

Исследование тонких пористых пленок на основе прекурсора, содержащего фениленовые мостиковые группы*

Д.А. Воротынцев, А.С. Вишнеvский, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов, А.С. Сигов, М.Р. Бакланов

Работа направлена на исследование микропористой органосиликатной пленки с фениленовыми мостиками, а также попытку ее гидрофобизации путем модификации поверхности парами гексаметилдисилазана (HMDS). Полученная из пленкообразующего раствора пленка с 1,4-фениленовыми мостиками обладала большим модулем Юнга и малым размером пор. Однако из-за стерических эффектов при формировании пленки на поверхности оставалось большое количество непрореагировавших силанолов. Гидрофобизация, индуцированная HMDS, снижает количество остаточных силанолов и адсорбированных на них молекул воды. Снижение поверхностной гидрофильности пленки привело к увеличению значения WCA, а также к уменьшению диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Эллипсометрическая порометрия показала снижение открытой пористости без изменения распределения пор по размерам. Однако ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье указывает на ограниченную времязависимую температурную стабильность метильных групп, введенных при обработке в парах HMDS. Термообработка гидрофобизированной пленки продемонстрировала снижение открытой пористости, меньшую усадку и больший модуль Юнга.

Ключевые слова: микропористая пленка, силоксан с 1,4-фениленовым мостиком, low-k-диэлектрики, гидрофобизация, силилирование, гексаметилдисилазан.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№18-29-27022 и 18-29-27024).

Введение

Материалы с низкой диэлектрической проницаемостью (low-k), такие как пористые органосиликатные стекла, используются в микроэлектронике для уменьшения задержек сигнала в многоуровневых системах металлизации. Несмотря на все свои преимущества, введение в материал субтрактивной пористости (удаление молекул порога из объема пленки с образованием пористой структуры) различными методами, в том числе с помощью золь-гель-технологии, имеет существенные недостатки, а именно: ухудшение механических свойств,

необходимых для интеграции, а также адсорбцию молекул воды за счет открытой пористой структуры, что пагубно влияет на электрофизические свойства.

В последнее время более популярными стали OSG low-k-материалы с мостиковыми углеродными группами. Материалы с мостиковыми органическими группами могут образовывать пленки с упорядоченной пористостью, и их называют периодическими мезопористыми органосиликатами (*periodic mesoporous organosilicates* – PMO) [1]. Включенные мостиковые алкильные группы должны улучшать механические свойства из-за более высокой жесткости на изгиб связей Si–C–Si, чем у Si–O–Si [2, 3]. Повышенная прочность этих пленок важна для технологии интеграции back-end-of-line (BEOL) и надежности устройств ULSI.

Для данного эксперимента в качестве кремнийорганического прекурсора был выбран алкиленилсилоксан –



ВОРОТЫНЦЕВ
Дмитрий
Александрович
МИРЭА – Российский
технологический университет



ВИШНЕВСКИЙ
Алексей Сергеевич
МИРЭА – Российский
технологический университет



СЕРЕГИН
Дмитрий Сергеевич
МИРЭА – Российский
технологический университет



ВОРОТИЛОВ
Константин
Анатольевич
МИРЭА – Российский
технологический университет



СИГОВ
Александр Сергеевич
МИРЭА – Российский
технологический университет



БАКЛАНОВ
Михаил Родионович
МИРЭА – Российский
технологический университет

1,4-бис (триэтоксисилил) бензол (BTESB), содержащий 1,4-фениленовую мостиковую группу, $\equiv\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}\equiv$, поскольку пленки, полученные с использованием этого мостикового прекурсора, являются ярким представителем low- k -диэлектриков, обладающих большим модулем Юнга и малыми размерами пор (радиус 0.76 нм).

Схема эксперимента, материалы и методы

Для проведения исследований были приготовлены образцы OSG-пленок с различными концентрациями 1,4-фениленовых мостиковых групп. Для приготовления пленкообразующих растворов использовали: метилтриметоксисилан (MTMS, >98%, Fluka) в качестве метил-модифицированного алкоксида кремния и 1,4-бис(триэтоксисилил)бензол (BTESB, 95%, ABCR), содержащий органическую мостиковую группу между атомами кремния. Компоненты смешивали в тетрагидрофуране (ТГФ, безводный, $\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich) в присутствии деионизированной воды. В качестве катализатора использовали соляную кислоту (HCl, 37%, Sigma-Aldrich). BTESB смешивали с MTMS в молярных концентрациях, равных 0, 25, 45, 60 и 100 мол.%. Содержание воды на метоксигруппу в растворе составляло 0.4, мольное отношение MTMS:HCl составляло 1:0.001. Конечное эквивалентное содержание Si в растворах составляло 5.3–6.7 масс.%. Пороген Brij[®] L4 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$) от Sigma-Aldrich с молярной массой 362 г/моль использовался в качестве структурообразующего агента в процессе самосборки, вызванной испарением (evaporation-induced self-assembly – EISA) для формирования пористости пленок [4]. Концентрация порогена составляла 30 масс.% от суммы MTMS и BTESB. Пленки формировали из приготовленных пленкообразующих растворов на кремниевых пластинах методом центрифугирования, после чего подвергали их сушке на горячей плитке при $T_a=120^\circ\text{C}$, 30 мин, затем $T_a=200^\circ\text{C}$, 30 мин. Отжиг проводили при $T_a=430^\circ\text{C}$, 60 мин.

Толщину (d) и показатель преломления (RI ; n) пленок определяли методом спектральной эллисометрии (эллисометр SE850, Sentech) при угле падения луча 70° и диапазоне длин волн 300–800 нм. Значения d и n рассчитаны с использованием модели Коши трехслойной (воздух/пленка/кремний) структуры, соответствующей длине волны 632.8 нм. Усадку рассчитывали по следующей формуле.

$$\Delta d = 100 \frac{d_1 - d_2}{d_1}, \quad (1)$$

где d_1 – толщина исходной пленки, d_2 – толщина пленки после обработки.

Для анализа химического состава и структуры пленок использовали ИК-Фурье-спектроскопию. ИК-спектры поглощения регистрировали на Фурье-спектрометре

Nicolet 6700 (Thermo) в режиме пропускания с разрешением 4 см^{-1} в расширенном диапазоне волновых чисел $7400\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Для каждого образца регистрировали несколько (4–6) спектров с относительно небольшим (32) числом сканирований в различных точках, а затем проводили усреднение для уменьшения шумов. Базовую линию корректировали с использованием полиномиально-сигмоидальной функции приблизительно 10-го порядка.

Для оценки значений диэлектрической проницаемости (k) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) образцов использовали ртутный зонд (MDC 802B-150) с диаметром контакта около 790 мкм и измерительную систему CSM/Win Semiconductor Measurement System (Materials Development Corporation) с LCR-метром (4284A, Agilent).

Геометрия и распределение пор были охарактеризованы с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния со скользящим падением луча – GISAXS с использованием канала BL23A в Национальном центре исследований синхротронного излучения в Синьчжу, Тайвань. Падающий пучок монохроматизировался до длины волны (λ) $1.55\text{ \AA}$ с разрешением $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-3}$. Подробная информация о детекторе, диапазоне волнового вектора рассеяния (q), угле падения и энергии рентгеновского излучения была описана в [5]. Все GISAXS данные были скорректированы с учетом пропускания образца, фона и чувствительности детектора. Затем геометрия пор была проанализирована и смоделирована с использованием модели цилиндра [6] на основе программного обеспечения SASView (Caltech).

Открытая пористость и распределение пор по размерам были оценены с помощью метода эллисометрической порометрии (ellipsometric porosimetry – EP) [7]. Для этого использовали специально разработанную в РТУ МИРЭА порометрическую приставку к эллисометру на базе двух высокоточных расходомеров (D512MG, Horiba). Расходомеры осуществляли прецизионное управление

составом парогазовой смеси, подаваемой на образец через специальное сопло. Первый компонент парогазовой смеси – азот. Второй компонент – азот, который пробулькивается через термостабилизированный барботер с жидким адсорбатом (изопропиловый спирт, ИПС). Открытая пористость – V_{open} – пленок рассчитывалась как объем конденсированного жидкого адсорбата [8] на основе значений показателя преломления, измеренных во время адсорбции (n_{eff}), с использованием модифицированного уравнения Лоренца – Лоренца [7, 9]:

$$V_{open} = 100\% \cdot \left(\frac{n_{eff}^2 - 1}{n_{eff}^2 + 2} - \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \right) / \left(\frac{n_{ads}^2 - 1}{n_{ads}^2 + 2} \right), \quad (5)$$

где n_{eff} – показатель преломления пористой пленки, частично или полностью заполненной молекулами адсорбата, n_p – показатель преломления пленки до адсорбции (пустые поры), n_{ads} – показатель преломления жидкого адсорбата (1.377 для ИПС). Размер пор рассчитывали по кривой постепенного заполнения (адсорбции) и опорожнения (десорбции) пористой структуры. Размер мезопор рассчитывали по уравнению Кельвина, а размер микропор определяли по уравнению Дубинина – Радускевича, адаптированному для порометрии [10]. Значения модуля Юнга пленок оценивались по экспериментальным изотермам деформации, вызванной десорбцией [11].

Наноиндентирование (НИ) использовалось для измерения модуля Юнга (E_M) пленок. Измерения проводились с помощью наноиндентора Nano Indenter XP System (MTS Systems Corporation) в непрерывном режиме. Пирамидальный наконечник Берковича использовался для получения приведенного модуля (E_r). Для определения модуля упругости (E) использовался метод Оливера – Фарра [12]. Кроме того, глубина вдавливания составляла не более 20% от толщины пленки, чтобы исключить влияние кремниевой подложки.

Анализ стойкости осажденных пленок к термическому отжигу и опреде-

ление механизмов их возможного разрушения остаточным кислородом были произведены с помощью теории функционала плотности (density functional theory – DFT). Расчеты DFT были основаны на применении функционала PBE0-D3 [13–14], который включает лондонские дисперсионные взаимодействия [15] на уровне теории PBE0-D3/6-31G**, реализованный в программе Jaguar 9.6 [16]. Значения полной энтальпии (H) и свободной энергии Гиббса (G) были получены из частотных расчетов. Разности вычисленных H и G между реагентами и продуктами представляют собой энтальпию (ΔH) и свободную энергию Гиббса (ΔG) данной реакции.

Для анализа поверхностной гидрофобности с помощью измерителя краевого угла (DSA25B, KRÜSS) были получены снимки угла контакта с водой (water contact angle – WCA) только что приготовленных образцов-спутников. Значения WCA определялись как средние по 7–9 точкам, в каждой из которых делали 10 снимков. Измерения проводились при комнатной температуре (~21 °C) и атмосферном давлении с помощью приложения KRÜSS ADVANCE ver. 1.13.0.21301, используя модель Ellipse (Tangent-1) или Young-Laplace с автоматическим выставлением базовой линии.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены FTIR-спектры отожженных пористых OSG-пленок. Наиболее интенсивные пики на FTIR-спектрах связаны с силикатной матрицей (валентные колебания Si–O–Si при 1 200–1 000 см⁻¹) и с концевыми метильными группами Si–CH₃ (~1 275 см⁻¹), характерными для различных OSG low- k -пленок [17–18]. Видно, что спектры образцов 25B–100B имеют отличительные полосы поглощения, обусловленные наличием в его структуре мостиковых 1,4-фениленовых (p -дизамещенных) колец. Можно отметить следующие

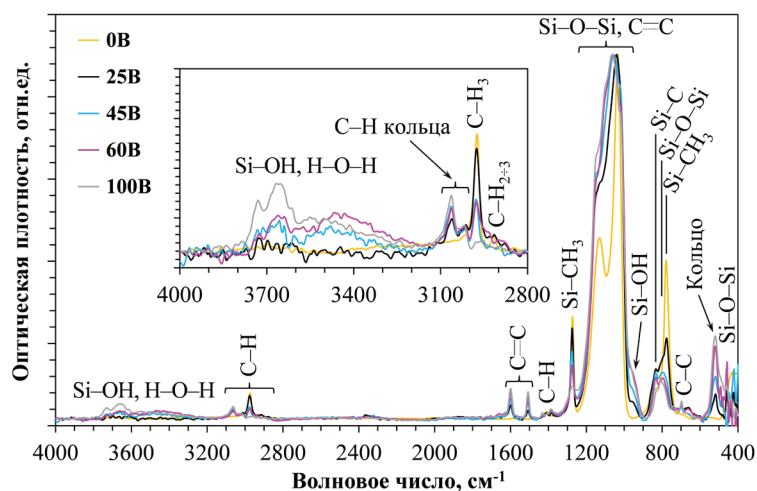


Рис. 1. FTIR-спектры периодических мезопористых кремнийорганических пленок с 1,4-фениленовыми мостиками с концентрацией от 0 до 100 мол.%, отожженных при 430 °C в течение 30 минут на воздухе.

