

SiCOH 低介电常数薄膜的性质和键结构分析*

王婷婷[†] 叶超 宁兆元 程珊华

(苏州大学物理科学与技术学院薄膜材料江苏省重点实验室 苏州 215006)

(2004 年 5 月 9 日收到, 2004 年 6 月 2 日收到修改稿)

以十甲基环五硅氧烷为反应源, 采用电子回旋共振等离子体化学气相沉积 (ECR-CVD) 方法制备了具有低介电常数, 且电绝缘性能和热稳定性优良的 SiCOH 薄膜. 通过对富氏变换红外光谱 (FTIR) 的分析, 比较了反应源和薄膜键结构的差异, 证实薄膜中一方面保持了源中由 Si—O—Si 键构成的环结构, 另一方面形成了由大键角 Si—O—Si 键构成的鼠笼式结构. 在沉积过程中失去的主要是侧链的—CH₃ 基团. 薄膜经过 400℃ 热处理后, 其介电常数由 3.85 降低到 2.85, 对其 FTIR 谱的分析指出, 薄膜中鼠笼式结构比例的增加可能是薄膜介电常数降低的原因.

关键词: 低介电常数, SiCOH 薄膜, 化学键结构

PACC: 7320A, 7755, 7830, 8115

1. 引 言

预计在未来的 15 年内, 微电子器件将继续按照摩尔定律发展, 2007 年后将生产线宽为 65nm 以下的纳电子器件^[1, 2]. 在纳电子器件中, 由于器件密度的提高会使得金属连线的电阻和寄生电容变大, 阻容 (RC) 的增大将导致信号延时、噪声、功率耗散等问题进一步增强^[2], 从而制约了器件的性能. 随着以 Cu 取代 Al 作为互连线, 电阻降低了 40%^[3], 但替代目前使用的 SiO₂ 作为介质绝缘层的超低介电常数材料 (即超低 k 材料) 还远没有确定, 尚处在对多种材料的探索、选择和评价阶段, 超低 k 材料已成为制约几十纳米线宽的纳电子器件发展的重要因素.

根据器件设计要求, 纳电子器件中的绝缘介质材料的 k 值应小于 2.0^[2]. 目前能够获得超低 k 的材料只有氟化有机薄膜, 但由于有机薄膜的热稳定性和力学性能较差, 制备工艺又难于与现有的微电子工艺兼容, 在纳电子器件中较难获得实际应用, 因此人们必须开辟新的途径寻找超低 k 材料.

降低介电常数可以有两种方法, 一是降低构成材料的分子的极化率; 二是降低单位体积内极化分子的密度. 根据电介质理论, 在均匀介质中通过降低分子的极化率来获得低介电常数是有限的, 但采

用复相材料引入 $k \sim 1$ 的空气隙来降低材料的介电常数却是可能的途径, 因为材料的极化不仅与介质的极化率有关, 还与其体积密度有关. 因此, 在材料中引入空气隙形成由介质和空气隙组成的多孔复相材料, 成为获得超低 k 材料的重要途径.

Miller 采用溶胶-凝胶技术制备了硅基多孔 (超低 k 材料)^[3], 但溶胶-凝胶技术制备的多孔材料的孔径较大, 液相制备工艺难于与微电子工艺兼容. 为了克服这些问题, Grill 等人尝试使用等离子体增强的化学气相沉积 (PECVD) 技术制备出多孔 SiCOH 低 k 薄膜. 该薄膜具有低 k 好的热稳定性, 且具有发展为 $k < 2.0$ 的超低 k 材料的潜力, 受到了人们的极大关注. 由于薄膜的结构和性质决定于制备的条件, 为了获得多孔 SiCOH 超低 k 薄膜, 二年来, 选择和优化沉积方法和源气体成为两个重要的研究内容. 在沉积方法方面, PECVD, ICP-CVD 技术相继被用来开展多孔 SiCOH 超低 k 材料的制备^[4, 5].

本实验中则采用了具有环形分子结构的十甲基环五硅氧烷 (DM5) 作为反应源材料, 使用电子回旋共振等离子体化学气相沉积 (ECR-CVD) 方法制备了 SiCOH 薄膜. 计算了其介电常数和膜厚随后处理温度的变化, 测量了其在加热中膜厚的变化、漏电流和耐压性能, 证实该薄膜具有较低的介电常数和良好的热稳定性及电绝缘性能, 使用富氏变换红外光谱

* 苏州大学薄膜材料江苏省重点实验室资助的课题.

