

На правах рукописи

Резванов Аскар Анварович

**ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ НА
МОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ И ИНТЕГРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
ДИЭЛЕКТРИКОВ С УЛЬТРАНИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ**

Специальность 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах

Автореферат диссертации
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2019 г.

Работа выполнена в Акционерном обществе «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники» (АО «НИИМЭ») и в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» (МФТИ).

Научный руководитель: Горнев Евгений Сергеевич, д.т.н., профессор, АО «НИИМЭ».

Научный консультант: Бакланов Михаил Родионович, д.х.н., профессор, Северо-Китайский Технологический Университет (NCUT).

Официальные оппоненты: Рахимов Александр Турсунович, д.ф.-м.н., профессор, зав. каф. «Атомной физики плазмы и микроэлектроники» Физический факультет МГУ.

Амиров Ильдар Искандерович, д.ф.-м.н., зав. лаб. «Технологии микро- и наносистемной техники», ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук.

Защита состоится «__» _____ 2019 года в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 002.081.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6, ИПТМ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПТМ РАН и на сайте

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 002.081.01,

канд. физ.-мат. наук

А.В. Иржак

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

С уменьшением топологических размеров элементов интегральных схем необходимо менять стандартные материалы, используемые на этапе формирования металлизации, так как RC-задержка, перекрестный шум и потребляемая мощность, связанные с протеканием заряда по близко расположенным ультра тонким проводникам, начинают играть критическую роль [1]. Поэтому, начиная с технологических норм 90 нм и ниже, на замену классической алюминиевой металлизации и диоксиду кремния SiO_2 (с диэлектрической проницаемостью $k_{SiO_2} = 4$) пришли медь, удельное сопротивление которой меньше, чем у алюминия и, так называемые *low-k* диэлектрики (диэлектрики с низкой диэлектрической постоянной на основе органо-силикатных стекол, OSG) [2, 3]. Основным методом для уменьшения диэлектрической проницаемости материала является снижение поляризуемости на единицу объема. Для этого, первоначально в структуре классического диоксида кремния производилась замена кремний-кислородных связей на кремний-углеродные путем замещения части мостиковых атомов кислорода на терминальные метильные группы. Однако для дальнейшего уменьшения диэлектрической проницаемости, эти материалы начинают делать пористыми [2]. Несмотря на успехи в создании высокопористых диэлектрических пленок с очень низким значением диэлектрической проницаемости, существуют большие трудности с их внедрением в производство. Во-первых, пористость резко ухудшает их механические и термические свойства, что сказывается на стадии сборки и функционирования интегральных схем. Во-вторых, в процессе интеграции пористые диэлектрики подвергаются: 1) плазмохимическому травлению (ПХТ) [4, 5]; 2) химико-механической планаризации (ХМП) [6]; 3) на стенки сформированных траншей в диэлектрике наносятся барьерные слои, для предотвращения диффузии Cu в структуру диэлектрика [7]. Во всех этих процессах свойства *low-k* пленок сильно деградируют. Под деградацией понимается увеличение диэлектрической проницаемости, снижение пробойного напряжения *low-k* материала и уменьшение их времени жизни во время эксплуатации прибора (снижение надежности). Однако, как показано в диссертационной работе, можно существенно оптимизировать процесс интеграции пористых диэлектрических материалов на основе OSG и повысить их стойкость к процессам травления, путем использования оригинальных методов защиты.

Научная актуальность диссертационной работы заключается в детальном изучении механизмов химических реакций происходящих на поверхности OSG материалов во время их плазменного травления при низких температурах, при осаждении на их поверхность самоорганизующихся молекулярных слоев, изучении селективного осаждения функциональных слоев на поверхность диэлектрика селективно к поверхности металла, а также изучение отдельного и совместного воздействия активных радикалов плазмы (пр.: F*, O*) [8, 9] и фотонов вакуумного ультрафиолета (ВУФ $\lambda = 10\div 200$ нм) [10, 11], на свойства пористых *low-k* диэлектриков.

Прикладная актуальность определяется разработкой криогенного травления *low-k* материалов в фтор-галогенной плазме при низких температурах с использованием ранее неизученных реагентов и достижении существенного уменьшения деградации *low-k* диэлектриков. Разработана методика подбора химических реагентов для низкотемпературного травления. Важным объектом исследования также являются самоорганизующиеся молекулы, которые используются для герметизации пор диэлектрика перед процессом формирования барьерного слоя [12], а также обеспечивают проведение селективного осаждения функциональных слоев. Разработана теоретическая модель, сформулированная на языке клеточных автоматов, позволяющая описать процесс плазменного деградации *low-k* материалов во время удаления фоторезиста в кислородной плазме.

Степень разработанности

Мировым научным сообществом было проведено огромное число исследований по разработке пористых *low-k* диэлектриков и методов их интеграции в современные технологические маршруты. Низкопористые OSG типа BD1 (Applied Materials) и Aurora (ASM) уже давно используются в технологии 90-32 нм. Из высокопористых внедрены BD2 производства Applied Materials (пористость около 20 %, технология 32-7 нм), а также материалы, полученные золь-гель методом NCS (нанокристаллические силикаты, пористость 30 %, Fujitsu). Дальнейшее уменьшение RC задержек в межсоединениях требует разработки и детального изучения новых *low-k* материалов, а также новых технологических способов и приемов, необходимых для их успешной интеграции без деградации.

Цели работы:

1. Определить влияние концентрации метильных групп на свойства пористого диэлектрика и провести анализ их поведения в процессах

плазмохимического травления. Найти оптимальную концентрацию, обеспечивающую минимальную деградацию в плазменных процессах, но позволяющую иметь достаточно приемлемые свойства;

2. Разработать метод герметизации пор диэлектрика самоорганизующимися молекулами (SAM) для предотвращения диффузии атомов металлов барьерного слоя. Создание активных центров на поверхности диэлектрика, необходимых для осаждения SAM, без повреждения объема *low-k* материала;

3. Провести моделирование процесса взаимодействия пористого диэлектрика с атомами кислорода в процессе удаления фоторезиста, для определения поверхностного состава поры, а также вычисления финального значения диэлектрической проницаемости;

4. Найти и разработать методы уменьшения деградации диэлектриков в процессах плазмохимического травления.

Для достижения целей в работе поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Определить влияние концентрации метильных групп на характеристики диэлектрика и провести экспериментальное исследование деградации пористых диэлектриков в процессе травления в модельных плазмах *Ar* (воздействие ВУФ фотонов), *SF₆* (воздействие радикалов фтора) и *Ar/SF₆* (воздействие радикалов фтора + ВУФ);

2. Установить эффективность герметизации пористого диэлектрика при осаждении из газовой фазы самоорганизующихся молекул (SAM), разработать метод жидкостной очистки поверхности меди от осажденных самоорганизующихся молекул, с сохранением герметизации пор диэлектрика;

3. Разработать математическую модель взаимодействия радикалов кислорода со стенками пор, описать процессы адсорбции/десорбции, диффузии основных реагентов в объеме и поверхности поры, произвести численный расчет модели, по результатам которого оценить повышение диэлектрической постоянной;

4. Разработать процесс криогенного травления пористого диэлектрика в плазмах *CF₃Br* и *CF₄*. Теоретически обосновать зависимость толщины поврежденного слоя от времени и температуры процесса, а также от скорости травления;

5. Разработать метод пассивации стенок пор диэлектрика полимерным слоем для защиты материала от деградации в процессе травления.

