Вестник Российского фонда фундаментальных исследований

№ 2 (118) апрель-июнь 2023 года

Основан в 1994 году

Зарегистрирован Комитетом РФ по печати, рег. № 012620 от 03.06.1994

Сетевая версия зарегистрирована Роскомнадзором, рег. № ФС77-61404 от 10.04.2015

Учредитель

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российский фонд фундаментальных исследований»

Адрес редакции:

119334, г. Москва, Ленинский проспект, 32а

Тел.: (499) 995-16-05

e-mail: pressa@rfbr.ru

Russian Foundation for Basic Research Journal

N 2 (118) April-June 2023

Founded in 1994

Registered by the Committee of the Russian Federation for Printed Media, 012620 of 03.06.1994 (print)

Registered by the Roskomnadzor FS77-61404 of 10.04.2015 (online)

The Founder
Federal State Institution
"Russian Foundation for Basic Research"

Editorial Address:

32a, Leninskiy Ave., Moscow, 119334, Russia
Tel.: (499) 995-16-05
e-mail: pressa@rfbr.ru

«Вестник РФФИ»
№ 2 (118) апрель-июнь 2023 года

КОЛОНКА ТЕМАТИЧЕСКОГО РЕДАКТОРА

ТЕМАТИЧЕСКИЙ БЛОК: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ МНОГОУРОВНЕВЫХ СИСТЕМ МЕТАЛЛИЗАЦИИ УЛЬТРАБОЛЬШИХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ

"RFBR Journal"
N 2 (118) April-June 2023

THEMED ISSUE EDITOR'S COLUMN

THEMED SECTION: FUNDAMENTAL PROBLEMS OF MULTILEVEL METALLIZATION SYSTEMS FOR ULTRA-LARGE INTEGRATED CIRCUITS

О редакторе тематического блока академике РАН профессоре Александре Сергеевиче Сигове

- *Президент ФГБОУ ВПО «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА)*
- *Заведующий кафедрой наноэлектроники РТУ МИРЭА*
- *Член Научного совета при Совете Безопасности Российской Федерации*
- *Председатель Научного совета РАН по физике сегнетоэлектриков и диэлектриков*
- *Член бюро объединенного совета РАН по физике конденсированных сред*

- *Главный редактор научных журналов: «Российский технологический журнал», «Электроника», «Наноматериалы и наноструктуры»*
- *Заместитель главного редактора журналов «Ferroelectrics» и «Integrated Ferroelectrics»*

- *President of “MIREA – Russian Technological University” (RTU MIREA)*

- *Head of the Department of Nanoelectronics, RTU MIREA*
- *Member of the Scientific Council under the Security Council of the Russian Federation*
- *Chairman of the Scientific Council of the Russian Academy of Sciences on the Physics of Ferroelectrics and Dielectrics*
- *Member of the Bureau of the Joint Council of the Russian Academy of Sciences for Condensed Matter Physics*
- *Editor-in-Chief of scientific journals: “Russian Technological Journal”, “Electronics”, “Nanomaterials and Nanostructures”*

- *Deputy Editor-in-Chief of “Ferroelectrics” and “Integrated Ferroelectrics” journals*

Государственные награды, звания и премии

- *Орден «За заслуги перед Отечеством» III степени (2022)*
- *Знак отличия Министерства науки и высшего образования – «Ветеран» Министерства науки и высшего образования (2021)*
- *Почетное звание «Почетный работник сферы образования Российской Федерации» (2017)*
- *Орден Почета (2016)*
- *Медаль К.Д. Ушинского (2015)*
- *Почетное звание «Почетный работник науки и техники Российской Федерации» (2013)*
- *Диплом лауреата Премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники (2012)*
- *Медаль «За укрепление боевого содружества» Минобороны России (2011)*
- *Медаль и диплом ЮНЕСКО «За вклад в развитие нанонауки и нанотехнологий» (2010)*
- *Диплом лауреата Премии Правительства Российской Федерации в области образования (2008)*
- *Почетное звание «Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации» (2008)*
- *Орден «За заслуги перед Отечеством» IV степени (2006)*
- *Диплом лауреата Премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники (2004)*
- *Диплом лауреата Премии Правительства Российской Федерации (2001)*
- *Почетное звание «Заслуженный деятель науки Российской Федерации» (1997)*

Honours and awards

- *Order of Merit for the Fatherland, III degree (2022)*
- *Insignia of the Ministry of Science and Higher Education – "Veteran" of the Ministry of Science and Higher Education (2021)*
- *Honorary title "Honorary Worker of Education of the Russian Federation" (2017)*
- *Order of Honour (2016)*
- *K.D. Ushinsky Medal (2015)*
- *Honorary title "Honorary Worker of Science and Technology of the Russian Federation" (2013)*
- *Diploma of the Laureate of the Prize of the Government of the Russian Federation in the Field of Science and Technology (2012)*
- *Medal "For Strengthening the Combat Commonwealth" of the Russian Ministry of Defense (2011)*
- *UNESCO Medal and Diploma "For Contribution to the Development of Nanoscience and Nanotechnologies" (2010)*
- *Diploma of the Winner of the Prize of the Government of the Russian Federation in the Field of Education (2008)*
- *Honorary title "Honorary Worker of Higher Professional Education of the Russian Federation" (2008)*
- *Order of Merit for the Fatherland, IV degree (2006)*
- *Diploma of the Winner of the Prize of the Government of the Russian Federation in the Field of Science and Technology (2004)*
- *Diploma of the Winner of the Prize of the Government of the Russian Federation (2001)*
- *Honorary title "Honored Scientist of the Russian Federation" (1997)*

Александр Сергеевич Сигов родился 31 мая 1945 г. в г. Донецке. В 1962 г. окончил с золотой медалью среднюю школу в г. Киеве. В 1962 г. поступил в Киевский государственный университет и в 1967 г. с отличием окончил полный курс Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова по кафедре квантовой теории. С 1968 по 1971 г. – аспирант физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. В 1971 г. был распределен в Московский институт радиотехники, электроники и автоматики (МИРЭА) на должность ассистента кафедры физики. В 1972 г. защитил кандидатскую диссертацию, а в 1985 г. – докторскую диссертацию на тему: «Влияние дефектов на физические свойства кристаллов вблизи структурных и магнитных фазовых переходов».

Прошел путь от старшего преподавателя, доцента, заведующего кафедрой, декана до ректора МИРЭА. С 1998

по 2013 г. – ректор ФГБОУ ВПО «Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет)». С июня 2013 г. по настоящее время – президент РТУ МИРЭА. Заведует кафедрой наноэлектроники РТУ МИРЭА.

С 2006 г. – член-корреспондент РАН, с 2011 г. – академик РАН.

А.С. Сигов – всемирно известный специалист в области физики конденсированного состояния, твердотельной электроники, материаловедения и элементной базы информационных систем, автор более 400 научных работ, 18 монографий и учебников, 38 изобретений. Под его руководством выполнено более 80 фундаментальных и прикладных НИР, проектов и программ. Построена самосогласованная теория аномалий физических свойств кристаллов с дефектами разных типов вблизи структурных и магнитных фазовых переходов, предсказаны и исследованы новые типы доменных границ в многослойных магнитных наноструктурах. Созданы образцы интегрированных устройств на базе пленок сегнетоэлектриков, сегнетоэлектрических нанотрубок для фотонных устройств, датчиков магнитного поля на гетероструктурах сегнетоэлектрик-ферромагнетик.

А.С. Сиговым созданы научная школа и кафедра по разработке и проектированию перспективной элементной базы информационных систем на основе новых материалов и структур с заданными физическими свойствами, под его непосредственным руководством защищены 22 кандидатских диссертации, 12 его учеников стали докторами наук.

About the Editor of the Themed Section

Alexander Sergeevich Sigov was born on May 31, 1945, in Donetsk. In 1962 he graduated from secondary school in Kiev with a gold medal. In 1962 he entered the Kiev State University and in 1967 he graduated with honors from the Department of Quantum Theory full course of the Lomonosov Moscow State University. From 1968 to 1971 he was a post-graduate student of the Faculty of Physics of the Lomonosov MSU. In 1971 he was assigned to MIREA as an assistant at the Department of Physics. In 1972 he defended his Ph.D. thesis, and in 1985 – his Doctoral thesis on the topic: "*The Influence of Defects on the Physical Properties of Crystals Near Structural and Magnetic Phase Transitions*".

He went from senior lecturer, associate professor, Head of the Department, Dean to Rector of MIREA. From 1998 to 2013 A.S. Sigov was Rector of Moscow State Institute of Radio Engineering, Electronics and Automation (Technical University). From June 2013 to the present he is the President of RTU MIREA, and Head of the Department of Nanoelectronics at RTU MIREA.

Since 2006 A.S. Sigov was the Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, since 2011 he is full Academician of the Russian Academy of Sciences.

A.S. Sigov is a world-famous specialist in the field of condensed matter physics, solid-state electronics, materials science and the element base of information systems, the author of more than 400 scientific papers, 18 monographs and textbooks, 38 inventions. More than 80 fundamental and applied research projects and programs have been carried out under his leadership. A self-consistent theory of anomalies in the physical properties of crystals with defects of various types near structural and magnetic phase transitions has been developed. New types of domain walls in multilayer magnetic nanostructures have been predicted and studied. Samples of integrated ferroelectric devices, ferroelectric nanotubes for photonic devices, and magnetic field sensors based on ferroelectric-ferromagnet heterostructures have been created.

A.S. Sigov has created a scientific school and a department for the development and design of a promising element base of information systems based on new materials and structures with specified physical properties. He is inspiring and mentoring many talented scientists, 22 Ph.D. theses were defended under his direct supervision, and 12 members of his scientific school became Doctors of Science.

Аннотация тематического блока

А.С. Сигов

Достижения современного информационного мира основаны, прежде всего, на прогрессе в области технологий микро- и наноэлектроники, технологий кремниевых интегральных схем (ИС). На первом этапе производства ИС формируются активные элементы схемы – МДП-транзисторы. Их изготовление на кремниевой пластине обеспечивается технологическими операциями транзисторного цикла – FEOL. В последнее десятилетие в мире достигнут большой прогресс в области FEOL-технологий, которые используют новые материалы, процессы и конструкции (high-*k* диэлектрики, металлические затворы, стресс-инжиниринг кремния, непланарная архитектура элементов и пр.), что позволило значительно повысить энергоэффективность, быстродействие и плотность транзисторов на чипе. Однако превращение набора изолированных транзисторов в финальные электрические микросхемы процессоров, памяти, систем на кристалле (SoC) может быть реализовано только при создании сложной системы межсоединений между ними путем формирования на «верхних этажах» чипа многоуровневой системы металлизации – микро- и наноразмерных проводников, погруженных в многослойные диэлектрики. За это отвечают технологии уровня BEOL, где материалы и технологические процессы более консервативны. Начиная с проектных норм 180 нм и до недавнего времени базовой системой в металлизации были медные (ранее алюминиевые) микропроводники, окруженные тонким диффузионным барьером, интегрированные в диэлектрические слои SiO_2.

Современный полупроводниковый чип содержит более миллиарда транзисторов, которые объединяются в схему десятками километров проводников, расположенных на 10–17 уровнях. Масштабирование ИС к критическим размерам 28–10–7 нм ведет к росту *RC* задержек передачи сигнала в системе межсоединений (*R* – сопротивление проводников, *C* – электрическая емкость, определяемая плотностью линий проводников, разделенных диэлектриком), тепловыделения (пропорционально *R*), возникновению перекрестных импульсных помех и пр. Несмотря на то, что уменьшение размеров транзисторов увеличивает их быстродействие, задержки в системе металлизации и тепловые потери являются главными препятствием на пути повышения производительности ИС высокой степени интеграции.

Этот вызов потребовал от индустрии в конце прошлого столетия совершить достаточно сложный технологический переход от комбинации материалов: Al в качестве проводника и SiO_2 в качестве изолирующего диэлектрика – к Cu-проводникам с лучшей электропроводностью и постоянному поиску материалов с более низкой диэлектрической проницаемостью (так называемые low-*k*-диэлектрики, величина диэлектрической проницаемости *k* которых меньше, чем у SiO_2, то есть $k<3.9$). Однако дальнейший скейлинг требует решения сложных материаловедческих задач: планомерного снижения величины диэлектрической проницаемости low-*k* материалов, обеспечения малого сопротивления и стойкости к электромиграции металлических проводников, решения проблемы уменьшения толщины барьерных слоев, поиска новых эффективных методов интеграции новых материалов и технологий в существующие маршруты изготовления ИС.

Проблема снижения величины диэлектрической проницаемости изолирующего диэлектрика явилась для индустрии чрезвычайно сложной задачей. Пористые low-*k* материалы имеют низкую механическую прочность и плохую адгезию к диэлектрическим и проводящим барьерным слоям. Ионы меди легко диффундируют в пористые диэлектрики, для предотвращения чего необходимо разработать и применять специальные барьеры для диффузии. Кроме того, пористые low-*k* материалы не выдерживают обычных видов обработки, в частности, они деградируют при плазменной и химической обработке. Сложность материаловедческой задачи состоит в том, что изолирующий диэлектрик для систем металлизации должен обладать целым рядом противоречивых свойств:

— низким значением диэлектрической проницаемости ($k\leq2.5$);
— высокой электрической прочностью;
— хорошими механическими свойствами для совместимости с последующими технологическими циклами (модуль Юнга должен составлять более 6 ГПа);

— малым размером пор (менее 1.5 нм);
— гидрофобностью для предотвращения деградации вследствие сорбции воды.

Эти проблемы вынуждают разработчиков искать новые материалы и технологические процессы, обеспечивающие большую степень контроля их свойств. Среди перспективных материалов рассматриваются: периодические мезопористые силикаты, формируемые методами молекулярной самосборки, цеолиты, металло- и ковалентные органические пористые структуры.

Уменьшение критических размеров/сечения металлических проводников приводит к нелинейному увеличению их сопротивления. На первых уровнях металлизации, имеющих максимальную плотность самых тонких нанопроводников, на их проводимость начинает влиять также параметр свободного пробега электронов в металле. При этом важным вопросом становится снижение толщины барьерных слоев, обеспечивающих защиту от диффузии металла в диэлектрик, так как традиционный материал барьерного слоя (металлический или диэлектрический) имеет худшую проводимость, чем медное ядро, плохо масштабируется и напрямую влияет на емкость системы. Таким образом, необходимы материалы проводников, нанопровода из которых имеют меньшее электросопротивление, чем медь, и не требуют (в идеальном случае) диффузионных барьеров.

Уменьшение размеров приводит к увеличению сопротивления металлических проводников. При этом важным вопросом становится необходимая толщина барьерных слоев, обеспечивающих защиту от взаимодиффузии, так как барьерный слой (металлический или диэлектрический) напрямую влияет на емкость системы. Неожиданно, но в качестве новых перспективных материалов проводников рассматриваются Co, Ru, W и прочие материалы, которые, хотя и имеют более высокое удельное сопротивление, чем Cu, но при уменьшении размеров демонстрируют более низкое сопротивление из-за структуры поликристаллических зерен. Co обладает также существенно более высоким сопротивлением к электромиграции по сравнению с Cu, а Ru может травиться плазмой, что открывает перспективы его использования для альтернативных схем интеграции. В более отдаленном будущем возможно использование углеродных проводников (нанотрубки, графен), а также проводников с collective excitation (топологические изоляторы).

Предлагаемый вниманию читателя выпуск журнала «Вестник РФФИ» посвящен результатам реализации проектов ученых – победителей конкурса Российского фонда фундаментальных исследований на лучшие научные проекты междисциплинарных фундаментальных исследований по теме «Фундаментальные проблемы многоуровневых систем металлизации ультрабольших интегральных схем». Этот конкурс явился первым российским опытом, направленным на создание перспективных систем многоуровневой металлизации – критически важного процесса производства изделий микроэлектроники. Были проведены исследования по следующим направлениям:

— фундаментальные проблемы повышения степени интеграции и быстродействия УБИС;
— новые методы формирования low-*k*-диэлектриков для использования в технологиях многоуровневой металлизации интегральных схем;
— методы контроля пористой структуры, электрических и механических свойств пористых low-*k*-диэлектриков;
— новые металлы проводников с низким удельным сопротивлением, высокой стойкостью к электромиграции и высокоэффективные барьерные слои для новых поколений систем металлизации интегральных схем;
— новые технологические схемы изготовления многоуровневых систем металлизации с минимальными временами задержки для суб-7-нм технологий микроэлектроники;
— новые методы плазмохимического травления в технологии формирования многоуровневых систем металлизации интегральных схем. Процессы селективной поверхностной модификации пористых low-*k* пленок для процессов атомно-слоевого осаждения;
— оптика на кристалле для межсоединений верхнего уровня УБИС.

Все авторы статей, включенных в тематический блок журнала, – участники инициативных проектов, поддержанных РФФИ.

В соответствии с перечисленной проблематикой, ряд статей сборника посвящен работам по созданию и исследованию свойств диэлектрических материалов с низкой диэлектрической проницаемостью. Представлены наиболее интересные материалы – пери-

одические мезопористые органосиликаты с углеродными мостиковыми группами между атомами кремния, формируемые методами молекулярной самосборки. В статье А.А. Резванова, А.С. Вишневского, Д.С. Серегина, А.А. Ломова, К.А. Воротилова и М.Р. Бакланова «Гибридные органосиликатные low-*k*-диэлектрики с бензольными мостиковыми группами с повышенной механической прочностью и малым размером пор для современной BEOL металлизации» описаны синтез и исследование таких органосиликатных low-*k*-диэлектриков, в которых часть кремний-кислородных связей замещена бензольными мостиковыми группами, что позволило существенно увеличить величину модуля Юнга пленок. В данной работе впервые обнаружен интересный эффект формирования кристаллоподобной структуры в пористых пленках, связанный с самопроизвольным взаимодействием бензольных групп. Этот механизм позволяет дополнительно укрепить стенки каркаса пористой пленки. Однако одним из существенных ограничений подобных диэлектрических материалов является наличие непрореагировавших остаточных силанолов, которые являются причиной сорбции атмосферной воды, приводящей к деградации электрических параметров пленок. Работа А.С. Вишневского, Д.А. Воротынцева, Д.С. Серегина, К.А. Воротилова, А.С. Сигова и М.Р. Бакланова «Исследование тонких пористых пленок на основе прекурсора, содержащего фениленовые мостиковые группы» была направлена на гидрофобизацию микропористой органосиликатной пленки с бензольными мостиковыми группами путем модификации ее поверхности парами гексаметилдисилазана. Гидрофобизация позволила уменьшить количество остаточных силанолов, несмотря на малый размер пор. Авторы отмечают позитивный эффект упрочнения стенок микропор при термообработке гидрофобизированных пленок.

Второй важнейший компонент BEOL-технологии – новые металлические нанопроводники и технологии их формирования. В работе А.Е. Рогожина, О.О. Пермяковой, Е.А. Смирновой, А.А. Ломова, С.Г. Симакина и К.В. Руденко «Альтернативная технологическая схема и процессы формирования структур многоуровневой металлизации УБИС на основе рутения» рассмотрены процессы формирования одного из наиболее перспективных материалов – рутения. Авторы использовали метод атомно-слоевого осаждения, стимулированного плазмой (PEALD), и обнаружили различные механизмы роста пленки Ru, включая переход от осаждения оксида рутения к металлическому рутению в определенном технологическом окне параметров процесса. Одновременно авторами изучены вопросы анизотропного плазмохимического травления рутения и продемонстрированы основные этапы субтрактивной технологии формирования системы межсоединений на основе нанопроводов рутения с сечением 30×30 нм. И.И. Амиров, А.Н. Куприянов, В.В. Наумов, М.О. Изюмов, Д.Г. Волошин, А.Н. Кропоткин, Д.В. Лопаев и Т.В. Рахимова в статье «Основные аспекты формирования металлизации в субдесятинанометровой технологии изготовления интегральных схем» представили результаты процессов травления пленок Mo, W, Ru в галогенсодержащей плазме с использованием разработанного лазерно-интерферометрического *in-situ* метода контроля. Важным результатом работы стала демонстрация возможности прецизионного атомно-слоевого травления W и Mo в хлор- и фторсодержащей плазме.

Задача снижения уровня деградации диэлектриков с ультранизкой диэлектрической проницаемостью в плазмохимических процессах структурирования остается актуальной в технологии Damascene. Статья Д.В. Лопаева, Т.В. Рахимовой, Ю.А. Манкелевича и Е.Н. Ворониной «Температурные эффекты и механизмы воздействия атомов O, N и F на SiOCH нанопористые диэлектрики» посвящена анализу фундаментальных механизмов воздействия активных радикалов на нанопористые органосиликатные low-*k*-диэлектрики с низкой диэлектрической проницаемостью. Авторы детально анализируют механизмы взаимодействия атомов фтора, азота и кислорода с low-*k*-диэлектриками с разным размером пор и степенью пористости, используя экспериментальные данные и методы квантово-механического моделирования. С той же целью в работе А.В. Мяконьких, Р.А. Гайдукасова и В.О. Кузьменко «Исследование методов анизотропного плазмохимического травления low-*k* слоев с защитой пористой структуры материала» изучены процессы малоповреждающего криогенного плазменного травления диэлектриков с ультранизкой диэлектрической проницаемостью. Для защиты пор диэлектрика вне зоны травления от активных компонентов плазмы в работе использован метод предварительного их заполнения конденсирующимся

газом, что позволило сформировать в органосиликатном пористом диэлектрике необходимые анизотропные структуры канавок без повреждения пористой структуры в целом. В статье «Анализ возможности независимого регулирования различных параметров плазмы ВЧ несамостоятельного разряда с дополнительной ионизацией электронным пучком» М.А. Богданова, Д.В. Лопаев, О.В. Прошина, Т.В. Рахимова и А.Т. Рахимов демонстрируют результаты исследования нового типа плазмы несамостоятельного ВЧ-разряда низкого давления с дополнительной ионизацией пучками высокоэнергетичных электронов. Предложенный подход открывает перспективы прецизионной обработки поверхности плазмой с очень низкой энергией ионов (порядка нескольких эВ), используемой в технологиях атомного слоевого травления и осаждения в плазменных реакторах нового поколения. А.Ф. Паль, А.Н. Рябинкин, А.О. Серов, Д.В. Лопаев, Ю.А. Манкелевич, А.Т. Рахимов и Т.В. Рахимова в своем сообщении «Исследование ВУФ излучения плазмы и структуры магнетронного разряда постоянного тока» представили результаты исследований плазмы магнетронного разряда постоянного тока, включая измерения интенсивности вакуумного УФ излучения плазмы, являющегося одной из основных причин деградации органосиликатных пористых low-*k* материалов.

В работе Г.А. Командина, А.С. Вишневского, Д.С. Серегина, К.А. Воротилова, К.В. Руденко, А.В. Мяконьких и И.Е Спектора «Определение электродинамических параметров тонких пленок в составе гетероструктур методами терагерцевой и инфракрасной спектроскопии» исследованы механизмы потерь, дающие вклад в диэлектрическую проницаемость low-*k*-диэлектриков. Впервые были проведены исследования функции диэлектрического отклика тонких пленок в ТГц-диапазоне частот. Авторы установили, что доминирующими механизмами, формирующими квазирелаксационную полосу в ТГц-области, являются структурный беспорядок – бозонный пик в стекле – и уровень влагонасыщенности в пористой среде. Последнее указывает на необходимость специальных приемов для работы с такими материалами на всем маршруте создания системы многоуровневой металлизации ИС.

А.В. Садовников и А.А. Мартышкин в своей статье «Функциональные межсоединения на основе квазидвумерных и трехмерных магнонных структур в латеральных и вертикальных топологиях» рассматривают альтернативные методы передачи и обработки сигналов между активными элементами интегральных схем, основанные на принципах магноники. Авторы демонстрируют механизм управления передачей спин-волнового сигнала в трехмерных магнонных структурах, образованных ортогональным сочленением магнитных полосок железо-иттриевого граната.

В работе «Исследование свойств магнитооптических пленок и пленочных наноструктур для интегрально-оптических невзаимных устройств межсоединений верхнего уровня УБИС» Е.А. Вилков, С.С. Сафонов, А.Г. Темирязев, А.С. Федоров, А.А. Федорова и М.В. Логунов исследовали синтез и моделирование магнитооптических пленок и пленочных наноструктур для интегрально-оптических невзаимных устройств межсоединений верхнего уровня ультрабольших интегральных схем. На основе результатов этих исследований показана возможность разработки быстродействующих устройств оптики-на-кристалле, включая устройства терагерцевого диапазона частот.

Важность проведенных фундаментальных и прикладных работ в рамках выполненных проектов сформированными в рамках конкурса РФФИ российскими научными коллективами особенно ярко демонстрирует современная ситуация в отечественной микроэлектронике. Все разработанные материалы и технологии для систем многоуровневой металлизации ИС недоступны к импорту из-за рубежа в настоящее время. Поэтому проведенные исследования представляют собой первый уверенный шаг на пути создания передовых отечественных технологий BEOL в микро- и наноэлектронике.

Гибридные органосиликатные low-*k*-диэлектрики с бензольными мостиковыми группами с повышенной механической прочностью и малым размером пор для современной BEOL металлизации*

А.А. Резванов, А.С. Вишневский, Д.С. Серегин, А.А. Ломов, К.А. Воротилов, М.Р. Бакланов

В данной работе исследованы критические свойства периодического мезопористого органосиликатного диэлектрика с различным соотношением бензольных мостиковых и метильных групп с использованием современных методов, таких, как эллипсометрическая порозиметрия, спектроскопия поверхностных акустических волн, рентгеновская рефлектометрия и другие. Показано, что размер пор и шероховатость поверхности пленок уменьшаются с увеличением концентрации бензольных групп, хотя при концентрации >25 мол.% размер пор резко уменьшается и мало меняется при дальнейшем увеличении. С ростом концентрации бензольных групп также увеличивается диэлектрическая проницаемость и улучшаются механические свойства. Увеличение модуля Юнга носит перколяционный характер и резко возрастает при концентрации, близкой к 50 мол.%. Было обнаружено, что введение 30 мас.% пористости в пленки с бензольными группами, в которых отсутствуют метильные группы, ведет к увеличению модуля Юнга. Такое поведение связано с формированием кристаллоподобной структуры на каркасе пленки. Увеличение диэлектрической проницаемости связано с большей поляризуемостью бензольных групп по сравнению с метильными группами, а также с их большей гидрофильностью и наличием адсорбированной воды.

Ключевые слова: low-*k*-диэлектрики, порозиметрия, ИК-фурье, поверхностные акустические волны, механические свойства.

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

Введение

Пористые материалы на основе кремния имеют множество различных и постоянно расширяющихся областей применения [1]. Они используются в гетерогенном катализе, в хроматографии, в качестве адсорбентов в экологических приложениях (например, токсичные металлы, газы, пестициды и т. д.), матрицы для ферментов и белков (биокатализаторы), в качестве каркаса для синтеза костной ткани или системы контролируемой доставки лекарств или даже в качестве тонкослойных диэлектриков в микроэлектронных устройствах [2–4].

Одним из наиболее экономически значимых приложений являются современные интегральные схемы (ИС), где пористые диэлектрики с низкой диэлектрической проницаемостью (low-*k*) на основе оксида кремния используются вместе с металлами с низким удельным сопротивлением для формирования межсоединений для уменьшения *RC*-задержек, динамической мощности, перекрестных помех [4, 5].

Современные ИС включают в себя несколько миллиардов транзисторов и других электронных компонентов на площади около 1 см^2. Компоненты ИС должны быть электрически соединены между собой, чтобы обеспе-


РЕЗВАНОВ Аскар Анварович
Научно-исследовательский институт молекулярной электроники


ВИШНЕВСКИЙ Алексей Сергеевич
МИРЭА – Российский технологический университет


СЕРЕГИН Дмитрий Сергеевич
МИРЭА – Российский технологический университет


ЛОМОВ Андрей Александрович
Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН


ВОРОТИЛОВ Константин Анатольевич
МИРЭА – Российский технологический университет


БАКЛАНОВ Михаил Родионович
МИРЭА – Российский технологический университет

чить их надлежащее функционирование. С 1990-х годов задержка распространения сигнала в межсоединениях становится все более важным фактором, ограничивающим производительность ИС. Общее сопротивление (*R*) проводников в структуре межсоединений и емкость (*C*) между проводниками увеличивают *RC*-задержку при распространении сигнала в цепях ИС. Необходимость снижения *RC*-задержки, динамического энергопотребления и перекрестных помех была основной движущей силой внедрения новых материалов в структуру межсоединений. Медная система металлизации была реализована в качестве замены алюминиевых проводников из-за более низкого объемного сопротивления и более высокой устойчивости к электромиграции [6, 7], а традиционный SiO_2 был заменен материалами с низкой диэлектрической проницаемостью (low-*k*) на основе органосиликатного стекла (OSG). Полупроводниковая промышленность в основном использует пленки OSG low-*k*, нанесенные методом плазменно-стимулированного осаждения из газовой фазы (PECVD), из-за их лучшей совместимости с существующим оборудованием, используемым для осаждения SiO_2, и с технологией интеграции дамасцен, разработанной для межсоединений на основе меди [4, 6]. Однако недавнее развитие субтрактивной интеграции на основе паттернированных металлов, таких как Ru, Mo, W, требует разработки новых технологий осаждения low-*k* с возможностью заполнения зазоров между металлическими проводниками [8]. Хорошо известно, что PECVD плохо заполняет узкие промежутки, и исследовательский интерес сместился в сторону использования золь-гель-технологии с центрифугированием. Золь-гель-технология с центрифугированием обеспечивает превосходную способность заполнения зазоров, улучшенные механические свойства и химическую стойкость, а также широкий спектр целенаправленных модификаций.

Одной из важных проблем low-*k*-диэлектриков является ухудшение их электрофизических характеристик по сравнению с традиционным диоксидом кремния. Было показано, что это может быть связано с присутствием кислородных вакансий, которые могут образовываться в результате отрыва метильных терминальных групп в процессе УФ-отжига. Хотя исследования электрофизических характеристик и их моделирование показывают, что кривые ВАХ действительно могут быть описаны моделью с кислородными вакансиями, остается не совсем ясным, как можно исключить подобное влияние остатков порообразователя, которые ведут себя как аморфный кремний и тоже могут увеличивать токи утечки. Кислородные вакансии (oxygen-deficient centers (ODCs), ODC(I) (-Si–Si-) и ODC(II) (=Si:) centers) являются диамагнитными и поэтому не могут быть зарегистрированы методом электронного-парамагнитного резонанса (ЭПР), и их можно рекогносцировать только с помощью фотолюминисценции (ФЛ). Поэтому мы выполнили исследование фотолюминесценции в пленках, содержащих бензольные мостиковые и метильные терминальные группы.

Ожидалось, что OSG-материалы, нанесенные как методом PECVD, так и методом центрифугирования, будут иметь свойства, очень близкие к SiO_2, но частичная замена мостиковых атомов кислорода в матрице SiO_2 (≡Si–O–Si≡) на терминальные органические (≡Si–O–Si≡) ≡Si–CH_3…H_3C–Si≡) группы снижает степень сшивки матрицы диэлектрика и резко ухудшает механические свойства. Были оценены различные подходы к улучшению механических свойств, и одним из наиболее популярных в настоящее время является замена метильных концевых групп различными типами органических мостиковых групп. В качестве первых достижений в этом направлении можно назвать работы, созданные в группах Бринкера [9], Озина [10] и Влассака [11]. Было показано, что процесс самосборки (EISA) с использованием прекурсоров алкоксисилана с углеродными мостиками приводит к образованию периодического мезопористого органосиликатного стекла (PMO) с упорядоченной пористостью и углеводородными мостиками, внедренными в матрицу пленки [4]. Показано, что материалы OSG low-*k* с углеродными мостиками обладают лучшими механическими свойствами. Позже Влассак и соавторы [11] теоретически определили, что при замещении половины атомов кислорода мостиковыми углеродными группами объемный модуль постепенно увеличивается от значения 39.5 ГПа (классический SiO_2) до 59.3 ГПа. Недавно сообщалось о гиперсвязанной сетевой архитектуре с использованием прекурсоров 1,3,5-силилбензола, где каждый атом кремния может быть соединен с пятью другими ближайшими атомами кремния [12]. Другая интересная идея может быть связана с возможностью получения упорядоченного мезопористого кремнийорганического материала с кристаллоподобной

структурой стенок [13, 14]. В этих исследованиях гибридный материал бензол–оксид кремния был приготовлен с использованием органосиланового мономера с бензольным мостиком $(C_2H_5O)_3SiC_6H_4Si(OC_2H_5)_3$ (1,4-бис(триэтоксисилил)бензол, BTESB). При использовании данных, полученных с помощью ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), рентгеновской дифракции, электронной дифракции и наблюдения с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), был сделан вывод о формировании кристаллоподобной структуры стенок пор.

Следовательно, материалы с бензольными мостиковыми группами открывают возможности для дальнейшего улучшения свойств пленок low-*k*. Они позволяют значительно улучшить механические свойства за счет возможности осаждения материалов со сверхсвязанной структурой [12] и кристаллоподобной структурой стенки пор [13, 14]. Другие преимущества связаны с очень малым размером пор и хорошей термической стабильностью [1], что соответствует строгим требованиям технологии межсоединений ИС. Однако материалы с бензольными мостиковыми группами имеют некоторые проблемы, которые могут помешать их практическому применению. Они менее устойчивы к ультрафиолетовому излучению, и самый негативный эффект заключается в том, что бензольные мостиковые группы не обеспечивают полной гидрофобизации low-*k*-диэлектрика. С учетом этого целью настоящей работы было достижение понимания роли бензольных мостиковых и концевых метильных групп в критических свойствах гибридных пленок OSG, в особенности их роль в улучшении механических свойств.

Материалы и методы диагностики

РМО low-k-диэлектрики (прекурсоры и осаждение)

Прекурсоры для нанесения low-*k*-диэлектриков получали золь-гель-методом путем смешивания метилтриметоксисилана (MTMS, >98%, Fluka) и 1,4-бис(триэтоксисилил)бензола (BTESB, 95%, abcr) в различном мольном соотношении в тетрагидрофуране (THF, безводный, 99.9%, Sigma-Aldrich) в присутствии деионизированной воды. BTESB / (MTMS + BTESB), равные 0, 25, 45, 60 и 100 мол.%. Количество –OH на метокси (–OMe) – и этокси (–OEt) – группы в растворе составляло 0.4. Исключение составляли 100 мол.% растворы MTMS, где для обеспечения однородности формируемых пленок использовали OH/(OEt + OMe) = 0.8. HCl (37%, Sigma-Aldrich) использовали в качестве катализатора. Мольное соотношение (MTMS + BTESB)/HCl составляло 1:0.002. Конечное эквивалентное содержание Si в растворах составило ~ 6.5 мас.%.

Таблица 1. *Аббревиатура образцов и состав пленок-прекурсоров, использованных в данном исследовании*

Sample ID	MTMS/BTESB отношение	Концентрация порообразователя, вес. %
100MS	100/0	0
100MS-P	100/0	30
25SB-P	75/25	30
45SB-P	55/45	30
60SB-P	40/60	30
100SB-P	0/100	30
100SB	0/100	0

BTESB представляет собой прекурсор с бензольными мостиковыми группами, который может улучшить механические свойства пленок. MTMS делает low-*k*-диэлектрик достаточно гидрофобным, но ухудшает механические свойства из-за введения концевых метильных групп $Si–CH_3$, снижающих степень сшивки матрицы. Серии образцов low-*k* с различными концентрациями MTMS и BTESB были приготовлены методом самосборки (EISA) [4]. Смешанный прекурсор нагревали при 60 °C в течение 3 часов при постоянном перемешивании. После охлаждения добавляли 30 мас.% поверхностно-активного вещества Brij®30 ($C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$ с молярной массой 362 г/моль, Sigma-Aldrich) в качестве порообразователя для получения пористой структуры. Все образцы были нанесены на пластины Si (100) с использованием технологии центрифугирования и прошли двухступенчатую процедуру отжига: 1) мягкий отжиг при 200 °C в течение 30 мин на горячей плите для удаления растворителя; 2) высокотемпературный отжиг при 430 °C в течение 30 мин в печи с азотной средой. Описание образцов приведено в *таблице 1*.

ИК-фурье-спектроскопия (FTIR)

Химический состав исследуемых образцов после осаждения анализировали методом FTIR на приборе Nicolet 6700 (Thermo Electron Corporation) в диапазоне

4000–400 см$^{-1}$ с разрешением 4 см$^{-1}$ (64 скана) в режиме пропускания. При необходимости образцы отжигали при 200 °C в течение 30 мин перед измерением в воздушной среде для восстановления пористости и удаления H_2O/органических остатков.

