

电子回旋共振-射频双等离子体沉积氧化硅薄膜 过程中的射频偏压效应^{*}

柯 博 汪 磊 倪添灵 丁 芳 陈牧笛 周海洋 温晓辉 朱晓东[†]

(中国科学技术大学近代物理系, 中国科学院基础等离子体物理重点实验室, 合肥 230026)

(2009 年 5 月 5 日收到; 2009 年 6 月 5 日收到修改稿)

本文利用六甲基乙硅氧烷(HMDSO)和氧气(O_2)为反应气体, 利用微波电子回旋共振-射频双等离子体化学气相沉积法沉积氧化硅薄膜, 并利用发射光谱对等离子体特性进行原位诊断. 研究表明, RF 偏压对氧化硅薄膜沉积速率和薄膜中的化学键结构产生有意义的影响. 小的直流自偏压会略微提高沉积速率; 但随着直流自偏压的增加, 离子轰击效应及刻蚀作用加强, 薄膜的沉积速率下降. 在 13.56 MHz 和 400 kHz 两个不同射频频率条件下所沉积的薄膜中, O 和 Si 的比例基本相同, 均超过 2:1; 但 400 kHz 射频偏压下薄膜中的碳成分比例比 13.56 MHz 条件下的要高得多. 这可以归因为高的射频偏压的应用不仅可增强离子轰击效应, 而且与体等离子体相互作用, 使高活性的氧原子增多; 而低频偏压的作用主要是增强离子轰击效应.

关键词: 电子回旋共振-射频双等离子体, 射频偏压, 氧化硅薄膜

PACC: 8115H, 6855, 7360H

1. 引 言

偏压辅助微波电子回旋共振(ECR)等离子体技术被广泛应用于半导体、聚合物等薄膜材料的制备. 基底射频(RF)偏压技术由于其 RF 振荡的鞘层可以有效地避免电荷积累效应, 使等离子体中更多的粒子被加速到达材料表面, 因此可以提高和改善薄膜性能. 偏压技术已成为改善和调节材料性能的最直接有效的方法之一.

氧化硅薄膜具有化学稳定性好、高耐腐蚀性以及优良的光学、电学性能, 在很多领域有着广泛的应用, 如超大型集成电路技术、光学元件、防腐蚀层、钝化层等等^[1-3]. 在氧化硅薄膜沉积中, 常常考虑使用偏压辅助. Bulat 等^[4]发现 RF 偏置微波 ECR 等离子体化学气相沉积的氧化硅薄膜与低压化学气相沉积及热氧化方法得到的氧化硅薄膜的性能接近. Jiang 等^[5]发现 RF 偏压功率能极大地影响氧化硅薄膜的固定电荷密度和界面空穴密度. 薄膜材料性能的改变和表面结构的演化取决于等离子体

与材料表面之间的相互作用. 在这些研究中, 人们关注更多的是通过偏压技术控制离子轰击能量的大小和分布^[6-8]. 实际上, 偏压还可以与体等离子体产生相互作用^[9,10]. 而体等离子体特性一旦发生变化, 化学平衡状态被改变, 其中的电子、离子、活性基团等各种粒子的密度、能量等均随之改变. 这些会直接影响等离子体与材料表面的相互作用, 导致薄膜材料性能和表面特征的变化. 但人们目前很少注意这方面的影响.

本文以六甲基乙硅氧烷(HMDSO)和氧气(O_2)为反应气体, 在 RF 偏压辅助的 ECR 微波等离子体装置上沉积了氧化硅薄膜, 比较了 13.56 MHz 和 400 kHz 两个不同频率的偏压对氧化硅薄膜生长的影响, 并通过等离子体发射光谱诊断探讨了 RF 偏压作用的气相机理.

