

# 多孔薄膜介电常数的测试方法研究

吴兆丰<sup>1</sup>, 姚兰芳<sup>2</sup>

(1. 盐城工学院 基础教学部, 江苏 盐城 224003; 2. 上海理工大学 物理系, 上海 20093)

**摘要:**为了降低超大规模集成电路中的信号传输延迟和串扰, 多孔低k薄膜材料日益受到人们广泛关注。介绍了测试多孔低k薄膜材料介电常数的几种常用方法及其原理和优缺点, 并详细分析了不同的测试方法对测试结果产生的影响。

**关键词:**多孔薄膜; 介电常数; 测试方法

**中图分类号:** TB32, TQ127.2 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1671-5322(2008)02-0001-05

随着超大规模集成电路器件集成度的不断提高, 器件密度和连线密度的增加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<sup>[1]</sup>, 从而限制了器件性能的提高。为了降低RC互连延迟, 目前半导体工业中已经用Cu取代Al作为互连线, 电阻降低了40%<sup>[2]</sup>。然而集成电路的飞速发展使得半导体工艺将向更为先进的45 nm工艺发展, 到时, 互连延迟将再次成为严重影响芯片处理速度的因素。即使换上电阻率更低的金属银, 也只能使得互连电阻比目前使用的铜降低6%, 因此目前减小互连延迟的主要办法只能是寻求介电常数更低的介质来代替目前广泛使用的SiO<sub>2</sub>介质以减小互连电容<sup>[3]</sup>。因此, 低介电常数薄膜材料已经成为目前国际材料界的研究热点。

在目前对于低介电常数薄膜材料的研究中, 多孔薄膜是获得超低k材料的重要途径<sup>[4]</sup>。然而, 在多孔薄膜材料的研究中, 薄膜的介电常数测试却经常是困扰科研人员的一个重要问题。由于受多孔薄膜较高孔洞率的制约, 在采用传统的MIM结构利用平行板电容器法测试多孔薄膜介电常数时, 薄膜极易被击穿。因此, 在许多情况下研究人员不得不另辟蹊径, 采用折射率计算的方法或利用MIS结构测试多孔薄膜的介电常数。本文介绍了这格种测试方法的基本原理及优缺点, 并以多孔氧化硅薄膜为例, 对采用折射率计算和利用MIS结构测试得到的薄膜介电常数结果

与由MIM结构测试所得的结果进行了详细对比, 分析了测试结果的异同之处及产生差异的原因。

## 1 实验方法

### 1.1 溶胶制备

实验以正硅酸乙酯作为硅源, 乙醇为溶剂, 盐酸为催化剂, 按一定比例混合搅拌后, 在一定温度下回流80 min, 冷却后加入适量稀盐酸并搅拌15 min, 然后在50℃老化数小时后形成SiO<sub>2</sub>溶胶; 再经冷却后加入一定量的表面活性剂CTAB, 搅拌使之充分溶解, 最终溶液中各部分的摩尔比例为TEOS: EtOH: H<sub>2</sub>O: HCl: CTAB = 1: 22: 5: 0.004: 0.096。

### 1.2 薄膜制备

在温度为20~25℃、相对湿度低于60%的干净室内采用Dipmaster200型提拉镀膜机(Che-mat Technology, Inc)制备SiO<sub>2</sub>薄膜, 提拉速度为3 mm/s。基片为双面抛光的硅片, 镀膜前对基片进行严格清洗。形成薄膜后, 将镀膜基片放入马弗炉中400℃热处理4 h, 模板剂CTAB在高温下分解, 在薄膜中形成多孔结构。

### 1.3 薄膜介电常数的常用测试方法及原理介绍

目前, 对薄膜介电常数的测量主要有3种方法即采用MIM结构利用平行板电容器法测试薄膜介电常数; 采用MIS结构利用平行板电容器法测试薄膜介电常数; 通过椭偏仪测出薄膜的折射率, 然后根据公式推算出薄膜的介电常数。下面

