

超低介电常数介孔氧化硅薄膜的制备及其表征

袁昊¹ 李庆华^{*,1} 沙菲² 解丽丽¹ 田震¹ 王利军¹

(¹上海第二工业大学环境工程系, 上海 201209)

(²上海纳米材料检测中心, 上海 200237)

摘要: 研究了以正硅酸乙酯(TEOS)和甲基三乙氧基硅烷(MeSi(OEt)₃)为混合硅源,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,采取旋涂技术,在硅晶片表面制备出二氧化硅透明薄膜,再经过正硅酸乙酯(TEOS)蒸汽孔壁强化后采用线性升温焙烧法脱除薄膜孔道内的模板剂,制备出具有超低介电性能的氧化硅薄膜。使用 FTIR、XRD 和 SEM 对样品进行了结构表征,并采用阻抗分析仪测量了薄膜的介电常数(k),纳米硬度计测量薄膜的弹性模量。介孔氧化硅薄膜在常温常湿条件下存放 15 d 后,介电常数仍旧维持在超低值范围内, $k=1.80$,弹性模量大于 6 GPa,很好地满足了其在超大规模集成电路中的应用的要求。

关键词: TEOS 蒸汽; 甲基化; 介孔氧化硅薄膜; 超低介电常数

中图分类号: O649

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)09-1587-06

Synthesis of Mesoporous Thin Silica Films with Ultra Low Dielectric Constant

YUAN Hao¹ LI Qing-Hua^{*,1} SHA Fei² XIE Li-Li¹ TIAN Zhen¹ WANG Li-Jun¹

(¹Department of Environmental Engineering, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209)

(²Shanghai Testing Center of Nanometer Materials, Shanghai 200237)

Abstract: Vapor phase treatment with tetraethyl orthosilicate (TEOS) was used to improve the performance of methylated mesoporous silica films spin-coated on silicon wafers. Subsequent calcination treatment led to formation of methyl-functionalized-silica films with high structural stability and hydrophobicity. XRD, FTIR results show that the films have high structural stability and hydrophobicity. SEM images indicate that TEOS treatment favors the formation of flat and integrated non-crack films. Dielectric constant (k) value of the films is ultra low, $k \approx 1.74$, and remains as low as 1.81 after aging in 25 °C and 50% ~60% -relative-humidity environment for over 15 days. Mechanical strength (elastic modulus and hardness) is high enough to withstand the stresses that occur during the chemical mechanical polishing and wire bonding process ($E=10.9$ GPa). Effects of the methyl group introduction and the TEOS vapor treatment on the structural stability and hydrophobicity have been studied.

Key words: TEOS treatment; methyl-functionalized; mesoporous silica film; ultra-low k

随着超大规模集成电路(ULSI)技术的发展,电子器件特征尺寸不断缩小,而电路的互连延迟、串扰和能耗逐渐增大^[1,2],成为制约集成电路速度进一步提高的瓶颈。采用低介电常数(low k , $k < 4.0$)甚至超低介电常数(ultra-low k , $k < 2.2$)介质薄膜作金属线间

和层间介质以代替传统 SiO₂ 介质($k \approx 4$)是降低互连延迟、串扰和能耗的有效方法^[2-3]。新型的纳米 SiO₂ 多孔薄膜不仅具备高介质强度(电介质击穿电场大于 3 MV·cm⁻¹),高温稳定性等适合在微电子领域运用的特性,而且由于材料中存在的大量孔隙(空气

收稿日期:2007-05-11。收修改稿日期:2007-07-27。

上海“浦江人才”计划(NO.05PG14051);国家自然科学基金青年基金(NO.50503011);上海教委重点基金(NO.06ZZ95);上海市重点学科项目(NO.P1701)。

