

Температурные эффекты и механизмы воздействия атомов О, N и F на SiOCH нанопористые диэлектрики*

Д.В. Лопаяев, Т.В. Рахимова, Ю.А. Манкелевич, Е.Н. Воронина

Понимание детальных механизмов воздействия активных радикалов на SiOCH нанопористые диэлектрики с низкой диэлектрической проницаемостью k , используемые в качестве межслойных SiOCH low- k -диэлектриков в новом поколении интегральных схем, важно для разработки рецептов уменьшения деградации low- k -диэлектриков в технологических процессах плазмохимической обработки. В данной работе экспериментально и теоретически исследованы особенности этих механизмов взаимодействия атомов фтора, азота и кислорода с low- k -диэлектриками с разными размерами пор и степенью пористости. Образцы при пониженных температурах обрабатывались атомами О, N и F в плазме вниз по потоку индуктивного разряда (ICP discharge downstream) в O_2 , N_2 и SF_6 газах соответственно. Понижение температуры приводило к различным (для разных атомов) замедлениям деградации поверхностных CH_3 -групп, обеспечивающих гидрофобность пористой среды и низкие значения k диэлектриков. Анализ полученных результатов с использованием DFT (density functional theory) расчетов и *ab initio* МД (молекулярная динамика) моделирования реакционных механизмов выявили разветвленные реакции атомов с поверхностными Si- CH_3 -группами и с другими последовательно образующимися группами.

Ключевые слова: low- k -диэлектрики, органосиликатные нанопористые пленки, молекулярная динамика, атомарный кислород, фтор, азот.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-27003).

Введение

Органосиликатные нанопористые диэлектрические SiOCH материалы с низкой диэлектрической проницаемостью k (low- k organosilicate glass (OSG) пленки) используются в качестве межслойных диэлектриков для изоляции проводников в ULSI-технологиях (Ultra Large Scale Integration) с технологической нормой <45 нм [1]. Эти пленки, получаемые методами плазменно-активированного осаждения (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)) и осаждения из раствора на вращающейся подложке (Spin-On Glass (SOG)), представляют собой аморфную SiO_x -матрицу связанных пор с типичными радиу-

сами пор ~1–2.5 нм, пористостью 20–30% и наличием O_3Si-CH_3 -групп на поверхности пор для обеспечения гидрофобности пленок. Для меньших технологических норм рассматривались возможности использования ультра low- k -пленок (ULK) с $k < 2.5$ и высокой пористостью (порядка и более 40%). Но с возрастанием пористости заметно падает устойчивость пленок к процессам плазменной обработки (степень сохранности защитных CH_3 -групп под воздействием радикалов [2–7] и ВУФ-излучения плазмы [8, 9], способных проникать глубоко в пористую среду в отличие от преимущественно приповерхностного воздействия ионов). А удаление или модификация метильных ($-CH_3$)-групп приводит к потере гидрофобности поврежденного материала, который на воздухе адсорбирует воду и перестает быть low- k -материалом. Эта проблема стимулировала изучение возможных способов повышения устойчивости OSG пленок, например, при обработке при пониженных температурах пленок, когда скорости реакций разруше-



ЛОПАЕВ
Дмитрий Викторович
Научно-исследовательский
институт ядерной физики
им. Д.В. Скобельцына
МГУ им. М.В. Ломоносова



РАХИМОВА
Татьяна Викторовна
Научно-исследовательский
институт ядерной физики
им. Д.В. Скобельцына
МГУ им. М.В. Ломоносова



МАНКЕЛЕВИЧ
Юрий Александрович
Научно-исследовательский
институт ядерной физики
им. Д.В. Скобельцына
МГУ им. М.В. Ломоносова



ВОРОНИНА
Екатерина Николаевна
Профессор,
Научно-исследовательский институт
ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
МГУ им. М.В. Ломоносова

ния Si-CH₃-групп замедляются. В различных плазменных процессах (травления, очистки остатков фоторезиста) в зависимости от используемых газовых смесей образуются различные радикалы, способные повреждать CH₃-группы, например атомы фтора (F), кислорода (O), азота (N), исследуемые в данной работе. Для выработки рекомендаций по снижению повреждения CH₃-групп и оптимизации температурных режимов необходимо выявление основных механизмов повреждения диэлектрических материалов. Возможные механизмы взаимодействия атомов O, N и F с Si-CH₃-группами анализируются в данной работе на основе полученных экспериментальных и расчетных результатов.

Эксперимент

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Атомы O, N и F образовывались при прохождении потоком соответственно O₂, N₂ и SF₆ зоны ICP-разряда в кварцевой трубке внутренним диаметром 80 мм. При этом в случае кислорода и азота давление было 200 мТорр, а вложенная мощность ~300 Вт, в случае гексафторида серы давление было 100 мТорр, а мощность ~200 Вт. Образующиеся атомы O, N и F поступали с потоком газа далее в камеру вниз по потоку (downstream) из нержавеющей стали диаметром 330 мм и высотой 150 мм, где располагались обрабатываемые образцы. Для того чтобы избежать проникновения плазмы в эту камеру, между кварцевой трубкой и камерой была расположена сетка из нержавеющей стали прозрачностью ~55% и размером ячейки ~40 мкм (что сравнимо и менее радиуса Дебая для использованной плазмы). Чтобы также исключить попадание на образцы интенсивного ВУФ-излучения из области разряда, ниже за сеткой располагался Al-экран. Таким образом, поток газа, содержащий атомы, обтекал этот экран и затем попадал в область, где лежали образцы. Вследствие малого давления, большой скорости диффузии газа по сравнению со скоростью потока и малых коэффициентов гибели атомов на стенках камеры ($\gamma < 0.1$) пространственный профиль концентрации атомов в центре нисходящей камеры был достаточно однородный в области держателя образцов, размеры которого были заметно меньше диаметра камеры.

Образцы low-*k*-материалов располагались на держателе, который мог охлаждаться 2-хступенчатым Пельтье-кулером до ~-45 °С. В эксперименте использовались пять разных low-*k* OSG-материалов с разной пористостью и разным размером пор, чтобы изучить влияние этих параметров на процесс взаимодействия атомов с low-*k*-диэлектриками. Приведем наиболее важные параметры использованных PECVD (CVD1, ALKB) и SOG low-*k*-пленок [7]: CVD1 (диэлектрическая постоянная $k=2.5$, пористость 24%, характерный радиус пор 0.8 нм,

толщина пленки 176 нм), ALKB ($k=2.1$, 40%, 1.5, 270), SOG2.2 ($k=2.2$, 39%, 2.1, 218), SOG2.0 ($k=2.0$, 44%, 2.1, 217) и SOG1.8 ($k=1.8$, 51%, 2.7, 214).

Поток атомов O, N и F на поверхность образцов рассчитывался из их концентрации, измеренной в камере вниз по потоку методом дифференциальной актинометрии и методом APMS (Appearance Potential Mass-Spectrometry) [10]. Температура газа при оценке тепловой скорости атомов бралась постоянной ~350 К, так как нагрев газа в области вниз по потоку был уже небольшим по сравнению с разрядной областью. В использованных в эксперименте условиях измеренный поток O, N и F атомов на поверхность образцов был равен соответственно: $F_O \approx 10^{17}$ ат/(см²с), $F_N \approx 10^{16}$ ат/(см²с), $F_F \approx 1.6 \times 10^{17}$ ат/(см²с) с точностью ± 15 –20%.