Спектральная эллипсометрия (SE) и эллипсометрическая порозиметрия (EP)

Оптические характеристики пленки измерялись спектроскопическим эллипсометром SE850 (Sentech) (λ=300–800 нм). Толщина пленки и показатель преломления рассчитывались по измеренным углам поляризации ψ и δ с использованием полиномиальной функции Коши. Пористость пленок low-*k* и распределение пор по размерам характеризовали с помощью эллипсометрической порозиметрии при атмосферном давлении, оснащенной тем же эллипсометром. В качестве адсорбента использовали пары изопропилового спирта (ИПС), разбавленного сухим азотом. Открытая пористость пленок рассчитывается как объем адсорбированной жидкости (адсорбата) по значениям показателей преломления (*RI*), измеренных при адсорбции ИПС по уравнению Лоренца – Лоренца:

$$\frac{n_{eff}^2-1}{n_{eff}^2+2}=V\frac{n_{ads}^2-1}{n_{ads}^2+2}+(1-V)\frac{n_S^2-1}{n_S^2+2}\ , \qquad (1)$$

где n_{eff} – измеряемый *RI* пористой пленки при частичном или полном заполнении пор адсорбатом, n_{ads} – *RI* жидкого адсорбата, n_s – *RI* матрицы и *V* – объем конденсированного адсорбата.

Спектроскопия поверхностных акустических волн (SAW)

Спектроскопия поверхностных акустических волн (SAW) [15] или спектроскопия лазерно-индуцированных акустических волн (Lawave), разработанная Fraunhofer IWS, является одним из наиболее популярных методов оценки механических свойств. Lawave измеряет частотную зависимость фазовой скорости, которая зависит от упругих свойств исследуемой пленки.

Атомно-силовая микроскопия и рентгеновская рефлектометрия

Оценку шероховатости и визуализацию топографии поверхности проводили с помощью атомно-силового микроскопа Dimension Icon (Bruker). Сигнал датчика высоты был зафиксирован в процессе сканирования. Сканирование осуществлялось растровым методом с частотой 1 Гц. Размер области сканирования 1×1 мкм^2. Для измерений в контактном режиме был выбран AFM-датчик DNP-S10, номинальная константа жесткости *k*=200 Н/м и номинальный радиус кончика зонда *R*=10 нм. Измерения плотности и толщины исследуемых образцов проводились на рентгеновском рефлектометре SmartLab (Rigaku), оснащенного рентгеновской трубкой с мощностью 9 кВт.

Измерение диэлектрической проницаемости

Кривые *C–V* были получены с использованием измерения *C(f)* зависимости в диапазоне частот 1–100 кГц с использованием измерителя Agilent 4284A LCR и ртутной зондовой станции MDC 825–150. Результаты этих измерений позволили оценить зависимость диэлектрической проницаемости от состава материала.

Люминесценция

Подготовленные образцы измеряли при энергиях возбуждения от 6 до 10 эВ с использованием различных систем. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции измерялись с помощью FinEstBeAMS на накопителе 1.5 ГэВ синхротронной установки MAX IV. Спектры возбуждения люминесценции измерялись со спектральным разрешением не менее 4 мэВ с использованием оптических фильтров из плавленого кварца и MgF_2 в диапазоне энергий 4.5–7.0 эВ и 6.5–11 эВ соответственно. Образцы помещали в гелиевый криостат замкнутого цикла ARS, оснащенный регулятором температуры LakeShore 325, температура измерения равнялась 7 K. Спектры люминесценции регистрировали с помощью оптоволоконного спектрометра Andor Shamrock SR-303i (Andor Technology Ltd., Белфаст, Великобритания), оснащенного счетной головкой Hamamatsu H8259-01.

Результаты и обсуждение

Химический состав

Приготовление OSG-материалов золь-гель-методом включает гидролиз и поликонденсацию алкокси- и/или галогенсиланов в присутствии воды и подходящего катализатора (*рис. 1*). Соляная кислота (HCl) использовалась в качестве катализатора в этом исследовании для ускорения реакции гидро-

лиза. Силанольные функциональные группы реагируют сами с собой или с алкоксигруппой на стадии конденсации с выделением воды или спирта. Наконец, после полной конденсации образуется сильно сшитая матрица. Золь-гель представляет собой сложный процесс, зависящий от многих переменных, таких, как природа катализатора, количество воды по отношению к алкоксидным группам и температура реакции. Основными факторами, влияющими на процессы гидролиза и конденсации алкоксида кремния в растворе, являются молярное соотношение катализатора и алкоксида (*K1*), молярное соотношение воды и алкоксида (*K2*), природа растворителя, температура и продолжительность синтеза, а также концентрация алкоксидов кремния [16, 17]. *K1* оказывает наиболее сильное влияние на скорость гидролиза. Значения *K1*, превышающие их оптимальный уровень (в случае кислотного гидролиза), ускоряют конденсацию и, как правило, приводят к гелеобразованию. Из-за этого при отклонении *K1* от своего оптимального значения могут быть получены неустойчивые растворы, которые будут иметь тенденцию к выпадению осадка. Содержание воды (*K2*) также является важным параметром для управления процессом EISA и обеспечения однородности формируемых пленок.

Метильные группы в основном расположены на поверхности стенок поры. В случае изготовления пленок OSG с прекурсорами с углеродными мостиками, такими как 1,4-бис (триэтоксисилил) бензол (BTESB), механизм реакции принципиально остается тем же, но углеродный мостик сохраняется в структуре матрицы. Использование технологии EISA позволяет формировать упорядоченную пористую структуру (Periodic Mesoporous Organosilica, PMO) и углеродный мостик, расположенный в стенке поры.

Наиболее важные компоненты для поддержания низкой диэлектрической проницаемости связаны с концевыми метильными группами, сопряженными с атомами Si. На *рис. 2* показана

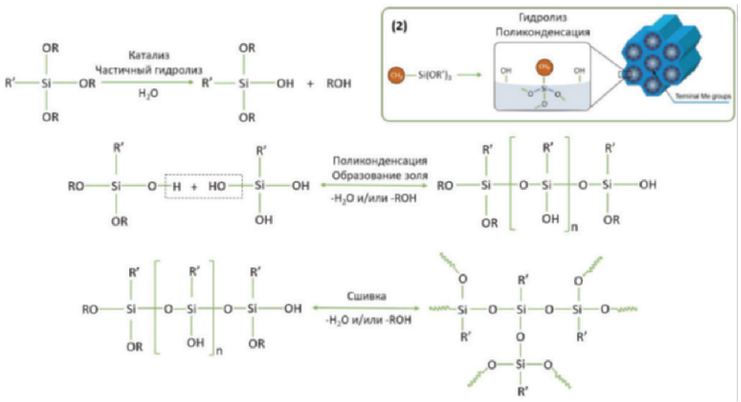


Рис. 1. *Схема реакции образования пленок OSG из прекурсоров алкоксисилана; на вставке 2 показаны образование и структура OSG-пленки с концевыми метильными группами из MTMS-подобных прекурсоров. R' и R представляют собой алкильные группы (в случае MTMS обе представляют собой CH_3). Метильные концевые группы в осаждаемых пленках располагаются на поверхности стенок пор.*

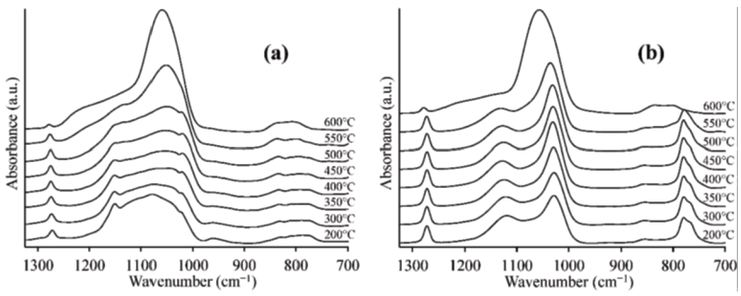


Рис. 2. *Температурная эволюция пиков Si-O-Si и Si-CH_3 в материалах PMO, осажденных из смеси MTMS/BTESB (a), и материалах OSG, осажденных без BTESB (пленки low-k с концевыми метильными группами) (b).*

температурная эволюция FTIR-спектров с основным вниманием к группам Si–O–Si и Si–CH_3. Видно, что как в пленках MTMS/BTESB (SB), содержащих бензольные мостиковые группы, так и в пленках MTMS интенсивность групп Si–CH_3 стабильна до 550 °C. Лишь при 600 °C интенсивность этого пика значительно снижается. Если сравнить его с интенсивностью связей C=C (*рис. 2*, 1 500 $см^{-1}$ и 1 600 $см^{-1}$), связанных с наличием бензольных мостиков, то видно, что эти пики снижают свою интенсивность уже при 550 °C. Следовательно, бензольные мостиковые группы имеют более низкую термическую стабильность, чем группы CH_3, связанные с Si. В целом этот факт неудивителен, поскольку в нескольких публикациях уже сообщалось о более низкой термической и УФ-стойкости углеродных мостиков, хотя бензольные мостики являются наиболее устойчивыми, за ними следуют метиленовые мостики [1, 13, 18, 19]. Разницу в термостойкости групп Si–CH_3 и Si–Ph–Si можно понять по прочности связей. Энергия разрыва групп Si–CH_3 в пленках OSG low-*k* анализировалась с помощью квантово-химических расчетов на типичных для модельных OSG веществах. При анализе нескольких молекулярных фрагментов (октаметил- и тетраметилци-

клотетрасилоксан, а также на гексаметил- и тетраметилдисилоксане) показано, что энергия диссоциации связи $Si–CH_3$ составляет около 85–92 ккал/моль. Эти значения близки к энергии диссоциации связи Si–C, приведенной в [4, с. 35–78]. При анализе четырех возможных реакций разрыва связи методом DFT было установлено, что энергия диссоциации Si–Ph может варьироваться в диапазоне 70–82 ккал/моль. Эти данные ясно показывают, что для диссоциации связи Si–Ph в Si–Ph–Si требуется меньше энергии по сравнению со связью $Si–CH_3$. Положение и форма пиков Si–O–Si также дает представление об изменениях, происходящих при разрушении связей $Si–CH_3$. В случае пленки с концевыми метильными группами (*рис. 3b*) положение пика Si–O–Si изменяется в сторону больших волновых чисел (синее смещение), что свидетельствует о том, что матрица пленки становится более похожей на оксид кремния. Спектры РМО с бензольными мостиковыми группами начинают изменяться раньше, чем начинает снижаться концентрация $Si–CH_3$ (550 °C). Свободное плечо спектров при волновых числах >1100 $см^{-1}$ связано с наличием бензольных мостиковых групп, затем также становится подобным SiO_2 при 600 °C.

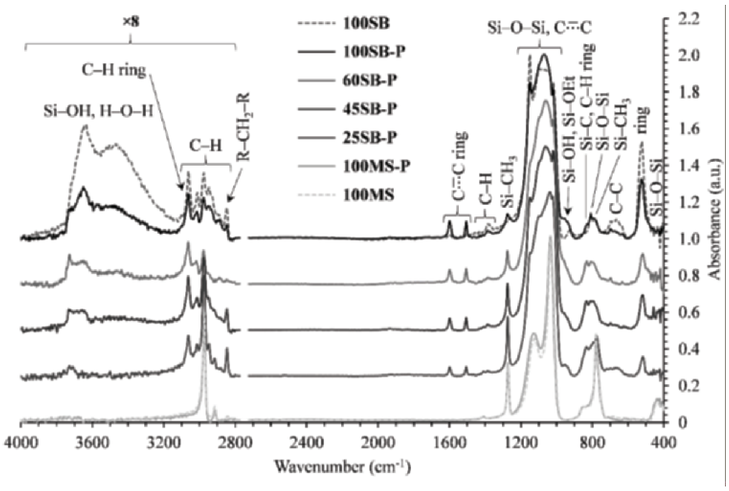


Рис. 3. *FTIR-спектры пористых и непористых образцов MTMS/BTESB, отожженных при температуре 430 °C. Интенсивность пиков поглощения в области 4 000–2 800 $см^{-1}$ увеличена в 8 раз для лучшей видимости.*

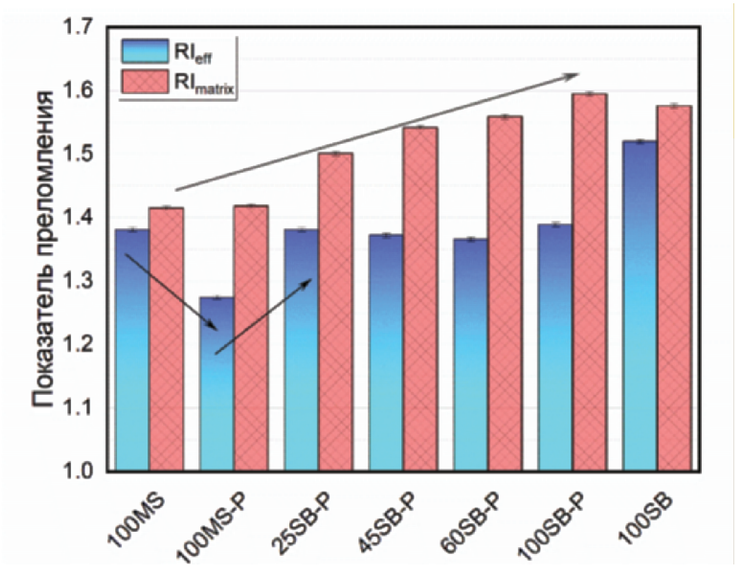


Рис. 4. *Показатель преломления RI_{eff}, измеренный методом SE, и показатель преломления матрицы RI_{matrix} (оцененный методом EP) для пленок, нанесенных из смеси MTMS/BTESB с содержанием порообразователя 30 мас.% после дополнительного (перед измерением) отжига при 430 °C. Данные также сведены в Таблицу 2.*

На *рис. 3* показаны FTIR-спектры образцов, осажденных из смесей MTMS/BTESB различной концентрации. Следует еще раз подчеркнуть, что именно эти образцы были приготовлены для оценки механических свойств в зависимости от концентрации включенных концевых метильных групп в РМО с бензольными мостиковыми группами. Максимальная интенсивность пика $≡Si–CH_3$ наблюдается в чистой пленке на основе MTMS. Наличие небольшого сигнала $≡Si–CH_3$ в неметилированном образце (100SB) можно объяснить частичной деструкцией ароматического кольца остаточным кислородом, что может привести к образованию концевых групп $≡Si–CH_3$. Два пика при 1 600–1 500 $см^{-1}$ относятся к валентному C=C колебанию бензольного кольца (мостик). Важно, что пленки с бензольными мостиковыми группами не гидрофобные (пик адсорбированной воды при 3 800–3 200 $см^{-1}$). Интересно, что введение пористости делает пленки более гидрофобными (100SB-P по сравнению с 100SB) несмотря на большую площадь поверхности.

Данные эллипсометрии

На *рис. 4* показано изменение показателя преломления (при 632.8 нм) в образцах с различной концентрацией бензольных мостиковых групп. Плотный 100MS, содержащий только концевые метильные группы, имеет *RI*=1.381, что близко к ≈30-процентному пористому образцу с бензольными мостиковыми группами, в то время как плотный образец с бензольными мостиковыми группами без групп $≡Si–CH_3$ имеет *RI*=1.52 (100SB). Вве-

дение пористости (30 мас.%) снижает *RI* пленки 100MS до 1.274. Добавление 25 мол.% прекурсора BTESB с бензольными мостиковыми группами в смешанный прекурсор с 30 мас.% порообразователя увеличивает показатель преломления до 1.381, который затем несколько снижается при снижении концентрации BTESB, достигая 1.366 при концентрации BTESB 60 мол.%. Образец 100SB-P имеет более высокий показатель преломления, равный 1.389.

В *таблице 2* также приведены значения измеренной диэлектрической проницаемости (100 кГц) для образцов MTMS/BTESB различной концентрации. Добавление порообразователя к 100MS приводит к резкому падению диэлектрической проницаемости с 2.77 до 2.23, и этот эффект количественно описывается уравнением Клаузиуса – Моссотти, так как эти пленки гидрофобные (отсутствует адсорбированная влага) и изменение диэлектрической проницаемости связанно только с их пористостью. Включение BTESB в прекурсор с низким значением диэлектрической проницаемости увеличивает это значение. Величина диэлектрической проницаемости практически одинакова в материалах, осажденных с 25, 45 и 60 мол.% BTESB, и в 1.5 раза увеличивается в 100SB-P, нанесенном с порообразователем, но без MTMS. Гораздо более значительное увеличение диэлектрической проницаемости наблюдается в непористом материале с бензольными мостиковыми группами 100SB. Разница в диэлектрической проницаемости между 100SB-P и 100SB не может быть точно описана уравнением Клаузиуса – Моссотти и определяется не только высокой поляризуемостью бензольного кольца по сравнению с группами CH_3, но и более высокой гидрофильностью бензольных мостиковых групп, содержащихся в low-*k*-диэлектрике.

Морфология поверхности low-k-диэлектрика

На *рис. 5* представлены данные AFM по измерению шероховатости поверхности образцов. Наибольшая шероховатость поверхности наблюдалась у образцов, осажденных с использованием чистого MTMS без порообразователя (100MS). Шероховатость снижается при добавлении в прекурсор порообразователя. Это же наблюдается на кривых рентгеновской рефлектометрии (не показано здесь). Дальнейшее уменьшение шероховатости поверхности связано с внедрением бензольных мостиковых групп в пористые пленки. Можно отметить четкую корреляцию с концентрацией бензольных мостиковых групп. Корреляции с показателем преломления не наблюдается.

Данные порозиметрии

Пленки 100MS и 100SB, нанесенные без использования порообразователя, имеют собственную открытую пористость (доступную для адсорбции молекул ИПС), равную 7.5% и 10.2% от объема пленки *(рис. 6)*. Введение порообразователя (30 мас.%) в раствор для синтеза диэлектрика увеличивает пористость. Наибольшую пористость (33%) демонстрирует пленка 100MS-P. Добавление BTESB в раствор снижает пористость по сравнению с пленкой 100MS-P. Пленки с 45, 60 мол.% и чистый SB (100SB-P) имеют практически одинаковую пористость, близкую к 30%. Наименьшую пористость (21%) имеет пленка, нанесенная с 25 мол.% BTESB.

Показатель преломления матрицы (каркаса) образца 100MS равен 1.415. Образец 100MS-P имеет почти такое

Таблица 2. *Сводка основных физических свойств исследованных образцов*

Sample ID	100MS	100MS-P	25SB-P	45SB-P	60SB-P	100SB-P	100SB
RI_{eff}	1.38	1.27	1.38	1.37	1.37	1.40	1.51
RI_{matrix}	1.415	1,42	1.50	1.54	1.56	1.60	1.58
Открытая пористость, %	7.5	33.1	21.2	28.1	30.8	29.3	10.2
Диэлектрическая проницаемость (при 100 кГц)	2.77±0.05	2.23±0.05	2.69±0.05	2.71±0.05	2.92±0.05	4.48±0.05	7.69±0.2
Толщина (EP), нм	239	226	171	200	195	205	182
Толщина (XRR), нм	215	195	161	195	178	178	176
Плотность, г/см^3	1.19	0.86	1.14	1.10	1.19	1.28	1.43
Модуль Юнга, ГПа	5.94 ±0.09	0.36 ±0.01	0.88 ±0.02	1.12 ±0.02	5.55 ±0.08	10.86 ± 0.17	9.8 ±0.10

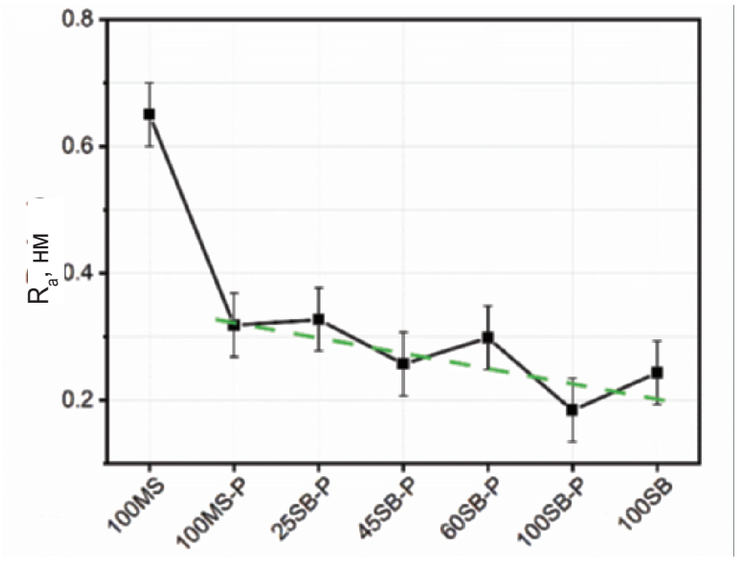


Рис. 5. *Шероховатость поверхности в зависимости от отношения MTSM/BTESB в составе диэлектрика. Наихудшую шероховатость имеет чистый образец 100MS. Добавление пористости и BTESB в состав low-k уменьшает шероховатость поверхности.*

же значение (1.418). Эти значения значительно ниже, чем указанные для пленок PECVD SiCOH, которые обычно демонстрируют показатель преломления матрицы, близкий к плотному SiO_2 (1.45-1.46) [20]. Этот факт свидетельствует о том, что в матрице чистых пленок на основе MTMS также присутствуют пустоты (свободный объем), недоступные для адсорбции молекул ИПС. Судя по изотермам адсорбции (*рис. 6a*), пленка 100MS имеет очень хаотичную структуру с широким распределением пор по размерам с расширением до 5-6 нм (*рис. 7a*). Хаотичная структура, вероятно, является причиной высокой шероховатости поверхности, наблюдаемой с помощью AFM. Введение порообразователя в прекурсор увеличивает открытую пористость на величину, несколько превышающую концентрацию порообразователя (33% пористости при концентрации порообразователя 30 мас.%). При этом резко меняется распределение пор по размерам. Изотерма адсорбции/десорбции имеет ярко выраженную петлю гистерезиса (*рис. 6b*) и может быть интерпретирована как образование пор сложной формы, включающих внутренние пустоты размером около 5 нм, которые соединяются между собой мелкими порами размером около 3 нм (*рис. 7b*).

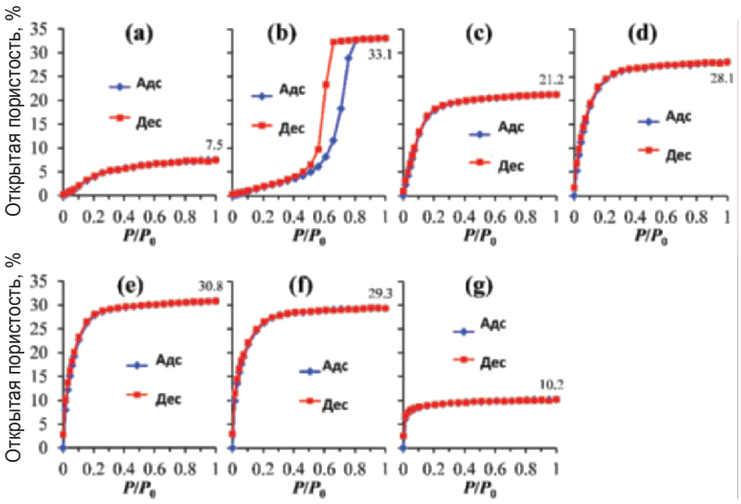


Рис. 6. *Рис. 6. Изотермы адсорбции/десорбции исследуемых пористых образцов: a – 100MS; b – 100MS-P; c – 25SB-P; d – 45SB-P; e – 60SB-P; f – 100SB-P; g – 100SB.*

Введение прекурсора, содержащего бензольные мостиковые группы (BTESB), увеличивает показатель преломления матрицы (*рис. 4*), уменьшает пористость и размер пор (*рис. 6c–e* и *рис. 7c–e*). Показатель преломления матрицы постепенно увеличивается с концентрацией BTESB и достигает 1.596 в пленке 100SB-P. Пленка 100SB, нанесенная без порообразователя, имеет RI_{matrix} = 1.577. Добавление всего 25 мол.% BTESB к раствору, содержащему MTMS, сильно изменяет вид изотермы адсорбции ИПС (*рис. 6c*): исчезает петля гистерезиса.

Следовательно, введение даже небольшого количества прекурсора, содержащего бензольные мостиковые группы, резко уменьшает размер пор. Пиковый размер пор медленно уменьшается с концентрацией BTESB от 0.63 нм в 25SB-P до 0.43 нм в 100SB-P и 0.34 нм в 100SB (*рис. 7c, f, g* соответственно). Следует упомянуть еще одну особенность: 100SB имеет очень узкое распределение пор по размерам (*рис. 7g*), в то время как все другие образцы, содержащие SB, имеют поры большего размера (до 3 нм). Поэтому введение пористости и прекурсора MTMS всегда увеличивает степень неупорядоченности структуры пленки. Данные, полученные методом EP, хорошо согласуются с измерениями PALS, представленными в [21].

Фотолюминесценция

Спектры ФЛ непористых пленок имеют четко выраженные полосы при 3.67 эВ (при возбуждении 5.6 эВ) и 3.69 эВ (при возбуждении 7.3 эВ) (*рис. 8a*). Порог УФ-повреждения в пленках OSG low-*k* близок к 6.0–6.2 эВ [22]. Результаты, представ-

ленные на *рис. 8а*, показывают, что интенсивность ФЛ уменьшается примерно в пять раз после воздействия 7.3 эВ по сравнению с образцом, облученным 5.6 эВ. Однако положение группы остается прежним. Возможное объяснение состоит в том, что фотоны с энергией 7.3 эВ удаляют (деструктируют) часть компонента, ответственного за эмиссию ФЛ с энергией 3.67 эВ. Аналогичные выводы можно сделать и о пористых пленках с бензольными мостиками 100SB-P (*рис. 8b*). Эти пленки облучались фотонами с энергией 5.6, 6.2 и 7.2 эВ, но разница в положении полос ФЛ не заметна. Однако интенсивность излучения очень сильно падает при сравнении интенсивности ФЛ после возбуждения 6.2 и 7.2 эВ по сравнению с 5.6 эВ. Деконволюция показывает наличие пика на 2.86 эВ, а также прослеживаемые эмиссии с длинами волн 2.24 и 4.2 эВ. Введение порообразователя изменяет основную эмиссию на 3.76–3.78 эВ, а наличие 4.20 эВ становится более выраженным (*рис. 8b*). Таким образом, эмиссия при 3.9–4.2 эВ связана с остатками углеводородов: удаление порообразователя всегда имеет тенденцию оставлять определенное количество остатков порообразователя [23]. Интересную информацию можно также получить из спектров PLE.

Измерения ФЛ для пленки 100MS и 100MS-P также проводились на системе, используемой для пленок 100SB. Пленки MTMS при возбуждении фотолюминесценции (ФЛ) 7.0 эВ показали только один пик с излучением при 2.83 эВ (*рис. 9*). Образцы, возбужденные УФ-светом с энергией 6.2 эВ, имеют дополнительный пик при 4.35 эВ. Последний пик гораздо более выражен в пленках, приготовленных с порообразователем, что также подтверждает наш предыдущий вывод о том, что этот пик может быть связан с наличием остатка порообразователя. 100MS-P также показывает наличие полос излучения при 4.95 и 5.16 эВ.

Плотные образцы MTMS, возбужденные фотонами с энергией 7.0 эВ, имеют гораздо меньшую интенсивность

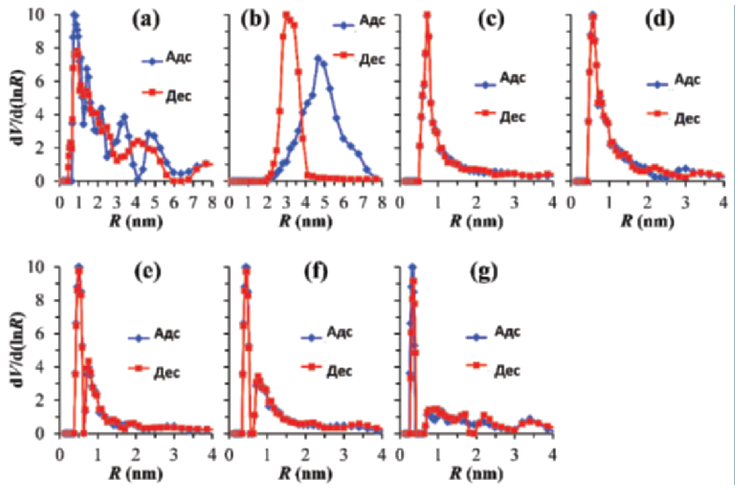


Рис. 7. *Распределение пор по размерам для всех исследованных образцов: a – 100MS; b – 100MS-P; c – 25SB-P; d – 45SB-P; e – 60SB-P; f – 100SB-P; g – 100SB.*

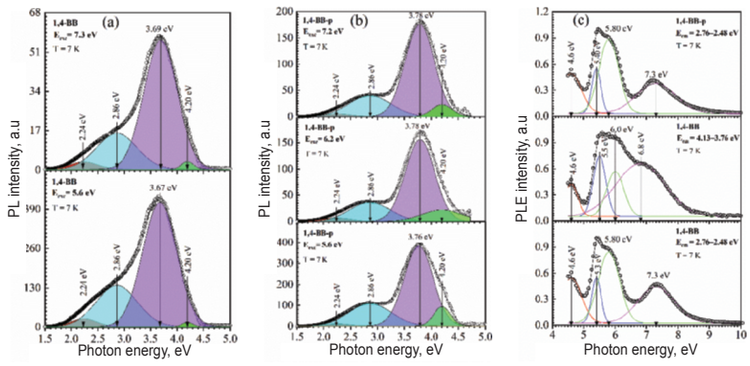


Рис. 8. *Спектры ФЛ (a) непористой пленки OSG 100SB при возбуждении фотонами 5.6 и 7.3 эВ (b) пористых пленок 100SB-P при возбуждении фотонами 5.6, 6.2 и 7.2 эВ (б) и (c) спектры возбуждения ФЛ (ФЛЭ) для пленки 100SB.*

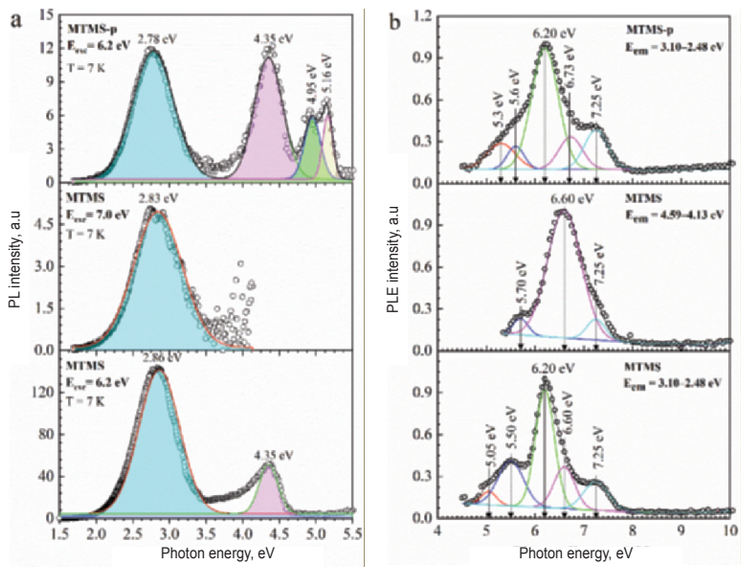


Рис. 9. *Спектры ФЛ (a) 100MS при возбуждении фотонами 6.2 и 7.0 эВ и 100MS-P при возбуждении 6.2 эВ и (b) возбуждении ФЛ спектры 100MS.*

ФЛ, чем образец, возбужденный фотонами с энергией 6.2 эВ. Следует отметить, что УФ-фотоны с энергией 6.2 эВ сильно снижают интенсивность ФЛ в пленках 100SB, но не в пленке 100MS. Наиболее вероятным объяснением является более высокая устойчивость к ультрафиолетовому излучению концевых метильных групп по сравнению с углеродными мостиками материалов PMO. Спектры возбуждения (PLE) показаны на *рис. 9b*. Фотолюминесценция при 3.10–2.48 эВ как в плотных, так и в пористых образцах имеет ярко выраженные полосы возбуждения при 6.2 эВ, а также плечи, соответствующие 5.5 и 7.25 эВ.

Механические свойства

Механические свойства (модуль Юнга) исследованных образцов оценивали методом спектроскопии поверхностных акустических волн (LAwave). Для измерений тонких пленок требуются высокочастотные волны с малой глубиной проникновения. Поверхностные акустические волны очень чувствительны к характеристикам поверхности материала, даже если толщина исследуемого материала намного меньше глубины проникновения волны. Скорость распространения SAW в образцах зависит от трех свойств: модуля Юнга, коэффициента Пуассона и плотности пленки [24]. Для правильного применения метода SAW мы использовали метод XRR для оценки плотности исследуемых пленок. Все рентгеновские кривые демонстрируют осцилляции Киссига и указывают на однородность толщины пленки, шероховатость ее нижней и верхней поверхностей.

В *таблице 2* показаны результаты измерений модуля Юнга с помощью SAW с использованием толщины и плотности, полученных с помощью XRR. Толщина, измеренная XRR и SE, показывает одинаковую тенденцию с небольшой систематической разницей. Введение порообразователя в материал 100MS снижает его плотность на 28%, что вполне согласуется с измеренной добавочной пористостью 100MS-P (V(100MS-P)–V(100MS)=26%). Однако с образцами 100SB и 100SB-P ситуация иная. При этом изменение плотности составило около 10%, а V(100SB-P)–V(100SB)=19%. Этот факт свидетельствует о том, что введение пористости в образец 100SB заметно увеличило плотность матрицы.

Из полученных результатов видно резкое падение модуля Юнга при добавлении порообразователя в 100MS (*рис. 10*). Эта тенденция обычно характерна для OSG-материалов с концевыми метильными группами [5]. Добавление BTESB в раствор прекурсора приводит к постепенному увеличению механической прочности материала. При этом при 25 мол.% и 45 мол.% модуль Юнга еще низок, но при увеличении содержания BTESB в материале до 60 мол.% модуль Юнга возрастает до 5.5 ГПа.

В случае рассматриваемых в данной работе материалов механические свойства гибридных материалов зависят от пористости и средней связанности $\langle r \rangle$ атомов, входящих в состав диэлектрика, с Si [25]. Таким образом, каждый атом кислорода в матрице SiO_2 может образовывать две связи, а среднее значение связанности можно рассчитать по уравнению (2):

$$\langle r \rangle = \frac{\sum_k n_k r_k}{\sum_k n_k}, \qquad (2)$$

где k соответствует атомам (Si или O), n_k – число атомов, способных образовывать цепочки связей, r_k – связанность атома данного типа. Например, для структуры T-типа (O_3≡Si-CH_3), которая, как ожидается, будет типичной частью наших образцов MTMS, значение $\langle r \rangle$=2.4, в то время как чистый SiO_2, где все атомы Si связаны между собой атомами кислорода, имеет $\langle r \rangle$=2.67.

$$example: \langle r \rangle_r = \frac{(1_{Si} \cdot 3_{bonds} + \frac{3}{2_O} \cdot 2_{bonds})}{(1_{Si} + \frac{3}{2_O})} = \frac{6}{2.5} = 2.4. \qquad (3)$$

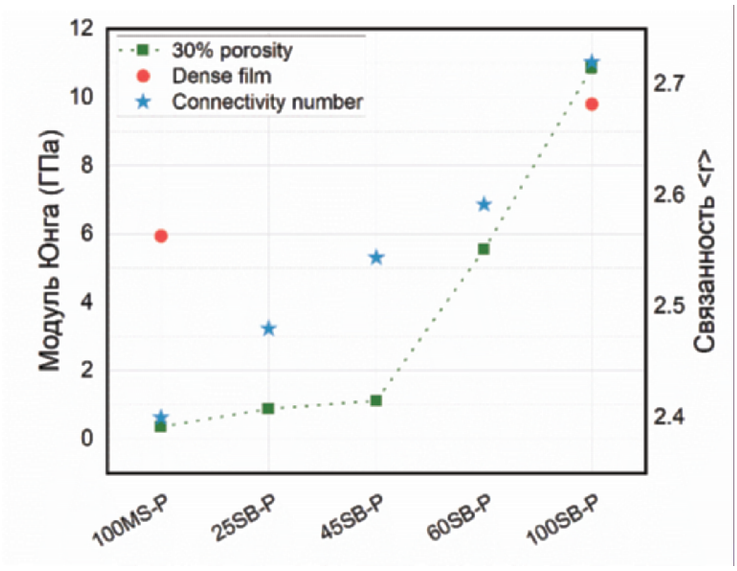


Рис. 10. Модуль Юнга в зависимости от концентрации бензольных мостиковых групп.

