

低介电常数介质薄膜的研究进展^{*}

王 娟^{**} 张长瑞 冯 坚

(国防科技大学航天与材料工程学院 新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室 长沙 410073)

摘 要 用低介电常数介质薄膜作金属线间和层间介质可以降低超大规模集成电路(ULSI)的互连延迟、串扰和能耗。从介质极化的原理出发,揭示了开发低介电常数介质薄膜的可能途径;综述了低介电常数介质薄膜的制备方法、结构与性能表征、工艺兼容性等领域的最新进展。

关键词 低介电常数介质薄膜 多孔薄膜 SSQ 基介质 纳米多孔 SiO₂ 薄膜 含氟氧化硅(SiOF)薄膜 含碳氧化硅(SiOCH)薄膜 有机聚合物介质

中图分类号: O64; TB43; O484.8 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2005)06-1001-11

The Development of Low Dielectric Constant Films

Wang Juan^{**} Zhang Changrui Feng Jian

(Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers & Composites, College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract Low dielectric constant (low k) films used as intermetal or interlevel dielectrics can minimize interconnect resistance/capacitance (RC) delay, power consumption and cross talk of ULSI. The possible ways to lower the k values of dielectric films are revealed based on analysis of molecule polarization. The synthesis, structure, properties and process interaction of low k dielectrics are reviewed. Characterization techniques for low k dielectric films are summarized.

Key words low dielectric constant films; porous films; silsesquioxane (SSQ) based dielectrics; nanoporous silica films; fluorine doped silica film (SiOF); carbon doped silica film (SiOCH); organic polymer dielectrics

随着超大规模集成电路(ULSI)的发展,器件特征尺寸不断缩小,电路的互连延迟逐渐增大^[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)介质薄膜作金属线间和层间介质以代替传统 SiO₂ 介质($k=4$)是降低互连延迟、串扰和能耗的有效方法^[2,3]。近几年国际上对低介电常数介质薄膜的研究非常活跃,该研究涉及化学、物理学、材料学和微电子学等学科,每个学科领域有其独特的视角和术语,如介电常数在微电子领域习惯用 k 表示,而在物理学领域则惯用 ϵ 。文中在表示公式时用 ϵ ,对材料和工艺讨论时用 k 。本文从介质极化的原理出发,揭示了开发低介电常数介质薄膜

的可能途径;综述了低介电常数介质薄膜的制备方法、结构与性能表征、工艺兼容性等领域的最新进展。

一、介质材料的极化

1. 介质的介电常数与分子极化

介质的介电常数 ϵ 定义为有无介质时电容器电容之比,它反映了在外电场作用下介质材料存储电荷的能力。两个无限大、电荷密度为 σ 、电荷符号相反的平行板,板间充满了介电常数为 ϵ 的介质,则其间电场强度 E 为

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1)$$

收稿: 2004 年 10 月,收修改稿: 2005 年 4 月

* 武器装备预研项目(41312040307)

* **通讯联系人 e-mail:wangjuan@nudt.edu.cn

若 p 为极化介质表面感应的净电荷密度,则平板间电场强度也可表示为

$$E = (-p) / \epsilon_0 \quad (2)$$

$$p = \left(\frac{-q}{A} \right) = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 E \quad (3)$$

极化强度 P 为介质中分子的平均偶极矩 p 乘以单位体积内的原子数 N ,感应偶极矩正比于由外加电场和偶极矩引起的局部总电场强度 E^* ,即

$$P = Np = NE^* \quad (4)$$

为分子极化率。分子的极化是其对外电场响应的体现,介质的极化有几种微观机制^[4-6],电偶极矩可以由外电场诱导,也可以为固有电矩;感应电偶极矩是电子极化和扭曲极化的总和。

电子极化,无外电场时,原子核外的电子云通常具有对称分布,负电荷中心刚好与原子核重合,原子没有电矩。在外电场作用下,电子云发生畸变,原子核也可能有微小位移,整个原子的正负电荷中心发生相对位移,于是原子感生出一个电矩即电子极化

$$P_e = N e E \quad (5)$$

ϵ_e 为电子极化率,与原子序数、波函数、能级间距有关, ϵ_e 的一个简单近似表示式为

$$\epsilon_e = 4 \epsilon_0 a^3 \quad (6)$$

a 为原子半径,因此原子半径越小, ϵ_e 越小,电子极化越小。 ϵ_e 与温度无关。

扭曲极化,也称离子极化,极化率记为 ϵ_i 。离子晶体中,带电的正负离子按照一定的频谱振动,外电场使正负离子间振动受到干扰,粗略地认为,正离子沿电场方向移动,负离子向反方向移动,于是产生感应电矩。电场作用引起非极性分子键长增加,分子的固有偶极矩变化,也属于扭曲极化。

取向极化,某些极性分子具有由化学键的不同电负性或其它特征引起的固有电矩 μ (永久电矩),固有电矩因分子热运动在介质中作杂乱运动,介质不显示极性。在外电场作用下,电矩将逐步转向外场方向,介质呈现极化,即取向极化。温度 T 时,固有电矩为 μ 的介质的取向极化率为

$$\epsilon_d = \frac{\mu^2}{3kT} \quad (7)$$

k 为玻尔兹曼常数。偶极子取向极化需 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ s 或更长。

介质的极化 P 和极化率 ϵ 具有相加性,

$$\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_i + \epsilon_d \quad (8)$$

$$P = P_e + P_i + P_d = N \left(\epsilon_e + \epsilon_i + \frac{\mu^2}{3kT} \right) E^* \quad (9)$$

介电常数与分子性质间的关系由德拜方程描述:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \left(\epsilon_e + \epsilon_i + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (10)$$

对非极性分子,

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} (\epsilon_e + \epsilon_i) \quad (11)$$

对某一介质往往有一种极化占主导地位:非极性分子占主导地位的是电子极化,离子晶体占主导地位的是离子极化,强极性介质占主导地位的是偶极子取向极化。当材料分子为极性分子时,其 ϵ_r 较高;若材料不含极性分子,其 ϵ_r 较低。降低材料的密度 N 和极化率 ϵ_e 、 ϵ_i 是降低介电常数的可能方法。减少材料的离子键数目可降低离子极化率 ϵ_i ;降低材料的电子密度如引入原子序数较小的元素可降低电子极化率 ϵ_e 。因此低介电常数介质薄膜的分子首先应是非极性分子,并尽可能降低电子极化和离子极化。许多低介电常数介质薄膜的开发正是基于这一原则,如在 SiO_2 薄膜中引入原子序数较小的 C、F 元素,制备了 C、F 掺杂的 SiO_2 介质膜;有机聚合物中元素的原子序数较小,因而有机聚合物大都具有较低的 k 值。

2. 介质的密度和介电常数

薄膜密度(或单位体积内的分子数 N)对介电常数的影响远大于分子极化的影响,降低薄膜密度可使其介电常数接近极限值 ϵ_0 。降低薄膜密度的重要方法是引入孔洞,通常将多孔薄膜看作由固相和孔洞构成的二元材料,固相具有与致密材料相同的介电常数 ϵ_2 ,多孔薄膜的介电常数 ϵ_r 取决于孔洞率 p :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = p \cdot \frac{(\epsilon_1 - 1)}{(\epsilon_1 + 2)} + (1 - p) \cdot \frac{(\epsilon_2 - 1)}{(\epsilon_2 + 2)} \quad (12)$$

孔洞内为空气时, $\epsilon_1 = 1$,

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = (1 - p) \cdot \frac{(\epsilon_2 - 1)}{(\epsilon_2 + 2)} \quad (13)$$

可见,薄膜的孔洞率越高,介电常数越低。

3. 介电常数与频率的关系^[5,6]

温度和外电场频率影响极化率,以频率的影响为显著。温度每升高 100,介电常数降低百分之几,因此室温下测定介质的介电常数可以不考虑温度的影响。通常所说的介电常数大都指在静电场下测定的介电常数。电子极化 P_e 在任何频率下都不变;光频区不可能出现偶极子取向极化,取向极化的