характерные полосы: 3 050, 1 600, 1 510, 1 150, 1 025, 525 см^{-1} [19].

Количественный анализ спектров показывает, что увеличение содержания алкиленилосилана BTESB увеличивает интенсивность мостиковых компонентов и уменьшает концентрацию связей $\text{Si}-\text{CH}_3$, а также увеличивает количество поверхностных силанолов и адсорбированной воды (широкая полоса $\text{Si}-\text{OH}$, $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ на 3 600–3 200 см^{-1} и пик $\text{Si}-\text{OH}$ на ~950 см^{-1}). В табл. 1 приведены сравнительные данные для OSG-образцов с различными концентрациями углеродных мостиков. Образец 0B наносили с использованием только MTMS (пленкообразующий раствор не содержал BTESB). Образцы 25B, 45B, 60B (эксперименты 2–4) были нанесены из смеси MTMS и BTESB с разными соотношениями и содержат как концевые метильные, так и 1,4-фениленовые мостики. Образец 100B наносили с использованием только алкиленилосилана BTESB без MTMS.

Как уже упоминалось, концентрацию порогена составляла 30 масс.% от суммы алкил- и алкиленилосилана. Было обнаружено, что образцы из экспериментов 4–5, содержащие большое количество мостиковых углеродных групп, являются гидрофильными, что не позволило оценить значения диэлектрической проницаемости.

Данные, представленные в табл. 1, отражают важную информацию о свойствах пленок в зависимости от концентрации мостиковых групп. Значения показателя преломления (RI) увеличиваются с ростом концентрации углеродных мостиковых групп, и все они больше, чем RI пленки с концевыми метильными группами, что связано с пониженной пористостью и более высокой молекулярной поляризуемостью ароматических колец по сравнению с алифатическими соединениями. Изменение RI матрицы, рассчитанное по данным порометрии, демонстрирует ту же тенденцию. Таким образом, можно сделать вывод, что свойства матрицы играют

наиболее важную роль. Влияние молекулярной поляризуемости на значения RI обычно является доминирующим.

Аналогичное поведение демонстрируют значения диэлектрической проницаемости пленок, измеренных в экспериментах 1–3. Значение k увеличивается с увеличением концентрации мостиковых групп. Причиной является искажение регулярной лестничной структуры пленок MSSQ (0B) с уменьшением пористости, увеличением остаточных силанольных групп и изменением объемной поляризуемости [20].

На рис. 2 представлены значения модуля Юнга, измеренные наноиндентором. Как видно из рисунка, значения Y_m увеличиваются с концентрацией мостиковых групп. Изменение модуля Юнга пленок, сформированных из смеси BTESB/MTMS, демонстрирует практически линейную зависимость от концентрации мостика в диапазоне от 0 до 60 мол.% алкиленилосилана. Для сравнения на рис. 2 также показаны данные, полученные для хорошо известных low- k -пленок (LKD-5109 и MSQ2.4) с концевыми метильными группами.

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции и десорбции паров изопропилового спирта, а также распределения радиуса пор в исследуемых low- k -пленках, полученных только из MTMS и BTESB при фиксированном содер-

Таблица 1. Характеристики пористой метилсилсесквиоксановой пленки (0B) и органосиликатных пленок с различным содержанием 1,4-фениленовой мостиковой группы (25–100 мол.%), отожженных при 430 °C в течение 30 мин на воздухе

Эксп. №	Образец №	Состав пленкообразующего раствора, мол. %	Толщина d , нм	Усадка Δd , %	Показатель преломления	Радиус пор (нм)	Пористость (%)	Модуль Юнга, ГПа	Диэлектрическая проницаемость k	Показатель преломления матрицы
1	0B	MTMS=100	298	15	1.25	3.00	39.2	1.7	2.25	1.43
2	25B	MTMS=75 BTESB=25	312	19	1.31	1.10	35.5	7.0	2.39	1.51
3	45B	MTMS=55 BTESB=45	160	17	1.36	0.76	29.3	11.2	2.95	1.53
4	60B	MTMS=40 BTESB=60	110	38	1.39	0.76	27.2	14.1	—	1.56
5	100B	BTESB=100	162	32	1.45	0.76	19.6	18.0	—	1.58

жании порогена 30 масс.%. Из рисунка видно, что данная пленка является полностью микропористой с радиусом пор 0.76 нм.

Также были изучены образцы с разной концентрацией концевых метильных и мостиковых групп. У образца с наибольшей концентрацией 1,4-фениленовых мостиков (отношение MTMS/BTESB = 40/60) наблюдаются изотермы, весьма похожие на пленку, полученную из чистого BTESB (рис. 3б). Он имеет точно такое же распределение пор по размерам (максимум на 0.76 нм), но пористость немного выше (27% вместо 20% в чистом BTESB). Увеличение содержания MTMS (кривые *b* и *c* на рис. 4) увеличивает пористость, а распределение радиуса пор становится бимодальным с присутствием мезопор. Изотермы при этом довольно сильно отличаются от пленки MSSQ (образец 0В) (рис. 3а).

Пористость пленок BTESB уменьшается с увеличением концентрации 1,4-фениленового мостика, что отчасти приводит к увеличению значения *k*, как показано в табл. 1. Таким образом, можно сделать вывод, что образец 45В представляет интерес для определенных технологических применений, когда размер пор может быть очень маленьким при относительно высокой пористости.

Анализ геометрии пор был выполнен на основе диаграмм рассеяния с помощью GISAXS-модели. Интенсивность картины рассеяния, $I_{(q)}$, пропорциональна произведению структурного фактора внутри частиц (форм-фактор), $P_{(q)}$, и структурного фактора между частицами (структурного фактора), $S_{(q)}$, согласно уравнению (2) [6]:

$$I_{(q)} \propto P_{(q)} \cdot S_{(q)}, \quad (2)$$

где q – волновой вектор рассеяния, определяемый длиной волны рентгеновского излучения (λ) и углом рассеяния (θ), согласно уравнению (3):

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta. \quad (3)$$

Структурный фактор $S_{(q)}$ близок к 1 в системе без взаимодействий между частицами или в системе с низкой концентрацией, и поэтому им можно

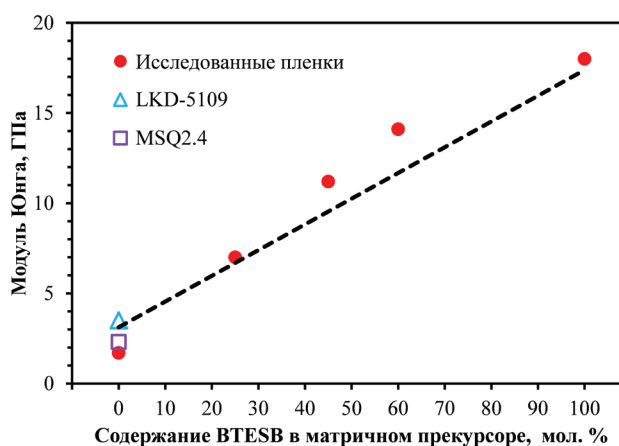


Рис. 2. Изменение модуля Юнга в зависимости от содержания 1,4-фениленовых мостиковых групп. Для сравнения добавлены значения Y_M для хорошо известных low-*k*-пленок с близкой пористостью: MSQ2.4 ($V=42\%$) [28] и LKD-5109 ($V=39\%$) [29].

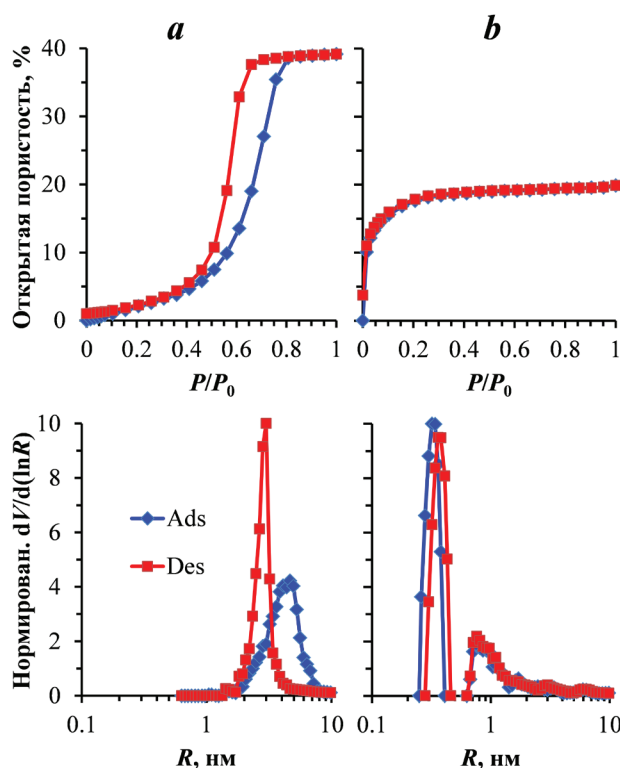


Рис. 3. Изотермы адсорбции/десорбции и распределение пор по размерам в исследуемых образцах, полученных из чистого: (а) метилтриметоксисилана (MTMS) и (б) 1,4-бис(триэтоксисилил)бензола (BTESB) при фиксированном содержании порогена 30 масс.%.

пренебречь. Среднее расстояние между порами (D) (толщина стенки поры) определяется из максимума интенсивности ($q_{xy, max}$), который связан со структурным фактором $S_{(q)}$. Таким образом,

$$D = \frac{2\pi}{q_{xy}}. \quad (4)$$

Чтобы изучить корреляцию пор (расстояние от поры до поры), были построены зависимости интенсивности GISAXS-рассеяния (в плоскости) от q_{xy} ($\text{\AA}^{-1}$) для ги-

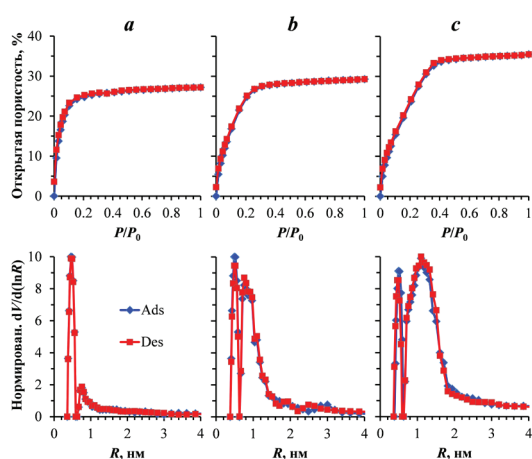


Рис. 4. Изотермы адсорбции/десорбции паров изопропилового спирта и распределение пор по радиусу R в low- k -пленках, осажденных с использованием различных соотношений метилтриметоксисилана и смеси 1,4-бис(триэтоксисил)бензола (MTMS/BTESB): а – 40/60, б – 55/45 и с – 75/25.