В образцах BTESB с бензольными мостиковыми группами 3 связи атома кремния соединены с мостиковыми атомами кислорода и одна связь связана с мостиковой молекулой бензола. Следовательно, все атомы Si связаны между собой и число взаимосвязей должно быть аналогично SiO_2, $\langle r \rangle$=2.67. Сравнивая пленки одинаковой пористости, но разного состава 100MS-P и 100SB-P *(рис. 10)*, можно увидеть, что разница в модуле Юнга объясняется разницей в числе связанности. Ожидается, что изменение связанности в пленках с постепенным увеличением концентрации BTESB будет плавным. Следовательно, наблюдаемое изменение модуля Юнга с порогом вблизи 50 мол.% концентрации SB связано не только с формально рассчитанным числом $\langle r \rangle$. Обычно жесткость материалов связана с топологической связанностью системы в целом. В наших образцах смешиваются два разных материала (MTMS и BTESB) с разными значениями связанности и модулем Юнга. Следовательно, разумное объяснение измеренных значений модулей Юнга может быть основано на модели, которая рассматривает наши пленки как композицию из двух разных материалов. В двухкомпонентной системе с очень разными характеристиками жесткости модуль Юнга должен увеличиваться от менее жесткого материала к более твердому, когда концентрация жесткого материала превышает определенную критическую концентрацию, называемую порогом перколяции.

Дополнительное необычное поведение наблюдается в случае пленок 100SB. При этом введение пористости не приводит к ухудшению механических свойств, наблюдается даже незначительное увеличение модуля Юнга (*рис. 10*). Разумное объяснение связано с самоорганизацией пленки на основе BTESB. Драл и др. [26] показали, используя ЯМР и ИК-Фурье, уменьшение напряжения связи и небольшое увеличение степени конденсации с увеличением длины мостиковых соединений из-за увеличения свободы вращения и достаточной микропористости, чтобы приспособиться к увеличению объема органических групп. Прекурсор чистой пленки SB (BTESB) довольно большой, и в отсутствие пористости пленка не может самособираться во время осаждения из-за стерических ограничений и ограниченной свободы вращения. Введение порообразователя делает матрицу пленки более эластичной (особенно при удалении порообразователя), и матрица приобретает возможность для более эффективной самосборки. Согласно Инагаки и соавторам [13], которые разработали материалы PMO с BTESB, бензольные кольца выровнены по кругу вокруг поры и закреплены с обеих сторон силикатными цепочками. Гидрофобные бензольные слои и гидрофильные силикатные слои располагаются попеременно вдоль направления поры. Это снижает концентрацию гидроксильных групп, приводит к образованию периодически упорядоченных мезопор, и наблюдается кристаллоподобная организация органических мостиковых групп внутри стенок пор. Наконец, сформированная матрица становится более плотной (она образует кристаллоподобные стенки пор, как показано Инагаки и др. [13] и полученная пористая пленка 100SB-P может иметь более высокую жесткость, чем плотная 100SB, как показано на *рис. 10*.

Заключение

Пористый диэлектрик PMO с различным соотношением метильных концевых групп и бензольных мостиковых групп наносился с использованием смеси метилтриметоксисилана (MTMS) и 1,4-бис(триэтоксисилил) бензола (BTESB) в различном мольном соотношении (0, 25, 45, 60, 100 мол.% BTESB). Пленки были нанесены на кремниевые пластины с использованием метода EISA, термически отожжены при 430 °C и исследованы с использованием различных современных инструментов.

Показано, что размер пор и шероховатость поверхности пленок уменьшаются с увеличением концентрации бензольных мостиковых групп. Однако наиболее сильные изменения размера пор и шероховатости происходят при концентрации бензольных мостиковых групп менее 25 мол.%. Начиная с концентрации бензольных мостиковых групп 25 мол.% размер пор и шероховатость поверхности мало изменяются при дальнейшем увеличении концентрации мостиковых групп.

Тщательный подбор прекурсоров пленок и условий нанесения и отжига, исключающих разрыв химических связей, и анализ химических и структурных свойств позволили сделать вывод, что источники люминесценции не связаны с наличием кислорододефицитных центров, как в случае чистого SiO_2, что также предсказано для органосиликатных low-*k*-диэлектриков [27–29]. Показано, что источниками люминесценции являются

углеродсодержащие компоненты, входящие в состав low-*k*-матрицы, а также углеродные остатки, образующиеся при удалении порообразователя и разрушении органосиликатного диэлектрика, содержащих концевые метильные группы. Наблюдается достаточно хорошая корреляция между энергией пиков фотолюминесценции и химическим составом.

Концентрация бензольных мостиковых групп также увеличивает диэлектрическую проницаемость и улучшает механические свойства. Повышение диэлектрической проницаемости связано как с большей поляризуемостью бензольных мостиковых групп по сравнению с метильными группами, так и с большей гидрофильностью пленок, содержащих бензольные мостиковые группы. Увеличение модуля Юнга с концентрацией бензольных мостиковых групп носит перколяционный характер и резко возрастает при концентрации бензольных мостиковых групп, близкой к 50 мол.%. Также было обнаружено, что введение пористости около 30% в чистый BTESB (100SB-P) без концевых метильных групп увеличивает модуль Юнга. Предполагается, что такое необычное поведение связано с формированием кристаллоподобной структуры на каркасе пленки.

Авторы благодарят Ивана Овчинникова за проведение AFM-измерений. Работа частично поддержана грантами РФФИ №18-29-27024 и №18-29-27022, Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект FSFZ-2023-0005) и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ФТИ им. К.А. Валиева РАН (проект ФФНН-2022-0019), а также часть исследования выполнена за счет гранта Российского научного фонда №23-79-30016 (https://rscf.ru/project/23-79-30016).

Литература

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. ***A.M. Kaczmarek, S. Abednatanzi, D. Esquivel, C. Krishnaraj, H.S. Jena, G. Wang, K. Leus, R. Van Deun, F.J. Romero-Salguero, P. Van Der Voort***
Micropor. Mesopor. Mat., 2020, **291**, 109687.
DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109687.
3. ***D. Arcos, M. Vallet-Regí***
Acta Biomater., 2010, **6**(8), 2874.
DOI: 10.1016/j.actbio.2010.02.012.
4. *Advanced Interconnects for ULSI Technology*, Eds M.R. Baklanov, P.S. Ho, E. Zschech, UK, Chichester, Wiley, 2012, 608 pp.
DOI: 10.1002/9781119963677.
5. ***V. Jousseaume, O. Gourhant, P. Gonon, A. Zenasni, L. Favennec***
J. Electrochem. Soc., 2012, **159**(5), G49. DOI: 10.1149/2.jes113605.
6. ***J. Li, T.E. Seidel and J.W. Mayer***
MRS Bulletin, 1994, **19**(8), 15.
DOI: 10.1557/S0883769400047692.
7. ***А.С. Валеев, Г.Я. Красников, В.А. Івоздев, П.И. Кузнецов***
Пат. РФ, 2548523, 2013.
8. ***L. Zhang, J.-F. de Marneffe, N. Heylen, G. Murdoch, Z. Tokei, J. Boemmels, S. De Gendt, M.R. Baklanov***
Appl. Phys. Lett., 2015, **107**, 092901. DOI: 10.1063/1.4930072.
9. ***K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S.H. Brongersma, Z.S. Yanovitskaya***
J. Appl. Phys., 2003, **93**, 8793. DOI: 10.1063/1.1567460.
10. ***B.D. Hatton, K. Landskron, W.J. Hunks, M.R. Bennett, D. Shukaris, D.D. Perovic, G.A. Ozin***
Mater. Today, 2006, **9**(3), 22. DOI: 10.1016/S1369-7021(06)71387-6.
11. ***H. Li, J.M. Knaup, E. Kaxiras, J.J. Vlassak***
Acta Mater., 2011, **59**, 44. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.08.015.
12. ***J.A. Burg, M.S. Oliver, T.J. Frot, M. Sherwood, V. Lee, G. Dubois, R.H. Dauskardt***
Nat. Commun., 2017, **8**(1), 1019. DOI: 10.1038/s41467-017-01305-w.
13. ***S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki***
Nature, 2002, **416**(6878), 304. DOI: 10.1038/416304a.
14. ***A. Rezvanov, A. Vishnevskiy, D. Seregin, D. Schneider, A.A. Lomov, K.A. Vorotilov, M.R. Baklanov***
Mater. Chem. Phys., 2022, **290**, 126571.
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126571.
15. ***A.A. Maznev, A. Mazurenko, L. Zhuoyun, M. Gostein***
Rev. Sci. Instrum., 2003, **74**, 667. DOI: 10.1063/1.1512680.
16. ***R.N. Nenashev, N.M. Kotova, A.S. Vishnevskii, K.A. Vorotilov***
Inorg. Mater., 2016, **52**(6), 625.
DOI: 10.1134/S0020168516060108.
17. ***A.S. Vishnevskiy, D.S. Seregin, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, K.P. Mogilnikov, M.R. Baklanov***
J. Solgel. Sci. Technol., 2019, **92**(4), 273.
DOI: 10.1007/s10971-019-05028-w.
18. ***E-B. Cho, K. Char***
Chem. Mater., 2003, **16**(2), 270. DOI: 10.1021/cm0346733.
19. ***Y. Goto, S. Inagaki***
Chem. Commun., 2002, **20**, 2410. DOI: 10.1039/B207825B.
20. ***M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov***
Microelectron. Eng., 2002, **64**(1), 335.
DOI: 10.1016/S0167-9317(02)00807-9.
21. ***A.G. Attallah, A.S. Vishnevskiy, M.O. Liedke, E. Hirschmann, M. Butterling, D.S. Seregin, A.A. Rezvanov, K.A. Vorotilov, M.R. Baklanov, A. Wagner***
В *Proc. 12.5th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry*, (Internet, 30 August – 3 September, 2021), 2021 (https://ppc12.5.umcs.pl/?page_id=502).
22. ***M.R. Baklanov, V. Jousseaume, 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**(1), 011301. DOI: 10.1063/1.5054304.
23. ***P. Marsik, P. Verdonck, D. De Roest, M.R. Baklanov***
Thin Solid Films, 2010, **518**(15), 4266. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.12.110.
24. ***D.C. Hurley, V.K. Tewary, A.J. Richards***
Meas. Sci. Technol., 2001, **12**, 1486.
DOI: 10.1088/0957-0233/12/9/315.
25. ***A.D. Ross***
PhD Thes. in Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, USA, Boston, 2005, 119 pp.
26. ***A.P. Dral, C. Lievens, J.E. ten Elshof***
Langmuir, 2017, **33**(22), 5527. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00971.
27. ***V.A. Pustovarov, A.F. Zatsepin, D.Y. Biryukov, V.S. Aliev, R.M.K. Iskhakzay, V.A. Gritsenko***
J. Non-Cryst. Solids, 2023, **602**, 122077.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.122077.
28. ***L. Skuja***
J. Non-Cryst. Solids, 1998, **239**(1-3) 16.
DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00720-0.
29. ***R. Salh***
В *Crystalline Silicon – Properties and Uses,* USA, TX, Houston, IntechOpen Publ., 2011, pp. 135–172. DOI: 10.5772/22607.

English

Hybrid Organosilicate Low-*k* Dielectrics with Benzene Bridge Groups with Increased Mechanical Properties and Small Pore Size for Modern BEOL Metallization*

Askar A. Rezvanov
MERI
6/1 Akademika Valieva Str.,
Moscow, Zelenograd, 124460, Russia
arezvanov@niime.ru

Alexey S. Vishnevskiy
MIREA – Russian Technological University
78 Vernadsky Ave.,
Moscow, 119454, Russia
vishnevskiy@mirea.ru

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

Andrey A. Lomov
Valiev Institute of Physics and Technology, RAS
36/1 Nakhimovsky Ave., Moscow,
117218, Russia
lomov@ftian.ru

Konstantin A. Vorotilov
MIREA – Russian Technological University
78 Vernadsky Ave.,
Moscow, 119454, Russia
vorotilov@mirea.ru

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

Abstract

In this work, the critical properties of a periodic mesoporous organosilicate dielectric with different ratios of benzene bridging and methyl groups are studied using various modern methods, such as ellipsometric porosimetry, surface acoustic wave spectroscopy, *X*-ray reflectometry, and others. It is shown that the pore size and surface roughness of the films decrease with an increase in the concentration of benzene groups, although at a concentration of >25 mol.%, the pore size sharply decreases and changes little with a further increase. With an increase in the concentration of benzene groups, the dielectric constant also increases and the mechanical properties improve. The increase in Young's modulus has a percolate behavior and increases sharply at a concentration close to 50 mol.%. It was found that the introduction of 30 wt.% porosity in films with benzene groups, in which there are no methyl groups, leads to an increase in Young's modulus. This behavior is associated with the formation of a crystal-like structure on the film framework. An increase in the dielectric constant is associated with the greater polarizability of benzene groups compared to methyl groups, as well as with their greater hydrophilicity and the presence of adsorbed water.

Keywords: low-*k* dielectrics, porosimetry, FT-IR, surface acoustic waves, mechanical properties.

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

Images & Tables

Table 1. *Sample abbreviation and composition of precursor films used in this study*

Sample ID	MTMS/BTESB ratio	Concentration of pore former, wt.%
100MS	100/0	0
100MS-P	100/0	30
25SB-P	75/25	30
45SB-P	55/45	30
60SB-P	40/60	30
100SB-P	0/100	30
100SB	0/100	0

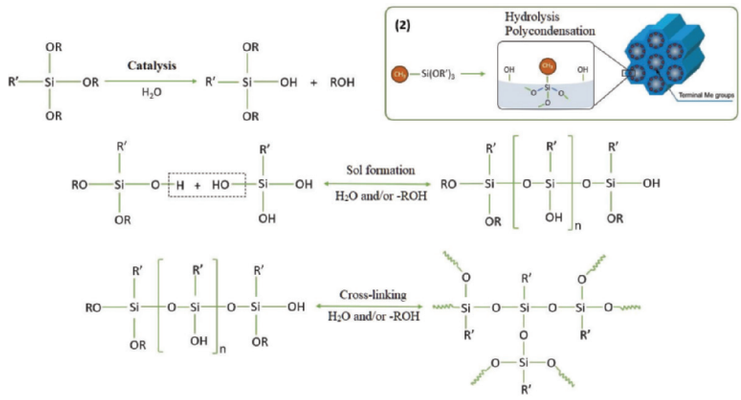


Fig. 1. Scheme of the formation of OSG films from alkoxysilane precursors; inset 2 to the figure shows the formation and structure of a methyl-terminated OSG film from MTMS-like precursors. R′ and R are alkyl groups (in the case of MTMS both are CH3). The terminal methyl groups in the deposited films are located on the surface of the pore walls.

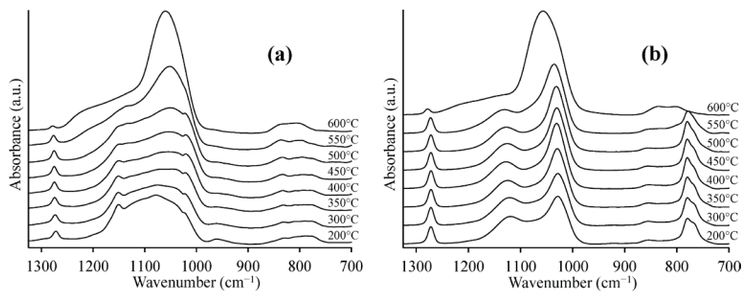


Fig. 2. Temperature evolution of Si-O-Si and Si-CH_3 peaks in PMO materials deposited from MTMS/BTESB mixture (a) and OSG materials deposited without BTESB (low-k films with methyl groups) (b).

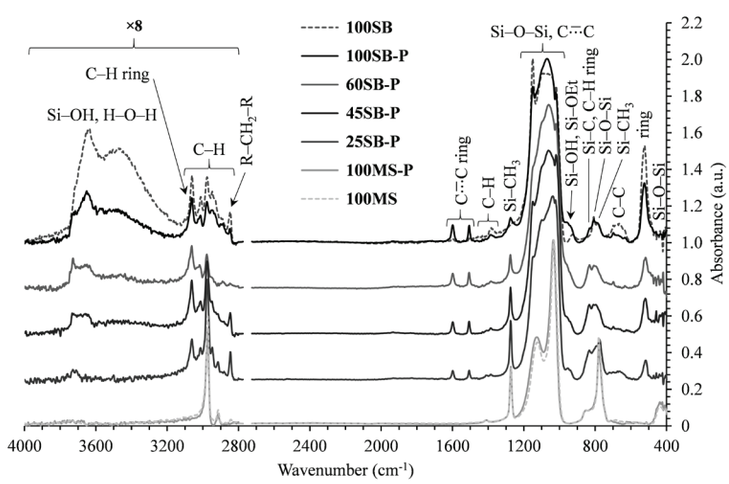


Fig. 3. FTIR spectra of porous and non-porous MTMS/BTESB samples annealed at 430 °C. The intensity of absorption peaks in the region of 4 000–2 800 cm^{-1} is increased by 8 times for better visibility.

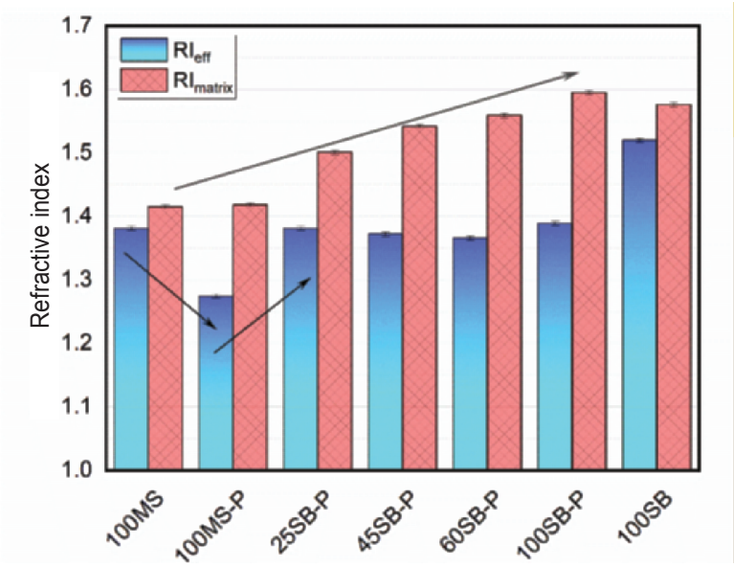


Fig. 4. Refractive index RI_{eff} measured by the SE method and matrix refractive index RI_{matrix} (estimated by the EP method) for films deposited from a mixture of MTMS/BTESB with a porogen content of 30 wt.% after additional (before measurement) annealing at 430°C. The data is also summarized in Table 2.

***Table 2.** Summary of the main physical properties of the studied samples*

Sample ID	100MS	100MS-P	25SB-P	45SB-P	60SB-P	100SB-P	100SB
RI_{eff}	1.38	1.27	1.38	1.37	1.37	1.40	1.51
RI_{matrix}	1.415	1,42	1.50	1.54	1.56	1.60	1.58
Open porosity, %	7.5	33.1	21.2	28.1	30.8	29.3	10.2
Dielecric constant (at 100 kHz)	2.77±0.05	2.23±0.05	2.69±0.05	2.71±0.05	2.92±0.05	4.48±0.05	7.69±0.2
Thickness (EP), nm	239	226	171	200	195	205	182
Thickness (XRR), nm	215	195	161	195	178	178	176
Density, g/cm^3	1.19	0.86	1.14	1.10	1.19	1.28	1.43
Young's modulus, GPa	5.94 ±0.09	0.36 ±0.01	0.88 ±0.02	1.12 ±0.02	5.55 ±0.08	10.86 ± 0.17	9.8 ±0.10

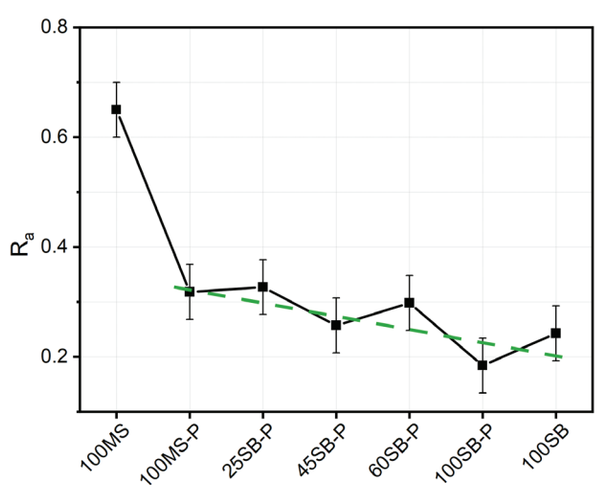


Fig. 5. Surface roughness as a function of the MTSM/BTESB ratio in the dielectric composition. The worst roughness has the pristine 100MS. Adding porosity and BTESB to the low-k composition reduces surface roughness.

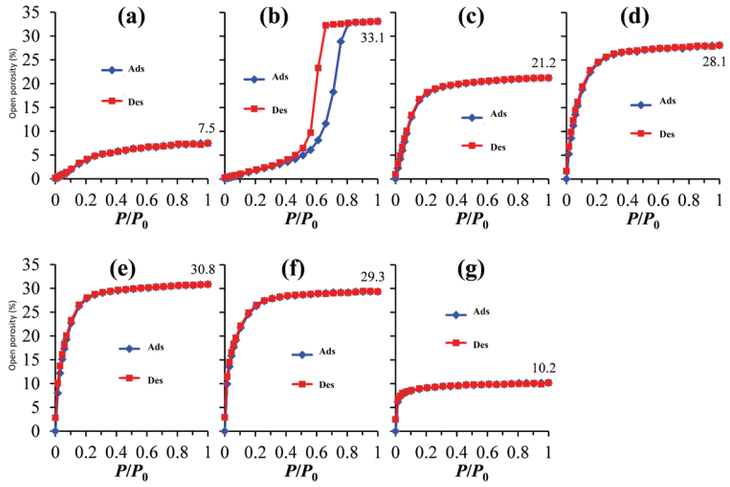


Fig. 6. Adsorption/desorption isotherms of the studied porous samples: a) 100MS; b) 100MS-P; c) 25SB-P; d) 45SB-P; e) 60SB-P; f) 100SB-P; g) 100SB.

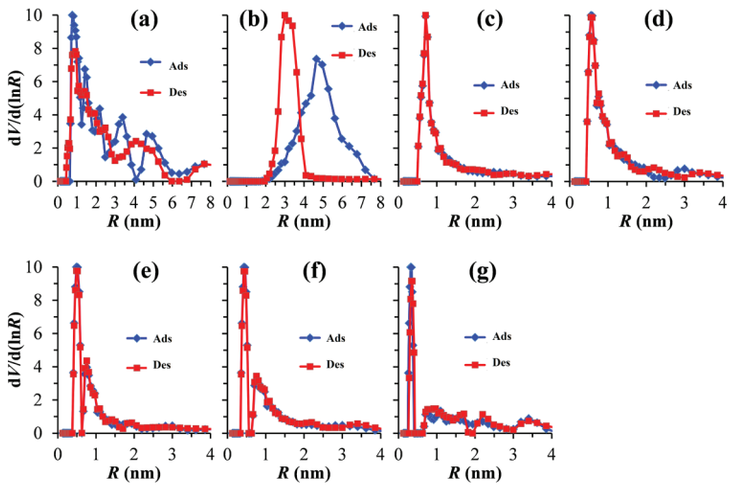


Fig. 7. Pore size distribution for all studied samples: a – 100MS; b – 100MS-P; c – 25SB-P; d – 45SB-P; e – 60SB-P; f – 100SB-P; g – 100SB.

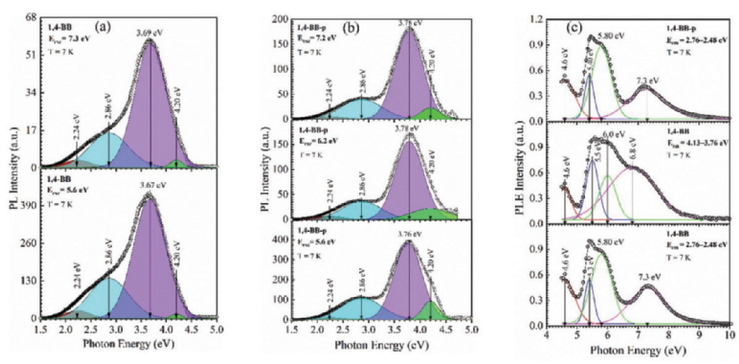


Fig. 8. PL spectra (a) of the nonporous OSG 100SB film upon excitation by photons of 5.6 and 7.3 eV (b) of porous 100SB-P films upon excitation by photons of 5.6, 6.2 and 7.2 eV (b) and (c) PL excitation spectra (PLE) for the film 100SB.

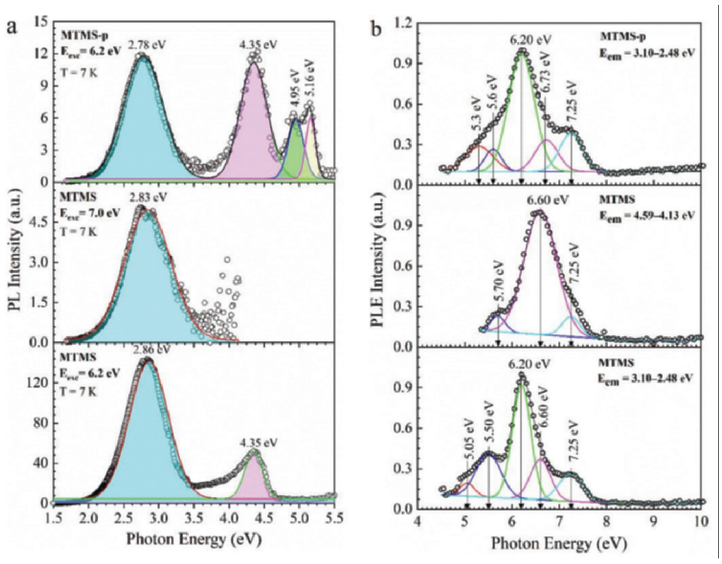


Fig. 9. PL spectra of (a) 100MS upon excitation by photons of 6.2 and 7.0 eV and 100MS-P upon excitation of 6.2 eV and (b) PL spectra of 100MS excitation.

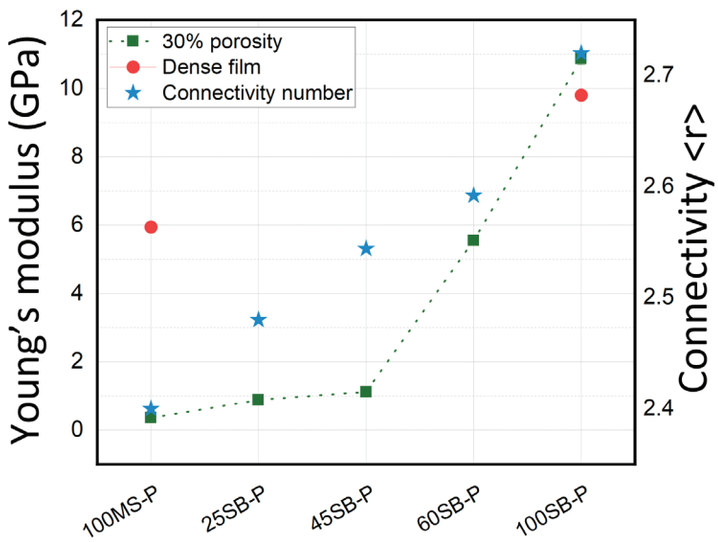


Fig. 10. Young's modulus as a function of the concentration of benzene bridging groups.

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. ***A.M. Kaczmarek, S. Abednatanzi, D. Esquivel, C. Krishnaraj, H.S. Jena, G. Wang, K. Leus, R. Van Deun, F.J. Romero-Salguero, P. Van Der Voort***
Micropor. Mesopor. Mat., 2020, **291**, 109687.
DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109687.
3. ***D. Arcos, M. Vallet-Regí***
Acta Biomater., 2010, **6**(8), 2874.
DOI: 10.1016/j.actbio.2010.02.012.
4. *Advanced Interconnects for ULSI Technology*, Eds M.R. Baklanov, P.S. Ho, E. Zschech, UK, Chichester, Wiley, 2012, 608 pp.
DOI: 10.1002/9781119963677.
5. ***V. Jousseaume, O. Gourhant, P. Gonon, A. Zenasni, L. Favennec***
J. Electrochem. Soc., 2012, **159**(5), G49. DOI: 10.1149/2.jes113605.
6. ***J. Li, T.E. Seidel and J.W. Mayer***
MRS Bulletin, 1994, **19**(8), 15.
DOI: 10.1557/S0883769400047692.
7. ***A.S. Valeev, G.Ya. Krasnikov, V.A. Gvozdev, P.I. Kuznetsov***
Pat. Ru, 2548523, 2013.
8. ***L. Zhang, J.-F. de Marneffe, N. Heylen, G. Murdoch, Z. Tokei, J. Boemmels, S. De Gendt, M.R. Baklanov***
Appl. Phys. Lett., 2015, **107**, 092901. DOI: 10.1063/1.4930072.
9. ***K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S.H. Brongersma, Z.S. Yanovitskaya***
J. Appl. Phys., 2003, **93**, 8793. DOI: 10.1063/1.1567460.
10. ***B.D. Hatton, K. Landskron, W.J. Hunks, M.R. Bennett, D. Shukaris, D.D. Perovic, G.A. Ozin***
Mater. Today, 2006, **9**(3), 22. DOI: 10.1016/S1369-7021(06)71387-6.
11. ***H. Li, J.M. Knaup, E. Kaxiras, J.J. Vlassak***
Acta Mater., 2011, **59**, 44. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.08.015.
12. ***J.A. Burg, M.S. Oliver, T.J. Frot, M. Sherwood, V. Lee, G. Dubois, R.H. Dauskardt***
Nat. Commun., 2017, **8**(1), 1019. DOI: 10.1038/s41467-017-01305-w.
13. ***S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki***
Nature, 2002, **416**(6878), 304. DOI: 10.1038/416304a.
14. ***A. Rezvanov, A. Vishnevskiy, D. Seregin, D. Schneider, A.A. Lomov, K.A. Vorotilov, M.R. Baklanov***
Mater. Chem. Phys., 2022, **290**, 126571.
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126571.
15. ***A.A. Maznev, A. Mazurenko, L. Zhuoyun, M. Gostein***
Rev. Sci. Instrum., 2003, **74**, 667. DOI: 10.1063/1.1512680.
16. ***R.N. Nenashev, N.M. Kotova, A.S. Vishnevskii, K.A. Vorotilov***
Inorg. Mater., 2016, **52**(6), 625. DOI: 10.1134/S0020168516060108.
17. ***A.S. Vishnevskiy, D.S. Seregin, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, K.P. Mogilnikov, M.R. Baklanov***
J. Solgel. Sci. Technol., 2019, **92**(4), 273.
DOI: 10.1007/s10971-019-05028-w.
18. ***E-B. Cho, K. Char***
Chem. Mater., 2003, **16**(2), 270. DOI: 10.1021/cm0346733.
19. ***Y. Goto, S. Inagaki***
Chem. Commun., 2002, **20**, 2410. DOI: 10.1039/B207825B.
20. ***M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov***
Microelectron. Eng., 2002, **64**(1), 335.
DOI: 10.1016/S0167-9317(02)00807-9.
21. ***A.G. Attallah, A.S. Vishnevskiy, M.O. Liedke, E. Hirschmann, M. Butterling, D.S. Seregin, A.A. Rezvanov, K.A. Vorotilov, M.R. Baklanov, A. Wagner***
In *Proc. 12.5th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry*, (Internet, 30 August – 3 September, 2021), 2021 (https://ppc12.5.umcs.pl/?page_id=502).
22. ***M.R. Baklanov, V. Jousseaume, 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**(1), 011301. DOI: 10.1063/1.5054304.
23. ***P. Marsik, P. Verdonck, D. De Roest, M.R. Baklanov***
Thin Solid Films, 2010, **518**(15), 4266. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.12.110.
24. ***D.C. Hurley, V.K. Tewary, A.J. Richards***
Meas. Sci. Technol., 2001, **12**, 1486.
DOI: 10.1088/0957-0233/12/9/315.
25. ***A.D. Ross***
PhD Thes. in Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, USA, Boston, 2005, 119 pp.
26. ***A.P. Dral, C. Lievens, J.E. ten Elshof***
Langmuir, 2017, **33**(22), 5527. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00971.
27. ***V.A. Pustovarov, A.F. Zatsepin, D.Y. Biryukov, V.S. Aliev, R.M.K. Iskhakzay, V.A. Gritsenko***
J. Non-Cryst. Solids, 2023, **602**, 122077.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.122077.
28. ***L. Skuja***
J. Non-Cryst. Solids, 1998, **239**(1-3) 16.
DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00720-0.
29. ***R. Salh***
In *Crystalline Silicon – Properties and Uses,* USA, TX, Houston, IntechOpen Publ., 2011, pp. 135–172.
DOI: 10.5772/22607.

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

Д.А. Воротынцев, А.С. Вишневский, 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 порогена 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 алкиленсилоксан –


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, ≡Si–C_6H_4–Si≡, 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, ≥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 ($C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$) 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 °C, 30 мин, затем T_a=200 °C, 30 мин. Отжиг проводили при T_a=430 °C, 60 мин.

Толщину (*d*) и показатель преломления (*RI*; *n*) пленок определяли методом спектральной эллипсометрии (эллипсометр 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.

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

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 7 400–400 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 (tg *δ*) 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 Å 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 эллипсометрической порометрии (ellipsometric porosimetry – EP) [7]. Для этого использовали специально разработанную в РТУ МИРЭА порометрическую приставку к эллипсометру 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 – Радушкевича, адаптированному для порометрии [10]. Значения модуля Юнга пленок оценивались по экспериментальным изотермам деформации, вызванной десорбцией [11].

Наноиндентирование (NI) использовалось для измерения модуля Юнга (Y_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 определение 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–CH$_3$ (~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

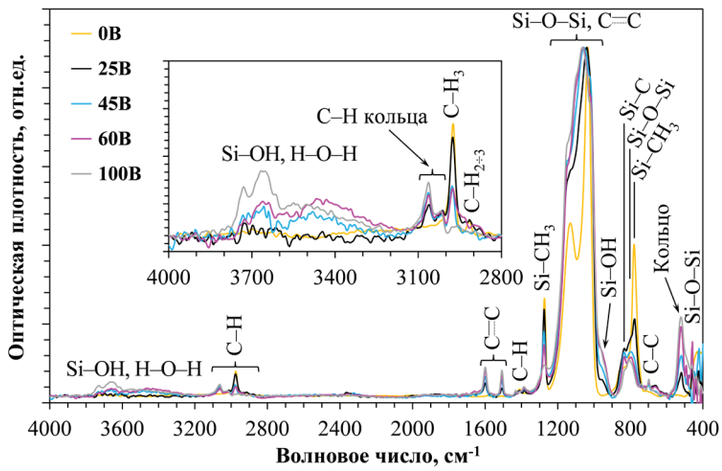


Рис. 1. FTIR-спектры периодических мезопористых кремнийорганических пленок с 1,4-фениленовыми мостиками с концентрацией от 0 до 100 мол.%, отожженных при 430 °C в течение 30 минут на воздухе.

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

Количественный анализ спектров показывает, что увеличение содержания алкиленсилоксана BTESB увеличивает интенсивность мостиковых компонентов и уменьшает концентрацию связей Si–CH_3, а также увеличивает количество поверхностных силанолов и адсорбированной воды (широкая полоса Si–OH, H–O–H на 3 600–3 200 см$^{-1}$ и пик Si–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 алкиленсилоксана BTESB без MTMS.

Как уже упоминалось, концентрацию порогена составляла 30 масс.% от суммы алкил- и алкиленсилоксана. 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.% алкиленсилоксана. 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. 3b)*. 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 0B) *(рис. 3a)*.