最高频率为 10^9 Hz。紫外区只可能出现电子极化, 红外区则可能出现电子极化和扭曲极化, 扭曲极化通常在 10^{13} Hz 数量级, 见图 1。介电常数的色散随频率增大介电常数降低。电子极化和扭曲极化在光频范围的色散属于谐振色散, 取向极化在电频范围的色散属于松弛色散。在介电常数发生色散的频率范围, 损耗因子显著变大并出现峰值, 与频率呈钟形。损耗因子随频率的变化称为吸收曲线。在光频区, 由麦克斯韦方程可得折射率和介电常数的关系为

$$n_r = \epsilon_r^{1/2} \quad (14)$$

比较介质的介电常数时需指明频率, 低介电常数介质薄膜的介电常数通常取频率为 1MHz 时的数值。

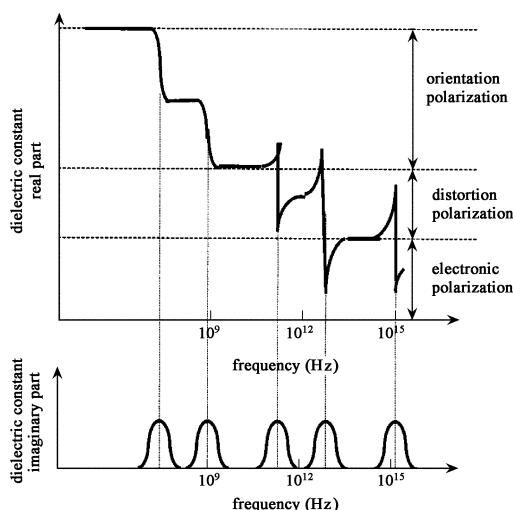


图 1 某材料介电常数的实部和虚部示意图

Fig.1 Schematic curve of the real and imaginary parts of the dielectric constant of a material

二、低介电常数介质薄膜

能够用于 ULSI 的介质薄膜不仅应具有较低的介电常数, 还需满足漏电流、电击穿场强和电迁移等电性能的要求; 具有高热稳定性和一定的机械强度, 尺寸稳定性好; 多孔薄膜的孔径小、孔径分布均匀; 抗化学试剂的侵蚀; 与其它互连材料有良好的粘附性; 热导率高; 吸水性低, k 值稳定; 材料均匀, 纯度高 (金属离子的浓度在 ppm 级); 厚度均匀易调节; 应力低, 可靠性高, 可重复, 成本低, 工艺流程简单等^[7-9]。研究中的低介电常数介质薄膜主要有 silsesquioxane (SSQ) 基^[10-16]、 SiO_2 基 (含 F 氧化硅 (SiOF)^[17-22]、含 C 氧化硅 (SiOCH)^[23-26]、纳米多孔 SiO_2 (气凝胶和干凝胶)^[27-61]、氟化非晶碳膜 ($-\text{C:F}$)^[62-67]、聚酰亚胺等有机聚合物^[68-79]、空气间隙^[80-82] 等。低介电常数介质薄膜按制备方法可

分为旋转涂覆介质 (SOD) 和化学气相沉积 (CVD) 介质。通常定义直径 $< 2\text{nm}$ 的孔洞为微孔, 直径在 $2-50\text{nm}$ 的孔洞为介孔, 直径 $> 50\text{nm}$ 的孔洞为大孔。定义本构多孔介质 (constitutive porous dielectrics) 为其最终结构取决于原来刚淀积时排列的材料; 消除式多孔介质 (subtractive porous dielectrics) 为通过去除原来结构中的某些部分而产生孔洞的材料^[5]。将消除式孔洞引入材料的方法有溶胶-凝胶技术的溶剂挥发和牺牲粒子 (造孔剂) 热分解两种^[7]。

1. SSQ 基介质薄膜

SSQ 为有机-无机杂化物, 其命名源于 Si 原子结合的 $3/2$ 或半化学计量比的 O 原子, 经验式为 $(\text{R}-\text{SiO}_{3/2})_n$, R 可以为 H、烷基、烯基、烷氧基和芳基^[5,83]。SSQ 最有代表性的结构为梯形结构和由位于立方体顶点的 8 个 Si 原子构成的笼状结构 (见图 2), 笼状结构使薄膜密度降低。SSQ 较低的密度和 Si—R 键相对 Si—O 键极性小都使其具有较低的介电常数^[12-16]。SSQ 薄膜主要有氢化 SSQ (HSSQ)、甲基 SSQ (MSSQ) 以及两者的混合物。MSSQ 因 CH_3 基团的半径较大且 Si— CH_3 基团的极性相对 Si—H 小而具有比 HSSQ 小的 k 值, MSSQ 和 HSSQ 的 k 分别为 2.8 与 3.0—3.2^[12-16,83]。HSSQ 薄膜不含有本构孔洞, 多数 MSSQ 薄膜含有 17%—18% 本构微孔洞。介孔 SSQ 的介电常数更低 ($k < 2.2$), 如 HSSQ 薄膜的密度可低至 1.6g/cm^3 , 孔洞率高达 50%, k 为 1.9; 45% 孔洞率的 MSSQ 薄膜的 k 为 2.0^[16]。

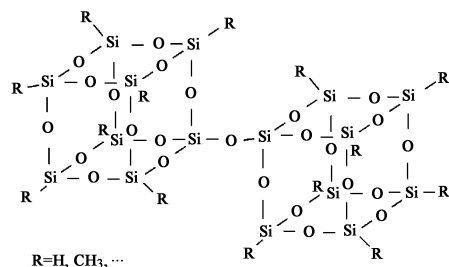


图 2 SSQ 介质的基本单元结构图

Fig.2 Structure of elementary units of SSQ dielectric

SSQ 基薄膜为旋转涂覆介质 (SOD)^[16], 旋转后膜层在 < 250 焙烧除去溶剂, 薄膜交联, 形成有一定刚度的网络; 最后在 $350-500$ 烧结得到稳定的薄膜。薄膜的组成、笼状结构与网络结构的比例因先驱体、制备条件等可在较大范围变化^[5]。介孔 SSQ 薄膜的制备是在先驱体中加入特定热稳定性的造孔剂, 稳定性是指造孔剂粒子不受膜层干燥过程

的影响,但在烧结过程中分解除去。造孔剂在薄膜内的分布对膜内孔洞起了模板作用,在理想状态下,薄膜的孔洞体积由先驱体溶液中造孔剂的用量决定,孔径由造孔剂的粒径决定,即材料的孔径和孔洞率可以独立控制^[16]。为避免相分离和孔洞互联结形成连通孔,造孔剂应与低分子量 SSQ 化学相容且在薄膜内均匀分布。随造孔剂用量增加,SSQ 的孔洞可从闭孔(孤立孔)转变为开孔(连通孔)。将造孔剂引入先驱体有两种方法:一是将造孔剂直接分散在溶液中,常用的造孔剂有嵌段共聚物、表面活性剂和有机纳米微球;二是将牺牲粒子通过化学键接枝到聚合物网络中,该法从根本上控制了薄膜的孔洞分布。

SSQ 基薄膜在惰性气氛中 $< 450\text{—}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时稳定,高于此温度,HSSQ 薄膜的 Si—H 键被破坏;Si—CH₃ 键比 Si—H 键稳定,MSSQ 的热稳定性高于 HSSQ,但两者在高于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 长时间处理均导致端基消失,薄膜致密化,转化为类似于 SiO₂ 的薄膜。SSQ 薄膜在氧化气氛中热稳定性较差,如 HSSQ 薄膜 Si—H 键的氧化温度为 $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。SSQ 的笼状结构不是很稳定,在紫外线或与高能粒子作用时可分解为更稳定的网络结构;SSQ 薄膜在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后 Si—O—Si 笼状结构吸收峰强度显著降低^[83]。