2. 实验装置

实验中采用的是微波 ECR-RF 双等离子体化学气相沉积装置, 如图 1 所示. 微波系统由微波源、环

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10635010)和国家重点基础研究发展计划(批准号:2008CB717800)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xdzhu@ustc.edu.cn

形器、水负载、定向耦合器、调配器、微波窗口和波导组成. 微波源输出的频率为 2.45 GHz, 功率在 200—1000 W 范围内连续可调的微波, 经由矩形波导传输并通过石英微波窗口馈入真空室内. 通过调节线圈 I_1 和 I_2 的电流建立磁场系统, 在磁感应强度

为 875 Gs ($1 \text{ Gs} = 10^{-4} \text{ T}$) 的附近空间区域内发生 ECR, 微波被共振吸收, 产生高密度等离子体. 等离子体在发散磁场的引导下向下游反应室扩散. 在基底上应用 RF 偏压, 形成 ECR-RF 双等离子体位型.

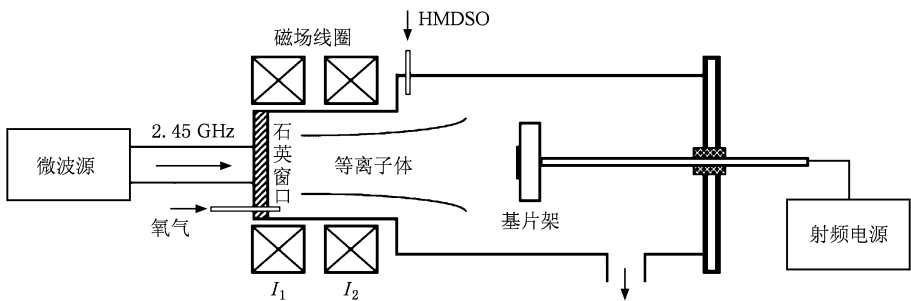


图 1 ECR-RF 双等离子体装置图

实验以单晶硅片(100)为衬底. 硅片在沉积前用稀释的氢氟酸清洗 1 min 以去除氧化层, 然后分别用丙酮、乙醇超声清洗 15 min. 衬底放入真空室后, 抽真空至 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$. 实验中微波功率和气压分别保持在 300 W 和 0.6 Pa, 沉积时间为 1 h. 氧气的流量在 0—20 sccm 内可调, HMDSO 在 0—10 sccm 内可调, 13.56 MHz 和 400 kHz 的 RF 偏压分别应用于基片架. 改变不同的实验参数沉积氧化硅薄膜, 沉积过程中, 用 TRIAX550 型光谱仪通过光纤收集沉积区(基片架前方区域)的等离子体发射光谱.

使用扫描电子显微镜(SEM)测量薄膜断面来估算沉积速率; 通过傅里叶变换红外吸收光谱(FTIR), Raman 谱和 X 射线光电能谱(XPS)来研究薄膜的结构和成分.

3. 结果与分析

图 2 是沉积薄膜的典型 SEM 照片, 所用的 RF 偏压的频率为 13.56 MHz, 直流自偏压为 -40 V, O_2 和 HMDSO 的流量均为 10 sccm. 从 SEM 照片上可以看出, Si 衬底上沉积了一层均匀的薄膜. 图 3(a) 和 (b) 分别是 13.56 MHz 条件下 RF 偏压大小对薄膜的沉积速率和 FTIR 谱的影响. 在负的直流自偏压下, 离子受到电场的加速而向基底移动. 当偏压不太大(-20 V)时, 到达基底表面的粒子增多, 会略微提高沉积速率; 但随着偏压的增大, 到达基底的离子能量升高, 离子轰击效应及刻蚀作用加强, 薄膜的沉积速率随之下降. FTIR 谱图显示的 1060—

1070 cm^{-1} , 805—810 cm^{-1} 和 450—460 cm^{-1} 三个主要的吸收波段分别是 Si—O—Si 结构的拉伸模式、弯曲模式和摇摆模式, 同时还存在 1250—1260 cm^{-1} 的 Si—CH₃ 吸收峰, 表明沉积薄膜中的主要成分是 Si—O—Si 键, 同时还存在未完全分解的有机成分.