[†] E-mail: zqwt82@163.com

(FTIR)获得了它的键结构演变情况,分析了介电常数降低的原因.

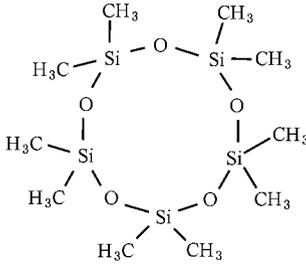


图1 DM5 的分子结构式

2. 实验方法

实验中使用电磁线圈型微波 ECR-CVD 技术制备 SiCOH 薄膜,仪器详细结构见文献 [6]. 采用 DM5 ($[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$, $n > 98\%$) 作为源气体,其分子结构式如图 1 所示. DM5 是一种无色无味无毒的低黏度硅油,易挥发,沸点 210°C . 实验中采用恒温水浴法加热 DM5 源来保持一定的蒸发量,水浴锅和进气管道的温度均保持在 80°C . 采用 Ar (99.999%) 作为载气,用质量流量计调节进气流量,DM5 与 Ar 的流量比保持为 6:1. 使用 MPG-2010C 型高稳定程控微波源提供 2.45GHz 的微波,入射功率为 300W . 系统的本底气压为 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,沉积时的气压为 0.1Pa . 基片为 (100) 取向的硅单晶片 (n 型, $5\text{--}8\ \Omega\cdot\text{cm}$) 和 NaCl 新鲜解理面,分别用于电学性质和 FTIR 的测量. 沉积的 SiCOH 薄膜在原位进行真空热处理,退火温度分别为 200°C 、 400°C ,保温时间均为 4h .

用 HP4294A 阻抗分析仪测量了 SiCOH 薄膜在 1MHz 频率下的 $C-V$ 曲线,根据 $C-V$ 曲线计算了薄膜在 1MHz 频率的介电常数. 测量样品采用金属-绝缘体-半导体 (MIS) 层状结构,上电极为掩膜法真空蒸发沉积的 Al 电极,直径为 1.1mm . 薄膜厚度用 ET350 台阶仪测量,膜厚在 $180\text{--}800\text{nm}$ 之间,膜厚的不均匀度在 1cm 直径范围内小于 5% . 用 Keithley 6517A 静电计测量了 SiCOH 薄膜的 $I-V$ 曲线,分析了薄膜的绝缘性能. 用 Nicolet 550 型 FTIR 测量了 DM5 源和 SiCOH 薄膜在 $600\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ 波数范围内的红外吸收谱,获得了相关的键结构状态. 使用光强度标定的发射光谱 (AOES) 技术分析了 DM5 的 ECR 放电等离子体中的基团分布,等离子体发射光谱采用美国大洋光学公司的 S2000 型光纤光谱仪,

波长范围为 $200\text{--}1000\text{nm}$,波长分辨率为 0.35nm .

3. 实验结果与讨论

3.1. SiCOH 薄膜的介电性能、热稳定性与电绝缘性能

我们测量了未经热处理的 SiCOH 薄膜和经 200°C 、 400°C 热处理的 SiCOH 薄膜在 1MHz 频率下的 $C-V$ 曲线,并分别计算出其介电常数. 介电常数 k 随热处理温度的变化如图 2 所示. 由于微电子器件在制备过程中需要承受热冲击,一般用 400°C 作为评价温度. 结果表明,随着热处理温度达到 400°C , k 值从 3.85 降低到 2.85 ,这远低于目前微电子器件中使用的介质层材料 SiO_2 的介电常数 ($k = 4$). 因此经 400°C 热处理的 SiCOH 薄膜是 $k < 3$ 的低介电常数薄膜.

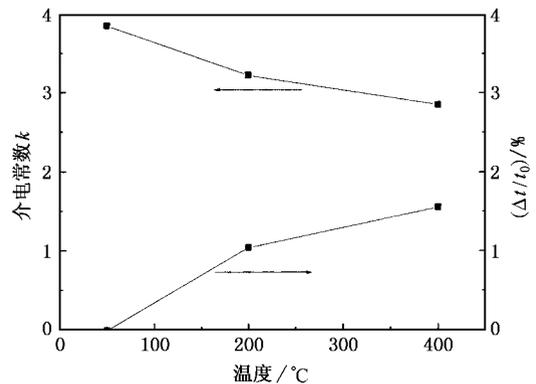


图2 SiCOH 薄膜介电常数 k 和膜厚的相对变化率随热处理温度的变化关系 (t_0 为未经热处理薄膜的膜厚, Δt 是处理后膜厚的变化量)