SSQ 薄膜的端基起了阻止水的作用,SSQ 薄膜呈疏水性,与水的接触角接近 90° 。多孔 HSSQ 和 MSSQ 薄膜的比表面积较大,易吸附水汽,薄膜吸水量依赖于孔洞率 and 功能基团的数量。SSQ 薄膜对水汽的吸附可以为弱键联的物理吸附,也可以是强键联的化学吸附,前者在 $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时脱附,后者的脱附在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。当相当部分的 R 基团因热处理、氧化或等离子损伤等转变为 Si—OH 基团时,易发生化学吸附水,对薄膜的介电性能有严重损害^[13]。

多孔薄膜的热导率依赖于孔洞率^[5]。50% 介孔的 HSSQ 薄膜的热导率为 $0.155\text{—}0.170\text{ Wm}^{-1}\text{ K}^{-1}$ (SiO₂: $1.2\text{ Wm}^{-1}\text{ K}^{-1}$)。薄膜中引入介孔导致模量和硬度迅速下降,45%—50% 介孔的 MSSQ 薄膜的弹性模量在 2 GPa 左右,硬度因测试方法不同变化较宽。本构多孔 HSSQ 薄膜的断裂韧性为 $0.2\text{—}0.36\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。SSQ 薄膜的本征应力较低为 $20\text{—}50\text{ MPa}$;HSSQ 的热膨胀系数为 $20\times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,泊松比接近 0.34 。与掩模或线间膜层的粘附性对孔洞率的依赖相对较弱。

2. SiO₂ 基介质薄膜

半导体工业对 SiO₂ 绝缘膜的依赖已久,因此大

多数 CVD 低介电常数薄膜都是在 SiO₂ 中掺杂,引入极性较小的 Si—F 键取代 Si—O 键即 SiOF^[17–22];引入 CH₃ 基团得到 SiOCH^[23–26]。F 和 C 的引入同时增加了 SiO₂ 中心原子的距离或自由体积,使 k 降低。SiOCH 的密度为 $1.2\text{—}1.48\text{ g/cm}^3$, k 取决于 CH₃ 的数量,在 $2.6\text{—}3$ ^[23,24];SiOCH 薄膜具有孔径约 1 nm 、5%—15% 的本构孔洞。F 或 C 的引入是用氟硅化物先驱体如 SiH₂F₂、(CH₃)_xSiH_y 等经 CVD 制备。

热处理使 SiOF 薄膜密度增加,但热处理也可以制备高孔洞率的 SiOCH 薄膜。近来发展了利用 CVD 生产消除式多孔 SiOCH 薄膜的技术^[5]。一是利用多相沉积,沉积时先驱体四甲基环四硅氧烷(TMCTS)与一热不稳定 CH₄ 混合,该不稳定相在热处理时分解留下孔洞,孔洞率随 CH₄/TMCTS 比值不同而不同,当比值为 $1/2$ 时,孔洞率高达 30%—40%,平均孔径为 2 nm 。二是通过化学腐蚀本构多孔薄膜,如孔洞率为 10%、孔径约 1 nm 的 SiOCH 薄膜用 2% HF 溶液腐蚀后,孔径和孔洞率都有所提高;产生的孔洞率和孔径取决于腐蚀时间,在 HF 中腐蚀 8min 后,孔洞率和孔径达 60% 和 8 nm , k 值低至 1.8 。薄膜的腐蚀速度只有 0.6 nm/min ,因此对薄膜厚度的影响非常小。腐蚀后薄膜仍呈疏水性,与水的接触角仍为 90° ;薄膜的组成没有改变。

SiO₂ 基介质的 FTIR 反映了沉积元素的信息^[17–26],Si—CH₃、Si—H、Si—F 均有其特征峰。SiO₂ 基薄膜具有相对致密的结构、高化学稳定性和热稳定性。SiOF 薄膜因 Si—F 键能稳定性最好,其化学组成或电学性能在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时仍没有改变。若薄膜中含有 Si—H 键,则在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始分解。SiOCH 薄膜的 Si—CH₃ 在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始断裂。水汽促进了 SiO₂ 基薄膜的分解,如当 SiOCH 薄膜内存在水汽,热分解始于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。吸附水影响 SiO₂ 基薄膜的介电常数以及其集成性。SiOF 薄膜的 Si—F 键与 H₂O 可在室温下反应,形成的 Si—OH 亲水,HF 对 Si—O 键有进攻性。因此 SiOF 薄膜的 F 含量不高于 10%—12%, k 在 $3.2\text{—}3.4$,典型 SiOF 只含有 5% 的 F^[8,17,19]。无孔洞 SiO₂ 基薄膜的热导率接近致密 SiO₂,孔洞率增加,薄膜的热导率迅速降低。

3. 有机聚合物介质薄膜

有机聚合物的电子极化较小,具有最低的 k 值。其特点是介电常数低、填隙能力好、平整度高、残余应力小,但导热率低,在无机物上的粘附性差,热稳定性低。脂肪烃在 $300\text{—}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 已不稳定,只有

非脂肪族的交联或梯状结构的材料可以承受互连工艺中常用的 450—500 °C。有机聚合物介质包括聚酰亚胺类、聚对二甲苯类和聚烯链类等。聚合物的 F 化可以降低 k 值和提高热稳定性^[71-79]。大多数具有足够热稳定性的有机薄膜的 k 值在 2.6—2.8 之间。聚酰亚胺类包括芳香基 PI 和加入了 Si—O 键的 PSI^[70,71,79], PI 薄膜的 k 值在 2.3—2.8, 掺 F 的 PI 薄膜可由 PECVD 制备; PSI 的 k 值为 2.8—3.0, 为 SOD。聚对二甲苯类有聚对二甲苯薄膜和聚萘薄膜两种^[69,77], k 值为 2.3—3.3。聚芳醚的 k 值为 2.3—3.0, 有氟化和非氟化两类, 耐温性较高, 粘附性好, 抛光时不需要覆盖层。Dow Chemical 公司的 SiLK 是一种芳香族聚合物, 其 k 值为 2.6, 热稳定性好, 在 425 °C 退火 5h, k 值变化很小^[73]; 日本 Fujitsu 公司以 SiLK 与两层 Cu 镶嵌结构首次实现集成^[75]。双乙烯基硅氧烷 BCB 的 k 为 2.7, 广泛用于多层金属 GaAs 器件中以及多种模块组装中的层间介质。Teflon AF 的 k 为 1.9, 用其代替 SiO₂ 作层间介质, 串扰噪声和功耗分别减小了 25%、50%^[76]。在有机聚合物中引入孔洞可进一步降低 k 值, 方法以嵌段共聚和接枝共聚为主, 如多孔 BCB 和多孔 SiLK。若在 $k = 2.65$ 的聚合物中形成 20% 的孔洞率, 其 k 降至 1.9; 而 70% 孔洞率的多孔 SiO₂, k 值仅降至 2.0; 因此多孔有机聚合物是超低介电常数介质的有力竞争者。

有机聚合物呈疏水性, 只物理吸附极少量水, 比 SiO₂ 基薄膜少得多, 可在适当温度下热处理消除。有机聚合物在湿法处理时可能发生膨胀^[16]。在 1MV/cm 的电场中 SSQ 基、SiO₂ 基和聚合物介质薄膜的漏电流为 10^{-8} — 10^{-9} A/cm², 击穿电压为 2—5MV/cm, 对低介电常数介质的传导机理和击穿机理有待进一步研究。

有机薄膜较差的热稳定性和对无机物的弱粘附性使它很难在短期内应用到实际中; 随着铜布线工艺的推广, 集成电路工艺的温度将进一步降低, 为有机薄膜的应用提供有利条件。

4. 纳米多孔 SiO₂ 薄膜(气凝胶和干凝胶)