Научная новизна

1. Показано, что увеличение концентрации метильных групп в материале ($[Si - CH_3]/[Si - O - Si] = 0.06$) позволяет более чем на 60 % снизить деградацию OSG пленок от воздействия радикалов плазмы и ВУФ по сравнению с образцами с низкой концентрацией метильных групп ($[Si - CH_3]/[Si - O - Si] = 0.006$);

2. Сформулированная клеточно-автоматная математическая модель, описывающая физико-химический процесс взаимодействия радикалов кислорода со стенками пор диэлектрика, позволяет определить рост диэлектрической постоянной;

3. Разработанный метод селективного, по отношению к меди, осаждения самоорганизующихся молекул силанов на поверхность диэлектрика позволяет герметизировать поры *low-k*, что может быть применено для предотвращения диффузии атомов металлов при формировании барьерного слоя;

4. Впервые экспериментально показано, что при криогенном травлении в плазмах CF_3Br и CF_4 удается существенно снизить деградацию диэлектрика. В первом случае, за счет низкотемпературной конденсации в порах продуктов травления, во втором случае, за счет образования полимерного CF_x слоя, который осаждается на поверхности диэлектрика и защищает диэлектрик от проникновения радикалов;

5. Продемонстрировано, что путем равномерной (по глубине) пассивации стенок пор полимером возможно существенно улучшить химическую стойкость диэлектрика к плавиковой кислоте и значительно снизить повреждение материала при травлении.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные результаты углубляют понимание физико-химических свойств органо-силикатных стекол, используемых в качестве диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью. В частности, было детально исследовано влияние концентрации метильных групп на стойкость к воздействию радикалов фтора и ВУФ излучения. Изучены механизмы уменьшения деградации диэлектрика при травлении при низких температурах. При пассивации стенок пор диэлектрика молекулами полимера, возможно существенно снизить его деградацию при травлении. Разработана теоретическая модель деградации *low-k* материалов при их экспонировании в кислородной плазме. Практическая значимость проведенного моделирования связана с возможностью прогнозирования деградации структуры пористых

диэлектрических пленок, используемых в производстве КМОП СБИС. Изучены процессы селективного осаждения функциональных слоев на поверхность *low-k* диэлектрика. Разработанные методы могут быть распространены на различные системы и применения, такие как селективное осаждение на определенные участки путем поверхностной активации или пассивации. Более того, этот подход, может быть перенесен в технологию для предотвращения диффузии в поры диэлектрика металлов при формировании барьерных слоев.

Методология и методы исследования

Для анализа изменения химического состава пористых диэлектриков использовалась ИК-Фурье спектроскопия (Nicolet 6700). Для исследования изменения толщины и показателя преломления использовалась спектральная эллипсометрия (SENTECH 801, Woolam M2000X). С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Theta 300) определялся элементный состав, концентрация и конфигурация соединений на поверхности исследуемых материалов. Для качественного анализа химического состава поверхности и распределения частиц по глубине пленки, использовалась времяпролетная масс-спектрометрия вторичных ионов (ION-TOF IV). Для определения пористости и распределения пор по размерам в исследуемых материалах, применялся метод эллипсометрической порозиметрии (SENTECH 801 EP-10). Исследование гидрофобных свойств поверхности материалов проводилось с помощью измерения краевого угла смачивания (OCA 25) методом лежащей капли. Для измерения диэлектрической проницаемости пленок использовался ртутный зонд или зондовая станция. Механические свойства пленки, такие как модуль Юнга и твердость измерялись с использованием наноиндентора. Для проведения процессов плазмохимического травления и исследования деградации диэлектрика использовались, как реальные промышленные установки (Lam Research, TEL), полупромышленные (ОИРТ), так и лабораторные (МГУ). Кроме того, для клеточно-автоматного моделирования процесса взаимодействия радикалов кислорода со стенками пор диэлектрика, использовалось оригинальное программное обеспечение SoftCAM, разработанное в НИИМЭ.

Положения, выносимые на защиту

1. Соотношение TEOS/MTEOS = 40/60 в составе диэлектрика является оптимальным, в терминах допустимого для интеграции модуля Юнга > 5 ГПа, а также стойкости к воздействию радикалов фтора и ВУФ излучения;
2. Обработка диэлектрика в плазме CO_2 (< 3 сек) позволяет создать гидрофильную поверхность диэлектрика без заметного повреждения объем

диэлектрика. Показано, что за счет использования этого метода, можно повысить эффективность селективного осаждения самоорганизующихся молекулярных слоев для герметизации пор;

3. Математическая модель взаимодействия радикалов кислорода с пористым диэлектриком, с помощью которой оценивается степень деградации диэлектрика в процессе удаления фоторезиста и определяется химический состав на поверхности поры;

4. Метод криогенного травления пористых диэлектриков в плазмах CF_3Br и CF_4 для уменьшения деградации материала за счет конденсации продуктов травления и образования фторуглеродной пленки на поверхности диэлектрика;

5. Метод пассивации стенок пор полимером PDM, который защищает пористый диэлектрик от деградации в процессе травления.

Достоверность

В работе использовались современные методы для диагностики и анализа. Результаты моделирования динамики диэлектрической проницаемости материала в процессе воздействия радикалов кислорода находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными из литературы. Полученный экспериментальным путем синергетический эффект радикалов фтора и ВУФ излучения при травлении диэлектрика, согласуется с теоретическими оценками их взаимодействия, представленными в других работах.

Личный вклад

Автор данной работы принимал непосредственное участие в постановке целей и задач исследований, а также выполнял экспериментальные и теоретические работы. Большая часть экспериментальных исследований по травлению в различных установках, по нанесению самоорганизующихся молекул, пассивации пор полимером и по анализу пленок методами ИК-Фурье спектроскопия, спектральной эллипсометрии, порозиметрии, измерение контактного угла смачивания, измерение C-V, C-f были проведены автором лично. Автором разработан и применен метод жидкостной очистки поверхности меди от молекул силанов, селективного по отношению к поверхности диэлектрика. Автором была поставлена задача по моделированию процесса взаимодействия радикалов кислорода с поверхностью поры диэлектрика. Было приведено описание моделируемой системы и основных физико-химических процессов на поверхности поры. Были сформулированы базовые предложения модели и проведена ее параметризация. Автором была рассчитана динамика изменения химического состава поверхности поры и на основе этого

определялось значения диэлектрической постоянной. Автором проведены теоретические расчеты с помощью ранее разработанного и запатентованного изобретения по определению температуры конденсации различных химических соединений в порах диэлектрика. Теоретически объяснено изменение толщины поврежденного слоя в зависимости от температуры процесса, скорости травления и времени.

Апробация работы

Результаты исследований были доложены на всероссийских (6 докладов) и международных (13 докладов) конференциях, 2 выступления на научном совете РАН “Фундаментальные проблемы элементной базы информационно-вычислительных и управляющих систем и материалов для ее создания”:

1. Всероссийская конференция “Кремний-2014”, доклад: «Исследование повреждения межслойного пористого *low-k* диэлектрика при его травлении в плазме», 7-12 июля 2014, Иркутск, Россия;

2. 57-я научная конференция МФТИ, доклад: «Исследование повреждения межслойного пористого *low-k* диэлектрика при его травлении в плазме», 24-29 ноября 2014, Долгопрудный;

3. 58-я научная конференция МФТИ, доклад: «Клеточно-автоматная модель воздействия кислородсодержащей плазмы на макроскопическую диэлектрическую проницаемость пористого SiOCH диэлектрика», 23-28 ноября 2015, Долгопрудный;

4. 59-я научная всероссийская конференция МФТИ, доклад «Исследование уменьшения деградации *low-k* диэлектрика путем селективного осаждения защитного полимера на стенки пор», 21-26 ноября 2016, Долгопрудный. Россия;

5. 6-я Всероссийская конференция молодых ученых» им. Ю. В. Дубровского, доклад: «Метод поиска изобар адсорбции углеродных соединений, выбранных для криогенного травления пористых *low-k* диэлектриков», 24-27 ноября 2014, Черноголовка, Россия;

6. «7-я Всероссийская конференция молодых ученых» им. Ю. В. Дубровского, доклад: «Новые подходы в интеграции *low-k* материалов», 6-9 февраля 2017, Черноголовка, Россия;