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 45B 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]:

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

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

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

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

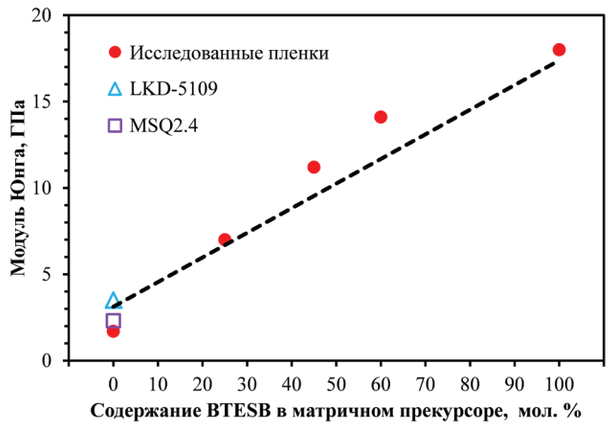


Рис. 2. Изменение модуля Юнга в зависимости от содержания 1,4-фениленовых мостиковых групп. Для сравнения добавлены значения Y_M для хорошо известных low-k-пленок с близкой пористостью: MSQ2.4 (V=42%) [28] и LKD-5109 (V = 39%) [29].

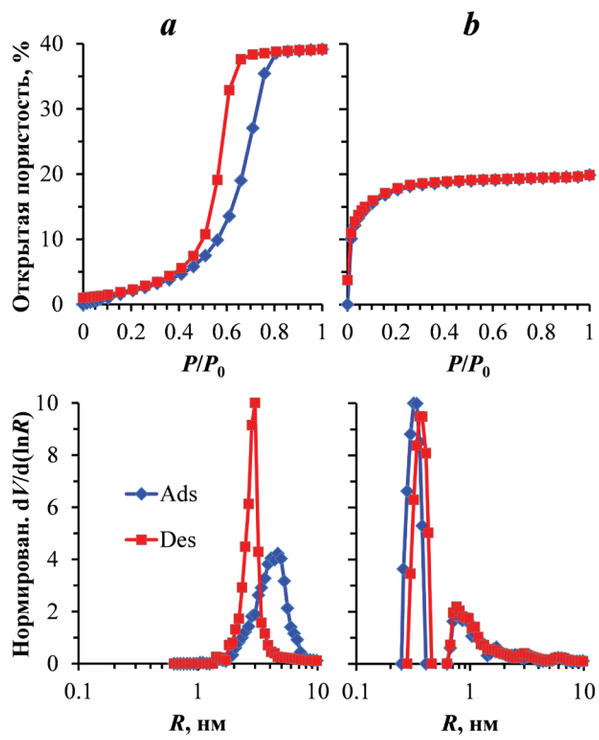


Рис. 3. Изотермы адсорбции/десорбции и распределение пор по размерам в исследуемых образцах, полученных из чистого: (a) метилтриметоксисилана (MTMS) и (b) 1,4-бис(триэтоксисилил)бензола (BTESB) при фиксированном содержании порогена 30 масс.%.

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,

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

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

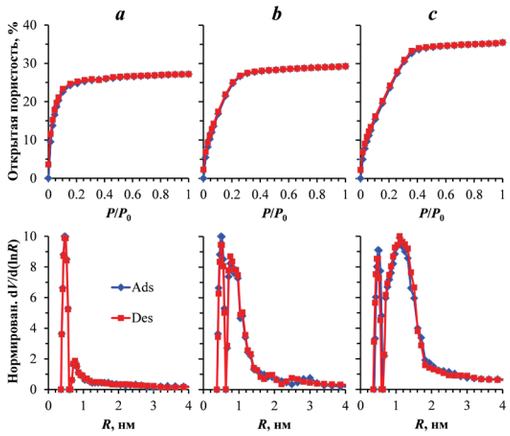


Рис. 4. Изотермы адсорбции/десорбции паров изопропилового спирта и распределение пор по радиусу R в low-k-пленках, осажденных с использованием различных соотношений метилтриметоксисилана и смеси 1.4-бис(триэтоксисилил)бензола (MTMS/BTESB): a – 40/60, b – 55/45 и c – 75/25.

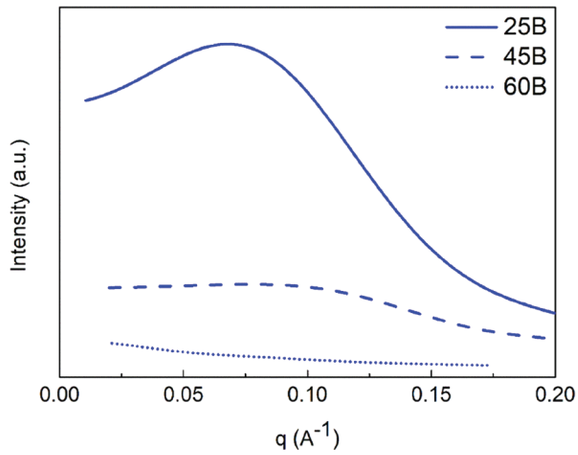


Рис. 5. Диаграммы корреляции пор при GISAXS-рассеянии в плоскости, отражающие зависимости значений интенсивности от q_{xy} для гибридных пленок из органосиликатного стекла 25B, 45B и 60B.

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 ожиданию 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 $–CH_3$, 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). PMO 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 $–CH_3$-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 –Si–1,4-Ar–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*.

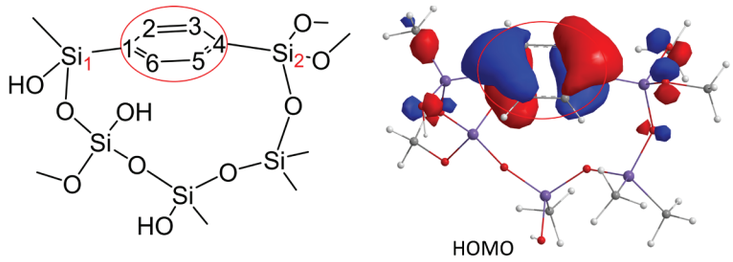


Рис. 6. *Структура модельного сополимера с 1,4-Ar-мостиком, использованного для расчетов, а также электронное распределение на самой высокой занятой молекулярной орбитали (highest occupied molecular orbital – HOMO), ответственной за реакционную способность модельного сополимера.*

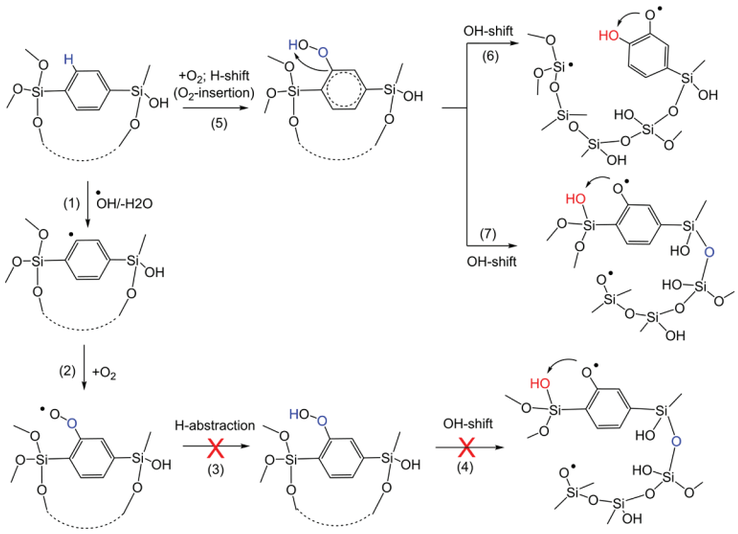


Рис. 7. Рассчитанные энергетически выгодные возможные пути реакций, приводящие к разрыву связей в модельном сополимере с –Si–1,4-Ar–Si–-мостиком. Для наглядности структура упрощена. Параметры ΔH и ΔG реакций приведены в табл. 3.

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 ароматическому 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 –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 –Si–1,4-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 °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	–Si–1,4-Ar–Si–
1	ΔH = –3 ΔG = –4
2	ΔH = –47 ΔG = –34
3	ΔH = +15 ΔG = +15
4	ΔH = +18 ΔG = +17

Реакция	–Si–1,4-Ar–Si–
5	ΔH = –26 ΔG = –13
6	ΔH = –5 ΔG = –8
7	ΔH = +25 ΔG = +22

пературы (около 20 °C) до T_a=390 °C с выдержкой 30 мин. После этого пленки плавно (примерно 5 °C/мин) остужали до T_a=100 °C. 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 °C.

Температурную стабильность пленок оценивали путем отжига при T_a=250, 300, 350 и 430 °C 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 °C 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 ($<R_{ads}>$), 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 °C 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 °C 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 EP-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 °C, 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 °C, 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.*

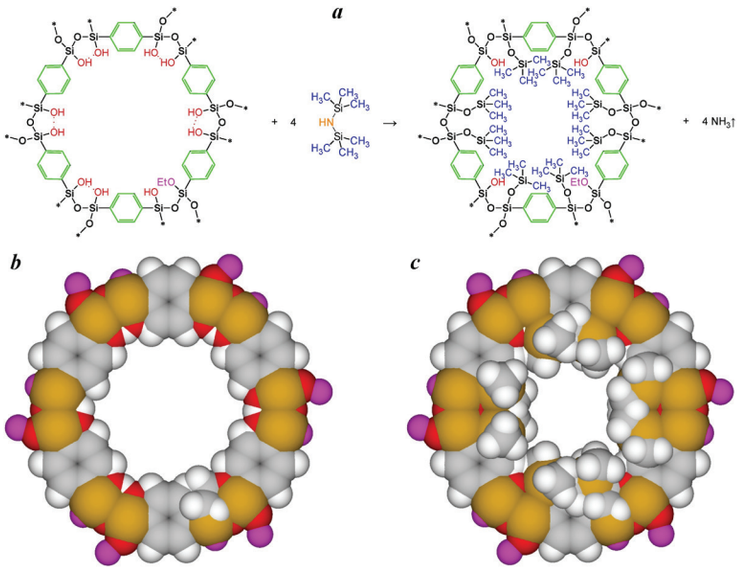


Рис. 8. a – Двумерная иллюстрация процесса гидрофобизации с использованием HMDS на примере одной поры и 4 молекул HMDS. Соответствующие трехмерные модели поры для образцов «w/o» (b) и «with» (c).

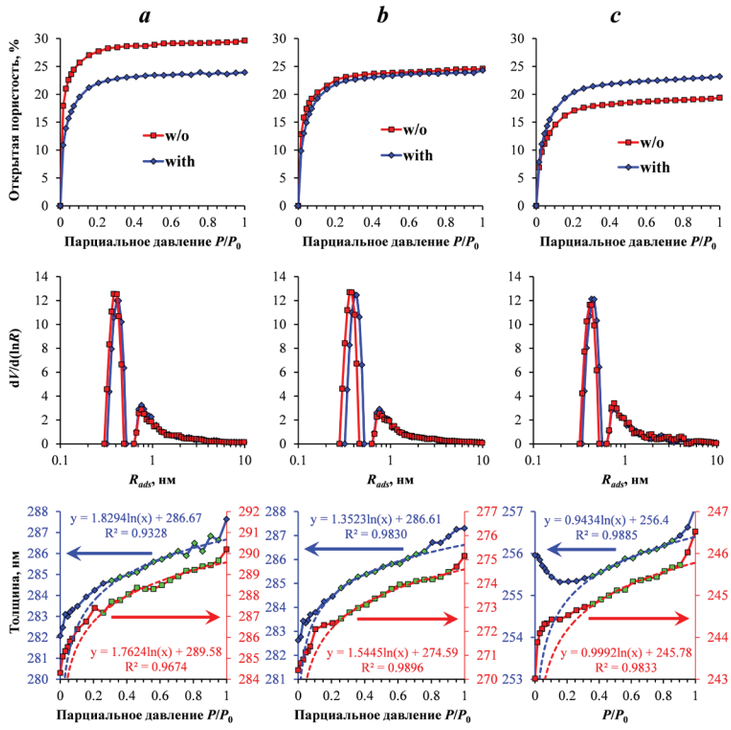


Рис. 9. Изотермы адсорбции, распределения пор по размерам (радиус R_{ads}) и зависимости толщины от парциального давления P/P_0 парогазовой смеси (степень заполнения пор изопропиловым спиртом) для образцов «w/o» и «with»: свежеприготовленные образцы-спутники (a); после накопительной термообработки на 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 EP-измерений также представлены на *рис. 9*, где показаны изотермы адсорбции, 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 термообработок при T_a=350 °C *(b)* и 430 °C *(c)* по 30 мин каждая.

Полученные результаты EP-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 коррелируют 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 $–CH_3$ [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≥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 $<R_{ads} \geq 0.11$ нм. Возможно, небольшая разница в этих значениях возникла из-за погрешности EP-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 см$^{-1}$), адсорбированных на поверхности пленки, примерно в два раза. Число силанольных и негидролизованных этоксигрупп [28] (полоса 980–900 см$^{-1}$) 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 см$^{-1}$, полоса $Si(–CH_3)_{1,3}$ на 1 320–1 240 см$^{-1}$ и полоса $Si(–C)_{1,3}$ на 900–840 см$^{-1}$. 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 (×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

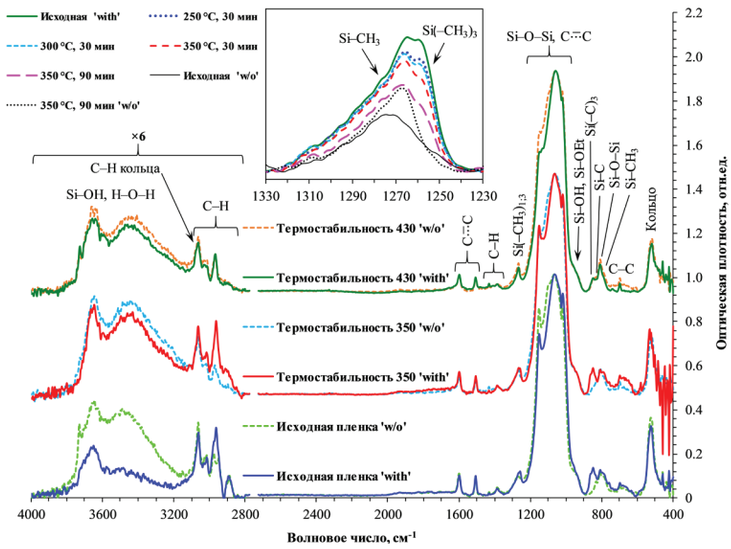


Рис. 10. ИК-Фурье-спектры образцов «w/o» и «with» при разных режимах обработки. На вставке показана тенденция изменения наиболее показательной полосы $Si(–CH_3)_{1,3}$ на 1320–1240 см$^{-1}$ для пленки «with» при термообработке (250–350 °C). Здесь, «Исходная 'w/o'» и «350 °C, 90 мин 'w/o'» представляют собой полосы свежеприготовленных и термообработанных (при 350 °C в течение 90 мин) пленок, не обработанных в парах HMDS (эталонные спектры) соответственно. Использованы следующие обозначения: «Исходная» – свежеприготовленная пленка; «Термостабильность 350» – после термообработки при 350 °C в течение 30 мин и «Термостабильность 430» – после термообработки при 430 °C в течение 30 мин. Все термообработки проводились на воздухе и носили накопительный характер (каждая последующая проводилась после предыдущей).

зал характерную полосу с пиком ~1 270 см$^{-1}$, соответствующую симметричным деформационным колебаниям связей $Si–CH_3$. Таким образом, наличие $Si–CH_3$ 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 $Si–CH_3$ 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 $Si(–CH_3)_{1,3}$ на 1 320–1 240 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 °C (в течение 90 мин), совпадают со спектрами необработанного в парах HMDS образца. Это обусловлено термической деструкцией групп $–CH_3$ [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 network/cage в гидрофобизированном образце, а именно за счет роста компонента networked suboxide и уменьшения компонента cage. Последнее, скорее всего, связано с уменьшением числа «колец» (клеточно-подобных циклических структурных фрагментов), образованных поверхностными силанолами с участием силоксановых связей *(рис. 8а)*.

Зависимости диэлектрической проницаемости k и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ от частоты представлены на *рис. 11*.

Анализ электрофизических параметров, а именно значений k и tgδ *(рис. 11)*, демонстрирует тенденцию к улучшению диэлектрических характеристик исследуемой пленки (практически двукратное снижение значений k и tgδ), 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 –OH-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

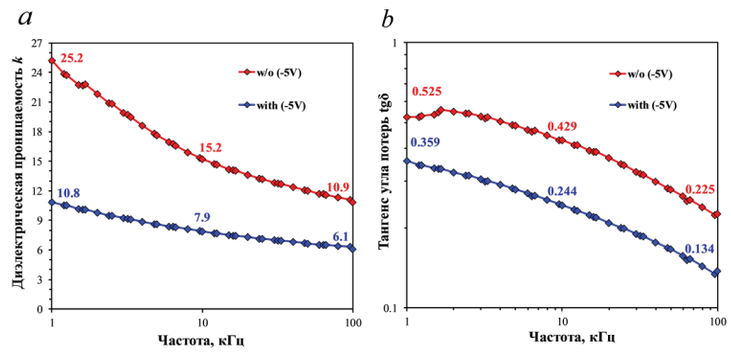


Рис. 11. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь для образцов, обработанных HMDS «with» и без обработки «w/o».

WCA≈61° 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 силанолам 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 силанолами.

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 алкиленсилоксана BTESB, содержащего 1,4-фениленовые мостиковые группы. Пленки, полученные из растворов, содержащих только BTESB, отличаются ярко выраженной микропористостью. С увеличением концентрации алкиленсилоксанов 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.

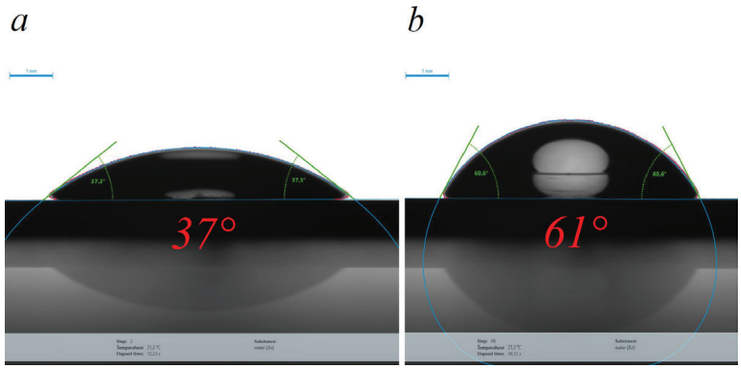


Рис. 12. *Типичные изображения WCA: образца «w/o» (~37°) (a) и образца «with» (~61°) (b).*

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 $–CH_3$, 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 $Si–CH_3$. 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).

Литература

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.

English

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

Dmitry A. Vorotyntsev
MIREA – Russian Technological University
78 Vernadsky Ave., Moscow, 119454, Russia
dima.vorotyntsev@mail.ru

Alexey S. Vishnevskiy
MIREA – Russian Technological University
78 Vernadsky Ave., Moscow, 119454, Russia
vishnevskiy@mirea.ru

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

Konstantin A. Vorotilov
MIREA – Russian Technological University
78 Vernadsky Ave., Moscow, 119454, Russia
vorotilov@mirea.ru

Alexander S. Sigov
MIREA – Russian Technological University
78 Vernadsky Ave., Moscow, 119454, Russia
sigov@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 tgδ 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

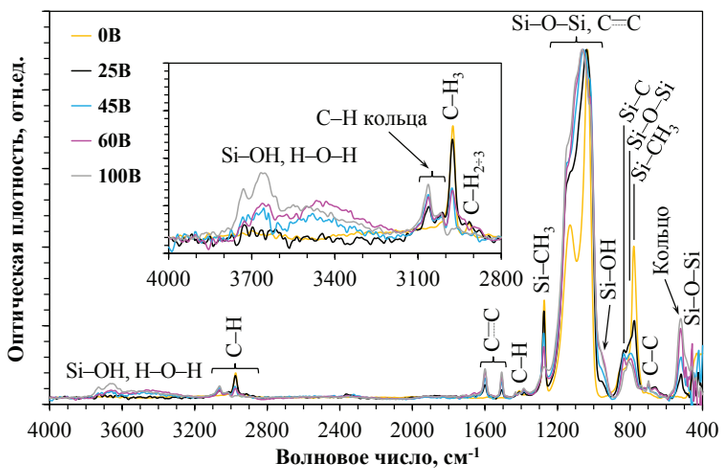


***Fig. 1**. FTIR spectra of periodic mesoporous organosilicon films with 1,4-phenylene bridges with a concentration of 0 to 100 mol.% annealed at 430 °C for 30 min in air.*

***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.	Sample, №	The composition of the film-forming solution, mol. %	Thickness *d*, nm	Shrinkage *Δd*, %	Refractive index	Pore radius, 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

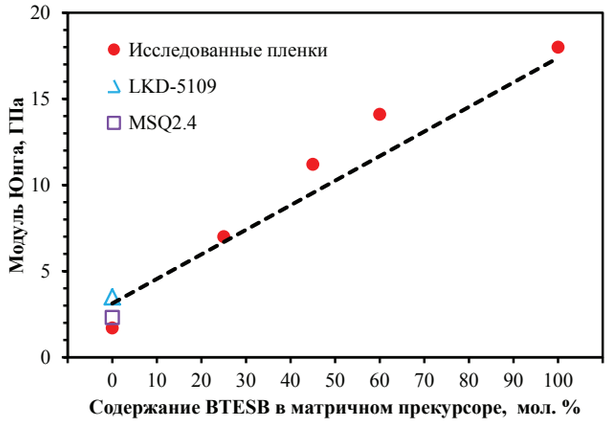


Fig. 2. Change in Young's modulus depending on the content of 1,4-phenylene bridge groups. For comparison, Y_M values are added for well-known low-k films with similar porosity: MSQ2.4 (V=42%) [29], LKD-5109 (V=39%) [30].

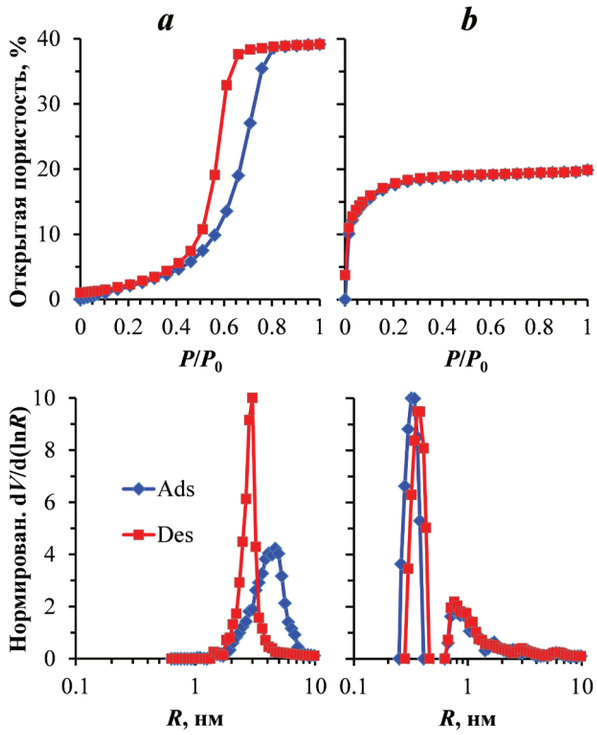


Fig. 3. Adsorption/desorption isotherms and pore size distribution in the studied samples obtained from pure: a – methyltrimethoxysilane (MTMS) and b – 1,4-bis(triethoxysilyl)benzene (BTESB) at a fixed porogen content of 30 wt. %.

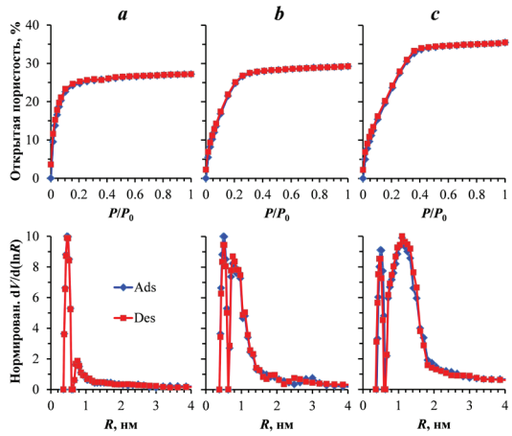


Fig. 4. Adsorption/desorption isotherms of isopropyl alcohol vapor and distribution of pores along radius R in low-k films deposited using various ratios of methyltrimethoxysilane and a mixture of 1,4-bis(triethoxysilyl)benzene (MTMS/BTESB): a – 40/60, b – 55/45 and c – 75/25.

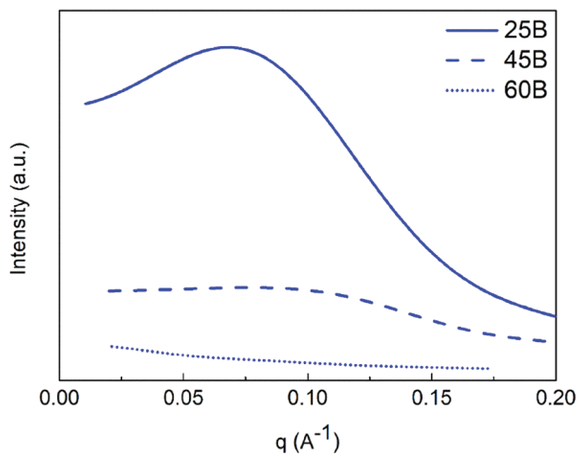


Fig. 5. Pore correlation diagrams for GISAXS in-plane scattering, reflecting the dependences of the intensity values on q_{xy} for hybrid films of organosilicate glass 25B, 45B, and 60B.

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

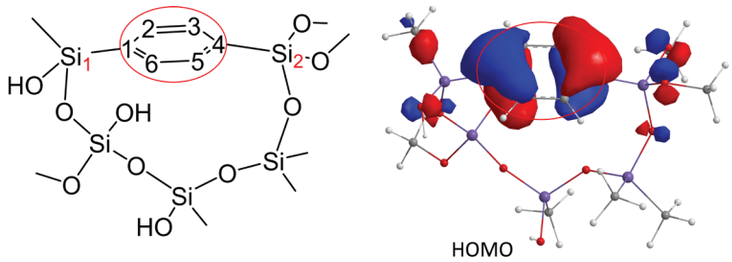


Fig. 6. Structure of model copolymer with 1,4-Ar bridge used for calculations, as well as electronic distribution in the highest occupied molecular orbital (HOMO) responsible for the reactivity of model copolymer.

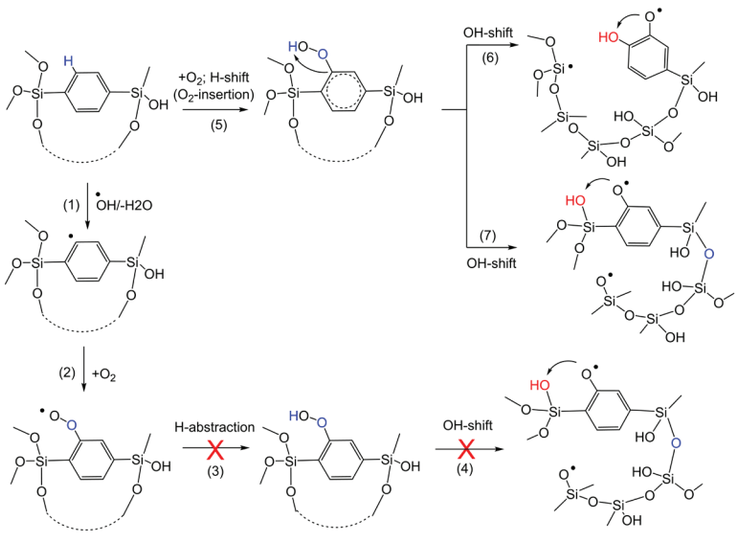


Fig. 7. Calculated energetically favorable possible reaction paths leading to bond breaking in model copolymers with –Si–1,4-Ar–Si– bridge. For clarity, the structure is simplified. Parameters ΔH and ΔG reactions are given in Table 3.

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

Reaction	-Si-1,4-Ar-Si-
1	ΔH=–3 ΔG=–4
2	ΔH=–47 ΔG=–34
3	ΔH=+15 ΔG=+15
4	ΔH=+18 ΔG=+17

Reaction	-Si-1,4-Ar-Si-
5	ΔH=–26 ΔG=–13
6	ΔH=–5 ΔG=–8
7	ΔH=+25 ΔG=+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	Thickness d, nm	Refractive index, n	Shrinkage 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.*

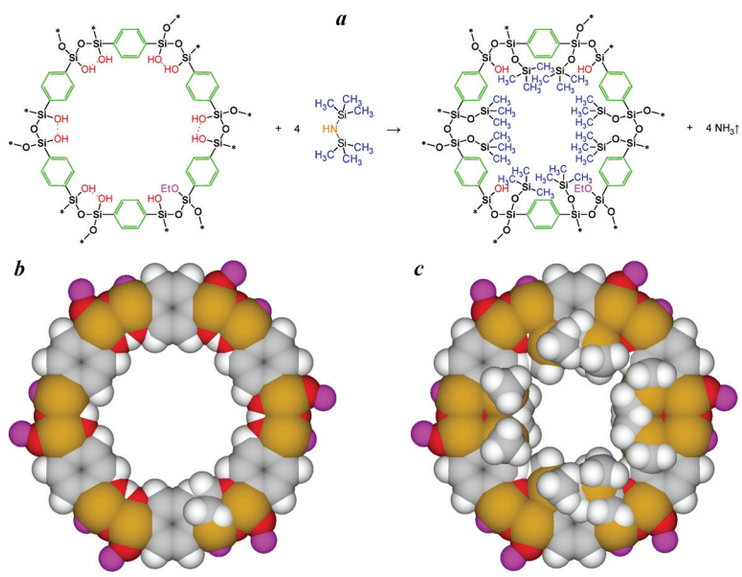


Fig. 8. *a – Two-dimensional illustration of the hydrophobization process using HMDS using one pore and four HMDS molecules as an example. Coresponding 3D pore models for samples "w/o" (b) and "with" (c).*

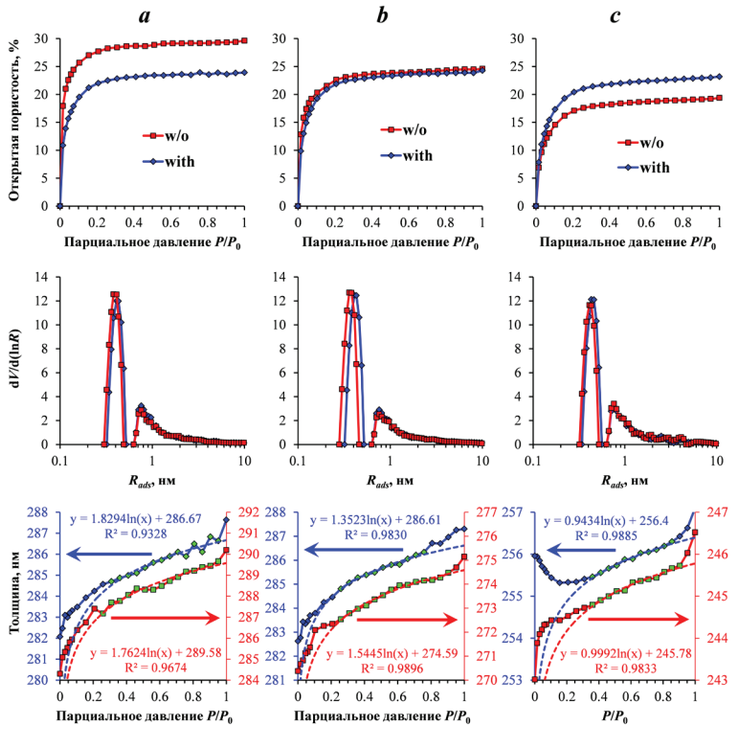


Fig. 9. Isotherms of adsorption, pore size distribution (radius R_{ads}), and dependence of thickness on the partial pressure P/P_0 of the gas-vapor mixture (degree of pore filling with isopropyl alcohol) for samples "w/o" and "with": freshly prepared satellite samples (a); after accumulative heat treatment 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 (×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

DOI: 10.22204/2410-4639-2023-118-02-31-52 № 2 (118) апрель–июнь 2023 г.

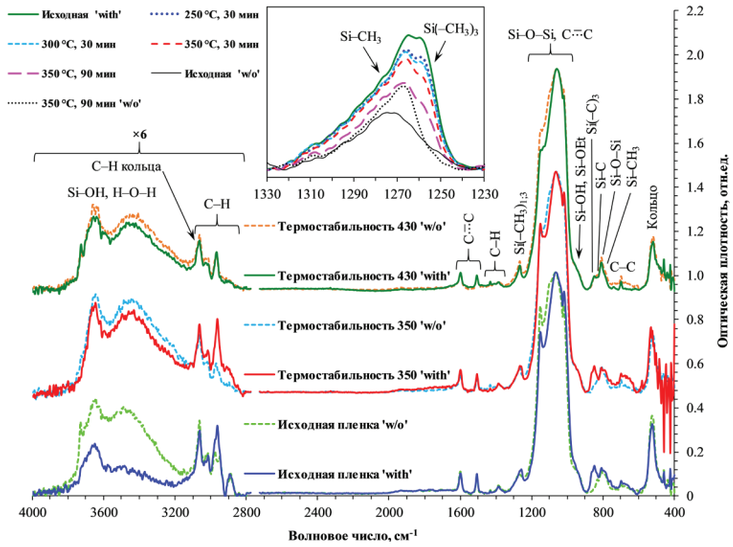


Fig. 10. FTIR spectra of samples "w/o" and "with" under different processing modes. The inset shows the tendency for the most representative $Si(-CH_3)_{1,3}$ band to change by 1320–1240 cm^{-1} for the "with" film during heat treatment (250–350 °C). Here, "Initial 'w/o'" and "350 °C, 90 min 'w/o'", 90 min "w/o" represent the bands of freshly prepared and heat-treated (at 350 °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 °C for 30 min; and "Thermal stability 430" – after heat treatment at 430 °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).

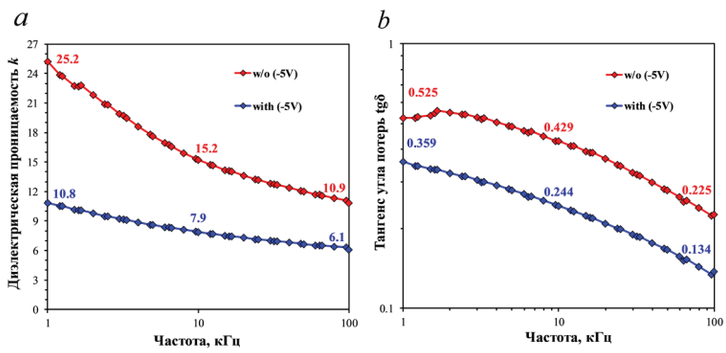


Fig. 11. Dielectric constant and dissipation tangent for samples treated with HMDS "with" and without treatment "w/o".

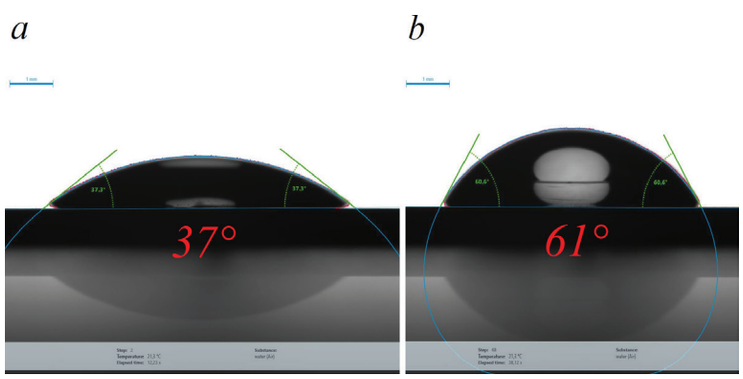


Fig. 12. Typical WCA images: "w/o" sample (~37°) (a) and "with" sample (~61°) (b).

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.

Альтернативная технологическая схема и процессы формирования структур многоуровневой металлизации УБИС на основе рутения*

А.Е. Рогожин, О.О. Пермякова, Е.А. Смирнова, А.А. Ломов, С.Г. Симакин, К.В. Руденко

Тонкие пленки рутения осаждались по технологии плазменно-усиленного атомно-слоевого осаждения (PEALD) с использованием $Ru(EtCp)_2$ и кислородной плазмы на модифицированную поверхность кремния и подложек SiO_2/Si. Установлено, что механизм роста пленки существенно зависит от температуры подложки. Анализ GXRD и ВИМС показывает, что при температуре подложки *T*=375 °C происходит резкое изменение механизмов поверхностных реакций, что приводит к изменению состава пленки от RuO_2 при низких температурах до чистой пленки Ru при более высоких температурах. Это было подтверждено измерениями удельного электросопротивления пленок на основе Ru. Наименьшая шероховатость поверхности ~1.5 нм была получена при толщине пленки 29 нм на SiO_2/Si-подложке при 375 °C. Измеренное удельное сопротивление пленки Ru составляет 18–19 мкОм·см. Также рассмотрены вопросы плазмохимического травления рутения и нанесения low-*k*-диэлектрика центрифугированием на массивы линий.