*通讯联系人。E-mail: qhli@eed.sspu.cn

第一作者:袁昊,男,28岁,硕士,讲师;研究方向:介电材料。

$k \approx 1$),使多孔 SiO_2 薄膜的介电常数显著降低^[4,5],同时其还具有介电常数可以通过改变孔隙率在 1.3~2.5 范围内可调,与硅及正硅酸乙酯(TEOS)有很好的粘附性及很好的空间填充能力,能与器件集成、化学机械抛光、强迫填充铝及化学气相沉积工艺兼容等特点^[6],是传统 SiO_2 的理想替代物^[7]。

近期研究表明,传统的溶胶-凝胶(Sol-gel)法或有机模板剂法制备的纳米多孔 SiO_2 薄膜^[8-11]都具有成为超低介电材料的潜力^[12,13]。但是传统的 Sol-gel 法制备的薄膜由于机械强度低和较高的吸水性使之缺乏实用价值。模板法结合旋涂或提拉工艺可以合理的控制孔隙度、孔径和孔型,以及膜的结构和厚度,从而使制备的薄膜有很好的机械强度,同时反应过程环境依存度低,易形成大面积薄膜。但是该材料骨架结构上存在一定比率的 Si-OH 基团,当薄膜暴露在空气中时,薄膜表面容易吸附水(包括物理吸附水和化学吸附水),从而影响其电学性质;并且,该材料在作为金属间介质的应用中,水的存在能腐蚀层间金属线,降低薄膜与金属的粘附性能,且水($k > 80$)具有较强的极性特征,导致薄膜的介电常数增大,漏电性能降低。因此提高纳米 SiO_2 薄膜的疏水性是其在超大规模集成电路中的应用的关键要素之一。

目前研究纳米 SiO_2 薄膜疏水处理的方法主要集中在引入有机改性剂、表面修饰和等离子处理等方法^[14-17]。其中引入有机改性剂是采用有机硅氧烷与 TEOS 混合作为硅源,利用有机硅氧烷中的疏水基团(如- CH_3 等)间接或直接与羟基反应,在溶胶结构中引入有机基团,且消耗硅羟基,同时由于有机基团具有较大的体积,能屏蔽临近的羟基^[18]从而有效的降低了薄膜的吸水性^[19]。但是,有机基团的大量使用会造成产物机械性能降低和孔道有序度降低。表面修饰法是对薄膜进行硅烷化处理进而降低材料中的 Si-OH 基团,但是该方法容易导致表面形成相对较大的 Si-O-Si(CH_3)基团而使孔道闭合,使薄膜的介电常数升高。采用 O_2 或 H_2 等离子体对薄膜进行疏水处理,虽然能达到疏水的目的,但是这种处理方法会造成薄膜的网络结构发生变化,而且薄膜的厚度和孔隙率都会有所减小。最近,人们开始关注使用 TEOS 或三甲乙氧基硅烷(TMES)蒸汽处理介孔氧化硅薄膜制备低 k 材料的方法^[20,21]。研究表明,TEOS 和 TMES 分子通过进入含有模板剂介孔氧化硅薄膜的孔壁中,提高了薄膜的机械强度,降低焙烧引起孔道的收缩,同时也适度地提高材料的疏水性,但是这

种方法还是不能满足纳米 SiO_2 薄膜作为低 k 材料所需的高疏水性能。因此,我们采用先对介孔氧化硅薄膜引入有机改性剂,再进行 TEOS 蒸汽处理的双重疏水方法制备 SiO_2 薄膜,预计该材料将可能不仅具有良好的疏水性,还具备良好的机械性能和介电性能,可以成为优异的低介电材料。本工作采用 XRD、FTIR、SEM、纳米硬度计和阻抗分析仪研究了薄膜的结构和性能,并进行了分析和讨论。