纳米多孔 SiO₂ 薄膜的 k 值可降至 2.0 以下^[27-61]; 纳米多孔 SiO₂ 薄膜为 SOD, 无机骨架的 SOD 也称为旋转涂覆玻璃(SOG), 溶胶-凝胶过程包括水解和缩合过程。旋转涂胶过程中溶胶粘度迅速增大, 转变为湿凝胶, 湿凝胶是类似固体但含有液、固两相的物质, 固相是由交联聚合物形成的三维网络, 而液相填充在固相的自由空间中。湿凝胶经焙

烧除去溶剂, 薄膜体积收缩达 50% 以上。基于干燥方法的不同, 可以得到性质不同的干凝胶和气凝胶^[27-31]。

溶胶-凝胶技术在薄膜中形成纳米孔洞有两种途径: 一是利用老化^[30-36], 二是依靠溶胶粒子的自组装^[3]。凝胶点后, 水解缩聚反应完全仍需较长时间, 因此湿凝胶干燥前需老化, 该过程为扩散控制。一旦网络结构强化, 溶剂的萃取可在网络骨架不塌陷的情况下进行, 孔洞率与溶胶中溶剂的比例有关。薄膜的孔洞率与孔径之间有强烈的依赖关系, 孔洞率增加导致孔径增大。基于溶剂挥发制备的气/干凝胶薄膜通常含有介连通孔, 孔径分布较宽。溶胶-凝胶薄膜的孔结构取决于缩聚反应形成的基本粒子大小、结构和这些结构的排列以及干燥过程。

先驱体溶胶的制备可以用两种沸点不同的溶剂, 凝胶在较低温度下可将高挥发性溶剂蒸发去除, 薄膜结构得以加强, 然后经老化和较高温度(100—200 °C)热处理除去高沸点溶剂。薄膜的孔洞率与溶胶中高沸点溶剂的用量有关^[61]。

为克服超临界干燥的缺点, 人们对常压干燥制备纳米多孔 SiO₂ 薄膜进行了研究^[30,36,39,40]。Prakash 等^[40]通过在凝胶中引入不发生缩聚反应的基团—CH₃ 代替 Si—OH, 使凝胶干燥收缩可逆, 当溶剂消失时, 凝胶舒展开进入孔的位置。常用的修饰剂为三甲基氯硅烷(TMCS), 通过增强湿凝胶的强度也可减小凝胶的收缩, 如湿凝胶在其先驱体溶液中老化。

通过表面修饰实现了纳米多孔 SiO₂ 薄膜的常压制备, 但制备周期长, 薄膜孔径分布宽, 力学性能差。人们又探索了新方法^[43]制备多孔 SiO₂ 薄膜, 如 Fan 等^[3]的自组装法, 通过旋转涂胶时蒸发诱导自组制备了孔洞率为 50%—90%、 k 为 2.6—4.3 的 SiO₂ 薄膜。

纳米多孔 SiO₂ 薄膜的热导率取决于孔洞率, 孔洞率为 50% 时, 热导率仅为 $0.3 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。纳米多孔 SiO₂ 薄膜的热稳定性好, 填隙能力强, 在 2MV/cm 电场中的漏电流密度低于 10^{-5} A/cm^2 ^[41]。

5. 氟化非晶 C 膜(-C:F)

氟化非晶碳(-C:F) 又称 CF_x, k 值为 2.3—2.7, 薄膜呈疏水性。主要的制备方法是 PECVD, 淀积过程中控制先驱体的 F/C 和等离子参数能获得质量较好的 -C:F, 与 SiO₂ 有良好的粘附性^[62-67]。NEC 公司将 -C:F 薄膜在 400 °C 退火, 获得了 k 为 2.3 的稳定薄膜。但若在制备 -C:F 薄膜时 F/C 控

制不当,会形成 C—C sp^2 导电键造成漏电,需在薄膜内增加隔离层。-C:F 薄膜的应用因此受到了限制。

6. 空气间隙

空气间隙可在 CVD 淀积 SiO_2 时形成,空气间隙不需要新材料及新的腐蚀和 CMP 方法,工艺温度也不需要降低,因而集成工艺相对其他介质材料简单^[81,82]。对空气间隙的热、电迁移可靠性的研究表明,虽然空气的热导率(0.024 W/K·m)远小于致密 SiO_2 ,但对一个 5 层金属互连系统通电时,均匀 SiO_2 互连结构相对于硅衬底温度升高了 4.9K,而空气间隙结构升高了 5.2K,两者的热特性相当;空气间隙的热稳定性好,漏电流与 HDP SiO_2 介质量级相同。统计得到的空气间隙结构的寿命与 SiO_2 及 HSSQ 互连介质几乎相同^[80]。

空气间隙在工艺集成和可靠性方面存在 CMP 或过孔腐蚀时被打开的情况。为减小这种可能性,前者可用限制空气间隙在金属线以上的扩展实现,后者可用减小在金属线端接近过孔处的间隙实现。日本 Matsushita 公司用先作过孔再形成空气间隙的工艺阻止由过孔引起的空气间隙被打开。空气间隙形成时,金属线内壁和空气间隙间有一层 SiO_2 边墙,边墙太厚则使电容增加,太薄则不能有效防止金属线间形成的电迁移,因此需要优化边墙厚度^[81]。

三、表征方法

1. 组成与结构

对薄膜组成与结构常用的表征方法有 FTIR、XPS、NMR、卢瑟福被散射(RBS)、弹性反冲检测(elastic recoil detection, ERD)、电子能量损耗谱(electron energy loss spectroscopy, EELS)等。

2. 电性能表征

薄膜介电常数的测量是通过构成金属/介质/金属(MIM)或金属/介质/Si(MIS)结构的表面电容器, k 值由定义求出,这忽略了边缘电容;对面积 $> 1mm^2$ 的正方形电容器,边缘引起的误差为 0.2%。多孔介质易吸水,在介电测试前应将吸附水脱除。表面电容测试还可以得到击穿性能和漏电流。

3. 孔结构

低介电常数介质的许多性能均与其孔结构有关。表征孔结构的方法通常基于 3 种原理^[5]:一是立体分析,利用显微镜对截面直接观察,如 SEM、TEM、HRTEM、AFM 和 STM,所得照片经图像分析可

得定量信息。二是射线散射、波传播、正电子寿命谱等,它们对开孔和闭孔都很灵敏。三是进入式,如气体吸附、水银测孔仪和量热法。本文只介绍小角射线散射(SAXS、SANS)、正电子湮没谱(PAS)、椭圆偏测孔仪(EP)和表面声波谱(SAWS)等非破坏性技术。

(1) 散射技术

小角散射源于当距离超过固体原子间距离时在散射长度上的密度变化^[84]。散射技术通常与 X 射线反射(SXR)联用,SXR 能测试薄膜厚度和全部电子密度,与由 RBS 和 ERD 得出的组成数据结合确定薄膜的密度^[5,85,86],孔洞率由 SXR 得出的薄膜密度和骨架密度计算出,这需假设骨架为致密材料。从散射强度的角度分布,利用拟合模型可以得出薄膜的孔径分布。SANS 散射强度 I 对散射矢量 $q = (4/\lambda) \sin(\theta/2)$ 作图为孔洞率和孔壁密度的函数。SANS 与 SAXS 能分析平均孔径,但不能区分双峰和多峰孔洞。一种简化的 SAXS 通过比较观察到的散射强度与仿真结果计算孔径和孔径分布^[5,85]。对连通孔薄膜,其孔结构参数很难建模,无法确定其孔径分布^[87]。为增强散射信号,可将多层薄膜堆叠在一起测试,因硅片对光子是透明的,在小角度范围不产生散射,得到的散射强度为多孔薄膜的散射强度。

(2) 椭圆偏测孔仪(EP)

