Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

# ФИЗТЕХ ШКОЛА ЭЛЕКТРОНИКИ, ФОТОНИКИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

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 наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель, д.т.н., профессор Е. С. Горнев

Научный консультант, д.х.н., профессор М. Р. Бакланов

Москва 2019 г.

# Содержание

Введение7
Актуальность работы7
Степень разработанности10
Цели и задачи11
Научная новизна12
Теоретическая и практическая значимость13
Методология и методы исследования13
Основные положения, выносимые на защиту14
Достоверность14
Личный вклад15
Апробация работы15
Публикации18
Структура и объем работы18
Краткое содержание работы18
Список использованных сокращений21
Глава 1. Пористые диэлектрики с ультранизкой диэлектрической проницаемостью
1.1. Диэлектрическая проницаемость23
1.2. Компоненты поляризуемости24
1.2.1. Электронная поляризуемость
1.2.2. Ионная поляризуемость
1.2.3. Ориентационная поляризуемость

1.3. Введение і	пористости	
1.4. Типы <i>low-l</i>	k диэлектриков и методы их формирования	
1.4.1. Газофа	азное осаждение, стимулированное плазмой (PECVD)	
1.4.2. Диэлен	ктрики, полученные золь-гель методом	
1.5. Выводы к	Главе 1	
Глава 2. Экспери	ментальные методы используемы в данной работе	
2.1. ИК Фурье	спектроскопия	
2.2. Спектраль	ьная эллипсометрия	
2.3. Рентгеново	ская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)	
2.4. Времяпрол	летная масс-спектрометрия вторичных ионов (ToF-SIMS)	40
2.5. Эллипсоме	етрическая порозиметрия	40
2.6. Краевой уг	гол смачивания	41
2.7. Измерение	е диэлектрической проницаемости	42
2.8. Механичес	ские характеристики	43
2.9. Установки	и плазмохимического травления	43
2.9.1. OIPT F	PlasmaLab 100 Dual	43
2.9.2. Lam Re	esearch 2300 Versys Kiyo	44
2.9.3. TEL Ta	actras Vigus	45
2.10. Выводы	к Главе 2	46
Глава 3. Повреж групп в процессе	кдение <i>low-k</i> диэлектриков с разным содержанием м плазмохимического травления	етильных 48
3.1. Плазменно	ое травление <i>low-k</i> диэлектриков	
3.2. Свойства и	исследуемых пористых <i>low-k</i> диэлектриков	51

3.3.	Деградация <i>low-k</i> от воздействия плазмы60
3.4.	Выводы к Главе 370
Глава металл	4. Повреждение <i>low-k</i> диэлектриков в процессе формирования ических барьерных слоев и металлизации
4.1.	Введение
4.2.	Детали эксперимента74
4.2	.1. Материалы
4.2	.2. Функцианализация поверхности и жидкостная очистка
4.2	.3. Метрология
4.2	.4. План эксперимента
4.3.	Результаты и обсуждения
4.3	.1. Герметизация пор <i>low-k</i> диэлектрика SAM прекурсорами81
4.3	.2. Селективность SAM прекурсоров к меди
4.4.	Выводы по Главе 494
Глава	5. Модель динамики интегральной диэлектрической проницаемости
порист	гого диэлектрика в процессе воздействия радикалов кислорода
5.1.	Постановка задачи96
5.2.	Описание моделируемой системы и основных процессов
5.3.	Предварительные расчеты99
5.4.	Физико-химические процессы на поверхности материала и поры102
5.5.	Базовые положения модели106
5.6.	Формулировка клеточно-автоматной модели107
5.7.	Параметризация модели117
5.8.	Результаты вычислительного эксперимента120

5.9.	Выі	зоды по Главе 5124
Глава деграда	6. ации	Методы по защите пористых диэлектрических материалов от в процессе травления125
6.1.	Cob	ременные методы защиты пористых <i>low-k</i> диэлектриков от повреждения в
плазм	1e	
6.2.	Кри	огенное травление <i>low-k</i> диэлектриков в плазмах CF <sub>3</sub> Br и CF <sub>4</sub> 128
6.2.	1.	Плазма CF <sub>3</sub> Br130
6.2.	.2.	Плазма CF <sub>4</sub> 132
6.2.	.3.	Механизмы реакций криогенного травления в плазмах CF <sub>3</sub> Br и CF <sub>4</sub> 134
6.2.	.4.	Выводы по пункту 6.2139
6.3.	Пас	сивация стенок пор выбранными полимерами140
6.3.	1.	Селекция полимера140
6.3.	.2.	Теоретические обоснование пассивации пор <i>low-k</i> диэлектрика144
6.3.	.3.	Основные свойства low-k после пассивации PDM и его химическая
ста	биль	ность146
6.3. тра	.4. влен	Влияние пассивации пор PDM полимеров на деградацию диэлектрика при ии
6.3.	.5.	Многослойная пассивания стенок пор <i>low-k</i> лиэлектрика молекулами
PD	Μ	154
6.3.	.6.	Защита пористого low-k от радикалов фтора и фотонов вакуумного
уль	траф	риолет путем многослойной пассивацией стенок пор полимером157
6.3.	7.	Удаление полимера со стенок пор путем УФ-термической обработки164
6.3.	.8.	Влияние пассивации стенок пор полимером на значение диэлектрической
пос	тоян	ной после травления166
6.3.	.9.	Выводы по пункту 6.3169

Заключение	171
Благодарность	
Публикации автора по теме диссертации	174
Список литературы	

### Введение

# Актуальность работы

В настоящее время растет спрос на высокоскоростные устройства во всех сферах промышленности и услуг. В связи с этим, ведутся постоянные исследования в области материаловедения для получения новых сверхчистых материалов и их интеграции в современное производство. К примеру, в области технологии микроэлектроники – применение новых литографических методик для переноса изображения маски на материал; в области схемотехники, где с помощью новых и современных подходов в проектировании архитектуры и топологии удается значительно увеличить производительность и скорость работы интегральных схем (ИС). Продолжительное время удавалось решить задачу по увеличению быстродействия ИС путем уменьшения размеров элементов активных областей, а именно, за счет уменьшения длины канала полевого МОП (Металл-Оксид-Полупроводник) транзистора, за счет чего удается увеличить плотность элементов на площади микросхем. По мере увеличения плотности транзисторов также увеличивается длина металлических линий, которые соединяют их между собой. При этом уменьшается сечение проводника и расстояние между металлическими линиями разводки. Если проанализировать развитие технологических норм, то хорошо видно, что, начиная уже с технологии 250 нм, время прохождения сигнала по проводникам начинает превалировать над временем переключения транзистора (к примеру, переключения из состояния логического «0» в состояние логической «1»), что устройства негативно влияет на итоговую производительность (Pис. 1). Соответственно, для решения этой задачи и увеличения быстродействия ИС, необходимо использовать металл с более низким удельным сопротивлением, чем у широко используемого алюминия (Al), и изолятор со значением диэлектрической проницаемости ниже, чем у классического диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>). В качестве нового металла была выбрана медь (Си) так как она имеет меньшее удельное сопротивление, чем алюминий.



*Рис. 1. Характерные значения времени задержки в зависимости от применяемых* материалов и топологической нормы [1]

Другой фактор, который влияет на высокое значение RC-задержек – это значение диэлектрической проницаемости используемых изоляторов. Поэтому, начиная с применения медной металлизации (технологическая норма 90 нм), на замену классическому диоксиду кремния  $SiO_2$  (значение диэлектрической проницаемости равно  $k_{SiO2} = 4$ ) пришли, так называемые, *low-k* диэлектрики (диэлектрики с низкой диэлектрической постоянной) [2, 3].

Маршрут изготовления ИС представляет собой последовательность типовых технологических операций, таких как формирование различных функциональных слоев (полупроводниковых, диэлектрических, проводящих), фотолитография, ионное легирование, диффузия, химико-механическая планаризация, химическое травление и очистка поверхности, процессы плазменного травления. Место и роль процессов плазменного травления показаны на примере микроцикла (фрагмента) технологического маршрута, представленного на Рис. 2. Микроцикл такого типа повторяется по маршруту несколько раз, и, во многих случаях, травлению в одном процессе подвергается структура, включающая два-три и более разных слоев.



Рис. 2. Фрагмент технологического маршрута производства ИМС

Начиная с технологических норм 45 нм и ниже, начинается использование пористых *low-k* диэлектриков. Перспективным классом диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью являются пористые органосиликатные стекла (p-OSG, porous organosilica glasses). С увеличением открытой пористости и размера пор можно достичь значений диэлектрической постоянной меньше k < 2 (Puc. 3), что, при использовании одного и того же металла, потенциально может привести к снижению RC-задержек сразу на 50 % [4].



*Рис. 3. Значение диэлектрической постоянной low-k материалов в зависимости от пористости диэлектрика* [5]

Несколько лет назад IBM и другие мировые компании, играющие большую роль в микроэлектронной промышленности, предложили увеличить концентрацию чтобы углерода В low-k, уменьшить деградацию диэлектриков после плазмохимического травления. Данный подход действительно показал уменьшение деградации диэлектрика [5]. Помимо этого, добавление в матрицу диэлектрика – CH<sub>2</sub>, -СН<sub>2</sub> - СН<sub>2</sub> групп, ведет к улучшению механических свойств материала. Однако негативным аспектом данного подхода является то, что слишком большая концентрация углерода в матрице low-k приводит к увеличению коэффициента термического расширения (КТР). Поэтому, было предложено посмотреть И проанализировать, можно ли уменьшить деградацию диэлектрика после травления в плазме, если разместить углеродсодержащие группы только на стенках пор.

Несмотря на успехи в создании высокопористых диэлектрических пленок с очень низким значением диэлектрической проницаемости, существуют большие трудности с внедрением подобных материалов в производство. В процессе интеграции пористые диэлектрики подвергаются следующим воздействиям: 1)

плазмохимическому травлению (ПХТ), для формирования линий для металлизации; 2) химико-механической планаризации (ХМП) для выравнивая профиля структуры; 3) на стенки сформированных траншей в диэлектрике наносятся барьерные слои, для предотвращения диффузии *Cu* в структуру диэлектрика. Во всех этих процессах свойства *low-k* пленок сильно деградируют. Сразу стоит отметить, что под деградацией понимается увеличение диэлектрической проницаемости, ухудшение механических характеристик, снижение пробойного напряжения *low-k* материала после его интеграции. Однако можно существенно улучшить характеристики пористых диэлектрических материалов для повышения их стойкости к процессам травления, а также повысить их стабильность, путем использования оригинальных методов защиты.

В связи с этим, 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 раздельного и совместного воздействия активных радикалов плазмы (пр.: F\*, O\*) и фотонов вакуумного ультрафиолета (ВУФ  $\lambda = 10 \div 200$  нм), на свойства пористых *low-k* диэлектриков.

### Степень разработанности

сообществом Мировым научным 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, Япония) 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 %, используются в производстве компании Fujitsu). Дальнейшее уменьшение RC задержек, электрического шума 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 и задачи

В данной работе поставлены следующие цели:

- 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;
- 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;
- 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 поставленных целей, необходимо решить следующие задачи:

- 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), SF<sub>6</sub> (воздействие радикалов фора) и Ar/SF<sub>6</sub> (воздействие радикалов фтора + ВУФ);
- 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  $CF_3Br$  и  $CF_4$ . 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

- Показано, что увеличение концентрации метильных групп в материале ([Si − CH<sub>3</sub>]/[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<sub>3</sub>]/[Si − O − Si] = 0.006);
- Сформулированная клеточно-автоматная математическая модель, описывающая физико-химический процесс взаимодействия радикалов кислорода со стенками пор диэлектрика, позволяет сопоставить времени воздействия кислорода изменение диэлектрической постоянной;
- 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*<sub>3</sub>*Br* и *CF*<sub>4</sub> удается существенно снизить деградацию диэлектрика. В первом случае, за счет низкотемпературной конденсации в порах продуктов травления, во втором случае, за счет образования полимерного *CF*<sub>x</sub> слоя, который осаждается на поверхности диэлектрика и защищает диэлектрик от проникновения радикалов;
- 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

изменения химического Для анализа 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 (ОСА 25) методом

лежащей Для измерения диэлектрической капли. 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 (OIPT), так и лабораторные (МГУ). Кроме того, для клеточно-автоматного моделирования процесса взаимодействия радикалов кислорода пор диэлектрика, использовалось оригинальное co стенками программное обеспечение SoftCAM, разработанное в НИИМЭ.

#### Основные положения, выносимые на защиту

- 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;
- Обработка диэлектрика в плазме CO<sub>2</sub> (< 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;
- 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;
- Метод криогенного травления пористых диэлектриков в плазмах CF<sub>3</sub>Br и CF<sub>4</sub> 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 ИК-Фурье И по анализу пленок методами 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 физикохимических 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 диэлектрической постоянной. Автором значения 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":

- Всероссийская конференция "Кремний-2014", доклад: «Исследование повреждения межслойного пористого *low-k* диэлектрика при его травлении в плазме», 7-12 июля 2014, Иркутск, Россия;
- 57-я научная конференция МФТИ, доклад: «Исследование повреждения межслойного пористого *low-k* диэлектрика при его травлении в плазме», 24-29 ноября 2014, Долгопрудный;
- 58-я научная конференция МФТИ, доклад: «Клеточно-автоматная модель воздействия кислородсодержащей плазмы на макроскопическую диэлектрическую проницаемость пористого SiOCH диэлектрика», 23-28 ноября 2015, Долгопрудный;
- 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
- «7-я Всероссийская конференция молодых ученых» им. Ю. В. Дубровского, доклад: «Новые подходы в интеграции *low-k* материалов», 6-9 февраля 2017, Черноголовка, Россия;
- 8-я Международная конференция "Plasma etch and strip for Microtechnology" (PESM-2015), доклад: «Cellular automata model of O<sub>2</sub> 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-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<sub>3</sub>Br and CF<sub>4</sub> plasmas», 9-10 мая 2016, Гренобль, Франция
- 11.1-я Международная конференция "Микроэлектроника-2015", доклад: «Исследование повреждений low-к 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
- Международная конференция "Materials for advanced metallization" (MAM-2016), доклад: «Cryogenic etching of porous *low-k* dielectrics in CF<sub>3</sub>Br plasma», 20-23 марта 2016, Брюссель, Бельгия
- 14. Международная конференция "Micro- and Nanoelectronics" (IC MNE-2016), включающая расширенную сессию "Квантовая информатика", доклад: «Cellularautomata 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<sub>3</sub>Br and CF<sub>4</sub>», 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 95 рисунков и 23 таблицы.

# Краткое содержание работы

Диссертация имеет следующую структуру. В <u>Главе 1</u> 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 методов их формирования. В Главе 2 дано описание экспериментальных методов и установок, которые используются в данной работе. В Главе 3 приведены результаты экспериментальной работы по исследованию основных свойств диэлектрика и представлена их зависимость от концентрации метильных групп. Показано ухудшение механических свойств с ростом количества метильных групп, что объясняется образованием  $[Si - O - Si]_{cage}$  структур вместо  $[Si - O - Si]_{network}$ связей. Показано влияние концентрации метильных групп на деградацию

диэлектрика при травлении в плазме Ar (воздействие ВУФ фотонов), SF<sub>6</sub> (воздействие радикалов фтора) и их смеси  $Ar/SF_6$  (воздействие радикалов фтора+ВУФ). Было получено, что повреждение low-k диэлектрика за счет радикалов  $F^*$ 60 % уменьшается при сравнении образцов с на 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. По результатам проделанной работы в этой главе выбран оптимальный состав пленки для ее последующей интеграции в промышленную технологию. В Главе 4 результаты эксперимента по герметизации представлены пор диэлектрика самоорганизующимися молекулами силанов (DETA, APTMS, TMMS). Этот подход герметизации пор может быть использован в последующем в технологии для предотвращения диффузии атомов металлов в поры диэлектрика при формировании металлического барьерного слоя. В <u>пункте 4.2.2</u> исследованы различные подходы гидрофилизации поверхности диэлектрика, которая необходима для реализации процесса силилирования и определено, что обработка в плазме CO<sub>2</sub> наиболее эффективна с точки зрения эффективности и не повреждения диэлектрика. В пунктах 4.3.1 и 4.3.2 была продемонстрирована эффективность герметизации пор амино-прекурсорами (DETA, APTMS) и их селективное, по отношению к диэлектрику, удаление с поверхности меди. В <u>Главе 5</u> 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 химическая трансформация поверхности поры (замещение  $Si - CH_3$  на Si - OH) не достигает 100 % (не более 80 %). 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, а также приведен расчет итоговой диэлектрической постоянной. В Главе 6 приведено современных методов защиты пористых *low-k* диэлектриков описание от повреждения в процессе травления. В пункте 6.2 представлены результаты криогенного травления диэлектриков в плазмах CF<sub>3</sub>Br и CF<sub>4</sub>. Проанализировано

изменение основных характеристик материалов. Объяснены механизмы снижения деградации диэлектрика для каждого из рассмотренных типов плазмы. Представлены механизмы криогенного травления в плазме этих газов и приведены теоретические обоснования зависимости толщины поврежденного слоя от температуры процесса, травления. В пункте 6.3 скорости реакции И времени представлены экспериментальные результаты пассивации стенок пор диэлектрика тонким слоем полимера. Для этого была проведена селекция полимера, представлены теоретические обоснования пассивации пор диэлектрика. Экспериментально показано улучшение химической стабильности диэлектрика с полимером к раствору *HF* кислоты. Показано, что с увеличением толщины полимерного слоя существенно уменьшается деструкция метильных групп от воздействия радикалов фтора (плазма SF<sub>6</sub>), незначительное улучшение показано и по защите от воздействия ВУФ фотонов (плазма Хе). Более того, продемонстрирован синергетический эффект между радикалами фтора и ВУФ фотонами (плазма  $Xe/SF_6$ ) и показана его температурная зависимость. В работы представлен значительный эффект защиты стенок пор полимером в случае совместного воздействия радикалов фтора и ВУФ фотонов (плазма  $Ar/CF_4$ ). Более важно, что значение диэлектрической проницаемости диэлектрика с полимером после травления (во всех используемых типах плазмы) и последующей УФ-термической обработки значительно ниже, чем было получено для референтного более плотного образца, который используется в производстве.

# Список использованных сокращений

Обозначение	Расшифровка обозначения
low-k	Диэлектрик с низким значением диэлектрической постоянной
ИС	Интегральная схема
СБИС	Сверхбольшая интегральная схема
МОП	Металл-оксид-полупроводник
КМОП	Комплементарный металл-оксид-полупроводник
FEOL	Front-End-Of-Line
BEOL	Back-End-Of-Line
DD	Dual Damascene
СГС	Сантиметр-грамм-секунда
ВЧ	Высокочастотный
СВЧ	Сверхвысокие частоты
УΦ	Ультрафиолет
ВУФ	Вакуумный ультрафиолет
OSG	Organosilica glasses
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
SSQ	Silsesquioxane
MSQ	Methyl- Silsesquioxane
TEOS	Tetraethoxysilane
MTEOS	Methyltriethoxysilane
РМО	Periodic-Mesoporous-Organosilica
ПАВ	Поверхностно активные вещества
DETA	(3-trimethoxysilylpropyl) diethylenetriamine
APTMS	3- Aminopropyltremethoxysilane
TMMS	Trimethylmethoxysilane
PMMA	Poly (methyl methacrylate)
Ps-pro	Polistirol
PDM	Plasma Damage Mitigation
SAM	Self-assembled monolayers
ICP	Inductively Coupled Plasma (индукционный разряд)
ТСР	Transformer Coupled Plasma (индукционный разряд с плоской катушкой)
ССР	Capacitively Coupled Plasma (емкостной разряд)

Обозначение	Расшифровка обозначения
РИТ	Реактивно-ионное травление
ПХТ	Плазмохимическое травление
ХМП	Химико-механическая планаризация
ECD	Electrochemical deposition
ПО	Программное обеспечение
BAX	Вольтамперные характеристики
CA-clean	Citric-acid clean
EDL	Equivalent Damaged Layer (толщина поврежденного слоя)
SE	Spectroscopic Ellipsometry (эллипсометрия)
EP	Ellipsometric Porosimetry (Эллипсометрическая порозиметрия)
ИК	Инфракрасный
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (ИК-Фурье спектроскопия)
ATR	Attenuated total reflectance
RI	Refractive Index (показатель преломления)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия)
ToF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy (Времяпролетная масс- спектрометрия вторичных ионов)
PRD	Pore radius distribution (распределение пор по размерам)
WCA	Water Contact Angle (Краевой угол смачивания)
КА	Клеточные автоматы
ЛФП	Локальные функции перехода
PID	Plasma Induced Damage
P4	Post Porosity Plasma Protection
ЭО	Электроотрицательность
КТР	Коэффициент термического расширения
FWHM	Full Width at Half Maximum (полуширина)

# Глава 1. Пористые диэлектрики с ультранизкой диэлектрической проницаемостью

В данной главе будет дано детальное описание физической структуры пористых диэлектрических материалов. Представлена частотная зависимость диэлектрической проницаемости low-k диэлектриков. Представлен вклад электронной, ионной и ориентационной поляризуемости в итоговое значение диэлектрической проницаемости и их частотная зависимость. Будет выведено уравнение Клаузиуса-Моссотти, которое показывает связь микроскопической величины – поляризуемость, с макроскопической величиной – диэлектрическая проницаемость. Более того, в данной главе описывается влияние внедрения пористости в low-k диэлектрик на свойства и характеристики пленок. В конце, будет представлено несколько методов получения высокопористых диэлектрических материалов и подведены промежуточные итоги.

# 1.1. Диэлектрическая проницаемость

Диэлектрическая проницаемость материала – физическая величина, которая характеризует изолирующие свойства среды. То есть показывает во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в среде меньше, чем в вакууме [6]. Говоря же об относительной диэлектрической проницаемости, стоит отметить, что это безразмерная величина. Она обусловлена эффектом поляризации диэлектриков под действием внешнего электрического поля. Электрическая поляризуемость это способность материала индуцировать электрические диполи под воздействием внешнего электрического поля (разделять положительный и отрицательный заряд в материале). Уравнение Клаузиуса-Моссотти связывает макроскопическую характеристику диэлектрического материала – диэлектрическая проницаемость, с микроскопической характеристикой – поляризуемость:

$$\frac{k-1}{k+2} = \frac{4\pi}{3} \cdot \sum_{i} N_i \alpha_i, \qquad (1.1.1)$$

где  $\alpha$  – поляризуемость, N – количество атомов определенного сорта [7].

# 1.2. Компоненты поляризуемости

Поляризуемость складывается из трех основных составляющих – электронная поляризуемость, ионная поляризуемость и ориентационная поляризуемость (Рис. 1.2.1) [7].



Рис. 1.2.1. Общая поляризуемость в зависимости от частоты [7]

Электронная поляризуемость обусловлена смещением ядра атома и окружающего его электронного облака из положения равновесия. Ионная поляризуемость возникает изза смещения положительных и отрицательных ионов в молекуле. Ориентационная поляризуемость присуща полярным молекулам, обладающих собственным дипольным моментом за счет асимметрии. В результате приложенного внешнего электрического поля, происходит переориентация дипольных моментов по полю. Ориентационная поляризуемость присуща газам, жидкостям, но в основном твердым телам. Каждая компонента поляризуемости имеет характерную резонансную частоту [2].

### 1.2.1. Электронная поляризуемость

Простая планетарная модель атома показана на Рис. 1.2.2. Динамическое поведение упруго смещающихся электронов, ионов или диполей можно описать, используя модель гармонического осциллятора. В рамках данной модели, можно положить, что ядро связано с электронной оболочкой пружиной (гармонические силы) с постоянной силой *k*. Ядро изначально более массивное, чем электронная оболочка, и оно неподвижно. Электронная оболочка, наоборот, свободно вибрирует.



Рис. 1.2.2. Простая гармоническая модель атома, где атом связан с электронной оболочкой гармоническими силами k

С учетом приложенного периодического электрического поля  $E(t) = E_{\text{локал}} \cdot \sin(\omega \cdot t)$  можно выписать:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + m\omega_0^2 x = -eE_{_{\textit{локал}}} \cdot \sin(\omega \cdot t).$$
(1.1.2)

Решение этого уравнения является гармоническая функция вида  $x(t) = x_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)$ . Если подставить это решение в ур. (1.1.2), тогда электронная поляризуемость для дипольного момента  $p = -ex_0$  будет равна:

$$\alpha_{_{3,7}} = \frac{\frac{e^2}{m}}{\omega_0^2 - \omega^2},$$
 (1.1.3)

где m – масса электрона, e – его заряд,  $\omega_0$  – собственная частота колебаний  $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ . Для электронной поляризуемости характерны частоты ~10<sup>15</sup> Гц [2, 7], что соответствует ультрафиолетовому региону электромагнитного спектра излучения.

Атом	Электронная поляризуемость
Si	5.38
Ο	0.802
С	1.76
Н	0.667
F	0.557

Таблица 1.2.1. Электронная поляризуемость разных атомов [8]

### 1.2.2. Ионная поляризуемость

Ионная поляризуемость появляется, когда соседние атомы, имеющие разноименные заряды, начинают притягиваться друг к другу под действием приложенного электрического поля. На Рис. 1.2.3 представлена линейная цепочка ионов. Каждый отрицательный и положительный ион связан межатомным гармоническим потенциалом. Пусть положительные ионы (заряд +q) смещены на расстояние  $\delta$ , а отрицательные ионы (заряд -q) на  $\gamma$ . Тогда дипольный момент  $p = q \cdot (\delta - \gamma)$ .

Рис. 1.2.3. Линейная цепочка связанных ионов, связанных между собой гармоническими силами

Как и в случае с электронной поляризуемость, получаем выражение частотной зависимости ионной поляризуемости:

$$\alpha_{i} = \frac{q^{2}}{\omega^{2} - \omega_{0}^{2}} \cdot \left(\frac{1}{M_{+}} + \frac{1}{M_{-}}\right), \qquad (1.1.4)$$

где  $\omega_0$  – собственная частота колебаний ионов,  $M_+$  и  $M_-$  - массы положительно и отрицательно заряженных ионов, соответственно, q – величина заряда каждого иона. Характерная частота  $\omega_{\mu} \sim 10^{13}$  Гц, что соответствует инфракрасному диапазону электромагнитного спектра [2, 7].

Уравнение (1.1.4) верно, как для простого ионного кристалла – хлорид натрия (*NaCl*), так и для значительно более ковалентных кристаллов, к примеру, как диоксид кремния (*SiO*<sub>2</sub>). Величина ионного характера кристалла определяется разницей электроотрицательности, впервые введенную Л. Полингом [9]. Поскольку длина связи между атомами фиксирована, электроотрицательность указывает на количество заряда, распределенном на любом атоме в молекуле. Атом с самой высокой электроотрицательностью является отрицательно заряженным ионом. Уравнения (1.1.3) и (1.1.4) выражают резонансные частоты для электронной и ионной поляризуемости, но из Рис. 1.2.1 видно, что, хотя пики возникают на резонансной частоте, диэлектрическая проницаемость не расходится. Следовательно, при

резонансе существует диссипативный механизм. Диссипация энергии, скорее всего, происходит в результате фотонного или фононного излучения.

Атом	S, Электроотрицательность
Si	1.9
Н	2.2
С	2.6
О	3.4
F	4.0

Таблица 1.2.2. Значения электроотрицательности для некоторых атомов [9]

### 1.2.3. Ориентационная поляризуемость

В диэлектриках нет свободных электрических зарядов, в отличие от проводников. В электронейтральном атоме заряженные частицы связаны друг с другом, поэтому они не могут перемещаться по объему диэлектрика под воздействием внешнего электрического поля. Ориентационная поляризуемость возникает у полярных молекул, то есть у молекул, которые имеют собственный дипольный момент за счет асимметрии, то есть центры распределения положительных и отрицательных зарядов не совпадают [10].



*Рис. 1.2.4. Ориентация собственного дипольного момента молекулы при включении внешнего поля* 

При отсутствии внешнего электрического поля диполи в материале ориентированы хаотически из-за теплового движения и, следовательно, в любой части диэлектрика объемный электрический заряд равен нулю. Однако, в результате приложенного внешнего электрического поля, происходит частичная ориентация диполей, что приводит к возникновению нескомпенсированного макроскопического заряда, создающего электрическое поле, направленное противоположно внешнему полю (Рис. 1.2.4).

Рассмотрим кусочек материала, который обладает собственным дипольным моментом. При отсутствии внешнего электрического поля существует шесть равновероятных ориентаций. Пусть направление напряженности электрического поля соответствует оси Z, тогда 6 возможных ориентаций будут следующими: +X, -X, +Y, -Y, +Z, -Z. Кроме двух последних ориентаций все другие нулевые (так как  $\cos \alpha = 0$ , где  $\alpha$  – угол между направлением дипольного момента и вектором напряженности электрического поля) и, следовательно, не вносят вклад в результирующий момент силы, действующей на диполь при его помещении в однородное электрическое поле. Таким образом, будут учитываться ориентация по полю и против поля. Если диполь поместить в однородное электрическое поле, то на диполь будет действовать момент силы:

$$M = p \cdot E \sin \alpha, \tag{1.1.5}$$

где p – электрический дипольный момент,  $\alpha$  – угол между направлением дипольного момента и вектором напряженности электрического поля. Момент силы  $\vec{M}$  – стремится ориентировать диполь по полю. Для этого, соответственно, нужно совершить работу:

$$dA = Md\alpha = p \cdot E \sin \alpha d\alpha. \tag{1.1.6}$$

За счет этой работы увеличивается потенциальная энергия *U* диполя в электрическом поле:

$$\int dU = \int p \cdot Ed \sin \alpha d\alpha;$$

$$U = -p \cdot E \cos \alpha + const(const = 0).$$
(1.1.7)

Получаем, что потенциальная энергия молекул, дипольный момент которых ориентирован по полю ( $\alpha = 0$ ), будет равен  $U = -p \cdot E$ , а для молекул, дипольный момент которых ориентирован против поля ( $\alpha = \pi$ ), будет  $U = p \cdot E$ . Тогда, в соответствии с классическим распределением Больцмана, будет изменяться концентрация слабосвязанных заряженных частиц в единице объема диэлектрика, при помещении его в электрическое поле, и концентрация частиц в диэлектрике,

дипольный момент которых ориентирован по полю  $(n_+)$  и против поля  $(n_-)$ , будут равны:

$$n_{+} = N \cdot e^{-pE/k_{B}T} / 6;$$

$$n_{-} = N \cdot e^{pE/k_{B}T} / 6,$$
(1.1.8)

где N – общее число молекул,  $k_{\rm B}$  – постоянная Больцмана ( $k_{\rm E} = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К), T – абсолютная температура, а  $e^{\pm \frac{pE}{k_{\rm B}T}}$  показывает вероятность преодоления частиц потенциального барьера  $U = \pm p \cdot E$  при температуре T. Для случая  $pE \ll kT$  (потенциальная энергия взаимодействия диполя с полем намного меньше энергии теплового движения молекул) в результате разложения экспоненты в ряд Маклорена, ограничиваясь первыми двумя членами, получим:

$$n_{+} = N \cdot (1 - pE/k_{B}T)/6;$$
  

$$n_{-} = N \cdot (1 + pE/k_{B}T)/6.$$
(1.1.9)

Избыточная концентрация молекул, ориентация которых совпадает с направлением внешнего электрического поля:

$$\Delta n = n_{-} - n_{+} = NpE / 3k_{B}T.$$
 (1.1.10)

Тогда, можно выписать:

$$P = \Delta n \cdot p = N p^2 E / 3k_{\scriptscriptstyle B} T. \tag{1.1.11}$$

Теперь, с учетом того, что  $P = N \cdot \alpha_{op} E$ , получим:

$$\alpha_{op} = p^2 / 3k_{\rm F}T. \tag{1.1.12}$$

Таким образом, для твердого тела можно выделить три основных компонента поляризуемости – электронная, ионная, ориентационная. Каждая из них вносит свой вклад в итоговую величину диэлектрической проницаемости. С учетом ориентационной поляризуемости уравнение Клаузиуса-Моссотти трансформируется уравнение Ланжевена-Дебая:

$$\frac{k-1}{k+2} = \frac{4\pi}{3} \sum_{i} N_i \cdot \left(\alpha_i + \frac{p_i^2}{3kT}\right).$$
 (1.1.13)

Уравнение (1.1.13) верно также для диэлектриков, которые находятся в переменном электрическом поле, так как переориентация дипольных моментов молекул может происходить вплоть до СВЧ диапазона [7]. В инфракрасном диапазоне  $\alpha_{op} = 0$  (как и для неполярных диэлектриков) и уравнение Ланжевена-Дебая переходит в уравнение Клаузиуса-Моссотти (1.1.1). В УФ-диапазоне, когда ионы не успевают смещаться вслед за внешнем электрическим полем, уже и  $\alpha_{\mu} = 0$ , и уравнение Клаузиуса-Моссотти в уравнение Лоренца-Лоренца [7].

### 1.3. Введение пористости

Основываясь на результатах, полученных в прошлом разделе, можно сделать вывод, что основным методом для уменьшения диэлектрической проницаемости материала является снижением поляризуемости на единицу объема. Для этого, в структуре классического диоксида кремния можно заменить кремний-кислородные связи на кремний-фторные или кремний-углеродные, путем замещения части атомов кислорода на атомы фтора и углерода, соответственно. Можно рассчитать величину частичного ионного заряда. Для расчета использовались данные для разности [11]. Средняя электроотрицательности электроотрицательность химического квадратный ссоединения, определяется как корень произведения ИЗ электроотрицательности каждого атома химического соединения. К примеру, для связи Si - O это значение будет  $\sqrt{S_{Si} * S_O} = \sqrt{1.9 * 3.4} = 2.54$ . Тогда, частичный заряд  $\delta$  комбинации двух атомов, определяется как отношение изменения электроотрицательности, которое претерпевает атом при образовании соединения к изменению, которое претерпевает атом при приобретении единицы заряда [11]:

$$\delta = \frac{\sqrt{S_A \cdot S_B} - S_A}{2.08 \cdot \sqrt{S_A}}.$$
(1.2.1)

Рассчитанные значения частичного заряда и дипольные моменты основных связей в *low-k* диэлектрике, представлены в Таблице 1.3.1.

Связь	Длина связи, (Å)	Частичный заряд, (е)	Дипольный момент, (e*Å)	Разница электроотрицательности	Тип связи
Si-O	1.63	0.223	0.363	1.5	Ковалентная полярная
Si-H	1.48	0.048	0.071	0.3	Ковалентная неполярная
Si-F	1.58	0.296	0.467	2.1	Ковалентная полярная
Si-C	1.87	0.111	0.207	0.7	Ковалентная полярная

Таблица 1.3.1. Длина связи, частичный заряд, дипольный момент, разница электроотрицательности и тип связи для некоторых соединений в диэлектрике

Используя полученные расчетные данные (Таблица 1.3.1) видно, что замена атома кислорода на атом углерода ведет к снижению дипольного момента и, следовательно, к меньшему значению диэлектрической проницаемости (Рис. 1.3.1 а). Однако в случае замещения кислорода атомом фтора, повышается дипольный момент, но в данном случае диэлектрическая проницаемость также снижается (Рис. 1.3.1 б). Это связано с тем, что увеличивается свободный объем, то есть уменьшает количество молекул на единицу объема (см. ур. (1.1.13)) и этого достаточно для снижения эффективной диэлектрической проницаемости пленки [12]. Подробнее о зависимости основных свойств диэлектрической пленки от отношения O/C, будет приведено в Главе 3.



Рис. 1.3.1. Схематической изображение структуры low-k диэлектрика, в котором часть атомов кислорода замещена (а) фтором и (б) метильными группами

Другим, наиболее эффективным инструментом для уменьшения диэлектрической проницаемости является введение пористости [2]. Существует два принципиально разных метода формирования пористости в пленках. Первый основан на конструировании пор, то есть в процессе задубливания материала он сшивается таким образом, что остаются наноразмерные поры. Примером такого материала являются так называемый нанокластерный диоксид кремния (Nanoclustering silica) [12, 13]. Отличительной особенностью такого типа материала является его высокое значение модуля Юнга (10 ГПа) [14]. Второй метод формирования пористости основан на улетучивании порообразователя («пороген») в процессе термического отжига, в результате чего образуются поры [13]. Тогда, при введении пористости, диэлектрическая проницаемость материала будет складываться из двух компонент – матрица и поры. То есть:

$$\frac{k_{s\phi\phi} - 1}{k_{s\phi\phi} + 2} = \upsilon \cdot \frac{k_{nop} - 1}{k_{nop} + 2} + (1 - \upsilon) \cdot \frac{k_{Mampula} - 1}{k_{Mampula} + 2} = (1 - \upsilon) \cdot \frac{k_{Mampula} - 1}{k_{Mampula} + 2},$$
(1.2.2)

где  $k_{3\phi\phi}$  – эффективная диэлектрическая проницаемость двухкомпонентной системы,  $k_{nop}$  – диэлектрическая проницаемость воздуха = 1,  $k_{матрица}$  – диэлектрическая проницаемость матрицы диэлектрика,  $\vartheta$  – пористость диэлектрика.

# 1.4. Типы low-k диэлектриков и методы их формирования

Классический  $SiO_2$  диэлектрик имеет диэлектрическую постоянную около 4, модулю Юнга порядка 72-73 ГПа, плотность 2.2 гр./см<sup>3</sup>, ударная вязкость, то есть способность материала поглощать механическую энергию в процессе механического воздействия или деформации, порядка 10 Дж/см<sup>2</sup>. Как было сказано во введение, совершенствование технологии неминуемо ведет к внедрению новых материалов, в частности, *low-k* диэлектриков. Для получения такого материала в первую очередь, в матрице диоксида кремния часть атомов кислорода была замещена слабо полярными молекулами, что позволило уменьшить диэлектрическую проницаемость вплоть до значений 2.8-2.9. С последующим внедрением пористости удалось достичь значений диэлектрической проницаемости k < 2.0 [13]. Однако с введением пористости значительно ухудшаются механические характеристики пленки (модуль Юнга 3-16 ГПа), ударная вязкость менее 6 Дж/см<sup>2</sup> [2, 15].

Современные *low-k* материалы можно разделить на два класса: органические полимеры, которые в основном используют низко-полярные связи, но также могут

быть и пористыми, а также гибридные пористые материалы на основе диоксида кремния. Все эти диэлектрики имеют различные скелет-образующие материалы (матрицу) (Рис. 1.4.1).



