

一种由聚甲基硅氧烷制备SiO₂薄膜的简易方法¹

张见, 付猛, 陈宏基*

(暨南大学理工学院材料与科学工程系, 广州 510632)

摘要: 本文报道一种由聚甲基硅氧烷制备SiO₂薄膜的简易方法。以甲基三乙氧基硅烷为起始物, 经水解和缩聚反应合成聚甲基硅氧烷(MeSiO_{1.5})_n, 在有机溶剂中配制成旋涂液后, 经旋转涂覆 (spin-coating) 和热固成型制备了SiO₂薄膜。采用FT-IR、TGA、GPC对聚甲基硅氧烷及薄膜进行了结构表征。分析了聚甲基硅氧烷旋涂液的浓度、黏度及匀胶机的转速和时间对涂膜效果的影响。并用场发射SEM对所得的薄膜进行了分析。结果表明: 薄膜坚固、耐热、致密高, 在纳米尺度范围未出现裂缝和气孔。固可作为多孔SiO₂薄膜的基材。

关键词: 聚甲基硅氧烷; 旋转涂覆; SiO₂薄膜; 基材

随着超大规模集成电路集成度的不断提高, 芯片中导线密度的不断增加, 线宽和间距的不断减小, 电阻-电容 (RC) 延迟问题也越加严重。解决问题的途径除改用电阻率小的铜导线来代替铝导线之外, 关键的是降低互连材料的介电常数。二氧化硅薄膜由于具备较低的介电常数, 广泛地受到了各国材料科技人员的重视^[1-5]。在二氧化硅薄膜的制备方法 (如化学气相沉积CVD法、掺氟法和旋转涂覆Spin-Coating法) 中, 旋转涂覆法具有工艺简单、方便的优点, 近年来较受重视, 而且以采用四乙氧基硅烷 (TESQ) 为起始物的较多^[6]。旋转涂覆制备技术优点在于: 一方面, 由于介质材料所具有的液体的流动性, 可将底部凹凸不平的形貌改善, 为高密度集成电路中的多层金属互连提供良好的平坦化, 确保精细图形加工精度的可靠性。另一方面, 同其它介质一样, 它也可以作为各种半导体元件的钝化膜, 保护元件不受各种机械和化学侵害^[7]。作为对薄膜材料的研究兴趣, 在有机硅氧烷研究的基础上^[8], 我们选用聚甲基硅氧烷来制备二氧化硅薄膜。

1 实验部分

1.1 主要试剂及原材料:

甲基三乙氧基硅烷 (国产 CP 级), 甲苯、4-甲基-2-戊酮等有机溶剂 (国产 AR 级, 使用前蒸馏), 去离子水, 盐酸 (36-38%, 国产 AR 级), 硅片 (100 取向, 中国科学院光机所)。

1.2 测试仪器及方法

FT-IR在德国 BRUKER公司EQIOMOX-55型傅立叶变换红外光谱仪上进行, KBr压片, 在

¹基金来源: 广东省自然科学博士启动基金(No. 0430064); 暨南大学自然科学基金(No. 51204005)。

通讯作者简介: 陈宏基, 男, 博士, 暨南大学理工学院材料科学与工程系副教授, 硕士生导师, 主要从事无机功能材料及功能配合物的研究, E-mail: thjchen@jnu.edu.cn

400-4000 cm^{-1} 范围摄谱。TGA在上海仪器公司ZRY-2P型热重分析仪上进行,测试条件为固体样品8.83mg,以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率,在50~700 $^\circ\text{C}$ 温度范围测试。相对分子质量的测定在美国Waters Breeze凝胶渗透液相色谱仪(GPC)上进行,以聚苯乙烯(PS)作为标样,THF为洗脱剂,洗脱速率为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,测试温度40 $^\circ\text{C}$ 。涂膜采用厦门凯美特科学仪器有限公司KW-4A型匀胶机。数控马弗炉(型号: SX-4-10,北京永光明医疗仪器厂)。粘度测定在上海精密仪器仪表有限公司NDJ-79型旋转粘度计上进行,控温 $25\pm 0.05^\circ\text{C}$ 。场发射SEM成像在日本电子株式会社JSM-6330F型场发射扫描电子显微镜上进行,特征尺寸100 nm。

1.3 聚甲基硅氧烷($\text{MeSiO}_{1.5}$)_n的合成

聚甲基硅氧烷($\text{MeSiO}_{1.5}$)_n的合成按文献方法进行^[8]。产物为白色固体,相对分子质量约为 $11000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。产率72%。产物易溶于甲醇、乙醇、四氢呋喃、甲苯、丙酮、4-甲基-2-戊酮有机溶剂。IR (cm^{-1}): 3429w, 2980w, 2914vw, 2350w, 1622w, 1410s, 1114vs, 1035vs, 770s, 530w。

