

低介电多孔薄膜的制备及形成机制研究

徐洪耀, 王献彪, 吴振玉

(安徽大学化学化工学院, 安徽省绿色高分子材料重点实验室, 合肥 230039)

摘要 利用硅烷偶联剂 KH-570 (γ -甲基丙烯酰氧基甲氧基硅烷) 水解缩合生成的多面低聚倍半硅氧烷 (POSS) 溶胶为模板剂, 经热解制备低介电多孔薄膜材料. 使用 FTIR 对材料制备过程及形成机制进行动态研究, 通过 ^{29}Si NMR、椭偏仪、氮气吸脱附曲线和 TEM 等对材料的介电性质、孔洞大小和分布情况进行表征. 制备的介电多孔薄膜材料孔洞分布均匀、孔径约 1 nm, 比表面积为 $384.1 \text{ m}^2/\text{g}$, 介电常数为 2.5 的低.

关键词 多孔薄膜; 低介电常数; 旋转涂布

中图分类号 O647; O484.4

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)01-0104-04

由于大规模集成电路的集成度越来越高, 器件特征尺寸逐渐减小, 多层布线和逻辑互连层数增加, 使导线电阻以及导线间和层间电容增加, 使 RC 延迟上升, 限制了器件的传输速度, 且增加能耗^[1~4], 信号传输延迟和串扰以及由介电损失导致功耗大幅度增加. 解决的措施主要是降低介质带来的寄生电容. 由于电容正比于介质的介电常数, 所以开发具有低成本并有良好性能的 IC 低介电材料 ($\kappa < 3$) 是功能材料研究领域的热点之一^[2,3]. 目前, 制备低介电薄膜材料多采用传统的溶胶-凝胶法, 但此方法存在孔径的大小难控制, 材料孔径分布较宽、均匀性差, 材料力学性能差、机械强度较低, 材料的重现性不好等不足. 由于干凝胶和气凝胶介电常数虽然低, 但薄膜回缩比例大、机械强度不高、孔分布不均匀^[3,4]. 本文采用多面低聚倍半硅氧烷 (POSS) 溶胶为模板剂, 制得了性能较好的介电材料.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅片(中国科学院光机所); 无水乙醇(宿州化学试剂厂, 分析纯); 去离子水; 浓盐酸(宜兴红塔化学试剂厂, 分析纯); γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570, 上海试剂一厂, 分析纯); 六甲基二硅胺烷(HMDS, 上海试剂一厂, 分析纯); 三甲基乙氧基硅烷(TMES, 上海试剂一厂, 分析纯).

KW-4A 型台式匀胶机(中国科学院微电子研究中心); Nicolet Nexus 870 型傅里叶红外光谱仪; GF30/14 II A 型烘箱; SX2 型马弗炉; ASAP2000 型比表面分析仪(BET, 美国 MICROMERITICS); BrukerAV400 型核磁共振仪(牛津仪器公司); JEOL-2010 型高分辨透射电子显微镜(日本电子株式会社).

1.2 实验过程

在 40 mL 无水乙醇(0.68 mol)中, 加入 20 mL(0.084 2 mol) KH-570 和 7.58 mL(0.042 mol) 去离子水, 高速搅拌下加入浓盐酸 0.4 mL, 于 60 °C 反应 100 h, 得到透明的 POSS 溶胶, 通过台式匀胶机将其均匀镀膜于硅片上, 105 °C 下将薄膜于烘箱中烘烤 4 h 后. 放入马弗炉中以 2 °C/min 的升温速率升至 550 °C, 保温 6 h, 自然冷却至室温, 再用 HMDS 对薄膜进行表面修饰, 制得低介电多孔薄膜材料.

2 结果与讨论

2.1 POSS 溶胶的表征

KH-570 水解缩合反应 1, 5, 32 和 100 h 时, 分别取样研究 KH-570 水解缩合形成 POSS 溶胶的动

收稿日期: 2005-01-04.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 90206014, 50472038)、教育部“新世纪优秀人才支持计划”(批准号: NCET-04-0588)、安徽省优秀青年基金(批准号: 04044060)和安徽省高层次人才研究奖励基金(批准号: 2004Z027).