收稿日期: 2008-03-07

作者简介: 吴兆丰(1978-), 男, 江苏盐城人, 苏州大学博士研究生, 讲师, 主要研究方向为凝聚态物理薄膜材料。

分别对这 3 种方法的原理和优缺点作简单介绍。

(1)采用 MIM 结构利用平行板电容器法测试多孔薄膜介电常数。该法测量时需要预先在薄膜上下表面镀制电极以构成平板电容器,测得该电容器的电容后再通过公式  $k = C \cdot d / A \cdot \epsilon_0$  计算薄膜的相对介电常数。该方法测量可以得到薄膜的介电频谱、损耗等重要数据且具有直观准确的优点,但其缺点是样品制备比较复杂。实验中我们发现,如采用热蒸发镀膜方法镀制 Al、Cu 等金属作为底电极,在测试薄膜的介电性能时,薄膜极易被击穿从而导致介电常数测量的失败。

为了避免薄膜的击穿,我们采用直流溅射法在硅基底上镀制金属 Pt 薄膜作为底电极。Pt 具有良好的导电性,并且化学性质稳定、熔点高,以其作为 MIM 结构的底电极可以使得介电常数测量的成功率大大提高。为了进一步增加薄膜测试的成功率,上电极使用了不锈钢圆孔型掩模板在薄膜上表面镀制了数十个分立的、细小的圆形 Pt 电极,其直径为 1 mm,它们同底层的 Pt 电极构成了数十个小的平行板电容器。制备好的样品如图 1 所示。

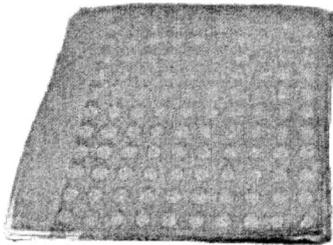


图 1 薄膜上下电极的制备

Fig. 1 Electrode on the dual surface of the film

(2)采用 MIS 结构测试多孔薄膜介电常数。MIS 结构亦为平行板电容器法测量薄膜介电常数的常用结构<sup>[5]</sup>,该方法测试薄膜介电常数时需要测出 MIS 结构的电容-电压(C-V)特性。根据 MIS 结构的电容-电压特性理论<sup>[6]</sup>,当正向栅压值增大到一定数值时结构电容便不再发生变化,此时的结构电容等于绝缘介质层的电容,将此电容代入公式  $k = C \cdot d / A \cdot \epsilon_0$  即可计算出薄膜的介电常数。该方法的优点是直接以硅基底作为底电极,避免了镀制 Pt 底电极的繁琐过程并克服了某些多孔薄膜不易在 Pt 基底上沉积的问题。缺点是测试结果往往受到硅基底的干扰。

(3)测出薄膜的折射率,然后根据公式推算出薄膜的介电常数。根据麦克斯韦方程组,介质在光频范围内的介电常数可由公式  $k_{\omega} = n^2$  计算得到,式中  $n$  为该介质的折射率。但由于薄膜的折射率是在光学频率范围( $10^{14} \sim 10^{15}$  Hz)测试得到,而集成电路中介质的工作频率范围在 1 MHz ~ 1 GHz,远远低于光学频率范围,因此集成电路中介质的工作介电常数与折射率之间的关系并不如公式这么简单。Hrubesh<sup>[7]</sup>等人对多孔材料的折射率和介电常数之间的关系作了深入的研究,认为多孔薄膜在频率为 1 MHz 时的介电常数和折射率之间的关系可由经验公式  $k = 1 + 7.1(n - 1)$  计算得到。该方法的优点是测试方法及样品制备简单方便,且不会对样品形成损害。缺点是公式为经验性公式,计算得到的薄膜介电常数往往与实际工作介电常数稍有差异。

### 1.4 表征与测试

MIM 结构和 MIS 结构平板电容器的电容由 HP4284 阻抗分析仪测量。薄膜厚度先经台阶仪(Alpha-step100)测量,再由 ELLIP-A 型高精度波长和入射角双扫描椭圆偏振光谱仪精确测量薄膜厚度和折射率,测量采用 632.8 nm 定点波长,波长分辨率 0.6 nm,膜厚准确度  $\pm 1 \text{ \AA}$ ,光学常数精度优于 0.5%。采用 BRUKER TENSOR-27 傅立叶型红外分光光度计测定薄膜的红外透射光谱,获得了相关的薄膜键结构状态。