Рис. 1.4.1. Различные типы матрицы low-k диэлектриков: (a) low-k на основе органического материала; (b) OSG, полученный методом PECVD; (c) SSQ полученный методом центрифугирования (Spin-on)[77]

# • Пористый SiO<sub>2</sub> (Xerogel)

Чтобы снизить эффективную диэлектрическую проницаемость можно внедрить пористость в структуру диоксида кремния. Пористый диоксид кремния называют ксерогелем (Xerogel) И получают его гидролизом конденсацией И тетраэтоксисилана (TEOS) или его производных [16]. В зависимости от пористости значение диэлектрической проницаемости Xerogel может варьироваться в диапазоне 1.3-2.5. Высокопористый Xerogel называют аэрогелем (Aerogel) [17, 18], и пористость можно контролировать с помощью растворителей, таких как этиленгликоль или диметилсульфоксид [19]. Недостатком таких пленок является растрескивание, когда пленка тоньше 1 мкм [20, 21], что неминуемо повлияет на надежность конечного элемента [22].

#### • Гибридные пористые материалы

Гибридные пористые материалы на основе диоксида кремния содержат помимо связи Si - O, также  $Si - CH_3$  связи и такой класс диэлектриков носит название organosilica glass (OSG см. Рис. 1.3.1 б). Введение метильных групп и создание пористости (p-OSG), позволяет получать низкие значения k = 2.3 - 2.7. Большинство современных OSG *low-k* материалов образованы с помощью осаждения из газовой фазы стимулированное плазмой (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Пористость подобных материалов варьируется от 14 % до 50 %, с размером пор от 1 нм до 5 нм. Данные пленки имеют превосходную термическую стабильность вплоть до 600 °C, токи утечки около 5 нА/см<sup>2</sup> при пробивном поле > 2.5 MB/см. Однако пористые p-OSG диэлектрики имеют хаотичное расположение пор, что существенно затрудняет понимание процессов, происходящих внутри пор, также является трудно представимой сама форма пор.

### • Органические полимеры

Данный тип *low-k* диэлектриков, которые основаны на органических полимерах, обеспечивают самые низкие объемные значения диэлектрической постоянной [2]. Большинство из них состоят из не алифатических связей С-С, С-О, С-N, С-S, ароматических структур с достаточной термической стабильностью (400-500 °C) и имеют значение диэлектрической постоянной близко к 2.6-2.8 [2]. Примером диэлектрика на основе полимера является SiLK – сшитая полиароматическая матрица (Рис. 1.4.2).



Рис. 1.4.2. Структура и процесс синтеза SiLK [2]

### • Methyl Silsesquioxane (MSQ)

MSQ (CH<sub>3</sub>SiO<sub>1.5</sub>) синтезируется путем гидролиза метилтриэтоксисилана [23, 24]. Данный тип *low-k* материалов имеет значение диэлектрической постоянной около 2.7. Из-за присутствия гидрофобных органических атомов H в MSQ, гибридный полимер защищен от атомов кислорода из атмосферы, что может привести к образованию силанольных групп и, соответственно, повысить диэлектрическую проницаемость. Сшивка в MSQ происходит посредством реакции алкоксильных силильных групп на олигомерах. Данный тип материала стабилен вплоть до 400 °C и выше. На Рис. 1.4.3 показана лестничная структура MSQ.



Рис. 1.4.3. Лестничная структура MSQ [23]

# 1.4.1. Газофазное осаждение, стимулированное плазмой (PECVD)

Процессы CVD являются экологически чистым метолом. котором В используются химические процессы в газовой фазе при сверхнизком давлении для получения высококачественных пленок [25]. CVD процесс включает в себя несколько этапов: создание реактивных частиц в газовой фазе, транспорт к поверхности подложки, адсорбция на поверхность, диффузия по поверхности, полимеризация и рост пленки, десорбция летучих продуктов [26]. Усиление плазмой происходит тогда, когда плазма низкой плотности генерируется ВЧ генератором. Плазма состоит из ионов, радикалов, за счет чего стимулируется рост пленки на подложке при гораздо более низких температурах (250 – 270 °C). Для образования пористости, пороген, который наносился одновременно с основным материалом диэлектрика, удаляется в процессе термического отжига и дополнительной обработки в ультрафиолете (УФ) (Рис. 1.4.4).



Рис. 1.4.4. Процесс получения пористой p-OSG диэлектрической пленки методом PECVD. Перерисовано из Baklanov M.R. Materials for advanced interconnects // First Moscow seminar on nanoelectronics. – 2014.

### 1.4.2. Диэлектрики, полученные золь-гель методом

Альтернативным методом к PECVD является осаждение диэлектрика из раствора, который наносится на вращающиеся пластины. В результате нанесения, образуется тонкая пленка диэлектрика, которая, в последующем, подвергается двум стадиям отжига для удаления растворителя и удаления порогена, что приводит к формированию пористости. Примером Spin-on диэлектриков являются периодические мезопористые органосиликаты (ПМО), которые включают в себя упорядоченное пористое пространство, как в микропористых цеолитах и широкие с аморфной стенкой поры, как в силикагелях [52]. ПМО материалы получаются путем совместной самосборки частиц силикатного золя и молекул ПАВ (поверхностно активные вещества) [27]. Метод получения ПМО основан на использовании ПАВ, которые образуют (обычно воде) В растворителе лиотропные мицеллярные жидкокристаллические фазы. В присутствии силиката образуются ассоциаты из молекул ПАВ и нанометровых частиц золя (Рис. 1.4.5 а). По сравнению с молекулами чистого ПАВ, способность образовывать мицеллы у таких ассоциатов меняется, хотя основной принцип гидрофобно-гидрофильного паритета остается. В соответствии с этим принципом ассоциаты взаимодействуют друг с другом (Рис. 1.4.5 б), образуя мицеллы, однако часть молекул ПАВ в таких мицеллах остается «снаружи». Поэтому, образование одиночных мицелл (Рис. 1.4.5 в) термодинамически не выгодно, и происходит одновременное агрегирование мицелл в супрамолекулярные гибридные структуры по всему объему (Рис. 1.4.5 г) [28]. В дальнейшем полимеризуется твердый силикатный скелет (Рис. 1.4.6).



Рис. 1.4.5. Схема формирования мезопористых органосиликатов [29]


Рис. 1.4.6. 4-х стадийный процесс формирования структуры РМО диэлектрика [30]

## 1.5. Выводы к Главе 1

По данной главе можно сделать следующие выводы:

- В данной главе были рассмотрены *low-k* диэлектрические материалы и объяснено физическое происхождение диэлектрической проницаемости;
- Макроскопическая диэлектрическая проницаемость связана с микроскопической характеристикой диэлектрика (поляризуемость) через уравнение Клаузиуса-Моссотти. Было показано, что электронная и ионная поляризуемости зависят от частот, а ориентационная от дипольного момента и температуры;
- С помощью значений электроотрицательности были предсказаны значения частичных зарядов в молекулах с ковалентной связью;
- Было показано, что для получения сверхнизких значений диэлектрической проницаемости необходимо внедрять пористость в структуру материала.
   Представлен краткий обзор нескольких типов *low-k* диэлектриков, сформированных двумя методами – РЕСVD и Spin-on.

## Глава 2. Экспериментальные методы используемы в данной работе

В данной главе будет дано кратное описание характеристик и принципов работы используемого оборудования в экспериментальных исследованиях.

## 2.1. ИК Фурье спектроскопия

Измерение химического состава пленки производились с помощью ИК-Фурье спектроскопа Nicolet 6700 (Thermo Electron Corporation) c приставкой для полупроводниковых пластин ECO/RS Semiconductor Wafer Profiling (PIKE Technologies) в режим пропускания с разрешением 4 см<sup>-1</sup> (64/100 сканирований) в области 4000-400 см<sup>-1</sup>. Основная идея ИК-спектроскопия состоит в том, что при прохождении через образец длин волн инфракрасного диапазона, происходит возбуждение колебательных движений молекул или отдельных частей. Схема оптического Фурье-спектрометра представлена на Рис. 2.1.1.



Рис. 2.1.1. Схема оптического Фурье ИК-спектрометра [31]

Обработку спектров проводили в программе OMNIC Spectra Software и eFTIR.

## 2.2. Спектральная эллипсометрия

Спектральная эллипсометрия является полезным методом измерения толщины и показателя преломления пленки. В основе эллипсометрии лежит использование хорошо известного явления, такого как изменение поляризации света при отражении от поверхности диэлектрика. Например, линейно поляризованный луч света, падающий на стеклянную поверхность, после отражения переходит в эллиптически поляризованный луч. На Рис. 2.2.1 представлен схематический вид спектрального эллипсометра. В работе использовались эллипсометры Woolam M2000X, SENTECH 801.



Рис. 2.2.1. Схематический вид спектрального эллипсометра

## 2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии можно определить элементный состав, концентрацию этих элементов, а иногда и конфигурацию соединений элемента [32]. Элементный состав определяется В процессе взаимодействия мягкого рентгеновского излучения с электронами ядра элемента. В данной работе использовалась система XPS в режиме углового разрешения (Theta 300, ThermoInstruments). XPS спектры записывались между углами растра 22-78°, относительно нормали к образцу, что позволяет провести анализ приповерхностного слоя до 10 нм ПО глубине. Измерения производились с использованием монохроматического Al Ka рентгеновского источника (1486.6 эВ), размер пятна 400 мкм.



Рис. 2.3.1. Схема рентгеновского фотоэлектронного спектрометра [33]

## 2.4. Времяпролетная масс-спектрометрия вторичных ионов (ToF-SIMS)

ТоF-SIMS – это качественный метод, используемый для анализа характеристик поверхности, представляющий информацию о химическом составе и молекулярных соединениях, которые присутствуют в образце. Этот метод является разрушительным, так как происходит распыления образца в процессе воздействия ионного пучка. Данная методика основана на том, что бомбардирующий поверхность материала первичный ионный пучок производит одноатомные и многоатомные частицы материала образца и пере распыляет первичные ионы, наряду с электронами и фотонами. Вторичные частицы несут отрицательные, положительные и нейтральные заряды, которые имеют кинетическую энергию в диапазоне от нуля до нескольких сотен электрон-вольт.



Рис. 2.4.1. Схема времяпролетной масс-спектроскопии вторичных ионов [33]

В данной работе использовалось оборудование ION-TOF IV с двухлучевой конфигурацией. Распыление пленки диэлектрика осуществлялось с помощью луча ионов  $Cs^+$  при энергии E = 1 кэВ, скорость распыления около 0.3 нм/сек, под углом 45°, размер растра составлял 500 × 500 мкм<sup>2</sup>. В качестве луча анализатора, который детектировал отрицательно заряженные вторичные ионы, использовался луч  $Bi^{3+}$  с размером растра 100 × 100 мкм<sup>2</sup>.

## 2.5. Эллипсометрическая порозиметрия

С помощью эллипсометрического порозиметра SENTECH 801 EP-10 измерялись пористость и размер пор. В эллипсометрической порозиметрии оценка пористости является неразрушающим методом измерения и основана на анализе оптических параметров диэлектрика [34, 35]. Измерение эффективного размера пор и пористости

основано на проникновении и конденсации органических паров в порах. Для вычисления пористости  $V = V_{pores}/V_{film}$  используется уравнение Лоренца-Лоренца:

$$V = \left[\frac{n_{eff}^2 - 1}{n_{eff}^2 + 2} - \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2}\right] / \left[\frac{n_{ads}^2 - 1}{n_{ads}^2 + 2}\right],$$
(2.4.1)

где  $n_p$  – измеренный показатель преломления пористой пленки,  $n_{ads}$  – показатель преломления адсорбата,  $n_{eff}$  – эффективный показатель преломления диэлектрика с заполненными порами. Расчет распределения пор по размерам (PRD) основан на анализе петли гистерезиса, которая возникает из-за разницы в радиусе кривизны конденсированных жидких менисков при адсорбции и десорбции. Адсорбирующий пар конденсируется в порах при давлении *P* ниже равновесного давления плоской поверхности жидкости  $P_0$ . Зависимость относительного давления (*P*/*P*<sub>0</sub>) от кривизны мениска описывается уравнением Кельвина:

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = -\frac{RT}{\gamma V_L \cos \theta} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right), \qquad (2.4.2)$$

где  $\gamma$  и  $V_L$  – поверхностное натяжение и молярный объем адсорбировавшейся жидкости.

#### 2.6. Краевой угол смачивания

Краевой угол смачивания (Water Contact Angle – WCA) определяет межмолекулярное (атомное, ионное) взаимодействие частиц поверхности твёрдых тел с жидкостями. Измерение краевого угла смачивания производилось методом лежащей капли: жидкость с известным поверхностным натяжением помещается на твердую поверхность с помощью шприца. Диаметр капли должен быть от 2 до 5 мм; это гарантирует, что краевой угол не будет зависеть от диаметра. В случае очень малых капель велико влияние поверхностного натяжения самой жидкости (будут формироваться сферические капли), а в случае больших капель начинают доминировать силы гравитации [36]. Измеряется угол между твердой поверхностью и жидкостью в точке контакта трех фаз (Рис. 2.6.1).



Рис. 2.6.1. Краевой угол смачивания и силы поверхностного натяжения на границах фаз. Здесь σ<sub>S</sub> – удельная свободная поверхностная энергия твердого тела, σ<sub>L</sub> – поверхностное натяжение жидкости, σ<sub>SL</sub> – межфазное натяжение "твердая поверхность – жидкость" [36]

## 2.7. Измерение диэлектрической проницаемости

В работе использовались лва метода измерения диэлектрической проницаемости: 1) с помощью ртутного зонда (Рис. 2.7.1 а) и 2) через платиновые контакты (Рис. 2.7.1 б). Техника измерения очень проста: заднюю часть измеряемого образца очищают от естественного оксида и наносят омический контакт с использованием Ga – In пасты. Верхним контактом, в первом случае, является капелька ртути фиксированной площади. Во втором случае, платиновые контакты напылялись на поверхность диэлектрика через маску с помощью электронно лучевого распыления. Таким образом, полученная структура представляет собой плоскопараллельный конденсатор, и в дальнейшем проводилось снятие C(V) и C(f)характеристик [37]. Измерения проводились с помощью измерителя импеданса НР4284А в диапазоне частот 10 кГц - 1 МГц.



Рис. 2.7.1. Схематический вид структуры для измерения диэлектрической проницаемости пленки

## 2.8. Механические характеристики

Механические свойства пленки, такие, как Модуль Юнга и твердость, измерялись с использованием наноиндентора XP<sup>®</sup>(MTS System) с динамическим контактным модулем и опцией непрерывного измерения жесткости при постоянном состоянии скорости деформации. В качестве индентора использовался стандартный индентор в виде трехгранной пирамиды (тип Берковича). По мере того как наконечник индентора вдавливался в образец, одновременно отслеживались, как глубина проникновения, так и приложенная нагрузка [38].

#### 2.9. Установки плазмохимического травления

При проведении экспериментальных исследований по плазмохимическому травлению пористых *low-k* диэлектриков использовались три установки травления: 1) ICP peaktop PlasmaLab 100 Dual производства Oxford Instruments; 2) TCP peaktop 2300 Versys Kiyo<sup>®</sup> от фирмы Lam Research и 3) CCP peaktop Tactras Vigus<sup>®</sup> от фирмы Tokyo Electron.

#### 2.9.1. OIPT PlasmaLab 100 Dual

Установка PlasmaLab 100 оснащена технологической камерой с индуктивносвязанной плазмой (Inductively Coupled Plasma – ICP). В данной камере проводился процесс криогенно травления. Схематическое представление крио камеры показано на Рис. 2.7.1.



Рис. 2.9.1. Схематический вид крио-камеры установки PlasmaLab 100

Установка для травления состоит из двух камер, одна из которых имеет охлаждаемый столик. Две камеры объединены шлюзом, позволяющим передавать разрыва вакуума пластину ИЗ камеру без снабжен камеры В (шлюз турбомолекулярным насосом). Напряжение смещения подается на пластину от генератора 13.56 МГц, с мощностью до 1500 Вт. При этом задается мощность смещения, а напряжение автосмещения (Bias) измеряется автоматически и заносится в протокол процесса, сохраняемый в ПО установки. Давление в камере задается потоком газа на входе в камеру и системой автоматической регулировки давления, представляющей собой шиберный клапан откачки и баротрон, снабженные системой обратной связи. Газ подается с верхней части реактора. Плазма зажигается в источнике, который окружен ВЧ индуктором. Затем, газ диффундирует в камеру и попадает на образец с low-k. Подложка охлаждается с помощью жидкого азота, охлаждение может производиться вплоть до (-140 °C).

#### 2.9.2. Lam Research 2300 Versys Kiyo

В технологических модулях серии Кіуо применяется ICP реактор, запатентованный компанией Lam Research под названием TCP (Transformer Coupled Plasma). Реактор имеет симметричную конструкцию, антенна подключена к BЧ генератору (13.56 МГц) с мощностью до 1.5 кВт, на пьедестал подается мощность смещения от второго такого же генератора. Расстояние между кварцевым окном и пьедесталом фиксировано. Внутренние стенки реактора покрыты оксидом иттрия  $Y_2O_3$ . На Рис. 2.9.2 представлена 3D-модель реактора Кіуо.



Рис. 2.9.2. 3D-модель реактора Kiyo фирмы Lam Research. Презентационные материалы оборудования Lam Research, предоставленные для внутреннего пользования. 2012

Для загрузки пластин в реактор в основании пьедестала предусмотрены вертикально выдвигающиеся тонкие металлические стержни (пины). В момент загрузки робот транспортной системы размещает пластину над пьедесталом, пины выдвигаются, приподнимая пластину относительно руки робота, робот отъезжает, пины опускают пластину на пьедестал. Выгрузка осуществляется аналогично в обратной последовательности. Откачка реактора до высокого вакуума осуществляется турбомолекулярным насосом с откачной способностью 2200-2700 л/мин

#### 2.9.3. TEL Tactras Vigus

На Рис. 2.9.3 показан реактор TEL Tactras Vigus. Основная область применения этого технологического модуля – процессы травления диэлектриков, включая высокопористые *low-k* диэлектрики с низким значением диэлектрической проницаемости.



Puc. 2.9.3. Схема реактора Vigus. Перерисовано из диссертации Olawumi T.T. Ultralow k dielectrics and plasma damage control for advanced technology nodes (10 nm and below). – 2015

TEL Tactras Vigus – это реактор с емкостно-связанно плазмой (Capacitively Coupled Plasma – CCP), в котором на верхний электрод подается постоянное отрицательное смещение, нижний электрод подключен к двухчастотному источнику 40 МГц и 13.56 МГц. Постоянное напряжение, которое приложено к верхнему электроду, приводит к генерации высокоэнергичных электронов, которые ускоряются в направлении нижнего электрода, запитанного от ВЧ генератора. Подобная конструкция позволяет уменьшить концентрацию радикалов  $F^*$  в объеме плазмы, а

бомбардировку поверхности обрабатываемого также снизить ионную low-k диэлектрика [39]. Давление в камере может задаваться в диапазоне 10-800 мТорр (1.3 – 106.6 Па), а температура верхнего и нижнего электрода может быть задана до 150 °С. Нижний электрод охлаждается чиллером (обычно 20 °С), и эта температура задней поверхности пластины (обладает переносится К гелием хорошей теплопроводностью). Гелий заполняется промежуток между подложкодержателем и пластиной, и он статичен при вариации давления в камере и не течет по задней поверхности пластины.

#### 2.10. Выводы к Главе 2

Рассмотрев список используемого оборудования в данной работе, можно сделать следующие выводы:

- Для быстрого и качественного анализа изменения химической конфигурации *low-k* диэлектриков, необходимо использовать Фурье ИК-спектроскопию;
- С помощью эллипсометрии можно оценить скорость травления пленки диэлектрика, а также изменение показателя преломления, в зависимости от состава пленки и от процесса травления;
- Эллипсометрическая порозиметрия является универсальным методом измерения открытой пористости диэлектрика, также по результатам измерения можно получить распределение пор по размерам;
- Измерение краевого угла смачивание дает качественный и быстрый результат по изменению гидрофильности поверхности материала – после формирования пленки, после воздействия плазмы, после осаждения полимерных слоев;
- Механические характеристики имеют очень высокую значимость для *low-k* диэлектриков. Поэтому, вдобавок к качественному анализу изменения механической прочности диэлектрика по ИК спектрам, необходимо использовать прямое измерение, для получения абсолютного значения модуля Юнга и твердости;
- Были использованы три типа установкой для травления. Установки от Lam и TEL являются промышленными, которые используются в технологии, поэтому необходимо было проанализировать процессы травления *low-k* диэлектриков в

данных установках, чтобы получить результаты, наиболее близкие к реальной картине. Установка от OIPT является полупромышленной, но основное ее преимущество, которое было использовано в данной работе, это наличие криогенного столика. За счет этого, удалось исследовать процесс криогенного травления *low-k* диэлектриков с предварительной конденсацией газов в порах материала при низких температурах;

- Основной характеристикой, которой оперируют технологи, является диэлектрическая проницаемость. Поэтому, в данной работе оценивалось изменение диэлектрической константы, в зависимости от состава пленки и процесса травления;
- С помощью XPS можно получить точный химически состав в приповерхностном слое диэлектрика (до глубины 10 нм);
- С помощью ToF-SIMS можно получить профиль распределения интересующих нас частиц по толщине пленки диэлектрика.

# Глава 3. Повреждение *low-k* диэлектриков с разным содержанием метильных групп в процессе плазмохимического травления

В данной главе будет рассказано об основных факторах, влияющих на пористых *low-k* диэлектриков в процессах повреждение плазмохимического травления, а также о механизмах повреждения. Будет показано, влияние концентрации метильных групп в составе диэлектрика на его основные характеристики и стойкость к плазме.

## 3.1. Плазменное травление low-k диэлектриков

Повреждение *low-k* диэлектриков в процессах плазмохимического травления представляет собой сложный процесс с участием как физических, так и химических воздействий. К примеру, в процессе травления активные радикалы (пр.:  $F^*$ ,  $O^*$ ) [40-42], фотоны вакуумного ультрафиолета (ВУФ  $\lambda = 10 \div 200 \text{ HM}$ ) [43-45]. высокоэнергичные ионы (пр.  $Ar^*$ ), которые генерируются в плазме, проникают вглубь пористого диэлектрика. В результате материал, который изначально являлся гидрофобным (угол смачивания водой WCA > 95°), становится гидрофильным (WCA < 20°), что ведет к неминуемой адсорбции влаги при выносе диэлектрика на атмосферу, а так как статическая диэлектрическая проницаемость воды k = 80, то диэлектрическая проницаемость low-k материала интегральная значительно возрастает [2]. Увеличение диэлектрической проницаемости напрямую коррелирует с изменением конфигурации связей внутри диэлектрика, формированием обедненного углеродом слоя, усадкой пленки и уплотнением поверхности. Подобные low-k материалы травят в смесях на основе фторуглеродов. Из литературы известно, что, как сам диоксид кремния, так и материалы на его основе, травятся атомами фтора, а за счет дополнительного стимулирования ионами, которые также присутствуют в плазме, удается значительно увеличить скорость травления [46]. Однако в процессе интеграции, необходимо обеспечить высокую селективность процесса по отношению к маске (фоторезист,  $SiO_2$ , SOC), Si, стоп слою (SiCN). Поэтому, в процессе травления диэлектриков используют не только атомы фтора (например, смеси с  $SF_6$ ), а фторуглеродные ( $CF_4$ ,  $C_4F_8$  и др.) или гидрофторуглеродные ( $CH_2F_2$ ,  $CHF_3$  и др.) соединения. В процессе травления в подобных смесях, образуются радикалы вида

 $C_x F_y$  и  $C_x H_y F_z$ , которые участвуют в формировании пленки на поверхности диэлектрика [47-49]. Толщина этой дополнительной пленки завит как от параметров плазмы, так и от характеристик самого материала – его химический состав, пористость, размер пор [50].

В современном производстве полупроводниковых приборов, травление диэлектриков, как было сказано ранее, обычно осуществляется в плазме фторуглеродов с добавлением кислорода и аргона. В некоторых процессах используют также добавки  $N_2$ ,  $H_2$ , CO. Для повышения образования продуктов травления, которые пассивируют боковые стенки протравленной линии, повышая анизотропию травления, используют высокое напряжение смещения и большую мощность, вкладываемую в разряд. В Таблице 3.1.1 приведены данные по газам, применяемых в процессах травления диэлектриков на основе  $SiO_2$  и указано влияние добавок на процесс травления.

Таблица 3.1.1. Влияние газов и добавок на процесс травления диэлектриков на основе оксида кремния

Газы	Добавки	Эффект добавки
CF4, C4F8, C4F6	-	Отношение F/C является ключевым параметром для контроля степени полимеризации в процессе травления; также это отношение является важным для повышения селективности и контроля профиля травления.
CF4, C4F8, C4F6	O <sub>2</sub>	Кислород насыщает радикалы CF <sub>x</sub> (путем перевода в оксифториды CF <sub>x</sub> O <sub>y</sub> ), предотвращая их рекомбинацию с атомами фтора и тем самым увеличивая концентрацию химически активных частиц в плазме. Этот же механизм приводит и к подавлению полимеризации ненасыщенных продуктов распада исходных молекул на стенках реактора и поверхности обрабатываемого материала
CF4, C4F8, C4F6	He, Ar, Xe	Добавка инертных газов позволяет влиять на внутренние параметры разряда (плотность плазмы, электронную температуру, отношение потоков радикалов/ионов)
$CF_4, C_4F_8, C_4F_6$	H <sub>2</sub> , CHF <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , CHF <sub>3</sub> ,	Добавление водорода или гидрофторуглеродов позволяет захватывать атомы фтора и повышать степень полимеризации (-H + F → HF)

Атомы фтора травят *low-k* диэлектрик медленно при комнатной температуре. Низкая скорость химической реакции может быть увеличена за счет стимулирования

ионной бомбардировкой, поэтому любой процесс травления диэлектрика на основе  $SiO_2$  является зависимым от энергии ионов. Высокоэнергетические ионы разрушают связи в матрице диэлектрика, в результате чего, образуются реакционные центры для атомов *F* и летучие продукты, например:

$$SiO_2(me) + C_xF_y + I^+(E_i) \to SiF_4(2a3) + CO(2a3).$$
(3.1.1)

Высокая селективность травления достигается в результате использования ненасыщенных фторуглеродных газов, либо путем добавления в смесь водорода, который захватывает атомы фтора и уменьшает отношение F/C. При этом, углеродный слой на поверхности материала не растет, за счет реакции с атомами кислорода и образованием летучих продуктов. Добавление кислорода в газовую смесь также приводит к росту скорости травления диэлектрика по отношению к фоторезисту, таким образом, уменьшается селективность травления диэлектрика по отношению к фоторезисту. Если условия плазмы таковы, что степень полимеризации высока (низкое отношение F/C), то добавление кислорода в газовую смесь увеличит скорость травления *low-k* диэлектрика без существенного увеличения скорости травления фоторезиста.

Химия для травления *low-k* диэлектриков содержит два активных компонента. Первый компонент – атомы фтора, создают легколетучие соединения с *Si* и *C*, а при помощи ионной бомбардировки можно контролировать эффективность удаления. Второй компонент нацелен на защиту боковой стенки для того, чтобы обеспечить необходимую анизотропию травления и профиль. Этот последний компонент, как правило, на основе углеродсодержащих соединений. Подробные оценки различных химических составов позволили сделать вывод, что химия, не содержащая азот, меньше повреждает *low-k* материалы [51]. Следует подчеркнуть, что процесс травления *low-k* также чувствителен к граничным условиям (взаимодействие плазмы со стенками реактора). Как следствие, трудно определить частицы, которые несут наибольшую ответственность за повреждения в процессе плазменного травления. Поэтому, для того чтобы обеспечить высокую скорость травления диэлектрика, на ряду с достаточной пассивацией боковых стенок, чтобы предотвратить повреждение пористых *low-k* диэлектриков, обычно в производстве стартуют со смеси газов  $CH_2F_2/Ar/C_4F_8/CF_4$ , и процесс травления дорабатывается до получения оптимальных результатов, в зависимости от решаемых задач. Пример структуры при формировании металлизации с указанием примерной толщины слоев и CD размеров, показан на Рис. 3.1.1.



Рис. 3.1.1. Структура для формирования металлизации

## 3.2. Свойства исследуемых пористых low-k диэлектриков

Для проведения экспериментов по исследованию деградации пористых диэлектриков отдельно от воздействия радикалов плазмы, ВУФ фотонов и их совместного влияния, была сформирована серия образцов с разной концентрацией метильных групп. В эксперименте использовались пористые OSG пленки, сформированные методом Spin-on с различным содержанием метильных групп. Пленкообразующие получали путем растворы 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) в следующем соотношении  $[Si(C_2H_5O)_4 + CH_3Si(C_2H_5O)_3] / H_2O / HCl = 1/4/0.002$ . Также присутствовало поверхностно-активное Brij<sup>®</sup>30 в растворе вещество (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(OCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH) для получения пористой структуры методом самосборки [52].

Реагенты нагревали при 60 °С в течение 3 часов, постоянно перемешивая, а затем наносили раствор на кремниевую подложку диаметром 100 мм, методом центрифугирования (Spin-on) при скорости вращения 2500 об./мин доводили до необходимой толщины [52]. Нанесение производилось с использованием центрифуги WS-650-8NPP (Laurell). Этапы формирования *low-k* диэлектрика показаны на Рис. 3.2.1.



Рис. 3.2.1. Процесс нанесения диэлектрика из раствора с последующим формированием пористой структуры за счет удаления растворителя и порогена при мягком и жестком отжиге

Гидроксильные группы конденсируются и образуют кремний-кислородную сеть, тогда как метильные группы (содержащиеся в МТЕОЅ), не подвергающиеся гидролизу, не участвуют в процессе конденсации. Таким образом, в результате образуется кремний-кислородный каркас с метильными группами, замещающими некоторые атомы кислорода. Отношение  $CH_3/Si$  изменялось от 0 до 1 (см. Таблицу 3.2.1)

N₂	Отношение TEOS/MTEOS	Содержание Si, %	Отношение СНз/Si	Содержание Brij®30, %
00y	100/0	3.8	≈0	19.3
02y	80/20	3.8	0.2	19.3
04y	60/40	3.8	0.4	19.3
0бу	40/60	3.8	0.6	19.3
08y	20/80	3.8	0.8	19.3
10y	0/100	3.8	≈1	19.3

Таблица 3.2.1. Состав исследуемых образцов

После нанесения пленки прогревались при температуре 150 С в течение 30 минут (мягкий прогрев, soft bake) для удаления растворителя, и при температуре 400 С в течение 210 минут (жесткий прогрев, hard bake) для удаления порогена и адсорбировавшейся влаги. Эти процессы привели к значительному снижению

показателя преломления для всех образцов, что можно увидеть на Рис. 3.2.2. Например, для образца 04у за 30 минут мягкого прогрева показатель преломления (RI – Refractive Index) уменьшается от 1.447 до 1.369, а затем уменьшается до 1.238 за 30 минут жесткого прогрева. В процессе мягкого прогрева RI пленок уменьшается за счет испарения растворителя, за следующие 30 минут показатель преломления принимает наименьшее значение из-за испарения порогена и формирования матрицы. При продолжении отжига показатель преломления пленок немного увеличивается, что может быть связано с дальнейшим уплотнением матрицы *low-k* диэлектрика [52].



Рис. 3.2.2. Зависимость показателя преломления от времени прогрева образцов [52]

Анализ химического состава пленок после нанесения и отжига производился с помощью FTIR (Fourier Transform InfraRed) спектрометра Nicolet 6700. Из полученных спектров (Puc. 3.2.3) видно, как с увеличением доли метильных групп в диэлектрике увеличивается пик  $Si - CH_3$  (~1275 см<sup>-1</sup>) и уменьшается объем адсорбирующейся влаги (3600-3800 см<sup>-1</sup>). Данный результат свидетельствует о повышении гидрофобных свойств с ростом количества метильных групп в материале, а также о снижении диэлектрической проницаемости, так как увеличивается число менее полярных связей  $Si - CH_3$  по сравнению с более полярными Si - O.



Wavenumber (cm<sup>-1</sup>)

Рис. 3.2.3. ИК спектры образцов с разным содержанием метильных групп до травления в плазме

С помощью анализа полученных ИК спектров определили отношение  $[CH_3]/[Si - 0 - Si]$  в пленках. [Si - 0 - Si] пик состоит из суммы трех пиков: cage (1140-1150 см<sup>-1</sup>), network (1050-1060 см<sup>-1</sup>) и networked suboxide (1020-1030 см<sup>-1</sup>) (Рис. 3.2.4). По отношению пиков network/cage можно судить о механических свойствах (твердость, модуль Юнга) полученных пленок. С ростом пика cage (левый крайний) и снижением пика network (средний пик) механическая прочность материала падает. Это объясняется тем, что с ростом числа метильных групп уменьшается число непрерывных -Si - 0 - Si - связей (network) за счет встраивания  $CH_3$  групп, что приводит к прерыванию Si - 0 связей и образованию нанопор и, тем самым, увеличению Si - 0 - Si саgе связей. В интегральных схемах механические свойства являются важным параметром, так как с уменьшением технологических норм увеличивается число слоев металла для разводки, и ИС представляет собой «слоеный пирог», где основным материалом прослойки являются *low-k* диэлектрики, поэтому предъявляются строгие требования по механической прочности межслойных изолирующих материалов.

Как можно видеть из Рис. 3.2.4 интенсивность пика cage увеличивается с увеличением концентрации метильных групп в диэлектрике, a network падает, таким образом, можно сделать вывод, что механическая прочность образцов уменьшается с увеличением относительного содержания метила.



Рис. 3.2.4. Деконволюция Si-O-Si пиков на ИК-спектрах исследуемых образцов

Для проверки результатов деконволюции [Si - O - Si] пика и сделанных на ее основе выводов о механических свойствах исследуемых пленок, твердость и модуль Юнга были измерены с помощью наноиндентора XP<sup>®</sup> (MTS System) с динамическим контактным модулем и опцией непрерывного измерения жесткости при постоянном состоянии скорости деформации. В качестве индентора использовался стандартный индентор в виде трехгранной пирамиды (тип Беркович). Результаты полученных значений модуля Юнга и отношения интенсивностей пиков  $I_{network}/I_{cage}$  приведены в Таблице 3.2.2.

Образец	Жесткость, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	$I_{network}/I_{cage}$
00y	0.60	8.9	2.25
02y	0.52	6.9	1.64
04y	0.38	6.2	1.38
06y	0.28	5.6	1.04
08y	0.27	3.6	0.61
10y	0.23	2.9	0.54

Таблица 3.2.2. Механические характеристики исследуемых low-k пленок

Из таблицы видно, что с ростом содержания метильных групп твердость и модуль Юнга уменьшаются, что соответствует уменьшению способности материала сопротивляться изменению формы при сохранении объема и растяжению/сжатию при упругой деформации. Полученные результаты непосредственного измерения модуля Юнга и жесткости исследуемых материалов полностью коррелируют со сделанными на основе ИК спектров выводами о механических свойствах *low-k* диэлектриков с разным содержанием метильных групп. Также, более подробную информацию о росте/снижении относительной интенсивности пиков можно увидеть в Таблице 3.2.3, где указаны положения пиков, их площади и параметры деконволюции.

Параметр				Об	разец		
		00y	02y	04y	06y	08y	10y
	Inetwork/Icage	2.25	1.64	1.38	1.04	0.61	0.54
$A_{\it network}/A_{\it cage}$		0.83	0.92	0.82	0.67	0.24	0.21
	Положение, см <sup>-1</sup>	1139	1139	1138	1135	1135	1131
ge	Интенсивность	0.36	0.42	0.44	0.48	0.51	0.48
Ca	FWHM, cm <sup>-1</sup>	141	101	98	93	110	87
	Площадь, %	52	40	40	43	54	48
	Положение, см-1	1070	1070	1069	1067	1069	1068
/ork	Интенсивность	0.81	0.69	0.61	0.53	0.31	0.26
Netw	FWHM, cm <sup>-1</sup>	31	47	48	44	40	37
	Площадь, %	43	37	33	29	13	10
_	Положение, см <sup>-1</sup>	1039	1038	1037	1038	1037	1032
orked xide	Интенсивность	0.19	0.53	0.62	0.67	0.88	0.97
letwc subo	FWHM, cm <sup>-1</sup>	31	47	48	44	40	37
Ζ	Площадь, %	5	23	27	28	33	42
НЫ	Положение, см <sup>-1</sup>	1225	1217	1212	1203	-	-
ітелі ик	Интенсивность	0.09	0.17	0.15	0.14	-	-
олни й п	FWHM, cm <sup>-1</sup>	54	64	61	66	-	-
Доп	Площадь, аб.ед.	5.42	11.84	10.01	10.06	-	-
	Положение, см-1	-	1279	1277	1276	1274	1273
Si-CH <sub>3</sub>	Интенсивность	-	0.095	0.167	0.244	0.296	0.312
	FWHM, cm <sup>-1</sup>	-	12.1	12.4	12.5	12.6	13.1
	Площадь, аб.ед.	-	1.22	2.19	3.25	3.97	4.35
	$R^2$	0.9992	0.9941	0.9936	0.9963	0.9989	0.9979
	RMS	0.0080	0.0202	0.0206	0.0154	0.0084	0.0104

Таблица 3.2.3. Изменение параметров составляющих Si-O-Si пик

С помощью эллипсометрического порозиметра EP-10 измерялись пористость и размер пор. Результаты измерений представлены в Таблице 3.2.4. Из таблицы видно,

что несмотря на увеличение содержания метильных групп, показатель преломления также увеличивается. Это связано с заметным уменьшением пористости, то есть, со значительным увеличением плотности материала.

N⁰	Показатель преломления (RI)	Пористость, %	Средний радиус пор, нм
00y	1.244	51.8	0.95
02y	1.225	49.7	1.10
04y	1.245	44.2	1.12
06y	1.249	42.3	1.61
08y	1.257	39.1	1.82
10y	1.283	33.1	1.94

Таблица 3.2.4. Пористость и средний радиус пор исследуемых образцов

Образец 10у демонстрирует относительно низкую пористость в сравнении с другими образцами. Причина тому – высокое содержание метильных групп, процесс самосборки предполагает образование связей между мицеллами поверхностноактивных веществ Brij и силикатными молекулами с образованием силикатной оболочки, которая подвергается дальнейшему превращению в стержнеобразную структуру. В этом случае, количество гидроксильных связей ограничено, и гидрофобные метильные группы могут препятствовать присоединению силикатных молекул, что приводит к изменению значения пористости.

С помощью измерения краевого угла смачивания (Water Contact Angle – WCA), можно определить межмолекулярное (атомное, ионное) взаимодействие частиц поверхности твёрдых тел с жидкостью, то есть, оценить степень гидрофобности поверхности пленок. Измерение краевого угла смачивания показывает, что гидрофобные свойства исследуемых пленок значительно отличаются друг от друга (см. Рис. 3.2.5).