1.4 薄膜的制备

称取一定重量的($\text{MeSiO}_{1.5}$)_n加入到4-甲基-2-戊酮(30 mL)中,常温搅拌直至完全溶解,分别得到1.0%, 2.5%, 5.0%, 7.5%, 10%五种重量百分比的旋涂液,粘度2.0~5.2 mPa·s。旋涂液无色透明、性能稳定。将过滤后的旋涂液滴加于硅片上,在KW-4A型匀胶机上先以 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转动10 s,接着以 $3000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转动30 s涂成薄膜。将硅片放入马弗炉在60 $^\circ\text{C}$ 烘烤30 min,然后分别以 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温到450 $^\circ\text{C}$,在450 $^\circ\text{C}$ 固化2 h后缓慢降至室温,得致密的薄膜。IR (cm^{-1}): 3429w, 1644w, 1095s, 799w。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

由图-1中聚甲基硅氧烷的红外光谱特征吸收峰可知: 2980w, 2914vw和1410s属于甲基。770 cm^{-1} 和1114 cm^{-1} 处的吸收峰强而尖锐,而1035 cm^{-1} 的吸收峰与1114 cm^{-1} 吸收峰相比则相对较弱,按文献^[9, 10]报道,1035 cm^{-1} 的吸收峰应归属于聚甲基硅氧烷梯形结构中的Si-O-Si四元骨架伸缩振动,而1114 cm^{-1} 处的强吸收峰应归属于聚甲基硅氧烷笼形结构中的Si-O-Si四元骨架伸缩振动。

对比聚甲基硅氧烷与薄膜的红外光谱发现: 固化后的薄膜 2980w, 2914vw和1410s 三吸

收峰基本消失,说明固化过程中甲基的丢失。770 cm^{-1} 处的Si-O-Si键的扩展伸缩振动吸收峰、1622 cm^{-1} 处氢键缔合的羟基的变形振动吸收峰和 3429 cm^{-1} 处的氢键缔合的羟基的伸缩振动吸收峰都有所减弱,另外,1275 cm^{-1} 处的Si-CH₃吸收峰的完全消失,表明了高温下Si-CH₃的氧化分解使Si失去了侧基。由于-CH₃不发生化学反应,网络结构没有遭到破坏。随着烧结的进行,1114 cm^{-1} 处的吸收峰逐渐减弱且向低波数方向移动以至消失,而 1035 cm^{-1} 处的吸收峰则逐渐增强并向高波数移动最终形成 1090 cm^{-1} 处的强吸收峰,按文献^[11]报道,此峰的尖锐程度和强度取决于网络结构的规整性。网络结构就越规整,该峰越尖锐。

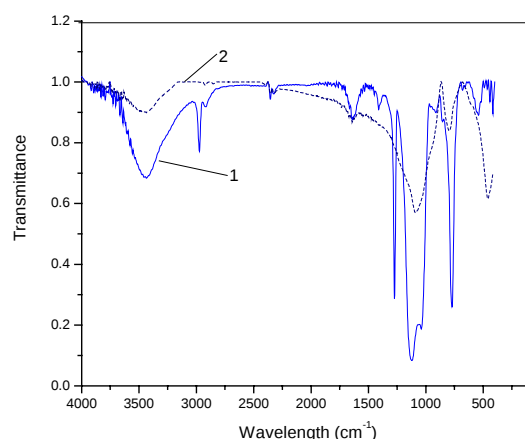


图-1. 聚甲基硅氧烷和固化后薄膜的红外光谱
(1. 聚甲基硅氧烷, 2. 固化后的薄膜)

2.2 热重分析

聚甲基硅氧烷的热重分析如图 2 所示。190 $^{\circ}\text{C}$ 聚甲基硅氧烷失重开始,250 $^{\circ}\text{C}$ 失重率为 9.20%,450 $^{\circ}\text{C}$ 失重率约为 15%,500 $^{\circ}\text{C}$ 失重为 19%,此后一直到了 700 $^{\circ}\text{C}$ 仍然保持失重在 19%左右。从中可以得知,用聚甲基硅氧烷制备的薄膜完全可以在 450 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行固化。聚甲基硅氧烷具有较好的耐热性质,一方面是由于硅氧烷具有较高的键能(422.5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),在高温下难以断裂;另一方面主要是由于双链Si-O-Si键大大提高了主链的热裂解性能。聚甲基硅氧烷所具有的良好热性质使它可以作为低介电材料的潜质。