Ключевые слова: УБИС, межсоединения, система металлизации, рутений, плазмохимическое травление, low-*k*.

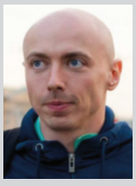
**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-27029).*

Введение

Система межсоединений современных интегральных схем (ИС) содержит до 15 уровней. На каждом таком уровне располагается система проводящих дорожек, разделенных диэлектриком. Более 20 лет проводником на всех уровнях системы межсоединений служила медь, а в качестве диэлектриков применялись материалы с низкой диэлектрической проницаемостью (low-*k*). При этом из-за высокой диффузионной активности меди медные дорожки упакованы в диффузионно-барьерную оболочку из материалов, сопротивление которых на два порядка выше, чем у меди. Из-за высокого сопротивления барьерных слоев и активной электромиграции меди в ИС, изготовленных по технологии 7–10 нм, в качестве проводника на нижнем уровне системы межсоединений использовался кобальт.

При переходе к технологии изготовления ИС с критическим размером 2-3 нм система межсоединений ИС и технология ее изготовления потребуют существенных изменений. Необходимость снижения *RC*-задержек и введения технологически сложных элементов в систему межсоединений потребует перехода к новым проводящим материалам, Ru и Mo, на нижних уровнях. При этом для эффективного их использования и интеграции в дамасцен- или полудамасцен-процессы необходим метод конформного осаждения этих материалов и заполнения ими канавок и дырок с высоким аспектным отношением.

Наилучшим способом получения конформных тонких и ультратонких пленок Ru и RuO_2 является метод атомно-слоевого осаждения (ALD) [1–7]. Для осаждения рутения разработано множество металлоорганических прекурсоров [8]. Наиболее часто встречаются бис(циклопентадиенил)рутений(II) (или $RuCp_2$)


РОГОЖИН
Александр Евгеньевич
Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН


ПЕРМЯКОВА
Ольга Олеговна
Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН


СМИРНОВА
Елизавета Алексеевна
Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН


ЛОМОВ
Андрей Александрович
Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН


СИМАКИН
Сергей Геннадьевич
Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН


РУДЕНКО
Константин Васильевич
Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН

[1, 9] и бис(этилциклопентадиенил)рутений(II) (или $Ru(EtCp)_2$) [10–12]. $Ru(EtCp)_2$ является относительно недорогим коммерчески доступным жидким прекурсором. Для этого прекурсора были представлены процессы термического и плазмостимулированного ALD (PEALD). Кроме того, для $Ru(EtCp)_2$ можно выбрать широкий спектр сореагентов, таких как O_2 [9, 13, 14], O_3 [10] и плазма NH_3 [9]. Используя $Ru(EtCp)_2$, можно получить тонкие пленки рутения высокой плотности (12.3 г·см$^{-3}$) [11] с малой шероховатостью поверхности (0.9 нм) и малым удельным сопротивлением (до 16 мкОм·см) [9].

В статье представлены исследования структурных и электрических свойств тонких пленок на основе рутения, нанесенных методом PEALD на кремний и диоксид кремния в расширенном диапазоне температур подложки (200–400 °C). Также проанализировано влияние последующего отжига при 400 °C на свойства пленки. Максимальная рабочая температура 400 °C представляется характерным ограничением для большинства применений.

Для субтрактивной технологии и технологии полудамасцен на основе рутения требуется процесс плазмохимического травления рутения. Травление рутения в кислород- и хлорсодержащих плазмах исследуется уже длительное время [15–17]. В работе представлены результаты оптимизации условий травления. Описан процесс травления в плазме O_2 при пониженной температуре 10 °C, который обеспечивает вертикальные стенки линий. Также для субтрактивной технологии формирования уровней системы металлизации требуется процесс нанесения low-*k*-диэлектрика после формирования рутениевых дорожек. Есть работы по конформному осаждению резистов с помощью spin-on-технологии (нанесение покрытия при вращении) [18]. Существуют также работы, в которых low-*k*-диэлектрик наносится на структуры с помощью CVD [19]. В работе представлены результаты исследования нанесения силсесквиоксана водорода центрифугированием на образцы с массивами линий.

Описание эксперимента

Пленки осаждались на подложки монокристаллического кремния *p*-типа, легированного бором (10 Ом·см) диаметром 100 мм, толщиной 460 мкм, с ориентацией поверхности (100). В других сериях экспериментов пленки на основе Ru также осаждали на те же кремниевые пластины с предварительно нанесенным методом плазмостимулированного осаждения из газовой фазы (PECVD) слоем SiO_2 толщиной 300 нм для электрических измерений и сравнения особенностей роста PEALD с осаждением на чистую поверхность кремния.

Процесс осаждения осуществлялся на коммерческой системе FlexAl (Oxford Instruments Plasma Technology) в плазмостимулированном режиме с использованием удаленного источника плазмы ICP с частотой 13.56 МГц. Предварительно камеру откачивали до базового давления 1.2×10^{-6} Торр.

Процесс проводился в диапазоне температур роста 200–400 °C с циклической подачей $Ru(EtCp)_2$ и плазмы O_2 в камеру. Применяемые в процессе аргон и кислород имели чистоту 99.9999%. Стенки камеры и трубки подачи прекурсора, а также вакуумная система предварительно нагревались до 100–120 °C для предотвращения конденсации прекурсора. Давление в камере поддерживали на уровне 65 мТорр во время этапа плазмы в цикле PEALD. $Ru(EtCp)_2$ содержался в барботере, предварительно нагретом до 70 °C. Его насыщенный пар подавался в камеру реактора с газом-носителем аргоном с расходом 150 см^3/мин.

Один цикл нанесения PEALD для Ru-пленок состоял из шести этапов: 1) напуск $Ru(EtCp)_2$ в течение 2 с; 2) откачка камеры в течение 1 с; 3) импульс продувки Ar (150 см^3/мин) в течение 4 с; 4) 2-секундный шаг стабилизации давления кислорода в камере; 5) зажигание плазмы O_2 и экспозиция в течение 1 с; и 6) продувка камеры аргоном (150 см^3/мин) в течение 4 с. Мощность удаленной плазмы ICP составляла 75 Вт с потоком кислорода 60 см^3/мин.

На кремниевой пластине с естественным окислом или на поверхности оксида кремния рост рутения начинался с образования случайных зародышей вместо нормального послойного режима. Поэтому растущая пленка в начале роста не была непрерывной и имела большую шероховатость. Известно [9], что введение подслоев нитридов переходных металлов может значительно улучшить зародышеобразование Ru, ранее нами были исследованы возможности использования подслоев TiN и TaN толщиной менее 1 нм. Был оптимизирован материал подслоев, их толщина (как можно меньше) и финальная шероховатость слоев. Наилучшие условия зарожде-

ния пленки Ru в первом цикле PEALD обеспечивает подслой нитрида тантала (ПП), нанесенный в той же камере без нарушения вакуума [20]. Отдельно исследовалась зависимость шероховатости пакета Ru/IL TaN от толщины подслоя TaN. Слой нитрида тантала, полученный за пять циклов, оказался достаточным для интенсификации зародышеобразования Ru. При этом шероховатость пленки Ru составляла 0.4 нм, что сравнимо с шероховатостью поверхности подложки. Дальнейшее увеличение толщины подслоя TaN приводило к увеличению шероховатости поверхности.

В работе для PEALD нитрида тантала использовался металлоорганический прекурсор три-бутилимидо-трис-(диэтиламино)-тантал (TBTDET) с линейной формулой $Ta[N(C_2H_5)_2]_3[=NC(CH_3)_3]$. Барботер нагревался до температуры 70 °C. Известно, что PEALD нитридов тантала из металлоорганических прекурсоров позволяет получать ряд нитридов различной стехиометрии и проводимости (от металлического TaN до диэлектрического Ta_3N_5) [21, 22]. Нашей целью было нанести проводящий затравочный слой. Поэтому оптимизация взаимодействия PEALD TBTDET с водородной плазмой была направлена на получение стехиометрического состава подслоя TaN. Увеличение времени воздействия плазмы на адсорбированный TBTDET обеспечивает снижение удельного сопротивления пленки за счет удаления избытка азота; однако продолжительность цикла ALD значительно увеличивается. Удельное сопротивление нитрида тантала, полученного в оптимизированном процессе PEALD, составило около 2–3 мОм·см (измерено четырехзондовым методом), что соответствует литературным данным [23].

Необходимо отметить, что все исследуемые в данной работе пленки рутения и его оксида были нанесены на образцы с подслоем нитрида тантала толщиной 0.3 нм, предварительно нанесенным PEALD следующим образом: 1) напуск TBTDET в течение 3 с с Ar (200 см^3/мин) в качестве газа-носителя через барботер; 2) этап продувки камеры потоком аргона (200 см^3/мин) в течение 5 с; 3) откачка камеру в течение 2 с; 4) стабилизация давления в водородной камере в течение 2 с; 5) зажигание плазмы H_2 и воздействие при давлении 15 мТорр и ВЧ-мощности 100 Вт с потоком газа 40 см^3 в течение 30 с; и 6) еще одна продувка потоком аргона (200 см^3/мин) в течение 2 с. Давление в камере поддерживалось на уровне 80 мТорр, за исключением плазменных этапов (15 мТорр). Нитрид тантала всегда осаждался при 400 °C, а температура подложки для последующего роста слоя рутения варьировалась. Такой тонкий подслой TaN можно рассматривать, как модификацию поверхности подложек Si или SiO_2/Si.

Толщина осажденных пленок на основе Ru измерялась *ex-situ* с помощью спектроскопической эллипсометрии (Woollam M-2000X), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Carl Zeiss Ultra-55) и рентгеновской рефлектометрии (XRR, SmartLab, Rigaku). Измерения демонстрируют воспроизводимые результаты с высокой однородностью пленок Ru по площади 100-мм пластины. Разница в толщине составляла ±5% на образце с пленкой 70 нм (1500 циклов ALD).

Часть образцов подвергали дополнительному последующему отжигу при 400 °C в течение 1–3 ч в азоте с использованием установки быстрой термообработки (RTP) Annealsys AS-One 100. Базовый вакуум системы RTP составлял 10^{-2} Торр. Процессы отжига проводились в N_2 (99.999%) при атмосферном давлении. Образцы отжигали в графитовом контейнере, покрытом CVD-SiC.

Кристаллическая структура, химический состав и морфология пленок исследовались с помощью XRD под скользящим углом (GXRD, SmartLab, Rigaku), масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) на приборе TOF.SIMS5 и атомно-силовой микроскопии (АСМ, Nanopics 2100). Все результаты по удельному электрическому сопротивлению пленок, представленные в статье, были получены четырехзондовым методом (четырехзондовая станция Cascade Alessi и Keithley 4200-SCS) на пленках, осажденных на SiO_2(300 нм)/Si-пластина.

Для изучения фазового состава образцов и эволюции кристалличности пленок проведены рентгеноструктурные исследования на дифрактометре SmartLab (Rigaku). Для подавления сигнала от подложки падающий рентгеновский пучок направлялся под углом скольжения $\theta_i = 0.5°$ к поверхности пленки (чуть больше критического угла полного внешнего отражения). Исследована интенсивность рассеяния рентгеновского излучения при больших плоскостных углах дифракции 2θ=10–80 градусов (GID-схема). Рассеянный сигнал регистрировался сцинтилляционным счетчиком с щелью Соллера 0.114°.

ВИМС-анализ выполнен с помощью системы TOF.SIMS5 с использованием ионов Cs^+ (1 кэВ, 75 нА, 300×300 мкм^2) для распыления. Для зондирования

использовали импульсный ионный пучок Bi^+ (25 кэВ, 50 × 50 мкм^2). Для компенсации заряда использовался импульсный электронный пучок (20 эВ). Морфология пленки анализировалась методом контактной АСМ с SII Nanopics 2100.

Для проведения экспериментов по плазмохимическому травлению рутения на поверхности структуры Ru (30 нм)/SiO_2 (200 нм)/Si с помощью электронно-лучевой литографии (Raith 150) из HSQ резиста была сформирована маска – наборы линий с разной широной и расстоянием между ними. Травление выполнялось в установке PlasmaLab 100 (Oxford Instruments). Исследовалось влияние состава плазмы (O_2, Ar, SF_6, C_4F_8) на скорость травления и профиль полученных линий. Профили линий исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ, Zeiss Ultra 55).

С целью исследования возможностей центрифугирования для заполнения пространства между проводящими линиями low-*k*-диэлектриком с помощью плазмохимического травления (PlasmaLab 100) кремния были сформированы наборы линий разной ширины с разным расстоянием между ними. Исследовалось влияние параметров наборов линий на заполнение пространства между ними. В качестве модельного low-*k* диэлектрика был выбран силсесквиоксан водорода. Профили структур исследовались с помощью РЭМ.

Результаты и их обсуждение

Формирование слоев рутения

На поверхности кремния и оксида кремния в процессе PEALD наблюдался трехмерный рост пленок рутения, который можно объяснить плохой нуклеацией. Было обнаружено, что островковый рост пленок Ru на необработанной поверхности Si или SiO_2 продолжается до толщины в несколько десятков нанометров. Ранее нами было установлено, что подслой нитрида тантала, полученный после пяти циклов ALD, оптимален для интенсификации процесса зародышеобразования рутения [20]. Оценка толщины такого слоя по известной скорости роста пленки нитрида тантала в процессе ALD составляет около 0.3 нм, приблизительно один монослой. Это можно рассматривать как модификацию поверхности, приводящую к более эффективному зародышеобразованию рутениевой пленки.

После ALD-пленок на основе Ru все образцы были всесторонне исследованы. Толщина и удельное электросопротивление образцов пленок представлены в *табл. 1*.

Толщина слоев Ru на образцах 1 и 2 не могла быть измерена в СЭМ с приемлемой точностью из-за низкой контрастности, толщина пленок на них определялась методом спектральной эллипсометрии. Для образцов 3–7 измерения СЭМ на поперечном сечении позволили получить точную оценку толщины и определить их поликристаллическую структуру. На образцах 3–5 пленки размер зерен был порядка толщины пленки, а на образцах 6 и 7 пленки имели столбчатую структуру, латеральный размер зерна составлял около 10–15 нм. Для образцов 6 и 7 значения толщины были получены при моделировании кривых XRR, что позволило оценить шероховатость (*RMS*=1.5 нм) и плотность осажденного рутения (12.0±0.2 г·см$^{-3}$). При 375–400 °C скорость роста за цикл ALD составляла около 0.045–0.050 нм.

На сопротивление пленок тоньше 10 нм влияют низкоразмерные эффекты [24]. Это не позволяет оценить объемное удельное сопротивление материала, поэтому приведенные значения удельного сопротивления пленки

Таблица 1. *Параметры образцов*

Номер образца	Число циклов ALD Ru	Температура подложки, °C	Толщина слоя Ru, нм	Удельное сопротивление, мкОм·см
1	750	200	6±1	652.6±1.5
2	750	250	9±1	508.5±1.5
3	750	300	17±2	288.0±1.0
4	750	325	20±2	200.2±1.0
5	750	350	25±2	130.5±1.0
6	750	375	27±1	18.2±0.8
7	750	400	33±1	19.1±0.8

DOI: 10.22204/2410-4639-2023-118-02-53-62 № 2 (118) апрель–июнь 2023 г.

на образцах 1 и 2 следует рассматривать как оценку сверху.

На *рис. 1a* представлена диаграмма рассеяния удельного сопротивления в зависимости от температуры осаждения. Можно предположить, удельное сопротивление линейно уменьшается с ростом температуры осаждения. При температуре осаждения 375 °C сопротивление достигает минимума.

На *рис. 1b–d* представлен выход вторичных ионов ^{18}O, ^{102}Ru и углеродсодержащих ионов из покрытий, осажденных при разных температурах. Для кислорода видно, что с точки зрения состава пленки существуют два температурных диапазона: 1) обогащенные кислородом пленки – при 200–350 °C и 2) пленки, для которых выход вторичных ионов кислорода на пределе обнаружения метода ВИМС, – при 375–400 °C. Можно сделать вывод, что пленка чистого рутения образуется приблизительно при T>350 °C, а при более низких температурах происходит осаждение пленки Ru, обогащенного кислородом. Пониженный выход ионов кислорода и рутения для образцов, осажденных при температурах подложки 200–250°C, можно объяснить зависимостью выхода ионов от материала матрицы (чистый металл или оксид) в ВИМС. Выход углерода, как видно из графика, уменьшается с повышением температуры. Это подтверждает предположение о незавершенности реакции осаждаемого материала с кислородной плазмой; по-видимому, пленки в этом случае, наряду с кислородом, содержат органические остатки.

На *рис. 2* представлены спектры GXRD покрытий, осажденных при температурах 300–400 °C. Отмечено положение опорных пиков (вертикальные линии) для Ru [25] и RuO_2 [26] в хаотически ориентированных порошках. В спектрах образцов 3–5 присутствуют только пики, соответствующие хаотически ориентированной тетрагональной фазе RuO_2 ($P4_2/mnm$). С другой стороны, в спектрах образцов 6 и 7 присутствуют пики, совпадающие только со случайно ориентированной

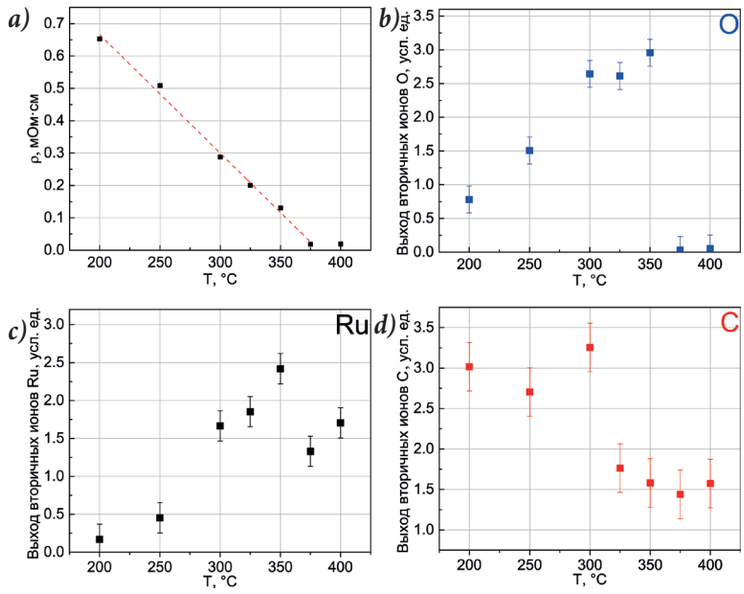


Рис. 1. *a – Зависимость удельного сопротивления от температуры; b–d – выходы вторичных ионов ^{18}O, ^{102}Ru и углеродсодержащих ионов в зависимости от температуры, полученные при ВИМС.*

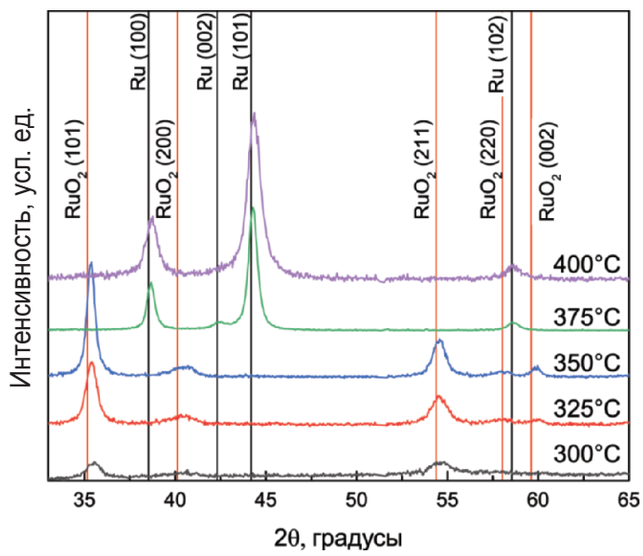


Рис. 2. *Спектры GXRD для пленок, осажденных при температурах 300–400 °C.*

гексагональной фазой Ru ($P6_3/mmc$). Можно предположить, что при температуре осаждения 375° C происходит резкое изменение механизмов поверхностных реакций, приводящее к изменению состава и структуры пленки от поликристаллического RuO_2 при низких температурах до пленки чистого Ru при более высоких температурах. Следует отметить, что удельное сопротивление наших пленок RuO_2 значительно превышает значения, указанные ранее [27]. Возможная причина – высокое содержание углерода в пленках оксида рутения. Все пики RuO_2 смещены в сторону больших углов. Это можно объяснить сжимающими напряжениями в покрытиях.

Осаждение пленки Ru толщиной 33 нм методом PEALD при 400 °C занимает около 3. Такой температурный режим не подходит для некоторых приложений (например, межсоединений ИС). Интерес представляет влияние последующего отжига на свойства пленки, осажденной при более низкой температуре. Образцы 3–5 отжигали при 400 °C в течение 1–2 ч. Было обнаружено, что толщина пленок на основе Ru, осажденных при низкой температуре методом PEALD, существенно уменьшается при последующем отжиге. Этот эффект не наблюдался для пленок, осажденных PEALD при 375–400 °C.

На *рис. 3а* представлены спектры GXRD образца 3 до и после отжига при 400°C в N_2 в течение 1 ч. Из графика видно, что в процессе отжига состав и структура покрытия заметно изменились. Поликристаллическая тетрагональная структура RuO_2 сменилась поликристаллической гексагональной пленкой Ru. По-видимому, при отжиге происходит разложение RuO_2. Возможна и реакция диспропорционирования с образованием летучего RuO_4.

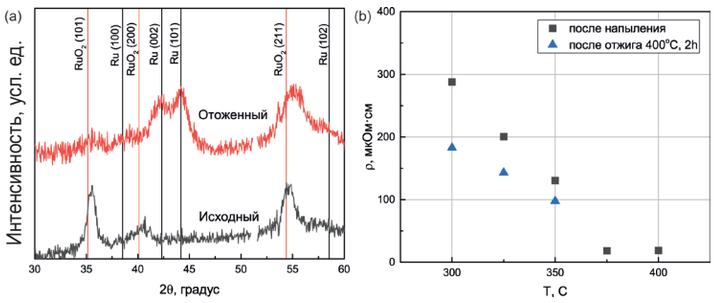


Рис. 3. *a – GXRD-спектры для пленки, осажденной при температуре 300 °C, до и после отжига при 400 °C в N2 в течение 1 ч; b – зависимости удельного сопротивления от температуры осаждения до и после отжига.*

Этот фазовый переход сопровождался уменьшением удельного электрического сопротивления. На *рис. 3б* представлено удельное сопротивление образцов до и после отжига при 400 °C в N_2 в течение 2 ч. Тем не менее во всех случаях удельное сопротивление пленок после отжига остается выше, чем у образцов 6 и 7. Для некоторых низкотемпературных образцов отжиг привел к снижению удельного сопротивления до 50–60 мкОм·см. Эти значения близки к значениям, указанным для RuO_2 ранее [27].

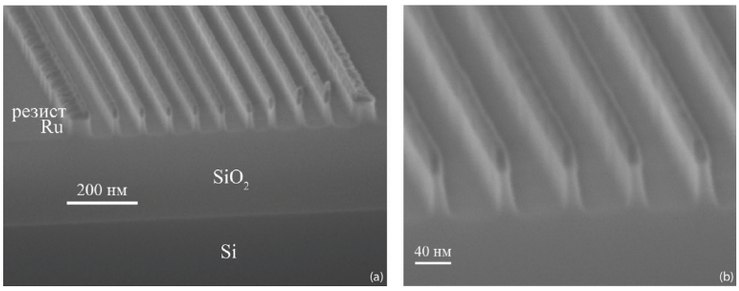


Рис. 4. *a – РЭМ-изображение линий из рутения, полученных плазмохимическим травлением в плазме O_2; b – ширина линий – около 15 нм, расстояние между линиями – 50 нм.*

Травление рутения

Исследование показало, что внесение SF_6, Ar и C_4F_8 в кислородную плазму не оказывает существенного влияния на процесс травления рутения. В значительной степени профиль и скорость травления определяются напряжением смещения. Напряжение в исследовании смещение варьировалось в диапазоне 50–300 В. Оптимальным, с точки зрения вертикальности стенок оказалось значение напряжения смещения 300 В *(рис. 4а)*.

Были получены серии линий из рутения шириной до 15 нм и расстояние между ними – 50 нм *(рис. 4b)*. Резист после процесса не удалялся, поскольку субтрактивная технология предполагает применение химико-механической планаризации диэлектрика после его нанесения.

Нанесение low-k на массивы линий

Исследование возможностей центрифугирования показало, что заполнение пространства между линиями силсеквиоксаном водорода происходит без пустот. Толщина low-*k*-диэлектрика в областях без линий оказалась приблизительно на 10% меньше *(рис. 5)*.

Были сформированы структуры с наборами линий шириной 50 нм и расстоянием между ними около 40 нм, покрытых low-*k*-диэлектриком без пустот. Неоднородность слоя силсеквиоксана водорода может быть связана с изменением материала под действием электронного пучка во время получения фотографии.

Заключение

Исследованы свойства тонких пленок рутения, осажденного методом PEALD с использованием $Ru(EtCp)_2$ и кислородной плазмы на поверхности кремния и SiO_2 с подслоем TaN 0.3 нм. Высокая однородность и целостность пленок, а также приемлемая скорость роста

за цикл были достигнуты на кремниевых пластинах диаметром 100 мм. В интервале температур осаждения 200–400 °C обнаружены два различных режима АСО поверхностной реакции между прекурсорами. При температурах ниже 375 °C были получены поликристаллические пленки оксида рутения. При более высокой температуре происходило формирование поликристаллических покрытий из чистого рутения.

Для рутениевого покрытия толщиной 29 нм удалось получить шероховатость поверхности с *RMS*=1.48 нм. Это значительно ниже, чем у пленок, полученных термическим АСО из популярных прекурсоров (*RMS*=2.6–3.5 нм). Шероховатость поверхности пленок рутения методом АСО толщиной более 10 нм можно объяснить последствиями механических напряжений в пленках.

Рассмотрены вопросы плазмохимического травления рутения и нанесения low-*k*-диэлектрика центрифугированием на массивы линий. Продемонстрированы основные этапы субтрактивной технологии формирования системы межсоединений на основе рутения.

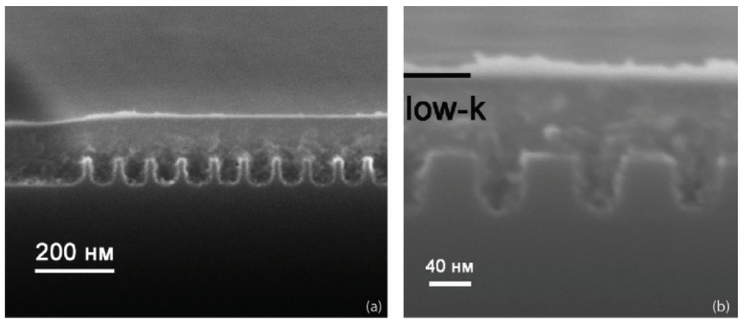


Рис. 5. *a – РЭМ-изображение структуры с нанесенным low-k-диэлектриком (силсеквиоксана водород); b – изображение набора линий шириной 50 нм и расстоянием между ними около 40 нм, покрытых low-k-диэлектриком.*

Работа поддержана грантом РФФИ №18-29-27029 и частично выполнена в рамках государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме №FFNN-2022-0021.

Литература

1. ***T. Aaltonen, P. Alén, M. Ritala, M. Leskelä***
Chem. Vap. Depos., 2003, **9**(1), 45. DOI: 10.1002/cvde.200290007.
2. ***J. Lee, Y.W. Song, K. Lee, Y. Lee, H.K. Jang***
ECS Trans., 2006, **2**(4), 1. DOI: 10.1149/1.2204812.
3. ***K. Kukli, J. Aarik, A. Aidla, I. Jõgi, T. Arroval, J. Lu, T. Sajavaara, M. Laitinen, A.-A. Kiisler, M. Ritala***
Thin Solid Films, 2012, **520**, 2756. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.11.088.
4. ***S. Yeo, S.-H. Choi, J.-Y. Park, S.-H. Kim, T. Cheon, B.-Y. Lim, S. Kim***
Thin Solid Films, 2013, **546**, 2. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.074.
5. ***M.M. Minjauw, J. Dendooven, B. Capon, M. Schaekers, C. Detavernier***
J. Mater. Chem. C, 2015, **3**, 132. DOI: 10.1039/C4TC01961J.
6. ***K. Kukli, M. Kemell, E. Puukilainen, J. Aarik, A. Aidla, T. Sajavaara, M. Laitinen, M. Tallarida, J. Sundqvist, M. Ritala***
J. Electrochem. Soc., 2011, **158**(3), 158. DOI: 10.1149/1.3533387.
7. ***N. Leick-Marius***
PhD Thesis in Applied Physics and Science Education, Technische Universiteit Eindhoven, KN, Eindhoven, 2014, 163 pp. DOI: 10.6100/IR782932.
8. ***J. Hämäläinen, M. Ritala, M. Leskelä***
Chem. Mater., 2014, **26**(1), 786. DOI: 10.1021/cm402221y.
9. ***S.-J. Park, W.-H. Kim, H.-B.-R. Lee, W.J. Maeng, H. Kim***
Microelectron. Eng., 2008, **85**(1), 39. DOI: 10.1016/j.mee.2007.01.239.
10. ***J.-Y. Kim, D.-S. Kil, J.-H. Kim, S.-H. Kwon, J.-H. Ahn, J.-S. Roh, S.-K. Park***
J. Electrochem. Soc., 2012, **159**(6), 560. DOI: 10.1149/2.069206jes.
11. ***R. Müller, L. Ghazaryan, P. Schenk, S. Wolleb, V. Beladiya, F. Otto, N. Kaiser, A. Tünnermann, T. Fritz, A. Szeghalmi***
Coatings, 2018, **8**, 413. DOI: 10.3390/coatings8110413.
12. ***J. Lu, J.W. Elam***
Chem. Mater., 2015, **27**(14), 4950. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00818.
13. ***O.-K. Kwon, J.-H. Kim, H.-S. Park, S.-W. Kang***
J. Electrochem. Soc., 2004, **151**(2), 109. DOI: 10.1149/1.1640633.
14. ***A. Rogozhin, A. Miakonkikh, E. Smirnova, A. Lomov, S. Simakin, K. Rudenko***
Coatings, 2021, **11**(2), 117. DOI: 10.3390/coatings11020117.
15. ***S. Paolillo, D. Wan, F. Lazzarino, N. Rassoul, D. Piumi, Z. Tokei***
J. Vac. Sci. Technol., 2018, **B 36**, 03E103-1. DOI: 10.1116/1.5022283
16. ***C.C. Hsu, J.W. Coburn, D.B. Graves***
J. Vac. Sci. Technol. A, 2006, **24**(1), 1. DOI: 10.1116/1.2121751.
17. ***S. Decoster, E. Camerotto, G. Murdoch, F. Lazzarino***
J. Vac. Sci. Technol. B: Nanotechnol. Microelectron., 2022, **40**(3), 032802. DOI: 10.1116/6.0001791.
18. ***M. Li, B. Popere, P. Trefonas, A.T. Heitsch, R. Limary, R. Katsumata, Y. Zhang, R.A. Segalman***
В *Proc. SPIE 10960, Advances in Patterning Materials and Processes XXXVI (USA, California, San Jose, 25–28 February, 2019)*, USA, Washington, Bellingham, SPIE, 2019, 109600R. DOI: 10.1117/12.2514830.
19. ***V. Jousseaume, B. Altemus, C. Ribière, S. Minoret, M. Gottardi, C. Ratin, K. Ichiki, T. Mourier, J. Faguet***
Microelectron. Eng., 2017, **167**, 80. DOI: 10.1016/j.mee.2016.11.005.
20. ***E.A. Smirnova, A.V. Miakonkikh, A.E. Rogozhin, K.V. Rudenko***
J. Phys. Conf. Ser., 2020, **1695**(1), 012045. DOI: 10.1088/1742-6596/1695/1/012045.
21. ***S.-S. Yim, D.-J. Lee, K.-S. Kim, S.-H. Kim, T.-S. Yoon, K.-B. Kim***
J. Appl. Phys., 2008, **103**(11), 113509. DOI: 10.1063/1.2938052.
22. ***S. Somani, A. Mukhopadhyay, C. Musgrave***
J. Phys. Chem. C, 2011, **115**, 11507. DOI: 10.1021/jp1059374.
23. ***K.V. Rudenko, A.V. Myakon'kikh, A.E. Rogozhin, O.P. Gushchin, V.A. Gvozdev***
Russ. Microelectron, 2018, **47**, 1. DOI: 10.1134/S1063739718010055.
24. ***M.H. van der Veen, N. Heyler, O.V. Pedreira, I. Ciofi, S. Decoster, V.V. Gonzalez, N. Jourdan, H. Struyf, K. Croes***
В *Proc. 2018 IEEE International Interconnect Technology Conference (USA, CA, Santa Clara, 4–7 June, 2018)*, USA, New York, IEEE, 2018, pp. 172–174. DOI: 10.1109/IITC.2018.8430407.
25. ***A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin***
J. Alloys Compd., 2004, **365**, 168. DOI: 10.1016/S0925-8388(03)00652-2.
26. ***M.L. Foo, Q. Huang, J.W. Lynn, W.L. Lee, T. Klimczuk, I.S. Hagemann, N.P. Ong, R.J. Cava***
J. Solid State Chem., 2006, **179**, 563. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.11.014.
27. ***D.Z. Austin, M.A. Jenkins, D. Allman, S. Hose, D. Price, C.L. Dezelah, J.F. Conley***
Chem. Mater., 2017, **29**(3), 1107. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04251.

English

Alternative Technological Schemes and Processes for the Formation of Ruthenium-Based Multilevel Metallization Structures for ULSI*

Alexander E. Rogozhin
Valiev Institute of Physics and Technology, RAS
34 Nakhimovsky Ave., Moscow, 117218, Russia
rogozhin@ftian.ru

Olga O. Permiakova
Valiev Institute of Physics and Technology, RAS
34 Nakhimovsky Ave., Moscow, 117218, Russia
o.permyakova@ftian.ru

Elizaveta A. Smirnova
Valiev Institute of Physics and Technology, RAS
34 Nakhimovsky Ave., Moscow, 117218, Russia
smirnova@ftian.ru

Andrey A. Lomov
Valiev Institute of Physics and Technology, RAS
34 Nakhimovsky Ave., Moscow, 117218, Russia
lomov@ftian.ru

Sergey G. Simakin
Yaroslavl Branch of Valiev Institute of Physics and Technology, RAS
21 Universitetskaya Str., Yaroslavl, 150007, Russia
simser@mail.ru

Konstantin V. Rudenko
Valiev Institute of Physics and Technology, RAS
34 Nakhimovsky Ave., Moscow, 117218, Russia
rudenko@ftian.ru

Abstract

Ruthenium thin films were deposited by plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) using $Ru(EtCp)_2$ and oxygen plasma on the modified silicon surface and SiO_2/Si substrates. The substrate temperature has a significant impact on film growth. The GXRD and SIMS analysis have shown that at the substrate temperature *T*=375 °C there is a sharp change in the mechanisms of surface reactions, which leads to a change in the film composition from RuO_2 at low temperatures to a pure Ru film at higher temperatures. This was confirmed by measurements of the electrical resistivity of Ru-based films. The lowest surface roughness ~1.5 nm was obtained at a film thickness of 29 nm deposited at 375 °C on a SiO_2/Si-substrate. The measured resistivity of the Ru film was 18–19·μΩ·cm. Issues regarding the plasma-chemical etching of ruthenium and the spin-on of a low-*k* dielectric onto arrays of lines are taken into account.

Keywords: ULSI, interconnections, metallization system, ruthenium, plasma chemical etching, low-*k*.