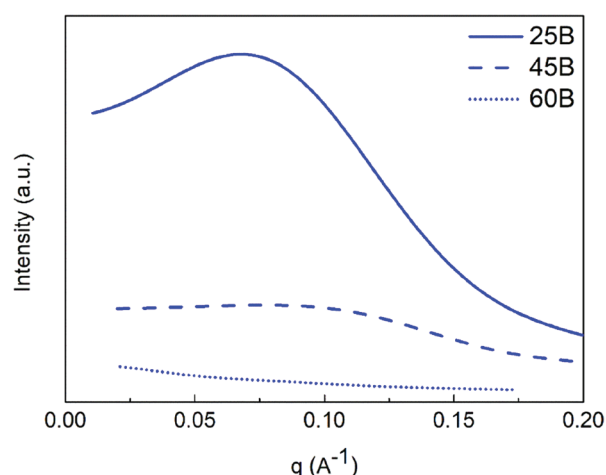


Рис. 5. Диаграммы корреляции пор при GISAXS-рассеянии в плоскости, отражающие зависимости значений интенсивности от q_{xy} для гибридных пленок из органосиликатного стекла 25B, 45B и 60B.

бридных OSG-пленок (25B, 45B и 60B), представленные на рис. 5 соответственно. Значения среднего расстояния от поры до поры L в образцах представлены в табл. 2. Когда концентрация мостиковых групп составляет 25 мол.%, наблюдается ближнее упорядочение пор в плоскости с локальным максимумом. При увеличении концентрации мостиков ≥ 45 мол.% упорядоченность образцов уменьшается, на что указывает исчезновение четкого пика корреляции.

На основе полученных зависимостей моделируются и анализируются форма и размер пор с помощью программного обеспечения SASView. Моделирование основано на распределении интенсивности рассеяния, которое пропорционально математическому ожида-

нию форм-фактора $P(q)$ в полидисперсной системе [18]. Диаметр и длина пор для всех OSG-пленок были дополнительно рассчитаны по аппроксимирующей кривой в зависимости от q_{xy} на основе предположения о цилиндрической форме пор. Диаметр и длина пор исследованных OSG пленок, а также их частное (аспектное отношение) приведены в табл. 2. Видно, что размер пор (как диаметр, так и длина) имеет тенденцию к уменьшению с увеличением концентрации мостиковых групп.

Таблица 2. Геометрия пор (диаметр цилиндрической поры, ее длина, аспектное отношение) и расстояние от поры до поры в пористой метилсилсесквиоксановой пленке (MSSQ) и в органосиликатных пленках с 1,4-фениленовыми мостиковыми группами с концентрацией 25–100 мол.%. Для сравнения добавлены диаметры пор согласно эллипсометрической порометрии

Эксп. №	Образец №	Состав пленкообразующего раствора, мол. %	Данные GISAXS				Диаметр поры EP, нм
			Диаметр поры, нм	Длина поры L, нм	Аспектное отношение, диаметр/длина	Расстояние от поры до поры, нм	
1	0B	MTMS=100	4.6	3.4	1.35	—	6.00
2	25B	MTMS=75 BTESB=25	2.2	1.0	2.20	8.1	2.20
3	45B	MTMS=55 BTESB=45	3.2	1.8	1.78	—	1.52
4	60B	MTMS=40 BTESB=60	3.0	1.5	2.00	—	1.52
5	100B	BTESB=100	1.6	0.5	3.20	—	1.52

Подводя итог, можно сказать, что размер пор пленок MSSQ без углеродного мостика (образец 0B) при фиксированных 30 масс.% порогена является самым большим, поскольку MTMS имеет концевую группу $-\text{CH}_3$, образующую относительно рыхлую сетевую структуру с большим внутренним объемом. В отличие от MSSQ, компоненты органически модифицированного диоксида кремния имеют по три связи Si–O и углеродный мостик между атомами Si, то есть присутствует больше сетчатых связей, что приводит к уменьшению внутреннего объема и, следовательно, к уменьшению размера пор с увеличением концентрации углеродных мостиков от 25 до 100 мол.%. Гибкость молекул фениленового мостика и их концентрация также влияет на размер пор и, возможно, на порядок. Подобно тетраэдрам оксида кремния, тетраэдры силоксанов с углеродными мостиками имеют три идентичные угловые конфигурации (Si–O–Si) и их четвертый тетраэдрический угол соединен 1,4-фениленовым блоком с Si в пара-конфигурации, имеющим только одну ось вращения. В сочетании с пространственным эффектом 1,4-фениленовые кольца имеют тенденцию выстраиваться из-за π – π сопряжения, что приводит к наименьшему размеру пор. Когда содержание силоксанов с углеродными мостиковыми связями невелико, например 25 мол.%, пустое пространство 75 мол.% MTMS и порогена допускает структурную адаптацию в ближнем порядке пор. При концентрации 60 мол.% ближнего упорядочения пор не наблюдается, потому что свобода вращения уже не в силах влиять на структуру с относительно высокой степенью сшивки.

Данные, полученные GISAXS и EP, показывают относительно хорошую корреляцию. В табл. 2 показаны диаметры пор, рассчитанные по данным GISAXS и EP. Согласно EP, образцы 45B и 60B идеально микропористые. Можно предположить, что эти пленки имеют некие дополнительные внутренние градиенты, способные по-разному рассеивать рентгеновские лучи. EP

и GISAXS показывают, что размер пор и пористость уменьшаются при переходе от OSG только с концевыми метильными группами к пленкам с 1,4-фениленовым мостиком. Отдельное исследование усадки пленок, происходящей во время отжига (табл. 1), показало, что изменения толщины Δd составляли 15% (MTMS) и 32% (100B). Это позволяет предположить, что изменение толщины и уменьшение пористости в основном происходит во время отжига.

Разрушение мостиковых групп остаточным кислородом (данные DFT)

Термическая стабильность компонентов low- k -материалов является важным вопросом для их интеграции. Например, low- k -пленки необходимо отжигать при температурах около 400–450 °C, кроме того, дальнейшая процедура интеграции также включает этапы термического отжига (например, осаждение диффузионного барьера). РМО материалы с углеродными мостиками обладают относительно низкой термической стабильностью [21]. Более того, недавно мы обнаружили, что 1,4-фениленовые кольца могут быть более чувствительными к термическому разрушению в присутствии УФ-излучения даже при длине волны $\lambda > 200$ нм. Было показано, что этот эффект связан со смещением УФ-края поглощения в более длинноволновую область спектра по сравнению с материалами, содержащими этиленовые/метиленовые мостики [22] и/или концевые $-\text{CH}_3$ -группы. Также было показано, что все эти мостики чувствительны к среде отжига. В связи с этим в данной работе мы изучили механизм разрушения остаточным кислородом 1,4-фениленовых мостиков. Полученные результаты пригодятся для дальнейшей оптимизации технологических процессов.

Анализ методом DFT проводился на модельном полимере с мостиковыми группами $-\text{Si}-1,4-\text{Ar}-\text{Si}-$ (Ar – арил, см. рис. 6) для определения наиболее энергетически выгодных путей реакций, протекающих при окислении фениленового мостика кислородом. Результаты расчетов представлены на рис. 7 и в табл. 3.

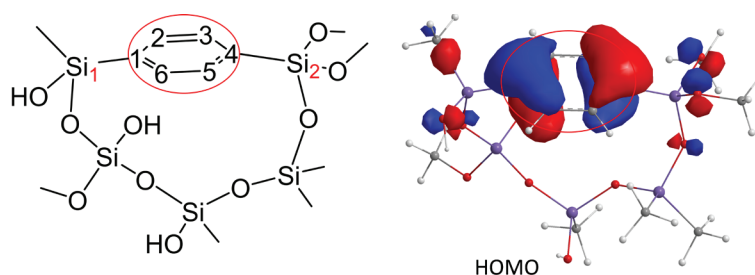


Рис. 6. Структура модельного сополимера с 1,4-Аг-мостиком, использованного для расчетов, а также электронное распределение на самой высокой занятой молекулярной орбитали (highest occupied molecular orbital – НОМО), ответственной за реакционную способность модельного сополимера.

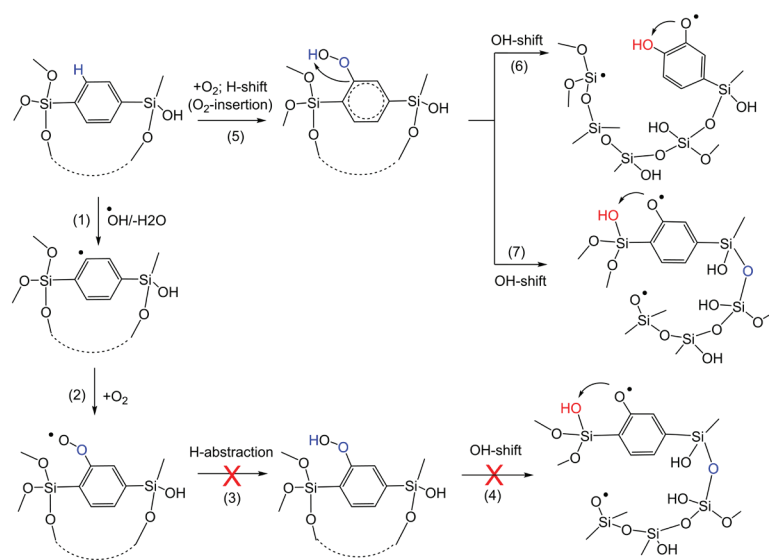


Рис. 7. Рассчитанные энергетически выгодные возможные пути реакций, приводящие к разрыву связей в модельном сополимере с $-\text{Si}-1,4\text{-Ar-Si}-$ мостиком. Для наглядности структура упрощена. Параметры ΔH и ΔG реакций приведены в табл. 3.

В 1,4-Ar-мостиковой пленке плотность электронов сильнее локализована в положениях C_1 и C_4 ароматического кольца. Таким образом, положения рядом с C_1 и C_4 на кольце более благоприятны для реакции с OH-радикалом, чем непосредственно сами положения C_1 и C_4 . Возможные пути реакций, которые могут привести к разложению сополимеров с фениленовыми мостиковыми группами (рис. 7), являются многоэтапными. На первом этапе происходит отщепление водорода OH-радикалом. Энергетически это возможно от C_2 ароматического кольца. Однако эта реакция маловероятна. Второй этап – реакция присоединения молекулы кислорода в основном триплетном состоянии на радикальном месте с образованием пероксильного радикала. Реакция 3 (рис. 7) может представлять собой отрыв атома H от сополимерной цепи пероксильным радикалом. Однако эта реакция является энергетически невыгодной и не может привести к дальнейшему разрыву связи. В качестве иного варианта может существовать альтернативный путь через прямое добавление молекулы кислорода в основном триплетном состоянии к аро-

матическому кольцу с последующим внутримолекулярным сдвигом атома H к кислороду (реакция 5, рис. 7). Эта согласованная реакция 5 на самом деле является хорошо известной реакцией внедрения. Образовавшаяся концевая группа $-\text{OH}$ легко связывается и может быть сдвинута либо в положение C_1 ароматического кольца (реакция 6), либо к атому Si (реакция 7). Реакция 6 существенно энергетически более выгодная, чем сильная эндергоническая реакция 7, и может привести к соответствующему разрыву мостиковой связи.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что структура $-\text{Si}-1,4\text{-Ar-Si}-$ весьма устойчива к возможному разложению сополимерной цепи.

Гидрофобизация

Для гидрофобизации был исследован модельный тестовый образец 100B, содержащий максимальное количество 1,4-фениленовых мостиковых групп и проявляющий наибольшую гидрофильность в результате эффекта остаточных силанолов.

Для проведения эксперимента от кремниевой пластины с пленкой были отколоты 3 смежных кусочка, обозначенные: «w/o» – без обработки HMDS; «with» – с обработкой HMDS; «Bkg» – для регистрации ИК-спектра сравнения (после механического удаления с данного кусочка пленки).

Образцы «w/o» и «with» одновременно были помещены в продуваемую азотом камеру горячей плитки установки HP-200-Z-HMDS (Sawatech), на которой осуществлялся плавный ($10\text{ }^\circ\text{C/мин}$) нагрев от комнатной тем-

Таблица 3. Параметры ΔH и ΔG реакций, выраженные в ккал·моль $^{-1}$, в соответствии с вероятными путями их прохождения, приведенными на схематическом рис. 7.