EP 是微电子工业的常用仪器,也是分析多孔薄膜的新方法。基于对吸附过程中薄膜光学性能的分析^[5,85],EP 测量平面反射光束偏振状态的变化,测量参数为相椭圆角 ϕ 和振幅椭圆角 ψ ,由椭圆方程的定义:

$$R_{\parallel}/R_{\perp} = \tan^2(\psi) \exp(i\phi) \quad (15)$$

R_{\parallel} 和 R_{\perp} 分别为与入射面平行和垂直的偏振光的反射系数。 ϕ 和 ψ 可在固定波长下测量,也可在变波长时测量。对薄膜厚度和折射率的快速非破坏性在线检测常用单波长椭圆偏仪^[18];变波长椭圆光谱仪(SE)能更可靠地独立确定薄膜的厚度和折射率。国际上对 EP 研究非常活跃,2003 年 7 月在维也纳召开的第三届国际椭圆光谱会议有多篇论文涉及低介电常数薄膜。吸附过程中只有开孔才能被填充,比较吸附前后的结果可以计算开孔和闭孔的相对体积,得到孔洞的连通性^[88]。

计算介孔和微孔孔径的方法不同,确定微孔径常用的方法是 DR 理论^[5,85]。介孔孔径的计算基于在吸附/脱附过程中冷凝液体凹液面有效半径的不同而产生的滞后回线^[88]。当孔洞内吸附气体的压力 P 低于液平面的平衡压力 P_0 时,吸附气体冷凝。

由开尔文方程：

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = - \frac{f V_L \cos}{r_K \cdot RT} \tag{16}$$

和 V_L 为液体吸附质的表面张力和摩尔体积； θ 为吸附质的润湿角； f 为孔洞的自由度。通过测量 P/P_0 计算出开尔文半径 r_K ，孔径为：

$$r_p = r_K + t \tag{17}$$

t 为孔壁上吸附层的厚度。

EP 不能测量闭孔孔径。对在吸附过程中发生膨胀的有机聚合物和某些 SiOCH 薄膜，需用 EP 独立分析其折射率和厚度的变化。

(3) 正电子湮没谱

正电子在样品中所处的局域电子环境决定了其湮没特征(寿命、湮没光子数和动量)。正电子技术包括正电子/正电子素(Ps)湮没寿命谱(PALS)、多谱勒展宽(DBPAS)、角关联(ACAR)和 Ps 三光子湮没(3 γ)^[89]；其中 PALS 应用最普遍。在凝聚态物质中，p-Ps 的寿命变化不大；而 o-Ps 发生撞击湮没，寿命明显小于其本征寿命。Ps 可在孔洞表面形成，也可在固相中形成后扩散进入孔洞；Ps 无法重新进入固相，但可以从样品的开孔逃逸进真空中；在闭孔中 Ps 只能湮没^[16,90-92]，见图 3。

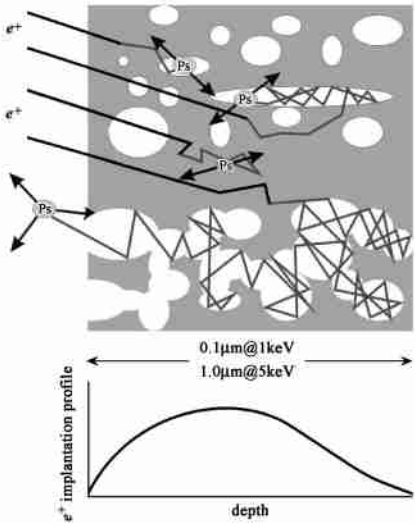


图 3 Ps 在闭孔和开孔中的行为^[16]

Fig. 3 Ps behavior in closed and connected pores^[16]

Ps 寿命与大孔孔径的关系由高孔洞率 SiO_2 气凝胶校准^[90]；微孔径由 TE 模型确定^[90,91,93]。TE 模型对介孔不再有效，介孔内 Ps 的热激发态必须予以考虑。Gdley 等^[91,93]的 RTE 模型将多孔介质的孔洞设为矩形，既保持了 TE 模型的物理基础，又避免了

计算时高次 Bessel 函数的困难。RTE 模型假设 o-Ps 在矩形孔洞中处于热平衡状态，所有态的概率服从 Boltzmann 方程。从 RTE 模型得出 Ps 寿命取决于孔洞平均自由程 l ，与孔洞形状关系不大^[91]。RTE 模型为温度的函数；在校准 Ps 寿命与孔径时必须指明温度。PALS 能确定闭孔孔径分布^[94]，但无法确定连通孔薄膜的孔径分布，因 Ps 在连通孔中快速扩散，Ps 寿命为唯一值。

利用 PAS 研究多孔薄膜的工作已经展开^[95-97]，定于 2005 年 9 月在葡萄牙召开的第八届国际正电子湮没会议将低介电常数介质薄膜列为其中一主题。PAS 对 0.1—100nm 的闭孔或连通孔都很灵敏，是目前唯一能表征覆有掩模的薄膜孔结构的方法^[90]。只要正电子在材料中能形成 Ps 且 Ps 能扩散进入孔洞，就可以利用 PALS 分析其孔结构。

(4) 表面声波谱

由脉冲激光束产生的表面波的相速度 v_{ph} 取决于密度、泊松比和弹性模量 E ：

$$v_{ph} = \frac{0.87 + 1.12}{1 + \dots} \cdot \sqrt{\frac{E}{2(1 + \dots)}} \tag{18}$$

该波振幅随深度呈指数递减，能量主要集中在表面，故薄膜将对传播速度产生巨大影响。通常 SAWS 在离光源数毫米的两点(x_1 和 x_2)处利用宽波段压电传感器检测。从波形的傅立叶变换得到相谱 $\phi_1(f)$ 和 $\phi_2(f)$ ，得出速度色散曲线

$$v_{ph}(f) = \frac{(x_1 - x_2)}{\phi_2(f) - \phi_1(f)} \tag{19}$$

当膜厚和泊松比已知时，从实测色散曲线的最佳拟合参数中可以确定薄膜的密度和弹性模量。SAWS 虽不能分析薄膜的孔径，但其独特之处在于对弹性模量的非破坏性表征^[5,85,97]。

(5) 比较研究

目前还没有多孔薄膜孔结构的测试标准，只能比较不同测试方法的结果以寻找一致性。SANS 和束基 PALS 测得 A10B 多孔 SiO_2 薄膜的 l 分别为 $6.5 \pm 0.1 \text{ nm}$ 和 $7.5 \pm 0.3 \text{ nm}$ ^[93]，A10C 薄膜的 l 分别为 $5.8 \pm 0.1 \text{ nm}$ 和 $6.9 \pm 0.3 \text{ nm}$ ^[98]；对某多孔聚合物，SANS 和 PALS 得到的 l 在 15nm 左右^[91]。图 4 是 PALS 与 SANS、BET 和 EP 结果的比较，被测薄膜包括多孔 SiO_2 、SSQ 等，PALS 结果与其它结果一致^[16]。没有单一实验方法能提供孔洞率、比表面积和孔洞大小等参数的绝对值，每种方法受其原理限制只能给出某些特定值。平均孔径和孔径分布确实限制了材料的许多特性，但对集成工艺，薄膜的最大孔洞显

得尤其重要,对此还没有系统研究。

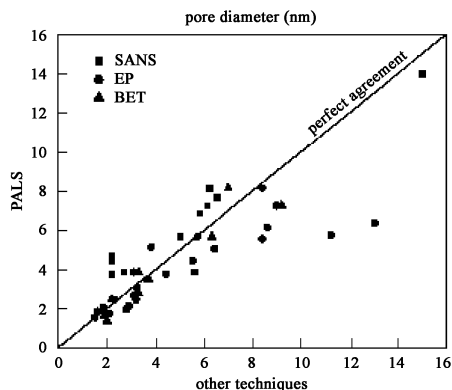


图 4 薄膜 PALS 孔径与其它方法测得孔径的比较^[16]

Fig. 4 Comparison of PALS pore size with other techniques^[16]