**The work was financially supported by RFBR (project 18-29-27029).*

Images & Tables

Table 1. *Parameters of the samples*

Sample #	# of Ru Cycles	Dep temp, °C	Thickness, nm	Resistivity, μOhm·cm
1	750	200	6±1	652.6±1.5
2	750	250	9±1	508.5±1.5
3	750	300	17±2	288.0±1.0
4	750	325	20±2	200.2±1.0
5	750	350	25±2	130.5±1.0
6	750	375	27±1	18.2±0.8
7	750	400	33±1	19.1±0.8

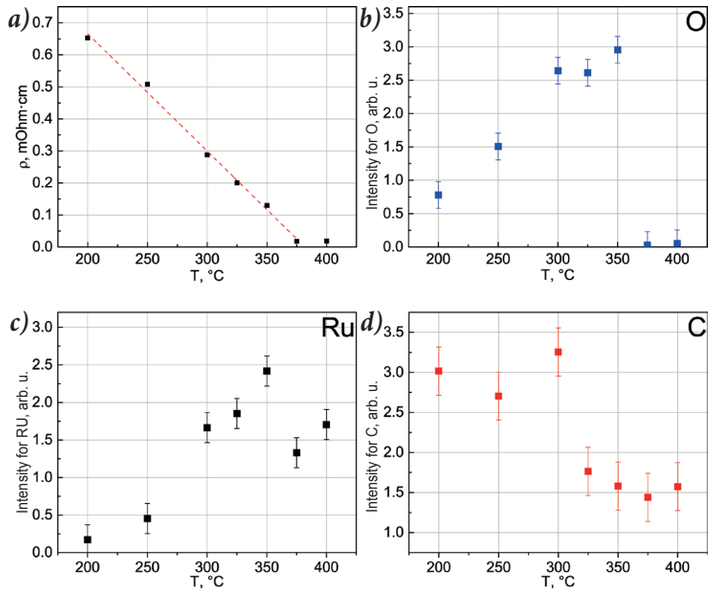


Fig. 1. a – resistivity vs. deposition temperature; b–d – secondary ion mass spectrometry (SIMS) yield of ^{18}O, ^{102}Ru, and carbon-containing ions in the coatings deposited at different temperatures, respectively.

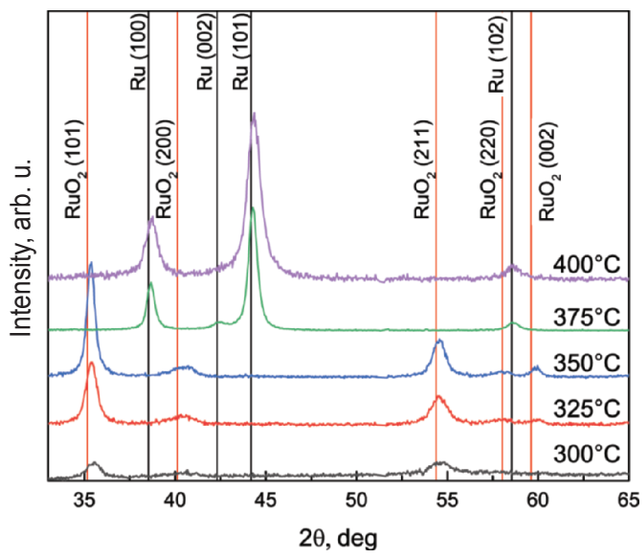


Fig. 2. Grazing incidence XRD (GXRD) spectra obtained for the coatings deposited at temperatures 300–400 °C.

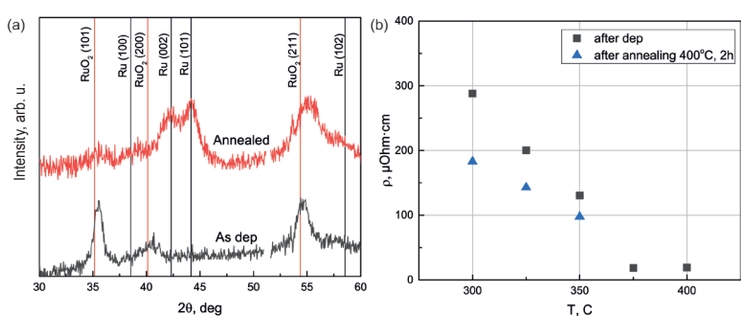


Fig. 3. a – GXRD spectra obtained for the film, deposited at 300 °C, before and after additional annealing at 400 °C in N_2 for 1 h; b – resistivity of the samples before and after post-annealing at 400 °C in N_2 for 2 h vs. deposition temperature.

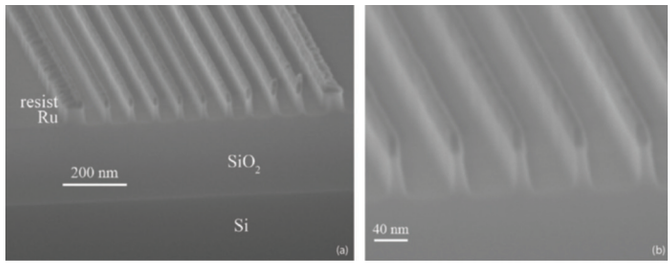


Fig. 4. *a – SEM image of ruthenium lines obtained by O_2 plasma etching; b – line thickness is about 15 nm, distance between them – 50 nm.*

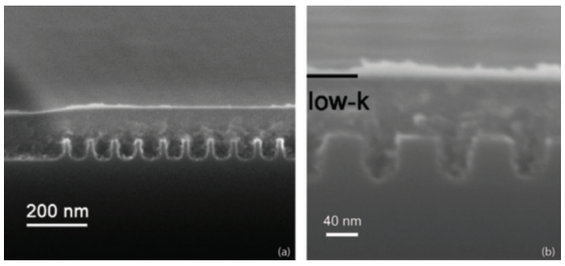


Fig. 5. *a – SEM image of a structure with deposited low-k dielectric (HSQ); b – image of a set of lines coated with a low-k dielectric. The line width is 50 nm, and the distance between lines is about 40 nm.*

References

1. ***T. Aaltonen, P. Alén, M. Ritala, M. Leskelä***
Chem. Vap. Depos., 2003, **9**(1), 45. DOI: 10.1002/cvde.200290007.
2. ***J. Lee, Y.W. Song, K. Lee, Y. Lee, H.K. Jang***
ECS Trans., 2006, **2**(4), 1. DOI: 10.1149/1.2204812.
3. ***K. Kukli, J. Aarik, A. Aidla, I. Jõgi, T. Arroval, J. Lu, T. Sajavaara, M. Laitinen, A.-A. Kiisler, M. Ritala***
Thin Solid Films, 2012, **520**, 2756. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.11.088.
4. ***S. Yeo, S.-H. Choi, J.-Y. Park, S.-H. Kim, T. Cheon, B.-Y. Lim, S. Kim***
Thin Solid Films, 2013, **546**, 2. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.074.
5. ***M.M. Minjauw, J. Dendooven, B. Capon, M. Schaekers, C. Detavernier***
J. Mater. Chem. C, 2015, **3**, 132. DOI: 10.1039/C4TC01961J.
6. ***K. Kukli, M. Kemell, E. Puukilainen, J. Aarik, A. Aidla, T. Sajavaara, M. Laitinen, M. Tallarida, J. Sundqvist, M. Ritala***
J. Electrochem. Soc., 2011, **158**(3), 158. DOI: 10.1149/1.3533387.
7. ***N. Leick-Marius***
PhD Thesis in Applied Physics and Science Education, Technische Universiteit Eindhoven, KN, Eindhoven, 2014, 163 pp.
DOI: 10.6100/IR782932.
8. ***J. Hämäläinen, M. Ritala, M. Leskelä***
Chem. Mater., 2014, **26**(1), 786. DOI: 10.1021/cm402221y.
9. ***S.-J. Park, W.-H. Kim, H.-B.-R. Lee, W.J. Maeng, H. Kim***
Microelectron. Eng., 2008, **85**(1), 39. DOI: 10.1016/j.mee.2007.01.239.
10. ***J.-Y. Kim, D.-S. Kil, J.-H. Kim, S.-H. Kwon, J.-H. Ahn, J.-S. Roh, S.-K. Park***
J. Electrochem. Soc., 2012, **159**(6), 560. DOI: 10.1149/2.069206jes.
11. ***R. Müller, L. Ghazaryan, P. Schenk, S. Wolleb, V. Beladiya, F. Otto, N. Kaiser, A. Tünnermann, T. Fritz, A. Szeghalmi***
Coatings, 2018, **8**, 413. DOI: 10.3390/coatings8110413.
12. ***J. Lu, J.W. Elam***
Chem. Mater., 2015, **27**(14), 4950.
DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00818.
13. ***O.-K. Kwon, J.-H. Kim, H.-S. Park, S.-W. Kang***
J. Electrochem. Soc., 2004, **151**(2), 109. DOI: 10.1149/1.1640633.
14. ***A. Rogozhin, A. Miakonkikh, E. Smirnova, A. Lomov, S. Simakin, K. Rudenko***
Coatings, 2021, **11**(2), 117. DOI: 10.3390/coatings11020117.
15. ***S. Paolillo, D. Wan, F. Lazzarino, N. Rassoul, D. Piumi, Z. Tokei***
J. Vac. Sci. Technol., 2018, **B 36**, 03E103-1. DOI: 10.1116/1.5022283
16. ***C.C. Hsu, J.W. Coburn, D.B. Graves***
J. Vac. Sci. Technol. A, 2006, **24**(1), 1. DOI: 10.1116/1.2121751.
17. ***S. Decoster, E. Camerotto, G. Murdoch, F. Lazzarino***
J. Vac. Sci. Technol. B: Nanotechnol. Microelectron., 2022, **40**(3), 032802. DOI: 10.1116/6.0001791.
18. ***M. Li, B. Popere, P. Trefonas, A.T. Heitsch, R. Limary, R. Katsumata, Y. Zhang, R.A. Segalman***
In *Proc. SPIE 10960, Advances in Patterning Materials and Processes XXXVI (USA, California, San Jose, 25–28 February, 2019)*, USA, Washington, Bellingham, SPIE, 2019, 109600R.
DOI: 10.1117/12.2514830.
19. ***V. Jousseaume, B. Altemus, C. Ribière, S. Minoret, M. Gottardi, C. Ratin, K. Ichiki, T. Mourier, J. Faguet***
Microelectron. Eng., 2017, **167**, 80. DOI: 10.1016/j.mee.2016.11.005.
20. ***E.A. Smirnova, A.V. Miakonkikh, A.E. Rogozhin, K.V. Rudenko***
J. Phys. Conf. Ser., 2020, **1695**(1), 012045.
DOI: 10.1088/1742-6596/1695/1/012045.
21. ***S.-S. Yim, D.-J. Lee, K.-S. Kim, S.-H. Kim, T.-S. Yoon, K.-B. Kim***
J. Appl. Phys., 2008, **103**(11), 113509. DOI: 10.1063/1.2938052.
22. ***S. Somani, A. Mukhopadhyay, C. Musgrave***
J. Phys. Chem. C, 2011, **115**, 11507. DOI: 10.1021/jp1059374.
23. ***K.V. Rudenko, A.V. Myakon'kikh, A.E. Rogozhin, O.P. Gushchin, V.A. Gvozdev***
Russ. Microelectron, 2018, **47**, 1. DOI: 10.1134/S1063739718010055.
24. ***M.H. van der Veen, N. Heyler, O.V. Pedreira, I. Ciofi, S. Decoster, V.V. Gonzalez, N. Jourdan, H. Struyf, K. Croes***
In *Proc. 2018 IEEE International Interconnect Technology Conference (USA, CA, Santa Clara, 4–7 June, 2018)*, USA, New York, IEEE, 2018, pp. 172–174. DOI: 10.1109/IITC.2018.8430407.
25. ***A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin***
J. Alloys Compd., 2004, **365**, 168.
DOI: 10.1016/S0925-8388(03)00652-2.
26. ***M.L. Foo, Q. Huang, J.W. Lynn, W.L. Lee, T. Klimczuk, I.S. Hagemann, N.P. Ong, R.J. Cava***
J. Solid State Chem., 2006, **179**, 563. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.11.014.
27. ***D.Z. Austin, M.A. Jenkins, D. Allman, S. Hose, D. Price, C.L. Dezelah, J.F. Conley***
Chem. Mater., 2017, **29**(3), 1107.
DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04251.

Основные аспекты формирования металлизации в субдесятинанометровой технологии изготовления интегральных схем*

И.И. Амиров, А.Н. Куприянов, В.В. Наумов, М.О. Изюмов, Д.Г. Волошин, А.Н. Кропоткин, Д.В. Лопаев, Т.В. Рахимова

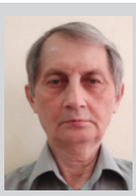
Приведены основные результаты теоретического и экспериментального исследования параметров плазмы Ar/Cl_2 и $Ar/Cl_2/O_2$ в реакторе атомно-слоевого травления, исследования травления пленок Mo, W, Ru в хлорсодержащей плазме с *in situ* контролем непрерывного процесса травления и циклического атомно-слоевого травления пленки W во фторсодержащей плазме. Результаты расчета концентрации ионов, полученных с использованием разработанной двумерной гидродинамической модели хлорсодержащей плазмы ВЧИ разряда находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Обнаружено сильное увеличение скорости травления Mo, W в хлорсодержащей плазме с увеличением энергии ионов. Показано, что использование *in situ* рефлектометрического метода определения скорости травления дает возможность контролировать процесс травления на отдельных стадиях циклического атомно-слоевого травления металлов. Это способствует более быстрой его разработке. Кратко обсуждается механизм травления металлов в хлорсодержащей плазме.

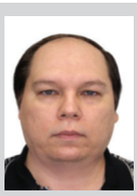
Ключевые слова: технология, моделирование, диагностика, металлизация, атомно-слоевое травление, галогенсодержащая плазма, пленки металлов, контроль травления.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-27017).*

Введение

В субдесятинанометровой технологии интегральных схем (ИС) существенное изменение должна претерпеть технология металлизации. Медная металлизация должна быть заменена на металлизацию на основе кобальта, рутения или тугоплавких металлов Mo, W, Rh и Ir [1–3]. Хотя их удельное электрическое сопротивление ρ больше, чем меди, но из-за размерного эффекта, связанного со средней длиной свободного пробега электрона, ρ будет меньше при размерах дорожек <10 нм. Кроме того, замена Cu на Co или Ru повысит надежность металлизации из-за низкой их диффузии в слой диэлектрика и высокой стойкости к электромиграции [4, 5]. По этому критерию Ru является наиболее подходящим кандидатом для металлизации. Кроме того, в отличие от Cu и Co рутений хорошо травится в галогенсодержащей плазме и поэтому дорожки металлизации на его основе можно сформировать не по дамасцен-технологии, а путем плазмохимического анизотропного травления [6]. Однако, несмотря на ин-

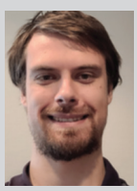

АМИРОВ
Ильдар Искандерович
Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН


КУПРИЯНОВ
Александр Николаевич
Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН


НАУМОВ
Виктор Васильевич
Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН


ИЗЮМОВ
Михаил Олегович
Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН


ВОЛОШИН
Дмитрий Григорьевич
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова


КРОПОТКИН
Андрей Никитич
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова


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

тенсивные исследования, выбор оптимального металла будущей металлизации еще не осуществлен [7]. В качестве материала металлизации предлагается использовать также интерметаллические соединения с низким удельным сопротивлением типа Cu_2Mg, $CuAl_2$ и NiAl [7].

Замена материала металлизации и уменьшение толщины пленок металлов до 40–50 нм вызывают необходимость в разработке процессов их нанесения и травления. При нанесении пленок их удельное сопротивление должно быть сравнимо с объемным сопротивлением. Обычно минимальное удельное сопротивление имеют эпитаксиальные пленки металла [4]. Для осаждения металла в канавки разрабатываются процессы плазмохимического газофазного осаждения, электрохимического осаждения и магнетронного нанесения. Последний метод широко используется в технологии наноэлектроники. Было показано, что при определенных условиях магнетронного нанесения удельное сопротивление Co толщиной ~40 нм было меньше 9.8 мкОм·см, что сравнимо с удельным сопротивлением объемного Co (6.8 мкОм·см) [8, 9].

При размерах элементов интегральных схем менее 10 нм необходимо осуществлять контроль процесса травления с атомарной точностью. Такой циклический процесс плазменного атомно-слоевого травления (АСТ) был разработан для травления Si, SiO_2, Si_4N_4 [10, 11]. Показана возможность реализации атомно-слоевого травления W и Mo [11, 12]. Хотя принцип реализации процессов АСТ был разработан давно, многие аспекты такого травления остаются неясными. Это обусловлено недостаточным пониманием механизма травления металлов в галогенсодержащей плазме. Поэтому разработка процессов АСТ неразрывно связана с экспериментальным и теоретическим исследованиями характеристик плазмы галогенсодержащих газов, определением потоков радикалов, ионов, их энергии в реакторе атомно-слоевого травления. На основе этих данных можно будет представить механизм травления металлов. В статье будут кратко приведены результаты моделирования плазмы и диагностики параметров плазмы Ar, Ar/Cl_2, $Ar/Cl_2/O_2$ в реакторе атомно-слоевого травления, в котором проводили травление W, Mo и Ru.

Результаты расчетов параметров плазмы ВЧИ разряда в Ar, Ar/Cl_2 и $Ar/Cl_2/O_2$ с использованием двумерной гидродинамической модели

Особенностью разработанной двумерной гидродинамической модели ВЧИ разряда (f=13.56 МГц) в реакторе атомно-слоевого травления *(рис. 1)*, в отличие от существующих моделей, является учет влияния на характеристики плазмы температуры и протока газа. В модель входят уравнение непрерывности для плотностей частиц (электронов, ионов, нейтральных частиц), диффузионно-дрейфовое приближение для потока ионов

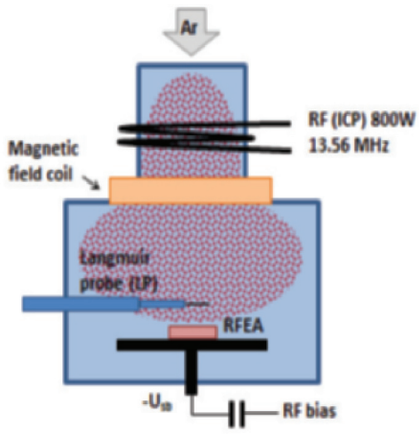


Рис. 1. *Блок-схема реактора атомно-слоевого травления.*

и электронов, уравнение для энергии электронов. Также в модель входят уравнение Максвелла для определения электромагнитных полей, уравнение для температуры и для протока газа.

Решение итоговой системы уравнений в частных производных было проведено с помощью метода конечных элементов. При описании взаимодействия плазмы с поверхностью важным параметром является распределение приходящих на поверхность частиц по энергии. Для расчета функции распределения ионов по энергии (ФРИЭ) гидродинамическая модель разряда Ar была дополнена кинетической моделью движения ионов в заданном электрическом поле с учетом столкновений с нейтральными частицами методом Монте-Карло. Заданное электрическое поле бралось из стационарного решения диффузионно-дрейфовой модели разряда. Динамика ионов рассчитывалась с учетом процессов упругого рассеяния, а также резонансной и нерезонансной перезарядок. Подробно подобная модель, но в применении к другой геометрии реактора, была приведена в [13]. Результаты моделирования характеристики плазмы находились в хорошем согласии с экспериментальными данными.

В случае разряда в хлоре модель включает в себя электронную компоненту, молекулы в основном (Cl_2) и колебательно-возбужденном состояниях ($Cl_2(v$=1,2,3)), атомарный хлор

Cl в основном ($^2P_{3/2}$) и возбужденных ($Cl(^2P_{1/2})$), $Cl(^1P_{5/2})$ состояниях, ионы Cl^+, Cl_2^+ и Cl^-. При моделировании разряда в хлоре использована схема реакций из работы [14]. Величины потоков атомов Cl и их концентрации в разряде определяются коэффициентом рекомбинации на стенках. С определения этой величины нужно начинать расчеты для конкретных экспериментальных условий. Необходимо отметить, что коэффициент рекомбинации атомов Cl на стенке может меняться при добавлении аргона. Параметры разряда – давление 1.2 Па, мощность 240 Вт, расход 3 см^3/мин при нормальных условиях (н.у.), доля Ar (0–60%). Из результатов моделирования следовало, что поток ионов Ar^+ намного меньше потоков ионов Cl^+ и Cl_2^+ даже при большом содержании (60%) аргона в смеси *(рис. 2)*. Это объясняется более высоким потенциалом ионизации атомов Ar, чем молекулярного и атомарного хлора. Слабое изменение потока возбужденных атомов Ar с увеличением содержания аргона в смеси может быть обусловлено увеличением каналов тушения Ar* с хлором. Поток атомов хлора остается постоянным с увеличением доли аргона в смеси, что объясняется увеличением степени диссоциации Cl_2 в плазме вследствие увеличения плотности и температуры электронов. Увеличение потоков ионов хлора Cl^+ и Cl_2^+ также объясняется увеличением концентрации и температуры электронов n_e и T_e, а также эффектом перемещения плазмы в нижнюю камеру.

Для тестирования модели на базе имеющихся литературных данных по разряду в смесях Ar/Cl_2 были проведены расчеты в цилиндрической геометрии индукционного разряда из работы [14]. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными по плотности электронов в зависимости от давления (10–25 мТорр) для смеси 50%Ar/50%Cl_2. Для тестирования модели в тройной смеси $Ar/Cl_2/O_2$ были использованы данные из работы [15] по долям ионных потоков и концентрации нейтральных частиц O, Cl и ClO. Получено хорошее согласие по ионному составу и концентрации

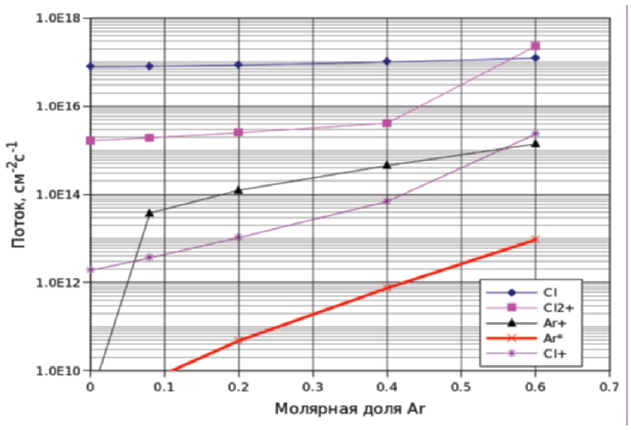


Рис. 2. *Потоки заряженных и нейтральных частиц в плазме Ar/Cl_2 с увеличением содержания аргона в смеси. Давление 20 мТорр, ВЧ-мощность 240 Вт.*

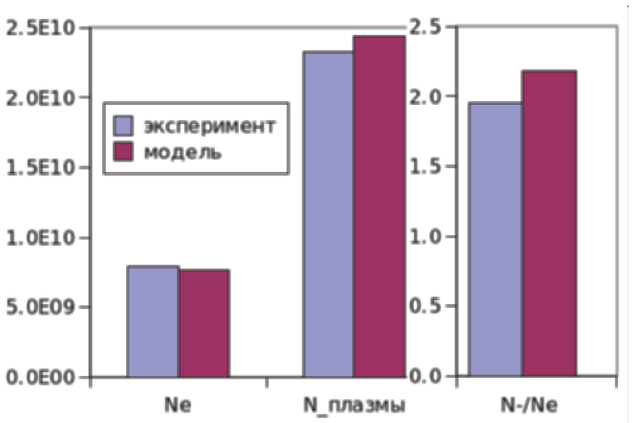


Рис. 3. *Плотность электронов, положительных ионов (N_плазмы) [см$^{-3}$], электроотрицательность для разряда в смеси $Ar/Cl_2/O_2$ – 50%/35%/15%, мощность 800 Вт, давление 0.6 Па. Сравнение расчетных и экспериментальных данных.*

атомов O при высоком содержании кислорода в тройной смеси. При большом содержании хлора ионный состав отличается от экспериментально измеренного в указанной работе. Однако такое же отличие получено самими авторами работы [15] по результатам своей численной модели. Получено хорошее согласие по плотности электронов, положительных ионов и степени электроотрицательности N^-/n_e в условиях данной работы *(рис. 3)*.

Экспериментальные исследования плазмы ВЧИ разряда в Ar, Ar/Cl_2, $Ar/Cl_2/O_2$ в реакторе атомно-слоевого травления

Экспериментальное исследование характеристик плазмы ВЧИ разряда в реакторе атомно-слоевого травления осуществляли с использованием зондового и спектрального методов. ВЧ компенсированный цилиндрический зонд Ленгмюра и СВЧ-зонд (hairpin) использовались для определения параметров плазмы: функции распределения электронов по энергии

(ФРЭЭ), потенциала плазмы, температуры и плотности электронов в зависимости от давления, ВЧ-мощности. Использование двух зондовых методов важно для проведения измерений параметров электроотрицательной плазмы, такой, как хлорсодержащая плазма. Плотность ионного тока на электрод и функция распределения ионов по энергии измерялись сеточным анализатором с задерживающим потенциалом (RFEA) в виде плоского зонда с охранным кольцом вокруг него (чтобы избежать влияния краевых эффектов), расположенным на поверхности электрода. Методика измерения параметров плазмы подробно приведена в [16, 17]. Все измерения сделаны в центре камеры в области ~3 см выше поверхности электрода *(рис.1)*.

Зондовые измерения показали, что функция распределения электронов по энергии в плазме Ar/Cl_2 изменялась с увеличением содержания хлора в смеси при низком (0.6 Па) и более высоком давлении (2.4 Па). По ее виду можно полагать, что она была максвелловской при содержании Cl_2 менее 80%. В плазме Cl_2 ФРЭЭ была не максвелловской. При давлении 0.6 Па температура электронов T_e слабо изменялась с увеличением Cl_2 в смеси. Она равнялась ~2.3 эВ при ВЧ-мощности 800 и 400 Вт. Но при давлении 2.4 Па она резко падала до 1 эВ при увеличении содержания Cl_2 до 20% и далее не изменялась *(рис. 4а)*. Изменение плотности электронов с увеличением содержания хлора в смеси также было различным при высоком и низком давлении *(рис. 4б)*.

Плазма Cl_2/Ar становилась электроотрицательной при содержании Cl_2 больше 20%. *(рис. 5а)*. Но если при низком давлении после быстрого увеличения электроотрицательности до 1.5 она далее не изменялась, как при *W*=400 так и при 800 Вт, то при высоком давлении она непрерывно возрастала и достигала 5.5 при 100% Cl_2. Плотность положительных ионов падала почти в 10 раз при добавке 10% хлора, а далее слабо уменьшалась при

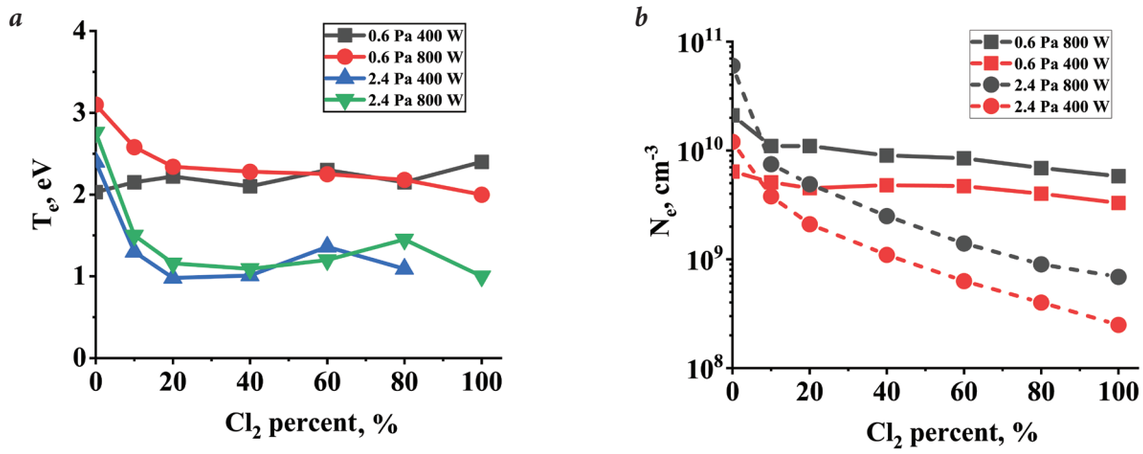


Рис. 4. *Изменение Te (а) и Ne (б) с увеличением содержания хлора в смеси Cl_2/Ar при разном давлении и ВЧ-мощности.*

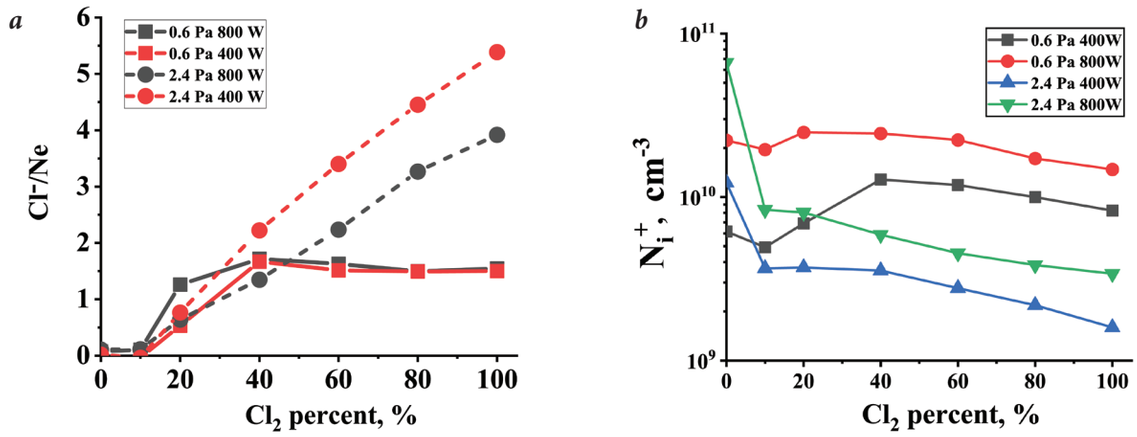


Рис. 5. *Изменение электроотрицательности плазмы Cl_2/Ar (а) и плотности ионов (б) от содержания Cl_2 в смеси от при разном давлении и ВЧ-мощности.*

высоком давлении, но при низком давлении изменение было слабое *(рис. 5б)*.

Измерение энергоанализатором функции распределения ионов по энергиям показало, что она сильно изменялась в зависимости от содержания Cl_2 в плазме. При содержании Cl_{2-}>60% ФРИЭ становилась двугорбой при потенциале смещения –100 В. Это объясняется тем, что в общем ионном потоке присутствуют как молекулярные, так и атомарные ионы хлора.

Таким образом, с использованием двух зондовых методов (зонд Ленгмюра и СВЧ-зонд) и анализатора энергии ионов были определены характеристики плазмы, функции распределения ионов по энергиям двух- и трехкомпонентной плазмы Cl_2/Ar, Ar/Cl_2/O_2 в двухкамерном реакторе, в котором осуществлялось исследование процессов травления металлов.

Спектральные измерения плазмы Ar/Cl_2/O_2 показали, что в спектре плазмы наблюдаются полосы излучения молекул Cl_2 и атомов Cl, O, Ar. Концентрации атомов O и Cl, а также молекул Cl_2 рассчитывались актинометрическим методом [16] из отношений I_O/I_{Ar}, I_{Cl}/I_{Ar} и I_{Cl_2}/I_{Ar} соответственно. Для атомов хлора – по измерениям трендов I_{Cl}/I_{Ar} и I_{Cl_2}/I_{Ar} с параметрами разряда (мощностью, давлением, составом смеси) с учетом того, что $[Cl_2]_0$=[Cl_2]+[Cl]. Далее сделана коррекция на изменение актинометрических коэффициентов с T_e. Это важно было только при изменении давления и высоких процентах хлора. Процент хлора и кислорода в смесях рассчитывался из расходов газов.

Измерения плотности химически активных частиц в плазме Ar/Cl_2/O_2 проводили при одном выбранном содержании компонентов в смеси – 50%Ar/15%O_2/35%Cl_2 и низком давлении 0.6 Па. В такой смеси проводили травление Ru. Измерения показали, что с увеличением содержания Cl_2 в смеси происходит сильное уменьшение атомов кислорода *(рис. 6)*. Это можно объяснить тем, что часть атомов хлора вступила в реакцию с атомами кислорода с образованием ClO, которые не регистрируются.

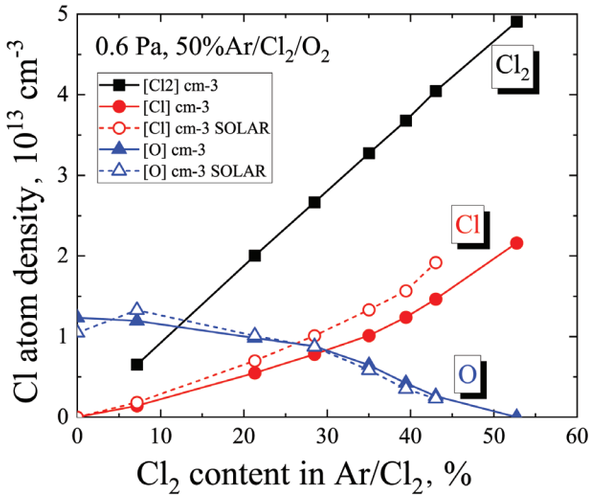


Рис. 6. *Зависимость плотности атомов Cl в плазме 50%Ar/15%O_2/35%Cl_2 от содержания Cl_2 в смеси.*

Экспериментальные исследования параметров хлорсодержащей плазмы показали, что процессы АСТ в плазме Cl_2/Ar необходимо проводить при низком давлении, когда электрические параметры плазмы не изменяются резко с изменением состава плазмы, как это происходит при высоком давлении. Перед тем, как перейти к реализации процессов травления в двухстадийном, циклическом процессе, были проведены исследования травления металлов в непрерывном режиме травления при контролируемом ионном потоке и энергии ионов.

Травление пленок W, Mo, Ru во фтор- и хлорсодержащей плазме Ar/Cl_2, Ar/Cl_2/O_2 в непрерывном режиме и режиме атомно-слоевого травления

Фториды и хлориды W и Mo одинаково летучи, и процесс АСТ травления может осуществляться во фтор- и хлоросдержащей плазме, однако анизотропность их травления может быть разной. Поэтому были проведены исследования травления пленок W толщиной 10, 20 нм и Mo толщиной 40–50 нм во фторсодержащей плазме SF_6/Ar и хлорсодержащей плазме Cl_2/Ar в зависимости от энергии ионов. Образцами служили пластинки окисленного монокристаллического Si размером ~ 9x9 мм с пленкой металла. Образцы вырезались из пластины Si, на поверхность которой магнетронным способом была нанесены пленки металлов толщиной 20–40 нм. Условия травления были следующими: *P*=0.6 Па, *W*=700 Вт. Эксперименты проводили с использованием *in situ* лазерно-рефлектометрической методики контроля травления пленки металлов, подробно приведенной в [18]. На *рис. 7* приведен типичный вид регистрограммы травления пленки W в хлорсодержащей плазме.

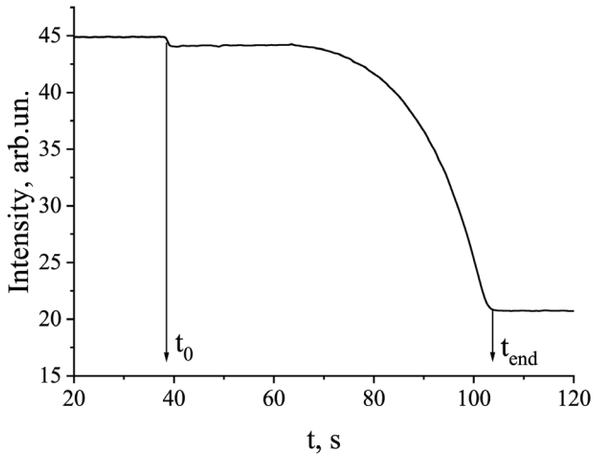


Рис. 7. *Типичный вид регистрограммы травления пленки Ru на Si в плазме $Ar/Cl_2/O_2$; t_0 – начало травления, t_{end} – окончание травления.*

Аналогичный вид регистрограмм наблюдался и при травлении других пленок металлов. Скорость травления определяли по времени удаления пленки металла известной толщины t_{end}–t_0. Время окончания травления определяли по изменению сигнала лазерного луча (λ=633 нм), отраженного от поверхности пленки металла. В момент стравливания пленки металла до нижележащего слоя Si происходило резкое падение сигнала. Для определения скорости травления металла на держатель подложки подавали ВЧ-мощность смещения W_{sb} от отдельного ВЧ-генератора. При этом на электроде возникал отрицательный потенциал самосмещения U_{sb}, который определял энергию падающих на образец ионов. Зависимости скорости травления W от потенциала смещения в 10- и 50-процентном содержании хлора были приблизительно одинаковыми *(рис. 8а)*. Это свидетельствовало, что скорость травления вольфрама слабо зависела от содержания в хлора в смеси Cl_2/Ar. Более высокая скорость травления W при повышенной энергии ионов (100 эВ) при высоком содержании Ar (90%) может объясняться дополнительным фактором распыления W ионами аргона, которые должны присутствовать в плазме. В хлоробедненной плазме скорость травления W была в несколько раз меньше скорости травления Mo *(рис. 8б)*. Сильная зависимость скорости травления металлов от энергии ионов (потенциала смещения, U_{sb}) свидетельствовала об ионно-стимулированном характере их травления.