1 实验部分

1.1 多孔 SiO_2 薄膜的制备

在室温条件下以 TEOS 为前驱体,加入一定组分的甲基三乙氧基硅烷($\text{MeSi}(\text{OEt})_3$,简称 MTES),无水乙醇为溶剂,十六烷基三甲基溴化铵(简称 CTAB)为模板剂,盐酸为催化剂制备物质的量的比为 0.70TEOS:0.30MTES:12.00EtOH:0.19CTAB:0.03HCl 的 SiO_2 酸性溶胶。搅拌澄清后用匀胶机将 SiO_2 溶胶旋涂到洁净的硅晶片上,旋转速率为 $3\,000\sim 4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,时间 60 s 得到样品,命名为 Me-MCM。空气中陈化 20 min 后,置入装有 10 mL TEOS 的反应釜中,在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 下静置 4 h,取出清洗和室温烘干(样品命名为 Me-MCM-TEOS)后转入马沸炉中,以 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 6 h 得到纳米介孔 SiO_2 薄膜(样品命名为 Me-MCM-TEOS-CA)。作为参比,对未进行 TEOS 蒸汽处理的薄膜样品 Me-MCM 直接以 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 6 h,得到样品命名为 Me-MCM-CA。

1.2 性能表征

采用德国布鲁克 AXS 公司的 D8 ADVANCE X-ray Diffractometer 测定微孔薄膜的晶态结构,使用 Cu 靶 $K\alpha$ 为射线源,Goebel 镜,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描区间 $5\sim 10^\circ$ 扫描速率 $1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$;采用德国布鲁克 V70 傅立叶红外分光光谱仪进行薄膜的结构分析,波束 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ;采用日本日立 S-4800 型冷场扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌和薄膜的厚度;介电常数的测量采用平行电容法,电容由 HP4294A 阻抗分析仪测定;杨氏模量和硬度采用美国 MTS 公司的纳米压痕仪 Nano-indenter DCM 组件测定。

2 结果与讨论

2.1 XRD

图 1 是样品 Me-MCM 在空气中不同静置时间

点的 XRD 图。结果表明, $d(100)$ 面的 2.4° 特征峰在旋涂结束 1 min 内开始出现, 说明硅晶片表面在旋涂过程中就开始形成具有周期有序孔道结构的 SiO_2 薄膜。 $d(100)$ 面特征峰的峰宽没有随时间发生明显变化, 而峰强在 60 min 时达到最大(图 1 中的附图为 Me-MCM 在静置 60 min 时的 XRD 图)。这主要是因为高速旋转过程致使有机溶剂快速蒸发和 TEOS 的加速反应, 从而使得硅晶片表面能在不到 1 min 的时间内快速生成相对完整有序的 SiO_2 薄膜, 并在 60 min 时达到稳定。图 2 是样品 Me-MCM(a)、Me-MCM-CA(b)、Me-MCM-TEOS(c) 和 Me-MCM-TEOS-CA(d) 的 XRD 图。图中 a 薄膜经过焙烧得到的 b, 其 $d(100)$ 面特征峰几乎消失, 表明 Me-MCM 在直接焙烧过程中由于孔道中的模板剂的脱除造成大部分孔道坍塌。而经 TEOS 处理后的样品 c 的 XRD 图与未经 TEOS 处理的样品 a 的图非常相似, 且焙烧后的样品 d 其 $d(100)$ 面特征峰相对于 c 并没有明显的变化。这是由于在焙烧前 Me-MCM 样品的孔道已先被 CTAB 全部充满, 因此 TEOS 蒸汽只能进入疏松的孔壁内, 从而使整个体系的骨架结构得到加强, 进而焙烧后样品骨架不收缩并且保持完整有序的六方晶系结

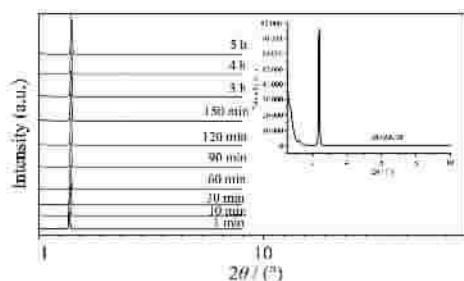


图 1 样品不同时间点的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Me-MCM film as a function of synthesis time