## 2 结果和讨论

### 2.1 样品的折射率测试结果

表 1 给出了刚经过热处理的干燥多孔氧化硅薄膜和在空气中暴露数天后薄膜的厚度、折射率以及由折射率推算得到的介电常数数据。从表 1 中可以看出薄膜的折射率和由此推算得到的

表 1 多孔氧化硅薄膜的厚度、折射率及由此推算得到的薄膜在 1 MHz 时的介电常数

Table 1 Film thickness, Refractive index and dielectric constant at 1MHz point which calculated from the measured results of refractive index

样品	厚度	$n$	$k/1 \text{ MHz}$	$k_{\omega}$
干燥多孔氧化硅薄膜	263 nm	1.178	2.264	1.388
在空气中暴露数天后	262 nm	1.181	2.285	1.395

注:  $k_{\omega}$  为薄膜在光学频率范围内( $1.014 \sim 1.015$  Hz)的介电常数

MHz 时的介电常数都较小,且在空气中暴露数天后薄膜的折射率及由此推算出的介电常数没有明显的变化。

2.2 由 MIM 结构得到的薄膜介电频谱

图 2 为由 MIM 结构利用平行板电容器法得

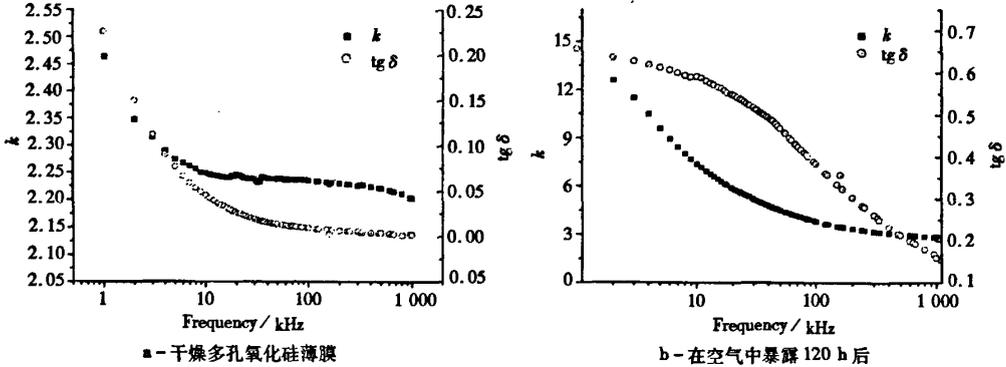


图 2 多孔氧化硅薄膜的介电频谱

Fig.2 Dielectric constant versus frequency for porous SiO<sub>2</sub> films

在低频情况下,这些空间电荷和偶极子的充放电频率大于测量频率,对薄膜介电常数的贡献较大;当测量频率超过 10 kHz 时,空间电荷来不及响应而导致介电常数的减小,随着测量频率进一步增大时,偶极子对介电常数的贡献也逐渐减小,因而导致薄膜介电常数随着测量频率的增加而减小。表 2 给出了在 1 MHz 的测量频率下,利用 MIM 结构测试得到的薄膜介电常数和损耗数据。从图 2 和表 2 中可以看出,在空气中暴露数天后薄膜的介电常数和损耗都大大增加了。

表 2 由 MIM 结构 C-f 特性得到的薄膜在 1MHz 时的介电常数和损耗

Table 2 Dielectric constant and of porous SiO<sub>2</sub> films measured by Dielectric constant versus frequency measurements at 1MHz point

样品	厚度	介电常数 k	介电损耗 tg δ
干燥多孔氧化硅薄膜	263 nm	2.20	0.002
在空气中暴露数天后	262 nm	2.90	0.159

2.3 薄膜 MIS 结构 C-V 特性测试结果

本实验所制备的多孔氧化硅薄膜的 MIS 结构电容-电压特性(C-V 特性)如图 3 所示,表 3 给出了由 MIS 结构 C-V 特性得到的薄膜在 1 MHz 时的介电常数结果。从表中可以发现,干燥多孔氧化硅薄膜具有较低的介电常数,而在空气

中的薄膜的介电常数和损耗频谱图。从图 2 中可以发现,多孔氧化硅薄膜的介电常数随频率升高呈较为平滑的下降趋势,这可能是因为薄膜中存在少量的空间电荷以及偶极子基团造成的<sup>[8]</sup>。