联系人简介: 徐洪耀(1964 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事新型光电功能材料研究. E-mail: xuhongy@mail.hf.ah.cn

态变化过程, 从图 1 可见, KH-570 分子的有机基团 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3]$ 的吸收峰不随反应时间变化而改变; $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ 水解缩合生成新的 $\text{Si}-\text{OH}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键, 810 ($\text{O}-\text{CH}_3$), $1\ 080$ ($\text{Si}-\text{O}-\text{C}$) 和 $2\ 830\ \text{cm}^{-1}$ ($\text{OC}-\text{H}_3$) 处的吸收峰消失. 随着水解进行, $\text{Si}-\text{OH}$ 逐步缩合, 形成网状 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 笼形 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键^[5-8], $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处 $\text{Si}-\text{OH}$ 中 $-\text{OH}$ 的吸收峰减弱, $904\ \text{cm}^{-1}$ 处 ($\text{Si}-\text{OH}$ 中的 $\text{Si}-\text{O}$ 键) 的峰强先增后减 [图 1(A)]. $1\ 125\ \text{cm}^{-1}$ 处的笼形 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 基团和 $1\ 040\ \text{cm}^{-1}$ 处的网状 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 基团特征吸收峰逐渐增强 [图 1(B)], 同时 $2\ 830\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收消失. KH-570 硅氧烷水解较快, 1 h 后 SiOCH_3 基本完全转化为 $\text{Si}-\text{OH}$; $1\ 125\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰为 $\text{R}-\text{Si}-(\text{OH})_3$ 经由二聚、三聚等进行完全缩合形成有多种笼型结构 (T_6 , T_8 , T_{10} 和 T_{12} 等) 吸收峰的重叠^[6,8].

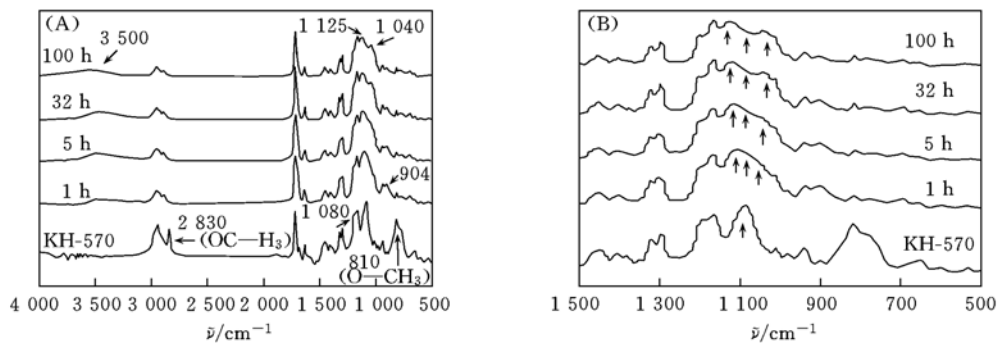


Fig. 1 FTIR spectra of POSS sol at different reaction time

(A) $4\ 000-500\ \text{cm}^{-1}$; (B) $1\ 500-500\ \text{cm}^{-1}$.

2.2 烧结温度对薄膜成分的影响

烧结温度太低难以有效除去有机成分, 温度太高或烧结速度过快会造成孔洞塌陷和不均匀. 我们采用 $2\ \text{C}/\text{min}$ 分别升温到 300 , 400 , 500 和 $550\ \text{C}$, 并恒温 $6\ \text{h}$, 研究薄膜成分动态变化过程. 由薄膜烧结前和于不同温度烧结后的 FTIR 谱 (图 2) 看出, 在 $2\ 942$, $1\ 720$, $1\ 400$ 和 $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 POSS 溶胶薄膜中有机基团的特征振动吸收峰, 随着烧结温度提高, 这些峰逐渐消失; $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 吸收峰向低波数移动, 在 $1\ 125\ \text{cm}^{-1}$ 处笼形 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 振动吸收带转变为网状的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, 网状 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称伸缩振动 ($1\ 040\ \text{cm}^{-1}$)、弯曲振动 ($780\ \text{cm}^{-1}$) 和对称伸缩振动 ($500\ \text{cm}^{-1}$) 吸收峰变宽变强, 形成以 SiO_2 为骨架的网状多孔薄膜, 于 $550\ \text{C}$ 烧结 $6\ \text{h}$ 后有机成分特征吸收消失, 显示有机基团已经完全除去, 此结果与用其它方法经过煅烧制备二氧化硅薄膜一致^[9,10].