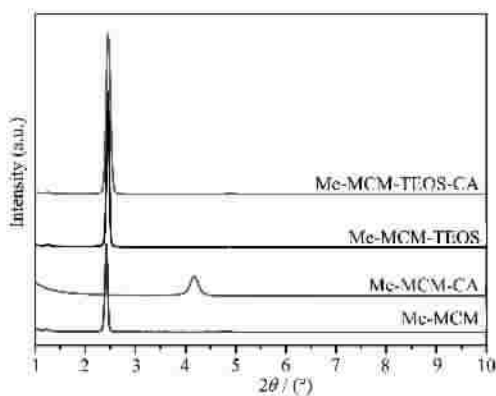


图 2 不同样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns for various methylated samples

构^[20,21]。图 3 为样品 Me-MCM-TEOS-CA(d) 薄膜在常温常湿(实验室的温度和相对湿度分别保持在 25°C 和 50~60%)环境下静置随时间变化的 XRD 图。样品 d 在静置的过程中, $d(100)$ 面特征峰没有明显的变化, 表明其在潮湿的空气中骨架仍具有良好的稳定性。

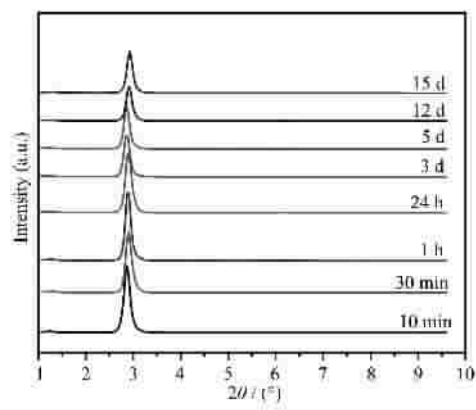


图 3 样品在空气中不同存放时间的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of Me-MCM samples against exposure time at 25°C and 50~60% relative-humidity environment

2.2 FTIR

图 4 为实验样品 Me-MCM(a)、Me-MCM-TEOS(b) 和 Me-MCM-TEOS-CA(c) 的红外光谱图。为了界定样品薄膜孔道内有机基团的类别, 同时测定了标准硅酸乙酯(TEOS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和甲基三乙氧基硅烷($\text{MeSi}(\text{OEt})_3$)的红外光谱图作为图 4 的附图对照。图中 1100 cm^{-1} 处的吸收峰是 Si-O-Si 的反对称伸缩振动特征峰^[22]; 样品 a 和 b 在 2924 cm^{-1} 与 2851 cm^{-1} 存在着归属于甲基的 C-H 键的不对称和对称伸缩振动特征峰, 这和 CTAB 中 C-H 的特征振动峰完全一致, 但焙烧样品 c 中不存在, 这说明薄膜孔道中存在的模板剂 CTAB 在热处理过程中已经彻底分解; 相对于样品 a, 样品 b 和 c 在 2978 cm^{-1} 存在着与 TEOS 相同的 C-H 键不对称伸缩振动, 说明 TEOS 分子进入了 Me-MCM 薄膜的孔壁中, 并且在焙烧后仍有部分的保留。我们也注意到经焙烧后样品 c 在 1273 cm^{-1} 仍存在与 $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ 相同 Si-CH₃ 键的特征峰, 同时峰强没有因焙烧而降低, 说明 400°C 的线性升温处理在除去有机模板剂 CTAB 的同时可以完整地保留具有疏水性质的 Si-CH₃ 基团。前面已经提到 TEOS 蒸汽处理和结构中导入有机基团两种方法分别一定程度的提高氧化硅薄膜的疏水性质^[23]。为检验两者方法结合