Рис. 3.2.5. График зависимости краевого угла смачивания от времени хранения для образцов 04у, 06у, 08у [52]

Как и ожидалось, поверхностная гидрофобность пленок возрастает с увеличением концентрации метильных групп. При хранении образцов наблюдается деградация значения WCA, что связано с адсорбцией влаги из атмосферы. Из графика следует, что деградация образца 08у была медленной, в сравнении с образцом 06у и, особенно, с образцом 04у. То есть, можно сделать вывод, что с увеличением концентрации метильных групп степень гидрофобности пленок возрастает, а также они менее подвержены «старению» при хранении. Стоит отметить, что наибольшее содержание углерода наблюдается как раз на поверхности диэлектрика и его концентрация растет с ростом концентрации метильных групп, что видно на XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) спектрах полученных для всех образцов (Рис. 3.2.6). Распределение углерода по глубине – равномерное, для всех исследуемых образцов. Наличие небольшого углеродного пика для образца 00у (чистый TEOS) можно объяснить присутствием остатков порогена после отжига, а также загрязнением во время хранения.



Рис. 3.2.6. XPS спектры распределения С, Si, O по глубине диэлектрика

## 3.3. Деградация low-k от воздействия плазмы

Как было сказано ранее, в процессе интеграции пористый *low-k* диэлектрик подвергается различного рода воздействиям, в том числе воздействию плазмы в процессе травления. В физике и химии под плазмой понимается частично или полностью ионизированный газ, находящийся в состоянии квазинейтральности, то есть имеющий нулевой суммарный электрический заряд. В состав плазмы входят свободные носители положительного и отрицательного зарядов (электроны и ионы), а также нейтральные частицы (атомы, молекулы и радикалы), которые могут находиться как в основном, так и в различных возбужденных (вращательных,

колебательных, электронных) состояниях. Концентрация заряженных частиц в плазме может достигать 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> и по своей электропроводности она приближается к проводникам [53, 54].

В качестве основных параметров плазмы выделяют концентрацию заряженных частиц (иначе – «плотность» плазмы) и их температуры (средние энергии). В зависимости от соотношения температур электронов и тяжелых частиц различают изотермическую и неизотермическую плазму. В изотермической плазме энергии всех составляющих плазму частиц равны ( $T_e \approx T_i \approx T_g$ ), а все процессы обмена энергией между частицами в результате парных столкновений являются равновесными. Неизотермическая плазма характеризуется условием  $T_e \gg T_i \approx T_g$ . Принципиальной особенностью такой системы является её неравновесность, причина которой заключается в том, что энергию от внешнего электрического поля в основном приобретают электроны, как наиболее легкие заряженные частицы, а передача энергии «тяжелым» частицам затруднена из-за большого различия в массах.

Низкотемпературная неравновесная газоразрядная плазма представляет собой слабоионизованный газ при давлениях  $10^{-1}$ - $10^3$  Па (1- $10^3$  мТорр) со степенью ионизации  $10^{-6}$ - $10^{-3}$ . Средняя энергия электронов составляет 1-10 эВ (концентрация электронов  $10^9$ - $10^{12}$  см<sup>-3</sup>), а средняя энергия тяжелых частиц (атомов, молекул и ионов) ниже в среднем на два порядка величины. Состояние  $T_e \gg T_i \approx T_g$  поддерживается при относительно небольшом выделении джоулева тепла за счет высокой теплоемкости газа тяжелых частиц и быстрого уноса тепла из зоны разряда [54, 55]. Такой тип плазмы находит широкое практическое применение в технологиях микроэлектроники.

При травлении *low-k* диэлектрика в плазме существует несколько основных факторов, приводящих к повреждению материала: воздействие ВУФ излучения, ионов и активных радикалов [56]. ВУФ фотоны, как и радикалы, благодаря своему изотропному распределению в камере будут одинаково воздействовать как на стенки так и на дно будущих структур. Ионы будут вносить свой вклад при повреждении дна траншеи, как показано на Рис. 3.3.1. Обычно в процессе интеграции на столик, на котором располагается пластина, подается отрицательное смещения для того, чтобы повысить степень анизотропии и обеспечить вертикальность будущих траншей. Однако в таком случает, ионы будут вносить большой вклад в итоговый результат.

Так как наши эксперименты проводились на сплошных пленках (не было заранее приготовленной структуры), то в экспериментах на столике с пластиной поддерживалось смещение 0 В. Данный выбор обоснован тем, чтобы взаимодействие плазмы с *low-k* материалами, с разным содержанием метильных групп, было больше химическим (реакции), нежели физическим (распыление ионами).



Рис. 3.3.1. Схематическое представления воздействия радикалов, ВУФ фотонов и ионов на структуру диэлектрика в процессе травления

Для раздельного изучения влияния ВУФ фотонов и радикалов на диэлектрики с различным содержанием метила, было проведено травление образцов в плазме разных газов: Ar – иллюстрирует влияние вакуумного ультрафиолета (105 нм, 107 нм, 120 нм),  $SF_6$  – иллюстрирует влияние радикалов. Также было проведено травление образцов в смеси этих газов, чтобы изучить совместное влияние обоих рассмотренных факторов.

Травление производилось в ICP реакторе установки PlamaLab 100 Dual от Oxford Instruments. В Таблице 3.3.1 представлены условия плазмы, применяемые в эксперименте.

Газ	Давление, мТорр	Поток, sscm	Температура, °С	Мощность, Вт	Смещение, В
Ar	5	30	20	1500	0
$SF_6$	5	30	20	1500	0
Ar/SF <sub>6</sub>	5	15/15	20	1500	0

Таблица 3.3.1. Параметры плазмы, используемые в эксперименте

Для того, чтобы определить концентрацию атомов фтора, электронов и электронную температуру для какждого типа плазмы, использовался зонд Ленгмюра,

который представляет из себя вольфрамовую проволоку диаметра 10 мм и длины 0.15 мм. Диагностика включает в себя измерение зондового тока в зависимости от приложенного напряжения. По полученным вольт-амперным характеристикам (ВАХ) определить параметры невозмущенной плазмы, что является зонда можно возможным благодаря фундаментальному свойству плазмы экранировать внешнее электрическое поле на расстоянии равному радиусу Дебая. Радиус Дебая много меньше размера плазмы, поэтому, область возмущения сконцентрирована около поверхности зонда. Измеренные токи и потенциалы в этой системе позволяют определять физические свойства плазмы. В Таблице 3.3.2 представлены результаты измерения. По результатам измерений видно, что добавление Ar к SF<sub>6</sub> увеличивает концентрацию атомов фтора, что может быть объяснено увеличением степени диссоциации молекулы  $SF_6$  при дополнительном столкновении с атомами и ионами Ar. При этом, соответственно, падает электронная темпераутра. Концентрация электронов планомерно возрастает с ростом содержания Ar в плазме.

	Ar	$SF_6$	Ar/SF <sub>6</sub>
N <sub>F</sub> , см <sup>-3</sup>	-	$1.2^{*}10^{9}$	3.8*10 <sup>9</sup>
T <sub>e</sub> , эB	3.17	3.78	3.67
Nе, см <sup>-3</sup>	$4.3*10^9$	$1.79^{*}10^{9}$	$2.19*10^9$

Таблица 3.3.2. Основные параметры плазмы в различных средах

Одним из основных параметров low-k диэлектрика является его показатель преломления. Для анализа пленок был построен график изменения показателя преломления для разных образцов полученный до и после травления в плазме разных газов (см. Рис. 3.3.2). На графике пунктирными линиями указаны изменения показателя преломления для разных образцов при травлении в одном газе до прогрева, а сплошными – после прогрева при температуре 300 С в течение 30 минут. Дополнительный отжиг позволяет удалить с поверхности диэлектрика адсорбировавшуюся влагу, тем самым уменьшить диэлектрическую постоянную k, а значит и показатель преломления. Наиболее значительные изменения происходят при травлении в плазме газа  $SF_6$  и в смеси газов (Mix). Так, например, для образца 08у при травлении в смеси газов до прогрева RI = 1.343, а после прогрева -RI = 1.258.



Рис. 3.3.2. Зависимость показателя преломления от концентрации метильных групп, измеренный до и после травления, а также после дополнительного термического отжига при 300 °C в течение 30 минут

Для того, чтобы оценить скорость травления, был учтен фактор возможного уплотнения пленки в процессе травления за счет незначительной бомбардировки ионами (Рис. 3.3.3 а). Поэтому, вместо стандартного расчета, где разность толщин до и после травления делится на время процесса, была использована формула (3.3.1), в которой вклад уплотненной части диэлектрика в итоговое значение нивелируется за счет учета изменения показателя преломления (Рис. 3.3.3 б):

$$ER = \frac{(d_{pr} \cdot n_{pr} - d_{etch} \cdot n_{etch})}{time},$$
(3.3.1)

где  $d_{pr,etch}$  – толщина диэлектрика до (pristine) и после травления (etched),  $n_{pr,etch}$  – показатель преломления диэлектрика до и после травления.



Рис. 3.3.3. (а) Итоговая толщина удаленного слоя без поправки на уплотнение пленки; (б) с учетом уплотнения пленки

Из Рис. 3.3.4 видно, что в плазме аргона скорость травления почти не меняется, это связано со значительным влиянием ионов, которые распыляют пленку, тем самым уплотняя материал (ВУФ возникает на частотах в спектре поглощения связи  $Si - CH_3$ , но преобладающим воздействием не является). В плазме газа  $SF_6$  и смеси газов скорость травления растет с ростом содержания метильных групп, что обусловлено воздействием активных радикалов.



Рис. 3.3.4. Зависимость скорости травления диэлектрика в плазме от концентрации метильных групп

Зависимость скорости травления *low-k* диэлектрика в плазмах  $SF_6$  и  $Ar/SF_6$  имеет нелинейный характер. Скорость травления стабильна для образцов 00у-04у (концентрация MTEOS 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. Такое поведение можно объяснить изменением среднего радиуса пор в материале (см. Таблицу 3.2.4). Разница радиуса пор между образцами 00у и 04у составляет лишь  $\Delta r_{04y-00y} = 0.07$  нм, в то

время как разница между образцами 04у и 06у уже  $\Delta r_{06y-04y} = 0.51$  нм. Таким образом, было получено, что скорость травления диэлектрика увеличивается с увеличением среднего радиуса пор материала.

Были получены ИК-Фурье спектры образцов, которые представлены на серии рисуноков 3.3.5. Черной линией показан ИК спектр образца до травления, зеленой, синей и красной – после травления в плазме газов Ar,  $SF_6$  и их смеси, соответственно. Пунктирной линией обозначен ИК спектр пленки без сушки при 300 °C в течение 30 минут, сплошной линией – после сушки. Анализируя спектры можно сказать, что с увеличением  $Si - CH_3$  групп сокращается количество адсорбированной влаги из атмосферы, что также является положительным эффектом. Дополнительный прогрев после травления не приводит к существенному уходу адсорбировавшейся влаги в порах в случае плазмы  $SF_6$  или смеси  $Ar/SF_6$ . Однако в случае Ar десорбция влаги гораздо существеннее, особенно для образцов с низким содержанием метильных групп (00у-04у).



3800 3500 3200 2900 1800 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700

Wavenumber (cm<sup>-1</sup>)



3800 3500 3200 2900 1800 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 Wavenumber (cm<sup>-1</sup>)



3800 3500 3200 2900 1800 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700

Wavenumber (cm<sup>-1</sup>)



3800 3500 3200 2900 1800 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 Wavenumber (cm<sup>-1</sup>)



Рис. 3.3.5. ИК-Фурье спектры исследуемых пленок после травления в плазме различных газов

Глубина поврежденного слоя диэлектрика можно проанализировать с помощью модели по расчету эквивалентного поврежденного слоя (EDL – Equivalent Damaged Layer), которая основана на относительном изменении интенсивности пика, соответствующего колебаниям связи  $Si - CH_3$  по отношению к Si - 0 - Si:

$$EDL = d_{1} \cdot \left( 1 - \frac{\left[Si - CH_{3}\right]_{etched}}{\left[Si - CH_{3}\right]_{pr}} / \left[Si - O - Si\right]_{etched}} \right),$$
(3.3.2)

где  $d_1$  – толщина *low-k* диэлектрика после травления,  $[Si - CH_3]_{etched}$  и  $[Si - CH_3]_{pr}$ – интенсивность  $[Si - CH_3]$  (~1275 см<sup>-1</sup>) пика, а  $[Si - O - Si]_{etched}$  и  $[Si - O - Si]_{pr}$ интенсивность основного [Si - O - Si] (~1150 см<sup>-1</sup>) пика после и до травления, соответственно. Таким образом, в рамках данной модели подразумевается, что структура поврежденного диэлектрика подобна  $SiO_2$ , то есть не содержит метильных групп (Рис. 3.3.6).



Рис. 3.3.6. Иллюстрация модели используемой для расчета толщины поврежденного слоя

На Рис. 3.3.7 показано, как уменьшается процентное отношение поврежденного к толщине протравленного диэлектрика при увеличении концентрации слоя метильных групп в диэлектрике. По результатам расчета видно, что при увеличении концентрации метила в диэлектрике можно добиться большей устойчивости к повреждениям при травлении. В подтверждение графиков ИК спектров и сделанных на их основе выводах, расчеты EDL показали, что происходит существенное снижение повреждения материала в плазме Ar с ростом концентрации метильных групп. При переходе от образца 02у с минимальным содержанием метильных групп, к образцу 10у, концентрация метильных групп в котором максимальна, наблюдается убыль EDL в процентном соотношении с 42 % до 12 %, а для радикалов F спад с 40 % до 17 %. Данный результат можно объяснить тем, что Si – CH<sub>3</sub> связи очень хорошо поглощают ВУФ излучение и, соответственно, с ростом углерода в пленке, материал может поглотить все больше фотонов, а так как для всех образцов использовались одинаковые условия травления, то снижение EDL вполне объяснимо. При этом стоит отметить, что присутствует эффект синергизма ВУФ и радикалов – когда совместный эффект сильнее, чем сумма двух эффектов по отдельности [43, 58]. Однако с ростом концентрации метильных групп вклад от радикалов  $F^*$  становится превалирующим над вкладом от ВУФ. Снижение деградации от воздействия радикалов фтора может быть объяснена возможным увеличением количества «закрытых» пор с ростом Si – *CH*<sub>3</sub>, куда радикалы уже не могут проникнуть, соответственно, это приводит к убыли значения EDL.



*Рис. 3.3.7. Толщина поврежденного при травлении слоя диэлектрика для исследуемых* образцов при травлении в плазме различных газов

## 3.4. Выводы к Главе 3

В итоговой Таблице 3.4.1 приведены основные измеренные характеристики.

N⁰	$\left[\frac{Si-CH_3}{Si-O-Si}\right]$	RI до травления	Пористость, %	<i>г</i> <sub>пор</sub> ,нм	Е, ГПа	EDL (Ar/SF6), %
00y	0	1.244	51.8	0.95	8.9	-
02y	0.006	1.225	49.7	1.10	6.9	48.4
04y	0.016	1.245	44.2	1.12	6.2	35.3
06y	0.039	1.249	42.3	1.61	5.6	33.8
08y	0.045	1.257	39.1	1.82	3.6	23.8
10y	0.059	1.283	33.1	1.94	2.9	18.4

Таблица 3.4.1. Итоговая таблица свойств исследуемых диэлектриков

- С увеличением концентрации метильных групп уменьшается пористость материала, увеличивается средний радиус пор;
- При этом, ухудшаются механические свойства, что объясняется с образованием  $[Si O Si]_{cage}$  структур вместо  $[Si O Si]_{network}$  связей;
- Гидрофобные свойства возрастают линейно с ростом содержания метильных групп в диэлектрике;
- Скорость травления диэлектрика в плазме газа *SF*<sub>6</sub> или *Ar/SF*<sub>6</sub> увеличивается с ростом среднего радиуса пор материала;
- Повреждение *low-k* диэлектрика за счет радикалов  $F^*$  уменьшается на 60 % при сравнении образцов с содержанием TEOS/MTEOS (02y) = 80/20 и 0/100 (10y);
- Повреждение диэлектрика, связанного с воздействием ВУФ-фотонов, уменьшается более чем на 70 % для тех же образцов;
- Показано наличие синергетического эффекта между радикалами фтора и ВУФ фотонами.

# Глава 4. Повреждение *low-k* диэлектриков в процессе формирования металлических барьерных слоев и металлизации

В Главе 3 были рассмотрены процессы деградации пористых *low-k* диэлектриков в процессах плазмохимического травления при формировании линий под металлизацию. Однако сложности с интеграцией подобного класса материалов в технологию производству ИС при травлении не являются единственными. На следующих этапах BEOL присутствуют технологические операции, связанные с осаждением барьерного слоя с последующим заполнением линий металлом. Так как структура диэлектрика является пористой, со средним размером пор от 1 до 5 нм, атомы металла легко диффундируют в структуру low-k с образованием дефектов. Кроме того, в процессе нанесения барьерного слоя использует магнетронное распыление мишени в плазме аргона, что вносит дополнительное воздействие на пористый low-k диэлектрик ВУФ излучения [144]. В результате, существенно деградируют диэлектрические свойства изолятора, возрастают токи утечки, возрастает вероятность пробоя и, следовательно, значительно снижается выход годных и время работы ИС. В данной главе рассматривается подход закрытия пор диэлектрика тонким слоем самоорганизующихся SAM молекул (Self-assembled molecules) на основе силанов с различной структурой. Так как данный подход планируется использовать в стандартной схеме Dual Damascene (DD), то молекулы SAM также будут осаждаться и на поверхность металла – Си. Поэтому, в данной работе также изучен процесс удаления SAM прекурсоров с поверхности меди селективно по отношению к пористому *low-k* диэлектрику.

#### 4.1. Введение

Как уже было сказано ранее, масштабирование элементов ИС схемы является основным движущим фактором развития КМОП технологии [2, 59]. Уменьшение размеров ведет к существенному росту плотности функциональных элементов на единицу площади кремниевой подложки, что, в результате, повышает RC задержки, перекрестные шумы, которые негативно влияют на итоговую производительность электронных устройств. Для того чтобы обеспечить увеличение производительности устройств, на этапе BEOL вместо стека алюминий/диоксид кремния начинают

использовать медь/*low-k* диэлектрик [3, 60]. Однако интеграция пористых *low-k* материалов является сложной задачей, связанной с повреждением материала вызванного:

- плазменными процессами (травление, удаление фоторезиста) [61, 62];
- химико-механической планаризацией (XMП) [63];
- формирование металлического барьерного слоя и металлизации [64].

Диффузия металлов в объем пористых диэлектриков в процессе осаждения барьерного слоя (Ta(N), Ti(N), Mn(N)) особенно негативно сказывается на деградации диэлектрических свойств материала. В литературе предложено несколько подходов, связанных с уплотнением пор диэлектрика (pore sealing), для предотвращения проникновения металла в поры:

- на основе селективного осаждения тонкого органического слоя [65];
- плазменного уплотнения поверхности диэлектрика [66];
- восстановление поверхности диэлектрика [67].

Альтернативное решения основано на сочетание обработки поверхности [68, 69] и селективном осаждении SAM молекул на боковые стенки и поверхность пористого low-k диэлектрика после травления переходных окон (via) или линий (trench) и очистки, то есть до осаждения барьерного слоя и заполнения металлом [70-72]. SAM слой формируется путем самосборки органических молекул нанометрового размера, расположенных В определенном направлении И состоящих ИЗ углеводородных сегментов, молекулярная длина которых влияет на толщину слоя, плотность упаковки и кристалличность пленки. Концевая функциональная группа SAM молекул влияет на адгезию на границе раздела SAM/верхний слой (к примеру, металлический барьер Mn(N)), в то время как головная группа SAM отвечает за плотность покрытия, селективность и термостабильность (Рис. 4.1.1).

В процессе интеграции данного подхода в DD схему, где нижележащий слой меди открыт в нижней части переходных окон, одним из важнейших требований к герметизирующей SAM пленке является ее избирательность к *low-k* по отношению к поверхности меди. Наличие остаточных органических молекул на *Cu*, до этапа
металлизации переходных окон, приведет к значительному повышению контактного сопротивления.



## Рис. 4.1.1. Структура SAM молекулы с описанием ее частей и их предназначение

В данной работе изучается процесс формирования SAM слоев, при этом уделяется особое внимание их эффективности при герметизации пор диэлектрика и их селективность к low-k по отношению к медной поверхности, а также исследован процесс удаления остатков SAM прекурсоров с поверхности меди (Рис. 4.1.2). В качестве кандидатов SAM исследовались: i) DETA (3-trimethoxysilylpropyl) diethylenetriamine, ii) APTMS (3- Aminopropyltremethoxysilane), и iii) TMMS (Trimethylmethoxysilane). 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 гидрофобной поверхности диэлектрика, пленки low-k были предварительно обработаны, с целью увеличения количества и плотности гидроксильных ОН групп на поверхности диэлектрика доступных для химической пассивации молекул силанов [73, 74]. Для этого, пористый low-k диэлектрик был подвержен короткому (3 сек.) воздействию CO<sub>2</sub> плазмы [69] (Рис. 4.1.2). Помимо этого, альтернативные методы, такие как обработка в H<sub>2</sub> плазме и экспонирование в  $UV - O_3$  (озон), в параллель были сравнены с основным методом. Из литературы известно, что использование плазмы на основе  $H_2$  ведет к генерации гидроксильных групп за счет воздействия ВУФ фотонов на терминальные Si – CH<sub>3</sub> группы, с последующим их преобразованием в Si – OH связи [44, 75]. Более того, ВУФ излучение в водородной плазме стимулирует реакцию водорода с метильной группой  $CH_3 + H \rightarrow CH_4$ , что ведет деструкции метильной группы и образованию оборванной связи у кремния [145]. Было также обнаружено, что воздействие этой плазмы ведет к существенной адсорбции влаги из атмосферы и, как результат, к росту диэлектрической проницаемости [76]. А наша задача состоит в том, чтобы функцианализировать поверхностный слой диэлектрика без негативного воздействия на его диэлектрические свойства.



Рис. 4.1.2. Схематическое изображение процесса обработки поверхности диэлектрика и меди с последующим осаждением SAM молекул на обрабатываемые поверхности (герметизация пор) и очисткой в органической кислоте на последнем шаге (с поверхности меди)

## 4.2. Детали эксперимента

#### 4.2.1. Материалы

В качестве low-k использовался OSG диэлектрик, который наносился методом PECVD на кремниевые пластины (100) диаметра 300 мм. Для удаления остатков использовалась УФ-термическая обработка порообразователя [77]. Значение k = 2.4диэлектрической проницаемости связан co значением показателем преломления 1.35, пористость материала около 20 % и толщина 85 нм. Для того чтобы оценить селективность осаждения используемых SAM прекурсоров на диэлектрик по сравнению с металлом, пленки меди были сформированы двухэтапным процессом, чтобы имитировать реальные условия обработки при производстве. На первом этапе электрохимическим способом (ECD) была сформирована пленка меди толщиной 500 нм. На втором этапе, поверхность меди была выравнена с помощью ХМП до окончательной толщины 200 нм. Химическая структура и основные

характеристики используемых SAM молекул приведены в Таблице 4.2.1. Схематическое изображение экспериментальной установки для осаждения SAM прекурсоров представлено на Рис. 4.2.1.



Рис. 4.2.1. Схематическое изображение используемого оборудования для осаждения SAM из газовой фазы. 100 мкл прекурсора помещается на стеклянную пластинку, а образцы low-k и Cu помещались на 300 мм Si подложку-носитель

SAM прекурсор	Точка кипения @760 mmHg, ºC	Молекуля рная масса гр./моль	Показатель преломления	Химическая структура	Максимальный радиус проекции, Å
3- trimethoxysilylpro pyl diethylenetriamine (DETA)	321	265	1.454	H <sub>3</sub> CO H <sub>3</sub> CO <sup>Si</sup> OCH <sub>3</sub> H NH <sub>2</sub>	8.77
3- Aminopropyltrime thoxysilane (APTMS)	204	179	1.424	$H_3CO-Si - NH_2$ OCH <sub>3</sub>	5.84
Trimethylmethoxy silane (TMMS)	81	122	1.366	CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C-Si-OCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	4.05

## Таблица 4.2.1. Основные свойства используемых SAM прекурсоров [94, 95]

DETA и APTMS прекурсоры являются органическими молекулами с силанольной головной группой и концевой амино-группой, которая существенно улучшает адгезию между диэлектрической подложкой и металлическим барьерным слоем [78, 79]. Осаждение SAM прекурсоров из газовой фазы производилось с помощью самодельной вакуумной камеры из нержавеющей стали, которая сконструирована для подложек до диаметра 300 мм. Вакуумная камера (объем  $2.2 \text{ дм}^3$ ) нагревалась с помощью печи (WU 6100, Thermo Scientific), которая оснащена регулятором температуры для обеспечения равномерной и стабильной температуры. После загрузки образцов 100 мкл силана наносилось на небольшое предметное стекло и помещалось в вакуумную камеру (Рис. 4.2.1), которая в последующем откачивалась до 10 мбар насосом Buchi V-700. Процесс осаждения SAM производилось в течение 1 часа при 140 °C, после чего камера продувалась 3 раза в потоке  $N_2$  перед выгрузкой образцов.

## 4.2.2. Функцианализация поверхности и жидкостная очистка

Предварительная обработка в плазме СО<sub>2</sub> проводилась в технологической установке от компании TEL Tactras CCP в режиме реактивно ионного травления (РИТ) с двухчастотным источником (13.56 МГц и 40 МГц) подключенного к нижнему электроду. Основная задача короткой обработки OSG диэлектрика в CO<sub>2</sub> плазме заключается в создании на поверхности low-k гидроксильных групп, которые необходимы для эффективной герметизации пор диэлектрика органическими силанольными прекурсорами. Плазма зажигалась в чистом газе CO<sub>2</sub> (1200 sccm), продолжительностью 3 сек при давлении 100 мТорр, путем подачи 100 Вт на высокочастотный источник [69]. В параллель, было проведено исследование двух других методов обработки поверхности low-k диэлектрика: i) обработка в H<sub>2</sub> плазме (75 sccm, 800 Вт, 2 мбар, 5 мин); іі) воздействие УФ-озоном (300 sccm, O<sub>2</sub>, 1 мин) и проводилось сравнение с предварительной обработкой в CO2 плазме. Система УФ обработки в озоне состоит из мощных ультрафиолетовых источников (длины волн  $\lambda = 185$  нм, 254 нм), генерирующих озон, который способен разрушать органические связи на поверхности диэлектрика с образованием летучих соединений, тем самым, очищая поверхность обрабатываемого материала от загрязнений.

Процесс жидкостной очистки материалов в растворе лимонной кислоты, используемый в данной работе (здесь и далее именуемый как "CA-clean"), состоял из следующих этапов: i) 2 мин активной очистки в растворе Fujifilm Microstrip MS6020, который является коммерческим раствором на основе лимонной кислоты (5 % в растворе) с некоторым количеством азотсодержащих органических веществ; ii) 10 секунд мягкой очистки в деионизованной воде; iii) 30 секунд активной очистки в этаноле (99 %); iv) сушка в потоке  $N_2$ .

#### 4.2.3. Метрология

Степень гидрофобности поверхности диэлектрика и меди, после каждой обработки материала, оценивалась с помощью измерения угла смачивания водой (WCA – Water Contact Angle). Измерения производились в статическом режиме путем помещения капельки воды (2 мкл) на поверхность образца, измерения осуществлялись на воздухе путем фотографирования капельки воды с последующей обработкой изображения с помощью специального программного обеспечения Video Contact Angle System от компании Dataphysics. Химический состав low-k диэлектрика, а также химический анализ поверхности Cu после осаждения SAM молекул осуществлялось с помощью ИК-Фурье спектроскопия (FTIR) и измерения затухающего полного отражения ATR-FTIR с использованием Nicolet 6700 (Thermo Scientific) спектрометра в диапазоне волновых чисел от 400 см<sup>-1</sup> до 4000 см<sup>-1</sup> в режиме пропускания, с усреднением по 100 сканированиям, с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Все спектры, приведенные в данной главе, были нормированы на толщину low-k диэлектрика. Глубина поврежденного слоя диэлектрика после применения исследуемых методов предварительной обработки поверхности, анализируется с помощью модели по расчету эквивалентного поврежденного слоя (EDL – Equivalent Damaged Layer), который был подробно описан в Главе 3.

Спектральный эллипсометр (SE) SENTECH 801 EP10 (диапазон длин волн 350-850 нм) использовался для количественной оценки толщины пленки, показателя преломления, открытой пористости и глубины проникновения SAM прекурсоров вглубь пористой структуры. Для обработки спектров и оценки результатов использовалась однослойная или двухслойная модель Коши плюс 1 дополнительный слой, который моделировал присутствие силанов на поверхности диэлектрика

78

(варьировалась только толщина, показатель преломления фиксировался см. Таблицу 4.2.1). Показатель преломления вычислялся при длине волны 633 нм.

Для измерения открытой пористости диэлектрика до и после осаждения SAM молекул, а также степени заполнения пор, использовалась методика in-situ эллипсометрической порозиметрии (при комнатной температуре), основанной на адсорбции паров толуола. Изменения в значении показателя преломления и толщины пленки использовались для определения количества адсорбционного вещества в пористой *low-k* пленке. Медленная и контролируемая подача паров толуола в рабочую вакуумную камеру позволяет достичь необходимого равновесия адсорбции/десорбции между адсорбированной фазой и газовой фазой. Когда равновесие достигнуто, проводилось измерение показателя преломления.

Моделирование на основе двуслойной модели Коши, основанное на результатах эллипсометрии, дает грубую оценку глубины проникновения SAM прекурсоров в матрицу *low-k* диэлектрика, в то время как результаты порозиметрии, с толуолом в качестве адсорбата, дают значение открытой пористости диэлектрика, но не предоставляют данные о степени заполнения пор. Поэтому, для более точной оценки доли SAM молекул в пористом диэлектрике стоит использовать приближение Лоренца-Лоренца [80]:

$$\frac{n_{eff}^2 - 1}{n_{eff}^2 + 2} = V \cdot \frac{n_{SAM}^2 - 1}{n_{SAM}^2 + 2} + (1 - V) \cdot \frac{n_c^2 - 1}{n_c^2 + 2};$$
(4.2.1)

и Бруггемана [81, 82]:

$$1 - V = \frac{\frac{n_{eff}^2}{n_c^2} - \frac{n_{SAM}^2}{n_c^2}}{\left(\frac{n_{eff}^2}{n_c^2}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(1 - \frac{n_{SAM}^2}{n_c^2}\right)},$$
(4.2.2)

где  $n_{eff}$  – показатель преломления *low-k* диэлектрика после осаждения SAM прекурсоров,  $n_{SAM}$  – показатель преломления SAM молекул (см. Таблицу 4.2.1),  $n_c$  – изначальный показатель преломления *low-k* диэлектрика (в нашем случае 1.354), *V* – доля содержания SAM в пористом *low-k* диэлектрике.

Для более точного определения глубины проникновения SAM прекурсоров в структуру пористого *low-k* диэлектрика и для сравнения с результатами расчетов по ур. (4.2.1) и ур. (4.2.2), использовался экспериментальный метод, основанный на времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry – ToF-SIMS). Для этого измерения использовался прибор ION-TOF IV с конфигурацией двух пучков.

Исследование химического состава поверхности меди, до и после процесса осаждения, проводилось с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (X-Ray Spectroscopy – XPS) в режиме углового разрешения (Theta 300, ThermoInstruments). XPS спектры записывались между углами растра 22-78°, относительно нормали к образцу.

## 4.2.4. План эксперимента

Перед этапом осаждения силанов, 300 мм пластины диэлектрика и меди разделялись на кусочки размера  $4x4 \text{ см}^2$ . В этой работе использовались 4 серии образцов меди и 3 серии образцов *low-k* (см. Таблицу 4.2.2). Образцы OSG диэлектрика и меди были альтернативно обработаны следующим образом: i) обработка в  $CO_2$  плазме (3 с), с последующим осаждением SAM; ii) обработка в  $CO_2$ плазме (3 с), с дополнительной жидкостной очисткой с использованием CA-clean и последующим осаждением SAM; iii) обработка в  $CO_2$  плазме (3 с), с последующим осаждением SAM прекурсоров и очисткой в CA-clean на последнем этапе. В случае с образцом меди был использован еще 1 дополнительный метод – очистка в CA-clean (без плазмы  $CO_2$ ), с последующим осаждением SAM.

Материал	Операции		
	CO <sub>2</sub> +SAM		
OSG 2.4	CO <sub>2</sub> +CA-clen+SAM		
	CO <sub>2</sub> +SAM+CA-clean		
	CO <sub>2</sub> +SAM		
Cu	CO <sub>2</sub> +CA-clen+SAM		
	CO <sub>2</sub> +SAM+CA-clean		
	CA-clean+SAM		

Таблица 4.2.2. Описание используемых кондиций образцов

## 4.3. Результаты и обсуждения

#### 4.3.1. Герметизация пор low-k диэлектрика SAM прекурсорами

DETA, APTMS, TMMS молекулы были выбраны в качестве кандидатов для герметизации пор *low-k* диэлектрика. Как уже говорилось выше, основной метод для активации поверхности диэлектрика, чтобы обеспечить процесс силилирования, состоит в обработке поверхности диэлектрика в  $CO_2$  плазме. Параллельно исследовались еще 2 метода активации поверхности – обработка в плазме  $H_2$  и в УФозоне. Обработка в плазме  $H_2$  при условиях, обобщенных в экспериментальной части, вызывает существенное повреждение пористого *low-k* (Рис. 4.3.1) за счет воздействия ВУФ фотонов, генерируемых в плазме [75, 76]. ВУФ фотоны воздействуют на терминальные метильные группы, что ведет к их отрыву с образованием оборванных связей у кремния, которые, в последующем, насыщаются гидрофильными гидроксильными группами. В результате, на этих группах адсорбируется влага из атмосферы (Рис. 4.3.1), что приводит к значительному росту диэлектрической проницаемости [77].



*Рис. 4.3.1. FTIR спектр low-k до обработки (сплошная линия) и после воздействия* H<sub>2</sub> *плазмы (штриховая линия)* 

Из литературы известно, что в системах очистки УФ-озоном можно удалять органические загрязнения с поверхности образцов. С помощью мощного УФ

источника света образуется озон, который разрушается органические соединения с поверхности обрабатываемого материала с образованием летучих соединений. Эти летучие соединения удаляются с поверхности без образования следов. УФ свет на длине волны 254 нм не оказывает влияния на механические, оптические и диэлектрические свойства пористых *low-k* диэлектриков [83]. Однако в системе, используемой в данной работе, присутствует УФ фотоны и на длине волны 185 нм, которые повреждают структуру диэлектрика и степень его повреждения зависит от времени воздействия [84]. После обработки УФ-озоном поверхности диэлектрика в течение 1 минуты, угол смачивания остается все еще большим ~85°, 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 смачивание падает ниже 18° (Рис. 4.3.2) без причинения деградации *low-k* диэлектрика.



Рис. 4.3.2. Угол смачивая (WCA) и толщина поврежденного слоя (EDL) после обработки в CO<sub>2</sub> плазме и в УФ-озоне

Увеличение времени воздействия УФ-озоном до 15 минут, ведет к уменьшению угла смачивания до 17°, что сравнимо с результатом, полученного для  $CO_2$  плазмы. Тем не менее, в этом случае толщина поврежденного слоя, составляет более 10 нм, в то время как после 3 с воздействия  $CO_2$  плазмы не более 2-3 нм (Рис. 4.3.2). Таким образом, короткая предварительная обработка пористого *low-k* диэлектрика в  $CO_2$  плазме является более предпочтительным, чем длительное воздействие УФ-озона или обработка в H<sub>2</sub> плазме, с точки зрения соотношения степени деградации диэлектрика и гидрофильности его поверхности.

На Рис. 4.3.3 и Рис. 4.3.4 проиллюстрировано влияние предварительной обработки поверхности диэлектрика в CO<sub>2</sub> плазме и в CA-clean. Из левой части Рис. 4.3.3 (серые столбики) видно, что предоперационная обработка в плазме CO<sub>2</sub> ведет к существенному снижению контактно угла смачивания и поверхность становится гидрофильной. При этом не наблюдается существенного влияние на значение WCA дополнительной отмывки образца в CA-clean. Эти результаты демонстрируют, что в результате воздействия плазмы на поверхности диэлектрика, образуются оборванные связи у атомов кремния, которые насыщаются гидроксильными группами (при последующем воздействии окружающей среды после разрыва вакуума). В правой части Рис. 4.3.3 отображено изменение WCA после осаждения DETA, APTMS и TMMS прекурсоров на поверхность диэлектрика для трех различных случаев, которые отмечены в Таблице 4.2.2. Для всех исследуемых SAM молекул, дополнительная очистка поверхности (до осаждения) в растворе CA-clean (после воздействия СО<sub>2</sub> плазмы), не вносит существенные изменения в эффективность осаждения прекурсоров, что отображено в измеренных значениях контактного угла смачивания. Это указывает на то, что для этих условий, раствор на основе лимонной кислоты не влияет на химию поверхности диэлектрика и, следовательно, не влияет на результат покрытия диэлектрика SAM. Однако для случая, когда CA-clean применяется на последнем шаге (после осаждения SAM), угол смачивания для обоих аминосодержащих прекурсоров (в особенности для DETA) существенно снижается, что может быть объяснено частичным удалением физадсорбированных SAM молекул с последующей адсорбцией влаги из атмосферы. При этом значения WCA для DETA и APTMS близки к тем, которые указаны в литературе [85, 86]. Напротив, в случае с TMMS, измеренное значение контактного угла смачивания составляет менее четверти того значения, которое получено для полностью пассивированной поверхности этим прекурсором [87].

83



Рис. 4.3.3. Угол смачивания измеренного для 90 нм OSG 2.4, который подвергался различным воздействиям: 1) CO<sub>2</sub>+SAM; 2) CO<sub>2</sub>+CA-clean+SAM; 3) CO<sub>2</sub>+SAM+CA-clean

Этот результат можно объяснить низкой эффективностью покрытия диэлектрика TMMS молекулами и наличием непассивированных участков, которые, при этом, заняты гидроксильными группами (Рис. 4.3.4).