整个热分解过程分两个步骤。第一步的重量损失发生在 180~317 $^{\circ}\text{C}$ 范围,可能是甲基基团的断裂所致;第二步的重量损失发生在 317~500 $^{\circ}\text{C}$ 范围,这主要是由于聚甲基硅氧烷最终由笼形结构转变成规整的网络结构和小部分的网络结构开始分解所致。从红外光谱图上也可看出,薄膜固化后,不是所有的Si-CH₃吸收峰的完全消失。聚甲基硅氧烷的热失重不超过甲基在预聚体中所占的比例(约 21%)。这和文献报道的是相一致的^[12]。

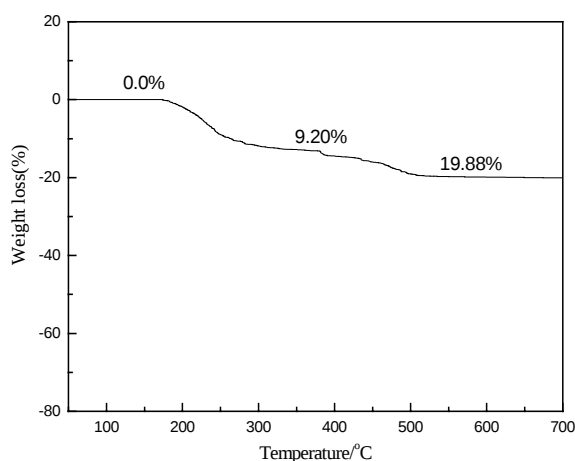


图-2. 聚甲基硅氧烷的热失重曲线图

2.3 旋涂工艺条件

旋转涂覆过程中，基板绕垂直于板面的轴旋转，匀胶机产生的离心力和旋涂液内部粘力的协同作用使旋涂液在硅片上展开。硅片从静止状态开始加速旋转，达到第一转速时薄膜得到初步的平铺，继续加速到第二转速时薄膜进一步变薄，在第二转速下旋涂一定时间薄膜得到完全平铺。聚甲基硅氧烷旋涂液的浓度、黏度及匀胶机的转速和时间对旋涂效果有一定的影响，实验结果列于表-1：

表-1 不同浓度、黏度的聚甲基硅氧烷旋涂液在不同转速时的旋涂效果

浓度 (wt%)	黏度 (mPa·s)	旋转速率 (r·min ⁻¹)	匀胶效果
1.0	2.0	2000	旋涂不完全
1.0	2.0	2500	旋涂不完全
2.5	3.1	1100	旋涂不完全
2.5	3.1	1500	旋涂不完全
2.5	3.1	2000	旋涂完全，膜层不完整
5.0	3.5	1100	旋涂不完全，膜层不完整
5.0	3.5	1500	旋涂不完全，膜层不完整
5.0	3.5	2000	旋涂完全，膜层完整
5.0	3.5	2500	旋涂完全，膜层完整
5.0	3.5	3000	旋涂完全，膜层完整
7.5	4.0	3000	旋涂完全，膜层完整
7.5	4.0	4000	旋涂完全，膜层不完整
10.0	5.2	4000	薄膜带有缺陷，固化时容易断裂

为确保旋涂效果，旋涂液要尽量滴加到硅片的中心。匀胶机转速过低，旋涂液将无法在硅片上均匀地展开；匀胶机转速过大，薄膜厚度过小且易开裂；无论溶剂挥发速率过大或过小都会影响薄膜的致密度。最佳旋涂工艺条件：用 5.0%浓度的旋涂液，先在 500 r·min⁻¹的

低转速下涂覆 10s；然后在 $2000\sim 3000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的较高转速下涂覆 30s，制备出旋转完全且非常完整的薄膜。

2.4 薄膜的 SEM 表征

采用场发射 SEM 对薄膜的表面形貌进行了观察，如图-3 所示。从图中可以看到整个薄膜非常致密和完整，在纳米尺度范围未出现裂纹和微孔。主要的原因：一方面是聚甲基硅氧烷本身所具有的优异成膜性质；另一方面与膜制备工艺条件关系密切。在薄膜的制备过程中，工艺条件对薄膜的质量起着至关重要的作用。如果聚甲基硅氧烷旋涂液不过滤，且基片未经清洁处理，杂质和未溶解的颗粒就会残留在薄膜中，影响薄膜的质量。另外，在薄膜的热固化过程中采用的工艺不当，也会导致制备出来的薄膜不够致密，甚至还会产生裂纹。