7. 8-я Международная конференция “Plasma etch and strip for Microtechnology” (PESM-2015), доклад: «Cellular automata model of O₂ plasma treatment influence on the integral properties of SiOCH low-K dielectric», 27-28 апреля 2015, Левен, Бельгия;

8. 8-я Международная конференция “Plasma etch and strip for Microtechnology” (PESM-2015), доклад: «Temperature measurements of thin porous

low-k films at adsorption fluorocarbon compounds selected for cryogenic etching», 27-28 апреля 2015, Левен, Бельгия;

9. 9-я Международная конференция “Plasma etch and strip for Microtechnology” (PESM-2016), доклад: «Pore surface grafting of porous *low-k* dielectrics by selective polymers», 9-10 мая 2016, Гренобль, Франция;

10. 9-я Международная конференция “Plasma etch and strip for Microtechnology” (PESM-2016), доклад: «Comparative analysis of cryogenic etching of porous organosilicates in CF_3Br and CF_4 plasmas», 9-10 мая 2016, Гренобль, Франция;

11. 1-я Международная конференция “Микроэлектроника-2015”, доклад: «Исследование повреждений *low-k* диэлектриков при криогенном травлении», 28 сентября – 3 октября 2015, Алушта, Россия;

12. 2-я Международная конференция “Микроэлектроника-2016”, доклад: «Пассивация стенок пор *low-k* диэлектрика выбранными полимерами», 26-30 октября 2016, Алушта, Россия;

13. Международная конференция “Materials for advanced metallization” (MAM-2016), доклад: «Cryogenic etching of porous *low-k* dielectrics in CF_3Br plasma», 20-23 марта 2016, Брюссель, Бельгия;

14. Международная конференция “Micro- and Nanoelectronics” (IC MNE-2016), включающая расширенную сессию “Квантовая информатика”, доклад: «Cellular-automata model of oxygen plasma impact on porous *low-k* dielectric», 3-6 октября 2016, Звенигород, Россия;

15. Международный симпозиум “MRS Spring meeting – 2015”, доклад: «Adsorption isobars of fluorocarbon compounds selected for cryogenic plasma etching of *low-k* dielectrics», 6-10 апреля 2015, Сан-Франциско, США;

16. Международный симпозиум “MRS Spring meeting – 2017”, доклад: «Experimental study of plasma-induced damage in cryogenic etching of porous *low-k* dielectrics in CF_3Br and CF_4 », 17-21 апреля 2017, Финикс, США;

17. Международный симпозиум “MRS Spring meeting – 2017”, доклад: «Pore surface grafting of porous *low-k* dielectrics by selective polymers», 17-21 апреля 2017, Финикс, США;

18. Международная конференция “Materials for advanced metallization” (MAM-2018), доклад: «Area selective grafting of siloxane molecules on *low-k* dielectric with respect to copper surface», 18-21 марта 2018, Милан, Италия;

19. Международная конференция “Micro- and Nanoelectronics” (IC MNE-2018), включающая расширенную сессию “Квантовая информатика”, доклад: «Effect of terminal methyl group concentration on plasma resistance of spin-on *low-k* dielectric films», 1-5 октября 2018, Звенигород, Россия;

20. Научный совет РАН “Фундаментальный проблемы элементной базы информационно-вычислительных и управляющих систем и материалов для ее создания”, доклад: «Перспективные материалы для микроэлектроники и их применение», 26 ноября 2018, Москва, Россия;

21. Научный совет РАН “Фундаментальный проблемы элементной базы информационно-вычислительных и управляющих систем и материалов для ее создания”, доклад: «Новые подходы формирования системы металлизации», 27 марта 2019, Москва, Россия.

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 25 печатных изданиях и журналах, получен 1 патент на изобретение. Из них, в список ВАК входят 9 публикаций, индексируемых Web of Science и Scopus – 6 публикаций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа включает список сокращений, введение, шесть глав, заключение, список работ, опубликованных по теме диссертации, список цитируемой литературы из 145 наименований и содержит 191 страницу, в том числе 93 рисунка и 23 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко рассказывается о тенденциях развития микроэлектронной промышленности и влияние RC-задержек на итоговую производительность. Показано, что снижение емкости достигается за счет внедрения пористых *low-k* материалов на основе SiO_2 и описаны сложности, связанные с их интеграцией в технологию. Диссертация имеет следующую структуру. В **Главе 1** дается подробный теоретический обзор с описанием диэлектриков с ультранизкой диэлектрической проницаемостью. Описаны составляющие, которые входят в значение диэлектрической проницаемости. Рассказано о типах *low-k* диэлектриков и методах их формирования. В **Главе 2** дано описание экспериментальных методов и установок, которые использовались в данной работе. Начиная с **Главы 3**, демонстрируются оригинальные результаты диссертационного исследования. В данной главе приведены результаты экспериментальной работы по исследованию основных свойств пористого диэлектрика на основе диоксида кремния и представлена их зависимость от концентрации метильных групп. Пленкообразующие растворы получали путем гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана (TEOS, 99.99 %, Sigma-Aldrich) и метилтриэтоксисилана (MTEOS, 99 %, Sigma-Aldrich) в смеси

со спиртовым растворителем (этанол 99.9 %, Sigma-Aldrich, 2-пропанол) в присутствии катализатора HCl (37 %, Sigma-Aldrich). Также в растворе присутствовало поверхностно-активное вещество Brij®30 ($C_{12}H_{25}(OCH_2OCH_2)_4OH$) для получения пористой структуры методом самосборки [13]. Показано ухудшение механических свойств с ростом количества метильных групп, что объясняется образованием $[Si - O - Si]_{cage}$ структур вместо $[Si - O - Si]_{network}$ связей (Рисунок 1). Это объясняется тем, что с ростом числа метильных групп уменьшается число непрерывных $Si - O - Si$ связей (network) за счет встраивания CH_3 групп, что приводит к прерыванию $Si - O - Si$ связей и образованию нанопор и, тем самым, увеличению $Si - O - Si$ cage связей.

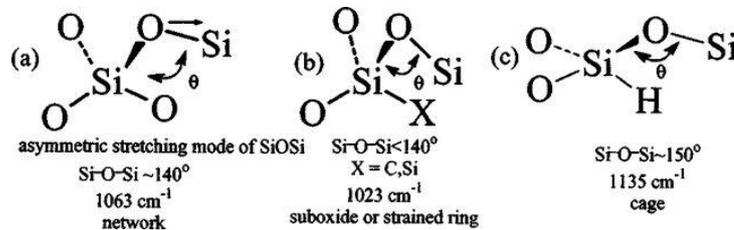


Рисунок 1. Изменение угла связи Si-O-Si [14]

Полученные результаты непосредственного измерения модуля Юнга и твердости исследуемых материалов, полностью коррелируют со сделанными на основе ИК спектров выводами о механических свойствах *low-k* диэлектриков с разным содержанием метильных групп. Также было получено, что скорость травления *low-k* диэлектрика в плазмах SF_6 и Ar/SF_6 имеет нелинейный характер. Скорость травления стабильна для образцов 00у-04у (концентрация МТЕОС от 0 % до 40 %) и составляет порядка 80-90 нм/мин, в то время как с дальнейшим повышением количества метильных групп в материале диэлектрика, скорость травления существенно возрастает (Рисунок 2 а). Такое поведение можно объяснить изменением среднего радиуса пор в материале. Разница радиуса пор между образцами 00у и 04у составляет лишь $\Delta r_{04у-00у} = 0.07$ нм, в то время как разница между образцами 04у и 06у уже $\Delta r_{06у-04у} = 0.51$ нм. Таким образом, было получено, что скорость травления диэлектрика увеличивается с увеличением среднего радиуса пор материала. Также было продемонстрировано влияние концентрации метильных групп на деградацию диэлектрика при травлении в плазме Ar (воздействие ВУФ фотонов), SF_6 (воздействие радикалов фтора) и их смеси Ar/SF_6 (воздействие радикалов фтора+ВУФ). Было получено, что повреждение *low-k* диэлектрика за счет радикалов F^* уменьшается на 60 % при сравнении образцов с содержанием $TEOS/MTEOS = 80/20$ и $0/100$, а повреждение диэлектрика, связанного с

воздействием ВУФ-фотонов, уменьшается более чем на 70 % для тех же образцов (Рисунок 2 б).