薄膜的热稳定性通常采用热处理前后薄膜厚度的相对变化率来表征. 根据热处理前后的薄膜厚度,计算了膜厚的相对变化率,其变化率随热处理温度的变化如图 2 所示. 虽然随着热处理温度上升,薄膜厚度稍有减小,但是经 400°C 热处理后,膜厚的相对变化率仍小于 2% . 这表明采用 DM5 作源、用 ECR-CVD 沉积的 SiCOH 薄膜是一种热稳定性优良的低介电常数薄膜.

作为介质绝缘层的应用,漏电流和耐压性能是薄膜的重要性能之一. 根据 SiCOH 薄膜的 $J-E$ 关系,经 400°C 热处理后的 SiCOH 薄膜在 $1\text{MV}/\text{cm}$ 场强下的漏电流为 $10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$,它比另一种候选的低 k

材料 a-C:F 薄膜小 10^4 数量级;当场强达到 2.5MV/cm 时,未发生击穿现象,这表明 SiCOH 薄膜的绝缘性能比 a-C:F 薄膜^[7]优良.

根据上述实验结果,可以说采用 ECR-CVD 技术和使用具有环结构的 DM5 为反应源制备的 SiCOH 薄膜,是一种热稳定性和绝缘性能优良的低介电常数薄膜.

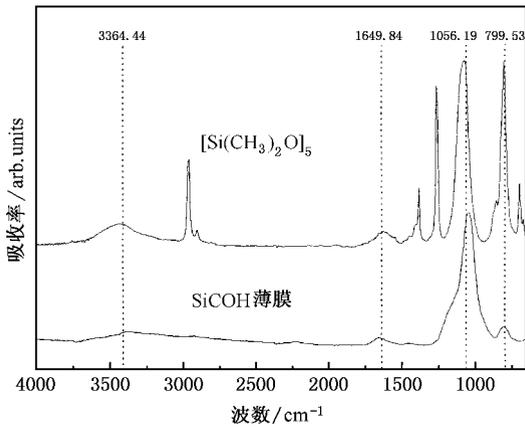


图3 DM5 源和沉积的 SiCOH 薄膜的红外光谱图

3.2. SiCOH 薄膜的键结构分析

人们认为 SiCOH 薄膜介电常数的降低是薄膜中引入了空气隙的结果^[8],为了证实此看法,实验采用红外光谱分析了 DM5 源和 SiCOH 薄膜的键结构组成状态,如图 3 所示.由图可见,SiCOH 薄膜的红外光谱与 DM5 源的红外光谱相比,存在着部分相同的吸收峰(参见图 1 所示的源的分子结构式)即位于 799.53cm^{-1} 处的 SiMe_x (Me 代表甲基,即 CH_3) 中 $\nu^s \text{C-H}_3$ 和 $\nu^s \text{Si-C}$ 吸收峰、位于 1056.19cm^{-1} 处 Si-O 网络结构中的 $\nu^s \text{Si-O-Si}$ 吸收峰、位于 1649.84cm^{-1} 处 Si-CH=CH_2 中的 C=C 吸收峰和 3364.44cm^{-1} 处的 Si-OH 吸收峰.其中 Si-C 、 C=C 键结构与环的侧链有关,但薄膜在该处的吸收峰强度与源相比,有较大幅度降低,这表明侧链结构在沉积中发生了变化. Si-O-Si 振动产生的 1056.19cm^{-1} 吸收峰来源于源中的环结构,但薄膜的该吸收峰强度只是略低于源的吸收强度,并且值得关注的是,该吸收峰在高波数端发生展宽,说明薄膜中形成了新的结构.另一方面,在 DM5 源的红外光谱中可以观察到的与环的侧链有关的吸收峰,即 1261.62cm^{-1} 处的 SiMe_x 中的 $\nu^s \text{C-H}_3$ 吸收峰、 1384.76cm^{-1} 处的 $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 中 $\delta \text{C-H}_2$ 吸收峰、 2964.20cm^{-1} 和

2906.23cm^{-1} 处的 $\text{sp}^3 \text{CH}_3$ 中的 ν^s 与 $\nu^s \text{C-H}_3$ 吸收峰在薄膜红外光谱中均没有观察到,并且与环有关的 $\nu^s \text{Si-O-Si}$ 弱吸收峰在薄膜中也没有观察到.这些实验结果表明,沉积过程中侧链上连接的 CH_n 基团由于键能较低,较易受到等离子体的轰击而断裂,SiCOH 薄膜中主要保存的是 DM5 源中 Si-O 键构成的环结构,同时薄膜中也有新的结构特征出现.