Основным процессом, определяющим деградацию и последующую модификацию OSG low-*k*-материалов при воздействии атомов являются различные реакции атомов, с группами -CH₃ (отрыв атома H – H abstraction reaction), внедрение в C-H-связь). Поэтому наблюдение за эволюцией Si-CH₃-связей при вариации экспериментальных параметров позволяет судить о начальном механизме OSG повреждения. В нашем эксперименте фокус был сделан на относительном изменении количества Si-CH₃-связей (то есть отно-

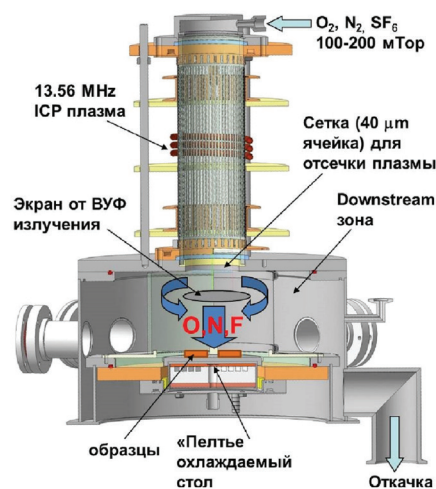


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для обработки low-*k*-образцов атомами.

шения $[\text{Si-CH}_3]_{\text{обработ}}/[\text{Si-CH}_3]_{\text{начальная}}$, где $[\text{Si-CH}_3]_{\text{начальная}}$ – количество Si-CH₃-связей в исходной пленке, $[\text{Si-CH}_3]_{\text{обработ}}$ – количество связей в пленке, обработанной атомами) с помощью наблюдения за эволюцией интеграла соответствующего пика Si-CH₃ на 1274 см⁻¹ в FTIR-спектрах образцов до и после их обработки в области ICP разряда вниз по потоку. Такой метод является довольно точным, так как Si-CH₃-пик очень узкий (всего несколько см⁻¹) и поэтому однозначно и достаточно легко идентифицируется на фоне других более широких спектральных особенностей OSG-пленок и подложки. При больших дозах атомов, когда уже наблюдается частичное удаление метильных групп, может происходить также изменение толщины OSG-пленки. Поэтому каждый интеграл пика на 1274 см⁻¹ также нормировался на соответствующую толщину пленки. Это было особенно актуально в случае атомов фтора, когда наблюдалось травление пленок.

Экспериментальные результаты. Воздействие атомов на low-k-пленки при разных температурах пленок

Атомы кислорода

Характерная эволюция относительного количества Si-CH₃-связей с дозой O атомов представлена на рис. 2а для SOG2.0-пленки, обработанной

атомами кислорода при разных температурах. Видно, что с уменьшением температуры скорость удаления метильных групп падает. При этом для материалов, имеющих большую пористость, она выше. На рис. 2б показана скорость удаления метильных групп, которая оценивалась по начальным наклонам падения отношения $[\text{Si-CH}_3]_{\text{обработ}}/[\text{Si-CH}_3]_{\text{начальная}}$ в зависимости от пористости low-k-материалов. Как видно, скорость удаления –CH₃ увеличивается с ростом пористости пленок. Как показано в [4], при увеличении пористости пленок возрастает глубина проникновения атомов кислорода в объем low-k-диэлектрика и интегральным число столкновений атомов с Si-CH₃-группами внутри пор, так что процесс удаления метильных групп в объеме и особенно в глубине материала идет быстрее. Относительное изменение скорости удаления –CH₃-групп с температурой (см. рис. 2б) схоже для разных SiOCH low-k-материалов, что косвенно говорит о едином механизме взаимодействия атомарного кислорода с этими материалами. Эти реакционные механизмы для O и других атомов анализируются в разделе «Теоретические результаты».

Атомы фтора

На рис. 3а для SOG2.0-пленки представлена характерная эволюция относительного количества Si-CH₃-связей с дозой F атомов при разной температуре образцов. Также как и в случае O атомов, скорость модификации метильных групп падает с уменьшением температуры и растет с пористостью (рис. 3б). На рис. 3б показана начальная скорость модификации Si-CH₃-групп в зависимости от пористости low-k-материалов. Относительное поведение скорости модификации Si-CH₃ с температурой для разных материалов является схожим, демонстрируя поведение типа аррениусовского $\sim \exp(-E_a/T)$ с кажущейся энергией активации $E_a \approx 2500$ К, показывающей характерный масштаб этой энергии. Однако следует подчеркнуть, что, как и для других атомов, эта величина не определяет

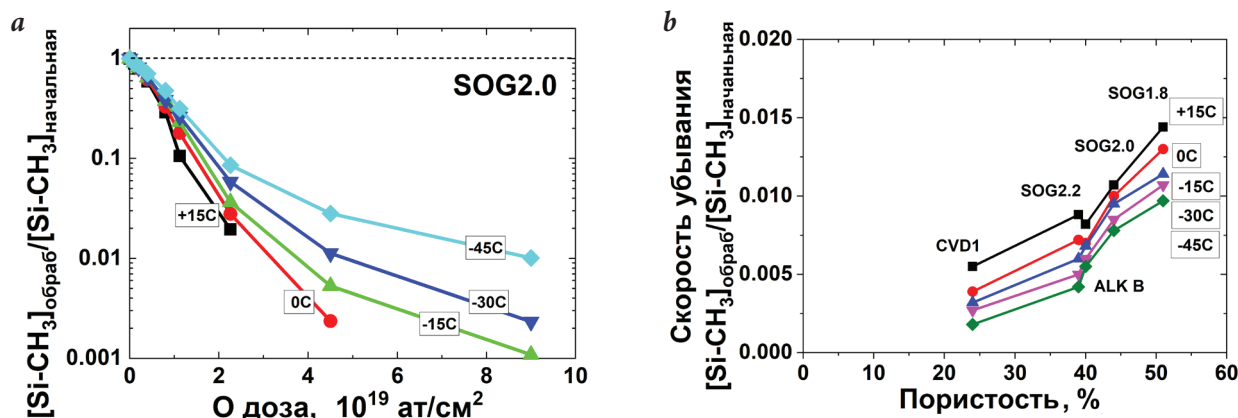


Рис. 2. а – Эволюция относительного количества Si-CH₃-связей с дозой O атомов в обработанных атомами кислорода SOG2.0 пленки; б – начальная скорость удаления метильных групп атомами кислорода в зависимости от пористости low-k.