Травление Ru проводили в хлорсодержащей плазме с добавкой кислорода $Ar/Cl_2/O_2$. Известно, что в плазме Ar/Cl_2 травление Ru не происходит, а в плазме Ar/O_2 оно происходит с очень низкой скоростью, так как оксиды Ru слабо летучи [19]. Это отражалось в постоянном сигнале отражения луча лазера в течение 15 минут травления. Однако малая добавка хлора в плазму Ar/O_2 приводит к резкому увеличению скорости травления металла [18]. Поэтому с целью формирования дорожек металлизации травление Ru осуществляют в плазме $Ar/Cl_2/O_2$ [7, 20]. При оптимальном отношении реагентов O_2 и Cl_2 в плазме Cl_2/O_2 и энергии ионов в слое Ru были протравлены канавки шириной 10.5 нм с аспектным отношением 3.5. Однако, учитывая высокие характеристики процесса, присущие ALE, есть необходимость в разработке анизотропного типа ALE. Для его реализации можно использовать плазму O_2 на первой стадии и плазму Cl_2/Ar на второй стадии циклического процесса. Выбор условий проведения

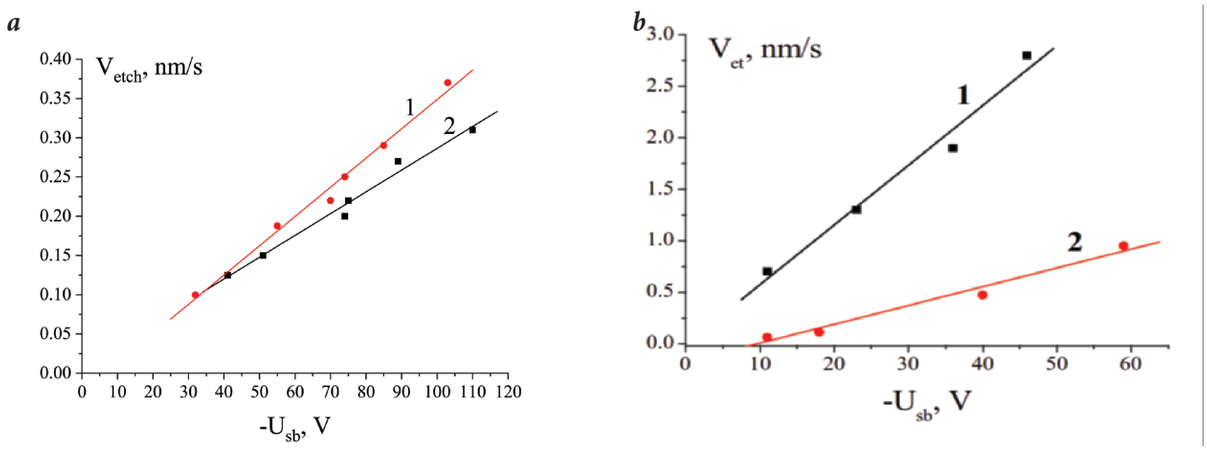


Рис. 8. *Зависимость скорости травления пленки W толщиной 20 нм от потенциала самосмещения в плазме Cl_2/10%Ar (1) и Cl_2/50%Ar (2) (a); Mo (1) и W (2) в плазме Cl_2/80%Ar от U_{sb} (b). P= 0.6 Pa, W=700 Вт.*

процессов на каждой стадии определяется из знания механизма травления Ru в плазме $Cl_2/Ar/O_2$. Исследование травления Ru в плазме $Cl_2/Ar/O_2$ проводили в зависимости от отношения потоков Cl_2, O_2, потенциала смещения (энергии ионов) при контролируемых потоках ионов и радикалов, полученных с использованием спектральных и зондовых методов.

Условия проведения экспериментов были следующими: ВЧ-мощность W=700 Вт, P=0.6 Па, ВЧ-мощность смещения варьировали в диапазоне 0–15 Вт, при этом $-U_{sb}$ изменялся от 4 до 100 В, расход Ar был постоянным и равнялся 35 см^3/мин (н.у.), суммарный расход $q(O_2)$ и $q(Cl_2)$ равнялся 25–27 см^3/мин (н.у.). Содержание Ar в плазме равнялось ~60%. Отношение расходов $R= q(O_2)/(q(O_2)+q(Cl_2))$ изменяли в диапазоне от 0 до 1.

Эксперименты также показали, что в плазме Cl_2/Ar травления Ru (30 нм) при U_{sb}=-70 В не было. Измерение толщины пленки Ru на сколе показало, что она не изменилась. При постоянном потенциале смещения U_{sb}=-70 В скорость травления Ru сильно изменялась с увеличением относительного процентного содержания R в смеси $35Ar/O_2/Cl_2$ *(рис. 9)*. С увеличением R скорость травления Ru плавно увеличивалась, достигая максимума при 70–80% O_2. Дальнейшее увеличение содержание кислорода приводило к резкому падению скорости травления металла. В плазме Ar/O_2 скорость травления Ru была очень низкой и равнялась ~0.015 нм/с. Подобная колоколообразная зависимость скорости травления Ru наблюдалась также в [19], только при меньшем содержании Ar в смеси 15 см^3/мин (н.у.) $Ar/Cl_2/O_2$ и близких параметрах плазмы. В работе [19] также наблюдали резкое увеличение скорости травления Ru при малой добавке хлора в плазму Ar/O_2. Такой эффект объясняли образованием на поверхности летучих хлоридов RuO_xCl_y. Другой возможный механизм ускоренного травления, связанный с увеличением потенциала плазмы и увеличением энергии ионов, не нашел подтверждения.

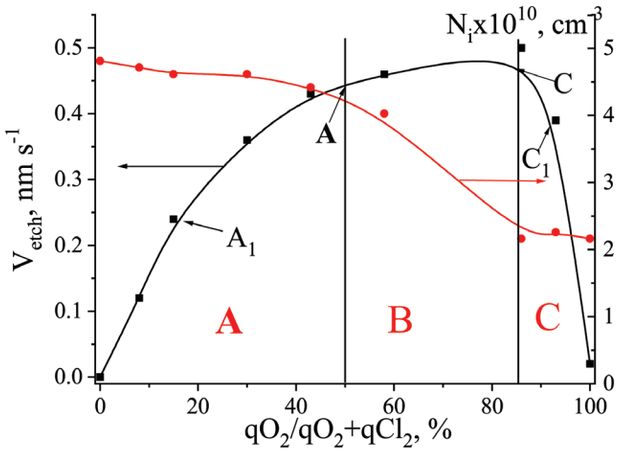


Рис. 9. *Зависимость скорости травления Ru и концентрации ионов от добавки кислорода в плазму Cl_2/O_2/35 см^3/мин (н.у.) Ar. P=0.6 Па, W=800 Вт. U_{sb}=-70 В.*

Зондовые измерения параметров плазмы показали, что в зависимости от содержания O_2 плотность ионов в плазме (n_i) изменялась немонотонно *(рис. 9)*. В зависимости от характера изменения N_i диапазон R можно разделить на три области. При $0<R<0.5$ (область А) n_i равнялась ~$4.5\cdot10^{10}$ см$^{-3}$, в области В при $0.5<R<0.85$ она уменьшалась более чем в два раза, а в области С при $0.85<R<1$ она не изменялась и равнялась $2.2\cdot10^{10}$ см$^{-3}$. Температура электронов при этом плавно увеличивалась с 2.4 до 2.7 эВ. Такое изменение плотности ионов с увеличением R может объясняться сменой сорта ионов в плазме при низком и высоком содержании O_2 в смеси. Так как потенциал ионизации Cl_2 (11.48 эВ) меньше, чем O_2 (12.07 эВ), то можно полагать, что при $R<0.5$ основным ионом будет преимущественно Cl_2^+, а при $R>0.8$ – ион O_2^+. В промежуточной области $0.5>R>0.85$ бомбардировка поверхности осуществлялась одновременно ионами Cl_2^+ и O_2^+. При этом потоки атомарных ионов Cl^+, O^+, Ar^+ на поверхность можно не учитывать, так как их величины, вследствие более высоких потенциалов ионизации (13.0, 13,6 и 15.76 эВ соответственно), были намного меньше. Такой вывод подтверждается измерениями плотности ионов в плазме Cl_2/Ar или в плазме $Cl_2/Ar/O_2$ [19]. Можно отметить, что в работе [19] плотность ионного потока на стенки в плазме $Cl_2/Ar/O_2$ при содержании Ar 30% была практически постоянной с увеличением R от 0 до 1.

Такое разделение R на три области соответствует характеру изменения скорости травления. В области А она плавно увеличивалась с увеличением содержания кислорода, в области В, в области максимальной скорости травления, она слабо изменялась с увеличением R. В области С скорость травления V_{etch} быстро уменьшалась с увеличением R. Можно полагать, что разный характер изменения скорости травления с увеличением R обусловлен изменением преобладающего сорта бомбардирующих поверхность ионов.

Плотность ионного потока, F_i, определяемая из соотношения: $F_i=0.5n_iV_b$, где n_i – плотность ионов, V_b – бомовская скорость ($V_b=(kT_e/M_i)^{0.5}$, где k – константа Больцмана, T_e – температура электронов) с учетом изменения сорта ионов показала, что при $R<0.5\ F_i(Cl_2^+)=3.8\cdot10^{15}$, а при $R>0.5F_i(O_2^+)=2.9\cdot10^{15}$ см$^{-1}\cdot$с$^{-1}$. В предположении, что в точках А и С на кривой *рис. 8* плотность ионного потока определяется только ионами Cl_2^+ и O_2^+, то коэффициент выхода атомов Ru на один ион – γ, определяемый из отношения скорости травления металла к потоку ионов, в точке А был меньше, чем в точке С, и равнялся 0.9 и 1.3 атом/ион соответственно. Такие сравнительно низкие коэффициенты выхода могли свидетельствовать, что ионы также участвовали в травлении, то есть в плазме реализовывался механизм ионно-химического травления.

Двухстадийное атомно-слоевое травление пленки W в плазме SF_6/Ar

Так как фториды вольфрама более летучи, чем хлориды, то атомно-слоевое травление вольфрама легче организовать во фторсодержащей плазме. Наличие длинного падения сигнала регистрограммы травления W в плазме SF_6/Ar позволило ясно продемонстрировать двухстадийный режим его атомно-слоевого травления (АСТ). На *рис. 10* приведена регистрограмма травления пленки W в плазме SF_6/Ar в режиме ALE.

Травление осуществлялось в две стадии. На стадии I в течение 10 осуществлялось фторирование поверхности W в плазме SF_6/Ar при низкой концентрации атомов фтора и низком потенциале смещения. На этой стадии изменения сигнала не происходило или даже наблюдалось слабое его увеличение. Ровный участок свидетельствует, что травления W не происходит. На второй стадии в плазме Ar, когда подача SF_6 прекращалась, подавали ВЧ-смещение -40 В, которое было меньше порога распыления W. При этом наблюдалось уменьшение сигнала, свидетельствующее об удалении фторидного слоя металла. Уменьшение сигнала происходило в течение 13 с. Таким образом, травление W происходит на стадии II распыления фторидного слоя при энергии 40 эВ. Скорость травления составила 3 нм/цикл или 3 нм/23 с.

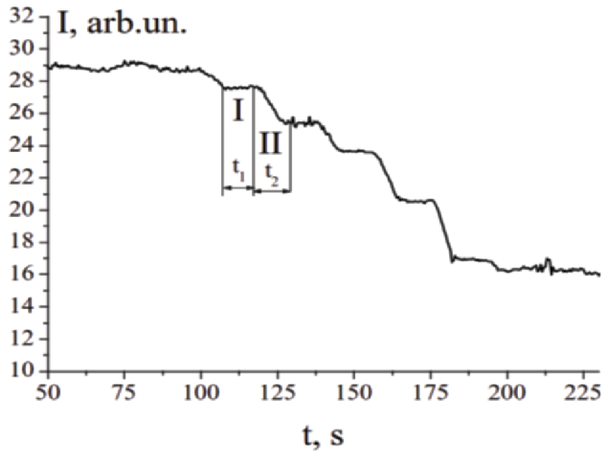


Рис. 10. *Вид регистрограммы травления пленки W в двухстадийном режиме атомно-слоевого травления. Стадия I. Плазма SF_6. P=0.6 Па, W=150 Вт, U=U_f(E~20 эВ), t_1=10 с. Стадия II. Плазма Ar, -U_{sb}=42 В, t_2=13 с.*

Таким образом, показано, что с использованием *in situ* лазерно-рефлектометрического метода можно эффективно контролировать процесс травления как в непрерывном, так и в двухстадийном режиме атомно-слоевого травления. Использование такой методики при разработке процесса травления позволяет, в отличие от других методик, оперативно определять скорость травления на разных стадиях циклического АСТ, что способствует более быстрой его разработке.

Травление Co

Исследование травления пленки Co толщиной 1-2 нм показало, что даже при длительной обработке (10–15 мин) в хлорсодержащей плазме разного состава низкоэнергетическое (E_i<100 эВ) травление металла не происходило.

Основные результаты и выводы

Разработана методика *in situ* лазерно-интерферометрического (ЛИ) контроля травления пленок металлов в галогенсодержащей плазме, определения момента окончания травления пленки. С ее использованием были проведены исследования травления пленок Mo, W, Ru в Ar/Cl_2 и Ar/Cl_2/O_2 плазме.

Показана возможность реализации атомно-слоевого травления W и Mo в хлор- и фторсодержащей плазме с использованием *in situ* лазерно-рефлектометрического методики контроля травления.

При исследовании травления наиболее перспективного материала металлизации Ru в плазме Ar/Cl_2/O_2 обнаружено, что скорость травления металла была максимальной при отношении

Cl_2/O_2 в диапазоне 0.5–0.85. Небольшая добавка хлора в плазму Ar/O_2 приводила к резкому увеличению скорости травления металла при средней энергии ионов 70 эВ. Определены зависимости скорости травления Ru от энергии ионов при высоком и низком отношении потоков O_2/Cl_2 и коэффициент выхода атомов металла на один ион.

Литература

1. ***A.A Vyas., C. Zhou, C.Y. Yang***
IEEE T. Nanotechnol., 2018, **17**(1), 4.
DOI: 10.1109/TNANO.2016.2635583.
2. ***D. Gall***
J. Appl. Phys., 2016, **119**(8), 085101. DOI: 10.1063/1.4942216.
3. ***A. Pacco, Y. Akanishi, Q.T. Le, E. Kesters, G. Murdoch, F. Holsteyns***
Microelectron. Eng., 2019, **217**, 111131.
DOI: 10.1016/j.mee.2019.111131.
4. ***K. Barmak, S. Ezzat, R. Gusley, A. Jog, S. Kerdsongpanya, A. Khaniya, E. Milosevic, W. Richardson, K. Sentosun, A. Zangiabadi, D. Gall, W.E. Kaden, E.R. Mucciolo, P.K. Schelling, A.C. West, K.R. Coffey***
J. Vac. Sci. Technol. A, 2020, **38**(3), 033406. DOI: 10.1116/6.0000018.
5. ***S.S. Ezzat, P.D. Mani, A. Khaniya, W. Kaden, D. Gall, K. Barmak, K.R. Coffey***
J. Vac. Sci. Technol. A, 2019, **37**(3), 031516-1. DOI: 10.1116/1.5093494.
6. ***S. Paolillo, D. Wan, F. Lazzarino, N. Rassoul, D. Piumi, Z. Tokei***
J. Vac. Sci. Technol. B, 2018, **36**(3), 03E103. DOI: 10.1116/1.5022283.
7. ***L. Chen, S. Kumar, M. Yahagi, D. Ando, Y. Sutou, D. Gall, R. Sundararaman, J. Koike***
J. Appl. Phys., 2021, **129**(3), 035301. DOI: 10.1063/5.0026837.
8. ***L. Jablonka, L. Riekehr, Z. Zhang, S.-L. Zhang, T. Kubart***
Appl. Phys. Lett., 2018, **112**(4), 043103. DOI: 10.1063/1.5011109.
9. ***И.И. Амиров, Р.В. Селюков, В.В. Наумов, Е.С. Горлачев***
Микроэлектроника, 2021, **50**(1), 3.
DOI: 10.31857/S0544126921010038.
10. ***K.J. Kanarik, T. Lill, E.A. Hudson, S. Sriraman, S.S.H. Tan, J. Marks, V. Vahedi, R.A. Gottscho***
J. Vac. Sci. Technol. A, 2015, **33**(2), 020802. DOI: 10.1116/1.4913379.
11. ***K.J. Kanarik, S. Tan, W. Yang, T. Kim, T. Lill, A. Kabansky, E.A. Hudson, T. Ohba, K. Nojiri, J. Yu, R. Wise, I.L. Berry, Y. Pan, J. Marks, R. A. Gottscho***
J. Vac. Sci. Technol. A, 2017, **35**(5), 05C302-301.
DOI: 10.1116/1.4979019.
12. ***Y. Lee, Y. Kim, J. Son, H. Chae***
J. Vac. Sci. Technol. A, 2022, **40**(2), 022602.
DOI: 10.1116/6.0001603.
13. ***A.N. Kropotkin, D.G. Voloshin***
Plasma Phys. Rep., 2019, **45**, 786.
DOI: 10.1134/S1063780X19070055.
14. ***C. Corr, E. Despiau-Pujo, P. Chaber, W.G. Graham, F.G. Marro, D.B. Graves***
J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, **41**(18), 185202.
DOI: 10.1088/0022-3727/41/18/185202.
15. ***C. Hsu, M.A. Nierode, J.W. Coburn, D.B. Graves***
J. Phys. D: Appl. Phys, 2006, **39**, 3272.
DOI: 10.1088/0022-3727/39/15/009.
16. ***M. Bogdanova, D. Lopaev, T. Rakhimova, D. Voloshin, A. Zotovich, S. Zyryanov***
Plasma Sources Sci. Technol., 2021, **30**(7), 075020.
DOI: 10.1088/1361-6595/abf71b.
17. ***D. Voloshin, T. Rakhimova, A. Kropotkin, I. Amirov, M. Izyumov, D. Lopaev, A. Zotovich, S. Ziryanov***
Plasma Sources Sci. Technol., 2023, **32**(4), 044001.
DOI: 10.1088/1361-6595/acc355.
18. ***I.I. Amirov, M.O. Izyumov, V.V. Naumov, E.S. Gorlachev***
J. Phys. D: Appl. Phys., 2021, **54**(6), 065204.
DOI: 10.1088/1361-6463/abc3ed.
19. ***C.C. Hsu, J.W. Coburn, D.B. Graves***
J. Vac. Sci. Technol. A, 2006, **24**, 1.
DOI: 10.1116/1.2121751.
20. ***S. Decoster, E. Camerotto, G. Murdoch, S. Kundu, Q.T. Le, Z. Tőkei, G. Jurczak, F. Lazzarino***
J. Vac. Sci. Technol. B, 2022, **40**(3), 032802.
DOI: 10.1116/6.0001791.

English

Main Aspects of Metallization Formation in Sub-10 nm Integrated Circuit Manufacturing Technology*

Ildar I. Amirov
Yaroslavl Branch of Valiev Institute of Physics and Technology, RAS
21 Universitetskaya Str., Yaroslavl, 150007, Russia
ildamirov@yandex.ru

Aleksander N. Kupriyanov
Yaroslavl Branch of Valiev Institute of Physics and Technology, RAS
21 Universitetskaya Str., Yaroslavl, 150007, Russia
shurik7777@mail.ru

Viktor V. Naumov
Yaroslavl Branch of Valiev Institute of Physics and Technology, RAS
21 Universitetskaya Str., Yaroslavl, 150007, Russia
vvnau@rambler.ru

Mikhail O. Izyumov
Yaroslavl Branch of Valiev Institute of Physics and Technology, RAS
21 Universitetskaya Str., Yaroslavl, 150007, Russia
mikhail-izyumov@yandex.ru

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

Andrey N. Kropotkin
Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University
1-2 Leninskie Gory, GSP-1, Moscow, 119991, Russia
kropotkin.an14@physics.msu.ru

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

Abstract

The main results of theoretical and experimental studies of Ar/Cl_2 and $Ar/Cl_2/O_2$ plasma parameters in an atomic layer etching reactor, studies of etching of Mo, W, Ru films in chlorine-containing plasma with *in-situ* control of the continuous etching process and cyclic atomic layer etching of the W film in fluorinated plasma are presented. The results of the ion concentration calculation obtained using the developed two-dimensional hydrodynamic plasma model of chlorine-containing plasma in the Ar discharge are in good agreement with experimental data. A strong increase in the etching rate of Mo, W in chlorine-containing plasma with an increase in ion energy was found. It is shown that the use of an *in-situ* reflectometric method for determining the etching rate makes it possible to control the etching process at individual stages of cyclic atomic layer etching of metals. This contributes to its faster development. The mechanism of etching of metals in chlorine-containing plasma is briefly discussed.

Keywords: technology, modeling, diagnostics, metallization, atomic layer etching, halogen-containing plasma, metal films, etching control.

**The work was financially supported by RFBR (project 18-29-27017).*

Images & Tables

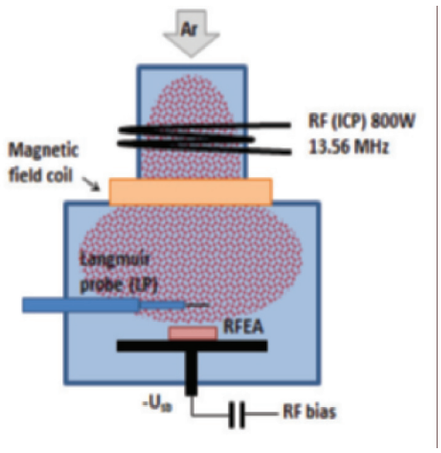


Fig. 1. *Block diagram of the atomic layer etching reactor.*

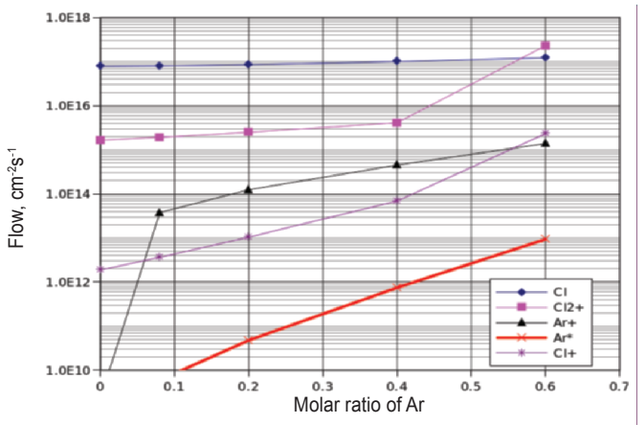


Fig. 2. *Flows of charged and neutral particles in the Ar/Cl_2 plasma with an increase in the argon content in the mixture. Pressure 20 mTorr, RF power 240 Watts.*

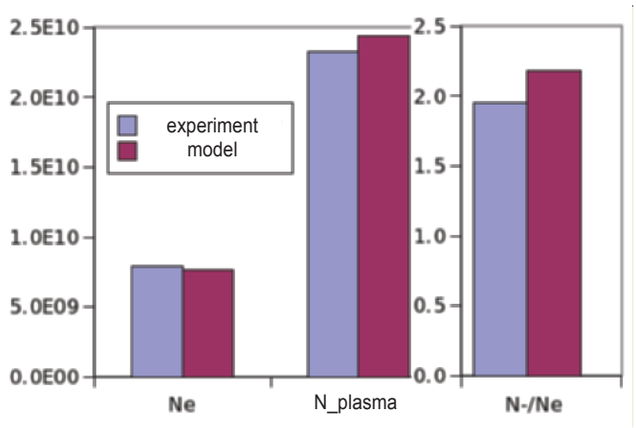


Fig. 3. Density of electrons, positive ions (N_plasm) [cm^{-3}], electronegativity for discharge in a mixture of Ar/Cl_2/O_2 – 50%/35%/15%, power 800 W, pressure 0.6 Pa. Comparison of calculated and experimental data.

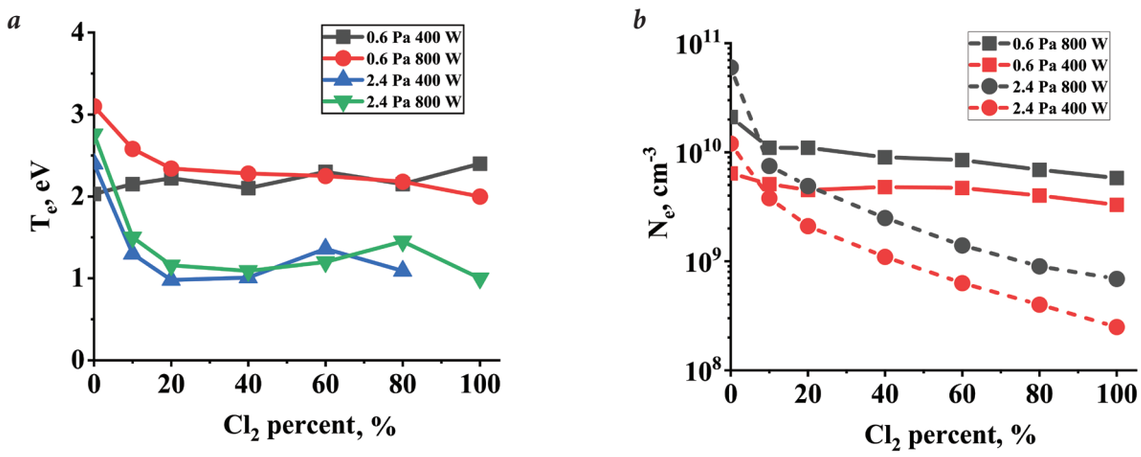


Fig. 4. Changes in Te (a) and Ne (b) with an increase in the chlorine content in the Cl_2/Ar mixture at different pressures and RF power.

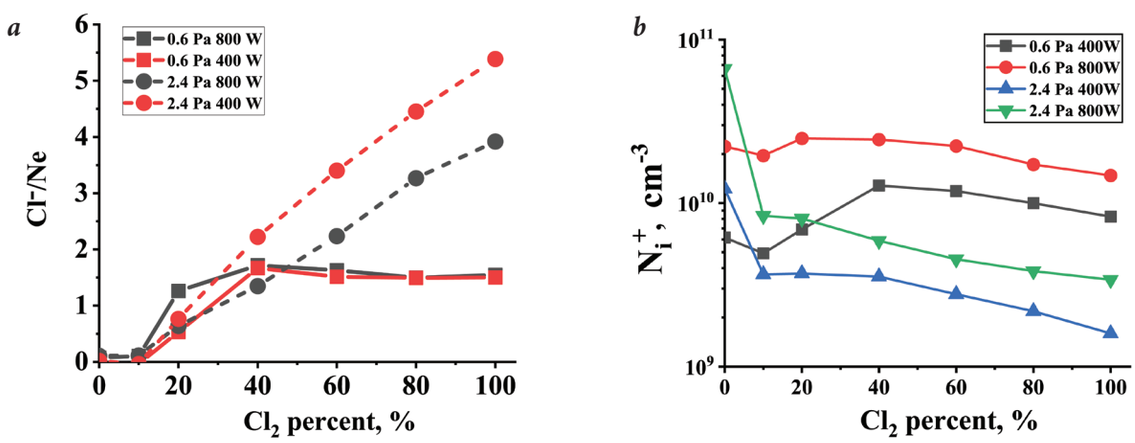


Fig. 5. The change in the electronegativity of plasma Cl_2 / Ar (a) and ion density (b) from the content of Cl_2 in the mixture from at different pressures and RF power.

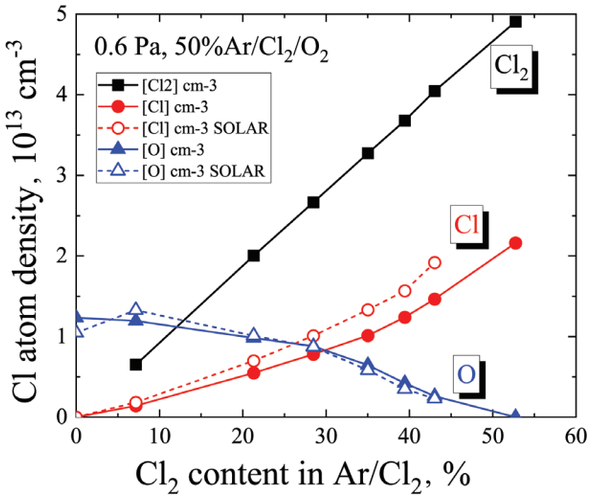


Fig. 6. Dependence of the density of Cl atoms in plasma 50%Ar/15%O_2/35%Cl_2 on the content of Cl_2 in the mixture.

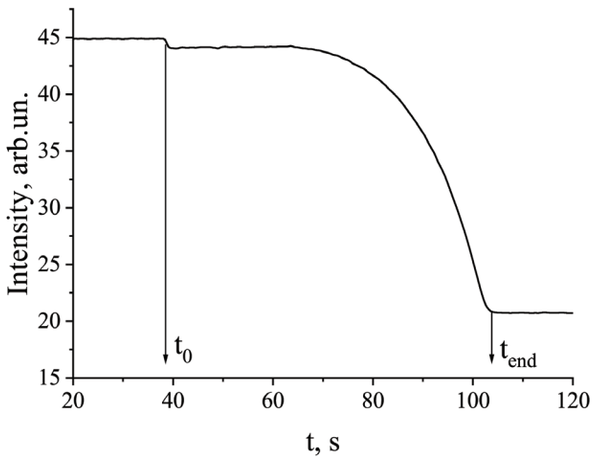


Fig. 7. Typical view of the register of etching of the Ru film on Si in plasma Ar/Cl_2/O_2; t_0 is the beginning of etching, t_{end} is the end of etching.

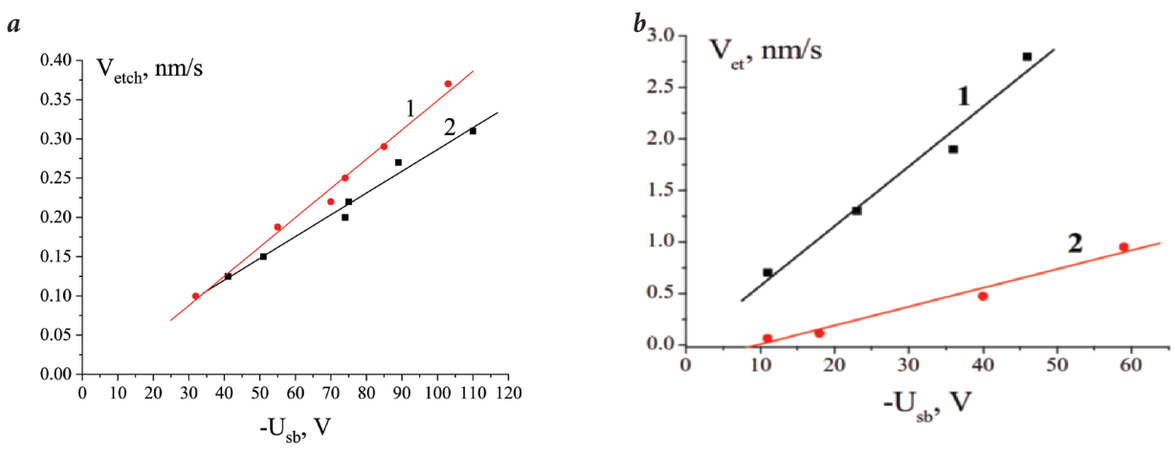


Fig. 8. Dependence of the etching rate of a 20 nm thick film W on the self-displacement potential in plasma Cl_2/10%Ar (1) and Cl_2/50%Ar (2) (a); Mo (1) and W (2) in plasma Cl_2/80%Ar from U_{sb} (b). P= 0.6 Pa, W=700 Watts.

DOI: 10.22204/2410-4639-2023-118-02-63-76 № 2 (118) апрель–июнь 2023 г.

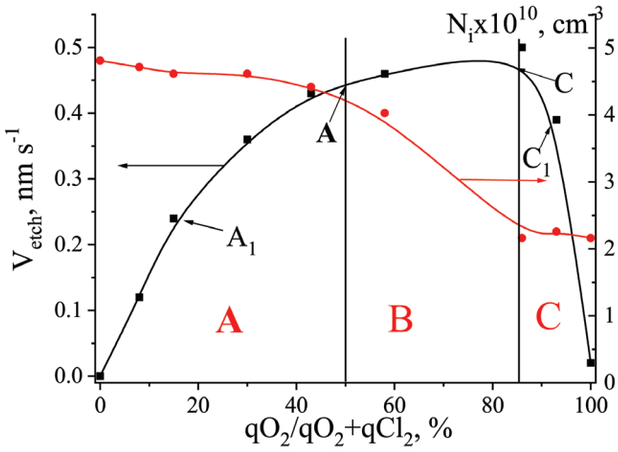


Fig. 9. Dependence of the Ru etching rate and ion concentration on the addition of oxygen to the plasma $Cl_2/O_2/35Ar$. P= 0.6 Pa, W=800 W. U_{sb} =-70 V.

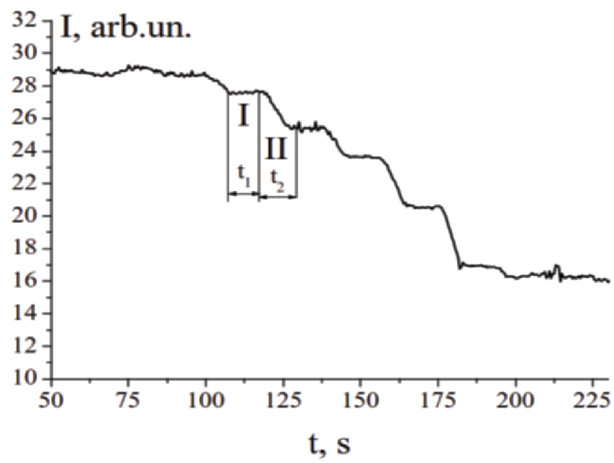


Fig. 10. View of the register of etching of the film W in the two-stage mode of atomic layer etching. Stage I. SF_6 plasma, P=0.6 Pa, W=150 W, U=U_f (E~20 eV), t_1=10 s. Stage II. Plasma Ar, -U_{sb}=42 V, t_2=13 s.

