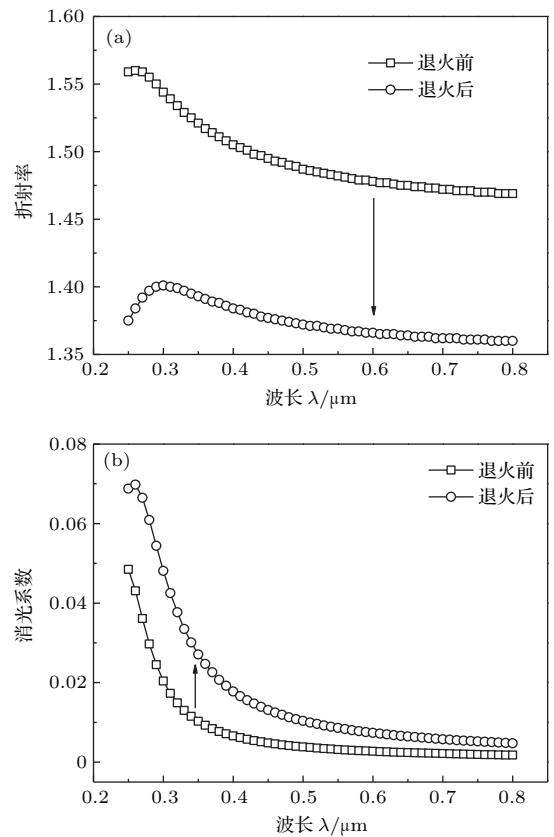


图5 退火前后薄膜光学性能随测试光波长的变化 (a) 折射率; (b) 消光系数
Fig. 5. Film's optical properties versus wavelength: (a) refractive index; (b) extinction coefficient.

表1 退火后薄膜收缩及退火前后薄膜电学性能、力学性能比较
Table 1. Film shrinkage after annealing and comparison on electrical and mechanical properties of films before and after annealing.

样品	收缩率	介电常数	漏电流密度 *	杨氏模量	硬度
			$J/A \cdot \text{cm}^{-2}$	E/GPa	H/GPa
退火前薄膜	—	3.45	9.21×10^{-10}	17.24	2.91
退火后薄膜	14.7%	2.60	3.38×10^{-9}	6.65	0.59

* 测试电场强度为 $1 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$.

4 结 论

以四乙氧基硅烷和双戊烯为前驱体, 采用PECVD方法制备了SiCOH有机/无机杂化薄膜, 薄膜中含有笼状、网状等多种Si—O—Si结构, —CH_x有机基团以及沉积中未反应的Si—O—CH₂CH₃等. 在氮气保护下经热退火处理, 薄膜中的—CH_x等有机组分被除去, 笼状Si—O—Si仍然稳定存在, 最终制备了多孔结构薄膜. 在退火过程中, —CH_x, Si—O—CH₂CH₃, Si—H等互相发生反应, 生成了网状Si—O—Si, C=C, Si—CH₂, Si—CH₃等结构, Si、O、C等元素间发生进一步键合, 薄膜化学结构更加稳定. 基于这些微观结构的演变, 一方面制备的薄膜材料折射率降低0.1左右, 介电常数由3.45降到2.60, 另一方面, 薄膜的消光系数和漏电流密度略有增加, 力学性能虽然有所降低, 但杨氏模量仍大于4 GPa. 退火后薄膜性能优良, 能够满足半导体加工的要求, 适合用于芯片后端互连用作层间介质.