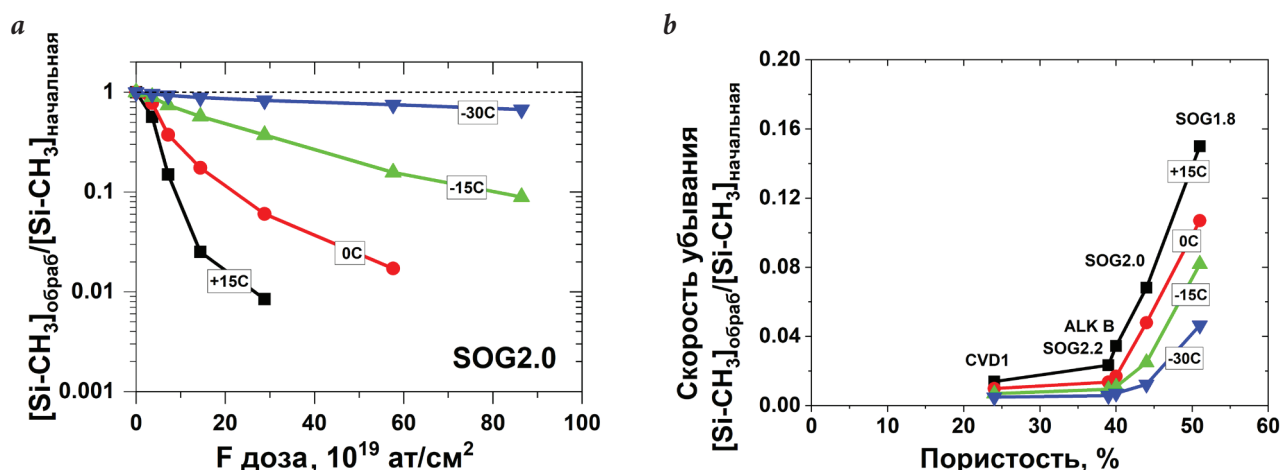


Рис. 3. а – Эволюция относительного количества Si-CH₃-связей с дозой F атомов в обработанных атомами фтора SOG2.0 пленки; б – начальная скорость удаления метильных групп атомами фтора в зависимости от пористости low-k.

точно энергию активации реакции отрыва H атома атомом F из Si-CH₃ ввиду сопутствующих температурно-зависимых процессов гибели налетающих атомов (например, их рекомбинации). Полученные данные указывают на то, что в стандартных условиях плазменного травления OSG-пленок их повреждения атомарным фтором можно было бы избежать при понижении температуры ниже примерно -100 °C. Но, как показывают эксперименты [11], в этих условиях по-прежнему наблюдается некоторое OSG повреждение, которое, по-видимому, обусловлено поглощением ВУФ-излучения плазмы, вызывающим разрыв Si-CH₃-связи [8, 9].

Атомы азота

При взаимодействии атомов N с Si-CH₃-группами пленок наблюдается быстрое встраивание атомов N в поверхностную структуру, так как в FTIR-спектре пленок появляются характерные (но с некоторым сдвигом) пики молекулярной структуры HCN. Это косвенно говорит об образовании поверхностного комплекса Si-CH₂NH. Для исследованных температур образцов

$T=0, 7$ и 15 °C в качестве примера на рис. 4а для SOG2.0-пленки представлена эволюция относительного количества Si-CH₃-связей с дозой атомов N при разных температурах. На рис. 4б показана скорость удаления Si-CH₃-связей в зависимости от пористости low-k-материалов. Как и для O и F атомов, скорость удаления Si-CH₃-связей увеличивается с ростом пористости. При этом скорость удаления Si-CH₃ для всех исследованных материалов падает с температурой гораздо резче, чем в случае атомов фтора и кислорода, и не показывает единой аррениусовской зависимости, давая кажущиеся нереально высокие энергии активации $E_a > 10000$ К. Здесь незначительное повышение температуры труднообъяснимым образом заметно влияет на скорость деградации OSG-пленок.

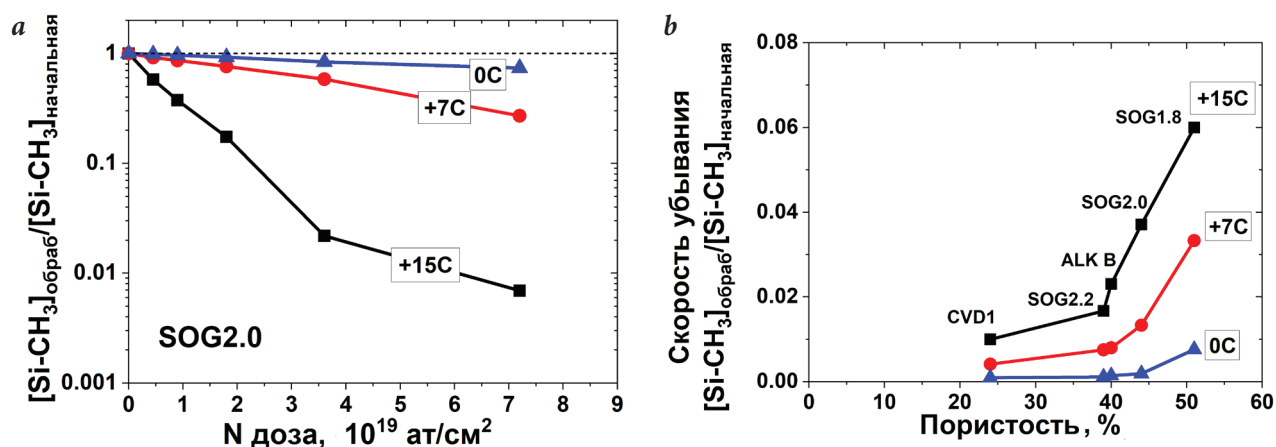


Рис. 4. а – Эволюция относительного количества Si-CH₃-связей с дозой N атомов в обработанных атомами азота SOG2.0 пленки; б – начальная скорость удаления метильных групп атомами азота в зависимости от пористости low-k.

При этом во FTIR-спектрах появляются новые пики, соответствующие Si-NH₂, Si-CH=NH и Si-C≡N-связям, а также OH-группам, и происходит перестройка O-Si-O-связей в SiO₂-матрице. Такая картина характерна для стадии значительного повреждения OSG-пленок, когда происходит удаление метильных групп (или их H атомов), а на их месте образуются новые связи атомов кремния (или C атомов) с налетающими атомами. В следующем разделе эти модификации поверхностных CH₃-групп рассматриваются более детально.

Теоретические результаты. Реакционные механизмы взаимодействия атомов с low-*k*- пленками

Основным процессом, определяющим деградацию и последующую модификацию OSG low-*k*-материалов при воздействии атомов, являются реакции атомов с группами Si-CH₃. Механизм этих реакций может быть достаточно сложным и многоступенчатым [7, 12], последовательно приводящим к частичному или полному удалению метильного покрова, что делает поверхность гидрофильной. А адсорбция молекул воды в порах приводит к значительному и недопустимому увеличению диэлектрической проницаемости.

Для детального изучения механизмов взаимодействия тепловых атомов O, F и N с поверхностью low-*k*-диэлектриков использовался квантово-механический метод теории функционала плотности (DFT) в рамках как статического, так и динамического подходов [6, 12–14]. В качестве модели low-*k*-материала использовалась периодическая модель поверхности (011) α-кварца размером 9.9×7.3 Å с 4 метильными группами. Однако в связи с высокими вычислительными затратами DFT-моделирования в работе также применялся классический метод молекулярной динамики (МД), в котором взаимодействие между атомами описывается с помощью силовых полей, параметризованных на основе

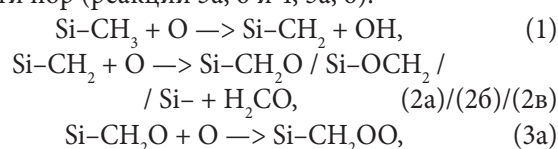
экспериментальных данных. В отличие от стандартных силовых полей силовое поле ReaxFF с учетом кратности связей способно вполне корректно описывать образование и разрыв химических связей для определенных материалов (в данном случае – для материалов, содержащих элементы Si, O, C, N и H [15]). Важно отметить, что в настоящей работе результаты, полученные методом МД, тщательно проверялись с данными DFT-расчетов. Для МД-расчетов использовался программный пакет LAMMPS [16], модель low-*k*-поверхности размером 30×30 Å была создана по аналогии с DFT-расчетами на основе поверхности (011) α-кварца, на которую были нанесены метильные группы. Эти МД-расчеты для взаимодействия атомов с поверхностью SiOCH пленки нельзя сравнивать напрямую с экспериментом с пористыми пленками. Эти расчеты предпринимались для получения данных об эффектах варьирования температуры образца и наборе возникающих летучих и поверхностных продуктов. В данной работе результаты МД-расчетов проиллюстрированы на примере атомов кислорода, а для F и N атомов МД-моделирование и его тестирование еще не завершены.