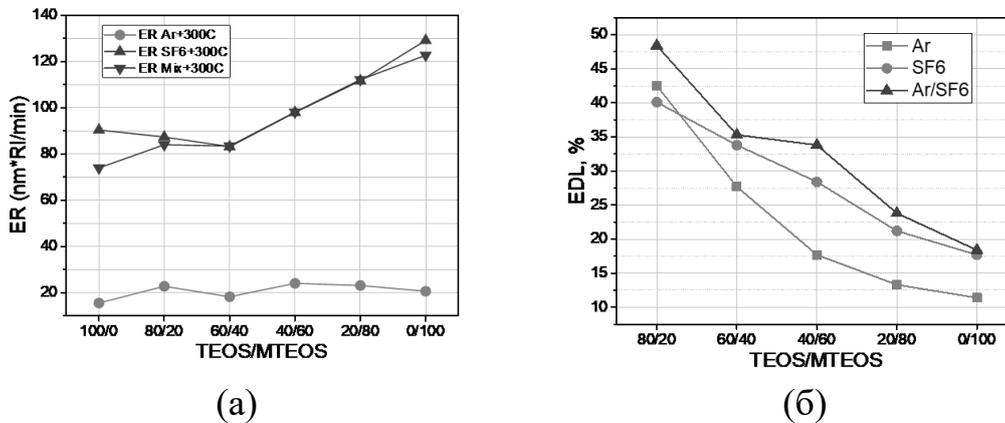


Рисунок 2. (а) Скорость травления, с учетом изменения показателя преломления и (б) толщина поврежденного слоя диэлектрика (EDL) после травления

По результатам проделанной работы был выбран оптимальный состав пленки, который содержит 60 % MTEOS и 40 % TEOS. При данном выборе учитывались, как начальные характеристики пленок, в особенности модуль Юнга (> 5 ГПа), так и степень деградации диэлектрика в процессе травления, что оценивалось с помощью вычисления толщины поврежденного слоя диэлектрика. Данный тип материала был выбран для последующей интеграции.

В **Главе 4** показаны результаты разработки процесса герметизации пор диэлектрика за счет использования самоорганизующихся молекул (SAM). При этом уделяется особое внимание их селективности к *low-k* по отношению к медной поверхности, а также исследован процесс удаления остатков SAM прекурсоров с поверхности металла. В качестве кандидатов исследовались: i) (3-триметоксисилилпропил) диэтилентриамин (DETA), ii) 3-аминопропилтриметоксисилан (APTMS), и iii) триметилметоксисилан (TMMS). Все прекурсоры наносились из газовой фазы на пленку пористого *low-k* диэлектрика (пористость 20 %, диэлектрическая проницаемость $k = 2.4$, радиус пор 0.8 нм) и на пленку меди. Для того чтобы стимулировать формирование тонкого слоя силанов на поверхности диэлектрика, пленки *low-k* были предварительно обработаны в различных средах, с целью увеличения количества и плотности гидроксильных *OH* групп на поверхности диэлектрика, доступных для химической пассивации молекул силанов. Для этого, пористый *low-k* диэлектрик был подвержен короткому (3 сек) воздействию CO_2 плазмы. Этот подход герметизации пор может быть использован в технологии, для предотвращения диффузии атомов металлов в поры диэлектрика при

формировании металлического барьерного слоя (Рисунок 3). В **пункте 4.2.2** исследованы различные подходы гидрофилизации поверхности диэлектрика, которая необходима для реализации процесса силилирования (обработка в плазме CO_2 , H_2 и в УФ-озоне). После обработки УФ-озоном поверхности диэлектрика в течение 1 минуты, контактный угол смачивания водой остается все еще большим $\sim 85^\circ$, что приведет к тому, что после осаждения SAM прекурсоров их плотность покрытия будет недостаточной, чтобы герметизировать поверхность. Напротив, после 3 секунд воздействия CO_2 плазмы угол смачивания падает ниже 18° без повреждения объема *low-k* диэлектрика. Увеличение времени воздействия УФ-озоном до 15 минут ведет к уменьшению угла смачивания до 17° , что сравнимо с результатом, полученного для CO_2 плазмы. Однако в этом случае, толщина поврежденного слоя составляет более 10 нм, в то время как после 3 секунд воздействия CO_2 плазмы, не более 2-3 нм.

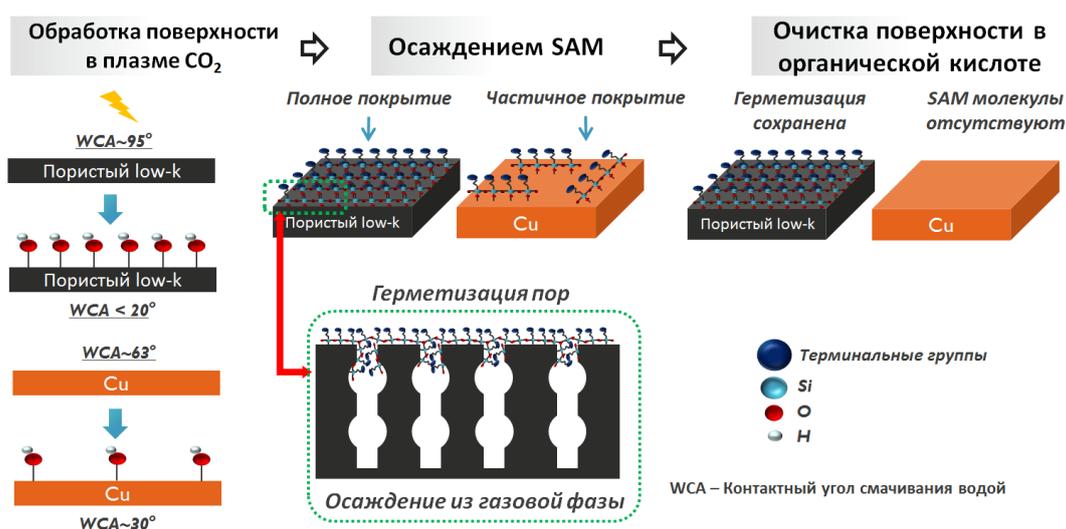


Рисунок 3. Схематическое изображение процесса обработки поверхности диэлектрика и меди с последующим осаждением SAM молекул

Таким образом, короткая обработка пористого *low-k* диэлектрика в CO_2 плазме является более предпочтительной, чем длительное воздействие УФ-озоном или обработка в H_2 плазме, с точки зрения эффективности гидрофилизации поверхности и минимального повреждения объема диэлектрика. В **пункте 4.3.1** была продемонстрирована эффективность герметизации пор аминокрекурсором DETA и APTMS (Рисунок 4). Повышение показателя преломления диэлектрика после процесса силилирования, с использованием DETA и APTMS, может быть объяснено вкладом от предшественников ($n = 1.445$ для DETA и $n = 1.424$ для APTMS) и глубиной их проникновения в поры. Максимальный радиус проекции для $r(DETA) = 8.77 \text{ \AA}$, $r(APTMS) = 5.84 \text{ \AA}$ и $r(TMMS) = 4.05 \text{ \AA}$.