Реакция	$-\text{Si}-1,4\text{-Ar-Si}-$
1	$\Delta H = -3$ $\Delta G = -4$
2	$\Delta H = -47$ $\Delta G = -34$
3	$\Delta H = +15$ $\Delta G = +15$
4	$\Delta H = +18$ $\Delta G = +17$

Реакция	$-\text{Si}-1,4\text{-Ar-Si}-$
5	$\Delta H = -26$ $\Delta G = -13$
6	$\Delta H = -5$ $\Delta G = -8$
7	$\Delta H = +25$ $\Delta G = +22$

пературы (около 20 °С) до $T_a=390$ °С с выдержкой 30 мин. После этого пленки плавно (примерно 5 °С/мин) остужали до $T_a=100$ °С. Затем образец «w/o» был извлечен из камеры, а оставшийся в ней образец «with» был обработан в парах HMDS при потоке 50 л/ч в течение 5 мин. Пары HMDS получали путем барботирования сухого азота через химически чистый HMDS при комнатной температуре, а затем подавали их на микропористую пленку, нагретую до 100 °С.

Температурную стабильность пленок оценивали путем отжига при $T_a=250$, 300, 350 и 430 °С в течение 30 мин. Проведенные термообработки проводились на воздухе и носили накопительный характер (каждая последующая проводилась после предыдущей). Дополнительно исследовали зависимость температурной стабильности от времени при $T_a=350$ °С в течение 90 мин.

Результаты эллипсометрических измерений обобщены в табл. 4, в которой приведены толщина (d), показатель преломления (n), усадка (Δd), модуль Юнга (Y_M) и параметры пористой структуры пленок, такие как открытая пористость (V_{open}), средний радиус пор, рассчитанный по изотерме адсорбции ($\langle R_{ads} \rangle$), и радиусы пор, рассчитанные по изотермам адсорбции и десорбции (R_{ads} и R_{des} соответственно).

Из табл. 4 видно, что показатель преломления образца, обработанного парами HMDS, увеличивается за счет присутствия на поверхности концевых групп $-O-Si(-CH_3)_3$, имеющих более высокую оптическую плотность по сравнению с концевыми $-OH$ группами.

Как показано в табл. 4, даже после термообработки при $T_a=350$ °С в течение 30 мин толщина необработанной HMDS пленки уменьшилась более чем на 10 нм, в то время как показатель преломления возрос с 1,401 до 1,420. Показатель преломления гидрофобизированной пленки, напротив, уменьшился с 1,420 до 1,418, а ее толщина практически не изменилась. Этот результат свидетельствует о том, что гидрофобизация с помощью HMDS предотвращает вторичную конденсацию и сшивку, как схематически показано на рис. 8, и защищает от усадки и схлопывания микропор. Однако снижение показателя преломления пленки «with» свидетельствует о термической нестабильности введенных групп $-CH_3$. Кроме того, накопительная усадка гидрофобизированной пленки после термообработки при $T_a=430$ °С в течение 30 мин была ниже, чем у необработанной пленки (15% и 10% для необработанной и обработанной в парах HMDS-пленок соответственно).

Из рис. 8b видно, что открытая пористость V_{open} гидрофобизированной пленки должна быть ниже, однако отчетливо это различие удалось обнаружить только по ЕР-измерениям свежеприготовленных образцов-спутников (рис. 9a). Трудность обнаружения возникла из-за того, что после начала термообработки происходили два конкурирующих процесса:

1) некоторые группы $-CH_3$, введенные при обработке в парах HMDS, начали выгорать, тем самым увеличивая V_{open} образца «with»;

Таблица 4. Эллипсометрические характеристики, усадка, модуль Юнга и параметры пористой структуры образцов «w/o» и «with» при их различной обработке.

Обработка	Образец	Толщина d , нм	Показатель преломления, n	Усадка Δd , %	Модуль Юнга Y_M , ГПа	Открытая пористость V_{open} , %	Радиус пор $R_{ads} \approx R_{des}$, нм	Средний радиус пор R_{ads} , нм
Исходная пленка	w/o	283	1.433; 1.401 (в сухом N_2)	—	5.4*	29*	0.35/0.76*	0.33*
	with	286	1.425; 1.420 (в сухом N_2)	—	5.2*	24*	0.44/0.76*	0.44*
После 350 °С, 30 мин	w/o	270	1.420	5	5.7	25	0.35/0.76	0.36
	with	282	1.418	1	6.8	24	0.41/0.76	0.43
После 430 °С, 30 мин	w/o	242	1.446	15	7.9	19	0.41/0.76	0.44
	with	256	1.429	10	8.8	23	0.43/0.76	0.47

* Для свежеприготовленных образцов-спутников.

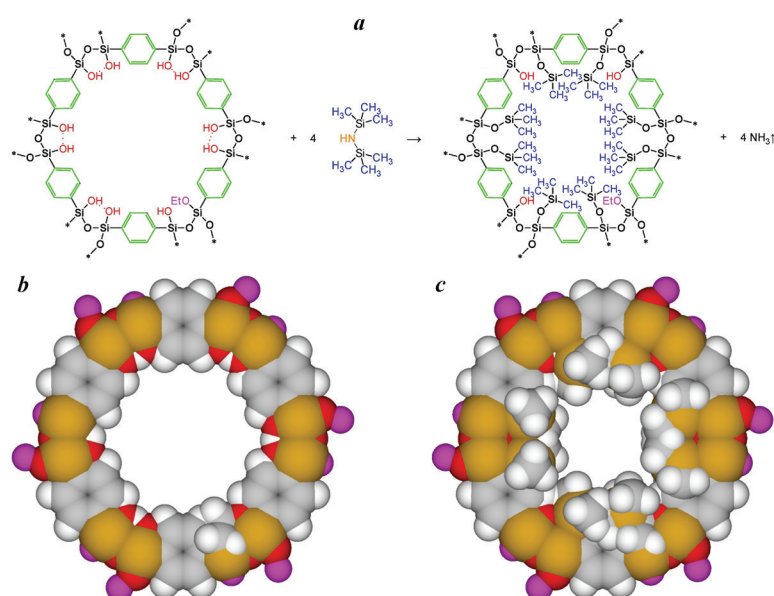


Рис. 8. а – Двумерная иллюстрация процесса гидрофобизации с использованием HMDS на примере одной поры и 4 молекул HMDS. Соответствующие трехмерные модели поры для образцов «w/o» (b) и «with» (c).

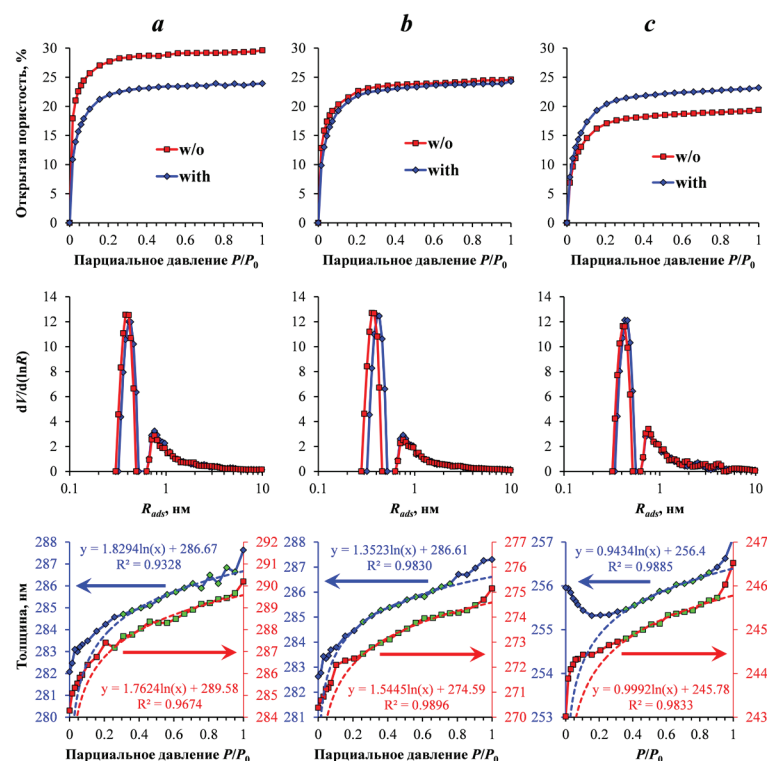


Рис. 9. Изотермы адсорбции, распределения пор по размерам (радиус R_{ads}) и зависимости толщины от парциального давления P/P_0 парогазовой смеси (степень заполнения пор изопропиловым спиртом) для образцов «w/o» и «with»: свежеприготовленные образцы-спутники (a); после накопительной термообработки на воздухе при 350 °C в течение 30 мин (b); после накопительной термообработки на воздухе при 430 °C в течение 30 мин (c).

2) остаточные поверхностные силанолы пленки «w/o» являлись центрами адсорбции воды и способствовали ее химическому связыванию в микропористой структуре, занимая часть объема пор.

В дополнение к табл. 4 результаты ЕР-измерений также представлены на рис. 9, где показаны изотермы адсо-

рбции, распределение пор по размерам (радиус R_{ads}) и зависимость толщины d от парциального давления P/P_0 парогазовой смеси (степень заполнения пор изопропиловым спиртом для исходных пленок (a) и после термообработки при $T_a=350$ °C (b) и 430 °C (c) по 30 мин каждая.

Полученные результаты ЕР-измерений согласуются со вторым утверждением, поскольку V_{open} гидрофобизированной исходной пленки было на 5% ниже, чем у необработанной пленки (см. табл. 4). После термообработки при 350 °C в течение 30 мин значения V_{open} практически совпали, а после термообработки при $T_a=430$ °C в течение 30 мин V_{open} образца «w/o», напротив, значительно уменьшились, что сопровождалось усадкой и увеличением показателя преломления (см. табл. 4). При этом распределение пор по размерам не претерпевало существенных изменений (см. рис. 9), то есть все образцы демонстрировали бимодальное распределение пор по размерам. Можно предположить, что во время термообработки некоторые микропоры в пленке «w/o» быстро сжимались (схлопывались) из-за высокого механического напряжения. Все эти наблюдения указывают на ожидаемое укрепление стенок микропористой структуры гидрофобизированных пленок [23] во время их термообработки, что хорошо коррелирует с увеличением модуля Юнга после обеих термообработок при $T_a=350$ °C и 430 °C по 30 мин каждая (см. табл. 4). В отличие от анализа, представленного в [23], мы предполагаем иной механизм упрочнения стенок пор гидрофобизированных пленок при их термической обработке, который обусловлен разрушением групп $-\text{CH}_3$ [25, 26], которые были введены при обработке парами. Из-за чего впоследствии происходит мягкая вторичная конденсация и сшивка, что приводит к увеличению количества силанолов и выделению воды в качестве побочного продукта при $T_a \geq 350$ °C (см. рис. 10).

Таким образом, результаты нашего исследования, а также результаты, представленные в [24], однозначно

свидетельствуют об уменьшении открытой пористости в результате силилирования. Однако в нашем случае мелкие полости не могли быть частично закрыты (нет изменения распределения пор по размерам), возможно, из-за их квазицилиндрической формы ($R_{ads} \approx R_{des}$, то есть пористая структура не содержит перешейков, соединяющих полости [25]) и очень узкого распределения пор по размерам, характерного для исследуемого микропористого материала [26], что указывает на упорядоченность структуры пор. В работе [24] Фэнг и др. сообщают, что среднее увеличение толщины плотного слоя SiO_2 (продукт термической деструкции групп $-O-Si(-CH_3)_3$), образовавшегося после термообработки при 500 °C, составило примерно 0.1 нм. В нашем исследовании мы наблюдали несколько противоположный эффект для свежеприготовленной пленки. Увеличение радиуса микропор составило порядка 0.09 нм, а увеличение среднего радиуса пор оказалось даже еще немного больше, то есть $\langle R_{ads} \rangle \geq 0.11$ нм. Возможно, небольшая разница в этих значениях возникла из-за погрешности ЕР-измерений. Это может быть связано с тем, что мы анализировали разницу после одного этапа силилирования, тогда как макропористые пленки

подвергались многократному (20 раз) силилированию. Кроме того, плотный слой SiO_2 оценивали после термообработки при 500 °C, когда большинство групп $-CH_3$ подверглось термической деструкции с образованием силанолов, что способствовало более полному протеканию процессов вторичной конденсации. В нашем исследовании мы не могли проводить термообработку при такой высокой температуре, поскольку термическая стабильность фениленовых мостиков ограничена примерно 400–450 °C. Кроме того, размер пор немного увеличивается с повышением температуры. Мы полагаем, что этот эффект вызван увеличением размера уцелевших пор, соседствующих с теми, которые схлопнулись.