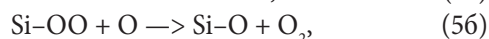
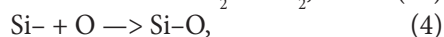
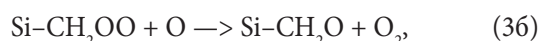
Все сложные расчеты этой работы, требующие больших вычислительных затрат, были выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [17].

Атомы кислорода

Столь большая разница косвенно указывает на то, что для корректного описания гибели Si-CH₃-групп необходимо, кроме вероятности реакции атомов O с Si-CH₃, учитывать изменение с температурой профилей проникновения атомов в пористый материал и концентрацией появляющихся поверхностных групп. Проникновение атомов кислорода (распределение по глубине пленки числа соударений атомов с поверхностью пор) существенно зависит от параметров пористой пленки (радиуса пор, степени их связности), вероятности поверхностной рекомбинации атомов кислорода [4].

Для установления детальных механизмов рекомбинации атомов O и их взаимодействия с начальными (Si-CH₃) и появляющимися поверхностными группами были проведены DFT-расчеты элементарных реакций этих механизмов. Эти расчеты выявили первичную стадию разрушения CH₃-групп (реакции 1 и 2а, б, в) и два эффективных цикла рекомбинации атомов O на поверхности пор (реакции 3а, б и 4, 5а, б).





Реакция (26) встраивания атома О в Si-C-связь возможна только при большой энергии налетающего атома ($\epsilon_0 > 0.3$ эВ). Дальнейший уход углерода из пленки определяется реакционным взаимодействием О атомов с поверхностными группами Si-CH₂O и Si-OCH₂, приводящим к появлению поверхностных Si-O-групп и летучих продуктов, например, формальдегида H₂CO. Коэффициенты скоростей приведенных выше реакций имеют различные зависимости от температуры пленки T , что может приводить к сложным температурным зависимостям проникновения атомов О в пористую пленку, влияющим (в дополнение к зависимости $k_1(T)$ основной реакции (1)) на наблюдаемую скорость гибели CH₃-групп. Это не позволяет надеяться на описание температурных зависимостей комплекса различных процессов в рамках одной энергии активации.

Как упоминалось выше, для проверки предложенного механизма и его температурных зависимостей было проведено МД-моделирование взаимодействия О атомов с поверхностью модельной сплошной SiOCH-пленки в более широком диапазоне ее температур, $E=200\text{--}500$ К. Рис. 5а иллюстрирует начальную SiO_x-матрицу с поверхностными Si-CH₃-группами (и налетающим атомом О), а на рис. 5b приведен характерный кадр на развитой стадии модификации SiOCH поверхности потоком О атомов при $T=300$ К, где видны деградация и модификация CH₃-групп с образованием летучих продуктов ОН и формальдегида H₂CO. Такая картина модификаций и продуктов хорошо согласуется с предложенным реакционным механизмом. Температурные

эффекты, полученные из МД-моделирования для температур пленки $T=200, 300, 400$ и 500 К, приведены на вставках рис. 5а (для относительной (от начальной) доли неповрежденных CH₃-групп как функции дозы $F(\text{O})$ атомов О на 1 см²) и 5b (для относительной доли углерода С как функции $F(\text{O})$). Видно, что модификация CH₃ представляет собой многоступенчатый процесс, в конечном счете приводящий к отрыву углерода с заметным запаздыванием по сравнению с начальным (первым) повреждением метильной группы, а сам реакционный процесс модификации CH₃-групп ускоряется с ростом температуры пленки.

Атомы фтора

Как было показано в [5, 12, 13], при взаимодействии атомарного фтора с OSG-пленками на начальной стадии происходит быстрое фторирование поверхности пор OSG пленок, когда атомы фтора абсорбируются на поверхности пор, не вызывая разрушения Si-CH₃-групп. Эта адсорбция атомов F с энергией $E_{\text{ads}} \sim 1.0$ эВ происходит на поверхностных атомах кремния, способных проявлять свойства пятивалентного атома [12]: $\text{O}_4\text{Si} + \text{F} \rightarrow \text{O}_4\text{Si}(\text{F})$. Адсорбированные атомы F могут быть отвечать за рекомбинацию фтора:

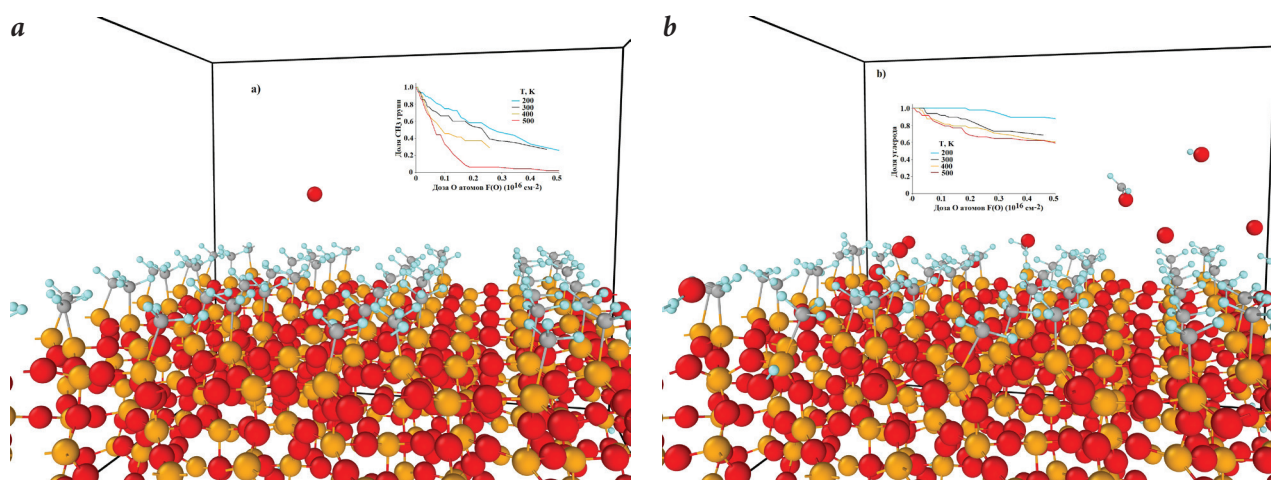
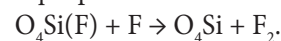
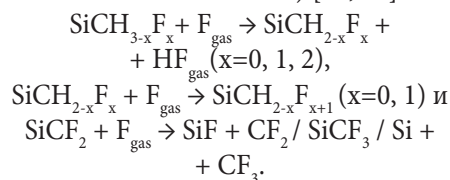


Рис. 5. Пример МД-моделирования взаимодействия О атомов с поверхностью SiOCH-пленки при температуре пленки $T=300$ К. а – Начальная SiO_x-матрица с поверхностными Si-CH₃-группами и налетающим атомом О; б – характерный кадр на развитой стадии модификации SiOCH-поверхности потоком О атомов, где видны деградация и модификация CH₃-групп с образованием летучих продуктов ОН и формальдегида H₂CO. На вставках приведены: а – эволюция относительной (от начальной) доли CH₃-групп как функции дозы $F(\text{O})$ атомов О и б – эволюция относительной доли углерода С как функции $F(\text{O})$. Здесь атомы Si, О, С и Н изображены в оранжевом, красном, сером и голубом цветах соответственно.