Рис. 4.3.4. FTIR спектры для пиков воды и CH<sub>x</sub> после осаждения SAM без (а) и с (б) дополнительной обработкой в CA-clean перед осаждением

Значение угла смачивания после осаждения APTMS на  $15-20^{\circ}$  ниже, чем было получено для DETA. Такая разница может быть объяснена меньшим размером молекулы APTMS, по сравнению с DETA (см. Таблицу 4.2.1) и, следовательно, APTMS имеет большую вероятность проникнуть в объем диэлектрика и покрыть стенки пор. Кроме того, DETA имеет большее количество аминогрупп, сравнивая с APTMS. Аминосодержащие прекурсоры, в силу наличия гидрофильных  $NH_2$  групп, могут ориентироваться на поверхности диэлектрика, после обработки в плазме для

гидрофилизации, преимущественно, вертикально (Рис. 4.3.5 a), но также и горизонтально (Рис. 4.3.5 б) [88].



Рис. 4.3.5. Возможные виды ориентация APTMS на поверхности low-k диэлектрика

На Рис. 4.3.6 показана толщина диэлектрика и показатель преломления после осаждения SAM и последующей очистки в CA-clean. По гистограммам видно, что только аминосодержащие SAM прекурсоры могут глубоко диффундировать вглубь пор *low-k* диэлектрика после обработки в  $CO_2$  плазме и плотно покрывать поверхность диэлектрика. Для расчета глубины проникновения использовалась двухслойная модель Коши диэлектриков: первый слой (серая штриховка) – фиксировался показатель преломления, который равен начальному значению RI = 1.354 и варьировалась толщина; второй слой (оранжевая штриховка) – варьировались и показатель преломления, и толщина. Также был добавлен еще 1 слой (зеленый цвет), который аппроксимировался упрощенной моделью Коши, где присутствовали только показатель преломления, который фиксировался для каждой SAM молекулы (см. Таблицу 4.2.1), и варьировалась толщина.



Рис. 4.3.6. Результаты эллипсометрии – толщина и показатель преломления (a) после осаждения SAM, (б) после дополнительной очистки в растворе лимонной кислоты на последнем шаге

Из-за более высокого показателя преломления для амино-SAM, по сравнению с TMMS, и их диффузии внутрь пор, полный показатель преломления (RI total) значительно выше для APTMS и DETA, чем для TMMS. Размер молекулы TMMS меньше 4 Å (максимальный радиус проекции), поэтому, они имеют высокую вероятность проникновения в поры диэлектрика и физадсорбироваться на стенках пор без существенного повышения полного показателя преломления и уменьшения радиуса пор. В результате анализа данных эллипсометрии было получено, что ориентировочная глубина проникновения TMMS молекул вглубь пористой структуры диэлектрика составляет порядка 33 нм, что значительно ниже, чем было получено для APTMS (62 нм) и для DETA (78 нм). Дополнительная жидкостная обработка образцов в растворе лимонной кислоты, после осаждения SAM, ведет к незначительному уменьшению полного показателя преломления диэлектрика, а также толщины пленки SAM на поверхности диэлектрика (Рис. 4.3.6 б). Подобная динамика объясняется частичным удалением SAM из пор и с поверхности диэлектрика, что также подтверждается уменьшением интенсивности пиков на FTIR спектрах, которые связаны с колебаниями  $CH_r$  групп из SAM (не показано в данной работе). Более того, из Рис. 4.3.6 (б) видно, что в случае с TMMS, все физадсорбированные молекулы полностью удаляются из пор low-k диэлектрика, и показатель преломления пленки становится очень близким к начальному значению. Этот факт указывает на слабую связь и низкую плотность упаковки TMMS прекурсора на поверхности диэлектрика.

На Рис. 4.3.7 показаны изотермы адсорбции/десорбции толуола в порах диэлектрика в зависимости от используемых прекурсоров и условий эксперимента. Изотермы представлены виде зависимости показателя преломления В OT относительного давления паров толуола. Для аминосодержащих SAM прекурсоров (DETA, APTMS) показатель преломления не изменяется В процессе адсорбции/десорбции. Это является свидетельством того, что поры low-k диэлектрика полностью герметизированы, и пары толуола не могут проникнуть в структуру диэлектрика.

86



Рис. 4.3.7. Изотермы адсорбции/десорбции толуола после (а) осаждения SAM и (б) после дополнительной очистки в CA-clean

В тоже время, после осаждения APTMS и DETA показатель преломления растет с 1.35 (начальное значение) до 1.38 (APTMS) и 1.42 (DETA) (Рис. 4.3.7). На основе этого можно сделать вывод, что, хотя оба прекурсора эффективно диэлектрика, DETA в большей мере заполняет поры герметизируют поры диэлектрика и глубже проникает в поры материала, чем APTMS, что также было получено на основе обработки результатов эллипсометрии (Рис. 4.3.6). Изотермы, полученные для образца после осаждения TMMS, полностью повторяют кривые, полученные для начальной пленки (без SAM) после CO2 плазмы. Этот результат указывает на то, что пленка из прекурсора TMMS не является достаточно плотной, чтобы герметизировать поры (Рис. 4.3.7). Отмывка образцов в растворе лимонной кислоты на последнем шаге приводит к незначительному снижению показателя преломления (Рис. 4.3.7 б) из-за частичной десорбции молекул SAM. Измеренная открытая пористость после осаждения аминосодержащих прекурсоров и после дополнительной очистки в CA-clean составляет около 0%, то есть полная герметизация.

Средний уровень заполнения пор диэлектрика SAM прекурсорами, рассчитанный с использованием моделей Лоренца-Лоренца (ур. (4.2.1)) составляет 76%, 65% и 5% для DETA, APTMS и TMMS молекул, соответственно. При использовании приближение Бруггемана (ур. (4.2.2)), получаем аналогичные результаты, а именно 75%, 63% и 4% для DETA, APTMS и TMMS. Ошибка расчета составляет около 2% для обоих приближений. Судя по полученным результатам,

можно сделать вывод о высокой глубине проникновения в пористую структуру диэлектрика амино-SAM по сравнению с TMMS.

Помимо оценки глубины проникновения SAM прекурсоров в поры диэлектрика, на основе результатов эллипсометрии и расчетов с использованием двух моделей, также были получены профили  $CN^-$  связей по глубине диэлектрика с помощью ToF-SIMS (Рис. 4.3.8). Как и ожидалось, профиль  $CN^-$  по глубине для DETA и APTMS показывает самую высокую интенсивность, подтверждая, что количество SAM в порах очень велико и поры полностью герметизированы или полностью забиты. Эти результаты подтверждают предыдущие выводы, основанные на данных эллипсометрии и порозиметрии. Жидкостная очистка в CA-clean на последнем шаге приводит к частичному удалению DETA и APTMS SAM с поверхности *low-k* диэлектрика что отражается в незначительном снижении интенсивности сигнала.



*Рис. 4.3.8. Tof-SIMS профиль CN<sup>-</sup> по глубине диэлектрика для всех SAM прекурсоров до и после очистки образцов в растворе лимонной кислоты на последнем шаге* 

Резюмируя эту часть, связанную с герметизацией пор диэлектрика SAM прекурсорами, можно сделать вывод, что поры запечатываются только при использовании аминосодержащих SAM. Повышение показателя преломления пленки диэлектрика после процесса силилирования с использованием DETA и APTMS, может быть объяснено вкладом от прекурсоров (1.445 для DETA и 1.424 для APTMS)

и глубиной проникновения молекул, что было продемонстрировано на Рис. 4.3.6 и расчетом по двум моделям. Структура пор может быть репрезентирована как совокупность взаимосвязанных капиллярных каналов. Для SAM молекул, осажденных из газовой фазы, как в нашем случае, глубина проникновения является функцией молекулярной массы SAM, степени гидрофильности поверхности и числа гидрофильных групп в химической структуре SAM. После предварительной обработки поверхности диэлектрика в CO<sub>2</sub> плазме, она становится гидрофильной. Учитывая химическую структуру прекурсоров (Таблица 4.2.1), молекулы DETA и APTMS способны присоединяться к поверхности пористого low-k диэлектрика и диффундировать внутрь пор по механизму поверхностной диффузии. Молекула DETA содержит три гидрофильных звена NH<sub>r</sub>, а молекула APTMS только одну. Следовательно, DETA может проникнуть глубже в пористую структуру диэлектрика и покрыть большую площадь на его поверхности, что подтверждается данными эллипсометрии, порозиметрии, ToF-SIMS. 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 (Рис. 4.3.6). В результате, угол смачивания после осаждения TMMS близок к значению, которое получено для образца диэлектрика после  $CO_2$ плазмы (без SAM), что объясняет отсутствие герметизации пор с использованием ТММS прекурсора.

### 4.3.2. Селективность SAM прекурсоров к меди

Для того, чтобы обеспечить осаждение SAM прекурсоров на поверхность диэлектрика, необходимо сделать ее гидрофильной, то есть необходимо обеспечить наличие OH групп. В данной работе для этой цели использовалась обработка диэлектрика в плазме газа  $CO_2$ . В технологии металлизации Dual Damascene поверхность нижележащего слоев меди также будет подвергаться воздействию  $CO_2$  плазмы. Поэтому, образцы меди также обрабатывались в плазме для имитации реального процесса интеграции. Анализ угла смачивания поверхности меди, после осаждения прекурсоров из газовой фазы, показал, что в независимости от условий предварительной обработки меди, а именно, воздействие  $CO_2$  или комбинация

89

этого подхода с очисткой в растворе лимонной кислоты, все три исследуемых SAM прекурсора присутствуют на поверхности металла (Рис. 4.3.9).



## Рис. 4.3.9. Угол смачивания поверхности меди для 3 различных условий эксперимента: 1) Cu+CO<sub>2</sub>+SAM; 2) Cu+CO<sub>2</sub>+CA-clean+SAM, и 3) Cu+CO<sub>2</sub>+SAM+CAclean. Угол смачивания поверхности меди без обработки ~63°

Измеренные значения WCA для DETA и APTMS близки к 65-70°, в то время как для TMMS около 75-80°. Полученные значения не зависят от наличия или отсутствия дополнительного шага с жидкостной обработкой в CA-clean после шага экспонирования в плазме. Тем не менее, очистка в растворе лимонной кислоты на последнем шаге, приводит к снижению угла смачивания для всех молекул, то есть к удалению SAM прекурсоров с поверхности меди. Для аминосодержащих SAM молекул значение WCA становится близким к эталонному значению ~30°, как показано на Рис. 4.3.9. В случае с молекулой TMMS угол смачивания остается около 60° после очистки в растворе CA-clean. Наивысшая гидрофобность поверхности меди после осаждения TMMS и недостаточная реакционная способность метильных групп, возможно, является причиной, почему изменение угла смачивания ограничено лишь 20° после финальной очистки в растворе лимонной кислоты.

На Рис. 4.3.10 (а) показаны ATR спектры для образцов меди до и после осаждения силанов с последующей обработкой в растворе лимонной кислоты. Органические соединению имеют связи *CH*, поглощение в области волновых чисел [2800-3050] см<sup>-1</sup> обусловлено растяжение sp<sup>3</sup> *CH*, тогда как поглощение в области выше 3000 см<sup>-1</sup> объясняется растяжением sp<sup>2</sup> *CH* или растяжением sp<sup>1</sup> *CH*, если оно близко к 3300 см<sup>-1</sup>. На Рис. 4.3.10 (а) представлены три симметричных пика от

90

углерода sp<sup>3</sup>, которые соответствуют *CH*<sub>3</sub> – растяжению при [2950-2970] см<sup>-1</sup>, *CH*<sub>2</sub> – растяжению при [2900-2930] см<sup>-1</sup> и *CH* – растяжению при [2840-2860] см<sup>-1</sup>.



Рис. 4.3.10. (a) ATR-FTIR спектры в области (2800-3050 см<sup>-1</sup>) измеренные на поверхности меди после осаждения SAM прекурсоров и очистки в растворе CA-clean и (б) нормализованная площадь по CH<sub>x</sub> пиком (2800-3050 см<sup>-1</sup>) для 1) Cu+CO<sub>2</sub>+SAM; 2) Cu+CO<sub>2</sub>+CA-clean+SAM, и 3) Cu+CO<sub>2</sub>+SAM+CA-clean

После жидкостной отмывки образцов в растворе CA-clean уменьшение площади пика под спектральной областью  $CH_x$ , относительно эталонной поверхности Cu, ниже для DETA и APTMS, чем для TMMS. Этот результат коррелирует с обсужденными ранее тенденциями в изменении угла смачивания. На ATR-FTIR спектре не наблюдаются дополнительные пики, связанные с наличие карбоновой кислоты (1700-1725 см<sup>-1</sup>) или амида (1630-1680 см<sup>-1</sup>), что указывает на отсутствие химической реакции между аминогруппами SAM прекурсоров и группами карбоновых кислот, входящих в состав молекулы лимонной кислоты. На Рис. 4.3.10 (б) показана эволюция площади под нормированным  $CH_x$  пиком для различных комбинаций жидкостной очистки и осаждения SAM. Для DETA и APTMS интенсивность под  $CH_x$  пиком значительно снижается после очистки в CA-clean, в то время как для TMMS снижение не столь существенно. Это позволяет сделать вывод, что аминосодержащие прекурсоры могут быть удалены с поверхности меди с помощью очистки в лимонной кислоте. Как отмечено в Таблице 4.2.2, для образца с пленкой меди был применен еще один дополнительный метод очистки поверхности, который состоит только из шага жидкостной очистки в CA-clean (без CO<sub>2</sub> плазмы). В соответствии с результатами измерения угла смачивания и ATR спектроскопии, не наблюдаются существенные отличия применения очистки в растворе лимонной кислоты в сравнении с уже рассмотренными методами подготовки поверхности (Рис. 4.3.9). В добавок, нет отличий в эффективности покрытия поверхности меди SAM прекурсорами. (Рис. 4.3.10). Угол смачивания составляет порядка ~20°, только после применения CA-clean, а площадь под пиком  $CH_x$  (2800-3050 см<sup>-1</sup>) на ATR спектре близка к 0.9 для все используемых SAM молекул.

ХРЅ спектры высокого разрешения для  $C \, 1s$  и  $N \, 1s$ , измеренные на образцах Cu после жидкостной очистки на последнем шаге, показаны на Рис. 4.3.11.  $C \, 1s$  спектр складывается из нескольких компонент: C - C (284.3-284.6 эВ), C - H (284.9-285.4 эВ), C - O (286.1-286.5 эВ), O - C = O/карбонат меди (288.4-288.8 эВ) для образца без SAM (только после  $CO_2$  плазмы) и для образца с пленкой TMMS прекурсора. Для аминосодержащих SAM молекул наблюдается еще один дополнительный пик, который расположен на 286.5 эВ, и он соответствует связи C - N (Таблица 4.3.1) [89, 90]. ХРЅ пики, связанные со связями O - C = O и C - O, более интенсивны для аминосодержащих прекурсоров (после очистки в CA-clean). Наличие кислородсодержащих частиц на поверхности меди приводит к повышению гидрофильности поверхности металла и, как следствие, к более низким значениям угла смачивания, по отношению к поверхности меди после осаждения TMMS (Рис. 4.3.9).



*Рис. 4.3.11. C1s и N1s XPS спектры после осаждения SAM прекурсоров и жидкостной очистки в растворе лимонной кислоты на последнем шаге* 

Для DETA и APTMS прекурсоров основной N 1s пик складывается из двух пиков: N - C (399.8 эВ) и N - O (400.7 эВ) (Рис. 4.3.11 б, г вставленные) [91]. После

осаждения TMMS,  $N \, 1s$  спектр описывается одним слабым пиком, который относится к N - H связям при 399.2 эВ (Рис. 4.3.11 в вставленный). Наличие N-содержащих частиц на поверхности меди после осаждения TMMS может быть объяснено загрязнением поверхности из атмосферы или, скорее всего, эти частицы появляются на поверхности меди поле жидкостной очистки в коммерческом растворе CA-clean. Как видно из Рис. 4.3.11 (а) вставленный, очистка образца в CA-clean до осаждения SAM, приводит к появлению азотсодержащих частиц на поверхности (Таблица 4.3.1).

	С 1ѕ спектр			N 1s спектр		
Образец	Энергия связи (эВ)	Связь	Площадь под пиком (%)	Энергия связи (эВ)	Связь	Площадь под пиком (%)
Без SAM	284.3	C-C	24.5	399.2	N-H	94.8
	284.9	С-Н	56.1	404.7	$\pi$ - $\pi^*$ satellite	5.2
	286.1	C-O	8.9			
	288.8	O-C=O	10.5		-	
DETA	284.6	C-C	9.1	399.8	N-C	63.4
	285.6	C-H	38.4	400.7	N-O	36.6
	286.5	C-N	23.3			
	287.2	C-0	13.1		-	
	288.4	O-C=O	16.1			
APTMS	284.6	C-C	13.1	399.7	N-C	61.7
	285.4	C-H	47.5	400.6	N-O	38.3
	286.3	C-N	19.6			
	287.1	C-0	10.3		-	
	288.3	O-C=O	9.5			
TMMS	284.6	C-C	27.1	399.2	N-H	93.9
	285.4	С-Н	59.9	404.6	$\pi$ - $\pi^*$ satellite	6.1
	286.5	C-0	5.4			
	288.4	O-C=O	7.6		-	

Таблица 4.3.1. Энергия связи для соединений, которые присутствуют в C 1s и N 1s спектрах после осаждения SAM прекурсоров и очистки в растворе лимонной кислоты

спектров Наложение всех Cu2p3 спектров И оже *— СиLM*2 ЛЛЯ аминосодержащих SAM, представлены на Рис. 4.3.12. На Рис. 4.3.12 (а) виден один основной пик (933.5 эВ), относящийся к оксиду меди и связям CuCN. После осаждения SAM прекурсоров, с последующей жидкостной очисткой в растворе лимонной кислоты, наблюдается спад интенсивности сигнала, что указывает на частичное удаление оксида меди [92]. Поэтому, большая часть амино силанов, осаждение которых на поверхность меди является нежелательным, удаляется с поверхности Cu/CuO по механизму, схожему с механизмом lift-off. Основной ожепик для DETA и APTMS расположен на кинетической энергии 913.5 эВ (Рис. 4.3.12 б). Этот пик может быть ассоциирован со связями CuCN [93]. После жидкостной очистки в растворе CA-clean, интенсивность *CuCN* оже-пика существенно снижается, что указывает на удаление SAM прекурсоров с поверхности меди.



Рис. 4.3.12. (a) XPS спектр Cu2p3 после осаждения аминосодержащих прекурсоров с основным пиком, который соответствует CuO/Cu<sub>2</sub>O/CuCN (933.5 эВ); (б) Cu ожеспектр, который аппроксимируется двумя пиками CuCN/CuO

## 4.4. Выводы по Главе 4

Приведем основные выводы по результатам, представленным в этой главе:

• В данной главе исследована эффективность герметизации пористого *low-k* диэлектрика путем осаждения из газовой фазы самоорганизующихся SAM молекул силанов, которые содержат концевые амино- или метильные группы, а также изучена селективность этих прекурсоров к поверхности меди;

- Эффективность герметизации пор пористого OSG 2.4 диэлектрика с использованием аминосодержащих SAM прекурсоров продемонстрирована с помощью эллипсометрической порозиметрии, измерений оптических характеристик, FTIR и ToF-SIMS;
- Жидкостная очистка после осаждения SAM в растворе лимонной кислоты позволяет практически полностью удалить органические молекулы с поверхности меди, при это лишь частично удаляя SAM с поверхности *low-k*, сохраняя герметизацию пор. Механизм удаления аминосодержащих молекул с поверхности *Cu/CuO* при воздействии лимонной кислоты, объясняется жидкостным травлением оксида меди и удалением SAM;
- Таким образом, в данной главе было продемонстрировано селективное осаждение молекул силанов на поверхность *low-k* диэлектрика по отношению к поверхности меди. Результаты, представленные в этой главе, дают представление о селективном осаждении SAM прекурсоров на диэлектрик, по отношению к металлу, и они могут быть распространены на различные системы и применения, такие как селективное осаждение на определенные участки путем поверхностной активации или пассивации.

Глава 5. Модель динамики интегральной диэлектрической проницаемости пористого диэлектрика в процессе воздействия радикалов кислорода

## 5.1. Постановка задачи

Одними из наиболее современных *low-k* диэлектриков являются пористые органосиликатные стекла (OSG – organosilica glasses) в состав которых входят атомы Si, O, C и H. Данный класс диэлектриков широко используется при технологических нормах, начиная с 45 нм и ниже [2]. Однако в процессе создания металлической разводки (BEOL) *low-k* материалы подвергаются воздействию плазмы, что ведет к деградации свойств материала. В первую очередь (Рис. 5.1.1) это характерно для процесса удаления остатков фоторезиста в кислородной плазме.



Puc. 5.1.1. Общая динамик уровня повреждения low-k диэлектрика в технологическом BEOL процессе. Перерисовано из PhD dissertation M. Darnon. BD STMicroelectronics. 2007

Установление соотношения между микро- и макропараметрами диэлектрической пленки имеет практическое значение, прежде всего потому, что в реальных технологических условиях (длительность процесса составляет обычно около 1 минуты) не происходит полного химического превращения (замещения  $CH_3$  – групп OH – группами). Экспериментальные результаты, которые приводятся в работе [96], говорят в пользу тезиса о его неполноте. Поэтому, актуальна задача моделирования взаимодействия вещества плазмы со стенками пор OSG-диэлектрика, что позволит оценить степень деградации и сопоставить длительности травления изменение интегральной величины диэлектрической постоянной, рассчитываемое на основе суммарного числа метильных групп, остающихся в поре. Это и является целью

моделирования, которое проводилось имитационным путем, в формализме клеточных автоматов [97] с помощью оригинальной программы SoftCAM [98, 99].

## 5.2. Описание моделируемой системы и основных процессов

Процесс удаления остатков фоторезиста производится в ректоре так называемой «удаленной плазмы» (downstream plasma) при температуре в диапазоне 250 – 270 °C. Область плазмы ограничена от области, где находится образец, специальными решетками (баффлями). Параметры решетки таковы, чтобы размер фракции был меньше радиуса Дебая. Таким образом, плазма не проникает через данную решетку, и лишь электронейтральные радикалы достигают поверхности образца. Атомы кислорода глубоко проникают в поры и изменяют химическую структуру стенки пор. Эта модификация соответствует потерям углеродных групп и образованию гидрофильных групп Si - OH, что ведет к адсорбции влаги на стенках пор (Рис. 5.2.1). Из-за адсорбции влаги электрические свойства диэлектрика, такие как диэлектрическая проницаемость, пробивное напряжение и токи утечки, резко увеличиваются. По экспериментальным данным [100], деградация приводит к росту диэлектрической проницаемости более чем на 30 %.



# Рис. 5.2.1. Общая физико-химическая схема: поведение диффузанта ОН. Ось Х связана с временной шкалой

Исходная пленка диэлектрика относится к классу OSG (SiOCH) материалов и наносится на кремниевые пластины методом плазмохимического осаждения (PECVD). Данный тип материала имеет в качестве матрицы классический диоксид кремния, в котором часть атомов кислорода замещена на терминальные метильные

группы, которые располагаются на стенках пор [100, 101]. В связи с тем, что структура пористого диэлектрика представляет собой "воздушные" каналы, которые пронизывают всю матрицу материала, это ведет к их высокой взаимосвязанности. Тем самым, радикалы кислорода, попадая в "одну" пору, легко перемещаются по объему всего материала по «воздушным» каналам, путем кнудсеновской диффузии или, как считают другие авторы, по механизму случайных блужданий [96]. Несмотря на различие предполагаемых механизмов перемещения радикалов внутри пор, суммарный процесс заключается в замещении терминальных гидрофобных  $Si - CH_3$  групп гидрофильными Si - OH группами, что неминуемо ведет к повышению диэлектрической проницаемости материала пленки. (Рис. 5.2.2). Схематическое представление модулируемого пористого *low-k* диэлектрика приведено на Рис. 5.2.3.



Рис. 5.2.2. (а) Фрагмент химической структуры SiOCH диэлектрика до воздействия кислородной плазмы и б) та же структура, но уже после ее экспонирования в кислородной плазме. Перерисовано из [13]



Рис. 5.2.3. Вид в 3D-проекции пористого SiOCH диэлектрика

В работе [62] методом рентгеновской спектроскопии (XPS), с помощью которого можно получить распределение по глубине пленки интересующих нас атомов Si, O, C и H, было показано, что образец после воздействия кислородной

плазмы имеет высокую начальную (по глубине) концентрацию атомов кислорода, в то время как концентрация атомов углерода наоборот, значительно ниже, чем у пленки до обработки (Рис. 5.2.4). Это означает, что верхний слой *low-k* диэлектрика поврежден в смысле реакционных процессов, которые ведут к истощению этого слоя атомами углерода. В исследуемом нами случае наблюдается аналогичное поведение концентрации атомов кислорода и углерода. Однако конкретные значения не могут быть напрямую взяты из этих данных из-за различий во времени экспозиции  $O_2$  плазмы, а также свойств, исследуемых *low-k* диэлектриков (толщина, пористость, размер пор).



Рис. 5.2.4. XPS профиль по глубине одинаковых SiOCH диэлектриков – (а) начальная пленка; (b) после обработки в кислородной плазме ●C, ○O, ▲ Si [62].

## 5.3. Предварительные расчеты

Здесь мы пользуемся постулатом, что макроскопические свойства *low-k* материала могут быть определены через его микроскопические особенности. Макроскопическая (интегральная) диэлектрическая постоянная нашей пленки может быть рассчитана на основе уравнения Ланжевена-Дебая (СГС):

$$\frac{k-1}{k+2} = \frac{4\pi}{3} \left[ \sum_{i} n_i \left( \alpha_i + \frac{p_i^2}{3kT} \right) \right], \tag{5.3.1}$$

где  $i = \{0, 1, 2, 3\}$  – тип группы (или молекулы),  $n_i$  – концентрация *i-го* типа молекулы,  $\alpha_i$  – электронная поляризуемость, а второй компонент в сумме отвечает за ориентационную поляризуемость, которая появляется у полярных групп и зависит от дипольного момента молекулы  $p_i$ , T – температура.

Рассмотрим определенный средний объем диэлектрика (V), в котором заключена одна изолированная пора объема (Vpore). Хотя структура тетраэдра SiO<sub>4</sub> симметрична, диоксид кремния является аморфным материалом, в котором угол связи Si - O - Si варьируется. Поэтому, помимо электронной поляризуемости  $\alpha_0$  учтем и ориентационную поляризуемость (индекс i = 0 соответствует  $SiO_2$ -матрице). Выделим три ключевых для описания поверхности пор группы: Si ·, Si - OH и Si - $CH_3$  (индекс i = 1, 2, 3, соответственно). Они же входят в состав фазовых переменных имитационного моделирования. Таким образом, изменение количественного соотношения  $Si \cdot, Si - OH$  и  $Si - CH_3$  связей на приповерхностном слое поры, можно вычислить итоговую диэлектрическую постоянную. В SiOCH диэлектрике сосуществуют четыре стандартных типа групп, различающихся координационным тетраэдром (Q, T, D, М – типы Рис. 5.3.1).



Рис. 5.3.1. Типизация групп в SiOCH диэлектрике. При адаптации ее для поверхности поры, нижняя связь направлена в объем поры, а три верхних обеспечивают связь с матрицей

Механические свойства *low-k* материалов, в частности, зависит от связности (connectivity)  $\langle r \rangle$ , ассоциированной с *Si* [102]. Например, для T – типа значение  $\langle r \rangle = 2.4$ , а экспериментальное значение модуля Юнга 0.2 ГПа. Однако уже при  $\langle r \rangle = 2.45$  модуль Юнга в два раза выше. В случае структуры T – типа атом кремния имеет три связи с атомом кислорода и одну с метильной группой. Но атом кремния с атомами кислорода может образовывать целые сети цепей, в то же время как метильная группа является терминальной (радикалом) и не может образовать дополнительные связи. Таким образом, согласно [101], каждый атом кислорода может образовать две связи, а среднее значение связанности может быть вычислено по ур. (5.3.2):

$$\langle r \rangle = \frac{\sum_{k} n_{k} r_{k}}{\sum_{k} n_{k}}, npumep: \langle r \rangle_{T} = \frac{\left(1_{Si} \cdot 3_{bonds} + \frac{3}{2_{o}} \cdot 2_{bonds}\right)}{\left(1_{Si} + \frac{3}{2_{o}}\right)} = \frac{6}{2.5} = 2.4,$$
 (5.3.2)

где k – соответствует типу атома (*Si* или *O*),  $n_k$  – число атомов, которых могут образовывать цепочки связей,  $r_k$  – это связность данного типа атома. График зависимости жесткости материала от связности, представлено на Рис. 5.3.2.



Рис. 5.3.2. Зависимость жесткости пористого low-k диэлектрика от числа связанности. Перерисовано из [102]

В нашем случае моделируются только процессы происходящие на поверхности поры (матрица материала – твердое тело, не изменяется) и будут учитываться только оборванные связи кремния Si, а также связи Si - OH и не поврежденные связи  $Si - CH_3$ . С дальнейшим развитием модели возможна комбинация этих подходов.

Для обычного диоксида кремния, диэлектрическую проницаемость можно считать по следующей формуле:

$$\frac{k_{ox}-1}{k_{ox}+2} = \frac{4\pi}{3} n_{ox} \cdot \alpha_{ox}, \qquad (5.3.3)$$

где  $n_{ox} = 5.23 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$ , а  $\alpha_{ox} = 2.205 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$  [103]. Дипольно-ориентационная поляризуемость (см. ур. (5.3.1)) отсутствует из-за симметрии тетраэдра  $SiO_4$ . Теперь, если в такой диэлектрик добавляется пористость (воздушные каналы), то диэлектрическая постоянная снижается, и её можно вычислить по следующей формуле:

$$\frac{k-1}{k+2} = (1-\nu) \cdot \left(\frac{k_{ox}-1}{k_{ox}+2}\right),$$
(5.3.4)

где  $v = V_{pore}/V$  – пористость материала, принятая нами везде за 25 %,  $k_{ox} = 3.9$  – статическая диэлектрическая проницаемость диоксида кремния. Для заданных  $k_{ox}$  и v получили бы значение эффективной диэлектрической постоянной k = 2.7. В исследуемой пленке присутствует углеродное «загрязнение», и она при пористости v = 25 % имеет диэлектрическую постоянную k = 2.5. Этим значениям отвечает формальное значение диэлектрической проницаемости матрицы  $k_m = 3.4 < k_{ox} = 3.9$ . Во-первых, это связано с присутствием углерода на стенках поры, заменившего кислород внутри матрицы при приготовлении OSG. Во-вторых, несмотря на то, что, как показывают наши собственные данные по ИК-спектроскопии, углерод слабо представлен в матрице  $SiO_2$  примесь углерода и наличие мелких пор модифицирует реальную матрицу  $SiO_2$ , приводя к существенному снижению поляризуемости матрицы, то есть  $\alpha_m < \alpha_{ox}$ .

При добавлении в матрицу *low-k* диэлектрика органических  $CH_x$  групп значение проницаемости принимает значения в диапазоне от  $k_m = 2.9 \div 3.5$  в зависимости от их концентрации [2]. Учитывая приповерхностный слой поры объема  $V_{\delta}$ , в котором происходят изменения, выражение для вычисления диэлектрической постоянной пленки во время и после проведения травления, будет следующим:

$$\frac{k-1}{k+2} = \frac{4\pi}{3V} \left[ \sum_{i=1,2,3} N_i \left( \alpha_i + \frac{\lambda_i p_i^2}{3k_\delta T} \right) \right] + \frac{k_m - 1}{k_m + 2} \times \left( 1 - \frac{V_{pore} + V_\delta}{V} \right).$$
(5.3.5)

В ур.(5.3.5) нами введен поправочные коэффициенты  $\lambda_i$  ( $0 \le \lambda_i \le 1$ ), что позволяет учесть стерические ограничения на вращение диполя, который связан с поверхностью поры. Значение данного поправочного коэффициента взято за 1/6, так как вращение возможно только внутри полупространства. Если бы деградация проходила до конца, то в пределе N<sub>1</sub> = N<sub>3</sub>  $\approx$  0, N<sub>2</sub>  $\rightarrow$  max и ур. (5.3.5) перешло бы в ур. (5.3.4) в пренебрежении различиями между кислородом и гидроксильной группой.

## 5.4. Физико-химические процессы на поверхности материала и поры

Базовое предположение и механизм процесса были взяты из работы [96]. В данной работе удаление метильных групп симулировалось методом Монте-Карло, и рассматривалась упрощенная структура материала, которая представляет собой регулярные вертикальные каналы. В рассматриваемой работе было показано, что радикалы кислорода способны проникать глубоко в материал (> 200 нм), что подтверждает предположение о высокой взаимосвязанности пор внутри диэлектрика. Интерпретация экспериментальных данных методом Монте-Карло показала, что теоретически рассчитанное время жизни атома кислорода, заключенного в поре диаметром 2 нм в пористом OSG диэлектрике (пористость около 25 %) на 3 порядка меньше экспериментального. Таким образом, в каждый момент времени в любой поре диэлектрика присутствует не более одного атома кислорода. Реакционные процессы атома кислорода с поверхностью поры (физадсорбция/десорбция, химическая реакция на стенке поры, время свободного движения между двумя последовательными столкновениями), имеют времена в районе наносекунд. Но в то же время, существенная химическая модификация *low-k* диэлектрика происходит в течение нескольких десятков секунд (Рис. 5.4.1).



*Рис. 5.4.1. Относительное изменение плотности ключевых групп в low-k диэлектрике* после экспонирования в кислородной плазме [96]

Этот эффект может быть объяснен уменьшением числа столкновений атома кислорода со стенками пор с глубиной. Удаление метильных групп с поверхности поры может быть описано двухстадийной химической реакцией:

$$O + Si - CH_3 \to \bullet OH + Si - CH_2 \bullet, k_1 = 6.25 \cdot 10^{-15} \, cm^3 \, / \, c,$$
  

$$O + Si - CH_2 \bullet \to CH_2 O_a + Si \bullet, k_2 = 8.4 \cdot 10^{-11} \, cm^3 \, / \, c.$$
(5.4.1)

Лишь небольшое количество  $(CH_2O)_g$  может разложиться в процессе реакции с атомом кислорода с последующим формированием побочных продуктов  $(CO, CO_2, H_2O)$ .

Остановимся на особенностях диффузии в пористых веществах. Характерный диаметр пор в SiOCH диэлектрике порядка 2 нм. Также, поры в основном связаны между собой, образуя каналы. В связи с этим, в нашем материале будет проходить два типа диффузии: поверхностная и кнудсеновская. При кнудсеновской диффузии молекулы, достигая стенок пор, адсорбируются на них некоторое время, а после десорбции движутся в произвольном направлении (отраженная диффузия). Отраженная диффузия и время задержки молекулы на стенках пор, являются дополнительными факторами, снижающими плотность диффузионного потока (по сравнению со свободной диффузией по поферхности поры). В этому случае, роль межмолекулярных соударений незначительна, поэтому, каждый компонент ведет себя так, как если бы в смеси он присутствовал один.

В нашей моделе мы полагаем, что все  $(CH_2O)_q$  молекулы диффундируют по поверхности low-k диэлектрика в соответсвии с промежуточным механизмом между кнудсеноской и поврехностной диффузией, и, в конечном итоге, испаряются. С другой стороны, образованные • ОН группы, перемещаясь по поверхности, могут насыщать оборванные связи у атомов кремния. Для радикалов кислорода и • ОН групп будет учитываться комбинация двух механизмов диффузии: 1) поверхностная диффузия, которая не очень быстрая и связана с физадсорбией, зависящей от среднего числа столкновений со стенками пор и от числа оборванных связей у кремния; 2) кнудсеновская диффузия, которая зависит от диаметра поры и температуры процесса [104]. Радиус пор в *low-k* диэлектрике очень мал, поэтому, использование уравнения только для кнудсеновской диффузии не представляется возможным. Процесс взаимодействия радикалов кислорода со стенками пор гораздо сложнее, чем как описано в ур. (5.4.1). Так, например, в работе [105] показано 20 возможных реакций радикалов и молкул кислорода с метильными группами, причем каждой реакции приписана своя вероятность (хотя их значения, по-видимому, носят лишь оценочный характер). Однако в нашей модели все эти реакции были сведены к двум основным (5.4.1), зато детальнее рассмотрены процессы адсорбции/десорбции. Следует отметить, что в соответствии с экспериментами, описанными в работах

104

[96, 105], после процесса обработки материала в кислородной плазме, на стенках пор происходит адсобция влаги (Рис. 5.4.1). Вода адсорбируется из-за присутствия гидрофильных Si - OH групп и, в результате следующих реакций, полностью модифицируется структура *low-k* материала (индексы g и ad соответствуют газовому и адсорбирвоанному слою, соответственно):

$$(\equiv Si - OH \bullet)_{ad} + (\equiv Si - OH \bullet)_{ad} \rightarrow (\equiv Si - O - Si \equiv)_{ad} + (H_2O)_g$$

$$\{ (\equiv Si \bullet)_{ad} + (OH \bullet)_{g,ad} \rightarrow (\equiv Si - OH \bullet)_{ad}$$

$$(= Si - OH \bullet)_{ad} + (OH \bullet)_{g,ad} \rightarrow (\equiv Si - OH \bullet)_{ad} + (H_2O)_g$$

$$(5.4.2)$$

Вместо реакций (5.4.2), которые дополняют основную двухстадийную реакцию (5.4.1) , нами будет рассматриваться одна реакция (5.4.3), описываемая кинетикой второго порядка:

$$2O + (CH_3 - Si) \rightarrow OH \bullet + CH_2O + \equiv Si \bullet.$$
(5.4.3)

Остановимся на взаимодействии частиц кислорода с поверхностью поры. Как известно, отражение частицы от поверхности может быть зеркальным, диффузным и смешанным. Обычно для учета этих механизмов вводится коэффициент диффузности в смешанном зеркально-диффузном отражении, который меняется от 0 до 1. Взаимодействие с поверхностью низкоэнергетичных частиц (ионов и нейтральных) описывается с помощью коэффициента прилипания a = 1 - F, который зависит как от вида падающей частицы, так и от состава и состояния поверхности. В простейшем случае *а* прямопропорционально отношению масс падающей частицы и частицы мешени. Увеличение средней энергии частиц (при уменьшении давления) приводит, во-первых, к зависимости *a* от угла падения и, во-вторых, к увеличению вероятности отражения. Для моделирования адсорбции атомов кислорода, используется следующее уравнение:

$$F(\beta) = b \cdot (1 - \sin \beta)^{q}, \qquad (5.4.4)$$

где  $\beta$  – угол между нормалью к поверхности и направлением движения атома кислорода (по умолчанию  $\beta = \pi/4$ ) и 0.2 < b < 1; 1 < q < 2.6 [106].