ИК-спектры образцов, полученных при различных режимах обработки, представлены на рис. 10, где большинство пиков/полос отнесено в соответствии с [27]. Соотношения network/cage и площади характерных пиков/полос приведены в табл. 5.

Из ИК-спектров и данных, представленных на рис. 10 и в табл. 5, можно сделать вывод, что обработка пористой пленки в парах HMDS снижает количество силанольных групп и молекул воды (плохо разрешенная широкая полоса в области 3 900–3 200 cm^{-1}), адсорбированных на поверхности пленки, примерно в два раза. Число силанольных и негидролизированных этоксигрупп [28] (полоса 980–900 cm^{-1}) также уменьшилось примерно в три раза. Количество $-CH_3$ -групп, связанных с кремнием, также увеличилось примерно вдвое по сравнению с необработанной в парах HMDS пленкой, о чем свидетельствует плохо разрешенная полоса C–H примерно на 3 100–2 850 cm^{-1} , полоса $Si(-CH_3)_{1,3}$ на 1 320–1 240 cm^{-1} и полоса $Si(-C)_{1,3}$ на 900–840 cm^{-1} . Примечательно, что ИК-спектр пленки без обработки в парах HMDS пока-

Таблица 5. Соотношения network/cage и площади характерных пиков/полос образцов «w/o» и «with» при различных режимах обработки.

Обработка	Образец	Соотношение network/cage	Площадь под пиком/полосой					Отношение площади под пиком/полосой к площади под полосой Si–O–Si ($\times 1000$)			
			Si–OH, H–O–H	C–H ₃	Si(–CH ₃) _{1,3}	Si–OH и Si–OEt	Si–O–Si	Si–OH, H–O–H	C–H ₃	Si(–CH ₃) _{1,3}	Si–OH и Si–OEt
Исходная пленка	w/o	1.2	1.663	0.062	0.072	~0.040	9.38	177	6.6	7.7	~4.2
	with	1.4	0.645	0.097	0.138	~0.014	10.03	64	9.7	13.7	~1.4
После 350 °C, 30 мин	w/o	1.4	2.098	0.024	0.091	~0.032	10.04	209	2.4	9.0	~3.2
	with	1.4	2.374	0.039	0.152	~0.041	9.48	250	4.1	16.0	~4.3
После 430 °C, 30 мин	w/o	1.4	1.747	0.025	0.109	~0.023	10.25	171	2.4	10.7	~2.3
	with	1.6	1.633	0.033	0.107	~0.016	10.19	160	3.3	10.5	~1.6

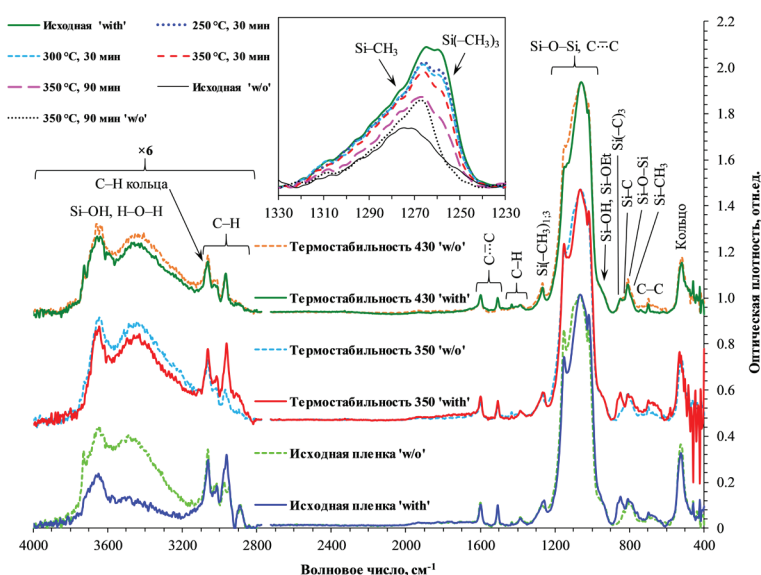


Рис. 10. ИК-Фурье-спектры образцов «w/o» и «with» при разных режимах обработки. На вставке показана тенденция изменения наиболее показательной полосы $\text{Si}(-\text{CH}_3)_2$ на $1320\text{--}1240\text{ см}^{-1}$ для пленки «with» при термообработке ($250\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$). Здесь, «Исходная w/o» и «350 $^\circ\text{C}$, 90 мин w/o» представляют собой полосы свежеприготовленных и термообработанных (при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 90 мин) пленок, не обработанных в парах HMDS (эталонные спектры) соответственно. Используются следующие обозначения: «Исходная» – свежеприготовленная пленка; «Термостабильность 350» – после термообработки при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин и «Термостабильность 430» – после термообработки при $430\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Все термообработки проводились на воздухе и носили накопительный характер (каждая последующая проводилась после предыдущей).

зал характерную полосу с пиком $\sim 1270 \text{ см}^{-1}$, соответствующую симметричным деформационным колебаниям связей $\text{Si}-\text{CH}_3$. Таким образом, наличие $\text{Si}-\text{CH}_3$ свидетельствует не только о разрыве мостиковой группы 1,4-фенилена в результате термообработки пористой пленки в атмосфере N_2 (в плотной пленке мы не наблюдали эту полосу), что не противоречит расчетам с помощью теории функционала плотности [27], но также и о разрушении ароматического кольца остаточным кислородом. Этот эффект усиливался при термообработке на воздухе, как показано на вставке к *рис. 10*, где видно, что интенсивность полосы $\text{Si}-\text{CH}_3$ увеличивалась при длительной (90 мин) термообработке образца «w/o» даже при 350°C . На вставке к *рис. 10* также показана динамика изменения наиболее характерной

полосы $\text{Si}(-\text{CH}_3)_{1,3}$ на $1\,320\text{--}1\,240\text{ см}^{-1}$ пленки «with» в процессе термообработки. Из *рис. 10* и *табл. 5* можно сделать вывод, что термическая стабильность пленки, обработанной парами HMDS, была недостаточной, так как ее ИК-спектры, полученные после термообработки при $T_a > 350\text{ }^\circ\text{C}$ (в течение 90 мин), совпадают со спектрами необработанного в парах HMDS образца. Это обусловлено термической деструкцией групп $-\text{CH}_3$ [24, 25], которые были введены в результате термостимулированной реакции молекул HMDS с поверхностными силанолами.

Исходя из данных, представленных в табл. 5, можно заметить увеличение отношения $\text{network}/\text{cage}$ в гидрофобизированном образце, а именно за счет роста компонента $\text{networked suboxide}$ и уменьшения компонента cage . Последнее, скорее всего, связано с уменьшением числа «колец» (клеточно-подобных циклических структурных фрагментов), образованных поверхностными силанолами с участием силосановых связей (рис. 8а).

Зависимости диэлектрической проницаемости k и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от частоты представлены на *рис. 11*.

Анализ электрофизических параметров, а именно значений k и $\text{tg}\delta$ (рис. 11), демонстрирует тенденцию к улучшению диэлектрических характеристик исследуемой пленки (практически двукратное снижение значений k и $\text{tg}\delta$), что хорошо согласуется с результатами ИК-спектроскопии (рис. 10 и табл. 5). Кроме того, пленки, обработанные в парах HMDS, отличаются меньшей частотной дисперсией (1.9 и 17.9 для обработанных в HMDS и необработанных пленок соответственно) значений k , что обусловлено высокой поляризуемостью и подвижностью –ОН-групп [29].

На рис. 12 продемонстрированы типичные изображения WCA.

Увеличение контактного угла смачивания водой (рис. 12) подтвердило, что хотя поверхность пленки после обработки в HMDS стала менее гидрофильной, полученное значение

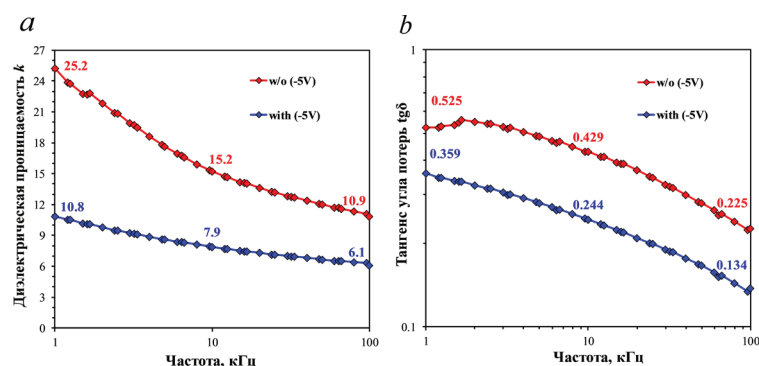


Рис. 11. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь для образцов, обработанных HMDS «with» и без обработки «w/o».

WCA $\approx 61^\circ$ ниже условной границы 90° [30], то есть исследуемая пленка сохранила свою гидрофильность даже после термообработки в парах HMDS. Невозможность достичь высокой степени гидрофобности вместе с высоким значением k указывает на то, что HMDS проявляет малую реакционную способность по отношению к поверхностным силанолом микропористых органосиликатных пленок с фениленовыми мостиками. Однако можно сделать вывод, что относительно крупные и линейные молекулы HMDS (наибольшее межатомное расстояние 0.775 нм) способны проникать в открытую микропористую структуру исследуемого материала со средним диаметром пор 0.66 нм и реагировать с некоторыми поверхностными силанолом.

Выводы

Проведены исследования low- k -пленок органически модифицированных силикатов (OSG) с различным соотношением концевых метильных и мостиковых 1,4-фениленовых органических групп. По результатам EP образцы, приготовленные из чистого MTMS, содержащего только концевые метильные группы, имеют самую высокую пористость и размер пор, затем они постепенно уменьшаются с увеличением концентрации алкиленилсиланоксана BTESB, содержащего 1,4-фениленовые мостиковые группы. Пленки, полученные из растворов, содержащих только BTESB, отличаются ярко выраженной микропористостью. С увеличением концентрации алкиленилсиланоксана с углеродными мостиками повышается степень сшивки силиката, что, с одной стороны, увеличивает значения модуля Юнга, а с другой, приводит к возрастанию диэлектрической проницаемости. Были проанализированы механизмы разрушения мостиковых групп и показано, что пленка с 1,4-фениленовым мостиком имеет высокую стабильность.

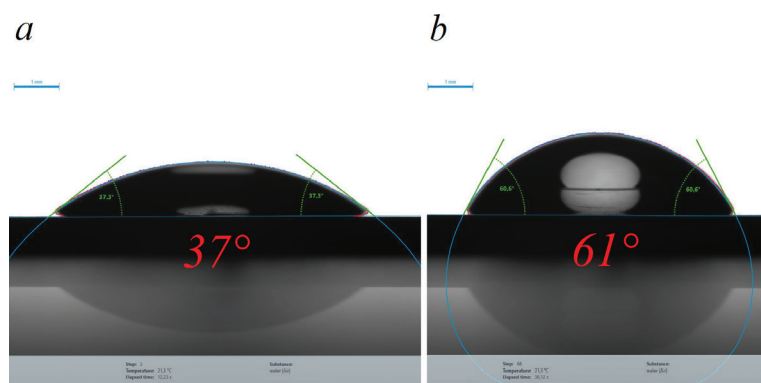


Рис. 12. Типичные изображения WCA: образца «w/o» ($\sim 37^\circ$) (a) и образца «with» ($\sim 61^\circ$) (b).