4. 力学性能表征

(1) 硬度和弹性模量

确定低介电常数薄膜弹性模量 E 的方法有纳米压入法、SAWS、表面布里渊散射 (SBS) 和 EP 四种,其中最常用的是纳米压入法^[5]。纳米压入法检测金刚石尖端压入和拔出薄膜的压力 P 和深度 h ,简化的弹性模量 E_R 为

$$\frac{1}{E_R} = \frac{1 - \nu_i^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (20)$$

ν_i 、 E_i 为金刚石的性质, E_R 利用卸载曲线的斜率 dP/dh 得到。通常在压入深度小于膜厚 10% 可以得到可靠的数据,因此要求膜厚 $< 300\text{nm}$ 。纳米压入法的最新进展已达到 μN 量级。介孔薄膜往往降低形变场的扩展,因而在较大的深度范围 E 为常数,对得到数据真实意义的讨论还很多。

SBS 测量表面波的色散,基于从激光源产生的光子与样品声子间的非弹性作用。对表面光子,布里渊峰的小频率移动 f 与声子的相速度 v_{ph} (因与 E) 有关:

$$v_{ph} = \frac{f}{k \cdot \sin(\theta_i)} \quad (21)$$

$$\text{对体光子, } v_{ph} = \frac{f}{n \cdot k} \quad (22)$$

θ_i 为激光束的入射角, k 为波矢, n 为材料的折射率。EP 基于孔内液体在毛细凝聚过程中薄膜的可逆收缩与 E 相关,从厚度与相对压力的关系: $d = d_0 - k_{ep} \ln(P/P_0)$ 得到 k_{ep} ,从而得出

$$E = \frac{d_0 RT}{k_{ep} V_L} \quad (23)$$

V_L 为吸附剂分子体积。

(2) 粘附性的表征

薄膜的粘附力可由划痕带测试、剥离和冲击波载荷实验等定性表征。定量方法有三明治结构四点弯曲法 (SS4PB)、修正的边缘升起实验 (mr ELT) 和截面纳米压入法 (CSN)。

在体材料的界面断裂能表征方法基础上发展起来的 SS4PB,是在薄膜表面作一裂纹,在弯曲三明治结构的上表面,裂纹沿垂直于膜层方向向薄弱表面处偏移,在该点刚刚足以使初期裂纹生长的临界载荷能被确定,界面断裂能 γ_i 为:

$$\gamma_i = \frac{21 \cdot (1 - \nu^2) M^2}{4 E w^2 h^3} \quad (24)$$

w 、 h 为基片的宽度和厚度, ν 为泊松比, M 为弯曲力矩。

四、低介电常数薄膜的集成工艺

集成到结构中的介质膜其 k 值应稳定,尽量避免由等离子引起材料致密化或疏水性能的丧失。

1. 与等离子体作用

(1) SSQ 基材料

O_2 等离子对 SSQ 介质有负作用^[13],多孔 SiO_2 薄膜在等离子中的行为与 SSQ 材料类似^[58-60],疏水基团 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 和 $\text{Si}-\text{H}$ 可以被 O_2 等离子去除,导致薄膜吸水,介电常数和折射率增大;SSQ 介质特别是多孔 SSQ 在 O_2 等离子中收缩。多孔 SSQ 介质在余辉 O_2 等离子中比在反应等离子刻蚀 O_2 中损伤严重。离子轰击可能导致上表面形成致密层,减缓了 O 原子向内层的渗透。MSSQ 薄膜在 N_2O 、 NH_3 等离子中形成了保护层,使其在 O_2 等离子中更有抵抗力^[15]。

CF 等离子常用于在 SSQ 介质上刻图案,CF 等离子处理后 SSQ 表面被 CF 聚合物覆盖;气体越容易聚合,形成的聚合物越厚,刻蚀速度越低。F 不向无孔洞薄膜扩散,薄膜组成没有改变。

H_2 等离子阻止了 Cu 向 SSQ 介质的扩散,降低了漏电流,增强了薄膜抵抗 O_2 等离子能力。用重氢等离子处理也有正效应,这是因为 H_2 (重氢) 对 SSQ 内悬键的钝化。 H_2 等离子是抗蚀层脱模的良好选择,SSQ 的折射率、厚度和 k 在 N_2/H_2 等离子中均没有改变。

(2) SiO_2 基材料

SiOF 与等离子作用和 SiO_2 类似,不同的是薄膜中含有 F,刻蚀速率增大^[20]。

O_2 等离子中 $SiOCH$ 发生类似 SSQ 的退化,但 $SiOCH$ 在 O_2 等离子中的稳定性优于 SOG , O_2 等离子消除了 $SiOCH$ 表面的含 C 或 H 基团,使薄膜转化为类似 SiO_2 的亲水性材料, k 值增加。 $SiOCH$ 薄膜在含 F 等离子中的行为与 SSQ 薄膜相同,其表面覆有 CF_x 聚合物,但薄膜内层 F 含量并没有增加^[8]。 $SiOCH$ 在 F_2/O_2 混合等离子中有最大的刻蚀速率,由 O_2 等离子诱导产生的类似 SiO_2 的膜层很容易被 CF 等离子刻蚀。 $SiOCH$ 薄膜在 H_2 等离子处理后没有改变。

(3) 有机聚合物^[5]

O_2 等离子与有机聚合物反应性高,广泛用于刻蚀有机聚合物。与纯 O_2 等离子作用后聚合物表面富氧,当存在离子轰击时,表面的氧含量降低,大部分 C 原子与 O 原子键联。当 O_2 不足时,聚合物表面发生石墨化,石墨化层的厚度随离子轰击增大和等离子体中 O_2 含量降低而增大。

含 F 等离子刻蚀有机聚合物的速度很慢,含 F 等离子很容易打开 $C-H$ 和 $C-C$ 键,介质表面形成非挥发性的 CF_x ($x < 4$) 聚合物,这种聚合物膜即使在非聚合性等离子体如 NF_3 或 SF_6 中也会形成。氟化表面为疏水性,用 CF_4 等离子处理 120s 后,有机聚合物与水的接触角从 78° 增至 110° ,降低了折射率和 k 值,氟等离子处理后聚合物中含有 F ,扩散进入聚合物的 F 化层厚度取决于处理时间和 F 浓度。在 F_2/O_2 混合等离子中聚合物刻蚀速率在特定 F 含量时存在最大值。

H_2 等离子体也常用于刻蚀有机聚合物, H_2 等离子刻蚀速率比 O_2 等离子低。 H_2/N_2 混合等离子刻蚀速率高于纯 N_2 或纯 H_2 等离子, H_2 等离子处理增大了吸水量。

2. 介质薄膜的膨胀

介质薄膜与液体作用可能会膨胀,影响薄膜的性能,膨胀程度取决于薄膜的硬度。介孔薄膜的膨胀很小,微孔薄膜和有机聚合物复杂得多。据吸附理论,微孔内发生吸附/脱附没有滞后现象,但有些吸附等温线即使在最低压力下也存在滞后回线,有些吸附质甚至在长时间除气后仍保留在薄膜中,只能通过升高温度将其除去。因为在吸附过程中粒子膨胀,原来的结构扭曲,闭孔也可能被打开,一些分子陷入其中,逃逸很慢或根本无法逃逸,除非升高温度。

3. 在多孔介质上沉积薄膜

在多孔材料表面沉积薄膜不是简单的事情,基

底的孔洞可使其上的薄膜也产生孔洞,影响其作为金属和介质薄膜间掩模或扩散阻挡层的作用。沉积薄膜的电阻是金属薄膜均匀性的指示剂。在平面介质薄膜上 PVD 沉积 $Ta(N)$ 薄膜很大程度上遵循该多孔介质的形貌;薄膜电阻与微孔介质粗糙度呈近线性关系,粗糙度是 PVD $Ta(N)$ 薄膜电阻的主要控制参数。