## 5.5. Базовые положения модели

Пора моделируется вертикальным цилиндром с длиной L = 200 нм и радиусом 1 нм с открытым верхним концом. Реальная кривизна поры не учитывается. Каждая пора "изолирована", то есть, атом кислорода не может диффундировать из одной поры в другую через слой твердой  $SiO_2$  матрицы. При температуре процесса (250 °C) коэффициент твердотельной диффузии атома кислорода в  $SiO_2$  составляет D(O) =  $4.25 \cdot 10^{-22}$  см<sup>2</sup>/с [107-109] и расстояние в 2 нм он пройдет за  $10^8$  с, что обосновывает предположение изолированности.

Модель имитирует взаимодействие двух клеточных автоматов. Первый автомат – 1D и расположен в середине цилиндра (поры) и представляет собой пул молекул в объеме поры (Рис. 5.5.1). Второй автомат – 2D с гексагональной сеткой, которая покрывает поверхность цилиндра и имитирует процессы поверхностной диффузии и хемосорбционное взаимодействие на дискретно-атомарном уровне.



*Рис. 5.5.1. 3D (слева) и 2D (справа) схема расположения двух клеточных автоматов* Состояние каждой ячейки автомата будет определяться следующими значениями:

- Углом и энергией радикалов кислорода: β, E;
- Числом Si CH<sub>3</sub> групп: N<sub>3</sub>;
- Числом свободных связей у кремния Si :: N<sub>f</sub>;
- Числом диффузантов: *N*<sub>0</sub> (*0*), *N*<sub>1</sub> (*0H*), *N*<sub>2</sub> (*CH*<sub>2</sub>*0*).

В нашей модели с помощью метода Монте-Карло имитируется 14 возможных микрособытий (адсорбция/десорбция, основная реакция (5.4.3), движение молекул и

атомов вдоль оси поры). Они формализованы как локальные функции перехода КА (ЛФП), о которых подробнее будет сказано позднее. На каждом шаге случайным образом выбираются две соседние ячейки 2-го автомата. Работа пары клеточных автоматов может быть описана тремя стадиями: 1) совершаются всевозможные переходы во 2-ом автомате; 2) всевозможные переходы в 1-ом автомате; 3) и в итоге, всевозможные переходы между ячейками обоих автоматов. Все элементарные процессы моделируются кинетикой первого или второго порядка.

Диаметр поры моделируемого диэлектрика составляет порядка 2 нм. Так как в модели рассматривается изолированная пора и имитируются процессы диффузии радикалов кислорода по поверхности поры и в ее объеме, то лимитирующим фактором для кванта пространства является характерное расстояние между двумя соседними метильными группами. Это расстояние составляет около 6 Å, что сравнимо с диаметром двух молекул  $CH_2O$ , которое согласно квантово-химическим расчетам с помощью пакета HyperChem, составляет порядка 2.92 Å. Поэтому за квант пространства было выбрано l = 6 Å.

Диффузионные и реакционные процессы очень быстрые (<  $10^{-9}$  с) и если мы будем руководствоваться этим временем, то модель будет близка к методу молекулярной динамики [110]. Однако из-за низкого потока радикалов кислорода внутрь поры большинство итераций КА были бы «холостыми», - понадобилось бы около 1 млрд. шагов для имитации 1 секунды реального времени. Поэтому, всем значениям фазовых переменных, например, числу Si - OH связей в клетке автомата, семантически соответствует среднее значение (по времени), т.е. 1.99 или 1.7 Si - OHсвязей в клетке автомата вместо целого числа 2. Исходя из характеристик плазмы, используемой в работе [96], поток кислородных частиц, в расчете на площадь поры, составляет ~8•10<sup>5</sup> ат/с. Таким образом, для обоих КА шаг по времени был взят за  $\tau = 10^{-6}$  с.

#### 5.6. Формулировка клеточно-автоматной модели

Состояние обоих автоматов задаются Таблицей 5.6.1. Поскольку площадь Ξ<sub>1,2</sub> ограничена, нами приняты следующие условия:

$$\begin{split} \Xi_2 : N_0 &\leq N_0^{\max,2} = 8, N_1 \leq N_1^{\max} = 8, N_2 \leq N_2^{\max,2} = 5; \\ \Xi_1 : N_0 &\leq N_0^{\max,1} = 3, N_2 \leq N_2^{\max,1} = 10. \end{split}$$
(5.6.1)

Топологическая связь автоматов задается ур. (5.6.2):

$$\Xi_{1}(k) \to \Xi_{2}\left(i + \left[\frac{d\sin\beta_{i}}{l}\right], \forall j\right), \Xi_{2}\left(i, \forall j\right) \to \Xi_{1}(k).$$
(5.6.2)

Здесь k, (i, j) – индексы ячеек, причем второй автомат имеет гексагональную сетку с радиусом соседства 1 и с замыканием по индексу j; d – диаметр поры, l – квант пространства, [ ] - взятие целой части.

Второй автомат $\Xi_2$		Физицеский смпол	Первый автомат $\Xi_1$	
поверхность	Обозначение и тип	Физический смысл	депо	
±	N. рец. (2)/байт (1)	Число атомов		
I	N <sub>0</sub> , вещ (2)/бант (1)	кислорода	I	
1	N <sub>1</sub> , вещ	Число ОН радикалов	<u>т</u>	
Т		и связей	Т	
	$N = \max(2)/5$ over (1)	Число свободных	1	
+	$N_2$ , вещ (2)/оаит (1)	<i>СН</i> <sub>2</sub> <i>О</i> частиц	+	
	N <sub>3</sub> , вещ	Число <i>Si – CH</i> <sub>3</sub>		
+		связей	+	
	<i>N<sub>f</sub></i> , вещ	Число свободных		
+		связей	-	
	eta,вещ	Усредненный угол		
-		падения атомов	-	
		кислорода		
	Е, вещ	Усредненная		
-		энергия атомов	+	
		кислорода		

Таблица 5.6.1. Состояния клеточных автоматов

Каждой ячейке  $\Xi_1$  отвечает "пояс" ячеек  $\Xi_2$ , смещенный на величину пролета радикала кислорода, при этом, обратная связь – десорбция кислорода (или другой частицы) протекает ненаправленной, то есть мы предполагаем, что оторвавшийся атом имеет вектор скорости, нормальный к поверхности поры. В упрощенной версии модели, каждая ширина пояса – три ячейки, а индексы обоих автоматов равны: i = k.

Автомат  $\Xi_2$  функционирует в парно-синхронном режиме, то есть пространство его ячеек разбивается случайным образом на пары соседей {(*i*, *j*), (*i*<sub>1</sub>, *j*<sub>1</sub>)}, между
которыми реализуется тот или иной вариант взаимодействия. Автомат  $\Xi_1$  функционирует в классическом синхронном режиме с радиусом соседства 1, но с открытыми границами. Как было сказано ранее, локальные функции перехода (ЛФП) выполняются в следующем порядке: ЛФП 2 (для  $\Xi_2$ ), ЛФП 1 (для  $\Xi_1$ ), ЛФП 1&2 (для связи автоматов) (см. Таблицу 5.6.2).

# Таблица 5.6.2. Моделируемые микрособытия

Описание	Nº	Условия возможности микрособытия	Изменения (ЛФП)	Значение вероятности	Влияния на вероятность
Диффузия СН2О по поверхности	ЛФП2 Event0		$\delta = \left(N_2^{(i,j)} - N_2^{(i,j)}\right) / 2$ $N_2^{(i,j)} = N_2 - \delta\omega_0, N_2^{(i,j)} = N_2 + \delta\omega_0$	$\omega_0 \sim 10^{-4}$	$N_a$ $\uparrow$
Поверхностная диффузия ОН	ЛФП2 Event1		$\begin{split} N_a^{(i1,j1)} &\coloneqq N_a^{(i1,j1)} - \omega_1 N_a^{(i1,j1)} N_1^{(i,j)}, \\ N_1^{(i,j)} &\coloneqq N_1^{(i,j)} - \omega_1 N_a^{(i1,j1)} N_1^{(i,j)}, \\ N_a^{(i,j)} &\coloneqq N_a^{(i1,j1)} + \omega_1 N_a^{(i1,j1)} N_1^{(i,j)}, \\ N_1^{(i1,j1)} &\coloneqq N_1^{(i1,j1)} + \omega_1 N_a^{(i1,j1)} N_1^{(i,j)} \end{split}$	$\omega_1 \sim 10^{-2}$	(i, j), (i1, j1): $N_a \uparrow, N_1 \uparrow, N_2 \downarrow$
Обмен кислородом	ЛФП2 Event2		$\delta = \left(N_0^{(i,j)} - N_0^{(i,j)}\right) / 2$ $N_0^{(i,j)} = N_0 - \delta \omega_2, N_0^{(i,j)} = N_0 + \delta \omega_2$	$\omega_2 \sim 10^{-2}$	(i, j), (i1, j1): $N_a \downarrow, N_1 \uparrow, N_3 \downarrow$
Главная реакция кислорода с $CH_3$ -связью $2O + (CH_3 - Si) \rightarrow$ $OH + CH_2O + (-Si)$	ЛФП2 Event3		$N_{3}^{n} := N_{3}^{n} - \omega_{3} N_{0}^{m} N_{0}^{n},$ $N_{0}^{m} := N_{0}^{m} - \omega_{3} N_{0}^{m} N_{0}^{n},$ $N_{0}^{n} := N_{0}^{n} - \omega_{3} N_{0}^{m} N_{0}^{n},$ $N_{2}^{n} := N_{2}^{n} + \omega_{3} N_{0}^{m} N_{0}^{n},$ $N_{1}^{m} := N_{1}^{m} + \omega_{3} N_{0}^{m} N_{0}^{n},$ $N_{a}^{n} := N_{a}^{n} + \omega_{3} N_{0}^{m} N_{0}^{n}$	$\omega_3 \sim 10^{-1}$	$n \lor m : N_0 \uparrow, N_a \uparrow, N_2 \downarrow, N_3 \uparrow, N_1 \uparrow$

Адсорбция кислорода	ЛФП 1&2	$J = \begin{cases} (i1, j) : 0 < i1 < V, \\  i - i1  < 2 N^{(i1, j)} > 0 \end{cases},$	$\forall j \in J,  \xi \in [0;1],  N_0^{(i,j)} = N_0^{(i,j)} + \xi \omega_4,$	$\omega_{4} \simeq \frac{1 - f\left(\beta^{i}, E^{i}\right)}{1 - f\left(\beta^{i}, E^{i}\right)}$	$N_a^{(i1,j)}\uparrow, N_2^{(i1,j)}\downarrow$
	Event4	$J \neq \emptyset,  N_0^i > 0$	$N_0^{\ \prime} = N_0^{\ \prime} - \xi \omega_4, N_a^{\ (\prime,j)} = N_a^{\ (\prime,j)} - \xi \omega_4$	- 3U	
Десорбция кислорода	ЛФП 1&2	$J1 = \begin{cases} (i1, j) : 0 < i1 < V, \\  i = i1  < 2, N^{(i1, j)} > 0 \end{cases}$	$\forall j \in J1, N_0^{(i1,j)} = N_0^{(i1,j)} - \xi \omega_5,$	$\omega_5 \sim 5 \cdot 10^{-5}$	$N_0^{(i1,j)}\uparrow, N_2^{(i1,j)}\downarrow$
	Event5	$  l-ll  < 2, N_0^{\text{max}} > N_0^i$	$N_0^i = N_0^i + \xi \omega_5, N_a^{(i,j)} = N_a^{(i,j)} + \xi \omega_5$		
			$\beta^{i} \coloneqq \beta^{i} \left( \frac{N_{0}}{N_{0}^{i} + \xi \omega_{5}} \right), E^{i} \coloneqq E^{i} \left( \frac{N_{0}}{N_{0}^{i} + \xi \omega_{5}} \right)$		
Физическая адсорбция	ЛФП1&2	$I3 = \int (i1, j) : 0 < i1 < V,$	$\forall j \in J3, N_2^{(i1,j)} = N_2^{(i1,j)} + \xi \omega_6,$	$\omega_{\epsilon} \sim 10^{-4} \frac{1}{-1}$	$N_2^i$
CH <sub>2</sub> O	Event6	$ i-i1  < 2, N_a^{(i1,j)} > 1$	$N_2^{i} = N_2^{i} - \xi \omega_6$	° 3U	2
		$J3 \neq \emptyset,  N_2 > 0$			
Десорбция <i>СН<sub>2</sub>О</i> в депо	ЛФП1&2	$J2 = \begin{cases} (i1, j) : 0 < i1 < V, \end{cases}$	$\forall j \in J2, N_2^{(i1,j)} = N_2^{(i1,j)} - \xi \omega_7,$	$\omega_7 \sim 10^{-3} \frac{1}{211}$	$N_1\uparrow, N_a\downarrow$
	Event7	$  i-i1  < 2, N_2^{(i1,j)} > 0$	$N_2^{\ i} = N_2^{\ i} + \xi \omega_7$	3U	
		$J \not 2 \neq \emptyset,  N_2 < N_2^{\text{max}} \approx S$			
Десорбция ОН	ЛФП1&2	$J4 = \begin{cases} (i1, j) : 0 < i1 < V, \\ 0 < i1 < V, \end{cases}$	$\forall j \in J4, N_1^{(i1,j)} = N_1^{(i1,j)} - \xi \omega_8,$	$\omega_{8} \sim 10^{-6}$	$N_1^{i1,j}$ $\uparrow$
	Event8	$  i-i1  < 2, N_1^{(i1,j)} > 0$	$N_1^i = N_1^i + \xi \omega_8$		
		$J \downarrow \neq \infty$ , $I \lor_1 \gg I \lor_1$			

Рождение кислорода	ЛФП 1	$i < i0, i0 = \left[\pi / \beta_0\right] \simeq 3$	$N_0^i \coloneqq N_0^i + 1,$	$\omega_9 \sim 10^{-3}$	
	Event9	$N_0^i < N_0^{\max} \approx 8$	$\beta^{i} := \left(\frac{\beta^{i} N_{0}^{i} + \beta_{0}}{N_{0}^{i} + 1}\right),$ $E^{i} := \left(\frac{E^{i} N_{0}^{i} + E_{0}}{N_{0}^{i} + 1}\right)$		
Перемещение кислорода	ЛФП1	1. $0 < i < V - 1$	$\gamma = \frac{\tau}{2} \sqrt{\frac{1 \Im B}{N^i}} N^i := N^i + \frac{1}{2} N^i = N^i + \frac{1}{2} $	1	
	Event10	2. $i = 0$	$\int l \sqrt{3m_0}, V_0, V_0$		
		3. $i = V - 1$	$1.\left\lfloor N_{0}^{i-1}\gamma\sqrt{E^{i-1}}\sin\beta^{i-1}\right\rfloor -$		
			$-\left[N_0^i\gamma\sqrt{E^i}\sineta^i ight]$		
			2. $N_0^i \coloneqq N_0^i - \left[ N_0^i \gamma \sqrt{E^i} \sin \beta^i \right]$		
			3. $N_0^i := N_0^i + \left[ N_0^{i-1} \gamma \sqrt{E^{i-1}} \sin \beta^{i-1} \right]$		
Перемещение ОН	ЛФП1	1. $0 < i < V - 1$	$N_1^i \coloneqq N_1^i + \left\lfloor D\left(N_1^{i+1} - N_1^i\right)  ight floor +$	1	
	Event11	2. $i = 0$	1. + $\left[ D \left( N_1^{i-1} - N_1^i \right) \right]$ ,		
		3. $i = V - 1$	$D = 1/2, [\pm 1/2] = 0$		

			2. $N_1^i := N_1^i + \left[ D \left( N_1^{i+1} - N_1^i \right) \right]$ 3. $N_1^i := N_1^i + \left[ D \left( N_1^{i-1} - N_1^i \right) \right]$		
Уход <i>CH<sub>2</sub>O</i> в объем плазмы	ЛФП1 Event12	$i = 0, N_2^i > 0$	$N_2^i = \left[ N_2^i / 2 \right]$	1	
Перемещение СН2О	ЛФП1 Event13	1. $0 < i < V - 1$ 2. $i = 0$ 3. $i = V - 1$	$N_{2}^{i} \coloneqq N_{2}^{i} + \left[ D \left( N_{2}^{i+1} - N_{2}^{i} \right) \right] +$ $1. + \left[ D \left( N_{2}^{i-1} - N_{2}^{i} \right) \right],$ $D \equiv 1/2, \left[ \pm 1/2 \right] = 0$ $2. N_{2}^{i} \coloneqq N_{2}^{i} + \left[ D \left( N_{2}^{i+1} - N_{2}^{i} \right) \right]$ $3. N_{2}^{i} \coloneqq N_{2}^{i} + \left[ D \left( N_{2}^{i-1} - N_{2}^{i} \right) \right]$	1	

Примечание к Таблице 5.6.2: стрелками показано влияние фактора на рост значения вероятности.  $\xi \in [0,1]$  - случайная величина, разыгрываемая для каждой ячейки "пояса" в ЛФП 1&2. Операция (•) традиционно означает, что отрицательный аргумент переводится в ноль. Множество  $J \equiv \{(i1, j): 0 < i1 < V, |i-i1| < 2r = 2\}$ , где i – индекс ячейки первого KA, r = 1. Параметр  $i0 = [\pi/\beta_0] \simeq 1 + 2r = 3$ .

Целесообразно рассмотреть схему правил перехода для автомата  $\Xi_2$  в том предположении, что описание атомистическое (и квант времени порядка наносекунд) и состояние ячейки дискретное. ЛФП представляет собой последовательно выполняемые события, каждое из которых относится к тому или иному атомистическому переходу/превращению. Правила перехода в общем виде можно задать с помощью стохастических матриц:

$$State_{i,j}^{t+1} = A_{\omega}State_{i,j}^{t} + B_{\omega}State_{i,j1}^{t},$$
  

$$State_{i1,j1}^{t+1} = A_{\omega}State_{i1,j1}^{t} + B_{\omega}State_{i,j}^{t}.$$
(5.6.3)

Введение матрицы: а) отражает сценарий, который реализуется (при этом индекс  $\omega$  означает, что переход (2), разыгрываемый генератором случайных чисел  $\xi$ , происходит, если и только если  $\xi \in [0, \omega]$ ; б) имеют линейный характер, отражая потоки вещества (и химические реакции). Значения элементов матрицы определяются выбранным сценарием и согласованы для того, чтобы выполнялся закон сохранения вещества. Например, для процессов простого переноса (единичная матрица):

$$A_{\omega} + B_{\omega} = I, A_{\omega} + B_{\omega} = I, I = \left\| \delta_{a,b} \right\|_{a,b=1,5} - e_n,$$
(5.6.4)

где *e*<sub>n</sub> – единичная матрица.

Для элементарных химических превращений вероятность их осуществления может меняться в зависимости от расширенной окрестности [96] или от наличия/отсутствия реагентов: например, присутствие адсорбированной молекулы  $CH_2O$  уменьшает доступ атомов кислорода к метильным группам. В общем виде  $\omega = \omega(State_{i,j}^t, State_{i1,j1}^t)$ . К примеру, для первой реакции в ур. (5.4.1), если она происходит, можно записать следующее выражение:

$$State_{i,j}^{t+1} = State_{i,j}^{t} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix},$$
  

$$State_{i1,j1}^{t+1} = State_{i1,j1}^{t} + \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$
(5.6.5)

Предполагается, что затраченный кислород и полученная гидроксильная группа принадлежат ячейке  $(i_1, j_1)$ , а место реакции – в ячейке (i, j). Остановимся на гидроксильных радикалах. По ним мы предполагаем установившееся равновесие четырех процессов, а именно: образования, десорбции/адсорбции и связывания в ходе

реакции  $OH + (\cdot Si) \rightarrow SiOH$ . Из них в явном виде описываем десорбцию, а также диффузию по поверхности, и не будем различать физически адсорбированный гидроксил от химически связанного, считая их концентрации пропорциональными общей ( $N_1$ ).

Сохраняя прежний физический смысл, в КА с непрерывными значениями ЛФП применяются детерминировано, но вместо единичных количеств присутствуют произведения вероятностей на действующие массы (квазихимических реакций). Кроме того, упрощается запись условий возможности событий.

Ход автомата Ξ<sub>1</sub> реализуется тремя событиями, имеющими следующий физический смысл:

- обмен веществом со стенками поры (Ξ<sub>2</sub>) с учетом топологии (5.6.2) ЛФП 1&2;
- обмен веществом на внешней границе депо;
- перемещение вещества по направлению оси нити и коррелированное с ним изменение пар (β, E).

Перемещение частиц внутри поры, референтное автомату  $\Xi_1$ , смоделировано в Event10 как сумма ненаправленного диффузионного движения по кнудсеновскому механизму и направленного псевдокинематического движения, которое есть результат ненулевой тангенциальной компоненты скорости частицы. Последнее названо псевдокинематическим, поскольку не является свободным в вакууме (что было бы при диаметре поры d > 10 нм), и избыточная среднекинетическая энергия гасится электростатическим "трением" о стенки поры. С целью описания этих механизмов вводится в ЛФП 1 два безразмерных параметра порядка  $0.1 \div 1$ : коэффициент кнудсеновского переноса D, наследуемый из трехмерного соотношения Эйнштейна-Смолуховского для броуновского движения, и коэффициент гашения  $\gamma$ , значение которого вычисляется в предположении, что в каждом соударении атом кислорода массы  $m_0$  теряет 1 % избыточного импульса.

Сделаем еще ряд необходимых комментариев к Таблице 5.6.2. Диффузия частиц кислорода и  $CH_2O$  происходит по одному закону первого порядка (Event0, Event2), поскольку эти частицы адсорбированы скорее физически, чем химически.

Что касается диффузии OH – групп (Event1), то мы полагаем для них кинетику второго порядка: скорость диффузии пропорциональна числу свободных связей по элементарному механизму. В модели мы не разделяем физически и химически адсорбированный OH, причем последний приводит, собственно, к конечному продукту реакции. Для главной реакции принята также кинетика второго порядка, поскольку эта реакция является многостадийной и, как мы предполагаем, однонаправленной. В терминах атомарных актов для её протекания необходима одна связь  $Si - CH_3$  в пределах ячейки КА ( $\Xi_2$ ) и два адатома кислорода в пределах той же ячейки или соседней с ней. Чтобы учесть это, мы вписали знак суммы в запись Event3.

Заметим, что рождение кислорода в них связано не только с прямым проникновением кислорода из плазмы, но и за счет поверхностной диффузии кислорода по внешней поверхности диэлектрика. Диффузная составляющая переноса кислорода описывается в Event10 конечно-разностным аналогом одномерного оператора диффузии, причем при превышении возникает вычислительная неустойчивость, исчезающая при подстановке кнудсеновского коэффициента переноса. При реализации Event11 возникает эффект локального повышения количества ОН групп в конце поры из-за "ветра", связанного с направленным движением, поэтому при записи диффузной составляющей в граничной ячейке мы поставили уменьшающую полусумму вместо, например, более корректной, аналогичной Event1-3. Вторая формула Event11 содержит вторую часть, исполняемую последовательно – здесь коэффициент переноса в газовую среду уже другой. Event12 и Event13, относящиеся к перемещению  $CH_2O$ , построены аналогично, но уже с другим коэффициентом. Формулы Event4-7 описывают адсорбцию/десорбцию, исходя из парных взаимодействий "ячейка (и) пояса ячейка". Вначале вычисляется количество вещества, переходящее из одной ячейки в другую, причем оно имеет случайный характер (поэтому, для каждой ячейки пояса разыгрывается равномерно распределенная случайная величина  $\xi \in [0, 1]$ ) и определяется по кинетике первого порядка. При более сложном варианте модели можно ввести зависимость частот  $\omega_i$ ,  $4 \le i \le 7$  от количества свободных связей и реализовать кинетику второго порядка. Отметим, что верхняя граница значений

частот определяется неравенством  $\omega_i \sum_m \xi_m < 1 \Rightarrow \omega_i < ((2r+1)U)^{-1} = 1/36$ . Что касается  $OH \cdot$  радикала, то мы предполагаем, что в объеме поры его содержится мало и его адсорбция незначительна, поэтому, ограничиваемся только описанием десорбции (Event8).

# 5.7. Параметризация модели

Часть параметров известны из геометрии и экспериментов, другие модельные параметры требуют дополнительного вывода (см. Таблицу 5.7.1). Вычислим значение  $V_{\delta}$ , которое считаем постоянным в течение всего процесса. За толщину приповерхностного слоя поры, в котором происходят все изменения, можно взять диаметр радикала  $CH_3$ . Согласно квантово-химическим вычислениям, максимальный проекционный радиус радикала  $r(CH_3) = 2$  Å. Поэтому, объем  $V_{\delta} = 0.25 \cdot 10^{-24}$  м<sup>3</sup>.

Параметр	Значение
Пористость ( <i>v</i> ), %	25
Средний радиус пор (r) и длина L, нм	1; 200
<i>V<sub>pore</sub></i> (радиус 1 нм), м <sup>3</sup>	0.63•10 <sup>-24</sup>
Расстояние между порами а, нм	2.9
<i>V<sub>SiO2</sub></i> , м <sup>3</sup>	1.72•10 <sup>-24</sup>
$V_{\delta}$ , м <sup>3</sup>	0.25•10 <sup>-24</sup>
Начальная поверхностная плотность метильных групп на стенках пор ( $S_{CH3}$ ), см <sup>-2</sup> (на ячейку $N_3(0)$ )	5.3•10 <sup>14</sup> (~5 ат/ячейку)
Начальная поверхностная плотность автоматов (S <sub>tot</sub> ), см <sup>-2</sup> (на ячейку)	~10 <sup>15</sup> (~9 ат/ячейку)
Начальная диэлектрическая постоянная, k	2.5

Таблица 5.7.1. Основные начальные параметры SiOCH low-k диэлектрика

Среднее расстояние *а* между стенками двух соседних пор радиуса r = 1 нм в *low-k* диэлектрике с пористостью v = 25 % может быть вычислено согласно уравнению:

$$a = \sqrt{\frac{V_{pore}}{2r\upsilon}},\tag{5.7.1}$$

где  $V_{poree}$  – объем цилиндирческой поры, и значение *a* составляет в нашем случае около 2.9 нм. В качестве объема *V* можно рассматривать параллелепипед с ребром основания *a* и высотой *L* (что равно толщине пленки), в котором заключен цилиндр поры.

Для описания квазикинематического движения радикала кислорода в объеме поры (первый автомат) введен диффузионный по смыслу коэффициент D (кнудсеновский параметр диффузии):

$$D = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{D_{surf} \cdot \tau}{2rl}} = 0.15.$$
 (5.7.2)

Движение кислорода представляется суперпозицией вертикальных (вдоль оси поры) и горизонтальных движений, причем на первые влияет зарядовое состояние стенок поры («электростатическое трение/вязкость»). В таких условиях оно не является свободным. Коэффициент <sup>1</sup>/<sub>4</sub> связан с размерностью задачи, величина  $D_{surf} = 10^{13} \text{ м}^2/\text{с}$  описывает диффузию по поверхности поры, а ур. (5.7.2) выписано из соображений размерности.

Так как площадь ячейки автомата ограничена, исходя из значения начальной поверхностной плотности метильных групп на стенках пор (см. Таблицу 5.7.2) получаем, что в начальный момент времени в одной клетке 2-го КА присутствует  $N_3(t=0) \approx 5$  метильных групп. Атом кислорода перед тем, как потеряет энергию, претерпевает порядка 3000 столкновений со стенками пор диэлектрика [96]. Тогда, время пребывания атома *O* внутри поры  $t = 3000 \cdot r/v_{th}$  нс ( $v_{th}$  тепловая скорость радикала кислорода при 250 °C). Это время значительно меньше времени, которое проходит между двумя последовательными попаданиями атомов кислородов в одну пору ( $\approx 5000$  нс) почти на 3 порядка. Время перескока атома *O* между двумя соседними гексагонами (ячейками) 2-го КА также мало и оценивается из формулы Эйнштейна и составляет  $\approx 10^{-11}$  с. Такое соотношение времен еще раз говорит в пользу вероятностной интерпретации фазовых переменных и в том, что суммарная реакция лимитирована кинетикой.

№ IC	1-ый КВ (объем поры)	Значение	2-ой КА (поверхность поры)	Значение
	$N_0$	0	$N_0$	0
	$N_{I}$	0	$N_{I}$	0
IC-1	$N_2$	0	$N_2$	0
	$N_3$	Rand [4-6]	β	$\beta_0 = \pi/4$
	$N_{f}$	9- <i>N</i> <sub>3</sub>	E	Е0=0.1 (эВ)

Таблица 5.7.2. Начальные значения

От геометрических и кинематических параметров перейдем к оценке электронно-химических. Электронная поляризуемость атомов кислорода немного выше, чем у ушедших в результате реакции атомов водорода (см. Таблицу 5.7.3). Степень ионности молекулы определяется разницей электроотрицательности (ЭО) входящих в ее состав атомов. Электроотрицательность атомов уменьшается в последовательности O(3.44) > C(2.55) > H(2.2) > Si(1.9) [111]. В начальной пленке диэлектрика разница электроотрицательности для молекулы  $Si - CH_3$  равно 0.65, однако, после экспонирования диэлектрика в кислородной плазме часть  $Si - CH_3$ групп замещается на Si-OH группы, у которых разность ЭО составляет 1.54 (см. Таблицу 5.7.3). Это означает, что ионная компонента диэлектрической постоянной будет расти. Однако ионная компонента значительно меньше, чем электронная, поэтому первая не будет учитываться в нашей модели.

Атом	Поляризуемос ть (электронная), Å <sup>3</sup>	Связь	Энергия связи(эВ)	Поляризуемость электронная α <sub>0</sub> (Å <sup>3</sup> )	Разница ЭО	Длина связи (Å)
Si	5.38	Si-OH	8.32	0.123	1.54	1.63
0	0.802	Si-H	3.11	0.07	0.3	1.48
С	1.76	Si-CH <sub>3</sub>	4.7	0.076	0.65	1.87
Н	0.667	Si-CH <sub>2</sub>	4.7	0.132	0.65	1.87

Таблица 5.7.3. Физические свойства связей и атомов low-k [76, 112, 113]

Для полноты модели необходимо найти значения для ориентационной поляризуемости. К сожалению, в литературе практически нет информации по данному вопросу. Поэтому, нами были произведены квантово-химические расчеты по

определению дипольного момента интересующих нас связей для различных кластеров в пакете HyperChem. В Таблице 5.7.4 показаны результаты полученного дипольного момента и рассчитанной ориентационной поляризуемости для различных конфигураций связей. По полученным результатам видно, что дипольный момент для конфигурации Si - OH более чем на порядок выше, по сравнению с конфигурацией атома кремния с оборванной связью. Тем не менее, в работе [114] были найдены дипольные моменты для таких же связей и для сравнения, результаты наших расчетов и найденных в литературе приведены в Таблице 5.7.4. При параметризации поверхностной диффузии учитывались размеры молекул. Например, линейный размер группы  $CH_2O$  почти в два раза выше, чем для OH группы.

Таблица 5.7.4. Рассчитанный дипольный момент и ориентационная поляризуемость для различных конфигураций связей

Конфигурация связи	Дипольный момент •10 <sup>-30</sup> (Кл•м)	Поляризуемость ориентационная (250 °C), (Å <sup>3</sup> )	
Si-CH <sub>3</sub>	2.561 [наш], 2.924 [114]	14.8	
Si-OH	3.987 [наш], 4.453 [114]	34.5	
Si•	0.571 [наш], 0.591 [114]	6.07	
Si-O•	7.139 [114]	88.6	

# 5.8. Результаты вычислительного эксперимента

Напомним еще раз, ЧТО фазовые переменные имитационного КAмоделирования усреднены по времени. Моделирование было проведено для 2 млн. шагов клеточного автомата, что соответствует 2 с реального процесса. На Рис. 5.8.1 представлен профиль распределения по глубине количества атомов кислорода в 2-ом КА, характеризующийся начальным максимумом с последующим пологим, иногда почти горизонтальным, участком. Интегрально кривая возрастает со временем симуляции с пиком в районе 10 нм. Стоит отметить, что положение пика не смещается с увеличением числа итераций, однако его высота существенно увеличивается (более чем в 2 раза) со временем вычислительного эксперимента – от 1 ск2с.



Рис. 5.8.1. Усредненное (по кольцу) число атомов кислорода во 2-ом КА в зависимости от глубины проникновения

Кроме того, при уменьшении вероятности протекания основной реакции (5.4.3) в 3 раза пик также не смещается по глубине, но его высота увеличивается примерно в 2.5 раза. Это указывает на то, что увеличивается количество свободных кислородных радикалов на поверхности поры. Таким образом, изменение числа диффундирующих молекул, образующихся в результате основной реакции, будет влиять на кинетику реакции, но не повлияет на процессы переноса кислорода в поре.

Число гидроксильных ОН групп в 1-ом КА монотонно увеличивается с толщиной диэлектрика (Рис. 5.8.2 а) и в итоге выходит на насыщение. Следует отметить, что максимальное число ОН увеличивается пропорционально времени эксперимента. Подобный рост объясняется тем, что поры "закрыты" с одной стороны И OHгруппы, десорбированные с поверхности поры, могут постепенно диффундировать вглубь поры. Поведение среднего числа ОН групп во 2-м КА характеризуется довольно широким локальным максимумом, который сдвигается по глубине поры с увеличением времени экспозиции (Рис. 5.8.2 б). Помимо смещения с увеличением количества шагов КА, увеличивается ширина этого пика и значительно снижается разность числа ОН в начале поры (0 нм) и в конце поры (200 нм). Например, эта разница (при движении от 1 с к 2 с) снижается примерно в 2 раза, в абсолютных величинах от 0.08 (1 с) к 0.04 (2 с). Вдобавок, из Рис. 5.8.2 (б) видно, что число ОН групп в начале поры не меняется после 1 млн. шагов автомата (1 с). Таким образом, наступает некое "насыщение" ОН группами в этой области, а именно, что после симуляции 1 с реального процесса почти все метильные группы удалены в начале поры и свободные *ОН* группы заняли вакантные места. Когда время экспозиции составляет 2 секунды, пик располагается на глубине около 75 нм.



Рис. 5.8.2. Среднее число ОН групп в 1-ом (а) и во 2-ом (б) КА в зависимости от глубины проникновения

Предположение о том, что при увеличении времени вычислительного эксперимента почти все метильные группы уходят с области начала поры, подтверждается данными из Рис. 5.8.3, из которого видно, что спустя 2 секунды, в начале поры присутствует не более 9 % начального числа метильных  $CH_3$  групп. Экстраполирование данных на Рис. 5.8.3 на более длительное время показывает, что все больше и больше  $CH_3$  групп будут заменены на OH группы, и со временем почти все метильные группы покинут поверхность пор. Однако наряду с заменой групп  $CH_3$  на OH группы происходит образование свободных связей у кремния. Так как в модели изначально предполагалось, что на поверхности поры в начальный момент времени присутствуют только метильные группы, наряду со свободными связями у кремния, то помимо замещения метильных групп на гидроксильные, возможно адсорбция атомов кислорода на оставшиеся свободные связи у кремния, что приведет к росту диэлектрической постоянной.



Рис. 5.8.3. Усредненное число СН<sub>3</sub> групп во 2-ом КА

Наконец, на Рис. 5.8.4 показаны результаты расчета диэлектрической проницаемости, согласно формуле (5.3.5), после процесса воздействия радикалами кислорода. Из данного рисунка видно, что после симуляции 0.1 сек процесса, значение диэлектрической постоянной резко возрастает (по сравнению с начальным значением) и достигает значения  $k \approx 2.64$ , однако в дальнейшем рост замедляется и становится асимптотическим. Подобный резкий рост диэлектрической проницаемости в начальные моменты времени связан с адсорбцией атомов кислорода на свободные связи у атомов кремния, что резко увеличивает компоненту ориентационной поляризуемости в (5.3.5) (см. Таблицу 5.7.4). Рост k после 2 сек физического времени составляет порядка 13 %, что коррелирует с количеством групп *ОН* и *СН*<sub>3</sub> на поверхности поры (во 2-ом КА). При экстраполяции результатов до 60 секунд получится значение диэлектрической постоянной  $k \approx 3.1$ , что обозначает рост на ~10 % (общего прироста) по сравнению первыми 2 с.



*Рис. 5.8.4. Расчетное значение диэлектрической проницаемости low-k диэлектрика в зависимости от времени* 

# 5.9. Выводы по Главе 5

- В данной главе представлена кинетическая математическая модель взаимодействия кислородных радикалов с поверхностью изолированной поры *low- k* SiOCH диэлектрика;
- Разработанная модель, основанная на сложной декомпозиции физико-химических 14 процессов, состоит ИЗ элементарных событий. В качестве метода моделирования использовался клеточные требующие автоматы, меньше вычислительных ресурсов по сравнению с методом молекулярной динамики. Были рассчитаны первые 2 секунды взаимодействия с использованием оригинальной программы SoftCAM на персональном компьютере (длительность экспозиции в плазме составляет 60 секунд);
- В результате расчетов была получена динамика пространственного распределения ключевых реагентов, что позволило подтвердить предположение о том, что при экспонировании химического превращения трансформация не достигает 100 % (не более 80 %). Кроме того, показана необходимость учета трансформации групп *Si CH*<sub>3</sub> не только в *Si OH* но и в ненасыщенные связи кремния, концентрация которых растет в процессе симуляции;
- Полученные при экстраполяции на 60 сек расчетные значения диэлектрической проницаемости показали рост на 23 % (с 2.5 до 3.1), что находится в согласии с экспериментальными литературными данными;
- 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 с поверхности пористых диэлектрических пленок.

# Глава 6. Методы по защите пористых диэлектрических материалов от деградации в процессе травления

Создание технологических процессов, с помощью которых удалось бы достичь меньшего повреждения пористых диэлектриков при плазмохимическом травлении, представляет собой большие трудности. В литературе представлено множество современных подходов по уменьшению негативного влияния плазмы на свойства пористых *low-k* диэлектриков, однако все они требуют усовершенствования. В данной главе будут рассмотрены различные предложенные способы. Также, будут представлены результаты проведенных экспериментальных исследований по: 1) криогенному травлению в плазмах  $CF_3Br$ ,  $CF_4$ ; 2) пассивация стенок пор полимером.