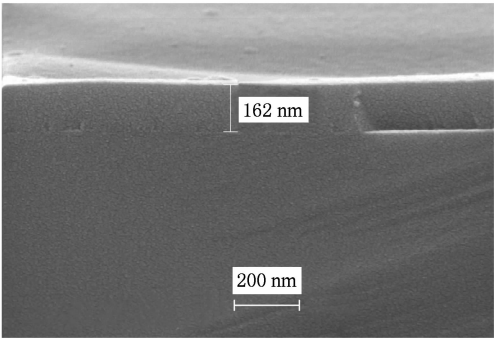


图 2 氧化硅薄膜截面的 SEM 照片 偏压频率为 13.56 MHz, 偏压为 -40 V, HMDSO 和 O_2 流量均为 10 sccm

对不同 RF 频率条件下的沉积进行了研究, 图 4 是 RF 频率分别为 400 kHz 和 13.56 MHz, 偏压大小分别为 -20 和 -80 V 时沉积薄膜的 XPS 谱图, 所用的 O_2 和 HMDSO 的流量均为 10 sccm. 通过解谱得到的薄膜中各元素的含量比例如表 1 所示. 两个频率条件下, O 和 Si 的比例基本相同, 都超过 2:1. 13.56 MHz RF 偏压下的 C 原子比例远低于 400 kHz 偏压下的 C 原子比例. 另外, 在相同频率条件下, 大的直流自偏压下沉积的薄膜中碳成分比例较低.

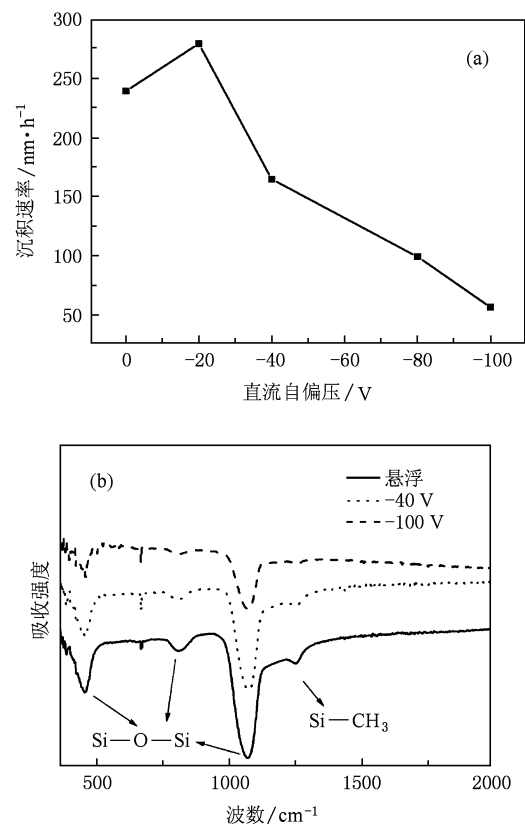


图3 13.56 MHz 条件下 RF 偏压对薄膜的沉积速率和 FTIR 谱的影响

表1 图4 XPS 谱图的薄膜成分分析

频率和偏压	Si 含量 at%	C 含量 at%	O 含量 at%	[Si]/[C]/[O]
13.56 MHz, -20 V	22.54	12.70	64.76	1/0.56/2.87
13.56 MHz, -80 V	23.09	9.67	67.24	1/0.42/2.91
400 kHz, -20 V	14.46	45.54	40	1/3.15/2.78
400 kHz, -80 V	20.04	22.7	57.26	1/1.13/2.85

注:[Si]/[C]/[O]表示三种元素的含量比.

从以上的结果分析中可以看出,除偏压大小外,偏压频率也会对沉积薄膜的特性和结构产生影响.为了了解其中的等离子体气相机理,我们对沉积区的等离子体特性进行了光发射谱诊断(见图5).从图5可以看出,主要的谱线有H_α(656.3 nm),H_β(486.1 nm),H_γ(434.0 nm)和O(777.4和844.6 nm),表明沉积区的等离子体气相环境中存在着大量的氢原子和氧原子.氢原子来源于HMDSO单体在放电过程中的电子碰撞分解,氧原子主要来源于气体中氧气的离解.由于氧原子与碳成分有着强的相互作用,我们对400 kHz和13.56 MHz两个不同频率条件下的氧原子谱线进行了研究.图6是