后对样品 c 的疏水性的影响,我们将样品暴露在温度和相对湿度分别保持在 25 ℃和 50%~60%环境中 15 d(360 h),图 5 为样品 Me-MCM-TEOS-CA 在不同时间点的 FTIR 谱图,其中 3 000~3 700 cm^{-1} 为吸附水的特征谱区。图 5 表明,在长达 15 d 的实验周期内样品 Me-MCM-TEOS-CA 薄膜在 3 000~3 700 cm^{-1} 区域并没有明显的吸附水特征峰出现,在 965 cm^{-1} 与 3 000 cm^{-1} 存在的 Si-OH 伸缩振动峰消失也表明样品薄膜中非活性的 $-\text{CH}_3$ 基团取代薄膜表面和介孔结构中存在的部分-OH 基团,这些进一步证明了经 MTES 和 TEOS 的共同作用使介孔氧化硅薄膜具有良好的疏水性质。

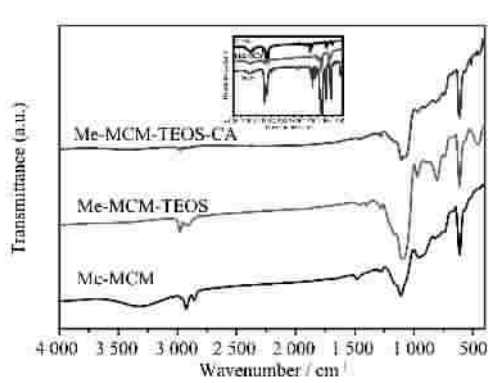


图 4 各样品的 IR 图

Fig.4 IR spectra of the various methylated samples

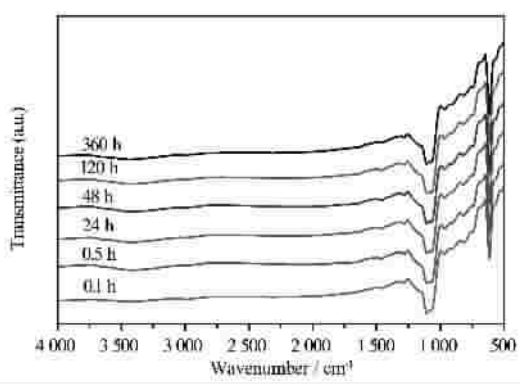


图 5 样品不同时间点的 IR 图

Fig.5 IR spectra of Me-MCM-TEOS-CA as a function of exposure time at 25 ℃ and 50%~60% relative-humidity environment

2.3 SEM 形貌及厚度

图 6 为样品 Me-MCM-TEOS-CA 薄膜的 SEM 照片。从照片来看,薄膜表面结构完整平滑,没有开裂现象。通过 SEM 断面照片测定薄膜的厚度大约为 450~500 nm,并且具有很好的表面平整度。我们知道由于水的表面张力比较大,如果吸附水过多的存

在于孔道内表面,则在甩胶和后期的干燥处理过程中,会因为水挥发拉动孔壁而容易导致孔道塌陷,甚至引发薄膜表面的开裂,但由于 MTES 的使用使薄膜中部分-OH 基团被 $-\text{CH}_3$ 基团所取代,致使薄膜的疏水性加强,同时由于孔壁中 TEOS 分子的进入,进一步加强薄膜整体的骨架强度,因此得到了平滑完整的介孔 SiO_2 薄膜。