Собственно разрушение CH_3 -групп происходит медленнее в цикле последовательных НАФА-реакций (hydrogen abstraction and F addition) [12, 13]:



Отдельные стадии этого механизма детально изучались с помощью DFT-моделирования [12, 13]. Вероятности абстракции H атомов падают с числом F атомов (x) в $\text{SiCH}_{3-x}\text{F}_x$ -группе, а коэффициенты газофазных аналогов этих реакций имеют слабую температурную зависимость с $E_{\text{act}} < 2000$ К [18]. Проведенные кинетическим Монте-Карло методом расчеты эволюции поверхностных групп этого механизма позволили описать не только наблюдаемую начальную гибель CH_3 -групп, но и всю последующую картину конверсий поверхностных групп в порах по всей глубине пленки [12, 13].

Атомы азота

Полученные температурные (рис. 4) и временные зависимости основных FTIR-пилов и NH-пилов демонстрируют сильную и труднообъяснимую чувствительность к незначительным ($\Delta T \leq 15$ К) изменениям температуры образцов [6, 7, 14]. Промоделировать эти зависимости затруднительно ввиду отсутствия необходимых данных о реакционной кинетике и транспорте атомов и возбужденных частиц по глубине материала. На основе динамического и статического DFT-моделирования мы пытались найти возможные реакционные механизмы взаимодействия атомов азота с Si-CH_3 -группами для качественного объяснения экспериментальных результатов.

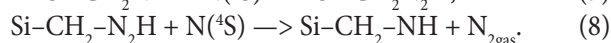
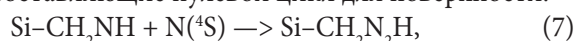
В [6, 14] было показано, что налетающие атомы азота в основном состоянии $\text{N}(^4\text{S})$ фактически не реагируют с Si-CH_3 -группами. Для осуществления реакции налетающий атом азота должен иметь высокую энергию (более 1 эВ) или быть в электронно-возбужденном состоянии, фактически в нижних метастабиль-

ных $\text{N}(^2\text{D})$ (с энергией возбуждения ~ 2.4 эВ)- и $\text{N}(2\text{P})$ (с энергией ~ 3.6 эВ)-состояниях, чтобы иметь шансы сохранять значимые концентрации над образцами или образовываться там из метастабильных молекул $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{N}(^4\text{S}) \rightarrow \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{N}(^2\text{P})$. Кроме того, благодаря механизмам возбуждения за счет энергии, запасенной в колебательных степенях свободы молекул $\text{N}_2(\text{v})$, в дальнем послесвечении азотной плазмы наблюдают наработку возбужденных частиц [19], которые (что важно для нашего анализа) способны реагировать с разными углеводородами.

DFT-расчеты показали, что метастабильные атомы азота N^* реагируют с Si-CH_3 -группами путем внедрения в C-H-связь [6, 7, 14]:



Но FTIR-пик Si-CH_3 -групп на ~ 1274 cm^{-1} слабо меняется при таком встраивании N^* атома [6, 14] и, значит, не детектируется как повреждение Si-CH_3 -групп (пленка при этом также не теряет свойство гидрофобности). С использованием динамического DFT-моделирования были выявлены последующие реакции уже с участием $\text{N}(^4\text{S})$, составляющие нулевой цикл для поверхности:



Но эти реакции являют собой рекомбинационный механизм для атомов и, возможно, источник метастабильных $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ молекул (с энергией возбуждения ~ 6.2 эВ), способных повреждать Si-CH_3 -группы в реакции $\text{Si-CH}_3 + \text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) \rightarrow \text{Si-CH}_2 + \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)_{\text{gas}} + \text{H}_{\text{gas}}$ [14] без образования NH-групп на поверхности пор. Базовые реакции (6–8) практически не чувствительны к исследуемым малым вариациям $T=273\text{--}288$ К, приводя к лишь к определенному динамически равновесному распределению основных поверхностных групп ($\text{Si-CH}_2\text{NH}$ и $\text{Si-CH}_2\text{N}_2\text{H}$) по глубине пленки [6, 14]. Дальнейший поиск выявил важную необратимую реакцию термической десорбции N_2H -групп с необходимой сильной и искомой температурной зависимостью [6, 7]: $\text{Si-CH}_2\text{N}_2\text{H} \rightarrow \text{Si-CH}_2 + \text{N}_2\text{H}_{\text{gas}} \rightarrow \text{Si-CH}_2 + \text{N}_{2\text{gas}} + \text{H}_{\text{gas}}$. (9)

Динамическое DFT-моделирование эндотермической реакции (9) дало реакционную энергию $\Delta E \sim 1$ эВ и частоту $\nu \sim 2 \cdot 10^{13}$ с^{-1} C-N-колебаний. Такая малая ΔE означает ослабление $\text{H}_2\text{C-NNH}$ -связи. А десорбция (9) C-N-связи с энергией $E_{\text{CN}} \sim \Delta E \sim 1$ эВ и частотой десорбции $\nu_D = \nu \cdot \exp(-E_{\text{CN}}/T) = 2.5 \cdot 10^{-5}$, $7 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ с^{-1} для $T=273$, 280 и 288 К хорошо коррелирует с временной и температурной зависимостями экспериментальных NH-пилов (N_xH -групп, $x=1, 2$) и Si-CH_3 -пилов [6, 14].

Выводы

Проведено совместное экспериментальное и теоретическое изучение повреждения Si-CH_3 -групп в различных SiOCH low- k -пленках атомами O, F и N при

различных пониженных температурах T пленок (в эксперименте вплоть до $T = -45$ °C). Измеренная скорость повреждения Si-CH₃-групп возрастала с температурой и пористостью пленок. Многоступенчатые реакционные механизмы повреждения и удаления метильных групп атомами развиты с помощью статического и динамического DFT-моделирования, МД и МС расчетов. На температурные эффекты повреждения метильных групп, кроме температурных зависимостей скоростей ключевых реакций начального повреждения (таких, как отрыв H атомов атомами O и F), влияют также условия проникновения атомов в пористую среду (например, их гибель на поверхности пор, размеры пор и соединительных каналов, пористость пленки). В отличие от атомов O и F атомы азота в основном состоянии (N(⁴S)) практически не реагируют с метильными группами, а начальный процесс их повреждения инициируется внедрением в C-H-связь метастабильных атомов N*

из потока послесвечения ICP-разряда в N₂-газе. Это внедрение практически не меняет FTIR-пик CH₃-группы на 1 274 см⁻¹ и не приводит к потере свойств гидрофобности пленок. Последующие реакции атомов N(⁴S) создают поверхностные Si-CH₂N_xH-группы ($x=1, 2$), обеспечивающие эффективную рекомбинацию атомов азота. В Si-CH₂N₂H-группе C-N-связь ослаблена (~1 эВ по нашим DFT-расчетам) и термическая десорбция N₂H из этой группы определяет экспериментально наблюдаемые удивительно сильные зависимости повреждения CH₃-групп и эволюции появляющихся NH-групп от незначительных вариаций температуры пленок $T=0, 7$ и 15 °C.