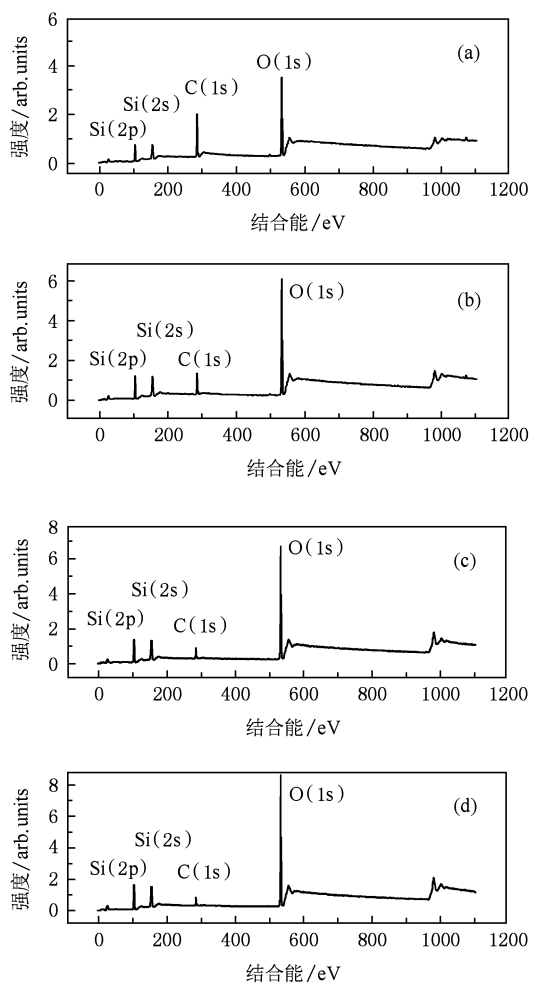


图4 不同频率、偏压条件下沉积薄膜的 XPS 谱图 (a) 频率为 400 kHz, 偏压为 -20 V; (b) 频率为 400 kHz, 偏压为 -80 V; (c) 频率为 13.56 MHz, 偏压为 -20 V; (d) 频率为 13.56 MHz, 偏压为 -80 V