# 6.1. Современные методы защиты пористых *low-k* диэлектриков от повреждения в плазме

На сегодняшний день существует несколько подходов для защиты пористых диэлектриков от их повреждения при травлении в плазме. Недавно разработанный метод с заполнением пор жертвенным полимером (Post Porosity Plasma Protection – Р4) показал низкие показатели повреждений диэлектрика после процесса травления OSG low-k диэлектриков с большим радиусом пор и высокой пористостью [115, 116] В данном методе поры диэлектрика заполнялись жертвенным полимером из раствора, таким образом, материал становился плотным. Поскольку пористость маскируется, а общее содержание углерода было увеличено, возникла необходимость использования дополнительных «разрушающих» шагов при интеграции (травление, очистка и ХМП). После травления или ХМП, наполнитель удаляется путем термического воздействия, чтобы восстановить первоначальное значение диэлектрической проницаемости. Процедура Р4 включает в себя несколько дополнительных шагов: 1) осаждение полимера на поверхности диэлектрика; 2) диффузия полимера в поры при температурах, превышающих температуру стеклования; 3) удаление полимера после плазменной обработки / ХМП посредством отжига при температуре, достаточной для термического испарения полимера (Рис. 6.1.1). Удаление полимера также может быть инициировано с помощью ультрафиолетового света и потоком  $H_2$  плазмы [81, 117].



Рис. 6.1.1. Стадии процесса Р4

Уменьшение повреждения диэлектрика в плазме (Plasma Induced Damage - PID) в подходе P4 аналогичен ранее предложенному пост-интеграционному подходу удаления порогена [118, 119]. Пост-интеграционный подход удаления порогена широко проанализирован в многочисленных публикациях, наиболее подробно рассмотрен в работе [120]. Основным недостатком данного подхода является усадка пленки во время удаления порогена (до 10 %), в то время как в подходе P4 усадка пленки значительно меньше, потому что *low-k* пленки были полностью прогреты до заполнения жертвенным полимером [116]. Преимущества P4 и пост-интеграционного удаления порообразователя очевидны. В обоих случаях происходит травление плотного материала вместо пористого. В этом случае проникновение активных радикалов плазмы очень затруднено. Однако в работах [81, 117] показано, что некоторое проникновение радикалов фтора все же сохраняется даже с заполнением пор полимером. Это связано с высокой подвижности радикалов  $F^*$ . Кроме того, процессы заполнения пор полимером, с последующим их высвобождением, значительно усложняет интеграционный процесс.

Альтернативной стратегией защиты пор является криогенное травление диэлектриков [121, 57]. Этот подход основан на криогенных процессах травления, когда продукты реакция травления конденсируются в порах и, тем самым, обеспечивают их временное заполнение. К примеру, при травлении *low-k* диэлектрика в плазме *SF*<sub>6</sub> PID значительно уменьшается при снижении температуры стола, на котором лежит Si подложка с нанесенной пористой *low-k* пленкой, до криогенных (порядка -120 °C), что соответствует конденсации побочных продуктов реакции (Рис. 6.1.2).



Рис. 6.1.2. Криогенное травление low-k диэлектрика с конденсацией продуктов реакции в порах

Причем, от побочных продуктов впоследствии очень легко избавиться при нагревании пластины до комнатных температур. От остаточных побочных продуктов избавляются при непродолжительном термическом отжиге при температуре 350 °C. В итоге, получают практически неповрежденную low-k пленку. По сравнению с Р4 подходом, требующий дополнительные шаги (заполнение полимером и его высвобождение), технологический процесс с криогенным травлением намного упрощается. Используя этот подход, удалось после интеграции получить рекордно низкое значение диэлектрической постоянной равное 2.38 (начальное значение было 2.31) при ширине зазора 23 нм [122]. Однако для промышленности необходимы процессы, которые совместимы с существующим оборудованием. Одним из существенных недостатков подхода криогенного травления диэлектриков - очень низкие температуры процесса, порядка (-120 °C), что является технологически не применимым. Для решения этой проблемы было предложено двигаться немного другим путем – в первую очередь конденсировать выбранные химические соединения в порах диэлектрика, затем производить травление, с последующим высвобождением пор [123] (Рис. 6.1.3).



Рис. 6.1.3. Конденсация выбранных химических соединений в порах low-k до травления

При этом, теоретически, может быть выбрана любая температура с соответствующим выбором химии для травления.

# 6.2. Криогенное травление low-k диэлектриков в плазмах CF<sub>3</sub>Br и CF<sub>4</sub>

В предыдущих главах уже отмечалось, что существенным недостатком криогенного травления являются очень низкие температуры процесса. Этот недостаток связан, как и с необходимостью создания нового оборудования, так и с дополнительными затратами на использование большого объема жидкого азота, для охлаждения до криогенных температур. Поэтому, выбор химических соединений, которые будут конденсироваться в порах при гораздо более высоких температурах, является актуальной проблемой. Согласно ранее разработанному алгоритму, подробное описание которого представлено в работах [124-127], были рассчитаны изобары адсорбции для трех газов - *CF*<sub>3</sub>*Br*, *CF*<sub>4</sub> (Рис. 6.2.1). Данный метод основан на пересчете изотерм адсорбции (зависимость показателя преломления диэлектрика от давления при постоянной температуре), полученных с помощью эллипсометрической порозиметрии толуола при комнатной температуре, В изобары адсорбции (зависимость показателя преломления диэлектрика от температуры при постоянном давлении) для низких температур. Для расчета изобар использовалась температурная (уравнение Уравнение зависимость давления паров Антуана). Кельвина использовалось для расчета критического давления, необходимого для конденсации газа в порах определенного размера. Исходя из результатов расчета, для проведения процессов криогенного травления были выбраны газы  $-CF_3Br$ , так как в этом случае вероятна адсорбция продуктов реакции при высоких температурах, и  $CF_4$ , так как в этом случае на поверхности диэлектрика возможно формирование полимерного слоя, который будет защищать пористый диэлектрик от диффузии радикалов фтора и, как следствие, приведет в меньшему повреждению диэлектрика.



Рис. 6.2.1. Расчетные изобары адсорбции для CF<sub>3</sub>Br, CF<sub>4</sub>, при разных давлениях

Полученные результаты расчетов показывают, что все три кандидата полностью заполняют поры, к примеру, при давлении 20 мТорр, при очень низких температурах (-141 °C для  $CF_3Br$ , -192 °C для  $CF_4$ ). Естественно, данные температуры не применимы для промышленности и для наших целей. Однако, в случае с  $CF_3Br$  возможна конденсация в порах диэлектрика продуктов реакции, таких как  $SiCH_xBr_y$ ,  $SiBr_4$ ,  $SiOBr_x$ ,  $Br_2$  при значительно более высоких температурах.

Для проведения экспериментов по травлению диэлектрика в выбранных газах использовался термически обработанный OSG диэлектрик толщины 200 нм, который был нанесен методом центрифугирования на Si подложку. Пористый SiOCH диэлектрик имеет пористость порядка 30 %, средний радиус пор 1.1 нм (Рис. 6.2.2) и показатель преломления n = 1.287.



Рис. 6.2.2. (а) Изотермы адсорбции/десорбции толуола для используемого SiOCH диэлектрика; (б) распределение пор по размерам

Процесс травления производился в ICP реакторе установки PlasmaLab 100 Dual от Oxford Instruments. Охлаждение столика производилось с помощью жидкого азота, термический контакт осуществлялся за счет непрерывной подачи гелия (3 sccm) между пластиной и столиком. В эксперименте использовались образцы размером  $2x2 \text{ см}^2$ , которые приклеивались к кремниевой пластине (100 мм) с помощью вакуумной смазки Fomblin. Перед травлением каждый образец отжигался при 300 °C в течение 30 минут для удаления адсорбированной воды и загрязнений, которые скапливаются на пленке в процессе хранения и транспортировки. Температура травления варьировалась от 0 °C до -100 °C. Процесс травления состоит из трех частей: 1) конденсация рабочего газа при 20 мТорр в течение 1 мин, этого времени достаточно для адсорбции газа на поверхности и конденсации в мельчайших порах; 2) сам процесс травления тоже при 20 мТорр в течение 20 с, что приводит к удалению

примерно половины толщины пленки; 3) мягкий отжиг в соседней камере, без разрыва вакуума при 65 °C, 5 мин, этот шаг используется для удаления продуктов реакции из пор диэлектрика.

#### 6.2.1. Плазма CF<sub>3</sub>Br

Пористы *low-k* диэлектрик был протравлен в плазме  $CF_3Br$  при температуре 0 °C и от (-40 °C) до (-100 °C) с шагом (-10 °C). Авто регулируемое напряжение смещения при всех температурах процесса был около 138 В. На Рис. 6.2.3 показана зависимость скорости травления и показателя преломления от температуры процесса.



Рис. 6.2.3. Температурная зависимость скорости травления (ER) и показателя преломления (RI) после травления в плазме CF<sub>3</sub>Br

Температурная зависимость имеет немонотонный характер. Скорость травления при (-40 °C) выше, чем при 0 °C. Далее, скорость травления снижается в диапазоне температур от (-40 °C) до (-60 °C), что полностью коррелирует и фундаментальным уравнением Больцмана, который в объясняется кинетике отражается в уравнении Аррениуса. Однако скорость травления начинает снова возрастать с дальнейшим понижением температуры процесса, пока не достигает насыщения при (-90 °C). Механизм такого поведения не до конца ясен, но подобную динамику можно частично объяснить, если взглянуть на поведение показателя преломления, который представлен на том же графике. Показатель преломления low-k диэлектрика после травления имеет также немонотонный характер и можно провести некоторые корреляции с поведением скорости травления. Высокая скорость травления соответствует низкому значению показателя преломления и наоборот. Высокое значение показателя преломления соответствует более выраженному осаждению продуктов травления в порах диэлектрика. Таким образом, аккумуляция продуктов травления в порах диэлектрика определяет немонотонный характер скорости травления. Боле того, продукты травления, образующиеся при низких температурах, гораздо эффективнее удаляются из материала после процесса термического отжига при 300 °C. К примеру, пленка протравленная при T < -70 °C имеет показатель преломления близкий к значению непротравленной пленки (после термического отжига). Скорее всего, этот факт указывает на зависимость свойств и состава осаждаемых продуктов травления от температуры. Однако такое поведение также может указывать на то, что не существует необратимых изменений в матрице диэлектрика (уплотнение), если диэлектрик травился при T < -70 °C. Это означает, что деградация диэлектрика в процессе травления уменьшается как функция температуры из-за адсорбции побочных продуктов травления.

Рис. 6.2.4 показаны Фурье ИК-спектры протравленных Ha пленок. Наблюдаются дополнительные пики, по сравнению со спектром начальной пленки (черная сплошная линия), которые соответствуют колебаниям  $-CF_3$  при ~1307 см.<sub>1</sub>,  $-CH_xBr_v$  при ~1240 см<sup>-1</sup> и  $-SiF_x$  при ~983 см<sup>-1</sup>. Эти пики соответствуют аккумулированным продуктам реакции, которые, к тому же, делают материал адсорбированной влаги на 3200-3700 см<sup>-1</sup>). После гидрофильным (пик от термического отжига при 300 °С в течение 30 минут дополнительные пики полностью исчезают, но при этом гидрофобные свойства диэлектрика не восстанавливаются (Рис. 6.2.4 б).



*Рис. 6.2.4. FTIR спектр low-k диэлектрика после травления в CF<sub>3</sub>Br (a) и после отжига (б)* 

Относительное количество побочных продуктов реакции, аккумулированных в порах, возрастает с понижением температуры процесса, что в конечном итоге ведет к снижению толщины поврежденного слоя, что отражено в Таблице 6.2.1, где расчет толщины поврежденного слоя велся по ур. (3.3.2).

Температура, °С	Остаточная толщина после травления, нм	EDL, нм
-40-	116.2 (±2)	38.1 (±2)
-60	130.5 (±2)	42.2 (±2)
-80	107.8 (±2)	35.1 (±2)

Таблица 6.2.1. Толщина поврежденного слоя для low-k диэлектрика после травления в плазме CF<sub>3</sub>Br и дополнительного термического отжига при 300 °C, 30 мин

Сравнивая результаты для двух точек (-60 °С и -80 °С) мы видим, что более высокая скорость травления (-80 °С) соответствует низкому значению EDL и наоборот, EDL выше при (-60 °С), когда показатель преломления выше, а скорость травления минимальна. Таким образом, деградация *low-k* диэлектрика зависит от взаимного отношения скорости травления и скорости диффузии активных частиц плазмы, которые вызывают его повреждение. Если скорость травления превышает скорость диффузии активных радикалов, то величина EDL незначительна. С другой стороны, если скорость травления отстает от фронта диффузии активных радикалов, то EDL будет существенно выше [120]. Скорость травления зависит от толщины и состава полимерной пленки, которая образуется на поверхности диэлектрика в процессе травления. Эта пленка будет замедлять скорость травления делая, таким образом, результирующий процесс очень чувствительным к диффузии радикалов плазмы.

#### 6.2.2. Плазма CF4

Скорость травление в плазме этого газа существенно снижается с понижением температуры процесса (Рис. 6.2.5). Этот эффект связан с осаждением фторуглеродной пленки на поверхности *low-k*. Показатель преломления пленки остается стабильным вплоть до температур (-70 °C), наблюдаются лишь незначительный флуктуации. При температуре процесса (-90 °C), показатель преломления существенно возрастает, что объясняется увеличением толщины полимерной пленки на поверхности диэлектрика.

Эти результаты полностью коррелируют с трендами скорости травления: толщина возрастает, когда скорость травления снижается. После процесс полимера термического отжига, полимерная пленка полностью удаляется с поверхности что подтверждается данными эллипсометрии Фурье ИКдиэлектрика, И спектроскопии. При этом, показатель преломления снижается и при температуре (-90 °C) становится очень близок к значению, что был получен для начальной пленки диэлектрика.



Рис. 6.2.5. Температурная зависимость скорости травления (ER) и показателя преломления (RI) после травления в плазме CF<sub>4</sub>

Скорость травления на Рис. 6.2.5 вычислялся путем анализа изменения толщины (эллипсометрия) в процессе травления. Таким образом, скорость травления положительна, когда толщина пленки снижается (процесс травления) и она принимает отрицательные значения, когда общая толщина пленки увеличивается (процесс осаждения полимера). Мы получаем, что кривая скорости травления состоит из двух частей: 1) при температурах процесса выше (-70 °C), *low-k* диэлектрик травится (скорость травления выше скорости осаждения полимера); 2) при температурах процесса фторуглеродного полимера превышает скорость травления. На ИК-спектрах видно, что интенсивность *Si* – *CH*<sub>3</sub> пика не зависит от температуры травления (Рис. 6.2.6).



Рис. 6.2.6. Сравнение ИК-спектров начальной пленки и после травления в плазме CF<sub>4</sub> с дополнительным отжигом при 300 °C.

Поскольку интенсивность  $Si - CH_3$  пика не изменяется, а скорость травления уменьшается при снижении температуры, то сравнение EDL для разных температур является бессмысленным. Однако есть смысл сравнить EDL со значениями, полученными при одинаковых условиях процесса в плазме газа  $CF_3Br$ . К примеру, при температуре (-60 °C) для плазмы  $CF_3Br$  EDL составляет порядка 42 нм (остаточная толщина пленки 130 нм), а для  $CF_4$  около 35 нм (остаточная толщина 160 нм). Это означает, что травление при низких температурах в плазме газа  $CF_4$  является менее разрушительным.

#### 6.2.3. Механизмы реакций криогенного травления в плазмах CF<sub>3</sub>Br и CF<sub>4</sub>

В плазме газа  $CF_3Br$  имеется малое число радикалов фтора  $F^*$  и в основном состоит из  $CF_3^*$ ,  $CF_2^*$  и  $Br^*$  в нейтральной и ионизованной форме [128]. Согласно проведенным в работе [129] расчетам, энергия диссоциации  $CF_3Br$  составляет порядка 3.53 эВ. Однако же, энергия диссоциации  $CF_3Br^*$  составляет уже 0.41 эВ. Столь малая энергия диссоциации и относительно длинные  $CF_3 - Br^*$  связи показывают, что эту систему можно рассматривать как слабо связанные радикаланионные связи, а не как  $\sigma^*$  радикалы. Таким образом, можно говорить, что в результате образуются  $CF_3^*$  и  $Br^*$  анионы. Энергия диссоциации, энтальпия образования и длины связей показаны в Таблице 6.2.2.

	De, 9B	$\Delta$ Η, эB	r(C-F), Å	r(C-Br), Å
CF <sub>3</sub> -Br	3.53±0.01	-	1.34±0.12	1.93±0.11
CF <sub>3</sub> -Br*	$0.41 \pm 0.01$	-	1.36±0.12	$2.71 \pm 0.11$
e+CF <sub>3</sub> -Br=CF <sub>3</sub> +Br*	-	$-0.18 \pm 0.02$	-	-
e+CF <sub>3</sub> -Br=CF <sub>3</sub> *+Br	-	$1.85 \pm 0.02$	-	-

Таблица 6.2.2. Энергия диссоциации и энтальпия образования [129]

Поведение атома водорода в связи  $Si - CH_3$  (в *low-k*) схоже с поведением атома водорода в  $CH_4$  ( $H - CH_3$ ). Следовательно, некоторые данные доступные для  $CH_4$ могут быть использованы для понимания процессов в связи  $Si - CH_3$ . Подобно  $CH_4$ , радикалы  $Br^*$  реагируют с  $Si - CH_3$  и последовательно замещают атомы водорода с образованием гидрофильных бромсодержащих соединений:

$$Si - CH_3 + 2Br^* \rightarrow Si - CH_2Br + HBr \uparrow,$$
  

$$Si - CH_2Br + 2Br^* \rightarrow Si - CHBr_2 + HBr \uparrow.$$
(6.2.1)

Это приводит к росту пика адсорбированной воды, что видно на ИК-спектре (Рис. 6.2.4). Пик воды существенен для всех температур процесса (наблюдается лишь незначительное снижение с понижением температуры). Образующиеся в результате реакции  $Si - CH_xBr_y$  группы играют роль центров адсорбции для молекул воды. Также, они являются ловушками для аккумуляции бром- и фторсодержащих соединений, концентрация которых повышается при снижении температуры. Таким образом, данный факт объясняет рост скорости травления *low-k* диэлектрика с понижением температуры.

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. Однако в соответствии с работой [49], данный фторсодержащий слой служит своеобразным местом для стекания атомов фтора, которые участвуют в процессе травления диэлектрика. Логично предположить, что с понижением температуры значительно снижается скорость диффузии фторсодержащих соединений через слой  $CF_x/low-k$  и, следовательно, уменьшается

скорость травления и повреждение *low-k* диэлектрика. Наконец, механизм травления *low-k* диэлектрика в плазме  $CF_4$  при разной температуре можно описать следующим образом. При высоких температурах процесса при травлении  $SiO_2$  матрицы образуются радикалы кислорода  $O^*$ , которые уменьшают толщину полимерной фторуглеродной пленки на поверхности диэлектрика. При таких условиях, толщина полимерного слоя недостаточна для предотвращения диффузии радикалов  $F^*$  вглубь пленки. При снижении температуры, существенно снижается скорость травления  $SiO_2$  матрицы и, следовательно, образуется меньше радикалов кислорода. Это увеличивает эффективную скорость осаждения полимера, и полимерный слой  $CF_x$  становится достаточно толстым, чтобы защитить *low-k* диэлектрика от проникновения радикалов фтора и, следовательно, снижается деградация материала при травлении.

Процесс травления low-k диэлектрика и движение фронта повреждения можно описать тремя процессами: 1) удаление материала (его травление); 2) удаление углерода со стенок пор (или метильных групп); 3) образование полимерной пленки на поверхности диэлектрика. Сразу стоит отметить, что третий процесс сугубо индивидуальный и введен для того, чтобы в перспективе учитывать зависимость роста полимерного слоя от температуры (пример, плазма CF<sub>4</sub>). Возможно, этот процесс стоит сопоставить с адсорбцией для каких-то отдельных случаев, так как 3-е уравнение, по сути, будет описывать еще один вариант убыли газа (или радикалов). Таким образом, в первом приближении можно учитывать только первые два можно процесса, которые описать реакционно-диффузным уравнением И реакционным уравнением, соответственно. Схематичная запись рассматриваемых процессов, может быть представлена в следующем виде:

$$F + low - k \rightarrow volatile \quad by - products(\alpha_1) \quad , F + CH_3 \rightarrow \emptyset \quad carbon \quad depletion(\alpha_2),$$
(6.2.2)

где  $\alpha_1, \alpha_2$  – константы реакций. Тогда можно записать следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dF}{dt} = D\frac{d^2F}{dt^2} - \alpha_1 F - \alpha_2 CF, \\ \frac{dC}{dt} = -\alpha_2 CF, \end{cases}$$
(6.2.3)

где первое уравнение – реакционно-диффузное, которое описывает процесс диффузии фтора в материал (первый член), удаление материала (второй член) и реакцию с метильными группами (третий член), а F(x,t) – концентрация фтора; второе уравнение в системе, описывает реакционный процесс удаления метильных групп и падение их концентрации C(x,t). Начальные условия, следующие:

$$\begin{cases} F(x,0) = 0\\ C(x,0) = K_1, 0 < x < l \end{cases}$$
(6.2.4)

Не уменьшая общности для удобства можно положить  $K_1 = 1$ . Для написания граничных условия можно ограничиться первым порядком:

$$\begin{cases} F(0,t) = K_2 \\ F(l,t) = 0 \end{cases}, t > 0 \tag{6.2.5}$$

Аналогично, можно положить  $K_2 = 1$ . Для удобства, можно ввести замену переменной  $\beta = \alpha_1 + \alpha_2 C$  и, тогда, систему уравнений (6.2.3) можно свести к уравнению:

$$\frac{dF}{dt} = D\frac{d^2F}{dt} - \beta F.$$
(6.2.6)

Таким образом, нужно решить однородное уравнение теплопроводности с неоднородными граничными условиями. Для скорости перемещения фронта травления можно записать следующее уравнение:

$$\frac{dx(t)}{dt} = -D\frac{dF(x,t)}{dx}.$$
(6.2.7)

Решив уравнение (6.2.6) можно найти профиль изменения концентрации F(x,t). Затем, решив уравнение (6.2.7) можно найти выражение для движения фронта x(t), которое будет зависеть от скоростей реакций. Для ясности, положение фронта означает следующее: все что выше него – повреждено, все что ниже – не повреждено. Опустив процесс решения данных уравнений, получаем:

$$x(t) \approx \sqrt{\frac{D}{\alpha_1 + \alpha_2 C}} \ln(t).$$
(6.2.8)

Если считать, что скорость реакции радикалов с метильными группами постоянной, то положение фронта будет зависеть от коэффициента диффузии и от скорости травления материала, то есть от  $\alpha_1$ :

$$x(t) \sim \sqrt{\frac{D}{\alpha_1}} \ln(t). \tag{6.2.9}$$

Как уже говорилось в предыдущей главе, процесс диффузии радикалов в порах диэлектрика можно описать с помощью кнудсеновской диффузии, а именно:

$$D_{Knud} = \frac{1}{3} d \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}},\tag{6.2.10}$$

где *d* – диметра поры. Подставив выражение (6.2.10) в (6.2.9) и, учтя те параметры, которые постоянны, получим:

$$x(t,T) \sim \frac{T^{1/4}}{\alpha_1^{1/2}} \ln(t).$$
 (6.2.11)

Из полученного выражения видно (Рис. 6.2.7 а), что при росте скорости травления, то есть при увеличении реакционной составляющей  $\alpha_1$ , при постоянной температуре, глубина залегания фронта, который отвечает за повреждение, снижается. При этом изменение температуры, при постоянной скорости травления, не вносит существенный вклад в изменение положения фронта (Рис. 6.2.7 б). Так как временная функция распространения фронта имеет логарифмический вид, то начиная с определенного момента времени кривая выходит на насыщение. Этот результат указывает на то, что на снижение повреждения диэлектрика, в первую очередь, влияет скорость травления, нежели время травления. Данное описание распространения фронта повреждения диэлектрика в процессе травления, не совсем корректно описывает температурную зависимость, так как не рассматривает процесс адсорбции газа в порах при пониженных температурах, что существенно влияет на итоговую толщину поврежденного слоя.



Рис. 6.2.7. Распространения фронта повреждения в зависимости от параметров процесса травления

### 6.2.4. Выводы по пункту 6.2

Основные выводы по этому пункту, следующие:

- Толщина поврежденного слоя снижается с понижением температуры процесса для обоих исследованных газов;
- В процессе травления в плазме  $CF_3Br$  наблюдается эффективная адсорбция побочных продуктов на стенках пор. Эти продукты реакции полностью удаляются после термического отжига при 300 °C, 30 мин. При снижении температуры количество радикалов  $Br^*$  и  $F^*$ , которые повреждают *low-k*, увеличивается. Эти радикалы накапливаются на адсорбционных центрах ( $Si CH_xBr_y$ ), что приводит к увеличению скорости травления и, как следствие, к высокому повреждению. При очень низких температурах (-100 °C) баланс между адсорбированными продуктами реакции и накопленными радикалами плазмы выравнивается и повреждение диэлектрика уменьшается;
- При криогенном травлении в плазме газа *CF*<sub>4</sub> продемонстрированы более многообещающие результаты. Полимерный слой, который осаждается на поверхности диэлектрика, защищает *low-k* пленку от проникновения радикалов фтора. При температурах порядка (-60 °C), скорость травления все еще высока (~120 нм/мин), а повреждение в плазме очень низкое. Поэтому, характеристики обычной химии, основанной на газе *CF*<sub>4</sub>, могут быть значительно улучшены при низких температурах.

# 6.3. Пассивация стенок пор выбранными полимерами

Как уже упоминалось в пункте 6.1, широко исследовался метод заполнения пор low-k диэлектриком полимером из жидкой фазы для того, чтобы снизить деградацию материала в процессе ПХТ. Альтернативным подходом является пассивация стенок пор полимером. Причем, после проведения процесса травления, можно идти двумя путями: 1) оставлять полимер внутри пор, чтобы избежать дополнительных шагов в интеграции; 2) удалить полимер. Решение основывается на том, какое значение диэлектрической проницаемости будет для материала после травления в сравнении пленки с полимером и без. Таким образом, толщина полимерного слоя должна быть очень мала, чтобы избежать существенного роста диэлектрической проницаемости, которая, естественно, будет повышаться с ростом толщины полимерного слоя. С другой стороны, полимера должно быть достаточно, чтобы избежать высокой деградации пористого диэлектрика за счет воздействия радикалов и ВУФ фотонов.

# 6.3.1. Селекция полимера

Для исследования процесса пассивации пор диэлектрика полимером использовался OSG 2.2 *low-k* диэлектрик (k = 2.2, пористость 35 %) полученный золь-гель методом. Менее пористый диэлектрик OSG 2.7 (k = 2.7, пористость 14 %), поры которого не пассивировались полимером, полученный методом осаждения из газовой фазы, использовался в качестве образца для сравнения. Данное сравнение проводилось для того, чтобы проанализировать эффективность пассивации пор высокопористого диэлектрика от деградации в процессе травления с менее пористым материалом, деградация которого, при равных условиях (то есть без полимера), будет меньше.

Ранее, в работах [130, 131] было продемонстрировано, что не все полимеры подходят для пассивации стенок пор диэлектрика. К примеру, стандартные полимеры, такие как полистирол (Ps-pro) и полиметилметакрилат (PMMA) не подходят для этой задачи. Сам процесс осаждения, следующий: на пластину, наносится полимер из раствора; далее, пластина вращается для равномерного распределения полимера по поверхности; на последнем этапе пластина нагревается для того, чтобы полимер начал диффундировать вглубь пор диэлектрика. Диффузия полимера в пористую

структуру является термически активируемым процессом [81]. Необходимо обеспечить, чтобы температура и время термического отжига для активации диффузии, были оптимальными для достижения равновесия. То есть, чтобы распределение полимера в пористой структуре *low-k* достигало стабильности. Путем варьирования температуры нагрева (190-350 °C) и времени (10-60 мин) не удалось достичь значительных изменений. Это указывает на то, что любое варьирование параметров для активации диффузии приводит лишь к герметизации пор. Как видно из Рис. 6.3.1, для РММА и Рs-рго состояние равновесия приводит к слоистой конфигурации – верхняя часть диэлектрика частично уплотнена, а нижняя часть остается полностью пористой.



Рис. 6.3.1. Эффект варьирования температуры и времени термической обработки на диффузии в поры РММА (0.4 % в растворе) и Ps-pro (0.5 % в растворе)

Из Рис. 6.3.2 видно, что после нанесения и термического отжига при 190 °С для РММА и 280 °С для Ps-pro (время обработки 10 мин) в обоих случаях, при низких концентрациях полимера в растворе (ниже 1.5 %) происходит пассивация лишь в приповерхностном слое диэлектрика на глубине порядка 25-50 нм. При повышении концентрации, глубина проникновения полимера начинает возрастать, а верхняя часть диэлектрика уже полностью заполнена (показатель преломления ~1.45). Для концентраций  $\geq$  5 % поры диэлектрика полностью забиваются, как в подходе Р4 [81].



Рис. 6.3.2. Изменение толщины low-k диэлектрика и показателя преломления в зависимости от концентрации полимера: (a)-PMMA, (б)-Ps-pro

Альтернативой к исследованным полимерам является полимер PDM SHIELD UT002, который представляет собой мономер на основе кремния с высоким химическим сродством к боковым стенкам пор, которые покрыты терминальными *Si* – *CH*<sub>3</sub> группами. Стоить отметить, что для активации диффузии данного полимера вглубь пор, достаточно температуры 150 °С с продолжительностью отжига 4 мин, что существенно ниже, чем для РММА и Ps-pro. На Рис. 6.3.3 (слева) представлены изменения показателя преломления пленки и ее толщины после осаждения PDM полимера. Из рисунка видно, что с ростом концентрации полимера показатель преломления растет, а толщина не изменяется. Это указывает на то, что толщина полимерного слоя на стенках пор увеличивается, и не происходит осаждения полимера на поверхности low-k, как это было получено для РММА и Ps-pro. Более того, на Рис. 6.3.3 посередине и справа показаны ToF-SIMS профили распределения углерода по глубине диэлектрика для PDM и PMMA, соответственно. Для PMMA наблюдается рост интенсивности на первых 50 нм глубины с дальнейшим спадом интенсивности и наложением распределения на начальную пленку без полимера. Эти результаты подтверждают выводы, сделанные по результатам эллипсометрии, где показано образование дополнительного полимерного поверхности слоя на диэлектрика. В случае с PDM, полимер равномерно распределяется по толщине образца независимо от концентрации (то есть исходной толщины). Абсолютна интенсивность увеличивается как функция концентрации полимера. Это соответствует увеличению толщины полимера на стенках пор.



Рис. 6.3.3. Изменение показателя преломления и толщины пленки low-k после покрытия пор PDM полимером (слева), ToF-SIMS профили углерода по глубине после осаждения PDM (посередине) и PMMA (справа)

На Рис. 6.3.4 показан принцип формирования защитного полимерного слоя на стенках пор *low-k* диэлектрика молекулами PDM. На Рис. 6.3.4 (а) представлен механизм прикрепления молекулы PDM к стенке поры. Состав молекулы PDM следующий: 1) "головная часть" молекулы состоит из атома *Si*, связанного с двумя реакционными *OR* группами и одной *CH*<sub>3</sub> группой; 2) "хвост" молекулы состоит из ациклического алифатического соединения с ароматической группой. В идеальном *low-k* диэлектрике стенки пор покрыты только метильными группами. Однако в реальном случае, на стенках пор присутствуют "дефекты", которые в нашем случае являются *Si* – *OH* группы (выделены красным цветом Рис. 6.3.4 а).



*Рис. 6.3.4. Схема пассивации пор low-k диэлектрика молекулами PDM полимера* Механизм прикрепления молекулы PDM к стенкам поры аналогичен процессу силилирования [132, 133]. Молекула полимера цепляется к стенке поры путем отрыва атома водорода из *OH* группы. Таким образом, "голова" молекулы прикрепляется к поре (Рис. 6.3.4 б), а затем молекулы PDM сшиваются между собой через *OR* группы (Рис. 6.3.4 в).

# 6.3.2. Теоретические обоснование пассивации пор low-k диэлектрика<sup>1</sup>

Поры в *low-k* диэлектрике могут рассматриваться как капилляры. За счет капиллярных сил полимер проникает вглубь пор. Однако глубина проникновения зависит от корреляции двух факторов: 1) коэффициента поверхностной диффузии и 2) коэффициента поверхностного натяжения. Основываясь на результатах эксперимента с полимерами PDM, PMMA и Ps-pro, а также на вышеуказанных соображениях, можно предложить два возможных режима пассивации пор диэлектрика: 1) высокотемпературное равновесие и 2) низкотемпературный неравновесный режим.

#### 1) Режим высокотемпературного равновесия

В данном случае температура процесса настолько велика, что ожидается химическое равновесие между полимером в растворе на поверхности *low-k* и полимером, который проник вглубь пор. Химический потенциал полимера в растворе на поверхности диэлектрика может быть написан в следующем виде:

$$\mu_1 = RT \ln\left[\frac{C}{C_0}\right],\tag{6.3.1}$$

где C – концентрация полимера в растворе на поверхности *low-k*,  $C_0$  – равновесная концентрация полимера. В порах диэлектрика химический потенциал для полимера может быть представлен в следующем виде:

$$\mu_2 = L\varepsilon, \tag{6.3.2}$$

где L – глубина проникновения полимера,  $\varepsilon$  – молекулярная энергия взаимодействия между поверхностью поры и полимером (на единицу длины). Соответственно, при равновесном режиме, химические потенциалы равны друг другу, и для глубины проникновения можно записать следующее выражение:

$$L = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \left[ \frac{C}{C_0} \right]. \tag{6.3.3}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Анализ был проведен по нашей просьбе профессором А. Коломейским из университета Райса (Техас, США)
Так как энергия взаимодействия, что наиболее вероятно, пропорциональна температуре, полученный результат показывает, что при больших температурах глубина проникновения полимера не зависит от температуры и определяется лишь концентрацией полимера в растворе на поверхности диэлектрика (как было продемонстрировано для РММА и Ps-pro).

#### 2) Низкотемпературный неравновесный режим

В данном случае ситуации более тонкая. Уже наблюдается процесс транслокации полимера [134], то есть процесс прохождения полимера через канал зависит от отношения длины полимера и длины канала. Глубина проникновения полимера будет линейно зависеть от времени процесса. Также естественно предположить, что короткий полимер будет проникать гораздо быстрее, чем длинный полимер, а именно:

$$L = \upsilon t, \tag{6.3.4}$$

где υ - скорость транслокации. Поэтому, логично предположить, что глубина проникновения будет обратно пропорциональна длине (или молекулярной массе полимера). Таким образом, глубина проникновения полимера обратно пропорциональна его молекулярной массе для фиксированной температуры термического прогрева.

Исходя из всего вышесказанного, можно сделать следующее заключение и предположения:

- Состояние, при котором полимер будет проникать в поры, но не будет их полностью забивать – это равновесный режим при низкой концентрации полимера и высокой температуре или, это может произойти при неравновесном низкотемпературном состоянии для длинных полимеров и короткого времени термического отжига (случай с PDM);
- Полимер будет полностью заполнять поры диэлектрика при равновесном состоянии при высокой концентрации (высокой температуре) или при неравновесном состоянии (низкой температуре) для длинного процесса термического отжига и короткого полимера (случай с РММА и Ps-pro).

145

# 6.3.3. Основные свойства *low-k* после пассивации PDM и его химическая стабильность

Равномерность поверхности диэлектрика (OSG 2.2) после нанесения полимера на 300 мм пластины была проанализирована с помощью оптического микроскопа. Результаты наблюдения показали, что практически по всей поверхности пластины сохраняется однородность и равномерность покрытия, исключение составили только края пластины, где наблюдаются некоторые дефекты. Наиболее вероятно, что эти дефекты связаны с наличием крупных примесей самого раствора, либо же загрязнения, которые образовались в процессе нанесения (ручная подача полимера, без фильтрации). На Рис. 6.3.5 показано изменение основных физических свойств диэлектрика после нанесения PDM-полимера. Показатель преломления линейно растет с ростом концентрации полимера, в то время как пористость падает с 39 % (начальное значение) до 29 % для раствора PDM 2 %. Это указывает на то, что полимер диффундирует вглубь пленки и не закупоривает поры на поверхности low-k диэлектрика. Диэлектрическая проницаемость материала растет как функция концентрации полимера, и разница между начальным значением и после пассивации PDM 2 % составляет около  $\Delta k \approx 0.2$ . Не наблюдается существенного изменения механических свойств пленки. Как описывалось в работе [135], механические свойства пористых OSG диэлектриков зависят от двух параметров: матрицы диэлектрика и морфологии пор. Улучшения механических свойств можно добиться путем создания более плотной структуры матрицы в процессе удаления порогена посредством воздействия температуры и УФ излучения [136].



Рис. 6.3.5. Изменение диэлектрических (k-value), оптических (RI при 633 нм), структурных (пористость), морфологических (шероховатость) и механических свойств (модуль Юнга, жесткость) пористого low-k диэлектрика в зависимости от концентрации полимера

Химическая стабильность *low-k* диэлектриков является ключевым требованием для их успешной интеграции, так как жидкостная обработка с использованием, как правило, окисляющей химии является необходимым этапом после сухого травления. Применение разбавленного 0.5 % раствора плавиковой (*HF*) кислоты получило широкое применение для проведения сравнительных испытаний для *low-k* диэлектриков. Жидкостное травление пористых *low-k* диэлектриков можно разделить на три основных этапа [137]:

- Инкубационный период, в процессе которого ни толщина, ни показатель преломления пленки не изменяются;
- Начало снижения показателя преломления, толщина при этом остается неизменной, что означает начало растрава пор изнутри;
- Травление материала уже во всех направлениях снижение показателя преломления и толщины.

На Рис. 6.3.6 (а) видно, что с добавлением полимера удается повысить инкубационный период в 2.5 раза, при этом форма зависимости никак не меняется. Это означает, что PDM не вносит значительных изменений в процесс жидкостного травления материала. Также можно заключить, что PDM равномерно покрыл стенки пор тонким слоем по всей глубине диэлектрика, так как нет дефектов/каналов, через которые *HF* -кислота могла бы пробраться к матрице материала. Изменение показателя преломления для OSG 2.2 (без полимера) практически невозможно измерить, так как кислота при взаимодействии с матрицей мгновенно начинает разъедать/травить материал изнутри, что ведет к падению показателя преломления, близкому к единице [138]. С добавлением PDM этот процесс существенно затормаживается, и для образца с концентрацией полимера 1.5 % снижение показателя преломления составляет около 0.04 после 12 мин воздействия (Рис. 6.3.6 б). На Рис. 6.3.6 (в, г) показан ИК-спектр low-k диэлектрика после пассивации стенок пор полимером PDM 0.5 и 1.5 % и воздействия 0.5 % раствора плавиковой кислоты. В области больших значений волнового числа (Рис. 6.3.6 в) диапазон 2850-2950 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям  $CH_2$  связей, которые содержатся в PDMполимере (ароматические кольца).