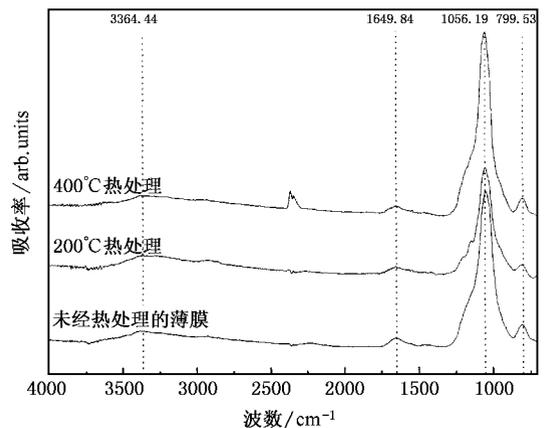


图4 SiCOH 薄膜及其经过 200°C、400°C 热处理后的红外光谱图

为了分析出现的新的结构特征和探究薄膜介电常数随着热处理温度的升高而减小的原因,实验进一步研究了 SiCOH 薄膜经过 200°C、400°C 热处理后结构的变化.图 4 为 SiCOH 薄膜及其经热处理后的红外光谱图.由图可见,热处理后 799.53cm^{-1} 、 1649.84cm^{-1} 、 3364.44cm^{-1} 处的吸收峰变化较小,主要的变化发生于 1056.19cm^{-1} 处的展宽吸收峰.根据 Grill 等的分析^[9], 1056.19cm^{-1} 处的宽吸收峰包含了三个部分:薄膜中形成的 Si-O 鼠笼式结构中键角较大的 Si-O-Si 键在 1140cm^{-1} 处的吸收峰;薄膜中形成的 Si-O 网络结构中键角略小的 Si-O-Si 键在 1063cm^{-1} 处的吸收峰;以及键角更小的 Si-O-Si 键在 1023cm^{-1} 处的吸收峰.将图 4 中 1056.19cm^{-1} 处的宽吸收峰进行高斯解叠,如图 5 所示.解叠峰的峰位和面积百分比列在表 1 中.由表 1 可见,经过 400°C 热处理,薄膜中鼠笼式结构所占的比例增大了,由处理前的 19.1% 增加到 27.6%,略小键角网络结构成分的比例由 42.6% 稍稍增加到 45.4%,而更小键角网络结构成分则大幅度地由 38.3% 减少到 27.0%.这表明经过热处理后薄膜中形成了更多的鼠笼式结构,而鼠笼式结构会占据更大的空间体积,从而在薄膜中形成了空气隙.所以在热处理过程中大空间体积的鼠笼结构比例的增加

可能是薄膜介电常数降低的主要原因。

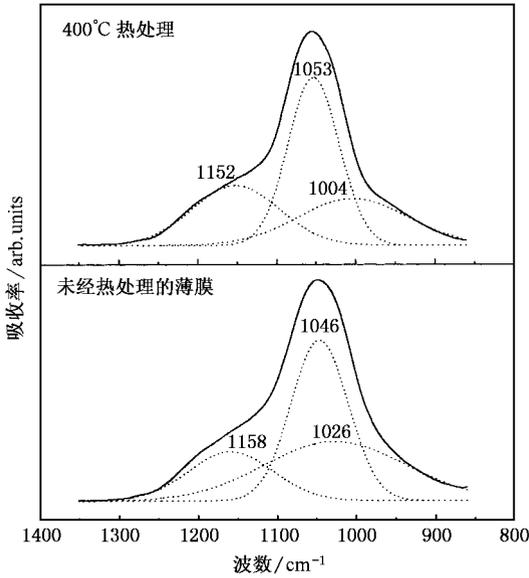


图 5 1056.19 cm^{-1} 宽吸收峰的高斯解叠峰

表 1 热处理前后解叠峰峰位和面积百分比比较

	未经热处理的薄膜		400 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的薄膜	
	峰位/ cm^{-1}	面积百分 比/%	峰位/ cm^{-1}	面积百分 比/%
鼠笼结构中键角较大的 Si—O—Si 结构	1158	19.1	1152	27.6
网络结构中键角略小 的 Si—O—Si 结构	1046	42.6	1053	45.4
网络结构中键角更小 的 Si—O—Si 结构	1026	38.3	1001	27.0