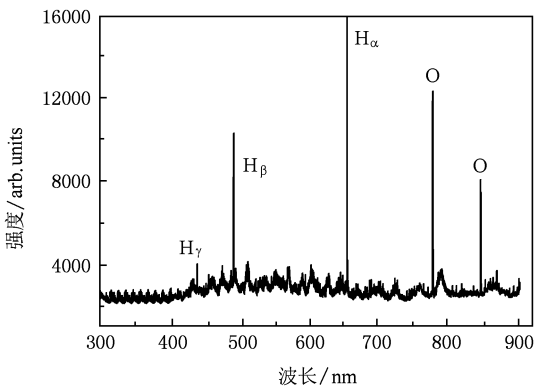


图5 HMDSO + O₂ 等离子体典型的发射光谱

在以上两个频率条件下氧原子的两条谱线(777.4和844.6 nm)的强度随直流自偏压大小的变化.随着基底直流自偏压的升高,13.56 MHz RF 偏压下氧

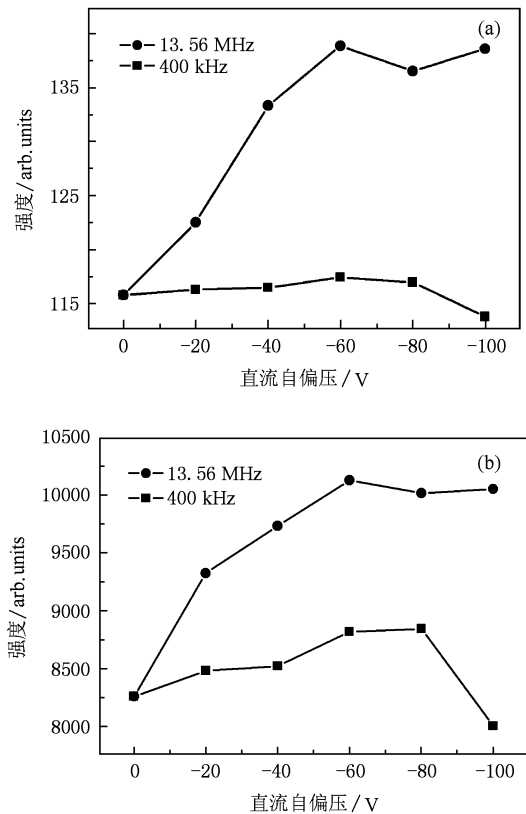


图 6 400 kHz 和 13.56 MHz 两个频率下氧原子发射光谱强度随自偏压大小的变化 (a) 氧原子 777.4 nm 谱线, (b) 氧原子 844.6 nm 谱线

原子的两条谱线都明显增强,反映出等离子体中电子的激发效率明显提高,而在 400 kHz RF 偏压下氧原子的两条谱线强度变化不明显. 由于在 13.56 MHz 偏压条件下,电子能够响应 RF 鞘层中的振荡电场并被随机加热,而离子无法响应快速变化的电场,只是在穿越鞘层时被鞘层的平均直流电场加速. 这样,被随机加热的高能电子将促进体等离子体中基团的分解和激发. 而 RF 偏压鞘层对电子的随机加热作用依赖于 RF 频率^[11],当 RF 频率远低于等离子体离子振荡频率时,随机加热效应弱. 因此,400 kHz 偏压的作用主要集中于建立 RF 鞘层和增加离子动能,对体等离子体基本没有影响. 因此,相对于 400 kHz 偏压,13.56 MHz 偏压的应用不仅增强了离子轰击效应,同时提高了体等离子体中的活性氧原子密度,从而增强了对薄膜中碳成分的刻蚀作用,这样使得高频偏压下沉积的薄膜中的碳成分比例要比低频偏压下低得多.

图 7 是氧气浓度从 0 变化到 67% 时沉积薄膜的 FTIR 曲线和 Raman 谱图,RF 自偏压为 -80 V.

在无氧条件下,薄膜的 FTIR 谱图与有氧条件下的差别很大. 无氧条件下沉积的薄膜的 Raman 谱(见图 7(b))呈现出一个 1100—1800 cm^{-1} 区间的宽谱带,并带有分立的 D 峰(1335 cm^{-1})和 G 峰(1610 cm^{-1} 处),表明了薄膜的非晶碳结构^[12]. 而在氧气浓度为 50% 时,这个宽谱带明显减弱. 这些表明,无氧条件下沉积薄膜以非晶碳成分为主,同时还存在一些源于 HMDSO 的 Si—O—Si 键成分.