PVD 和 CVD 均受针孔形成或先驱体渗入的影响,这对电性能和可靠性是致命的。在多孔介质上 CVD 沉积薄膜,先驱体通过介质的多孔结构向内扩散渗透。影响先驱体扩散的参数大多与反应物寿命、反应物向特定孔结构的扩散系数和先驱体与介质表面的反应活性相关。最严重的情形为在介连通孔介质上沉积薄膜,先驱体渗入了全部介质层;在微孔 $SiOCH$ 和介孔 $HSSQ$ 薄膜上沉积薄膜也出现了先驱体的渗入。

为避免上面的问题,多孔介质在沉积薄膜之前应先封孔。表征多孔材料上薄膜完整性的方法有 PALS 和 EP。EP 通过检测由孔洞进入多孔薄膜的吸附质分子评价薄膜的性能^[9],如孔洞率为 50%、孔径约为 5nm 的 SOG 薄膜的 EP 分析表明,覆有 30nm $Ta(N)$ 薄膜的 SOG 薄膜内存在丙酮分子,表明薄膜表面仍有孔洞;只有当 $Ta(N)$ 厚度达 60nm 时,薄膜孔洞内无气体凝结,表明 60nm $Ta(N)$ 为连续层。PALS 对扩散阻挡层连续性的分析基于真空中 P_s 强度。利用束基 PALS 考察了 $Ta(N)$ 阻挡层的集成性,确定了阻挡层的临界厚度为 25—35nm;分析了用 PALS 研究阻挡层热稳定性的可行性,发现只有 Ta 膜可以承受 500 °C 热处理而未发生击穿或向孔洞内渗透^[9,98]。

沉积工艺的封孔性能取决于沉积工艺的特性与被封表面的形貌。CVD、PVD 沉积工艺具有不同的封孔性能。10nm PVD $Ta(N)$ 阻挡层通过桥连封住了本构 $MSSQ$ 介质的微孔洞;同样厚度的 PVD $Ta(N)$ 对微连通 SSQ 介质仍能有效封孔。当薄膜的消除式孔洞率高于临界值 22%,部分微连通孔转变为介连通孔,10nm $Ta(N)$ 薄膜的封孔不再有效,需要更厚的 $Ta(N)$ 薄膜才能封孔。为孔径 4—5nm 的介连通孔 $HSSQ$ 介质封孔,需要厚度 30nm 以上的 $Ta(N)$ 膜。在平均孔径为 15nm 有机介质的上表面 PVD 薄膜也得到类似结果,PVD $Ta(N)$ 薄膜沿袭了表面的孔结构特征。

等离子作用大多导致多孔介质致密化,采用合适的等离子能量,致密化可控制在微孔薄膜的上表

面数纳米内,几乎不影响其 k 值,新形成的致密化层起了保护层的作用,防止薄膜内部进一步受到损害。但介孔薄膜对反应物的扩散非常敏感,通常等离子可渗入介质薄膜内部几百纳米处。

五、总结与展望

随着集成电路的不断发展,为降低电路的互连延迟与功耗,低介电常数介质的采用已成为必然趋势。从 1990 年代后期,在低介电常数介质薄膜的选材、制备方法、材料性能,以及与集成工艺作用等方面取得了很大进展,初步显示了这些材料的良好应用前景。大多数低介电常数材料仍处于基础研究阶段,每种材料都有其不足,目前还无法最终确定哪种材料是最好的。低介电常数材料应与集成工艺兼容,因此在开发新型材料、提高现有材料的综合性能、解决与 ULSI 工艺兼容等方面都有许多工作要做。

参 考 文 献

- [1] Lee W W, Ho P S. MRS Bulletin, 1997, 22(10): 19—23
- [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] 陈季丹 (Chen J D), 刘子玉 (Liu Z Y). 电介质物理学 (Dielectrics Physics). 北京: 机械工业出版社 (Beijing: Mechanical Industry Press), 1982. 95—100
- [5] Maex K, Baklanov M R, Shamiryan D, et al. J. Appl. Phys., 2003, 93(11): 8793—8841
- [6] 方俊鑫 (Fang J X), 殷之文 (Yin Z W). 电介质物理学 (Dielectrics Physics). 北京: 科学出版社 (Beijing: Scientific Press), 1989. 1—2
- [7] Miller R D. Science, 1999, 286: 421—423
- [8] Qin S, Zhou Y Z, Chan C, et al. IEEE Electron Device Letters, 1998, 19(11): 420—422
- [9] Grill A. Thin Solid Films, 2001, 398/399: 527—532
- [10] Chang T C, Mor Y S, Liu P T, et al. Thin Solid Films, 2001, 398/399: 523—526
- [11] Lan J K, Wang Y L, Wu Y L, et al. Thin Solid Films, 2000, 377/378: 776—780
- [12] Chang T C, Chou M F, Mei Y J, et al. Thin Solid Films, 1998, 332: 351—355
- [13] Liu P T, Cang T C, Sze S M, et al. Thin Solid Films, 1998, 332: 345—350
- [14] Chang T C, Mor Y S, Liu P T, et al. Thin Solid Films, 2001, 398/399: 637—640
- [15] Chang T C, Mor Y S, Liu P T, et al. Thin Solid Films, 2001, 398/399: 632—636
- [16] Sun J N, Gidley D W, Hu Y F, et al. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2002, 726: Q10.5.1—Q10.5.12
- [17] Hasegawa S, Tsukaoka T, Inokuma T, et al. J. Non-Cryst. Solids, 1998, 240: 154—165
- [18] Kim K H, Kwon D H, Lee G S. Thin Solid Films, 1998, 332: 369—374
- [19] Byun K M, Lee W J. Thin Solid Films, 2000, 376: 26—31
- [20] Mei Y J, Chang T C, Chang S J, et al. Thin Solid Films, 1997, 308/309: 501—506
- [21] 丁士进 (Ding S J), 张卫 (Zhang W), 王鹏飞 (Wang P F) 等. 功能材料 (J. Functional Materials), 2000, 31(5): 452—455
- [22] 王鹏飞 (Wang P F), 丁士进 (Ding S J), 张卫 (Zhang W) 等. 半导体技术 (Semiconductor Technology), 2001, 26(1): 37—39
- [23] Lubgubén J Jr, Saitoh A, Kurata Y, et al. Thin Solid Films, 1997, 337: 67—70
- [24] Oh K S, Kang M S, Lee K M, et al. Thin Solid Films, 1999, 345: 45—49
- [25] Wang P F, Ding S J, Zhang D W, et al. Thin Solid Films, 2001, 385: 115—119
- [26] 丁士进 (Ding S J), 张庆全 (Zhang Q Q), 张卫 (Zhang W) 等. 无机材料学报 (J. Inorganic Materials), 2001, 16(6): 1169—1173
- [27] Jo M H, Park H H, Kim D J, et al. J. Appl. Phys., 1997, 82(3): 1299—1304
- [28] Sang H H, Kim J J, Park H H. J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83(3): 533—540
- [29] Kawakami N, Fukumoto Y, Kinoshita T, et al. Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 2000, 3A/B: L182—L184
- [30] Hong J K, Yang H S, Jo M H, et al. Thin Solid Films, 1997, 308/309: 495—500
- [31] Jain A, Rogojevic S, Ponoht S, et al. Thin Solid Films, 2001, 398/399: 513—522
- [32] McDonagh C, Sheridan F, Butler T, et al. J. Non-Cryst. Solids, 1996, 194: 72—77
- [33] Fardad M A, Yeatman E M, Dawney E J C, et al. J. Non-Cryst. Solids, 1995, 183: 260—267
- [34] Hrubesh W, Peco J F. J. Non-Cryst. Solids, 1995, 188: 46—53
- [35] Mezza P, Phalippou J, Sempere R. J. Non-Cryst. Solids, 1999, 243: 75—79
- [36] Hong J K, Kim H R, Park H H. Thin Solid Films, 1998, 332: 449—454
- [37] Hyun S H, Kim T Y, Kim G S, et al. J. Mater. Sci. Lett., 2000, 19: 1863—1866
- [38] Unlusu B, Sunol S G, Sunol A K. J. Non-Cryst. Solids, 2001, 279: 110—118
- [39] Kim G S, Hyun S H, Park H H. J. Am. Ceram. Soc., 2001, 84(2): 453—455
- [40] Prakash S S, Brinker C J, Hurd A J, et al. Nature, 1995, 373: 439—442
- [41] Yang H S, Choi S Y, Hyun S H, et al. Thin Solid Films, 1999, 348: 69—73
- [42] Gnade B E, Cho C C, Smith D M, et al. US 5 804 508, 1998
- [43] Smith D M, Ramos T, Roderick K H, et al. US 6 048 804, 2000
- [44] Liu Y, Ren W, Zhang L Y, et al. Thin Solid Films, 1999, 353: 124—128
- [45] Taylor D J, Fleig P F, Hietala S L. Thin Solid Films, 1999, 332: 257—261