表 3 由 MIS 结构 C-V 特性计算得出的薄膜在 1MHz 时的介电常数

Table 3 Dielectric constant of porous SiO<sub>2</sub> films calculated using thickness measurements at the C-V measurement point

样品	干燥薄膜	在空气中暴露数天后
电容(C)	57.72pF	84.55pF
电极面积(A)	0.785 mm <sup>2</sup>	0.785 mm <sup>2</sup>
薄膜厚度(d)	263 nm	262 nm
介电常数(k)	2.18	2.82

中暴露数天后薄膜的介电常数大大增加了。

2.4 不同测量方法计算得的介电常数结果比较

从表 1 和表 2 的对比中我们可以发现,对于干燥的多孔氧化硅薄膜,利用 MIM 结构由平板电容器法测量得到的薄膜介电常数结果和由折射率计算得到的结果吻合得较好。然而,对于暴露在空气中较长时间的薄膜来说,两种方法得到的结果存在较大差异。在空气中暴露 120 h 的处理过程对于薄膜的折射率及由折射率计算得到的介电常数并没有很大影响,而对于利用 MIM 结构测试得到的薄膜介电常数则有较大影响。为了分析 MIM 结构测出的薄膜介电常数变化的原因,我们对刚热处理后的干燥薄膜和在空气中暴露 5 d 后的薄膜做了红外透射光谱测试以了解薄膜键结构

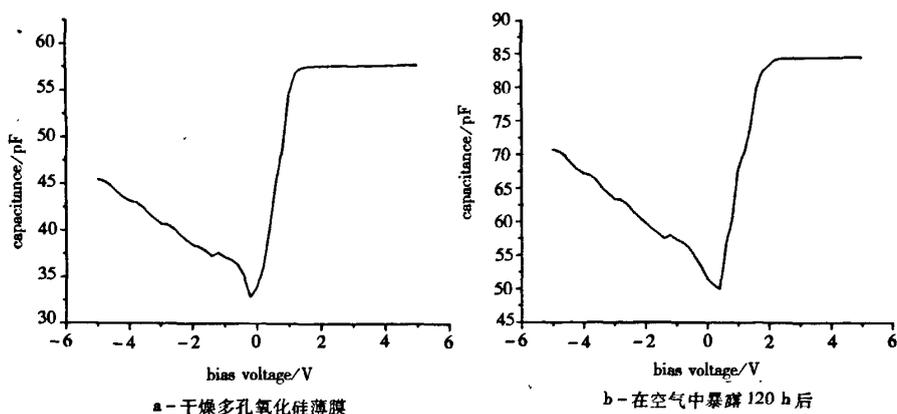


图 3 多孔氧化硅薄膜的 C-V 特性 (测试频率:1 MHz)

Fig.3 Capacitance versus voltage for porous SiO<sub>2</sub> films (measured frequency:1 MHz)

的变化情况,结果如图 4 所示。从图中我们可以发现薄膜在空气中暴露 120 h 后 3 314 ~ 3 449 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰强度比刚热处理后的薄膜增大了许多,该吸收峰对应 -OH 伸缩振动吸收带,这说明薄膜在空气中暴露后吸附了空气中的水分。由此,我们认为吸附水是薄膜在空气中暴露后由 MIM 结构测到的介电常数变大的原因,水在 1MHz 测量频率下的介电常数高达 78,因此吸附水大大增加了薄膜在 1 MHz 测量频率时的介电常数。另一方面,由于水的介电常数主要是由 -OH 基团偶极子极化产生的,偶极子极化主要发生在微波频段(10<sup>9</sup> Hz)或者更低频段,而折射率是在光学频段测量的,在此频段下偶极子极化来不及响应电场变化,因而吸附水对薄膜的折射率影响很小。因此薄膜在空气中暴露后折射率及由此计算得到的介电常数数据几乎没有变化。