Также было исследовано влияние термообработки в парах HMDS на микропористую органосиликатную пленку, полученную с использованием BTESB. После модификации поверхности парами HMDS количество силанольных групп и адсорбированных на них молекул воды демонстрирует тенденцию к уменьшению, а количество метильных групп увеличилось, что привело к усилению гидрофобности пленки. На снижение гидрофильности указывают различные факторы, такие как увеличение значения WCA, уменьшение k и тангенс угла диэлектрических потерь. Анализ результатов порометрии показал, что силилирование микропористой пленки с использованием HMDS снижает открытую пористость без какого-либо изменения распределения пор по размерам и без частичного закрытия микрополостей пористой структуры, благодаря квазицилиндрической форме пор. Однако анализ ИК-спектров показал, что группы $-\text{CH}_3$, введенные при обработке в парах HMDS, имели ограниченную (менее 350°C на воздухе) температурную стабильность, которая к тому же является времязависимой. Эллипсометрические измерения и результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют об упрочнении стенок пористой структуры гидрофобизированной пленки при ее термической обработке. Это приводит к меньшему снижению пористости, уменьшению усадки и увеличению модуля Юнга. Кроме того, мы обнаружили, что отжиг пористой пленки BTESB при 390°C в атмосфере азота привел к разрушению ароматического кольца некоторых мостиковых групп с образованием концевых групп $\text{Si}-\text{CH}_3$. Этот эффект усиливается при проведении дальнейшей термообработки на воздухе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты №№18-29-27022 и 18-29-27024, а также часть исследования выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание для университетов №SFZ-2023-0005).

1. **P. Van der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F.J. Romero-Salguero**
Chem. Soc. Rev., 2013, **42**(9), 3913. DOI: 10.1039/C2CS35222B.
2. **H. Li, J.M. Knaup, E. Kaxiras, J.J. Vlassak**
Acta Mater., 2011, **59**, 44. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.08.015.
3. **W. Volksen, R.D. Miller, G. Dubois**
Chem Rev., 2010, **110**(1), 56. DOI: 10.1021/cr9002819.
4. **Y. Lu, R. Ganguli, C.A. Drewien, M.T. Anderson, C.J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soye, B. Dunn, M.H. Huang, J.I. Zink**
Nature, 1997, **389**, 364. DOI: 10.1038/38699.
5. **M.-L. Che, S. Chuang, J. Leu**
J. Electrochem. Soc., 2012, **159**, G23. DOI: 10.1149/2.074203jes.
6. **J.S. Pedersen**
Adv. Colloid Interface Sci., 1997, **70**, 171.
DOI: 10.1016/S0001-8686(97)00312-6.
7. **M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov, V.G. Polovinkin, F.N. Dultsev**
J. Vac. Sci. Technol., 2000, **18**(3), 1385. DOI: 10.1116/1.591390.
8. **R. Nenashev R., Y. Wang, J. Zhang, C. Liu, N. Kotova, K. Vorotilov, J. Zhang, S. Wei, D. Seregin, A. Vishnevskiy, J. Leu, M.R. Baklanov**
ECS J. Solid State Sci. Technol., 2017, **6**(10), N182.
DOI: 10.1149/2.0071710jss.
9. **M. Baklanov, M. Green, K. Maex**
Dielectric Films for Advanced Microelectronics, UK, Chichester, John Wiley & Sons, Ltd., 2007, 508 pp. DOI: 10.1002/9780470017944.
10. **S.J. Gregg, K.S.W. Sing**
Adsorption, Surface Area and Porosity, UK, London, Academic Press, 1982, 303 pp. DOI: 10.1002/bbpc.19820861019.
11. **K.P. Mogilnikov, M.R. Baklanov**
Solid-State Lett., 2002, **5**(12), F29. DOI: 10.1149/1.1517771.
12. **W.C. Oliver, G.M. Pharr**
J. Mater. Res., 2011, **7**(6), 1564. DOI: 10.1557/JMR.1992.1564.
13. **J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof**
Phys. Rev. Lett., 1996, **77**, 3865. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
14. **J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof**
Phys. Rev. Lett., 1997, **78**, 1396. DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.1396.
15. **S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg**
J. Chem. Phys., 2010, **132**(15), 154104. DOI: 10.1063/1.3382344.
16. **Jaguar, Version 9.6. Software for Technical Computation**, USA, NY, New York, Schrodinger Inc., 2017 (https://content.schrodinger.com/Docs/r2021-1/python_api/jaguar.html).
17. **J.L. Blin, C. Carteret**
J. Phys. Chem. C., 2007, **111**, 14380. DOI: 10.1021/jp072369h.
18. **A. Grill, D.A. Neumayer**
J. Appl. Phys., 2003, **94**(10), 6697. DOI: 10.1063/1.1618358.
19. **Database of KnowItAll™ Informatics System 2018 Academic Edition**, USA, CA, Hercules, Bio-Rad Laboratories, Inc., 2018.
20. **R.N. Nenashev, A.S. Vishnevskiy, N.M. Kotova, K.A. Vorotilov**
Inorg. Mater., 2018, **54**, 405. DOI: 10.1134/S002016851804009X.
21. **P. Van Der Voort, K. Leus, E. De Canck**
Introduction to Porous Materials, UK, Cambridge, John Wiley & Sons, 2019, 448 pp.
22. **M. Redzheb, L. Prager, S. Naumov, M. Krishtab, S. Armini, P. Van Der Voort, M.R. Baklanov**
Appl. Phys. Lett., 2016, **108**, 012902. DOI: 10.1063/1.4939449.
23. **J.Y. Chen, F.M. Pan, A.T. Cho, K.J. Chao, T.G. Tsai, B.W. Wu, C.M. Yang, Li Yang**
J. Electrochem. Soc., 2003, **150**, F123. DOI: 10.1149/1.1573200.
24. **J. Feng, J. Feng, O. Gao, W. Wu**
J. Chin. Ceram. Soc., 2008, **36**(S1), 89.
DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.2008.s1.016.
25. **A. Darmawan, R. Utari, R.E. Saputra, Suhartana, Y. Astuti**
IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2018, **299**, 012041.
DOI: 10.1088/1757-899X/299/1/012041.
26. **M. Rasadujjaman, X. Wang, Y. Wang, J. Zhang, V.E. Arkhincheev, M.R. Baklanov**
Materials, 2021, **14**(8), 1881. DOI: 10.3390/ma14081881.
27. **A.S. Vishnevskiy, S. Naumov, D.S. Seregin, Y.H. Wu, W.T. Chuang, M. Rasadujjaman, J. Zhang, J. Leu, K.A. Vorotilov, M.R. Baklanov**
Materials (Basel), 2020, **13**(20), 4484. DOI: 10.3390/ma13204484.
28. **A.S. Vishnevskiy, D.S. Seregin, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, K.P. Mogilnikov, M.R. Baklanov**
J. Sol-Gel Sci. Technol., 2019, **92**(2), 273.
DOI: 10.1007/s10971-019-05028-w.
29. **Y. Kayaba, K. Kohmura, H. Tanaka, Y. Seino, T. Ohdaira, S. Chikaki, T. Kikkawa**
Thin Solid Films, 2010, **519**(2), 674. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.08.109.
30. **J. Jeevahan, M. Chandrasekaran, G. Britto Joseph, R.B. Durairaj, G.J. Mageshwaran**
J. Coat. Technol. Res., 2018, **15**(2), 231.
DOI: 10.1007/s11998-017-0011-x.

Investigation of Thin Porous Films Based on a Precursor Containing Phenylene Bridge Groups*

Dmitry S. Seregin
MIREA – Russian Technological
University
78 Vernadsky Ave., Moscow,
119454, Russia
d_seregin@mirea.ru

Mikhail R. Baklanov
MIREA – Russian Technological
University
78 Vernadsky Ave., Moscow,
119454, Russia
baklanovmr@gmail.com

Abstract

This work is aimed at studying a microporous organosilicate film with phenylene bridges, as well as an attempt to hydrophobize it by modifying its surface with hexamethyldisilazane (HMDS) vapor. This 1,4-phenylene-bridged film has a large Young's modulus and small pore size. However, due to steric effects during the film formation, a large amount of unreacted silanol remains. Hydrophobization by HMDS reduces amount of residual silanols and adsorbed water. A decrease in the hydrophilicity of the film surface leads to an increase in the WCA value as well as a decrease in the k and $\text{tg}\delta$ values. Ellipsometric porosimetry brings out open porosity decrease without changing of pore size distribution as a result of silylation by HMDS vapour. However, FTIR spectra show limited time dependent temperature stability of methyl groups introduced by HMDS vapour treatment. Heat treatment of the hydrophobized film has shown a reduction in open porosity, less shrinkage and a higher Young's modulus.

Keywords: microporous film, 1,4-phenylene bridged siloxane, low- k dielectrics, hydrophobization, silylation, hexamethyldisilazane.

*The work was financially supported by RFBR (projects 18-29-27022 and 18-29-27024).

Images & Tables

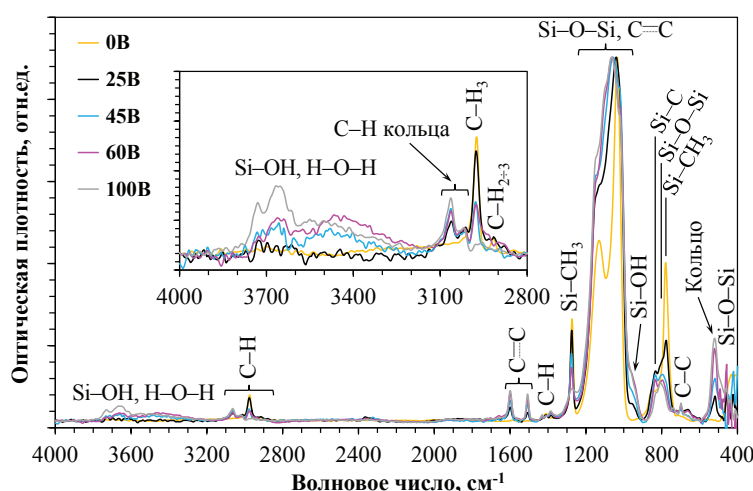


Fig. 1. FTIR spectra of periodic mesoporous organosilicon films with 1,4-phenylene bridges with a concentration of 0 to 100 mol.% annealed at 430 °C for 30 min in air.

Table 1. Characteristics of a porous methylsilsesquioxane film (0B) and organosilicate films with different contents of the 1,4-phenylene bridge group (25–100 mol.%) annealed at 430 °C for 30 min in air.

Exp.	Sam- ple, №	The composition of the film-form- ing solution, mol. %	Thick- ness d , nm	Shrink- age Δd , %	Refractive index	Pore ra- dius, nm	Porosity, %	Young's modulus, GPa	Dielectric constant, k	Matrix refractive index
1	0B	MTMS=100	298	15	1.25	3.00	39.2	1.7	2.25	1.43
2	25B	MTMS=75 BTESB=25	312	19	1.31	1.10	35.5	7.0	2.39	1.51
3	45B	MTMS=55 BTESB=45	160	17	1.36	0.76	29.3	11.2	2.95	1.53
4	60B	MTMS=40 BTESB=60	110	38	1.39	0.76	27.2	14.1	—	1.56
5	100B	BTESB=100	162	32	1.45	0.76	19.6	18.0	—	1.58

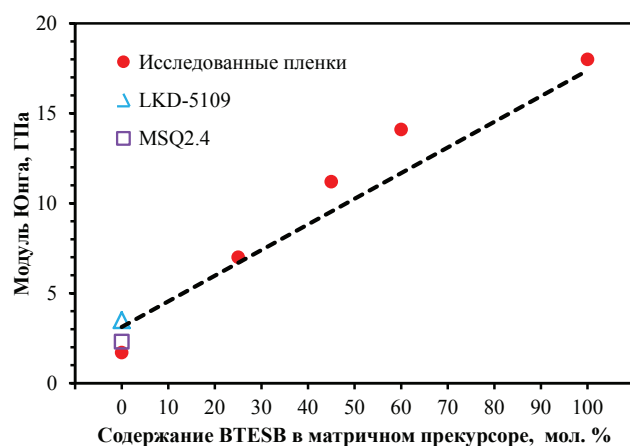


Fig. 2. Change in Young's modulus depending on the content of 1,4-phenylene bridge groups. For comparison, Y_M values are added for well-known low- k films with similar porosity: MSQ2.4 ($V=42\%$) [29], LKD-5109 ($V=39\%$) [30].