Литература

1. M. Baklanov, P.S. Ho, E. Zschech
Advanced Interconnects for ULSI Technology, UK, Chichester, John Wiley & Sons, Ltd, 2012, 608 pp. DOI: 10.1002/9781119963677.
2. M.R. Baklanov, J.-F. de Marneffe, D. Shamiryan, A.M. Urbanowicz, H. Shi, T.V. Rakhimova, H. Huang, P.S. Ho
J. Appl. Phys., 2013, 113(4), 041101. DOI: 10.1063/1.4765297.
3. J. Lee, D. B. Graves
J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, 43, 425201.
DOI: 10.1088/0022-3727/43/42/425201.
4. O.V. Braginsky, A.S. Kovalev, D.V. Lopaev, E.M. Malykhin, Yu.A. Mankelevich, T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, A.N. Vasilieva, S.M. Zyryanov, M.R. Baklanov
J. Appl. Phys., 2010, 108(7), 073303. DOI: 10.1063/1.3486084.
5. T.V. Rakhimova, D.V. Lopaev, Yu.A. Mankelevich, A.T. Rakhimov, S.M. Zyryanov, K.A. Kurchikov, N.N. Novikova, M.R. Baklanov
J. Phys. D: Appl. Phys., 2015, 48, 175203.
DOI: 10.1088/0022-3727/48/17/175203.
6. E.N. Voronina, Yu.A. Mankelevich, T.V. Rakhimova, D.V. Lopaev
J. Vac. Sci. Technol. A, 2019, 37(6), 061304. DOI: 10.1116/1.5122655.
7. D.V. Lopaev, S.M. Zyryanov, A.I. Zotovich, T.V. Rakhimova, Yu.A. Mankelevich, E.N. Voronina
J. Phys. D: Appl. Phys., 2020, 53, 175203.
DOI: 10.1088/1361-6463/ab6e99.
8. T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, Yu.A. Mankelevich, D.V. Lopaev, A.S. Kovalev, A.N. Vasil'eva, O.V. Proshina, O.V. Braginsky, S.M. Zyryanov, K. Kurchikov, N.N. Novikova, M.R. Baklanov
Appl. Phys. Lett., 2013, 102(11), 111902. DOI: 10.1063/1.4795792.
9. M.R. Baklanov, V. Jousseau, T.V. Rakhimova, D.V. Lopaev, Yu.A. Mankelevich, V.V. Afanas'ev, J.L. Shohet, S.W. King, E.T. Ryan
Appl. Phys. Rev., 2019, 6, 011301. DOI: 10.1063/1.5054304.
10. D.V. Lopaev, A.V. Volynets, S.M. Zyryanov, A.I. Zotovich, A.T. Rakhimov
J. Phys. D: Appl. Phys., 2017, 50(7), 075202.
DOI: 10.1088/1361-6463/50/7/075202.
11. L. Zhang, R. Ljzouli, P. Lefauchaux, T. Tillocher, R. Dussart, Yu.A. Mankelevich, J.-F. de Marneffe, S. de Gendt, M.R. Baklanov
ECS J. Solid State Sci. Technol., 2013, 2(6), N131.
DOI: 10.1149/2.001306jss.
12. Yu.A. Mankelevich, E.N. Voronina, T.V. Rakhimova, A.P. Palov, D.V. Lopaev, S.M. Zyryanov, M.R. Baklanov
J. Phys. D: Appl. Phys., 2016, 49(34), 345203.
DOI: 10.1088/0022-3727/49/34/345203.
13. Yu.A. Mankelevich, E.N. Voronina, T.V. Rakhimova, A.P. Palov, D.V. Lopaev, S.M. Zyryanov, A.I. Zotovich, M.R. Baklanov
Eur. Phys. J. D, 2017, 71, 126.
DOI: 10.1140/epjd/e2017-70619-7.
14. E.N. Voronina, Yu.A. Mankelevich, T.V. Rakhimova, A.P. Palov, D.V. Lopaev, S.M. Zyryanov, A.I. Zotovich, M.R. Baklanov
Eur. Phys. J. D, 2017, 71, 111.
DOI: 10.1140/epjd/e2017-70618-8.
15. A.D. Kulkarni, D.G. Truhlar, S. Goverapet Srinivasan, A.C. Van Duin, P. Norman, T.E. Schwartzentruber
J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 258.
DOI: 10.1021/jp3086649.
16. S. Plimpton
J. Comp. Phys., 1995, 117, 1.
DOI: 10.1006/jcph.1995.1039.
17. V.V. Voevodin, A.S. Antonov, D.A. Nikitenko, P.A. Shvets, S.I. Sobolev, I.Yu. Sidorov, K.S. Stefanov, V.V. Voevodin, S.A. Zhumatiy
Supercomp. Frontiers Innov., 2019, 6(2), 4.
DOI: 10.14529/jsfi190201.
18. D.R.F. Burgess, M.R. Jr. Zachariah, W. Tsang, P.R. Westmoreland
Prog. Energy Combust. Sci., 1995, 21(6), 453.
DOI: 10.1016/0360-1285(95)00009-7.
19. N. Sadeghi, C. Foissac, P. Supiot
J. Phys. D: Appl. Phys., 2001, 34, 1779.
DOI: 10.1088/0022-3727/34/12/304.

English

Temperature Effects and Mechanisms of the Action of O, N, and F Atoms on SiOCH Nanoporous Dielectrics*

Dmitry V. Lopaev

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Lomonosov Moscow State University
1-2 Leninskie Gory, GSP-1, Moscow,
119991, Russia
d.lopaev@gmail.com

Tatyana V. Rakhimova

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Lomonosov Moscow State University
1-2 Leninskie Gory, GSP-1, Moscow,
119991, Russia
trakhimova@mics.msu.ru

Yuri A. Mankelevich

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Lomonosov Moscow State University
1-2 Leninskie Gory, GSP-1, Moscow,
119991, Russia
ymankelevich@mics.msu.ru

Ekaterina N. Voronina

Professor,
Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Lomonosov Moscow State University
1-2 Leninskie Gory, GSP-1, Moscow,
119991, Russia
voroninaen@nsrd.sinp.msu.ru

Abstract

Understanding the detailed mechanisms of the action of active radicals on SiOCH nanoporous dielectrics with low permittivity k used as interlayer SiOCH low- k dielectrics in a new generation of integrated circuits is important for developing recipes for reducing the degradation of low- k dielectrics in technological processes of plasma-chemical processing. In this work, the features of these mechanisms of interaction of fluorine, nitrogen, and oxygen atoms with low- k dielectrics with different pore sizes and degrees of porosity are studied experimentally and theoretically. The samples were treated at low temperatures with O, N, and F atoms in plasma downstream of an inductive discharge in O_2 , N_2 , and SF_6 gases, respectively. Lowering the temperature led to different (for different atoms) slowdowns in the degradation of surface CH_3 groups, which ensured the hydrophobicity of the porous medium and low- k values of dielectrics. An analysis of the results obtained using DFT (density functional theory) calculations and *ab initio* MD (molecular dynamics) modeling of reaction mechanisms revealed branched reactions of atoms with surface Si- CH_3 groups and with other sequentially formed groups.

Keywords: low- k dielectrics, organosilicate nanoporous films, molecular, dynamics, atomic oxygen, fluorine, nitrogen.

*The work was financially supported by RFBR (project 18-29-27003).