- [46] Flannery C M, Murray C, Streiter I, et al. Thin Solid Films, 2001, 388: 1—4
- [47] Bruneau A B, Fisson S, Gallas B, et al. Thin Solid Films, 2000, 377/378: 57—61
- [48] Hostetler J L, Stewart D, Daitch C E, et al. J. Non-Cryst Solids, 1998, 225: 19—23
- [49] 吴广明(Wu G M), 鲁鸿雁(Lu H Y), 王珏(Wang Y)等. 物理学报(Acta Physica Sinica), 2002, 51(1): 104—110
- [50] Wu G M, Wang J, Shen J, et al. J. Non-Cryst. Solids, 2000, 275: 169—174
- [51] Yang H S, Choi S Y, Hyun S H, et al. J. Non-Cryst. Solids, 1997, 221: 151—156
- [52] Kim J H, Jung S B, Park H H, et al. Thin Solid Films, 2000, 377/378: 467—472
- [53] Kim J H, Kim H R, Park H H, et al. Appl. Surf. Sci., 2001, 169/170: 452—456
- [54] Jo M H, Hong J K, Park H H, et al. Thin Solid Films, 1997, 308/309: 490—495
- [55] Liu P T, Chang T C, Hsu K C, et al. Thin Solid Films, 2002, 414: 1—6
- [56] Kumar A, Bakhru H, Fortin J B, et al. Thin Solid Films, 2001, 396: 5—8
- [57] Kim H R, Park H H, Hyun S H, et al. Thin Solid Films, 1998, 332: 444—448
- [58] Kim J J, Park H H, Hyun S H. Thin Solid Films, 2000, 377/378: 525—529
- [59] Kim J J, Park H H, Hyun S H. Thin Solid Films, 2001, 384: 236—242
- [60] Wang S J, Park H H, Yeom G Y, et al. Appl. Surf. Sci., 2001, 169: 457—462
- [61] Ackerman W C, Smith D M, Stoltz R A. US 5 807 607, 1998
- [62] Valentini L, Braca E, Kenny J M, et al. J. Non-Cryst. Solids, 2001, 291: 153—159
- [63] Yi J W, Lee Y H, Farouk B. Thin Solid Films, 2000, 374: 103—108
- [64] Mountsier T W, Samuels J A. Thin Solid Films, 1998, 332: 362—368
- [65] Yokomichi H, Hayashi T, Amano T, et al. J. Non-Cryst. Solids, 1998, 230: 641—644
- [66] 叶超(Ye C), 康健(Kang J), 宁兆元(Ning Z Y)等. 功能材料(J. Functional Materials), 2000, 32(5): 499—501
- [67] 江美福(Jiang M F), 宁兆元(Ning Z Y). 物理学报(Acta Physica Sinica), 2004, 53(9): 3220—3224
- [68] Fujii T, Hiramatsu M, Nawata M. Thin Solid Films, 1999, 343/344: 457—460
- [69] Bai Y Q, Chiniwalla P, Kohl P A, et al. International Symposium on Advanced Packaging Materials. 2001. 322—326
- [70] Ukishima S, Iijima M, Sato M, et al. Thin Solid Films, 1997, 308/309: 475—479
- [71] Simpson J O St, Clair A K. Thin Solid Films, 1997, 308/309: 480—485
- [72] Gdbey D J, Buckley L J, Purdy A P, et al. Thin Solid Films, 1997, 308/309: 470—474
- [73] Xu P, Huang K G, Patel A, et al. International Interconnect Technology Conference, 1999. 109—111
- [74] Hacker N P, Figge L K, Flores V, et al. International Interconnect Technology Conference, 1998. 286—288
- [75] Ikeda M, Kudo H, Shinohara R, et al. International Interconnect Technology Conference, 1998. 131—133
- [76] Wang J G, Kim H K, Shi F G, et al. Thin Solid Films, 2000, 377/378: 413—417
- [77] Kim K S, Jang Y C, Kim H J, et al. Thin Solid Films, 2000, 377/378: 122—128
- [78] Jo H K, Quan Y C, Jung D G. Thin Solid Films, 2000, 377/378: 33—36
- [79] 王鹏飞(Wang P F), 张卫(Zhang W), 王季陶(Wang J T)等. 微电子技术(Microelectronic Technology), 2000, 28(1): 31—35
- [80] 阮刚(Ruan G), 肖夏(Xiao X), 朱兆爻(Zhu Z M). 电子学报(Acta Electronica Sinica), 2000, 28(11): 84—87
- [81] Chang K M, Yang J Y, Chen L W, et al. Thin Solid Films, 2000, 376: 124—130
- [82] Anand M B, Yamada M, Shibata H. IEEE Transactions on Electron Devices, 1997, 44(11): 1965—1971
- [83] Liu W C, Yang C C, Chen W C, et al. J. Non-Cryst. Solids, 2002, 311: 233—240
- [84] 丁大钊(Ding D Z), 叶春堂(Ye C T), 赵志祥(Zhao Z X)等. 中子物理学——原理、方法与应用(Neutron Physics: Principles, Methods and Applications). 北京: 原子能出版社(Beijing: Atomic Energy Press), 2001. 784—791
- [85] Baklanov M R, Mogilnikov K P. Microelectronic Engineering, 2002, 64: 335—349
- [86] Wu W L, Wallace W E, Lin E K, et al. J. Appl. Phys., 2000, 87(3): 1193—1200
- [87] Huang E, Toney M F, Volksen W, et al. Appl. Phys. Lett., 2002, 81(12): 2232—2234
- [88] Baklanov M R, Mogilnikov K P, Polovinkin V G, et al. J. Vac. Sci. Technol., 2000, B18(3): 1385—1397
- [89] Petkov M P, Wang C L, Weber M H, et al. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 2725—2734
- [90] Sun J N, Hu Y F, Frieze W E, et al. Radiation Phys. Chem., 2003, 68: 345—349
- [91] Dull T L, Frieze W E, Gdley D W, et al. J. Phys. Chem. B, 2001, 105: 4657—4662
- [92] Wang C L, Weber M H, Lynn K G, et al. Appl. Phys. Lett., 2002, 81(23): 4413—4415
- [93] Gdley D W, Frieze W E, Dull T L, et al. Phys. Rev. B, 1999, 60(8): R5157—R5160
- [94] Gdley D W, Frieze W E, Dull T L, et al. Appl. Phys. Lett., 2000, 76(10): 1282—1284
- [95] Yu R S, Ito K, Hirata K, et al. J. Appl. Phys., 2003, 93(6): 3340—3344
- [96] Yu R S, Ohdaira T, Suzuki R, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 83(24): 4966—4968
- [97] Petkov M P, Weber M H, Lynn K G, et al. Appl. Phys. Lett., 2000, 77(16): 2470—2472
- [98] Sun J N, Gdley D W, Dull T L, et al. J. Appl. Phys., 2001, 89(9): 5138—5144
- [99] Shaniryan D, Baklanov M R, Maex K. J. Vac. Sci. Technol. B, 2003, 21: 220—226