Рис. 6.3.6. Изменение толщины (a) и показателя преломления (b) в зависимости от времени воздействия 0.5 % раствора плавиковой кислоты; (c, d) ИК-спектры OSG 2.2 после пассивации полимером PDM (0.5 % и 1.5 %) и воздействия 0.5 % раствора плавиковой кислоты

Видно, что этот пик возрастает с ростом концентрации полимера и никак не изменяется после воздействия -кислоты. Это указывает на то, что полимер не удаляется в плавиковой кислоте, что вполне ожидаемо для органических соединений. В области низких значений волнового числа (Рис. 6.3.6 г) пик 1275 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям Si – CH<sub>3</sub> связей. Также видно, что он не снижается после воздействия плавиковой кислоты, лишь некоторое снижение наблюдается для PDM 1.5 %. Таким образом, можно заключить, что PDM равномерно покрывает стенки пор, значительно повышается химическая стабильность пленки. С другой стороны, хоть И инкубационный период значительно увеличивается, но рост ΔRI указывает на то, что пассивация полимером не обеспечивает полную защиту Si - O - Si матрицы. То есть, на начальном этапе PDM выступает в роли мембраны, которая предотвращает значительное проникновение *HF* кислоты в слой матрицы диэлектрика. Однако с ростом времени воздействия, Si - O - Si матрица начинает постепенно травиться изнутри. В результате, возрастают механические напряжения, что впоследствии ведет к коллапсированию матрицы и растрескиванию полимерной пленки. Как итог, все больше и больше *HF* кислоты проникает сквозь полимерную мембрану, и диэлектрик начинает быстро травиться.

## 6.3.4. Влияние пассивации пор PDM полимеров на деградацию диэлектрика при травлении

Для анализа стойкости диэлектрика после пассивации при ПХТ использовались два типа промышленных реакторов. ТСР реактор от фирмы Lam Research на платформе 2300 Versys Kiyo<sup>®</sup> и ССР реактор от фирмы TEL на платформе Tactras Vigus<sup>®</sup>. В реакторе первого типа для всех газов использовались одинаковые условия: давление 30 мТорр, общий поток газа 100 sccm, время травления 1 мин, смещение не прикладывалось при ВЧ мощности 500 Вт. Во втором случае условия, следующие: давление 120 мТорр, общий поток газа 100 sccm, ВЧ мощность на верхнем электроде 500 Вт, на нижнем 80 Вт.

В Таблице 6.3.1 показаны значения скорости травления в двух типах используемых реакторах. Так как в TCP реакторе не подавалось напряжение смещения, то есть в данном режиме удаление материала в основном происходит в результате химического взаимодействия между *low-k* и разрядом плазмы (нет

реактивно ионного травления – РИТ). Газ CF<sub>4</sub> использовался для того, чтобы посмотреть воздействие на диэлектрик радикалов  $F^*$ , Ar использовался как источник сильного ВУФ-излучения (наибольший пик при 106 нм), O<sub>2</sub> является типичной химией для удаления полимеров, поэтому было необходимо проверить стойкость PDM к кислородной плазме. В ССР-камере использовалась смесь  $Ar/CF_4$ . В данном типе ректоров используется двухэлектродная система, поэтому отношение С/F будет высоким и при приложенном напряжении смещения травление будет проходить по РИТ-механизму. Из таблицы видно, что скорость травления в ССР-реакторе в 3-5 раз выше, чем в ТСР, что означает высокую важность высокоэнергетических ионов в процессе травления. В случае травления в плазме Ar скорость травления была практически равна нулю, так как энергия ионов (без приложенного смещения) очень мала и не достаточна для уменьшения толщины пленки. Механизмы травления в плазмах CF<sub>4</sub> и O<sub>2</sub> носят совершенно разный характер. В первом случае будут образовываться летучие соединения ( $SiF_x$ ,  $COF_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_x$ ...), в то время как в плазме 0<sub>2</sub> образование подобных соединений невозможно будет происходить лишь окисление пленки.

	Тип разряда						
Материал		ССР, нм/мин					
-	Ar	CF <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	Ar/CF <sub>4</sub>			
OSG 2.2	0	36	39	178			
OSG 2.2+0.5 % PDM	0	33	52	165			
OSG 2.2+1.0 % PDM	0	32	48	150			
OSG 2.2+1.5 % PDM	0	31	44	143			
OSG 2.2+2.0 % PDM	0	29	33	136			
OSG 2.7	0	19	17	153			

Таблица 6.3.1. Скорости травления диэлектриков при различных условиях

В ТСР камере, для не- или низкополимеризующихся газов, из-за высокой степени диссоциации и высокой плотности активных радикалов, скорость травления значительно ниже, чем диффузия радикалов внутрь пленки [120]. На Рис. 6.3.7 (а) показана эволюция толщины поврежденного слоя (EDL) и адсорбция влаги (пик воды) после травления в ТСР реакторе. EDL был посчитан на основе ИК-спектров пленок после травления по уменьшению *Si* – *CH*<sub>3</sub>-пика [121]. Пик воды представляет

собой интеграл в области волновых чисел 3200–3700 см<sup>-1</sup>, который соответствует колебаниям -групп и Si - OH-групп. Из Рис. 6.3.7 (а) видно, что после пассивации стенок пор диэлектрика PDM-полимером удается снизить повреждение диэлектрика от воздействия радикалов плазмы на 25 % (для PDM 2 %), от ВУФ фотонов на 15 %. Однако не наблюдается никакой защиты от кислородной плазмы. Происходит полное удаление полимера, и большое число  $Si - CH_3$ -групп замещается на Si -группы, что приводит к значительному росту поляризуемости материала и, как следствие, к росту диэлектрической постоянной.



Рис. 6.3.7. (а) EDL и пик воды (штрихованные столбики) после травления в TCP камере в плазмах CF4, Ar и O<sub>2</sub>; (б) EDL, пик воды и изменение диэлектрической постоянной после травления в CCP камере в плазме Ar/CF4

Пики воды на Рис. 6.3.7 (а) (заштрихованные столбики) были посчитаны для того, чтобы убедиться, что деструкция метильных групп напрямую связана с адсорбцией воды. К примеру, при травлении в плазме  $CF_4$  радикалы фтора могут прореагировать с метильной группой и в результате образовать связь  $Si - CH_2 - F$ , которая также является гидрофобной, как и  $Si - CH_3$ . В этом случае интенсивность метильного пика на ИК-спектре снизится, а пик воды не возрастет. Однако в нашем случае подобной картины не наблюдается и тренды EDL и пика воды совпадают. Стоит отметить, что значение EDL для референта OSG 2.7 значительно ниже, чем для чистого OSG 2.2, что показывает высокое влияние пористости на процесс деградации.

В случае плазмы ССР присутствие высокого соотношения *C/F* вместе с высокоэнергетическими ионами ведет к низкому значению EDL, так как скорость травления выше, чем скорость диффузии радикалов в материал [120]. Из Рис. 6.3.7 (б) видно, что с увеличением концентрации полимера толщина поврежденного слоя на

порядок меньше, чем в случае TCP-реактора. Пик воды также на порядок ниже, что обозначает меньшее количество адсорбированной влаги внутри пор. С увеличением концентрации полимера EDL падает с 19 нм (диэлектрик без пассивации) до 15 нм (для PDM 2 %). Однако количество влаги изменяется незначительно. Измеренное изменение диэлектрической постоянной ( $\Delta k$ ) не зависит от количества/концентрации полимера, присутствующего в пленке. Таким образом, можно судить о том, что после травления в порах остается еще очень большое количество полимера, который в процессе травления становится частично гидрофильным и адсорбирует на себе воду.

На Рис. 6.3.8 представлены Tof-SIMS профили распределения углерода и фтора по глубине диэлектрика до и после травления в ССР реакторе в плазме газа  $Ar/CF_4$ . Во-первых, сдвиг падения интенсивности профилей после травления, относительно профилей до травления, объясняется разницей в толщине диэлектрика (~200 нм до травления и ~80 нм после травления). Профиль *С* практически не имеют различий до и после травления, за исключением небольшого углеродного истощения на приповерхностном слое, что является первым признаком того, что PDM не удаляется из основного объема образца после процесса травления. После травления на вид профиля углерода влияет уход  $Si - CH_3$  групп, удаления молекул PDM, а также остатки от  $CF_x$ , которые образуются в результате травления. Как было показано на Рис. 6.3.7 (б), рассчитанное значение EDL варьируется от 20 нм (для образца без полимера) до 15 нм (для образца с PDM 2 %). Поэтому, в нашем случае такой профиль углерода соответствует уходу  $Si - CH_3$  групп в приповерхностном слое, что частично компенсируется образованием  $CF_x$  слоя, но без удаления PDM молекул.



Рис. 6.3.8. ToF-SIMS профили углерода (a) и фтора (б) до и после травления в плазме Ar/CF4. Пик от фтора на образце до травления объясняется наличием этапа отмывки Si пластины в HF до осаждения low-k диэлектрика

С другой стороны, после травления профиль *F* сильно изменяется, интенсивность растет более чем в 2 раза, что указывает на большую аккумуляцию фтора (Рис. 6.3.8 б). Не наблюдается существенного различия между профилем фтора для образца с полимером и без, что указывает на то, что PDM полимерный слой лишь частично препятствует диффузии фтора в образец. Детальный механизм включения *F* в  $Si - CH_3$ , расположенных на стенках пор с последующей активацией травления, представлен в работах [139, 140]. Начальная стадия соответствует квазихемосорбции фтора на стенках пор, с последующим образованием связи  $O \equiv Si(-F) - CH_3$  с пятивалентным атомом кремния. Плечо на профиле фтора на приповерхностном уровне может быть связано с образованием  $CF_x$  слоя, как было предположено выше.

Основываясь на данных из Рис. 6.3.8 можно сделать вывод, что основные изменения происходят на приповерхностном слое диэлектрика, где PDM полимер может удаляться за счет воздействия потока радикалов  $F^*$  высокой плотности с образованием  $CF_x$ . Явления, происходящие на поверхности диэлектрика, не доступны для ToF-SIMS, но некоторая информация может быть получена путем помещения протравленных образцов в раствор плавиковой кислоты. Образцы, протравленные в ССР реакторе, после были помещены в 0.5 % раствор плавиковой кислоты на 5 мин. Из Рис. 6.3.9 видно, что интенсивность Si - O - Si пика значительно снижается, после дополнительной обработки в HF кислоте. Это означает, что наряду с повышением пористости до 55 % и снижением показателя преломления до 1.23, в результате обработки удаляется не только внешний поврежденный слой, но и происходит травление материала изнутри.



Рис. 6.3.9. ИК-спектр low-k диэлектрика после травления в плазме Ar/CF4 и дополнительной обработки в 0.5 % растворе плавиковой кислоты в течение 5 мин, (a) – образец без PDM, (б) – образец с PDM

Для сравнения: в образце, который содержит PDM 2 %, интенсивность *Si* – *O* – *Si* пика лишь незначительно снижается, при этом, показатель преломления не меняется. Это указывает на то, что удаляется только верхний поврежденного слой и PDM остается внутри пленки.

Представленные выше результаты по проверке стойкости low-k диэлектрика к воздействию частиц плазмы являются неполными, так как несмотря на использование различных газов для моделирования раздельного эффекта воздействия радикалов и ВУФ, обе эти компоненты, а также ионы, все равно присутствуют в разряде плазмы. Поэтому, для детального описания воздействия частиц плазмы, необходимо их сепарировать. Помимо этого, по полученным результатам видно, что не наблюдается существенно эффекта на пассивацию стенок пор PDM полимером на диэлектрическую проницаемость, что связано с тем, что полимер остается внутри пор, что вызывает рост диэлектрической проницаемости. Для этого, были проведены дополнительные исследования, где изучалось раздельное влияние радикалов фтора и ВУФ фотонов, а также их совместное воздействие. Вдобавок, были изучены процессы удаления полимера со стенок пор, для анализа влияния на итоговую диэлектрическую проницаемость. Результаты этих исследований будут приведены ниже.

# 6.3.5. Многослойная пассивация стенок пор *low-k* диэлектрика молекулами PDM

В этой части работы подход защиты пассивации стенок пор полимером PDM будет описан более подробно и описан механистически. Для этих целей использовалась специальная установка для травления, которая позволяет раздельно изучить влияние радикалов  $F^*$ , только ВУФ фотонов и их совместное воздействие [40, 141]. Несмотря на результаты, которые были получены в предыдущих пунктах, эффекта можно ожидать положительного значения диэлектрической ДЛЯ проницаемости, если после травления удалить слой PDM из диэлектрика. Для этой цели использовалась УФ-термическая обработка пленки после травления. Ранее было показано, что с увеличением концентрации PDM полимера снижается деградация диэлектрика, что связано с уменьшением пористости. Однако высокая концентрация полимера может привести к заполнению пор, неравномерному распределению по

глубине и образованию дополнительного слоя на поверхности диэлектрика. Поэтому, в текущем исследовании был применен подход циклического осаждения полимера низкой концентрации для увеличения полимерного слоя на стенках пор. Для этой цели, использовался PDM полимер с концентрацией в растворе 1 %, который наносился на поверхность диэлектрика при скорости оборота 1500 об/мин в течение 90 с, с последующим этапом термической активации диффузии и полимеризации при 150 °С. Этот процесс повторялся один, два и три раза для формирования многослойной пленки на стенках пор диэлектрика. Исследование повреждения low-k диэлектрика от воздействия радикалов и ВУФ фотонов использовалась ІСР камера, установка и дизайн эксперимента показаны на Рис. 6.3.10. Подробное описание установки приведено в работах [40, 141]. Индукционный заряд зажигался в верхней части реактора, кварцевой трубке (80 мм диаметр, 25 см длина), с помощью 4-х витковой антенны, на которую подавалось ВЧ напряжение на частоте 13.56 МГц. Снизу к кварцевой трубке крепилась специальная сетка их нержавеющей стали с размером фракций 40 мкм × 40 мкм (радиус фракции меньше радиуса Дебая) (прозрачность порядка 50 %), для того чтобы ограничить образец от области плазмы. Таким образом, только фотоны и радикалы могут достигать поверхности образца.



Рис. 6.3.10. Экспериментальная установка для изучения защиты low-k диэлектрика от воздействия радикалов и ВУФ фотонов

Образцы помещались на специальный держатель с двухстадийным Пельтье охлаждением. Тепло от Пельтье элементов отводилось за счет циркуляции водного охлаждения. В эксперименте использовалась смесь газов  $Xe/SF_6$ . Xe является источником интенсивного ВУФ излучения при 147 нм, а  $SF_6$  является источником атомов фтора. Параметры ICP разряда следующие: мощность 200 Вт, поток Xe =

9 sccm, поток  $SF_6 = 3$  sccm, давление 50 мТорр. В работе использовалось три типа экспонирования образцов (Рис. 6.3.10 слева направо):

- Экспонирование только ВУФ фотонами. Для этого образцы покрываются стеклом из *LiF*, который имеет границу пропуская 100 нм и, соответственно, является прозрачным для 147 нм;
- Экспонирование ВУФ фотонами и радикалами F\*. Для этого стекло LiF ставится на пьедестал с высотой порядка нескольких милиметров над образцом для того, чтобы радикалы могли достигать поверхности диэлектрика;
- Экспонирование радикалами F\*. Для этого использовали пластинку из алюминия (непрозрачен для ВУФ), которая также располагалась на пьедестале. Поскольку вероятности гибели радикалов фтора на поверхности алюминия невысокие, то над поверхностью образцов концентрация фтора не сильно отличалась от концентрации фтора в объеме камеры.

Для травления образцов, как и ранее, использовалась коммерческая ССР камера TEL Tactras Vigus<sup>®</sup>, которая работает на двух частотах – 40 МГц и 13.56 МГц. В данном эксперименте использовалась только высокая частота. Для УФ-термического удаления полимера использовалась установка Lam Research Excel<sup>®</sup> со следующими условиями процесса: температура 350 °C, атмосфера  $He/H_2$  при давлении 2 Торр, время процесса 5-15 мин.

Как было сказано выше, в эксперименте для покрытия стенок пор полимером использовался многостадийный подход осаждения. На Рис. 6.3.11 (а) представлены результаты эллипсометрической порозиметрии в виде изотерм адсорбции/десорбции для *low-k* диэлектрика с полимером и без. Шкала абсцисс показывает парциальное давление адсорбата (толуол,  $P_0$  соответствует давлению насыщенного пара), в то время как шкала ординат показывает процент заполнения пор диэлектрика адсорбатом, в зависимости от циклов осаждения PDM полимера. В процессе увеличения количества циклов осаждения полимера, открытая пористость диэлектрика падает с 36 % для образа без полимера до 17 % для образца с 3 слоями PDM, что соответствует увеличению толщины полимера на стенках пор.



Рис. 6.3.11. Результаты порозиметрии для образцов без полимера и с полимером. (a) процент заполненности пор адсорбатом в зависимости от давления адсорбата, (б) распределение пор по размерам

Также видно, что кривые адсорбции/десорбции для всех образцов полностью повторяют друг друга, указывая на то, что сорбция полностью обратима. Более того, такое поведение кривой десорбции свидетельствует о том, что поры диэлектрика лишь покрыты слоем полимера, нет полного или частичного заполнения пор диэлектрика, то есть толуол полностью высвобождается из пор. Из Рис. 6.3.11 (б) видно, что с увеличением циклов осаждения существенно уменьшается количество пор с радиусом  $r \sim 1$  нм. Скорее всего это связано с механизмом покрытия пор диэлектрика полимером: сначала полимер покрывает малые поры, за счет его "затягивания" капиллярными силами, а уже потом покрывает поры большего радиуса. Данные, полученные для пор радиуса  $r \sim 0.7$  нм выглядят сомнительными, так как в этой области возрастает ошибка измерения в связи с необходимостью точного контроля низкого давления адсорбата.

## 6.3.6. Защита пористого *low-k* от радикалов фтора и фотонов вакуумного ультрафиолет путем многослойной пассивацией стенок пор полимером

Из литературы хорошо известно, что реакции атомов фтора с *low-k* диэлектриком зависят от температуры процесса [40, 5858, 142, 143] и с понижением температуры скорость значительно снижается. Поэтому, в текущем эксперименте наряду с защитой стенок пор полимером PDM образцы травились при температурах (+10 °C) (охлаждение проточной водой) и при (- 45 °C) с помощью элемента Пельтье. На Рис. 6.3.12 показана зависимость толщины пленки как функция времени экспонирования.

Процесс травления low-k диэлектрика атомами фтора является нелинейным [40, 41, 139, 141]. Подобный эффект был получен и в нашем эксперименте. Уменьшение толщины low-k диэлектрика начинается с существенной задержкой, и она зависит от температуры процесса, а также от наличия или отсутствия полимера. Снижение температуры и наличие полимера замедляют скорость травления и увеличивают период времени, когда толщина образцов практически не изменяется. Увеличение этого периода при наличии полимера (при температуре +10 °C) объясняется тем, что радикалы фтора сперва реагируют с пленкой полимера, а лишь после с *low-k* диэлектриком. Аналогичный результат был продемонстрирован на Рис. 6.3.6 (a), где образец погружался в раствор плавиковой кислоты. Для все протестированных образцов существует аналогичная область (плато), где практически отсутствует изменение толщины. В течение этого периода происходит травления пор диэлектрика изнутри. Из Рис. 6.3.12 также видно, что скорость травления диэлектрика за счет атомом фтора, существенно возрастает при совместном экспонировании с ВУФ фотонами, и скорость травления выше, чем при одиночном воздействии атомов фтора. Таким образом, имеет место синергетический эффект радикалов фтора и ВУФ фотонов. Для всех образцов толщина пленки остается неизменной в течение 20 мин при температуре (+10 °C) и в течение 60 мин для температуры (-45 °C). Пока толщина образца остается постоянной, повреждение образцов можно напрямую сравнивать по убыли Si – CH<sub>3</sub> групп на ИК-спектрах. Когда толщина образца начинает изменяться, нельзя провести прямой корреляции с убылью метильных групп, так как, помимо этого, происходит стравливание поврежденного слоя, а скорость травления различна и зависит от условий процесса, типа образца и вида экспонирования.



Рис. 6.3.12. Зависимость толщины образцов от времени экспонирования: (a) +10 °C без полимера; (б) +10 °C с 2 слоями полимера; (в) -45 °C без полимера; (г) -45 °C с 2 слоями полимера

На Рис. 6.3.13 показано изменение относительной интенсивности метильного пика (~1275 см<sup>-1</sup>) для двух температур (+10 °C) и (-45 °C) и для двух образцов, без полимера и с 2 слоями PDM полимера. Из рисунка видно, что наличие полимера на стенках пор существенно повышает стойкость *low-k* диэлектрика к радикалам фтора, причем при снижении температуры до (-45 °C), она становится значительно заметнее. Однако стойкость диэлектрика к воздействию ВУФ фотонов значительно слабее, чем от радикалов фтора. Более того, нет улучшения эффекта за счет снижения температуры. В процессе поглощения ВУФ фотона *low-k* диэлектриком существует ненулевая вероятность отрыва метильной группы и ухода в объем без образования новой связи с оборванной связью кремния. Этот квантовый выход зависит от пористости диэлектрика, но он лишь незначительно изменяется, если пористость образца <40 %.



Рис. 6.3.13. Зависимость относительной концентрации метильных групп от времени экспонирования для двух температур (a) +10 °C и (б) -45 °C и для двух типов пленок: без полимера и с 2 слоями полимером

Таким образом, квантовый выход для всех исследованных образцов примерно одинаковый. Незначительное уменьшения деградации диэлектрика под воздействием ВУФ фотонов объясняется небольшим увеличением поглощения фотонов полимером, что ведет к снижению глубины их проникновения в диэлектрик. Совместное воздействие на пленку радикалами фтора и ВУФ фотонами приводит к большему уходу метильных групп, и совместный эффект сильнее, чем сумма эффектов по отдельности.

Модификация поверхности образцов анализировалась с помощью XPS анализа. На Рис. 6.3.14 показаны *C* 1*s* спектры для образцов без полимера и с двумя слоями полимера после воздействия только радикалов  $F^*$  и совместного воздействия радикалов и ВУФ фотонов для обработки течение 1 минуты (черная кривая) и 5 минут (красная кривая). После минутного воздействия появляются три основных пика, которые связаны со связями C - Si (284.4-284.7 эВ), связями C - OH (286.5 эВ) и связями C - F (289.3 эВ). Более высокая интенсивность C - Si пика для образцов с полимером (Рис. 6.3.14 б, г) обусловлена наличием этих связей в химической структуре полимера (см. Рис. 6.3.4). После 5 минутного воздействия  $F^*$  и  $F^*$ +ВУФ интенсивность пиков C - OH и C - F значительно возрастает. Более того, появляются два дополнительных пика на более высоких энергиях связи, которые становятся достаточно интенсивными после 5 минутного воздействия. Эти пики можно отнести к связям  $C - F_2$  и  $C - F_3$  при 290.8 эВ и 293.1 эВ, соответственно. Появление этих пиков объясняется ступенчатым механизмом реакции радикалов фтора с метильными группами, в котором происходит поочередное замещение атома водорода атомом фтора. Нет существенно разницы площади под пиками  $C - F_x$  (x = 1, 2, 3) для образцов с полимером и без после обработки атомами фтора. Наблюдается незначительно уширение C - OH пика для образцов с полимером (Рис. 6.3.14 б, г), что может быть связано с наличием в этой области также пиков C - CF. С другой стороны, видно, что присутствует рост  $C - F_x$  (x = 1, 2, 3) пиков после совместной обработки образцов  $F^*$ +ВУФ, по сравнению только с  $F^*$ . Это наблюдение подтверждает сделанный ранее вывод о наличии синергетического эффекта между радикалами фтора и ВУФ фотонами.



Рис. 6.3.14. С 1s XPS спектры после экспонирования low-k без PDM (a) и с 2 слоями PDM (б) радикалами фтора и после совместного экспонирования радикалами и ВУФ фотонами (в) – без полимера и (г) – с 2 слоями полимера, черная кривая – экспонирование в течение 1 минуты, красная кривая – в течение 5 минут

На Рис. 6.3.15 представлены F 1s спектры для тех же образцов, что и на Рис. 6.3.14. После обработки в течение 1 минуты наблюдается один большой пик на

687.2 эВ, который обуславливается образованием F - C связей. Однако, когда образцы подвергаются воздействию  $F^*$  или  $F^*+BY\Phi$  в течение 5 минут, пик становится более интенсивным и широким (FWHM 1 мин=1.88 эВ, 5 мин=2.19 эВ). Такой результат можно объяснить увеличением количества  $F_x - C$  (x = 1, 2, 3) связей, как было показано на C 1s спектрах. В то время как химические сдвиги между C 1s C - F,  $C - F_2$  и  $C - F_3$  достаточно велики, чтобы можно было различить пики между собой, то на F 1s ти связи имеют небольшие химические сдвиги. По этой причине, F 1s пик виден как единый пик на XPS спектре.



Рис. 6.3.15. F 1s XPS спектры после экспонирования low-k без PDM (a) и с 2 слоями PDM (б) радикалами фтора и после совместного экспонирования радикалами и ВУФ фотонами (в) – без полимера и (г) – с 2 слоями полимера, черная кривая – экспонирование в течение 1 минуты, красная кривая – в течение 5 минут

На Рис. 6.3.16 представлены данные по составу поверхности диэлектрика, полученные из XPS спектра. Из рисунка видно, что после нанесения полимера процентное содержание углерода в пленке увеличивается на ~10 %. В результате 5 минутного воздействия радикалов фтора процентное содержание F и C увеличивается

относительно уменьшения содержания O и Si. Поскольку отношение Si/O остается таким же, как и для исходной пленки, такое поведение может объясняться образованием  $CF_x$  связей и травлением материала изнутри пор. После  $F^*$ +ВУФ воздействия в течение 5 минут, процентное содержание углерода для образцов с полимером и без, одинаковое. Это указывает на то, что полимер был полностью стравлен из верхней части пор диэлектрика.



Рис. 6.3.16. Поверхностный состав диэлектрика до и после обработки образцов в течение 5 минут радикалами F\* и F\*+BYФ

Основываясь на экспериментальных исследованиях, представленных в этом пункте, можно сделать вывод, что многослойная пассивация стенок пор полимером позволяет существенно снизить деградацию пористого *low-k* диэлектрика при рассматриваемом диапазоне температур. Защитные свойства полимерной пленки от воздействия радикалов фтора особенно видно при комнатных температурах, когда реакция атомов фтора с материалом не лимитируется температурным эффектом. Защита от воздействия ВУФ фотонов наиболее важна при низких температурах (-45 °C в нашем случае), так как деградация от ВУФ будет доминирующей. Было получено, что полимер PDM также улучшает защитные свойства от воздействия ВУФ фотонов, но они не на столько эффективны, как защита от радикалов. Кроме того, хорошо видна защита полимера от совместного воздействия радикалов фтора и ВУФ фотонов, когда вероятности реакции фтора с метильными группами усиливаются за счет синергетического эффекта. Основываясь на всех выше представленных данных

видно, что как в процессе травления в промышленной установке, так и в процессе анализа раздельного воздействия частиц плазмы, пленка PDM полимера становится гидрофильной, что ведет к росту диэлектрической проницаемости. Поэтому, для получения желаемого эффекта, необходимо данный полимер полностью удалить из пор.

## 6.3.7. Удаление полимера со стенок пор путем УФ-термической обработки

Для удаления полимера со стенок пор диэлектрика использовалась УФтермическая обработка образцов. Для этого образец нагревался до 350 °С и облучался УФ излучением с длиной волны  $\lambda > 190$  нм, чтобы избежать повреждения диэлектрика. На Рис. 6.3.17 (а) показан дифференциальный Фурье ИК-спектр (вычтен спектр исходной пленки диэлектрика без полимера) для образцов без полимера и с 2 слоями полимера до и после применения УФ-отжига. На спектре наблюдаются симметричное и асимметричное растяжение  $CH_2$  и  $CH_3$  связей (2800-3000 см<sup>-1</sup>) и широкий пик от воды *ОН* (3200-4000 см<sup>-1</sup>). УФ-термическая обработка практически никак не влияет на исходную пленку без полимера, наблюдается лишь падение пика воды, что связано с удалением остатков физадсорбированной влаги на обратной стороны подложки. После осаждения PDM наблюдается увеличение интенсивности  $CH_2$  и  $CH_3$  пиков, более того, появляется дополнительный пик на 3000-3100 см<sup>-1</sup>, который связан с наличием ароматического кольца в химической структуре полимера. Также для образца с полимером наблюдается увеличение пика воды, что, вероятно, связано с несколько более высокой гидрофильностью самого полимера, по отношению к исходной пленке. После 15 минутного УФ-отжига дополнительные пики, связанные с ароматическими группами, полностью исчезают, как и пик связанный с ОН. Интенсивность  $CH_2$  и  $CH_3$  (2800-3000 см<sup>-1</sup>) пиков существенно уменьшается, но не сходит на нет, что говорит о частичных остатках полимера внутри пор. Вероятнее это связано с тем, что в процессе УФ-термической обработки разрываются CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> связи между головной частью молекулы и ее хвостовой частью с ароматической группой. При этом, головная часть все еще остается прикрепленной к стенкам пор.



Рис. 6.3.17. Дифференциальный ИК Фурье-спектр образца с 2 слоями полимера до и после УФ-термического отжига (а) в диапазоне 2500-4000 см<sup>-1</sup> и (б) 800-1500 см<sup>-1</sup>. На рисунке (а) красный спектр – УФ отжиг образца без полимера, синий – образец с полимером без отжига, зеленый и черный – с полимером после 10 мин и 15 мин УФ отжига соответственно. На рисунке (б) – дифференциальный спектр образца с 2 слоями полимера после УФ отжига

Путем циклического осаждения полимера пористость диэлектрика снижается (см. Рис. 6.3.11). На Рис. 6.3.18 показаны измерения пористости после применения УФ-термической обработки. Из рисунка видно, что после УФ-отжига пленки с 2 слоями полимера пористость возрастает на ~4 %. Увеличение времени УФ-отжига до 15 минут ведет к росту открытой пористости еще на ~4 %, но так и не достигает значения пористости исходной пленки (разница около ~1-2 %). Это связано с остатков PDM молекул Таким образом, наличием на стенках пор. продемонстрировано, что УФ-отжиг в течении 15 минут ведет к практически полному пор диэлектрика, удалению полимера ИЗ причем сам диэлектрик остается гидрофобным.



Рис. 6.3.18. Результаты порозиметрии для диэлектрика без полимера (черная кривая), с 2 слоями полимера (синяя кривая), а также после УФ-термической обработки в течение 10 минут (зеленая кривая) и 15 минут (красная кривая)

## 6.3.8. Влияние пассивации стенок пор полимером на значение диэлектрической постоянной после травления

В предыдущем пунктах было показано, что за счет пассивации стенок пор PDM полимером можно существенно снизить деградацию диэлектрика под действием радикалов фтора и ВУФ фотонов, а в процессе УФ-термической обработки удается практически полностью удалить полимер из диэлектрика. Теперь необходимо проанализировать, как использование данного метода повлияет на значение диэлектрической постоянной *low-k* материала после травления в плазме. Для этого, использовалась та же коммерческая установка, что и в экспериментах, приведенных в пункте 6.3.4 и те же газы:  $CF_4$  – деградация за счет радикалов фтора; Ar – деградация от воздействия ВУФ фотонов;  $Ar/CF_4$  – совместное воздействие. В Таблице 6.3.2 приведены условия травления.

Газ	Поток Ar,	Поток CF4,	р,	Р <sub>40 МГц</sub> ,	Р <sub>13.56 МГц</sub> ,	Τ,	Тип
	sccm	sccm	мТорр	Вт	Вт	°C	воздеиствия
CF <sub>4</sub>	0	100	120	500	0	20	$\mathrm{F}^{*}$
Ar	100	0	120	500	0	20	ВУФ
Ar/CF <sub>4</sub>	50	50	120	500	0	20	$F^*\!\!+\!\!BY\Phi$

В случае плазмы  $CF_4$  и  $Ar/CF_4$  время травления подбиралось так, чтобы стравить примерно половину пленки. Поэтому, для плазмы  $CF_4$  время составило порядка  $t \sim 1$  мин 40 с (есть незначительная разница между образцами) и для  $Ar/CF_4$  оно составило около  $t \sim 50$  с. В случае плазмы Ar травление диэлектрика не происходит, присутствует лишь незначительное распыление диэлектрика ионами (порядка 2 нм), поэтому время травления было выбрано t = 2 мин, чтобы накопить, достаточной для сравнения, деградации диэлектрика. Как отмечалось ранее, мощность на низкой частоте не прикладывалась для минимизации скорости травления, и чтобы взаимодействие плазмы с образцом носило по больше мере химический характер, нежели физический. Результаты измерения диэлектрической постоянной показаны на Рис. 6.3.19. Для анализа были выбранные следующие пленки: OSG 2.2 без полимера; OSG 2.2 после 1 и 2 циклов осаждения PDM

(обозначены как X1 и X2, соответственно); OSG 2.7 (с меньшей пористостью) который был выбран в качестве референта, используемого в технологии. На Рис. 6.3.19 (а) показано влияние УФ-отжига на диэлектрическую постоянную. По результатам видно, что после УФ обработки диэлектрическая постоянна для образцов полимером существенно снижается, но не возвращается к исходному значению. Это объясняется наличием остатков PDM молекул внутри пор диэлектрика. На Рис. 6.3.19 (б) представлены измерения после травления в плазме  $CF_4$  (воздействие радикалов фтора) с последующей УФ-термической обработкой. Из рисунка следует, что все образцы имеют схожее значение диэлектрической постоянной после травления  $k \sim 3.2 - 3.3$ . При этом, после УФ-отжига образца с 2 слоями полимера, диэлектрическая постоянна падет до  $k \sim 2.8$ , что лишь незначительно выше, чем для исходного значения у референта OSG 2.7.



Рис. 6.3.19. Результаты измерения диэлектрической проницаемости для образцов без PDM (OSG 2.2), с 1 и 2 слоями полимера, а также референтного образца OSG 2.7 после: (а) УФ-отжига (15 минут), (б) травления в плазме CF<sub>4</sub>, (в) травления в плазме Ar, (г) травления в плазме Ar/CF<sub>4</sub>

Рис. 6.3.19 (в) показаны значения диэлектрической постоянной после травления в плазме Ar (воздействие ВУФ). Измеренные значения, для образцов без полимера и с полимером после травления и последующего УФ-отжига, достаточно близки  $k \sim 2.8 -$ 2.9. Это значение лишь незначительно выше, чем исходное значение для OSG 2.7, но существенно ниже, чем было получено после травления OSG 2.7 в плазме  $Ar \ k \sim 3.3$ . В данном случае защита диэлектрика за счет полимерного слоя не столь значительна, и защита PDM полимером сбалансирована ростом диэлектрической проницаемости из-за неполного удаления полимера в процессе УФ-термической обработки. Естественно, что результаты измерения зависят от дозы ВУФ фотонов (чем дольше времени экспонирования, тем выше защитные свойства PDM), но используемые в работе условия плазмы и время воздействия близки к тем, которые используются в технологии. Рис. 6.3.19 (г) показаны результаты измерения диэлектрической проницаемости после травления в плазме Ar/CF<sub>4</sub> (воздействие радикалов фтора + ВУФ фотоны). Образец OSG 2.2 с полимером и без показывают схожие значения травления k~3.5 – 3.6. После процесса УФ-отжига диэлектрическая после проницаемость образца с 2 слоями полимера после травления понижается до  $k \sim 2.9$ . Это значение ниже, чем для образца OSG 2.7 после травления ( $k \sim 3.2$ ) и существенно ниже, чем было получено для OSG 2.2 без полимера ( $k \sim 3.6$ ).

Результаты измерения диэлектрической проницаемости после травления и УФтермической обработки подтвердили выводы о наличии существенной защиты *low-k* диэлектрика от деградации от радикалов, при травлении в плазме  $CF_4$ . В случае деградации от воздействия ВУФ фотонов (Ar), положительный эффект пассивации пор PDM полимером балансирует с повышение диэлектрической постоянной в результате неполного удаления полимера после УФ-отжига. Однако существует значительный эффект защиты диэлектрика PDM молекулами от деградации за счет совместного воздействия радикалов фтора и ВУФ фотонов ( $Ar/CF_4$ ). Для всех используемых условия травления диэлектрик OSG 2.2 с двумя слоями полимера и последующим УФ-отжигом после травления, показал значение диэлектрической проницаемости меньше, чем было получено для референтного образца OSG 2.7, который травился и обрабатывался в аналогичных условиях.

## 6.3.9. Выводы по пункту 6.3

Перечислим основные выводы по проведенным экспериментам по защите пористого диэлектрика от деградации при травлении в плазме за счет пассивации стенок пор PDM полимером:



Рис. 6.3.20. Схематичное представление пассивации стенок пор диэлектрика PDM полимером

- Было продемонстрировано, что из исследованных полимеров (PMMA, Ps-pro, PDM), только полимер PDM способен равномерно покрывать стенки пор диэлектрика по всей глубине материала (Рис. 6.3.20 б);
- РDМ полимер существенно улучшает химическую стойкость low-k диэлектрика, что связано с равномерностью покрытия стенок пор и высокой стабильность PDM к плавиковой кислоте, при этом PDM выступает в роли мембраны, а не плотно оболочки, что постепенно приводит к проникновению *HF* (Рис. 6.3.20 в);
- PDM показывает слабую стабильность к химии на основе кислорода (Рис.
  6.3.20 г);
- Степень защиты диэлектрика от деградации 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 все толщине диэлектрика без образования дополнительного слоя на поверхности *low-k*;

- Было продемонстрировано значительное снижение деградации материала от воздействия радикалов фтора, нежели от ВУФ фотонов. При совместном воздействии радикалов фтора и ВУФ фотонов скорость травления и деградация диэлектрика значительно выше, чем суммах этих воздействия по-отдельности.
   Это объясняется наличием синергетического эффекта между радикалами фтора и ВУФ фотонами. При этом, была продемонстрирована значительная защита диэлектрика полимерным слоем при совместном воздействия радикалов фтора, нежели от ВУФ фотонов;
- Была показана возможность удаления PDM полимера из пор диэлектрика за счет УФ-термической обработки в течение 15 минут (пористость отличалась от начального значения лишь на ~1-2 %);
- Для анализа влияние метода пассивации пор на диэлектрическую проницаемость после травления, образцы с полимером и без травились в CF<sub>4</sub> (воздействие радикалов фтора), Ar (воздействие ВУФ фотонов) и Ar/CF<sub>4</sub> (воздействие радикалов фтора и ВУФ фотонов);
- В процессе травления в плазме Ar/CF<sub>4</sub> (ССР), полимер частично удаляется из верхних пор, при этом, из-за воздействия плазмы, становится частично гидрофильным (Рис. 6.3.20 д, е);
- Значительный эффект защиты PDM наблюдается в случае совместного воздействия радикалов фтора и ВУФ фотонов (плазма Ar/CF<sub>4</sub>). Более важно, что значение диэлектрической проницаемости OSG 2.2 с двумя слоями PDM после травления (во всех используемых типах плазмы) и последующей УФтермической обработки значительно ниже, чем было получено для референтного более плотного образца OSG 2.7, который используется в производстве.