3.3. DM5 的 ECR-CVD 放电等离子体发射光谱诊断

为了进一步分析薄膜中键成分的形成原因,本实验采用等离子体发射光谱分析了薄膜沉积过程中空间放电等离子体所分解形成的空间基团的种类。

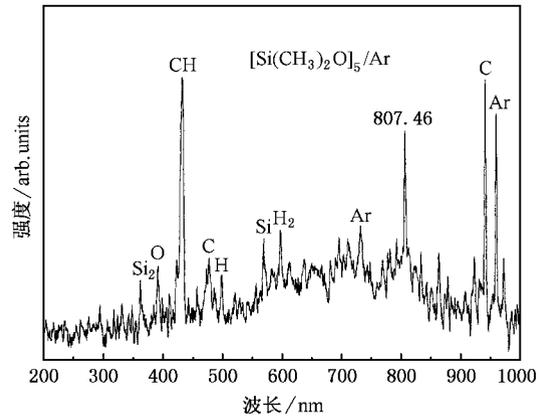


图 6 DM5/Ar ECR 放电等离子体发射光谱

图 6 为 DM5/Ar ECR 放电等离子体发射光谱图。由图可见,放电等离子体空间存在的主要基团是 CH, C 和 807.46nm 处的未知基团,而 Si, O, Si₂, H, H₂ 的含量较低。由于 CH, C 基团来源于环侧链—CH₃ 的断裂与分解,而 Si, O 基团来源于源中所含的少量硅烷醇的分解,这从另一个角度证实了,在我们选定的 ECR 放电条件下源中环结构的断裂分解程度较低,它们较多的被保留在了薄膜中。

4. 结 论

以带有环结构的 DM5 为反应源,采用电子回旋共振等离子体技术制备了具有优良热稳定性和电绝缘性能、 k 值为 2.85 的 SiCOH 低介电常数薄膜。使用 FTIR 获得了源和薄膜的键结构组成,通过比较,证实了在沉积过程中薄膜中较多地保持了源中 Si—O 键构成的环结构,侧链上的 CH_n 基团部分地断裂而失去。在热处理过程中,由较大键角 Si—O 键构成的鼠笼式结构占据的比例增大,这种结构可占据更大的空间体积,它可能是薄膜在 400 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后介电常数降低的主要原因。

- [1] Wolfgang M A 2002 *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **6** 371
 [2] Maex K et al 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 8793
 [3] Miller R D 1999 *Science* **286** 421
 [4] Grill A and Patel V 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 803
 [5] Yang C S et al 2003 *Thin Solid Films* **435** 165

- [6] Xin Y et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2492 (in Chinese)[辛焜等 2001 物理学报 **50** 2492]
 [7] Ye C et al 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1496 (in Chinese)[叶超等 2004 物理学报 **53** 1496]
 [8] Grill A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1785
 [9] Grill A and Neumayer D A 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6697

Characterization and bonding configuration of SiCOH low- k films^{*}

Wang Ting-Ting Ye Chao Ning Zhao-Yuan Cheng Shan-Hua

(*School of Physics Science and Technology, The Jiangsu Provincial Key Laboratory of Film Materials, Suzhou University, Suzhou 215006, China*)

(Received 9 May 2004; revised manuscript received 2 June 2004)

Abstract

Using decamethylcyclopentasiloxane ($[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_5$) as liquid precursor, SiCOH films, which have low dielectric constant (low k), good insulating ability and thermal stability, were prepared by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition (ECR-CVD). The FTIR spectra of the films were measured to find the difference of bond structures between SiCOH films and DM5 source. It was verified that the Si—O—Si cyclic structure was retained in SiCOH films, while $-\text{CH}_3$ radicals were lost during the deposition. The dielectric constant decreased from 3.85 to 2.85 after the film was annealed in 400°C . With the analysis of the bond structure of the film as deposited and annealed, we can infer that the increased content of cage structure comprised of Si—O—Si bond with bigger bond angle may be the reason for decreased dielectric constant.

Keywords : low dielectric constant, SiCOH films, bond structure

PACC : 7320A, 7755, 7830, 8115

^{*} Project supported by the Foundation of Key Laboratory of Thin Films, Jiangsu Province, China.