从表 2 和 3 的对比中可以发现,不管是对于刚热处理后的多孔氧化硅薄膜还是在空气中暴露后的薄膜,由 MIS 结构和由 MIM 结构利用平板电容器法测试计算得到的介电常数都吻合得较好。当然这两者之间也有一些微小差异,这可能是由于这两种方法测试薄膜层电容的理论根据不同所造成的。MIM 结构的结构电容即为薄膜介质层本身的电容,而 MIS 结构电容等效于硅基底电容和薄膜介质层电容的串联总电容。在理想情况下,对于 n 型硅半导体而言,当偏压 V<sub>G</sub> 为正值且绝对值较大时,半导体表面处于堆积状态,其空间电荷层的电容趋于无穷大, MIS 结构电容值等于薄膜介质层本身的电容。然而,在实际情况中,即

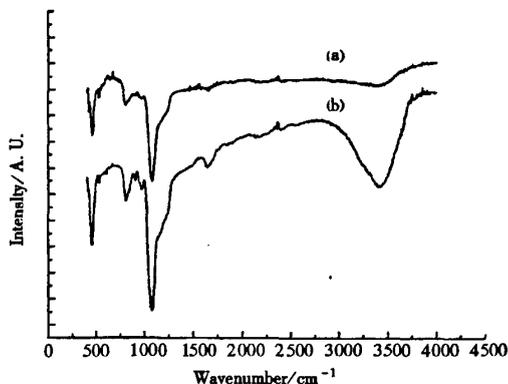


图 4 多孔氧化硅薄膜的红外透射光谱图

a - 刚热处理后薄膜;b - 暴露于空气中 120 h 后

Fig.4 FTIR spectra of porous SiO<sub>2</sub> films

使在偏压 V<sub>G</sub> 为正值且绝对值较大时,硅基底的电容值可能也并不是无穷大,因而导致 MIS 结构的总电容略小于薄膜介质层本身的电容,从而使得由 MIS 结构电容计算得到的薄膜介电常数结果略小于 MIM 结构的测试计算结果。

### 3 结论

通过实验对比了目前测量薄膜介电常数的 3 种常用方法对我们制备的多孔氧化硅薄膜的测试结果。实验结果表明:对于含 -OH 基团等强极化偶极子基团较少的多孔氧化硅薄膜,3 种测试方法得到的结果大致吻合;对于含 -OH 基团等强极化偶极子基团较多的多孔氧化硅薄膜,通过折射率计算介电常数的方法与 MIM 结构测试得

到的数据相差较大,而由 MIS 结构 C - V 特性计算得到的薄膜介电常数则和由 MIM 结构测试得

#### 参考文献:

- [1] Maex K. Low dielectric constant materials for microelectronics[J]. J Appl Phys, 2003,93:8 793 - 8 841.
- [2] Miller R D. DEVICE PHYSICS: In Search of Low - k Dielectrics[J]. Science,1999,286:421 - 423.
- [3] shamiryan D. Low - k dielectric materials[J]. Materials Today, 2004,7:34 - 39.
- [4] 王婷婷,叶超,宁兆元,等. SiCOH 低介电常数薄膜的性质和键结构分析[J]. 物理学报,2005,54(2):892 - 896.
- [5] Honma I. Structural Control of Surfactant - Templated Hexagonal, Cubic, and Lamellar Mesoporous Silicate Thin Films Prepared by Spin - Casting[J]. Adv. Mater., 2000,12:1529 - 1533.
- [6] 刘恩科,朱秉升,罗晋生,等. 半导体物理学[M]. 国防工业出版社,1989.
- [7] Hrubesh L W. Dielectric properties of aerogels[J]. J Mater Res,1993,8:1736 - 1741.
- [8] 辛煜. 微波 ECRCVD 制备 a - C:F:H 薄膜的结构与性能研究[D]. 苏州:苏州大学物理科学与技术学院,2002.

## Study on the Measurement Methods for Dielectric Properties of Porous Films

WU Zhao-feng<sup>1</sup>, YAO Lan-fang<sup>2</sup>

- ( 1. Department of Fundament Courses Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China; )  
( 2. Department of Pysics University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China )

**Abstract:** In the resent years, porous films with ultra - low - k are believed to be necessary to reduce the RC time delay and crosstalk in the VLSI. In this paper, we introduced several measurement methods for dielectric properties of porous films. In addition, the testing results of the dielectric properties which measured by these methods were contrasted and discussed.

**Keywords:** porous films; dielectric constant; measurement methods