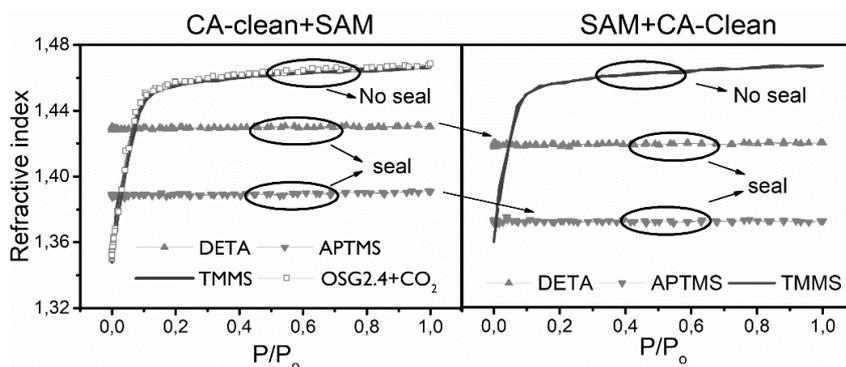


Рисунок 4. Изотермы адсорбции/десорбции толуола после (а) осаждения SAM и (б) после дополнительной очистки в растворе лимонной кислоты (CA-clean)

Учитывая химическую структуру прекурсоров, молекулы DETA и APTMS способны прикрепиться к поверхности пористого *low-k* и диффундировать внутрь пор по механизму поверхностной диффузии. Молекула DETA содержит три гидрофильных звена NH_x , а молекула APTMS только одну (Рисунок 5).

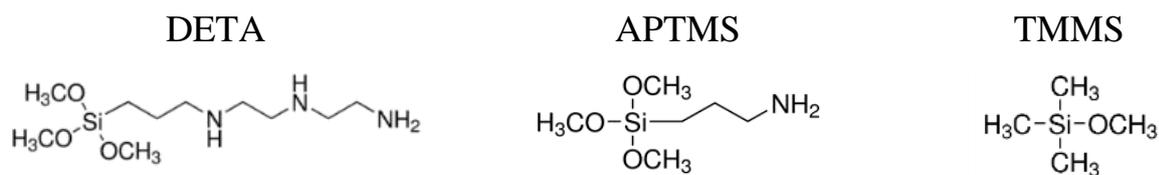


Рисунок 5. Химическая структура используемых самоорганизующихся молекул

Следовательно, DETA может проникнуть глубже в пористую структуру диэлектрика и покрыть большую площадь на его поверхности, что подтверждается данными эллипсометрии, порозиметрии, и времяпролетной ВИМС. Молекула TMMS имеет небольшую молекулярную массу, по сравнению с аминосодержащими прекурсорами, поэтому она может легко диффундировать в поры *low-k* и образовывать тонкий слой на поверхности диэлектрика, без его герметизации.

В пункте 4.3.2 представлены результаты жидкостной очистки медных образцов после осаждения SAM в растворе лимонной кислоты. Этот процесс позволяет удалить органические молекулы с поверхности меди (Рисунок 6), при этом лишь частично удаляя SAM с поверхности *low-k*, сохраняя герметизацию пор. Механизм удаления аминосодержащих молекул с поверхности Cu/CuO после финальной очистки в растворе лимонной кислоты, объясняется жидкостным травлением оксида меди и удалением SAM. Результаты, представленные в этой главе, дают представление о селективном осаждении SAM прекурсоров на диэлектрик, по отношению к металлу.

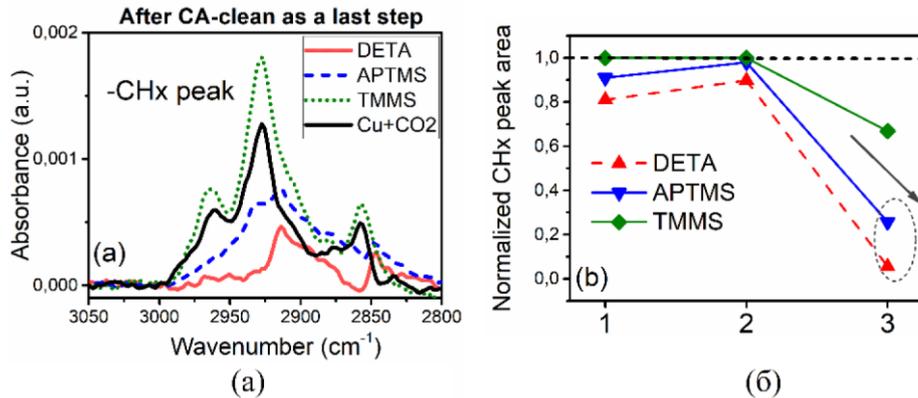


Рисунок 6. (а) ИК-спектры в области (2800-3050 см⁻¹), измеренные на поверхности меди после осаждения SAM прекурсоров и очистки в растворе лимонной кислоты (CA-clean) и (б) нормализованная площадь под CH_x пиком (2800-3050 см⁻¹) для образцов Cu, после следующих обработок: 1) Cu+CO₂+SAM; 2) Cu+CO₂+CA-clean+SAM, и 3) Cu+CO₂+SAM+CA-clean

Разработанные методы могут быть распространены на различные системы и применения, такие как селективное осаждение на определенные участки путем поверхностной активации или пассивации.

В **Главе 5** приведены результаты моделирования динамики изменения интегральной диэлектрической проницаемости пористого диэлектрика в процессе воздействия радикалов кислорода. Для этой цели была разработана и сформулирована физико-химическая модель этого процесса на языке клеточных автоматов. В результате расчетов была получена динамика пространственного распределения ключевых реагентов, что позволило подтвердить предположение о том, что при экспонировании образца радикалами кислорода, не происходит полной деструкции связей Si – CH₃ не (не более 80 %) (Рисунок 7 а).

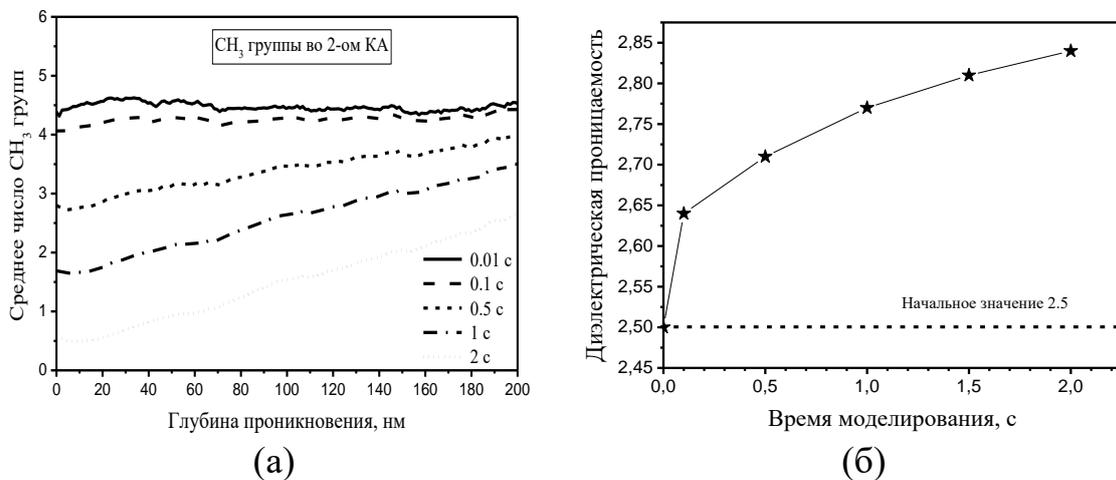


Рисунок 7. (а) Усредненное число CH₃ групп во 2-ом клеточном автомате; (б) расчетное значение диэлектрической проницаемости low-k диэлектрика в зависимости от времени

Кроме того, показана необходимость учета трансформации групп $Si - CH_3$ не только в $Si - OH$, но и в ненасыщенные связи кремния, концентрация которых растет с увеличением времени воздействия. Полученные при экстраполяции на 60 сек расчетные значения диэлектрической проницаемости, показали рост на 23 % (с 2.5 до 3.1) (Рисунок 7 б). Практическая значимость проведенного моделирования связана с возможностью прогнозирования деградации структуры пористых $SiOCH$ диэлектрических пленок, используемых в производстве КМОП СБИС, в результате экспонирования атомами кислорода в процессе сухого удаления остатков фоторезиста.