Images & Tables

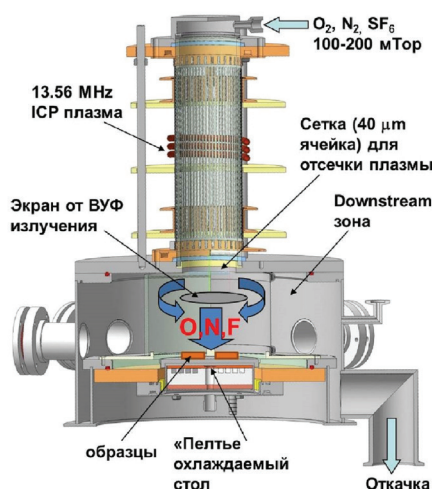


Fig. 1. Scheme of the experimental setup for processing low- k samples with atoms.

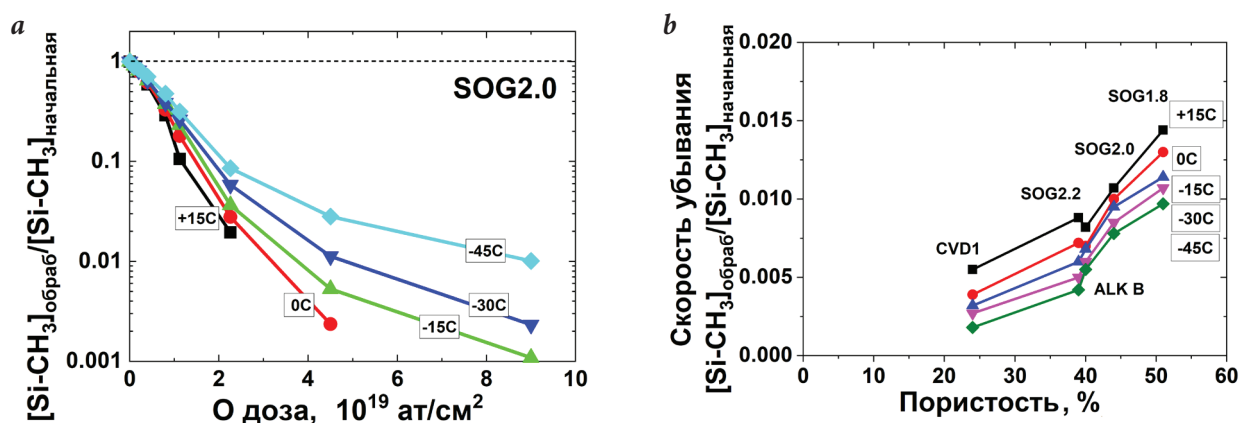


Fig. 2. a – Evolution of the relative amount of Si-CH₃ bonds as a function of O atoms dose in SOG2.0 films treated with oxygen atoms; b – initial rate of methyl groups removal by oxygen atoms as a function of low-k porosity.

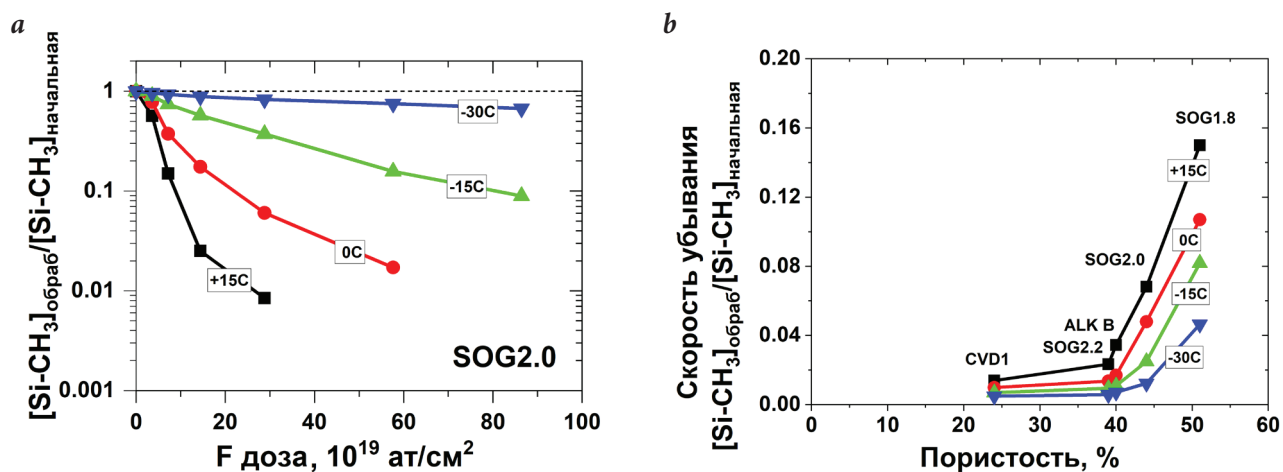


Fig. 3. a – Evolution of the relative amount of Si-CH₃ bonds as a function of F atoms dose in SOG2.0 films treated with fluorine atoms; b – initial rate of methyl groups removal by fluorine atoms as a function of low-k porosity.

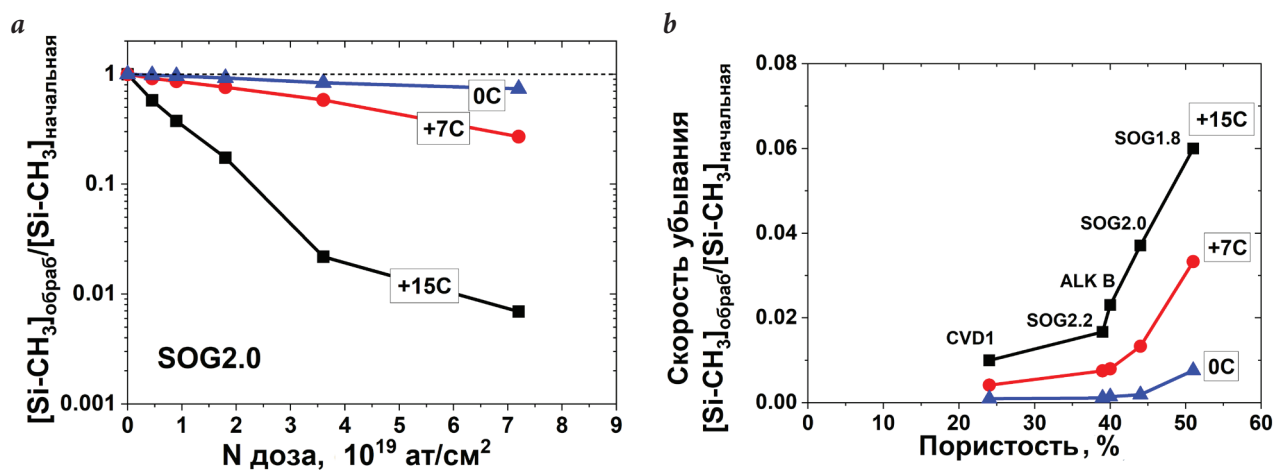


Fig. 4. a – Evolution of the relative amount of Si-CH₃ bonds as a function of N atoms dose in nitrogen-treated SOG2.0 films; b – initial rate of methyl groups removal by nitrogen atoms as a function of low-k porosity.