### Заключение

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- Установлено, что увеличение концентрации метильных групп ведет к снижению модуля Юнга диэлектрика, что объясняется образованием [Si-O-Si]<sub>cage</sub> структур вместо [Si-O-Si]<sub>network</sub> связей. Скорость травления диэлектрика в плазме газа SF6 или Ar/SF<sub>6</sub> увеличивается с ростом среднего радиуса пор материала. Экспериментально определена оптимальная концентрация метильных групп (TEOS/MTEOS = 40/60) в терминах допустимых начальных свойств, а также стойкости к воздействию радикалов фтора и ВУФ излучения;
- Показано, что обработка в плазме CO<sub>2</sub> наиболее эффективна с точки зрения гидрофилизации поверхности (контактный угол смачивания θ<18°) и малого повреждения диэлектрика (толщина поврежденного слоя d<3 нм), по сравнению с обработкой в УФ-озоне (θ<18° при d>10 нм);
- Продемонстрирована эффективность герметизации пористого диэлектрика путем осаждения из газовой фазы SAM молекул, имеющие концевые аминогруппы DETA, APTMS. Механизм удаления аминосодержащих молекул с поверхности *Cu/CuO* при воздействии лимонной кислоты, объясняется жидкостным травлением оксида меди и удалением SAM;
- 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  $CF_3Br$ и  $CF_4$  для уменьшения деградации материала за счет конденсации продуктов травления (плазма  $CF_3Br$ ) и образования фторуглеродного полимерного слоя (плазма  $CF_4$ ). 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 CF<sub>4</sub>) 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.

#### Благодарность

Автор считает нужным и важным выразить благодарность Гущину Олегу Павловичу, который в период с 2013 по 2018 г. осуществлял постоянное курирование работы, был первым наставником, и положил начало его научной карьеры. Автор выражает благодарность своему научному руководителю доктору технических наук, профессору Горневу Е.С. за постановку интересных задач, плодотворные дискуссии и мудрые наставления, доктору химических наук, профессору Бакланову М.Р. за научное курирование работы, за ценные консультации, помощь и постоянное внимание в процессе выполнения работы. Также автор искренне признателен сотрудникам лаборатории Микроструктурирования и субмикронных приборов (МССП) ФТИАН им. К.А. Валиева РАН доктору физ-мат наук Руденко К.В., к.ф.-м.н. Мяконьких А.В., Клементе И.Э за помощь в проведении экспериментов по криогенному травлению и анализа пленок методом эллипсометрической порометрии. Также автор выражает благодарность сотрудникам МИРЭА – доктору физ-мат наук Воротилову К.А., к.ф.-м.н. Вишневскому А.С., к.ф.-м.н. Серегину Д.С. за ценный консультации, за помощь в нанесении диэлектрических пленок, измерения ИКспектров и диэлектрической проницаемости пористых пленок. Автор выражает свою благодарность сотрудникам лаборатории физики плазмы и физических основ микротехнологии (МГУ) в лице к.ф.-м.н. Зотовича А.И. и к.ф.-м.н. Лопаева Д.В. за помощь выполнении экспериментов по изучению защитных свойств многослойной В пассивации пор диэлектрика молекулами полимера. Автор безмерно благодарен сотрудникам Межуниверситетского центра микроэлектроники в Бельгии (IMEC) в лице доктора технических наук Жан-Франсуа де Марнефф и доктора технических наук Сильвии Армини за плодотворное сотрудничество и курирование работ по проведению экспериментов по пассивации стенок пор выбранными полимерами, а также герметизации пор диэлектрика SAM молекулами. Хочу также поблагодарить коллег из отдела разработки технологических процессов НИИМЭ за понимание важности данной работы и снисходительности в отношении к рабочей загруженности. Отдельно хочу поблагодарить своих родителей, сестру и, в особенности, супругу, за безмерную поддержку, без которой не было бы этой работы.

173

### Публикации автора по теме диссертации

- 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.
- Резванов А.А., Матюшкин И.В., Гущин О.П., Горнев Е.С. Клеточно-автоматная модель воздействия О<sub>2</sub> плазмы на интегральные свойства SiOCH low-К диэлектрика // Электронная техника, серия 3, микроэлектроника. 2016. Т. 163. № 3. С. 63.
- 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.
- Rezvanov A., Miakonkikh A.V., Vischnevskiy A.S., Rudenko K.V., Baklanov M.R. Cryogenic etching of porous *low-k* dielectrics in CF<sub>3</sub>Br and CF<sub>4</sub> plasmas // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2017. – V. 35. – № 2. – P. 021204.
- 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.
- 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.
- 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. Резванов А.А., Матюшкин И.В., Гущин О.П., Горнев Е.С. Моделирование динамики интегральной диэлектрической проницаемости пористой *low-k*

органосиликатной пленки при сухом травлении фоторезиста в O<sub>2</sub> плазме // Микроэлектроника (РАН). – 2018. – Т. 47. – № 6. – С. 460.

- Rezvanov A., Matyushkin I.V., Gushchin O.P., Gornev E.S. Modelling the dynamics of the integral dielectric permittivivity of a porous *low-k* orfanosilicate film during the dry etching of a Photoresist in O<sub>2</sub> Plasma // Russian Microelectronics. – 2018. – V. 47. – № 6. – P. 415 – 426.
- 10. 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.
- 11. Резванов А.А., Мяконьких А.В., Вишневский А.С., Гущин О.П., Бакаланов М.Р. Исследование повреждений *low-k* диэлектриков при криогенном травлении // Сборинк докладов 1-ой международной конференции Интегральные схемы и микроэлектронные модули: проектирование, производство и применение (Микроэлектроника-2015). – 2016. – ТЕХНОСФЕРА. – С. 527 – 531.
- 12. Резванов А.А., Могильников К.П., Гущин О.П.. Метод поиска изобар адсорбции углеродных соединений выбранных для криогенного травления пористых low-k диэлектриков // Тезисы докладов 6-й Всероссийской конференции молодых ученых» им. Ю. В. Дубровского. – Черноголовка. – 24-27 ноября 2014. – С. 10.
- Резванов А.А., Горнев Е.С., Бакланов М.Р. Новые подходы в интеграции low-к материалов // Тезисы докладов 7-ой Всероссийской конференции молодых ученых им. Ю. В. Дубровскогоюю. – Черноголовка. – 6-9 февраля 2017. – С. 14.
- 14. Резванов А.А., Горнев Е.С., Гущин О.П., Матюшкин И.В. Исследование повреждения межслойного пористого low-k диэлектрика при его травлении в плазме. // Тезисы докладов 57-ой научной конференции МФТИ. – Долгопрудный. – 2014. – С. 12.
- 15. Rezvanov A., Matyushkin I.V., Gutshin O.P. Cellular automata model of O<sub>2</sub> plasma treatment influence on the integral properties of SiOCH low-K dielectric // Abstract book of the 8<sup>th</sup> International conference "Plasma etch and strip for Microtechnology" (PESM-2015). Leuven. 24-28 April 2015. P. 41.
- 16. Rezvanov A., Gutshin O.P., Gornev E.S., Krasnikov G.Ya., Mogilnikov K.P., Zhang L., de Marneffe J.-F., Dussarrat C., Baklanov M.R. Temperature measurements of thin porous low-k films at adsorption fluorocarbon compounds selected for cryogenic etching

// Abstract book of the 8<sup>th</sup> International conference Plasma etch and strip for Microtechnology (PESM-2015). – Leuven. – 24-28 April 2015. – P. 39.

- 17. Rezvanov A., Zhang L., Hacker N., Tokei Zs., Bommels J., Armini S., de Marneffe J.-F. Pore surface grafting of porous low-k dielectrics by selective polymers // Abstract book of the 9<sup>th</sup> International conferrence Plasma etch and strip for Microtechnology (PESM-2016). – Grenoble. – 9-10 May 2016. – P. 85.
- 18. Miakonkikh A., Clemente I., Vishnevskiy A., Rezvanov A., Rudenko K., Baklanov M., Orlikovsly A. Comparative analysis of cryogenic etching of porous organosilicates in CF<sub>3</sub>Br and CF<sub>4</sub> plasmas // Abstract book of the 9<sup>th</sup> International conference Plasma etch and strip for Microtechnology (PESM-2016). – Grenoble. – 9-10 May 2016. – P. 47.
- 19. Резванов А.А., Гущин О.П., Могильников К.П., Горнев Е.С., Красников Г.Я., Рудено К.В., Бакланов М.Р. Исследование повреждений low-k диэлектриков при криогенном травлении // Тезисы докладов 1-ой международной конференции Интегральные схемы и микроэлектронные модули: проектирование, производство и применение (Микроэлектроника-2015). – Алушта. – 29 сентября-3 октября 2015. – С. 263.
- 20. Резванов А., Чанг Л., Ватанабе М., Криштаб М., де Марнефф Ж.-Ф., Вердонк П., Армини С., Гущин О.П., Чанг Л., Хакер Н., Бакланов М.Р. Пассивация стенок пор low-k диэлектрика выбранными полимерами // Тезисы докладов 2-ой международной конференции Интегральные схемы и микроэлектронные модули: проектирование, производство и применение (Микроэлектроника-2016). – Алушта. – 26-30 сентября 2016. – С. 200.
- 21. Rezvanov A., Miakonkikh A., Vishnevskiy A.S., Gutshin O.P., Rudenko K.V., Baklanov M.R. Cryogenic etching of porous low-k dielectrics in CF<sub>3</sub>Br plasma // Abstract book of the International conference Materials for advanced metallization (MAM-2016). – Brussels. – 20-23 March 2016. – P. 53.
- 22. Резванов А., Горнев Е.С., Гущин О.П., Матюшкин И.В. Исследование повреждения межслойного пористого low-k диэлектрика при его травлении в плазме // Тезисы докладов Всероссийской конференции Кремний-2014. – Иркутск. – 7-12 июля 2014. – С. 51. стр. 51.
- 23. Rezvanov A., Matyushkin I.V., Gutshin O.P. Cellular-automata model of oxygen plasma impact on porous low-K dielectric // Abstract book of the International conference

Micro- and Nanoelectronics (IC MNE-2016). – Zvenigorod. – 3-6 October 2016. – P. 137.

- 24. 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.
- 25. 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.
- 26. 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. Москва. 26 ноября 2018. Т. 2. С. 118 131.
- 27. Способ определения температуры пористого слоя по изменениям показателя преломления при адсорбции // Патент России № 2602421. – 20 ноября 2016. – Бюл. № 32. / Резванов А.А., Гущин О.П., Горнев Е.С., Могильников К.П., Бакланов М.Р.

## Список литературы

- 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. Р. 1222.
- Maex K., Baklanov M.R. Shamiryan D., lacopi F., [и др.]. Low dielectric constant materials for microelectronics // Journal of Applied Physics. – 2003. – V. 93. – № 11. – P. 8793 – 8841.
- 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. *Jousseaume V., Gourhant O., Gonon P.,* [и др.]. Dielectric constant of porous ultra low-k thin films // Journal of The Electrochemical Society. 2012. V. 159. № 5. Р. S11 S12.
- 5. *Dubois G., Volksen W., Magbitang T.,* [и др.]. Molecular Network Reinforcement of Sol–Gel Glasses // Advanced Materials. 2007. V. 19. № 22. Р. 3989 3994.
- 6. *Никольский В.В., Никольская Т.И.* Электродинамика и распространение радиоволн // Наука. – 1989. – С. 35.
- 7. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. // М. 1978.
- 8. *Lide D.R.* Handbook of Chemistry and Physics. 74<sup>th</sup> ed. CRC Press. 1993.
- 9. Pauling L. General Chemistry. Dover Publication. 1970.
- 10. Поплавко Ю.М., Переверзева Л.П., Раевский И.П. Физика активных диэлектриков: учебное пособие. – ЮФУ. – 2009. – С. 480.
- 11. Sanderson R.T. Chemical Periodicity. Van Nostrand Reinhold, Princeton, NJ. 1960.
- 12. Nakamura T., Nakashima A. Robust multilevel interconnects with nano-clustering porous low-k (k<2.3) // Proceedings of the IEEE 2004 International Interconnect Technology Conference. – 2004. – P. 175 – 177.
- 13. Grill A. Plasma enhanced chemical vapor deposited SiCOH dielectrics: from low-k to extreme low-k interconnect materials // Journal of Applied Physics. 2003. V. 93. № 3. P. 1785.
- 14. Nakata Y., Ozaki S., Kudo H. Multilevel interconnect technology for 45 nm node CMOS LSIs // FUJITSU Scientific & Technical Journal. 2010. V. 46. № 1. P. 120 127.

- 15. Guyer E.P., Dauskardt R.H. Effect of porosity on reducing cohesive strength and accelerating crack growth in ultra low-k thin-films // Proceedings of the IEEE 2005 International Interconnect Technology Conference. – 2005. – P. 223 – 225.
- 16. *Gidley D.W., Frieze W.E., Dull T.L.,* [и др.]. Positronium Annihilation in Mesoporous Thin Films // Physical Review B. 1999. V. 60. № 8. Р. R5157.
- 17. *Lee H.J, Lin E.K., Wang H.*, [и др.]. Structural Comparison of Hydrogen Silsesquioxane Based Porous Low-k Thin Films Prepared with Varying Process Conditions // Chemistry of Materials. – 2002. – V. 14. – № 4. – P. 1845 – 1852.
- 18. Sun J.N., Gidley D.W., Frieze W.E., [и др.]. Probing diffusion barrier integrity on porous silica low-k thin films using positron anhibition spectroscopy // Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 89. – №. 9. – Р. 5138.
- 19. Ning J., Hu Y., Frieze W.E., [и др.]. How pore size and surface roughness affect diffusion barrier continuity on porous *low-k* films // Journal of The Electrochemical Society. 2003. V. 150. № 5. Р. F97.
- 20. Jain A., Rogojevic S., Gill W.N., Plawsky J.L. Effects of processing history of modulus of xerogel films // Journal of Applied Physics. 2001. V. 90. № 11. P. 5832 5834.
- 21. *Zhao J.B., Wang S.Q. Fiebig M.*, [и др.]. Reliability and electrical performance of low-k dielectric constant interlevel dielectric for high performance // Proceedings of International Reliability Physics Symposium. 1996. Р. 156 163.
- 22. Prakash S.S., Brinker T.J., Hurd A.J. Silica aerogel films at ambient pressure // Journal of Non-Crystaline Solids. 1995. V. 190. № 3. P. 264 275.
- 23. *Chu C.T., Sarkar G., Hu X.* In Situ Characterization of Methylsilsesquioxane Curing // Journal of The Electrochemical Society. 1998. V. 145. № 11. P. 4007 4011.
- 24. Laboda M.J., Grove C.M., Schneider R.F. Properties of a SiO x : H Thin Films Deposited from Hydrogen Silsesquioxane Resins // Journal of The Electrochemical Society. – 1998. – V. 145. – № 8. – P. 2861 – 2866.
- 25. *D'Agostino R*. Plasma deposition, treatment, and etching of polymers Academic Press, Boston. 1990.
- 26. *Hitchman M.L., Jensen K.F.* Chemical Vapor Deposition, Principles and Applications. Academic Press, New York. 1993.

- 27. *Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J.,* [и др.]. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // Journal of The American Chemical Society. 1992. V. 114. № 27. P. 10834 10843.
- 28. Романников В.Н., Мельгунов М.С., Шмаков А.Н., [и др.]. Физико-химические особенности формирования силикатных пористых мезофаз. Синтез мезопористых мезофаз в умеренно-кислой области при pH=2.5-5.0 с использованием водорастворимого силиката натрия // Известия Академии Наук. Серия Химическая АН Сер. Хим. 2008. Т. 57. № 1. С. 29 34.
- 29. Константинович М.К. Диссертация на соискание ученой степени к.х.н, Адсорбционные и текстурные свойства мезопористых мезофазных пленок на основе SiO2, Новосибирк. – 2008.
- 30. Park S.S, Moorthy M.S., Ha C.S. Periodic mesoporous organosilicas for advanced applications, NPG Asia Materials. 2014. V. 6. P. E96.
- 31. Лакиза Н.В. // Методическое руководство по техническому обслуживанию и эксплуатации исследовательского центра на базе ИК-фурье спектрометра Nicolet 6700. – 2008.
- 32. Marder M.P. Condensed Matter Physics. John Wiley and Sons. 2000.
- 33. Yahia L'H., Mireles L.K. 4 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF SIMS) // Characterization of Polymeric Biomaterials. – 2017. – P. 83 – 97.
- 34. Baklanov M.R., Mogilnikov, Polovinkin V.G, Dultsev F.N. Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2000. – V. 18. – № 3. – P. 1385.
- 35. *Baklanov M.R.* Ellipsometric porosimetry in Dielectric Films for Advanced Microelectronics. John Wiley & Sons, Chichester, 2007. P. 217.
- 36. Лангер М., Отто Д. Методы исследования поверхностных характеристик полимеров после плазменной обработки. Сравнительный анализ // Аналитика.– 2018. № 2.
- 37. Ciofi I, Baklanov M.R., Tokei Zs., Beyer G.P. Capacitance measurements and k-value extractions of low-k films // Microelectronic Engineering. 2010. V. 87. № 11. P. 2391 2406.
- 38. Vanstreels K., Urbanowicz A.M. Nanoindentation study of thin plasma enhanced chemical vapor deposition SiCOH low-k films modified in He/H₂ downstream plasma, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 2010. V. 28. № 1. P. 173.
- 39. *Kioussis D., Ryan E.T., Madan A.*, [и др.]. Optimization of porous ultra low-к dielectrics (к ≤ 2.55) for 28nm generation // Proceedings of the IEEE 2011 International Interconnect Technology Conference. 2011. P. 238 240.
- 40. *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.
- 41. *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. Р. 126.
- 42. Lee J., Graves D.B. Roles of plasma-generated vacuum-ultraviolet photons and oxygen radicals in damaging nanoporous *low-k* films // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2013. V. 31. № 4. P. 041302.
- 43. 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.
- 44. *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. Р. 111902.
- 45. Shoeb J., Wang M.M., Kushner M.J. Damage by radicals and photons during plasma cleaning of porous *low-k* SiOCH. I. Ar/O<sub>2</sub> and He/H<sub>2</sub> plasmas // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2012. V. 30. № 4. P. 041303.
- 46. *Flamm D.L., Donnelly V.M., Mucha J.A.* The reaction of fluorine atoms with silicon // Journal of Applied Physics. 1981. V. 52. № 5. P. 3633 3639.
- 47. Coburn J.W. In situ Auger electron spectroscopy of Si and SiO2 surfaces plasma etched in CF<sub>4</sub>H<sub>2</sub> glow discharges // Journal of Applied Physics. 1979. V. 50. № 8. P. 5210 5213.

- 48. Eon D., Raballand V., Cartry G., [и др.]. High density fluorocarbon plasma etching of methylsilsesquioxane SiOC(H) low-k material and SiC(H) etch stop layer: surface analyses and investigation of etch mechanisms // Journal of Physics D: Applied Physics. 2007. V. 40. № 13. P. 3951.
- 49. *Posseme N., Chevolleau T., Joubert O.,* [и др.]. Etching mechanisms of low-k SiOCH and selectivity to SiCH and SiO<sub>2</sub> in fluorocarbon based plasmas // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 2003. V. 21. № 6. P. 2432 2440.
- 50. Sankaran A., Kushner M.J. Etching of porous and solid SiO<sub>2</sub> in Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, O<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> and Ar/O<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasmas // Journal of Applied Physics. 2005. V. 97. № 2. P. 023307.
- 51. Souriau L., Lazzarino F., Carbonell L., [и др.]. Plasma induced damage reduction in porous SiOCH dielectrics by replacement of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> by CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> and Ar in fluorocarbon-based plasmas // AVS 58th International Conference, Nashville, Tennessee, USA, November. 2011.
- 52. *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.
- 53. Bellan P.M. Fundamentals of plasma physics. // Cambridge Univ. Press. 2006.
- 54. *Lieberman M.A.*, Lichtenberg A.J., Hoboken N.J. Principles of plasma discharges and materials processing. John Wiley & Sons, Inc. 2005.
- 55. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.В. Теоретическая и прикладная плазмохимия. Наука. 1975.
- 56. Курчиков К.А. Диссертация на соискание ученой степени к.ф.м.н. Модификация пористых материалов с низкой диэлектрической проницаемостью под действием ультрафиолетового излучения. Контроль уровня ультрафиолетового излучения плазмы. – 2015.
- 57. *Zhang L., Ljazouli R., Lefaucheux P.*, [и др.]. Low damage cryogenic etching of porous organosilicate low-k materials using SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub> // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2013. V. 2. № 6. Р. 131 139.
- 58. *Lopaev D.V., Zyryanov S.M., Zotovich A.I.*, [и др.]. Synergistic effect of VUV photons and F atoms on damage and etching of porous organosilicate films // Plasma Processes and Polymers. 2018. V. 15. № 4 P. e1700213.

- 59. Valeev A.S., Krasnikov G. Ya, Gvozdev V.A., Kuznetsov P.I. The method of producing a multilevel copper metallization with ultra-low dielectric constant // RU patent 2548523.
   2013. 17 December.
- 60. *Struyf H., Hendrickx D., Van Olmen J.,* [и др.]. Low damage damascene patterning of SiCO(H) low-k dielectrics // Proceedings of the IEEE 2005 International Interconnect Technology Conference. 2005. P. 30 32.
- 61. *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.
- 62. *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.
- 63. 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.
- 64. *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.
- 65. Furuya A., Ohtsuka N., Misawa K., [и др.]. Ta penetration into template-type porous low-k material during atomic layer deposition of TaN // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 98. – № 9. – P. 094902.
- 66. Urbanowicz A.M., Vanstreels K., Verdonck P., [и др.]. Effect of UV wavelength on the hardening process of porogen-containing and porogen-free ultralow-k plasma-enhanced chemical vapor deposition dielectrics // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 2011. V. 29. № 3. P. 032201.
- 67. Armini S., Prado J.L., Swerts J., [и др.]. Pore sealing of porous ultralow-k dielectrics by selfassembled monolayers combined with atomic layer deposition // ECS Solid State Letters. 2012. V. 1. № 2. P. P42 P44.
- 68. *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.

- 69. Sun Y., Krishtab M., Mankelevich Yu., [и др.]. Surface-confined activation of ultra low-k dielectrics in CO2 plasma // Applied Physics Letters. 2016. V. 108. № 26. Р. 262902.
- 70. *Caro A.M., Travaly Y., Beyer G.,* [и др.]. Selective self-assembled monolayer coating to enable Cu-to-Cu connection in dual damascene vias // Microelectronic Engineering. 2013. V. 106. Р. 76 80.
- 71. S. Armini, Prado J.L., Krishtab M., [и др.]. Pore sealing of k 2.0 dielectrics assisted by self-assembled monolayers deposited from vapor phase // Microelectronic Engineering. 2014. V. 120. P. 240 245.
- 72. Sun Y., Krishtab M., Struyf H., [и др.]. Impact of plasma pretreatment and pore size on the sealing of ultra-low-k dielectrics by self-assembled monolayers // Langmuir. 2014.
   V. 30. № 13. Р. 3832 3844.
- 73. Forster A., Wagner C., Schuster J., Gemming S. Theoretical investigation of in situ k-restore processes for damaged ultra-low-k materials // Proceedings of IITC/MAM 2015. 2015. P. 29 32.
- 74. *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.
- 75. Rakhimova T.V., Rakhimov A.T., Mankelevich Yu.A., [и др.]. Low-k films modification under EUV and VUV radiation // Journal of Physics D: Applied Physics. 2014. V. 47. № 2. P. 025102.
- 76. Bao J., Shi H., Liu J., [и др.]. Mechanistic study of plasma damage of low k dielectric surfaces // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2008. – V. 26. – № 1. – P. 219.
- 77. Baklanov M.R., Ho P.S., Zschech E. John Wiley and Sons, Ltd. 2012.
- 78. *Sun Y., Levrau E., Blauw M.*, [и др.]. Sealing of low-k dielectric (k=2.0) with selfassembled monolayers (SAMs) for the atomic layer deposition (ALD) of TiN // Proceedings of Material Research Society Symposium 2013. 2013. P. 1559.

- 79. Whelan C.M., Demas A., Schuhmacher J., [и др.]. Self-assembled monolayers as model substrates for atomic layer deposition // Proceedings of Material Research Society Symposium 2004. 2004. Р. F2-2.
- 80. *Baklanov M.R., Mogilnikov K.P.* Non-destructive characterisation of porous low-k dielectric films // Microelectronic Engineering. 2002. V. 64. № 1. P. 335 349.
- 81. Heyne M., Zhang L., Liu J., [и др.]. Quantitative characterization of pore stuffing and unstuffing for postporosity plasma protection of low-k materials // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2014. – V. 32. – № 6. – P. 062202.
- 82. Braun M.M., Pilon L. Effective optical properties of non-absorbing nanoporous thin films // Thin Solid Films. – 2006. – V. 496. – № 2. – P. 505 – 514.
- 83. *Redzheb M., Prager L., Krishtab M.,* [и др.]. UV cure of oxycarbosilane low-k films // Microelectronic Engineering. – 2016. – V. 156. – Р. 103 – 107.
- 84. de Marneffe J.-F., Zhang L., Heyne M., [и др.]. Vacuum ultra-violet damage and damage mitigation for plasma processing of highly porous organosilicate glass dielectrics // Journal of Applied Physcis. 2015. V. 118. № 13. Р. 133302.
- 85. Demirel G., Çagʻlayan M., Garipcan B., [и др.]. Formation and organization of amino terminated self-assembled layers on Si(001) surface // Nanoscale Research Letters. – 2007. – V. 2. – № 7. – Р. 350 – 354.
- 86. Zhang F., Sautter K., Larsen A.M., [и др.]. Chemical vapor deposition of three aminosilanes on silicon dioxide: surface characterization, stability, effects of silane concentration, and cyanine dye adsorption // Langmuir. – 2010. – V. 26. – № 18. – P. 14648 – 14654.
- 87. Witecka A., Yamamoto A., Dybiec H., Swieszkowski W. Surface characterization and cytocompatibility evaluation of silanized magnesium alloy AZ91 for biomedical applications // Science and Technology of Advanced Materials. 2012. V. 16. № 6. P. 064214.
- 88. Smith E.A., Chen W. How to prevent the loss of surface functionality defived from aminosilane // Lanfmuir. – 2008. – V. 24. – P. 12405 – 12409.
- 89. Thermo scientific xps. URL: <u>https://xpssimplified.com/elements/carbon.php</u>
- 90. Yuan S., Xiong G., Roguin S., [и др.]. Advanced in biomaterials science and biomedical application. Intech. 2013. URL: <u>https://doi.org/10.5772/56420</u>

- 91. Thermo scientific xps. URL: https://xpssimplified.com/elements/nitrogen.php
- 92. *Chavez K.L., Hess D.W.* A novel method of etching copper oxide using acetic acid // Journal of The Electrochemical Society. 2011. V. 148. № 11. P. G640 G643.
- 93. Biesinger M.C. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra // Surface and Interface Analysis. – 2017. – V. 49. – P. 1325 – 1334.
- 94. Sigma-aldrich. URL: https://www.sigmaaldrich.com
- 95. Chemspider search and share chemistry. URL: http://www.chemspider.com
- 96. *Braginsky O.V., Kovalev A.S., Lopaev D.V.,* [и др.]. The mechanism of low-k SiOCH film modification by oxygen atoms // Journal of Applied Physics. 2010. V. 108. № 7. P. 073303.
- 97. Ванаг В. К. Исследование распределенных динамических систем методами вероятностного клеточного автомата // УФН. – 1999. – Т. 169. – № 5. – С. 481 – 505.
- 98. Матюшкин И.В., Хамухин А.В. // Известия вузов. ЭЛЕКТРОНИКА 2010. Т. 6. № 86. – С. 394.
- 99. Матюшкин И. В., Коробов С. В., Вильданов Р. Р. Особенности гексагональных клеточных автоматов на плоской поверхности для задач нанотехнологии // Труды МФТИ. – 2014. – Т. 6. – № 1. – С. 72 – 80.
- 100. Darnon M, Chevolleau T., David T., [и др.]. Modifications of dielectric films induced by plasma ashing processes: Hybrid versus porous SiOCH materials // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2008. – V. 26. – № 6. – Р. 1964 – 1970.
- Burkey D.D., Gleason K.K. Structure and mechanical properties of thin films deposited from 1, 3, 5-trimethyl-1, 3, 5-trivinylcyclotrisiloxane and water // Journal of Applied Physics. – 2003. – V. 93. – P. 5143.
- Ross. A.D. PhD dissertation at MIT. Chemical vapor deposition of organosilicone composite thin films for porous *low-k* dielectrics, Boston. – 2005.
- 103. Palov A., Rakhimova T.V., Krishtab M.B., Baklanov M.R. Dependence of dielectric constant of SiOCH low-k films on porosity and pore size // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 2015. V. 33. P. 020603.

- Do D.D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial Coll. Press, London. – 1999. – P. 916.
- 105. Shoeb J., Wang M., Kushner M. Damage by radicals and photons during plasma cleaning of porous low-k SiOCH in Ar/O<sub>2</sub> and He/H<sub>2</sub> plasmas // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2012. – V. 30. – P. 041303.
- 106. Галперин В.А., Данилкин Е.В., Мочалов А.И. Процессы плазменного травления в микро- и нанотехнологиях (учебное пособие). Москва: БИНОМ. 2010. С. 283.
- 107. Александров О.В., Дусь А.И. Модель термического окисления кремния на фронте объемной реакции // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42. – № 11. – С. 1400 – 1406.
- 108. Данько В.А., Индутный И.З., Лысенко В.С., [и др.]. Кинетика фазовоструктурных преобразований в тонких пленках SiO<sub>x</sub> в процессе быстрого термического отжига // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39. – № 10. – С. 1239 – 1245.
- 109. Kajihara K., Hirano M., Uramoto M., [и др.]. Interstitial oxygen molecules in amorphous SiO2. I. Quantitative concentration analysis by hermal desorption, infrared photoluminescence, and vacuum-ultraviolet optical absorption // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 98. – № 1. – P. 013527.
- 110. Холмуродов Х.Т., Алтайский М.В., Пузынин И.В., [и др.]. Методы молекулярной динамики для моделирования физических и биологических процессов // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2003. Т. 34. № 2. С. 474.
- Lide D.R. CRS Handbook of Chemistry and Physics. 87<sup>th</sup> Edition. CRC Press. 2007. – P. 77.
- 112. Liu J., Kim W., Bao J., [и др.]. Restoration and pore sealing of plasma damaged porous organosilicate low-k // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena., 2007. V. 25. № 3. Р. 906.
- 113. Gorman B.P., Orozco-Teran R.A., Zhang Z., [и др.]. Rapid Repair of Plasma Ash Damage in Low-k Dielectrics Using Supercritical CO<sub>2</sub> // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2004. – V. 22. – № 3. – P. 1210 – 1212.

114. Shi H. Dielectric recoveries on O<sub>2</sub> plasma damaged organosilicate *low-k* dielectrics. –
 URL:

https://www.academia.edu/18566510/Dielectric Recoveries on O2 Plasma Damaged Organosilicate\_Low-k\_Dielectrics

- 115. Frot T., Volksen W., Purushothaman S., [и др.]. Post Porosity Plasma Protection: Scaling of Efficiency with Porosity // Advanced Functional Materials. – 2012. – V. 22– № 14. – P. 3043.
- 116. Frot T., Volksen W., Purushothaman S., [и др.]. Application of the Protection/Deprotection Strategy to the Science of Porous Materials // Advanced Materials. – 2011. – V. 23. – № 25. – Р. 2828.
- 117. Zhang L., de Marneffe J.-F., Heyne M. [и др.]. Improved Plasma Resistance for Porous Low-k Dielectrics by Pore Stuffing Approach // ECS Journal of Solid-State Science and Technology. – 2014. – V. 4. – № 1. – P. N3098 – N3107.
- 118. *Calvert J.M., Gallagher M.K.* A new approach to ultralow-k dielectrics // Semiconductor International. 2003. V. 26. № 12. P. 56.
- 119. Jousseaume V., Favennec L., Zenasni A., Passemard G. Plasma-enhanced-chemicalvapor-deposited ultralow k for a postintegration porogen removal approach // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 88. – № 18. – P. 182908.
- 120. *Baklanov M.R., de Marneffe J.-F., Shamiryan D.*, [и др.]. Plasma processing of lowk dielectrics // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 113. – № 4. – P. 041101.
- 121. Zhang L., Ljazouli R., Lefaucheux P., [и др.]. Damage Free Cryogenic Etching of a Porous Organosilica Ultralow-k Film // ECS Solid State Letteres. 2012. V. 2. № 2. P. N5 N7.
- Baklanov M.R., de Marneffe J.-F., Zhang L., [и др.]. Cryogenic etching reduces plasma-induced damage of ultralow-k dielectrics // Solid State Technology. 2014. V. 57. № 5. Р. 1 4.
- 123. *Iacopi F., Vanhaelemeersch S., Baklanov M.R.* U.S. patent 8540890 B2. 2013. –
  24 September.
- 124. Резванов А.А., Могильников К.П., Чанг Л., [и др.]. Изобары адсорбции фторуглеродных соединений, выбранных для криогенного травления low-k диэлектриков // Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника. – 2015. – Т. 3. – № 2. – С. 49 – 57.

- 125. *Rezvanov A., Mogilnikov K.P., Zhang L.,* [и др.]. Adsorption isobars of fluorocarbon compounds selected for cryogenic plasma etching of low-k dielectrics // in MRS Spring meeting, San-Franciscoю. 2015.
- 126. Rezvanov A., Mogilnikov K.P., Gutshin O.P., [и др.]. Temperature measurements of porous low-k thin films at adsorption fluorocarbon compounds selected for cryogenic etching // Proceedings of PESM 2015, Leuven. – 2015. – P. 39.
- 127. Резванов А.А., Могильников К.П., Гущин О.П., Горнев Е.С., Бакланов М.Р. Способ определения температуры пористого слоя по изменениям показателя преломления при адсорбции – RUS Патент на изобретение № 2602421. – 2016. – 21 Октября.
- 128. Flamm D.L. Mechanisms of radical production in CF<sub>3</sub>Cl, CF<sub>3</sub>Br, and related plasma etching gases: The role of added oxidants // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1981. V. 1. № 1. P. 37 52.
- 129. Roszak S., Koski W.S., Kaufman J.J., Balasubramanian K. Structure and energetics of CF3Cl-, CF3Br-, and CF3I- radical-anions // The Journal of Chemical Physics. – 1997. – V. 106. – № 18. – P. 7709 – 7713.
- 130. *Rezvanov A., Zhang L., Watanabe M.*, [и др]. Pore surface grafting of porous low-k dielectrics by selective polymers // Journal of Vacuum Science & Technology B. 2017. V. 35. № 2. Р. 021211.
- 131. Резванов А.А., Чанг Л., Марнефф Ж.-Ф., [и др.]. 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.
- 132. Förster A., Wagner C., Schuster J., Gemming S. Theoretical investigation of in situ k-restore processes for damaged ultra-low-k materials // 2015 IEEE International Interconnect Technology Conference and 2015 IEEE Materials for Advanced Metallization Conference. – 2015. – P. 29 – 31
- 133. 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. – 2014. – V. 4. – № 1. – P. N3071 – N3083.

- 134. Mohan A., Kolomeisky A.B., Pasqiali M. Poymer translocation through pores with complex geometries // The Journal of Chemical Physics. – 2010. – V. 133. – № 2. – P. 024902.
- 135. Vanstreels K., Wu C., Baklanov M. R. Mechanical stability of porous low-k dielectrics // ECS Journal Solid State Science and Technology. – 2015. – V. 4. – P. 3058 – 3064.
- 136. Urbanowicz A.M., Vanstreels K., Verdonck P., [и др.]. Improving mechanical robustness of ultralow-k SiOCH plasma enhanced chemical vapor deposition glasses by controlled porogen decomposition prior to UV-hardening // Journal of Applied Physics. – 2010. – V. 107. – P. 104122.
- Shamiryan D., Baklanov M.R., Vanhaelemeersch S., Maex K. Controllable Change of Porosity of 3-Methylsilane // ECS Solid State Letters. – 2001. – V. 4. – P. F3 – F5.
- 138. Verdonck P., Le Q.T., Devonport J., [и др.]. Determination of the Model for the Chemical Structure of Porous PECVD Low-k Films // ECS Journal Solid State Science and Technology. 2015. V 4. P. 3140 3145.
- 139. Mankelevich Yu.A., Voronina E.N., Rakhimova T.V., [и др.]. Multi-step reaction mechanism for F atom interactions with organosilicate glass and SiO<sub>x</sub> films // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2016. – V. 49. – № 34. – P. 345203.
- 140. Cho W., Saxena R., Rodriguez O., Ojha M. Polymer Penetration and Pore Sealing in Nanoporous Silica by CHF3 Plasma Exposure // Journal of The Electrochemical Society.
   2005. – V. 152. – № 6. – P. F61 – F65.
- 141. Rakhimova T.V., Lopaev D.V., Mankelevich Yu.A., [и др.]. Interaction of F atoms with SiOCH ultra low-k films. Part II: etching // Journal of Physics D: Applied Physics. 2015. V. 48. № 17. P. 175204.
- 142. Rezvanov A., Miakonkikh A.V., Vishnevskiy A.S., [и др.]. Cryogenic etching of porous low-k dielectrics in CF<sub>3</sub>Br and CF<sub>4</sub> plasmas // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2017. – V. 35. – № 2. – Р. 021204.
- 143. Lopaev D.V., Mankelevich Yu.A., Rakhimova T.V., [и др.]. Damage and etching of ultra low-k materials in fluorocarbon plasma at lowered temperatures // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2017. – V. 50. – № 48. – P. 485202.

- 144. *Zhao L., Volders H., Baklanov M.R.,* [и др.]. Study of metal barrier depositioninduced damage to porous low-k materials // Microelectronic Engineering. – 2011. – V. 88. – P. 3030 – 3034.
- 145. Grill A., Patel V. Interaction of hydrogen plasma with extreme low-k SiCOH dielectrics // Journal of The Electrochemical Society. 2004. V. 151. № 6. P. F133 F134.