В **Главе 6** приведены результаты по разработке методов минимизации повреждения пористых диэлектриков в процессах плазмохимического травления. В **пункте 6.2** представлены результаты криогенного травления диэлектриков в плазмах CF_3Br и CF_4 . В процессе травления в плазме CF_3Br происходит эффективная адсорбция побочных продуктов в порах диэлектрика. На ИК-спектрах наблюдаются дополнительные пики, которые соответствуют колебаниям $-CF_3$ при $\sim 1307\text{ см}^{-1}$, $-CH_xBr_y$ при $\sim 1240\text{ см}^{-1}$ и $-SiF_x$ при $\sim 983\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 8 а). Эти пики соответствуют аккумулированным продуктам реакции, которые, к тому же, делают материал гидрофильным (пик от адсорбированной влаги на $3200\text{-}3700\text{ см}^{-1}$). После термического отжига при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут (в потоке N_2), все дополнительные пики полностью исчезают, но при этом гидрофобные свойства диэлектрика не восстанавливаются (Рисунок 8 б). Образующиеся в результате травления $Si - CH_xBr_y$ группы играют роль центров адсорбции для молекул воды. Также, они являются ловушками для аккумуляции бром- и фторсодержащих соединений, концентрация которых возрастает с понижением температуры, что приводит к увеличению скорости травления (Рисунок 9 а).

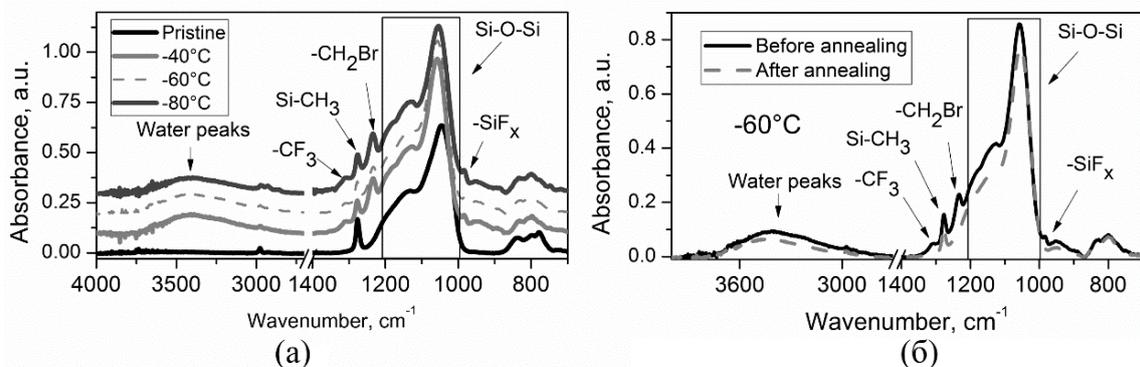


Рисунок 8. ИК-спектры $low-k$ диэлектрика после травления в CF_3Br (а) и после дополнительного отжига (б)

При очень низких температурах (-100 °C) баланс между адсорбированными продуктами реакции и накопленными радикалами плазмы выравнивается, и повреждение диэлектрика уменьшается. При этом показатель преломления ведет себя так, что он растет при снижении скорости травления (-40 – -60 °C), и падает при росте скорости травления (-60 – -100 °C) (Рисунок 9 а). Таким образом, получено, что снизить деградацию диэлектрика можно за счет повышения скорости травления. Этот вывод был также подтвержден теоретически.

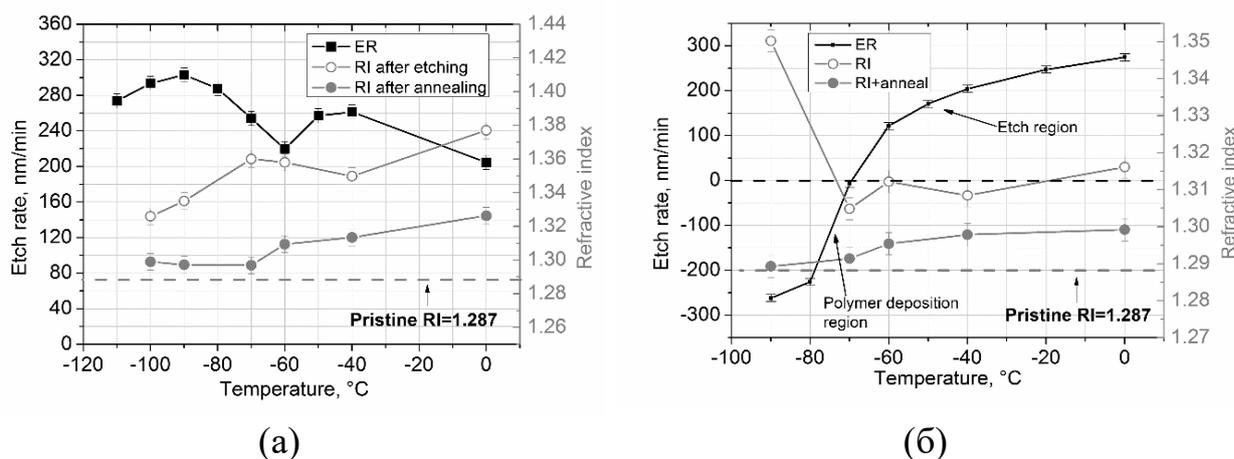


Рисунок 9. Температурная зависимость скорости травления (ER) и показателя преломления (RI) после травления в плазме (а) CF_3Br и (б) CF_4

Плазма на основе газа CF_4 богата атомами фтора, и в процессе реакции с SiO_2 матрицей не образуются легколетучие соединения. Тем не менее, в этой плазме образуется большое количество радикалов CF_2 , которые формируют фторуглеродный (CF_x) полимер на поверхности *low-k* диэлектрика. Данный полимерный слой выступает в роли барьера, который может существенно снизить диффузию радикалов F^* в поры диэлектрика. При температурах порядка (-60 °C), скорость травления все еще высока (~120 нм/мин) (Рисунок 9 б), а повреждение в плазме очень низкое.

В **пункте 6.3** представлены экспериментальные результаты пассивации стенок пор диэлектрика тонким слоем полимера. Для этого была проведена селекция полимера, представлены теоретические обоснования пассивации пор диэлектрика. Было продемонстрировано, что при низких концентрациях из исследованных полимеров – полиметилметакрилат (PMMA), полистирол (Ps-pro) и PDM (коммерческое название), только полимер PDM способен равномерно покрывать стенки пор диэлектрика по всей глубине материала (Рисунок 10 б). Это было подтверждено эллипсометрическими измерениями и ВИМС. Было получено, что PDM полимер существенно улучшает химическую стойкость *low-k* диэлектрика к плавиковой кислоте. Это связано с

равномерностью покрытия стенок пор и высокой стабильностью PDM к HF . Однако PDM выступает в роли мембраны, а не плотно оболочки, что постепенно приводит к проникновению HF сквозь полимерную пленку и растраву пор (Рисунок 10 в).