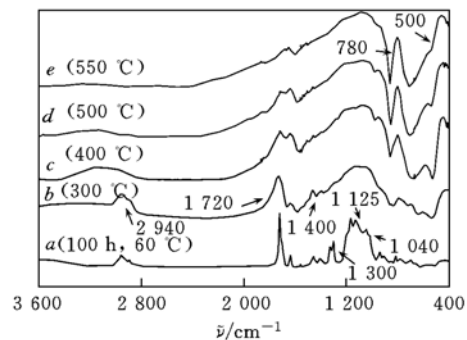


Fig. 2 FTIR spectra of films at different temperatures

由此可以认为薄膜孔洞的形成机制为: KH-570 首先水解缩合形成笼型和网状混合的 POSS 溶胶; 由于 POSS 结构的顶点上含有一个有机基团, 且有机基团之间相互作用形成规整的排列^[8]. 因此规整排列的 POSS 溶胶通过旋涂制膜, 然后慢速烧结, 有机成分裂解, 弛豫氧化, 直至完全消失. 最终形成以 SiO_2 为主体的孔洞大小及分布均匀的多孔薄膜. 为进一步研究在烧结过程中薄膜成分及结构的变化, 对烧结的薄膜进行 ^{29}Si NMR 分析. 由不同温度下薄膜的 ^{29}Si NMR 谱图 [图 3(A)] 可以看出, 在 $300\ \text{C}$ 下烧结时, 出现 4 个吸收峰: 它们分别对应不同结构的 Si 环境, 图 3(B) 为这些峰的对应该结构^[10,11]. T1 吸收峰的出现说明在该温度下烧结后仍然有部分有机成分存在, 当温度升至 $450\ \text{C}$ 时, T1 吸收峰基本消失, 表明有机成分的分解逸出或完全氧化. 在不同温度下, Q2, Q3 和 Q4 峰均存在, 但在高温时, Q2 和 Q3 峰强度明显减小, 尤其是 Q2 峰强减少更加明显, 说明随着温度的升高, 硅上的有机基团除去的同时, 还会发生硅羟基缩合生成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 结构, 但材料表面仍有一些硅羟基不能完全

缩合, 很强的 Q3 峰说明材料中有很大的比表面积以及孔洞产生; 随着温度升高, 位于 $\delta = -110$ 处的特征吸收峰逐渐变强, 显示笼形 Si—O—Si 也逐渐转变为网状的 Si—O—Si, 形成以 SiO₂ 为主体的网状多孔薄膜, 这与文献[9,10]报道的结果一致. 进一步证明了上面材料形成机制推理过程的正确性.

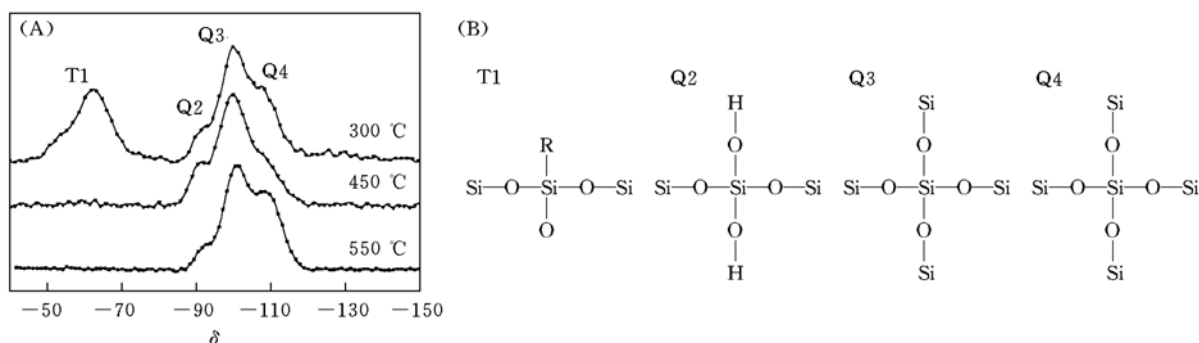
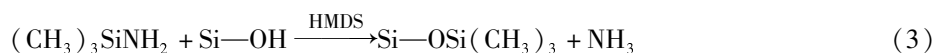
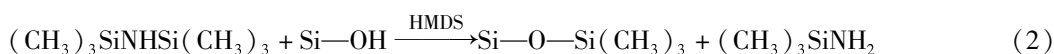
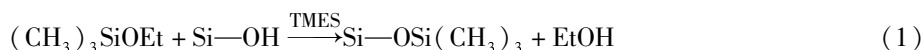