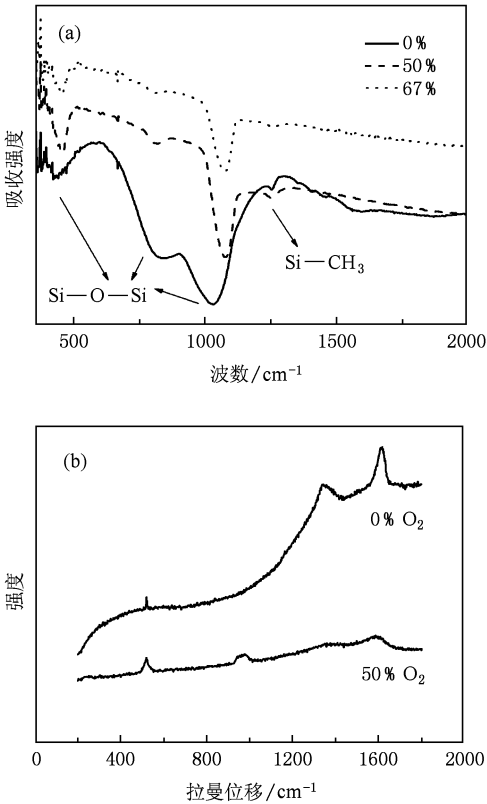


图 7 不同氧气浓度下沉积薄膜的 FTIR 谱和 Raman 谱 (a) FTIR 谱, (b) Raman 谱

4. 结 论

以 HMDSO 和 O₂ 为反应气体,利用 ECR-RF 双等离子体装置沉积氧化硅薄膜. 研究了 RF 偏压对沉积薄膜结构和生长速率以及等离子体特性的影响. FTIR 谱图显示沉积薄膜中存在 Si—O—Si 键,但在无氧条件下,沉积的薄膜以非晶碳结构为主. 小的直流自偏压会略微提升沉积速率,但随着偏压的升高,沉积速率会迅速下降. 另外,偏压频率的改变会明显影响沉积薄膜的成分结构,400 kHz RF 偏压条件下薄膜中的碳成分比例比 13.56 MHz 条件下要高得多,但不同 RF 频率条件下所沉积的薄膜

中 O 和 Si 的比例基本相同. 这可以归因为高的 RF 偏压不仅能够增强离子轰击效应, 而且会对体等离子体特性产生影响, 而低频偏压的作用主要是增强离子轰击效应.

[1] Walkiewicz-Pietrzykowska A, Espinós J P, González-Elipé A R 2006 *J. Vac. Sci. Technol. A* **24** 988

[2] Zhou M L, Fu Y B, Chen Q, Ge Y J 2007 *Chin. Phys.* **16** 1101

[3] Ding S J, Wang J T, Wang P F, Zhang W, Lee W W 2001 *Chin. Phys.* **10** 324

[4] Bulat E S, Ditmer G, Herrick C, Hankin S 1992 *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 1402

[5] Jiang N, Agius B, Hugon M C, Olivier J, Puech M 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 1847

[6] Gibson Jr G W, Sawin H H, Tepermeister I 1994 *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** 2333

[7] Ohtsu Y, Yoshinaga K, Fujita H 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 7552

[8] Zhang Y, Liu J Y, Liu Y, Wang X 2004 *Phys. Plasmas* **11** 3840

[9] Etemadi R, Godet C, Perrin J 1996 *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** 2051

[10] Hong J, Granier A, Leteinturier C 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 497

[11] Lieberman M A, Lichtenberg A J 2005 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (2nd Ed.) (New York: John Wiley & Sons)

[12] Siegal M P, Tallant D R, Martinez-Miranda L J, Barbour J C, Simpson R L, Overmyer D L 2000 *Phys. Rev. B* **61** 10451

Effects of radio-frequency bias on silicon oxide films deposited by dual electron cyclotron resonance-radio frequency hybrid plasma *

Ke Bo Wang Lei Ni Tian-Ling Ding Fang Chen Mu-Di Zhou Hai-Yang Wen Xiao-Hui Zhu Xiao-Dong[†]

(Key Laboratory of Basic Plasma Physics of Chinese Academy of Sciences, Department of Modern Physics,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 5 May 2009; revised manuscript received 5 June 2009)

Abstract

Silicon oxide films were deposited in electron cyclotron resonance-radio frequency dual hybrid plasmas using a mixture of HMDSO and oxygen as source gases, and optical emission spectroscopy was employed to investigate the gas phase species in the plasma. It is found that both the deposition rate and the chemical bonds of films are significantly affected by the radio frequency bias. The deposition rate is slightly increased when a low direct current self-bias is applied, and is reduced with the increasing self-bias due to strengthened ion bombardment. The ratios of O to Si in the films deposited under the bias frequency of 400 kHz are above 2:1, nearly the same as that under 13.56 MHz. However, the content of carbon under 400 kHz bias is much higher than that under 13.56 MHz. The reason is that the application of the high frequency bias of 13.56 MHz not only strengthens ion bombardment on the material surface, but also induces the variations of the bulk plasmas including the increase of O atom density, while the main effect of the bias of 400 kHz is only to strengthen ion bombardment.

Keywords: electron cyclotron resonance-radio frequency dual hybrid plasma, radio-frequency bias, silicon oxide films

PACC: 8115H, 6855, 7360H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10635010) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2008CB717800).

[†] Corresponding author. E-mail: xdzh@ustc.edu.cn