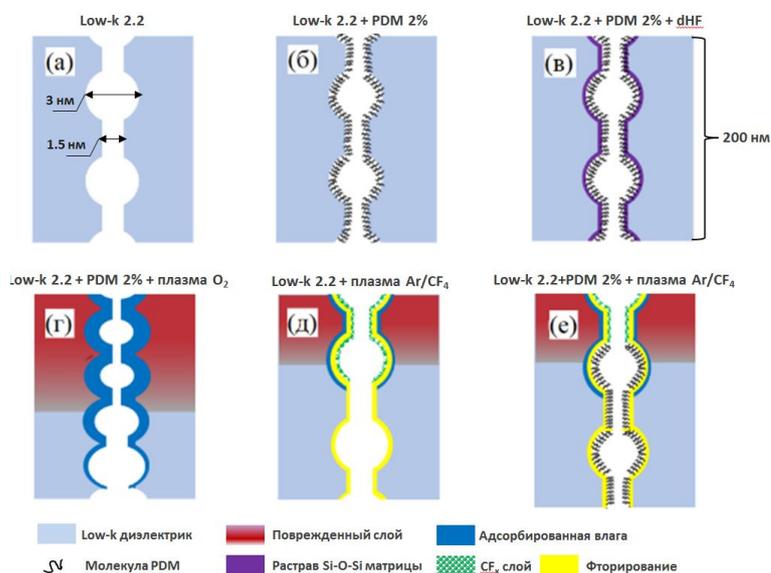


Рисунок 10. Схематичное представление пассивации стенок пор диэлектрика PDM полимером

В данной главе также продемонстрировано, что с увеличением толщины полимерного слоя на стенках пор существенно уменьшается деструкция метильных групп от воздействия радикалов фтора (плазма SF_6). Незначительное улучшение показано и по защите от воздействия ВУФ фотонов (плазма Xe). Более того, показано наличие синергетического эффекта радикалов фтора и ВУФ фотонов (плазма Xe/SF_6) при травлении диэлектрика. Уровень защиты диэлектрика от деградации в процессе травления зависит от толщины полимерного слоя. Для реализации этого подхода использовался многоступенчатый процесс осаждения, который позволяет контролировать толщину полимера на стенках пор, при этом сохраняя равномерность покрытия по всей толщине диэлектрика, без образования дополнительного полимерного слоя на поверхности $low-k$. На Рисунке 11 показано изменение относительной интенсивности метильного пика ($\sim 1275 \text{ см}^{-1}$) для двух температур ($+10 \text{ }^\circ\text{C}$) и ($-45 \text{ }^\circ\text{C}$) и для двух образцов, без полимера и с двумя слоями PDM полимера. Показано, что наличие полимера на стенках пор существенно повышает стойкость $low-k$ диэлектрика к радикалам фтора, причем при снижении температуры до ($-45 \text{ }^\circ\text{C}$), она становится значительно заметнее. Однако стойкость диэлектрика к воздействию ВУФ фотонов значительно слабее, чем от радикалов фтора.

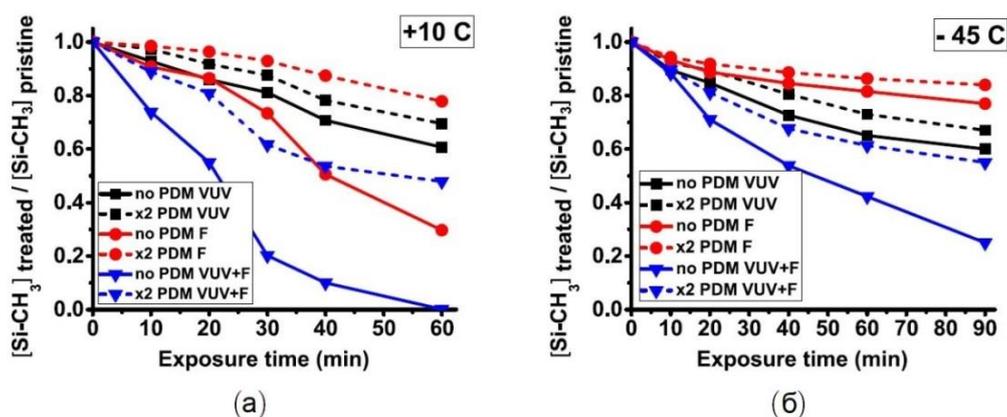


Рисунок 11. Зависимость относительной концентрации метильных групп от времени экспонирования для двух температур (а) +10 °С и (б) -45 °С и для двух типов пленок: без полимера и с двумя слоями полимером

В данной главе также представлен значительный эффект защиты стенок пор полимером в случае совместного воздействия радикалов фтора и ВУФ фотонов (плазма Ar/CF_4). В процессе травления в плазме Ar/CF_4 , полимер удаляется из верхних пор, при этом, из-за воздействия плазмы, становится гидрофильным (Рисунок 10 д, е). Поэтому, данный гидрофильный полимерный слой был удален в процессе УФ-термической обработки при 350 °С. Значение диэлектрической проницаемости диэлектрика OSG 2.2 с двумя слоями PDM после травления в плазме CF_4 и последующего УФ-термического удаления полимера составляет 2.8. Для референтного более плотного образца OSG 2.7, который используется в производстве, было получено значение 3.2.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что увеличение концентрации метильных групп ведет к снижению модуля Юнга диэлектрика, что объясняется разрывом кремний-кислородных мостиков и встраивания терминальных метильных групп. Скорость травления диэлектрика в плазме газа SF_6 или Ar/SF_6 увеличивается с ростом среднего радиуса пор материала. Экспериментально определена оптимальная концентрация метильных групп ($\text{TEOS}/\text{MTEOS} = 40/60$) в терминах допустимых начальных свойств, а также стойкости к воздействию радикалов фтора и ВУФ излучения;

2. Показано, что обработка в плазме CO_2 наиболее эффективна с точки зрения гидрофилизации поверхности (контактный угол смачивания $\theta < 18^\circ$) и малого

повреждения диэлектрика (толщина поврежденного слоя $d < 3$ нм), по сравнению с обработкой в УФ-озоне ($\theta < 18^\circ$ при $d > 10$ нм);

3. Продемонстрирована эффективность герметизации пористого диэлектрика путем осаждения из газовой фазы SAM молекул, имеющие концевые аминогруппы DETA, APTMS. Механизм удаления аминоксодержащих молекул с поверхности *Cu/CuO* при воздействии лимонной кислоты, объясняется жидкостным травлением оксида меди и удалением SAM;

4. Разработана математическая модель, сформулированная на языке клеточных автоматов, процесса взаимодействия радикалов кислорода со стенками пор диэлектрика. При экстраполяции полученных данных на 60 сек расчетные значения диэлектрической проницаемости показали рост на 23 % (с 2.5 до 3.1);

5. Разработан метод криогенного травления пористых диэлектриков в плазмах *CF₃Br* и *CF₄* для уменьшения деградации материала за счет конденсации продуктов травления (плазма *CF₃Br*) и образования фторуглеродного полимерного слоя (плазма *CF₄*). Теоретически показано, что толщину поврежденного слоя можно уменьшить за счет быстрых рецептов травления;

6. Предложен метод пассивации стенок пор PDM полимером, который защищает пористый диэлектрик от деградации в процессе травления. Значение диэлектрической проницаемости диэлектрика OSG 2.2 с двумя слоями PDM после травления (плазма *CF₄*) и последующего УФ-термического удаления полимера составляет 2.8. Для референтного более плотного образца OSG 2.7, который используется в производстве было получено значение 3.2.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Резванов А.А., Гущин О.П., Горнев Е.С., Красников Г.Я., Могильников К.П., Чанг Л., де Марнефф Ж.-Ф., Дюссаррат К., Бакланов М.Р. Изобары адсорбции фторуглеродных соединений, выбранных для криогенного плазменного травления *low-k* диэлектриков // Электронная техника, серия 3, микроэлектроника. – 2015. – Т. 1. – № 157. – С. 49.

2. Резванов А.А., Матюшкин И.В., Гущин О.П., Горнев Е.С. Клеточно-автоматная модель воздействия O_2 плазмы на интегральные свойства SiOCH *low-k* диэлектрика // Электронная техника, серия 3, микроэлектроника. – 2016. – Т. 163. – № 3. – С. 63.

3. Резванов А.А., Чанг Л., Марнефф Ж.-Ф., Криштаб М.Б., Хакер Н., Чанг Л., Бакланов М.Р. Исследование уменьшения деградации *low-k* диэлектрика путем

селективного осаждения защитного полимера на стенки пор // Электронная техника, серия 3, микроэлектроника. – 2017. – Т. 164. – № 4. – С. 10.