Fig. 3 ²⁹Si NMR spectra of film at different temperatures(A) and chemical structures of T1, Q2, Q3 and Q4(B)

表 1 是在旋转涂膜仪的转速为 2 500 r/min, 时间为 30 s 的条件下, 制备的薄膜的介电常数, 膜的厚度经椭圆偏振光谱仪测试约为 280 nm 左右. 在未进行修饰以前薄膜介电常数为 3.9, 煅烧制备的多孔二氧化硅表面残留许多硅羟基^[5,9]. 由图 2 可见, 在 3 400 cm⁻¹ 左右各个温度下都存在一个宽峰, 表明材料中存在硅羟基或少量吸附水, 经过高温煅烧后, 比其它吸收峰弱许多, 550 °C 时几乎变为直线. 从图 3(B) 也可看出类似的变化趋势. 由于硅羟基是亲水基团, 它会吸附空气中的水导致薄膜的介电常数升高. 要得到低介电常数多孔薄膜, 必须进行表面处理, 将没有缩合完全的硅羟基生成疏水的有机基团, 从而降低薄膜的介电常数. 我们分别采用 TMES 和 HMDS 作为表面修饰剂. 从表 1 可看出, 当用 TMES/甲苯溶液进行表面修饰时, 薄膜的介电常数随着 TMES 的浓度增大而逐渐降低, 直到用纯 TMES 进行修饰时, 介电常数可达到 3.0. 用 HMDS/甲苯溶液进行表面修饰时, 得到类似结果, 用纯 HMDS 进行修饰时, 介电常数降到 2.5. 在相同的浓度下, 用 HMDS 作为表面修饰剂比用 TMES 时使薄膜介电常数的降低更多. 用 TMES 和 HMDS 进行表面修饰时反应的方程式可表示如下:



可以看出, 用 TMES 修饰时, 反应生成 Si—O—Si(CH₃)₃, 使薄膜变为疏水性, 降低了介电常数. 用 HMDS 修饰时, 一个分子的 HMDS 可反应掉 2 个分子硅羟基, 故在相同浓度下, HMDS 比 TMES 降低薄膜的介电常数更有效. HMDS 和硅羟基反应生成的 (CH₃)₃SiNH₂ 比用 TMES 产生的分子更小, 在修饰孔洞表面硅羟基时, 能有效地钻入微孔结构中, 故用 HMDS 修饰可使多孔薄膜介电常数更低.

2.3 薄膜的孔分析

采用比表面分析仪测试多孔薄膜的孔洞大小以及分布情况. 图 4(A) 为介电常数 2.5 时薄膜材料的 N₂ 的吸附-解吸曲线, 吸附-解吸温度为 77.5 K. 比表面积和孔径分布的测试方法见文献[12,13]的 P₈₀₋₁₃₁. 从图 4(A) 可以看出该吸附等温线为第一类 Langmuir 型, 即单分子层吸附或吸附层仅有 2~3 nm 以下的微孔时的吸附情况, 通常吸附曲线与脱附曲线会发生分离而形成吸附-解吸曲线的滞后环, 从图 4(A) 可以看出, 薄膜具有比较典型的微孔结构. 膜的孔径分布[图 4(B)] 由比表面分析仪自带的程序采用适合分析微孔的 DR 法进行计算. 由图 4(B) 可知, 样品中孔径分布很窄, 大小均匀, 直径约

Table 1 The effect of surface modification concentration on dielectric constant

Silane	$n(\text{Silane})/n(\text{Toluene})$	Dielectric constant
TMES	0.04:1	3.6
	0.2:1	3.4
HMDS	Pure TMES	3.0
	0.04:1	3.4
	0.2:1	2.9
	Pure HMDS	2.5
Before surface modification		3.9

为 1 nm. 图 5 是介电常数为 2.5 的薄膜材料 TEM 分析结果. 由图 5 可以看出, 薄膜中的孔洞大小分布均匀, 孔径大小在 1 nm 左右. 这与氮气吸附解吸曲线得到的结果基本一致.