参考文献

- [1] Baklanov M R, Ho P S, Zschech E 2012 *Advanced Interconnects for ULSI Technology* (Wiley) pp x–xxi
- [2] Davis J A, Meindl J D (translated by Luo Z Y, Ye Z C, Lü Y Q, Yu W J) 2010 *Interconnect Technology and Design for Gigascale Integration* (Beijing: China Machine Press) pp1–3 (in Chinese) [戴维斯 J A, 梅因道 J D 著 (骆祖莹, 叶佐昌, 吕勇强, 喻文健 译) 2010 吉规模集成电路互连工艺及设计 (北京: 机械工业出版社) 第1—3页]
- [3] TIRS 2013 <http://www.itrs.net>[2014.12.12]
- [4] Volksen W, Miller R D, Dubois G 2010 *Chem. Rev.* **110** 56
- [5] Favennec L, Jousseau V, Rouessac V, Fusalba F, Durand J, Passemard G 2004 *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **7** 277
- [6] Grill A, Patel V 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 803
- [7] Favennec L, Jousseau V, Gerbaud G, Zenasni A, Passemard G 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 64107
- [8] Grill A, Patel V 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 24113
- [9] Doniat F, Anderson C, Dussarrat C, Mcandrew J, Opila R, Wright B, Yang D 2012 *Microelectron. Eng.* **92** 34
- [10] Park J, Choi J K, An C J, Jin M L, Kang S, Yun J, Kong B, Jung H 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 3414
- [11] Ye C, Ning Z Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 057701
- [12] Castex A, Jousseau V, Deval J, Bruat J, Favennec L, Passemard G 2008 *J. Vac. Sci. Technol.* **26** 1343
- [13] Castex A, Favennec L, Jousseau V, Bruat J, Deval J, Remiat B, Passemard G, Pons M 2005 *Microelectron. Eng.* **82** 416
- [14] Gourhant O, Gerbaud G, Zenasni A, Favennec L, Gonon P, Jousseau V 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 124105
- [15] Gates S M, Neumayer D A, Sherwood M H, Grill A, Wang X, Sankarapandian M 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 94103
- [16] Jousseau V, Favennec L, Zenasni A, Gourhant O 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 9248
- [17] Jousseau V, Zenasni A, Favennec L, Gerbaud G, Bardet M, Simon J P, Humbert A 2007 *J. Electrochem. Soc.* **154** G103
- [18] Zenasni A, Jousseau V, Holliger P, Favennec L, Gourhant O, Maury P, Gerbaud G 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 94107
- [19] Grill A, Neumayer D A 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6697
- [20] Du J, Ye C, Yu X Z, Zhang H Y, Ning Z Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **1** 575 (in Chinese) [杜杰, 叶超, 俞笑竹, 张海燕, 宁兆元 2009 物理学报 **1** 575]
- [21] Yan J M, Zhang Q Y 1979 *Adsorption and Condensation: Surface and Pores of Solids* (Beijing: Liberation Press) pp111–116 (in Chinese) [严继民, 张启元 1979 吸附与凝聚: 固体的表面与孔 (北京: 解放出版社) 第111—116页]
- [22] Gates S M, Dubois G, Ryan E T, Grill A, Liu M, Gidley D 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** G156
- [23] Jiang T, Zhu B, Ding S J, Fan Z Y, Zhang D W 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 6502
- [24] Xu H Y, Wang X B, Wu Z Y 2006 *Chem. Res. Chin. Univ.* **1** 104 (in Chinese) [徐洪耀, 王献彪, 吴振玉 2006 高等学校化学学报 **1** 104]
- [25] Marsik P, Verdonck P, de Roest D, Baklanov M R 2010 *Thin Solid Films* **518** 4266
- [26] Baklanov M R, Zhao L, Besien E V, Pantouvaki M 2011 *Microelectron. Eng.* **88** 990
- [27] Dubois G, Volksen W, Magbitang T, Miller R D, Gage D M, Dauskardt R H 2007 *Adv. Mater.* **19** 3989

Effect of thermal annealing on the structure and properties of plasma enhanced chemical vapor deposited SiCOH film*

Tan Zai-Shang¹⁾ Wu Xiao-Meng¹⁾ Fan Zhong-Yong^{1)†} Ding Shi-Jin²⁾

1) (Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

2) (School of Microelectronics, State Key Laboratory of ASIC and System, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(Received 12 December 2014; revised manuscript received 4 January 2015)

Abstract

The development of high-performance integrated circuit chips and the shrinkage of feature sizes according to Moore's law bring forward continuously the requirements for low dielectric constant (low- k) materials with various excellent properties in the back-end-of-the-line (BEOL) interconnect. Porous SiCOH films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) through a porogen approach are widely applied to industry and extensively studied. Thermal annealing is an important process for fabricating the porous low- k films, which has a great influence on film structure as well as properties. SiCOH films are deposited by PECVD using tetraethoxysilane and limonene as precursors, and annealed at 450 °C for 1.5 h under nitrogen atmosphere. The evolutions of film structure and properties during thermal annealing are revealed, and the reaction mechanism for structure change is also proposed. Fourier transform inferred spectroscopy and solid state nuclear magnetic resonance results show that the as-deposited film is an organic-inorganic hybrid film composed of various kinds of Si—O—Si, —CH_x, Si—O—CH₂CH₃, etc. The organic component is removed almost completely during thermal annealing, making a porous film with a Si—O—Si inorganic skeleton. The skeleton is also rearranged at the same time. Deconvolution of the Si—O—Si absorption band of the FTIR spectrum reveals that the cage-like Si—O—Si occupies the major part for both as-deposited and annealed films, while the amount of silicon suboxide Si—O—Si decreases and that of network Si—O—Si increases during thermal annealing, making the film more robust. More C=C and Si—C are formed through chemical reactions between Si—H, —CH_x and Si—O—CH₂—CH₃, and crosslinking is further enhanced. Nitrogen adsorption/desorption isothermal measurement reveals that a large number of micropores with diameter less than 2–3 nm are created during thermal annealing, which is consistent with the removal of organic groups and the existence of cage-like Si—O—Si. As a result, both the refractive index and dielectric constant decrease significantly from 1.476 ($\lambda = 630$ nm) and 3.45 to 1.365 and 2.60, respectively. Because of the increase of C=C after annealing, extinction coefficient and leakage current density increase. Although there is a shrinkage of 14.7% in film thickness and a reduction of mechanical properties after annealing, the Young's modulus is still larger than 4 GPa. Considering all kinds of properties, the obtained film appears to be a competitive candidate as inter layer dielectrics in the BEOL interconnect of integrated circuits.

Keywords: thermal annealing, SiCOH film, plasma enhanced chemical vapor deposition, structure and properties

PACS: 77.55.Bh, 81.15.Gh, 81.40.Tv

DOI: 10.7498/aps.64.107701

* Project supported by the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2011ZX02703-004).

† Corresponding author. E-mail: zyfan@fudan.edu.cn