4. Rezvanov A., Miakonkikh A.V., Vischnevskiy A.S., Rudenko K.V., Baklanov M.R. Cryogenic etching of porous *low-k* dielectrics in CF₃Br and CF₄ plasmas // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2017. – V. 35. – № 2. – P. 021204.

5. Rezvanov A., Zhang L., Watanabe M., Krishtab M.B, Zhang L., Hacker N., Verdonck P., Armini S., Marneffe J.-F. Pore surface grafting of porous *low-k* dielectrics by selective polymers // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2017. – V. 35. – № 2. – P. 021211.

6. Rezvanov A., Matyushkin I.V., Gutshin O.P., Gornev E.S. Cellular-automata model of oxygen plasma impact on porous *low-k* dielectric // Proc. SPIE 10224, International Conference on Micro- and Nano-Electronics. – 2016. – V. 10224. – P.102241X.

7. Zotovich A., Rezvanov A., Chanson R., Zhang L., Hacker N., Kurchikov K., Klimin S., Zyryanov S.M., Lopaev S., Gornev E., Clemente I., Miakonkikh A., Maslakov K. *Low-k* protection from F radicals and VUV photons by multilayer pore grafting approach // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2018. – V. 51. – № 32. – P. 325202.

8. Rezvanov A., Matyushkin I.V., Gushchin O.P., Gornev E.S. Modelling the dynamics of the integral dielectric permittivity of a porous *low-k* orfanosilicate film during the dry etching of a Photoresist in O₂ Plasma // Russian Microelectronics. – 2018. – V. 47. – № 6. – P. 415 – 426.

9. Rezvanov A., Gornev E.S., Marneffe J.-F., Armini S. Area selective grafting of siloxane molecules on *low-k* dielectric with respect to copper surface // Applied Surface Science. – 2019. – V. 476. – № 11. – P. 317.

10. Красников Г.Я, Горнев Е.С., Резванов А.А. Перспективные материалы для микроэлектроники и их применение // Трудны научного совета РАН “Фундаментальный проблемы элементной базы информационно-вычислительных и управляющих систем и материалов для ее создания”, доклад. – 2018. – Москва. – 26 Ноября. – Т. 2. – С. 118 – 131.

11. Резванов А.А., Мяконьких А.В., Вишневский А.С., Гуцин О.П., Бакланов М.Р. Исследование повреждений *low-k* диэлектриков при криогенном травлении // Сборник докладов 1-ой международной конференции Интегральные схемы и микроэлектронные модули: проектирование, производство и применение (Микроэлектроника-2015). – 2016. – ТЕХНОСФЕРА. – С. 527 – 531.

12. Rezvanov A., Matyushkin I.V., Gutshin O.P. Cellular automata model of O₂ plasma treatment influence on the integral properties of SiOCH *low-K* dielectric //

Abstract book of the 8th International conference “Plasma etch and strip for Microtechnology” (PESM-2015). – Leuven. – 24-28 April. – P. 41.

13. Rezvanov A., Miakonkikh A., Vishnevskiy A.S., Gutshin O.P., Rudenko K.V., Baklanov M.R. Cryogenic etching of porous low-k dielectrics in CF₃Br plasma // Abstract book of the International conference Materials for advanced metallization (MAM-2016). – Brussels. – 20-23 March 2016. – P. 53.

14. Rezvanov A., Zyulkov I., Gornev E.S., de Marneffe J.-F., Armini S. Area selective grafting of siloxane molecules on low-k dielectric with respect to copper surface // Abstract book of the International conference Materials for advanced metallization (MAM-2018). – Milan. – 18-21 March 2018. – P. 189.

15. Rezvanov A., Miakonkikh A., Vishnevskiy A.S., Seregin D.S., Baislamova U., Vorotilov K.A., Rudenko K.V., Baklanov M.R. Effect of terminal methyl group concentration on plasma resistance of spin-on low-k dielectric films // Abstract book of the International conference Micro- and Nanoelectronics (IC MNE-2018). – Zvenigorod. – 1-5 October 2018. – P. 131.

16. Способ определения температуры пористого слоя по изменениям показателя преломления при адсорбции // Патент России № 2602421. – 20 ноября 2016. – Бюл. № 32. / Резванов А.А., Гушин О.П., Горнев Е.С., Могильников К.П., Бакланов М.Р.

Список используемых источников:

1. *Gan G.L., Thompson C.V., Pey K.L.*, [и др.] Experimental characterization and modeling of reliability of three terminal dual damascene Cu-interconnect trees // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – V. 94. – № 2. – P. 1222.

2. *Maex K., Baklanov M.R., Shamiryani D., Iacopi F.*, [и др.]. Low dielectric constant materials for microelectronics // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – V. 93. – № 11. – P. 8793 – 8841.

3. *Kaanta C., Bombardier S., Cote W.J.*, [и др.]. Dual Damascene: a ULSI wiring technology // *Proceedings of Eighth International IEEE VLSI Multilevel Interconnection Conference*. – 1991. – P. 144 – 152.

4. *Michalak D.J., Blackwell J.M., Torres J.M.*, [и др.]. Porosity scaling strategies for low-k films // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2015. – V. 30. – № 22. – P. 3363 – 3385.

5. *Lionti K., Volksen W., Magbitang T.*, [и др.]. Toward successful integration of porous low-k materials: strategies addressing plasma damage, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. – 2015. – V. 4. – № 1. – P. N3071 – N3083.

6. *Zhang W., Brongersma S.H., Clarysse T.*, [и др.]. Surface and grain boundary scattering studied in beveled polycrystalline thin copper films // *Journal of Vacuum*

Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2004. – V. 22. – № 4. – P. 1830.

7. *Zhao L., Tokei Zs, Gischia G.*, [и др.]. A new perspective of barrier material evaluation and process optimization // Proceedings of the IEEE 2009 International Interconnect Technology Conference. – 2009. – P. 206.

8. *Rakhimova T.V., Lopaev D.V., Mankelevich Y.A.*, [и др.]. Interaction of F atoms with SiOCH ultra-low- k films: I. Fluorination and damage // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2015. – V. 48. – № 17. – P. 175203.

9. *Mankelevich Y.A., Voronina E.N., Rakhimova T.V.*, [и др.]. Fluorine atoms interaction with the nanoporous materials: experiment and DFT simulation // The European Physical Journal D. – 2017 – V. 71. – № 5. – P. 126.

10. *Lee J., Graves D.* Synergistic damage effects of vacuum ultraviolet photons and O₂ in SiCOH ultra-low-k dielectric films // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2010. – V. 43. – № 42. – P. 425201.

11. *Rakhimova T.V., Rakhimov A.T., Mankelevich Y.A.*, [и др.]. Modification of organosilicate glasses low-k films under extreme and vacuum ultraviolet radiation // Applied Physics Letters. – 2013. – V. 102. – № 11. – P. 111902.

12. *Armini S., Prado J.L., Krishtab M.*, [и др.]. Study of wet surface activation routes to enable the deposition of monomolecular organic thin films on k 2.0 porous dielectrics // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2014. – V. 3. – № 1. – P. 3106 – 3111.

13. *Liu C., Qi Q., Seregin D.S.*, [и др.]. Effect of terminal methyl groups concentration on properties of OSG low-k films // Japanese Journal of Applied Physics. – 2018. – V. 57. – P. 07MC01

14. *Grill A., Neumayer D.* Structure of Low Dielectric Constant to Extreme Low Dielectric Constant SiCOH Films: Fourier Transform Infrared Spectroscopy Characterization // Journal of Applied Physics. – 2003. – V. 94. – № 10. – P. 6697 – 6707.

15. *Fischer T., Ahner N., Zimmermann S.*, [и др.]. Influence of thermal cycles on the silylation process for recovering k-value and chemical structure of plasma damaged ultra-low-k materials // Microelectronic Engineering. – 2012. – V. 92. – P. 53 – 58.