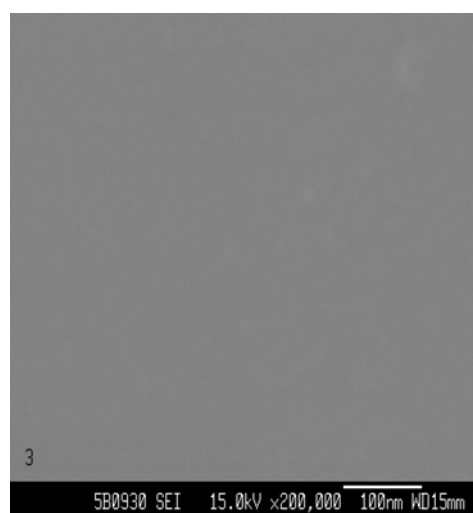


图-3. 二氧化硅薄膜的场发射 SEM 图（标尺为 100nm）

3 结论

聚甲基硅氧烷是一种成膜性能优良的无机-有机杂化物。将所合成的聚甲基硅氧烷溶解于适当的有机溶剂（如 4-甲基-2 戊酮）中可配置成旋涂液。旋涂液的粘度、匀胶机的转速和转时是影响成膜的主要因素。低温柔性烘焙、中温固化、高温固化及退火工艺条件将最终影响到薄膜的光洁度和致密度。场发射 SEM 对薄膜的形貌观察表明：薄膜在纳米尺度范围未出现裂缝和气孔，材料完全致密。薄膜坚固和耐热性质能优良。是一种制备多孔二氧化硅薄膜优良基材。

参考文献

- [1] 阮刚, 肖夏, 朱兆旻. 低介电常数(low-k)介质在 ULSI 中的应用前景[J]. 电子学报, 2000, 28 (11): 84-87.
- [2] 阮刚, 陈智涛, 肖夏, 朱兆旻, 段晓明. ULSI 互连中纳米多孔 SiO₂ 的制造工艺、特性及应用前景[J]. 固体电子学研究进展, 2002, 22 (3): 349-354.
- [3] 高丽萍. 超大规模集成电路中的 CVD 薄膜淀积技术[J]. 电子工程师, 2000, 7: 40-42.
- [4] 王鹏飞, 丁士进, 张卫, 王季陶, 李伟. ULSI 低介电常数材料制备中的 CVD 技术[J]. 微细加工技术, 2001, 1: 30-36.
- [5] 王鹏飞, 丁士进, 张卫, 张剑云, 王季陶. 超大规模集成电路中低介电常数 SiOF 薄膜研究[J]. Semiconductor Technology, 26(1):37-39.
- [6] 宋登元, 王永青, 孔荣霞. VLSI 互连系统中的低介电常数材料与工艺研究[J]. 半导体情报, 2000, 37 (2): 8-12.
- [7] 张沈军, 李婉莹, 陶星, 樊崇德. VLSI/ULSI 制造中颇具前景的涂敷介质成膜技术[J]. 微处理机, 1995, (3): 4-7.
- [8] Laine R., Chen H. J. Choi J. Silsesquioxane nanocomposites and phenylsilsesquioxane derivatives. 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, 2003, 23-27.
- [8] 马军, 施良和, 叶美玲, 张晓莉, 徐坚. 聚甲基倍半硅氧烷热解的研究[J]. 第三届全国高分子表征大会会议预印集, 2000, B32: 100-102.
- [9] Jun M.A., Qing Y. F., Liang H. Shi J. X. Preliminary Study on Pyrolysis of Polymethylsilsesquioxane by FT-IR and XPS [J]. Chinese Chemical Letters, 2002,(1): 75-78.
- [10] Zhang X. S. Studies on regularity of polyphenylsilsesquioxane chains[J]. Chinese J Polym Sci. 1987, (2): 162-168.
- [11] Oh W., Shin T. J., Ree M., Jin M. Y., Char K. Residual Stress Evolution in Dielectric Thin Films Prepared from Poly(methylsilsesquioxane) Precursor Macromol. Chem. Phys., 2002, 203: 801-811.

A simple preparation method of thin-film from Poly(methyl)silsesquioxane

Zhang Jian, Fu Meng, Chen Hong-Ji*

(Department of Material Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract

This paper reported one method to prepare the thin-film from the precursor Poly(methyl)silsesquioxane, PMSQ. PMSQ was synthesized by the hydrolytic polycondensation reaction between the methyltrichlorosilane and water. The thin-film was prepared by spin-coating and multi-step curing. The precursor PMSQ and the resulting thin-film were characterized by IR, TGA, GPC, FESEM, respectively. The picture of FESEM suggests that the silica thin-film is very perfect in the nano-meter range. The silica thin-film is a kind of potential substrate for application in low k material.

Keywords: Poly(methyl)silsesquioxane; Spin-Coating; Thin-film; Substrate material