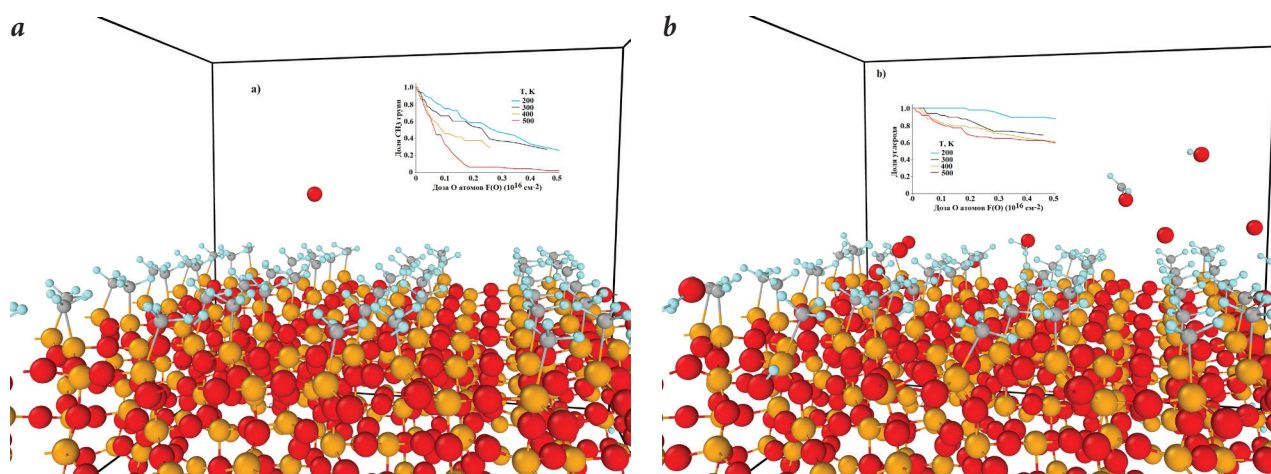


Fig. 5. An example of MD modeling of the O atoms interaction with the SiOCH film surface at a film temperature of $T = 300$ K. a – Initial SiO_x matrix with surface Si-CH₃ groups and an incident O atom. b – Characteristic frame at the advanced stage of SiOCH surface modification by the O atoms flux, where degradation and modification of CH₃ groups are visible with the formation of volatile OH and formaldehyde H₂CO products. The insets show a – the evolution of the relative (from the initial) fraction of CH₃ groups as a function of the O atoms dose $F(O)$, and b – the relative fraction of carbon C as a function of $F(O)$. Here the Si, O, C, and H atoms are depicted in orange, red, gray, and blue, respectively.

References

1. M. Baklanov, P.S. Ho, E. Zschech
Advanced Interconnects for ULSI Technology, UK, Chichester, John Wiley & Sons, Ltd, 2012, 608 pp. DOI: 10.1002/9781119963677.
2. M.R. Baklanov, J.-F. de Marneffe, D. Shamiryan, A.M. Urbanowicz, H. Shi, T.V. Rakhimova, H. Huang, P.S. Ho
J. Appl. Phys., 2013, 113(4), 041101. DOI: 10.1063/1.4765297.
3. J. Lee, D. B. Graves
J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, 43, 425201.
DOI: 10.1088/0022-3727/43/42/425201.
4. O.V. Braginsky, A.S. Kovalev, D.V. Lopaev, E.M. Malykhin, Yu.A. Mankelevich, T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, A.N. Vasilieva, S.M. Zyryanov, M.R. Baklanov
J. Appl. Phys., 2010, 108(7), 073303. DOI: 10.1063/1.3486084.
5. T.V. Rakhimova, D.V. Lopaev, Y.A. Mankelevich, A.T. Rakhimov, S.M. Zyryanov, K.A. Kurchikov, N.N. Novikova, M.R. Baklanov
J. Phys. D: Appl. Phys., 2015, 48, 175203.
DOI: 10.1088/0022-3727/48/17/175203.
6. E.N. Voronina, Yu.A. Mankelevich, T.V. Rakhimova, D.V. Lopaev
J. Vac. Sci. Technol. A, 2019, 37(6), 061304. DOI: 10.1116/1.5122655.
7. D.V. Lopaev, S.M. Zyryanov, A.I. Zotovich, T.V. Rakhimova, Yu.A. Mankelevich, E.N. Voronina
J. Phys. D: Appl. Phys., 2020, 53, 175203.
DOI: 10.1088/1361-6463/ab6e99.
8. T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, Y.A. Mankelevich, D.V. Lopaev, A.S. Kovalev, A.N. Vasilieva, O.V. Proshina, O.V. Braginsky, S.M. Zyryanov, K. Kurchikov, N.N. Novikova, M.R. Baklanov
Appl. Phys. Lett., 2013, 102(11), 111902. DOI: 10.1063/1.4795792.
9. M.R. Baklanov, V. Jousseume, T.V. Rakhimova, D.V. Lopaev, Yu.A. Mankelevich, V.V. Afanas'ev, J.L. Shohet, S.W. King, E.T. Ryan
Appl. Phys. Rev., 2019, 6, 011301. DOI: 10.1063/1.5054304.
10. D.V. Lopaev, A.V. Volynets, S.M. Zyryanov, A.I. Zotovich, A.T. Rakhimov
J. Phys. D: Appl. Phys., 2017, 50(7), 075202.
DOI: 10.1088/1361-6463/50/7/075202.
11. L. Zhang, R. Ljajzouli, P. Lefauchaux, T. Tillocher, R. Dussart, Y.A. Mankelevich, J.-F. de Marneffe, S. de Gendt, M.R. Baklanov
ECS J. Solid State Sci. Technol., 2013, 2(6), N131.
DOI: 10.1149/2.001306jss.
12. Yu.A. Mankelevich, E.N. Voronina, T.V. Rakhimova, A.P. Palov, D.V. Lopaev, S.M. Zyryanov, M.R. Baklanov
J. Phys. D: Appl. Phys., 2016, 49(34), 345203.
DOI: 10.1088/0022-3727/49/34/345203.
13. Yu.A. Mankelevich, E.N. Voronina, T.V. Rakhimova, A.P. Palov, D.V. Lopaev, S.M. Zyryanov, A.I. Zotovich, M.R. Baklanov
Eur. Phys. J. D, 2017, 71, 126.
DOI: 10.1140/epjd/e2017-70619-7.
14. E.N. Voronina, Yu.A. Mankelevich, T.V. Rakhimova, A.P. Palov, D.V. Lopaev, S.M. Zyryanov, A.I. Zotovich, M.R. Baklanov
Eur. Phys. J. D, 2017, 71, 111.
DOI: 10.1140/epjd/e2017-70618-8.
15. A.D. Kulkarni, D.G. Truhlar, S. Goverapet Srinivasan, A.C. Van Duin, P. Norman, T.E. Schwartzentruber
J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 258.
DOI: 10.1021/jp3086649.
16. S. Plimpton
J. Comp. Phys., 1995, 117, 1.
DOI: 10.1006/jcph.1995.1039.
17. V.V. Voevodin, A.S. Antonov, D.A. Nikitenko, P.A. Shvets, S.I. Sobolev, I.Yu. Sidorov, K.S. Stefanov, V.V. Voevodin, S.A. Zhumatiy
Supercomp. Frontiers Innov., 2019, 6(2), 4.
DOI: 10.14529/jsfi190201.
18. D.R.F. Burgess, M.R. Zachariah, W. Tsang, P.R. Westmoreland
Prog. Energy Combust. Sci., 1995, 21(6), 453.
DOI: 10.1016/0360-1285(95)00009-7.
19. N. Sadeghi, C. Foissac, P. Supiot
J. Phys. D: Appl. Phys., 2001, 34, 1779.
DOI: 10.1088/0022-3727/34/12/304.