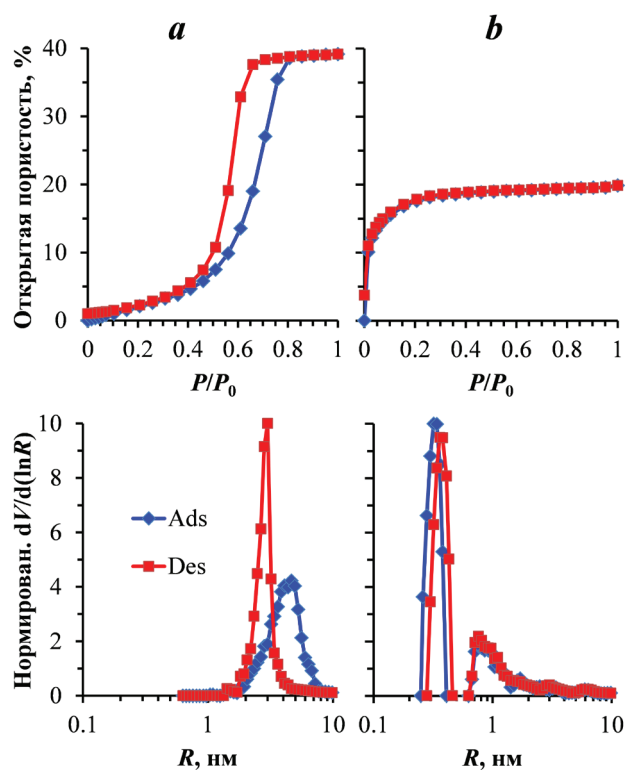


Fig. 3. Adsorption/desorption isotherms and pore size distribution in the studied samples obtained from pure: a – methyltrimethoxysilane (MTMS) and b – 1,4-bis(triethoxysilyl)benzene (BTESB) at a fixed porogen content of 30 wt. %.

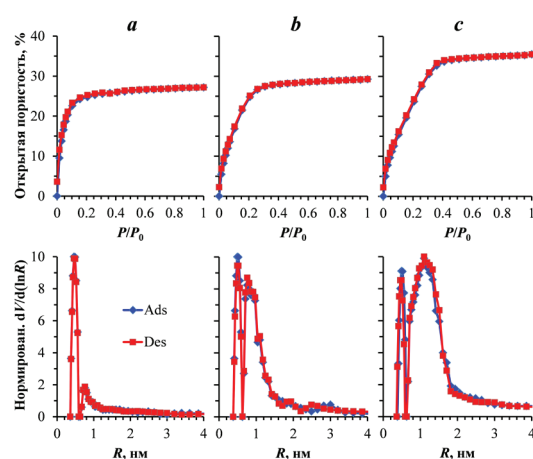


Fig. 4. Adsorption/desorption isotherms of isopropyl alcohol vapor and distribution of pores along radius R in low- k films deposited using various ratios of methyltrimethoxysilane and a mixture of 1,4-bis(triethoxysilyl)benzene (MTMS/BTESB): a – 40/60, b – 55/45 and c – 75/25.

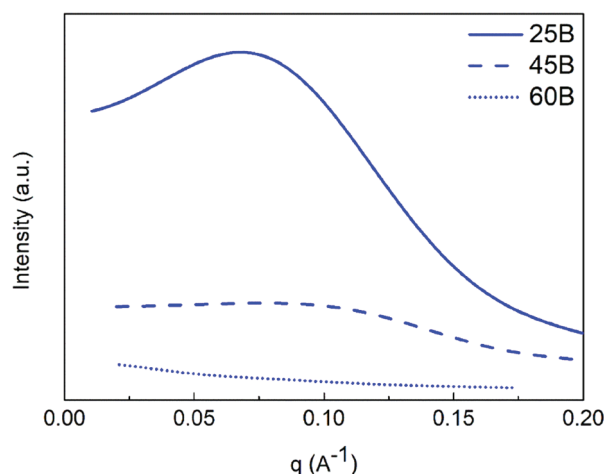


Fig. 5. Pore correlation diagrams for GISAXS in-plane scattering, reflecting the dependences of the intensity values on q_{xy} for hybrid films of organosilicate glass 25B, 45B, and 60B.

Table 2. Pore geometry (diameter of a cylindrical pore, its length, aspect ratio) and distance from pore to pore in a porous methylsilsesquioxane film (MSSQ) and in organosilicate films with 1,4-phenylene bridge groups with a concentration of 25–100 mol.%. Pore diameters according to ellipsometric porosimetry are added for comparison.

Exp., №	Sample, №	The composition of the film-forming solution, mol. %	GISAXS data				EP pore diameter, nm
			Pore diameter, nm	Pore Length L , nm	aspect ratio, diameter/length	Distance from pore to pore, nm	
1	0B	MTMS=100	4.6	3.4	1.35	—	6.00
2	25B	MTMS=75 BTESB=25	2.2	1.0	2.20	8.1	2.20
3	45B	MTMS=55 BTESB=45	3.2	1.8	1.78	—	1.52
4	60B	MTMS=40 BTESB=60	3.0	1.5	2.00	—	1.52
5	100B	BTESB=100	1.6	0.5	3.20	—	1.52

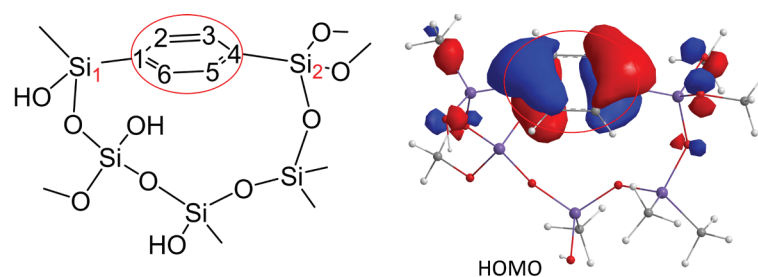


Fig. 6. Structure of model copolymer with 1,4-Ar bridge used for calculations, as well as electronic distribution in the highest occupied molecular orbital (HOMO) responsible for the reactivity of model copolymer.

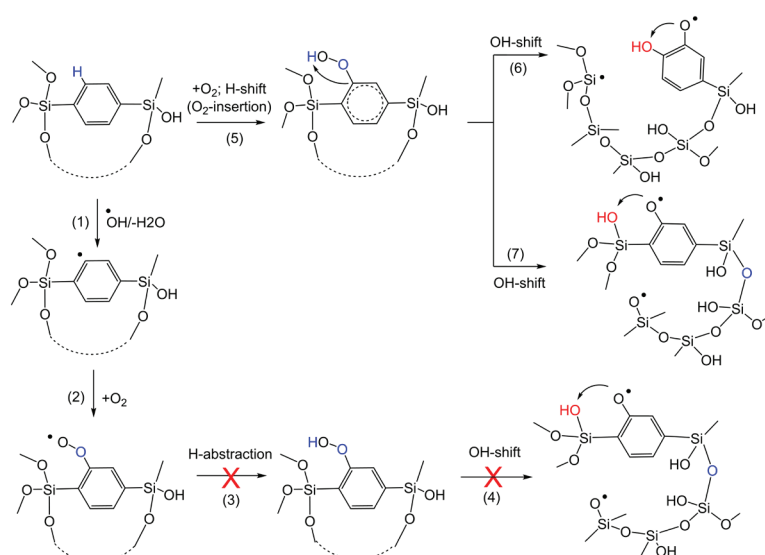


Fig. 7. Calculated energetically favorable possible reaction paths leading to bond breaking in model copolymers with -Si-1,4-Ar-Si- bridge. For clarity, the structure is simplified. Parameters ΔH and ΔG reactions are given in Table 3.

Table 3. Parameters ΔH and ΔG of the reactions, expressed in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, in accordance with the probable pathways of their passage, shown in the schematic fig. 7

Reaction	-Si-1,4-Ar-Si-
1	$\Delta H=-3$ $\Delta G=-4$
2	$\Delta H=-47$ $\Delta G=-34$
3	$\Delta H=+15$ $\Delta G=+15$
4	$\Delta H=+18$ $\Delta G=+17$

Reaction	-Si-1,4-Ar-Si-
5	$\Delta H=-26$ $\Delta G=-13$
6	$\Delta H=-5$ $\Delta G=-8$
7	$\Delta H=+25$ $\Delta G=+22$

Table 4. Ellipsometric characteristics, shrinkage, Young's modulus and parameters of the pore structure of samples "w/o" and "with" under their different processing

Treatment	Sample	Thick- ness d , nm	Refractive index, n	Shrink- age Δd , %	Young's modulus Y_M (GPa)	Open porosity V_{open} %	Pore radius $R_{ads} \approx R_{des}$ nm	Average pore radius R_{ads} nm
Pristine film	w/o	283	1.433; 1.401 (under dry N_2)	—	5.4*	29*	0.35/0.76*	0.33*
	with	286	1.425; 1.420 (under dry N_2)	—	5.2*	24*	0.44/0.76*	0.44*
After 350 °C, 30 min	w/o	270	1.420	5	5.7	25	0.35/0.76	0.36
	with	282	1.418	1	6.8	24	0.41/0.76	0.43
After 430 °C, 30 min	w/o	242	1.446	15	7.9	19	0.41/0.76	0.44
	with	256	1.429	10	8.8	23	0.43/0.76	0.47

* For freshly prepared satellite samples.

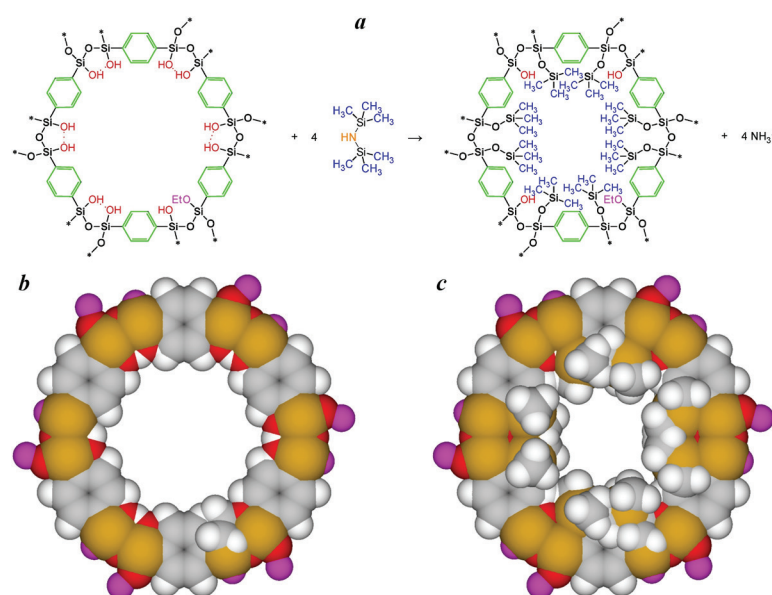


Fig. 8. *a* – Two-dimensional illustration of the hydrophobization process using HMDS using one pore and four HMDS molecules as an example. Corresponding 3D pore models for samples "w/o" (*b*) and "with" (*c*).