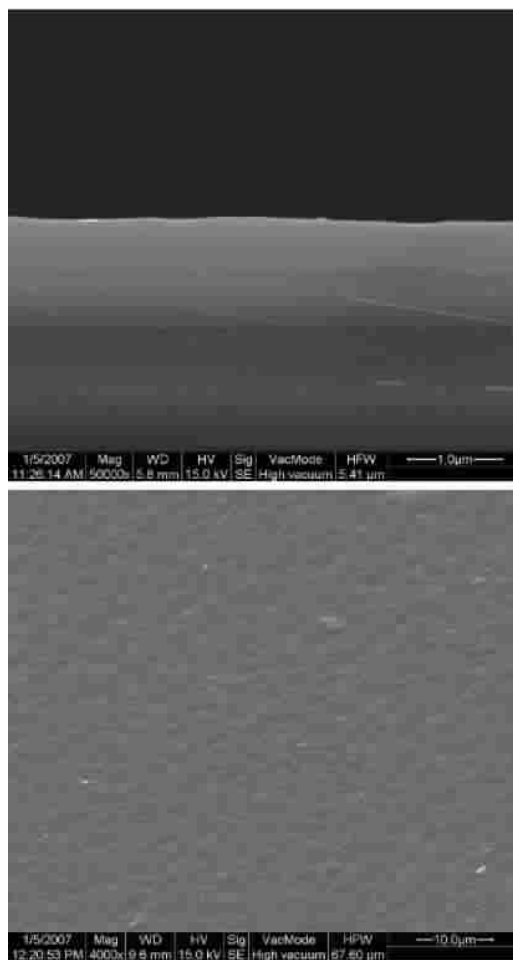


图 6 Me-MCM-TEOS-CA 薄膜的 SEM 照片

Fig.6 Side and Top SEM images of Me-MCM-TEOS-CA film

2.4 薄膜介电常数

我们根据平板电容法测量薄膜的介电常数,在制备好的薄膜表面通过孔状掩膜真空热蒸发上 6 个直径为 1.5 mm、厚度为 1 μm 的 6 个圆形铝点作为正电极,在硅片的另一面先用缓冲的 HF 溶液清洗后真空蒸发沉积一层铝膜,这样它连同中间层的氧化硅介质及上层的铝点构成平板电容器。微孔薄膜的相对介电常数通过 $k = \frac{Cd}{A\epsilon_0}$ 算出,其中 A 是圆形铝电极的面积, ϵ_0 是真空介电常数, d 是薄膜厚度,电

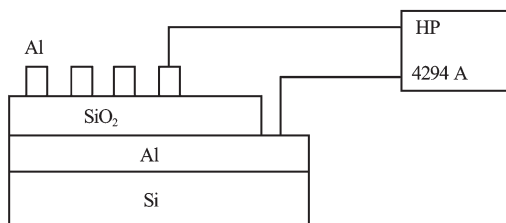


图 7 电容器结构图

Fig.7 Schematic of the capacitor

容 C 由 HP4294A 阻抗分析仪测定。

湿度对溶胶-凝胶氧化硅和介孔氧化硅的介电常数有非常显著影响,对于未经疏水处理过的介孔

氧化硅薄膜材料而言,即使薄膜暴露在潮湿的空气中很短时间(<2 h), k 值也将增加 100%以上, $k>5$ (相对湿度 50~60 %,2 h)^[24],为此,通常采用有机改性剂、表面修饰和等离子处理等方法对薄膜进行疏水处理,但都存在着一定的局限性。本文中的样品 Me-MCM-TEOS-CA 薄膜放置于温度和相对湿度分别保持在 25 °C 和 50~60%的环境中,表 1 中显示薄膜的 k 值缓慢地从 1.74 增大到 1.78 左右(增加 2.3%),120 h(5 d)后 k 值达到了稳定值, $k \approx 1.80$,并且在 15 d 后其介电常数基本保持不变(增加 $<0.5\%$),大大低于应用在超大集成电路中所需的超低介电常数材料的要求($k<2.2$)。

表 1 薄膜介电常数随时间变化表

Table 1 k values of the thin films at 25 °C and 50%~60% relative-humidity as a function of time

Time / h	0.1	0.5	1	24	48	120 (5 d)	360 (15 d)
$k / (\text{F} \cdot \text{m}^{-1})$	1.74	1.75	1.75	1.76	1.78	1.80	1.81