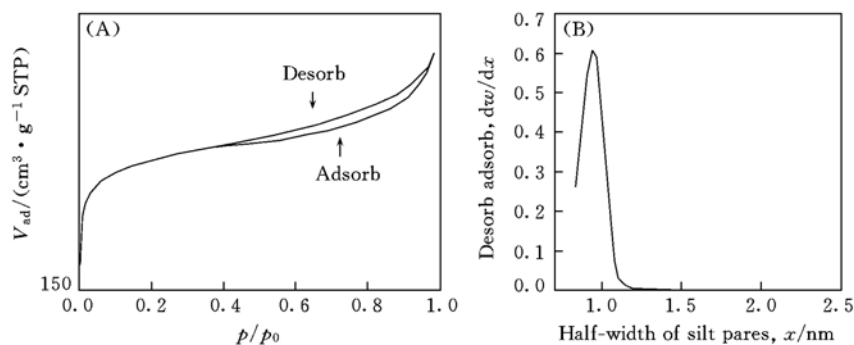


Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherm for the calcined porous film(A) and pore size distribution curve(B)

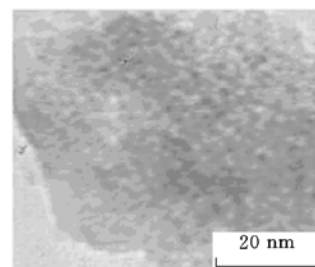


Fig. 5 TEM image of porous the film

参 考 文 献

- [1] Scott L. R. , Abha S. , Andrew R. *et al.*. MRS Bulletin[J], 1997, **22**(10) : 61—69
- [2] Ding S. J. , Wang P. F. , Zhang D. W. . J. Phys. D: Appl. Phys. [J], 2001, **34** : 155—159
- [3] Kumar A. , Bakhru H. , Fortin J. B. *et al.*. Thin Solid Films[J], 2001, **396**(1/2) : 5—8
- [4] Bringker C. J. , Prakash S. S. , Hurd A. J. . Journal of Non-crystalline Solids[J], 1995, **190**(3) : 264—275
- [5] Ting C. Y. , Wu C. A. , Wan B. Z. . J. Chin. Inst. Chem. Engrs. [J], 2003, **34** : 211—217
- [6] Courtot-Descharles A. , Pires F. , Paillet P. *et al.*. Microelectronics Reliability[J], 1999, **39** : 279—284
- [7] Yang C. C. , Chen W. C. . J. Mater. Chem. [J], 2002, **12** : 1138—1141
- [8] Frank Nguyen. Doctor Dissertation[D], Chem. Dept. University of California, Irvine. , 2001
- [9] Liu W. C. , Yu Y. Y. , Chen W. C. . J. Applied Polymer Science[J], 2004, **91** : 2653—2660
- [10] Chang T. C. , Chou M. F. , Mei Y. J. *et al.*. Thin Solid Films[J], 1998, **332** : 351—355
- [11] Yang S. , Mirau P. A. , Pai C. S. *et al.*. Chem. Mater. [J], 2002, **14** : 369—374
- [12] HAN Shu-Hua(韩书华), HOU Wan-Guo(侯万国), XU Jun(许 军) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2004, **25**(3) : 509—511
- [13] LIAO Ji-Qiao(廖奇乔). Experiment Technology of Powder Metallurgy(粉末冶金实验技术)[M], Changsha: Changsha CSU Press, 2003

Preparation and Forming Mechanism of Porous Film with Low Dielectric Constant

XU Hong-Yao*, WANG Xian-Biao, WU Zhen-Yu

(The Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials of Anhui Province, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract POSS sol-gel as the porous silica template was prepared by hydrolyzation and condensation of KH-570(γ -methacryloxypropyltrimethoxy silane). Porous film with a low dielectric constant was obtained by calcination of POSS template. The process and mechanism of film formation were investigated by FTIR and its structure was characterized by ^{29}Si NMR, Ellipsometr, N_2 adsorption-desorption and TEM. The results show that the film possesses uniform pore with about 1 nm size, dielectric constant 2.5, and $S_{\text{bet}} = 384.1 \text{ m}^2/\text{g}$ and the effects of the surface modification reagent and it's concentration on the dielectric property of film were discussed.

Keywords POSS; Porous film; Low dielectric constant; Rotary coating

(Ed. : D, I)