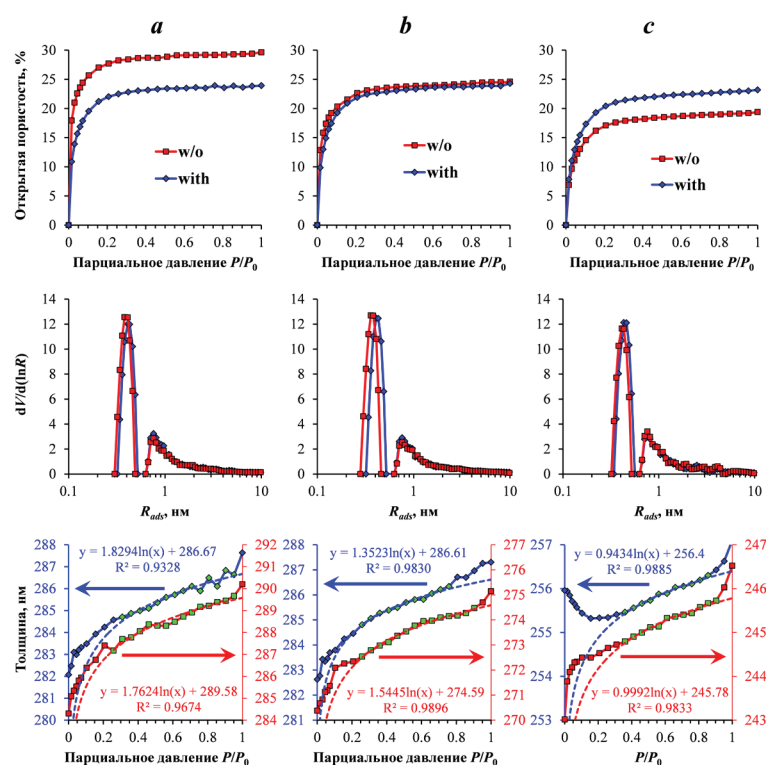


Fig. 9. Isotherms of adsorption, pore size distribution (radius R_{ads}), and dependence of thickness on the partial pressure P/P_0 of the gas-vapor mixture (degree of pore filling with isopropyl alcohol) for samples “w/o” and “with”: freshly prepared satellite samples (a); after accumulative heat treatment in air at 350 °C for 30 min (b); after accumulative heat treatment in air at 430 °C for 30 min (c).

Table 5. Network/cage ratios and areas of characteristic peaks/bands of samples “w/o” and “with” under different processing modes.

Treatment	Sample	Network/ cage ratio	Area under peak/band					Ratio of the area under the peak/band to the area under the Si-O-Si band ($\times 1000$)			
			Si-OH, H-O-H	C-H ₃	Si(-CH ₃) _{1,3}	Si-OH and Si-OEt	Si-O-Si	Si-OH, H-O-H	C-H ₃	Si(-CH ₃) _{1,3}	Si-OH and Si-OEt
Pristine film	w/o	1.2	1.663	0.062	0.072	~0.040	9.38	177	6.6	7.7	~4.2
	with	1.4	0.645	0.097	0.138	~0.014	10.03	64	9.7	13.7	~1.4
After 350 °C, 30 min	w/o	1.4	2.098	0.024	0.091	~0.032	10.04	209	2.4	9.0	~3.2
	with	1.4	2.374	0.039	0.152	~0.041	9.48	250	4.1	16.0	~4.3
After 430 °C, 30 min	w/o	1.4	1.747	0.025	0.109	~0.023	10.25	171	2.4	10.7	~2.3
	with	1.6	1.633	0.033	0.107	~0.016	10.19	160	3.3	10.5	~1.6

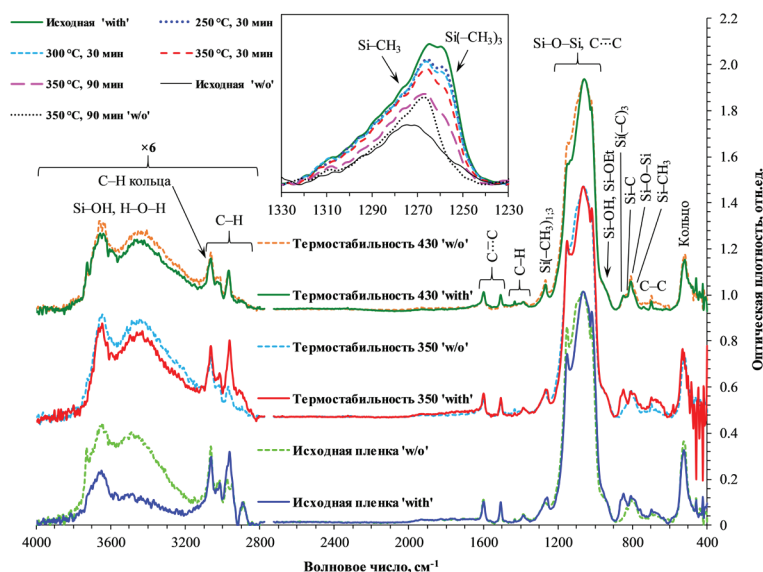


Fig. 10. FTIR spectra of samples “w/o” and “with” under different processing modes. The inset shows the tendency for the most representative $\text{Si}(-\text{CH}_3)_{1.3}$ band to change by $1320\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ for the “with” film during heat treatment ($250\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$). Here, “Initial ‘w/o’” and “ $350\text{ }^\circ\text{C}$, 90 min ‘w/o’”, 90 min “w/o” represent the bands of freshly prepared and heat-treated (at $350\text{ }^\circ\text{C}$ for 90 min) films not treated in HMDS vapor (reference spectra) respectively. The following designations are used in the figure: “Initial” – freshly prepared film; “Thermal stability 350” – after heat treatment at $350\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min; and “Thermal stability 430” – after heat treatment at $430\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min. All heat treatments were carried out in air and were cumulative in nature (each subsequent one was carried out after the previous one).

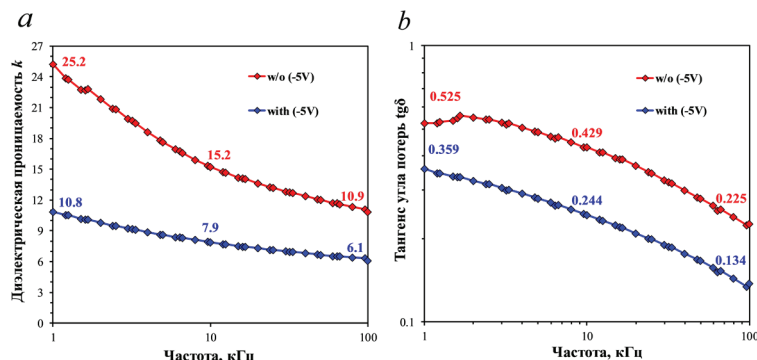


Fig. 11. Dielectric constant and dissipation tangent for samples treated with HMDS “with” and without treatment “w/o”.

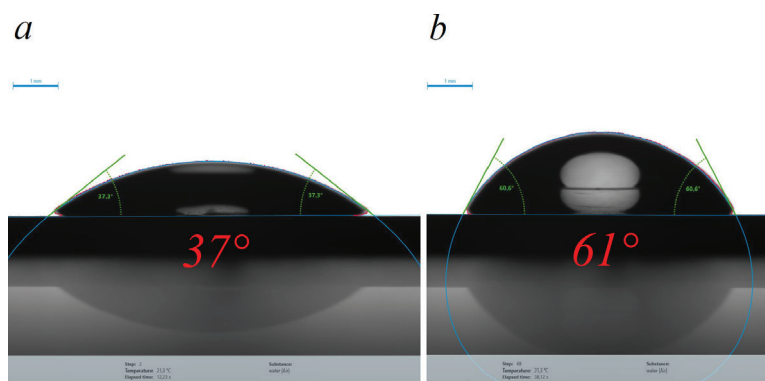


Fig. 12. Typical WCA images: “w/o” sample ($\sim 37^\circ$) (a) and “with” sample ($\sim 61^\circ$) (b).

References

1. P. Van der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F.J. Romero-Salguero *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(9), 3913. DOI: 10.1039/C2CS35222B.
2. H. Li, J.M. Knaup, E. Kaxiras, J.J. Vlassak *Acta Mater.*, 2011, **59**, 44. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.08.015.
3. W. Volksen, R.D. Miller, G. Dubois *Chem Rev.*, 2010, **110**(1), 56. DOI: 10.1021/cr9002819.
4. Y. Lu, R. Ganguli, C.A. Drewien, M.T. Anderson, C.J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M.H. Huang, J.I. Zink *Nature*, 1997, **389**, 364. DOI: 10.1038/38699.
5. M.-L. Che, S. Chuang, J. Leu *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**, G23. DOI: 10.1149/2.074203jes.
6. J.S. Pedersen *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1997, **70**, 171. DOI: 10.1016/S0001-8686(97)00312-6.
7. M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov, V.G. Polovinkin, F.N. Dultsev *J. Vac. Sci. Technol.*, 2000, **18**(3), 1385. DOI: 10.1116/1.591390.
8. R. Nenashev R., Y. Wang, J. Zhang, C. Liu, N. Kotova, K. Vorotilov, J. Zhang, S. Wei, D. Seregin, A. Vishnevskiy, J. Leu, M.R. Baklanov *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2017, **6**(10), N182. DOI: 10.1149/2.0071710jss.
9. M. Baklanov, M. Green, K. Maex *Dielectric Films for Advanced Microelectronics*, UK, Chichester, John Wiley & Sons, Ltd., 2007, 508 pp. DOI: 10.1002/9780470017944.
10. S.J. Gregg, K.S.W. Sing *Adsorption, Surface Area and Porosity*, UK, London, Academic Press, 1982, 303 pp. DOI: 10.1002/bbpc.19820861019.
11. K.P. Mogilnikov, M.R. Baklanov *Solid-State Lett.*, 2002, **5**(12), F29. DOI: 10.1149/1.1517771.
12. W.C. Oliver, G.M. Pharr *J. Mater. Res.*, 2011, **7**(6), 1564. DOI: 10.1557/JMR.1992.1564.
13. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
14. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1396. DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.1396.
15. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**(15), 154104. DOI: 10.1063/1.3382344.
16. Jaguar, Version 9.6. Software for Technical Computation, USA, NY, New York, Schrodinger Inc., 2017 (https://content.schrodinger.com/Docs/r2021-1/python_api/jaguar.html).
17. J.L. Blin, C. Carteret *J. Phys. Chem. C.*, 2007, **111**, 14380. DOI: 10.1021/jp072369h.
18. A. Grill, D.A. Neumayer *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(10), 6697. DOI: 10.1063/1.1618358.
19. Database of KnowItAll*Informatics System 2018 Academic Edition, USA, CA, Hercules, Bio-Rad Laboratories, Inc., 2018.
20. R.N. Nenashev, A.S. Vishnevskiy, N.M. Kotova, K.A. Vorotilov *Inorg. Mater.*, 2018, **54**, 405. DOI: 10.1134/S002016851804009X.
21. P. Van Der Voort, K. Leus, E. De Canck *Introduction to Porous Materials*, UK, Cambridge, John Wiley & Sons, 2019, 448 pp.
22. M. Redzheb, L. Prager, S. Naumov, M. Krishtab, S. Armini, P. Van Der Voort, M.R. Baklanov *Appl. Phys. Lett.*, 2016, **108**, 012902. DOI: 10.1063/1.4939449.
23. J.Y. Chen, F.M. Pan, A.T. Cho, K.J. Chao, T.G. Tsai, B.W. Wu, C.M. Yang, Li Yang *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, F123. DOI: 10.1149/1.1573200.
24. J. Feng, J. Feng, O. Gao, W. Wu *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2008, **36**(S1), 89. DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.2008.s1.016.
25. A. Darmawan, R. Utari, R.E. Saputra, Suhartana, Y. Astuti *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2018, **299**, 012041. DOI: 10.1088/1757-899X/299/1/012041.
26. M. Rasadujjaman, X. Wang, Y. Wang, J. Zhang, V.E. Arkhincheev, M.R. Baklanov *Materials*, 2021, **14**(8), 1881. DOI: 10.3390/ma14081881.
27. A.S. Vishnevskiy, S. Naumov, D.S. Seregin, Y.H. Wu, W.T. Chuang, M. Rasadujjaman, J. Zhang, J. Leu, K.A. Vorotilov, M.R. Baklanov *Materials (Basel)*, 2020, **13**(20), 4484. DOI: 10.3390/ma13204484.
28. A.S. Vishnevskiy, D.S. Seregin, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, K.P. Mogilnikov, M.R. Baklanov *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2019, **92**(2), 273. DOI: 10.1007/s10971-019-05028-w.
29. Y. Kayaba, K. Kohmura, H. Tanaka, Y. Seino, T. Ohdaira, S. Chikaki, T. Kikkawa *Thin Solid Films*, 2010, **519**(2), 674. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.08.109.
30. J. Jeevahan, M. Chandrasekaran, G. Britto Joseph, R.B. Durairaj, G.J. Mageshwaran *J. Coat. Technol. Res.*, 2018, **15**(2), 231. DOI: 10.1007/s11998-017-0011-x.