2.5 薄膜硬度

在电子工业领域,机械强度是低介电常数材料工业化的基本条件之一。表 2 列出样品 Me-MCM-TEOS-CA 薄膜的杨氏模量和硬度。薄膜的杨氏模量分别为 10.6 GPa,远远高于微电子工业所要求的低 k 材料的杨氏模量必须大于 6 GPa 的要求。同时由于薄膜结构有序度高、空间缺陷少等优点,使其具备了很好的机械性能强度,完全能够满足工业化生产的要求。

表 2 薄膜的机械性能

Table 2 Mechanical properties of films

Material	Young's modulus / GPa	Hardness / GPa
Calcined	10.6	0.6

3 结 论

XRD、FTIR、SEM 表征结果和介电常数测量表明,我们制备的介孔氧化硅薄膜不仅具有良好的结构稳定性和很高的疏水性能,焙烧处理后薄膜表面依然保持连续平滑完整,更重要的是其介电性能在 25 °C 和相对湿度 50%~60%的条件下存放经过 15 d 依旧保持其超低值($k \approx 1.80$)和稳定的六方有序的结构不变,同时具有良好的机械性能。本研究表明,采用先对介孔氧化硅薄膜引入有机改性剂,再对生成的薄膜进行 TEOS 蒸汽处理的双重疏水方法能制备出具有良好的物理化学性能的超低介电常数的介孔

氧化硅薄膜。

参考文献:

- [1] Miller R D. *Science*, **1999**,**286**:421~ 423
- [2] Banerjee K, Amerasekera A, Dixit G, et al. *Technical Digest of IEEE International Electron Device Meeting*. San Francisco, **1996**.65~68
- [3] Fan H Y, Bentley H R, Kathan K R, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**,**285**:79~83
- [4] Maex K, Baklanov M R, Shamiryan D, et al. *J. Appl. Phys.* **2003**,**93**:8793
- [5] Hrubesh L W. *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**,**225**:335
- [6] Hyun S H, Kim J J, Park H H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**, **83**(3):533~536
- [7] Nobuyuki K, Yoshiti F, Takashi K, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part. 2, **2000**,**3A/B**:L182
- [8] Hrubesh L W, Keene L E, Latorre V R. *J. Mater. Res.* **1993**, **8**:1736
- [9] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**:710
- [10] Zhao D, Yang P, Melosh N, et al. *Adv. Mater.*, **1998**,**10**:1380
- [11] Landskron K, Hatton B D, Perovic D D, et al. *Science*, **2003**, **302**:266
- [12] Sellinger A, Weiss P R, Nguyen A, et al. *Nature*, **1998**,**394**: 256
- [13] Bruinsma P J, Bonha J R, Liu J. *US Patent*, **1999**,5 922 299
- [14] Kim J J, Park H H, Hyun S H. *Thin Solid Films*, **2000**, **377**-

- 378:525
- [15]De Bos R M, Maier W F, Verweij H, et al. *Science*, **1999**, **158**:277
- [16]Yang C M, Cho A T, Pan F M, et al. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**: 1099
- [17]Antochshuk V, Jaroniec M. *Chem. Commun.*, **1999**:2373
- [18]Venkateswara R A, Ravindra K. *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **2003**,**4**:509
- [19]De Bos R M, Maier W F, Verweij H J. *Membr. Sci.*, **1999**,**158**: 277~288
- [20]Tanaka S, Tada H, Maruo T, et al. *Thin Solid Films*, **2006**, **495**:186
- [21]Nishiyama N, Tanaka S, Egashira Y, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**:4229~4234
- [22]Innocenzi P, Falcato P, Grosso D, et al. *F. J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**:4711~4717
- [23]Tanaka S, Tada H, Maruo T, et al. *Thin Solid Films*, **2006**, **495**:186
- [24]Baskaran A, Liu J, Domansky K, et. al. *Adv. Mater.*, **2000**, **12**:291~295