References

1. ***A.A Vyas., C. Zhou, C.Y. Yang***
IEEE T. Nanotechnol., 2018, **17**(1), 4.
DOI: 10.1109/TNANO.2016.2635583.
2. ***D. Gall***
J. Appl. Phys., 2016, **119**(8), 085101. DOI: 10.1063/1.4942216.
3. ***A. Pacco, Y. Akanishi, Q.T. Le, E. Kesters, G. Murdoch, F. Holsteyns***
Microelectron. Eng., 2019, **217**, 111131.
DOI: 10.1016/j.mee.2019.111131.
4. ***K. Barmak, S. Ezzat, R. Gusley, A. Jog, S. Kerdsongpanya, A. Khaniya, E. Milosevic, W. Richardson, K. Sentosun, A. Zangiabadi, D. Gall, W.E. Kaden, E.R. Mucciolo, P.K. Schelling, A.C. West, K.R. Coffey***
J. Vac. Sci. Technol. A, 2020, **38**(3), 033406. DOI: 10.1116/6.0000018.
5. ***S.S. Ezzat, P.D. Mani, A. Khaniya, W. Kaden, D. Gall, K. Barmak, K.R. Coffey***
J. Vac. Sci. Technol. A, 2019, **37**(3), 031516-1. DOI: 10.1116/1.5093494.
6. ***S. Paolillo, D. Wan, F. Lazzarino, N. Rassoul, D. Piumi, Z. Tokei***
J. Vac. Sci. Technol. B, 2018, **36**(3), 03E103. DOI: 10.1116/1.5022283.
7. ***L. Chen, S. Kumar, M. Yahagi, D. Ando, Y. Sutou, D. Gall, R. Sundararaman, J. Koike***
J. Appl. Phys., 2021, **129**(3), 035301. DOI: 10.1063/5.0026837.
8. ***L. Jablonka, L. Riekehr, Z. Zhang, S.-L. Zhang, T. Kubart***
Appl. Phys. Lett., 2018, **112**(4), 043103. DOI: 10.1063/1.5011109.
9. ***I.I. Amirov, R.V. Selyukov, V.V. Naumov, E.S. Gorlachev***
Russ. Microelectron., 2021, **50**(1), 1.
DOI: 10.1134/S1063739721010030.
10. ***K.J. Kanarik, T. Lill, E.A. Hudson, S. Sriraman, S.S.H. Tan, J. Marks, V. Vahedi, R.A. Gottscho***
J. Vac. Sci. Technol. A, 2015, **33**(2), 020802. DOI: 10.1116/1.4913379.
11. ***K.J. Kanarik, S. Tan, W. Yang, T. Kim, T. Lill, A. Kabansky, E.A. Hudson, T. Ohba, K. Nojiri, J. Yu, R. Wise, I.L. Berry, Y. Pan, J. Marks, R. A. Gottscho***
J. Vac. Sci. Technol. A, 2017, **35**(5), 05C302-301.
DOI: 10.1116/1.4979019.
12. ***Y. Lee, Y. Kim, J. Son, H. Chae***
J. Vac. Sci. Technol. A, 2022, **40**(2), 022602.
DOI: 10.1116/6.0001603.
13. ***A.N. Kropotkin, D.G. Voloshin***
Plasma Phys. Rep., 2019, **45**, 786.
DOI: 10.1134/S1063780X19070055.
14. ***C. Corr, E. Despiau-Pujo, P. Chaber, W.G. Graham, F.G. Marro, D.B. Graves***
J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, **41**(18), 185202.
DOI: 10.1088/0022-3727/41/18/185202.
15. ***C. Hsu, M.A. Nierode, J.W. Coburn, D.B. Graves***
J. Phys. D: Appl. Phys, 2006, **39**, 3272.
DOI: 10.1088/0022-3727/39/15/009.
16. ***M. Bogdanova, D. Lopaev, T. Rakhimova, D. Voloshin, A. Zotovich, S. Zyryanov***
Plasma Sources Sci. Technol., 2021, **30**(7), 075020.
DOI: 10.1088/1361-6595/abf71b.
17. ***D. Voloshin, T. Rakhimova, A. Kropotkin, I. Amirov, M. Izyumov, D. Lopaev, A. Zotovich, S. Ziryanov***
Plasma Sources Sci. Technol., 2023, **32**(4), 044001.
DOI: 10.1088/1361-6595/acc355.
18. ***I.I. Amirov, M.O. Izyumov, V.V. Naumov, E.S. Gorlachev***
J. Phys. D: Appl. Phys., 2021, **54**(6), 065204.
DOI: 10.1088/1361-6463/abc3ed.
19. ***C.C. Hsu, J.W. Coburn, D.B. Graves***
J. Vac. Sci. Technol. A, 2006, **24**, 1.
DOI: 10.1116/1.2121751.
20. ***S. Decoster, E. Camerotto, G. Murdoch, S. Kundu, Q.T. Le, Z. Tőkei, G. Jurczak, F. Lazzarino***
J. Vac. Sci. Technol. B, 2022, **40**(3), 032802.
DOI: 10.1116/6.0001791.

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

Д.В. Лопаев, 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 O, 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 диэлектрическая 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 радиусами 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–CH_3-групп замедляются. В различных плазменных процессах (травления, очистки остатков фоторезиста) в зависимости от используемых газовых смесей образуются различные радикалы, способные повреждать CH_3-группы, например атомы фтора (F), кислорода (O), азота (N), исследуемые в данной работе. Для выработки рекомендаций по снижению повреждения CH_3-групп и оптимизации температурных режимов необходимо выявление основных механизмов повреждения диэлектрических материалов. Возможные механизмы взаимодействия атомов O, N и F с Si–CH_3-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 O_2, N_2 и SF_6 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 °C. 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 K, 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/(см^{2}с), $F_N \approx 10^{16}$ ат/(см^{2}с), $F_F \approx 1.6\times10^{17}$ ат/(см^{2}с) с точностью ±15–20%.

Основным процессом, определяющим деградацию и последующую модификацию OSG low-*k*-материалов при воздействии атомов являются различные реакции атомов, с группами –CH_3 (отрыв атома H – H abstraction reaction), внедрение в C–H-связь). Поэтому наблюдение за эволюцией Si–CH_3-связей при вариации экспериментальных параметров позволяет судить о начальном механизме OSG повреждения. В нашем эксперименте фокус был сделан на относительном изменении количества Si–CH_3-связей (то есть отно-

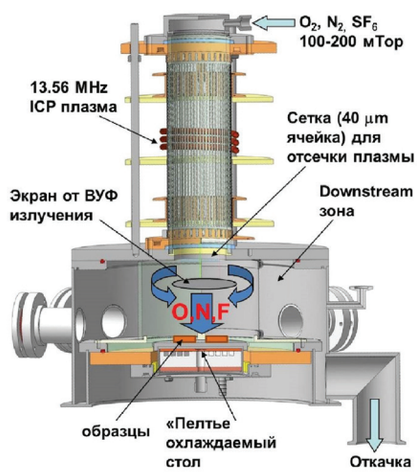


Рис. 1. *Схема экспериментальной установки для обработки low-k-образцов атомами.*

шения $[Si–CH_3]_{обраб}/[Si–CH_3]_{начальная}$, где $[Si–CH_3]_{начальная}$ – количество $Si–CH_3$-связей в исходной пленке, $[Si–CH_3]_{обраб}$ – количество связей в пленке, обработанной атомами) с помощью наблюдения за эволюцией интеграла соответствующего пика $Si–CH_3$ на 1 274 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 $Si–CH_3$-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 $Si–CH_3$-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 $[Si–CH_3]_{обраб}/[Si–CH_3]_{начальная}$, в зависимости от пористости low-*k*-материалов. Как видно, скорость удаления $–CH_3$ 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 $Si–CH_3$-группами внутри пор, так что процесс удаления метильных групп в объеме и особенно в глубине материала идет быстрее. Относительное изменение скорости удаления $–CH_3$-групп с температурой (см. *рис. 2b)* 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 $Si–CH_3$-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. 3b*). На *рис. 3b* показана начальная скорость модификации $Si–CH_3$-групп в зависимости от пористости low-*k*-материалов. Относительное поведение скорости модификации $Si–CH_3$ с температурой для разных материалов является схожим, демонстрируя поведение типа аррениусовского ~exp $(-E_a/T)$ с кажущейся энергией активации E_a≈2 500 K, показывающей характерный масштаб этой энергии. Однако следует подчеркнуть, что, как и для других атомов, эта величина не определяет

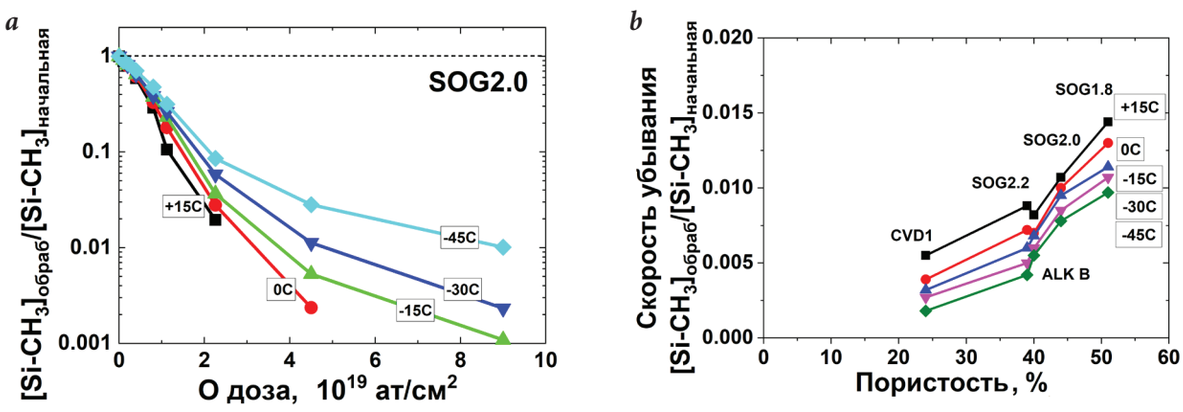


Рис. 2. а – Эволюция относительного количества $Si–CH_3$-связей с дозой O атомов в обработанных атомами кислорода SOG2.0 пленки; b – начальная скорость удаления метильных групп атомами кислорода в зависимости от пористости low-k.

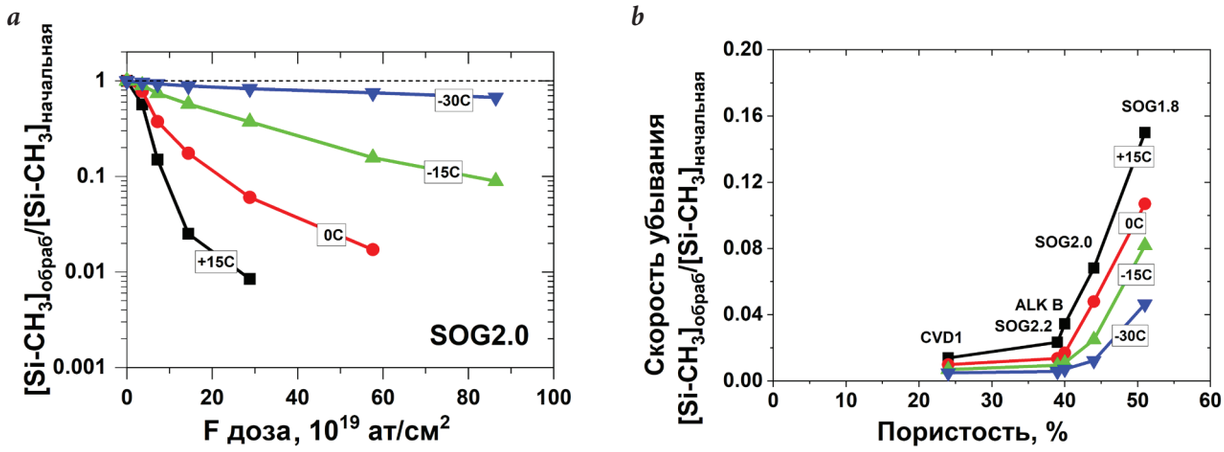


Рис. 3. a – Эволюция относительного количества Si–CH_3-связей с дозой F атомов в обработанных атомами фтора SOG2.0 пленки; b – начальная скорость удаления метильных групп атомами фтора в зависимости от пористости low-k.

точно энергию активации реакции отрыва H атома атомом F из Si–CH_3 ввиду сопутствующих температурнозависимых 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–CH_3-связи [8, 9].

Атомы азота

При взаимодействии атомов N с Si–CH_3-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–CH_2NH. Для исследованных температур образцов T=0, 7 и 15 °C в качестве примера на *рис. 4a* для SOG2.0-пленки представлена эволюция относительного количества Si–CH_3-связей с дозой атомов N при разных температурах. На *рис. 4b* показана скорость удаления Si–CH_3-связей в зависимости от пористости low-*k*-материалов. Как и для O и F атомов, скорость удаления Si–CH_3-связей увеличивается с ростом пористости. При этом скорость удаления Si–CH_3 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 K. Здесь незначительное повышение температуры труднообъяснимым образом заметно влияет на скорость деградации OSG-пленок.

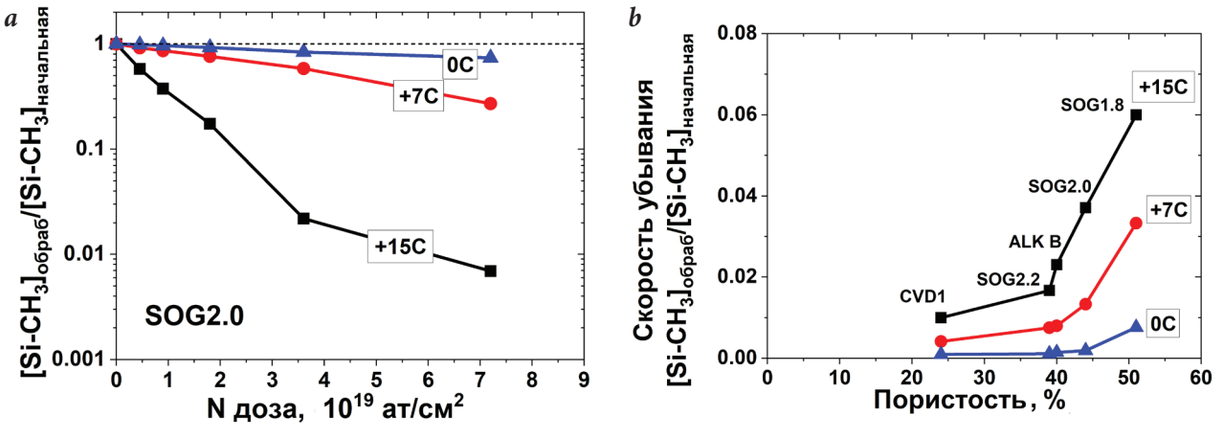


Рис. 4. a – Эволюция относительного количества Si–CH_3 -связей с дозой N атомов в обработанных атомами азота SOG2.0 пленки; b – начальная скорость удаления метильных групп атомами азота в зависимости от пористости low-k.

При этом во FTIR-спектрах появляются новые пики, соответствующие $Si–NH_2$, Si–CH=NH и Si–C≡N-связям, а также OH-группам, и происходит перестройка O–Si–O-связей в SiO_2-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 CH_3-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 $Si–CH_3$. 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 9.9×7.3Å 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 поверхности 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 $Si–CH_3$-групп необходимо, кроме вероятности реакции атомов O с $Si–CH_3$, 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 ($Si–CH_3$) и появляющимися поверхностными группами были проведены DFT-расчеты элементарных реакций этих механизмов. Эти расчеты выявили первичную стадию разрушения CH_3-групп (реакции 1 и 2а, б, в) и два эффективных цикла рекомбинации атомов O на поверхности пор (реакции 3а, б и 4, 5а, б).

$$Si–CH_3 + O \longrightarrow Si–CH_2 + OH, \qquad (1)$$

$$Si–CH_2 + O \longrightarrow Si–CH_2O \,/\, Si–OCH_2 \,/ \,/\, Si– + H_2CO, \qquad (2а)/(2б)/(2в)$$

$$Si–CH_2O + O \longrightarrow Si–CH_2OO, \qquad (3а)$$

$$Si–CH_2OO + O \longrightarrow Si–CH_2O + O_2, \quad (3б)$$

$$Si– + O \longrightarrow Si–O, \quad (4)$$

$$Si–O + O \longrightarrow Si–OO, \quad (5а)$$

$$Si–OO + O \longrightarrow Si–O + O_2, \quad (5б)$$

Реакция (2б) встраивания атома O в Si–C-связь возможна только при большой энергии налетающего атома (ε_O>0.3 эВ). Дальнейший уход углерода из пленки определяется реакционным взаимодействием O атомов с поверхностными группами $Si–CH_2O$ и $Si–OCH_2$, приводящим к появлению поверхностных Si–O-групп и летучих продуктов, например, формальдегида H_2CO. Коэффициенты скоростей приведенных выше реакций имеют различные зависимости от температуры пленки *T*, что может приводить к сложным температурным зависимостям проникновения атомов O в пористую пленку, влияющим (в дополнение к зависимости $k_1(T)$ основной реакции (1)) на наблюдаемую скорость гибели CH_3-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 O атомов с поверхностью модельной сплошной SiOCH-пленки в более широком диапазоне ее температур, *E*=200–500 K. *Рис. 5а* иллюстрирует начальную SiO_x-матрицу с поверхностными $Si–CH_3$-группами (и налетающим атомом O), а на *рис. 5b* приведен характерный кадр на развитой стадии модификации SiOCH поверхности потоком O атомов при *T*=300 K, где видны деградация и модификации CH_3-групп с образованием летучих продуктов OH и формальдегида H_2CO. 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 *K*, приведены на вставках *рис. 5а* (для относительной (от начальной) доли неповрежденных CH_3-групп как функции дозы F(O) атомов O на 1 см^2) и *5b* (для относительной доли углерода C как функции F(O)). Видно, что модификация CH_3 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 CH_3-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 $Si–CH_3$-групп. Эта адсорбция атомов F с энергией E_{ads}~1.0 эВ происходит на поверхностных атомах кремния, способных проявлять свойства пятивалентного атома [12]: $O_4Si + F \rightarrow O_4Si(F)$. Адсорбированные атомы F могут быть отвечать за рекомбинацию фтора:

$$O_4Si(F) + F \rightarrow O_4Si + F_2.$$

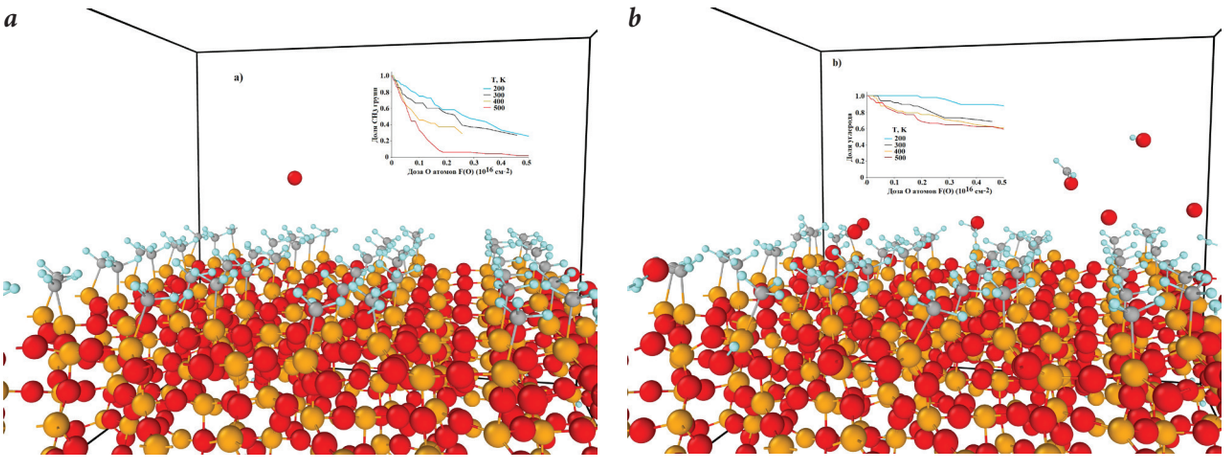


Рис. 5. *Пример МД-моделирования взаимодействия O атомов с поверхностью SiOCH-пленки при температуре пленки T=300 K. a – Начальная SiO_x-матрица с поверхностными $Si–CH_3$-группами и налетающим атомом O; b – характерный кадр на развитой стадии модификации SiOCH-поверхности потоком O атомов, где видны деградация и модификации CH_3-групп с образованием летучих продуктов OH и формальдегида H_2CO. На вставках приведены: a – эволюция относительной (от начальной) доли CH_3-групп как функции дозы F(O) атомов O и b – эволюция относительной доли углерода C как функции F(O). Здесь атомы Si, O, C и H изображены в оранжевом, красном, сером и голубом цветах соответственно.*

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

$$SiCH_{3-x}F_x + F_{gas} \rightarrow SiCH_{2-x}F_x + HF_{gas} (x=0, 1, 2),$$

$$SiCH_{2-x}F_x + F_{gas} \rightarrow SiCH_{2-x}F_{x+1} (x=0, 1) \text{ и}$$

$$SiCF_2 + F_{gas} \rightarrow SiF + CF_2 / SiCF_3 / Si + CF_3.$$

Отдельные стадии этого механизма детально изучались с помощью DFT-моделирования [12, 13]. Вероятности абстракции H атомов падают с числом F атомов *(x)* в $SiCH_{3-x}F_x$-группе, а коэффициенты газофазных аналогов этих реакций имеют слабую температурную зависимость с E_{act}<2000 K [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 временны́е зависимости основных FTIR-пиков и NH-пиков демонстрируют сильную и труднообъяснимую чувствительность к незначительным ($\Delta T \leq 15$ K) 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 $N(^4S)$ 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 метастабильных $N(^2D)$ (с энергией возбуждения ~2.4 эВ)- и N(2P) (с энергией ~3.6 эВ)-состояниях, чтобы иметь шансы сохранять значимые концентрации над образцами или образовываться там из метастабильных молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)+N(^4S)\rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)+N(^2P)$. Кроме того, благодаря механизмам возбуждения за счет энергии, запасенной в колебательных степенях свободы молекул $N_2(v)$, 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]:

$$Si–CH_3 + N^* \text{ —> } Si–CH_2NH. \quad (6)$$

Но FTIR-пик $Si–CH_3$-групп на ~1274 см$^{-1}$ 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 $N(^4S)$, составляющие нулевой цикл для поверхности:

$$Si–CH_2NH + N(^4S) \text{ —> } Si–CH_2N_2H, \quad (7)$$

$$Si–CH_2–N_2H + N(^4S) \text{ —> } Si–CH_2–NH + N_{2gas}. \quad (8)$$

Но эти реакции являют собой рекомбинационный механизм для атомов и, возможно, источник метастабильных $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ молекул (с энергией возбуждения ~6.2 эВ), способных повреждать $Si–CH_3$-группы в реакции $Si–CH_3 + N_2(A^3\Sigma_u^+) \text{ —> } Si–CH_2 + N_2(X^1\Sigma_g^+)_{gas} + H_{gas}$ [14] без образования NH-групп на поверхности пор. Базовые реакции (6–8) практически не чувствительны к исследуемым малым вариациям T=273–288 K, приводя к лишь к определенному динамически равновесному распределению основных поверхностных групп ($Si–CH_2NH$ и $Si–CH_2N_2H$) 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]:

$$Si–CH_2N_2H \text{ —> } Si–CH_2 + N_2H_{gas} \text{ —> } Si–CH_2 + N_{2gas} + H_{gas}. \quad (9)$$

Динамическое DFT-моделирование эндотермической реакции (9) дало реакционную энергию ΔE~1 эВ и частоту ν~$2\cdot10^{13}$ с$^{-1}$ C–N-колебаний. Такая малая ΔE означает ослабление $H_2C–NNH$-связи. А десорбция (9) C–N-связи с энергией E_{CN}~ΔE~1 эВ и частотой десорбции $\nu_D = \nu\cdot\exp(-E_{CN}/T) = 2.5\cdot10^{-5}$, $7\cdot10^{-5}$ и $2\cdot10^{-4}$ с$^{-1}$ для T=273, 280 и 288 K хорошо коррелирует с временной и температурной зависимостями экспериментальных NH-пиков (N_xH-групп, x=1, 2) и Si–CH3-пиков [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–CH_3-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 N_2-газе. Это внедрение практически не меняет FTIR-пик CH_3-группы на 1 274 $см^{-1}$ и не приводит к потере свойств гидрофобности пленок. Последующие реакции атомов $N(^4S)$ создают поверхностные Si–CH_2N_xH-группы (x=1, 2), обеспечивающие эффективную рекомбинацию атомов азота. В Si–CH_2N_2H-группе C–N-связь ослаблена (~1 эВ по нашим DFT-расчетам) и термическая десорбция N_2H из этой группы определяет экспериментально наблюдаемые удивительно сильные зависимости повреждения CH_3-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, 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. 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. Jousseaume, 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. Ljazouli, P. Lefaucheux, 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.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

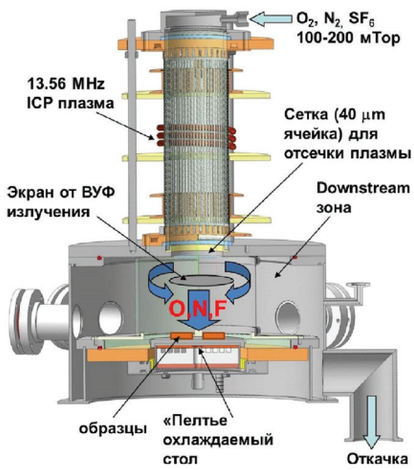


Fig. 1. Scheme of the experimental setup for processing low-k samples with atoms.

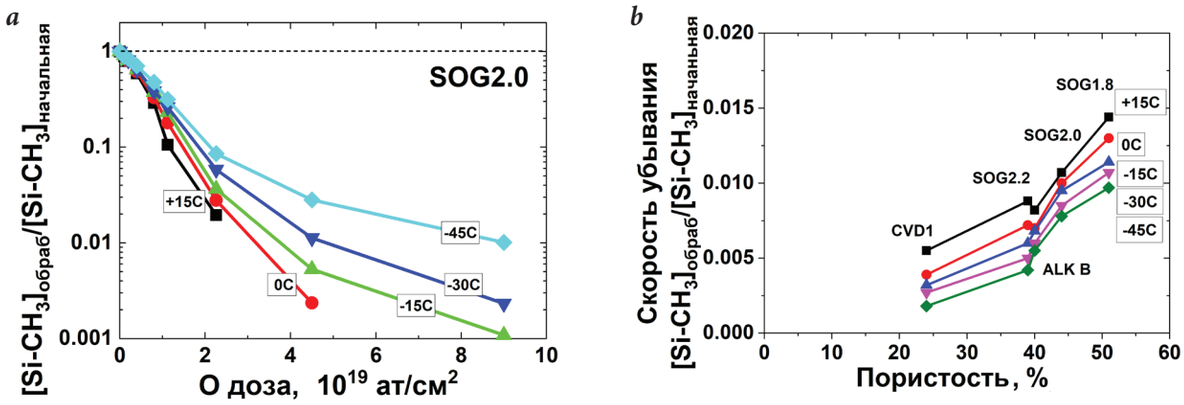


Fig. 2. a – Evolution of the relative amount of Si-CH$_3$ bonds as a function of O atoms dose in SOG2.0 films treated with oxygen atoms; b – initial rate of methyl groups removal by oxygen atoms as a function of low-k porosity.

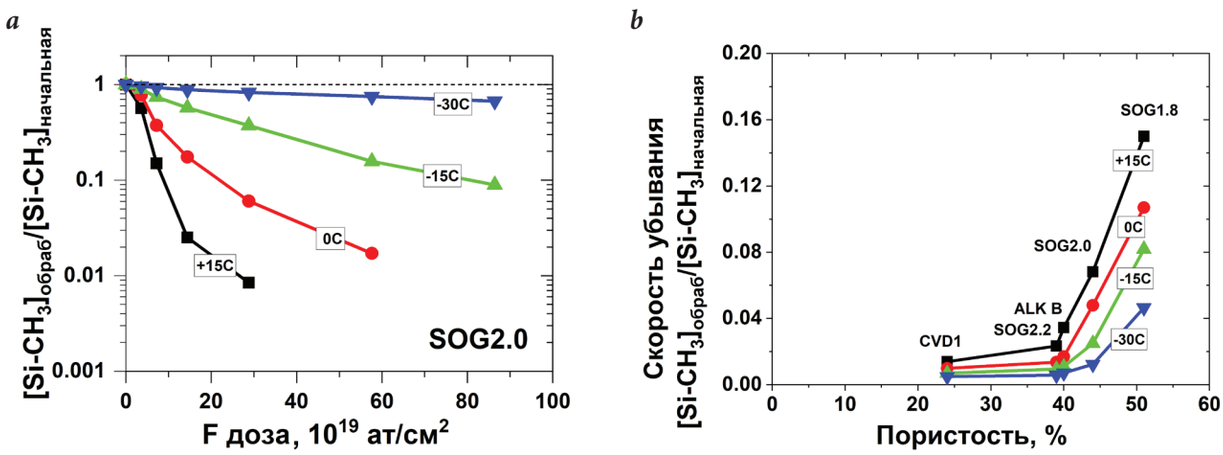


Fig. 3. a – Evolution of the relative amount of Si-CH$_3$ bonds as a fucntion of F atoms dose in SOG2.0 films treated with fluorine atoms; b – initial rate of methyl groups removal by fluorine atoms as a function of low-k porosity.

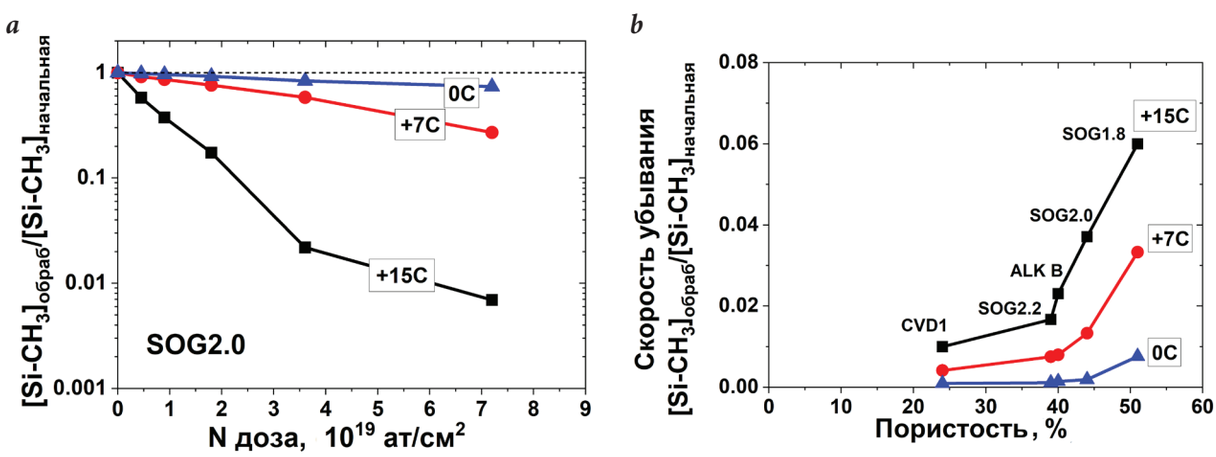


Fig. 4. a – Evolution of the relative amount of Si-CH$_3$ bonds as a function of N atoms dose in nitrogen-treated SOG2.0 films; b – initial rate of methyl groups removal by nitrogen atoms as a function of low-k porosity.

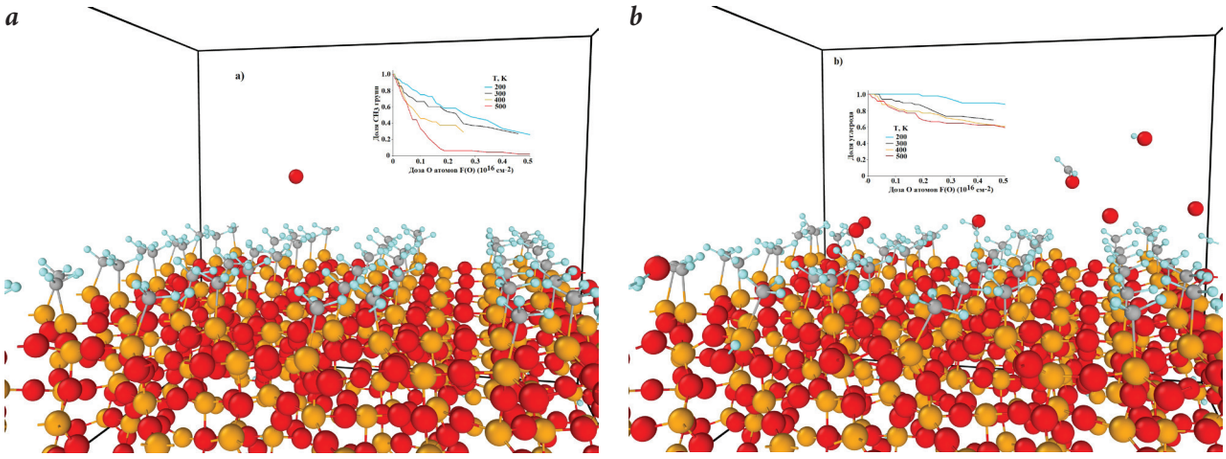


Fig. 5. *An example of MD modeling of the O atoms interaction with the SiOCH film surface at a film temperature of T= 300 K. a – Initial SiO_x matrix with surface Si-CH_3 groups and an incident O atom. b – Characteristic frame at the advanced stage of SiOCH surface modification by the O atoms flux, where degradation and modification of CH_3 groups are visible with the formation of volatile OH and formaldehyde H_2CO products. The insets show a – the evolution of the relative (from the initial) fraction of CH_3 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. 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. Jousseaume, 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. Ljazouli, P. Lefaucheux, 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.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.

Исследование методов анизотропного плазмохимического травления low-*k* слоев с защитой пористой структуры материала*

А.В. Мяконьких, Р.А. Гайдукасов, В.О. Кузьменко

В статье обобщаются результаты исследования процессов криогенного плазменного травления диэлектриков с ультранизкой диэлектрической проницаемостью для применения в системах металлизации интегральных схем с проектной нормой менее 10 нм. Рассмотрены механизмы деградации пленок в процессе плазменного травления и исследуется подход, основанный на адсорбции в порах сконденсированного плазмообразующего газа. Приведены экспериментальные результаты, касающиеся разработки и применения методов контроля заполнения пор пленки *in situ*. Приведены результаты исследования параметров плазмы бромсодержащих газов (CF_3Br и $C_2F_4Br_2$) и характера деградации химического состава пленок после травления. Для сравнения эти же характеристики приведены для применявшейся ранее плазмы CF_4.

Ключевые слова: диэлектрики с ультранизкой диэлектрической проницаемостью, повреждения при плазменном травлении, конденсация, адсорбция в нанопорах, диагностика плазмы.

**The work was financially supported by RFBR (project 18-29-27025).*

Введение

Постоянное уменьшение критических размеров элементов интегральных схем в течение последних десятилетий приводит к ряду технологических трудностей. Увеличение быстродействия транзисторов и увеличение длины проводников, их соединяющих, с одновременным уменьшением как поперечных размеров проводников, так и зазоров между ними, накладывает ограничение на быстродействие, которое определяется величиной *RC*, где *R* – характерное сопротивление проводников, а *C* – электрическая емкость между ними.

Один из подходов к разрешению этого противоречия, уже устоявшийся в промышленности, – применение диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью и в последнее десятилетие – пористых диэлектриков [1, 2]. Низкая диэлектрическая проницаемость достигается в результате получения высокой концентрации неполярных химических связей в диэлектрике. Микроструктурирование таких диэлектриков (создание системы канавок и отверстий) происходит в химически активной плазме, как правило, фторсодержащей. Радикалы фтора, проникая в поры, приводят к разрыву неполярных связей и образованию полярных, что ведет к деградации диэлектрика.

Один из подходов, позволяющих избежать деградации диэлектрика при плазменном травлении, – защита пористой структуры материала при травлении. Среди подходов к решению этой задачи можно отметить криогенное травление, основанное на том, что при низких температурах газообразные соединения с высокой массой могут конденсироваться в наноразмерных порах даже при малых давлениях. Было показано [3], что деградация диэлектриков в плазме CF_3Br неожиданно оказывается более значительной, чем в модельном случае (CF_4). Этот результат входит в противоречие с известным из более ранних исследований, что в плазме CF_3Br доминируют радикалы брома и влияние атомарного фтора исключено. Выполненное нами актинометрическое исследование концентраций фтора и брома в ICP разряде CF_3Br показало, что доля фтора в используемом диапазоне давлений достаточно велика.

Несмотря на то, что разработаны различные подходы к реализации защиты пористой структуры от воздействия плазмы при травлении [4], задача снижения уровня деградации


МЯКОНЬКИХ
Андрей Валерьевич
Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН


ГАЙДУКАСОВ
Рафаэль Алексеевич
Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН


КУЗЬМЕНКО
Виталий Олегович
Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН

диэлектриков с ультранизкой диэлектрической проницаемостью остается актуальной. Подходы к такой задаче строятся как на оптимизации характеристик самих диэлектриков, позволяющей сделать их более стойкими к деградации [5], так и на реализации защиты пор непосредственно в плазме, например при криогенном травлении.

Одной из задач решаемой в данной статье было создание метода измерения степени заполнения пор адсорбатом в условиях, приближенных к условиям криогенного травления по температуре и давлении. Это было реализовано при помощи спектральной рефлектометрии непосредственно в камере установки плазменного травления.

В работе было исследовано криогенное травление диэлектрика с ультранизкой диэлектрической проницаемостью при использовании в качестве газа для плазмохимического травления $C_2F_4Br_2$. Для защиты материала применяется метод предварительного заполнения пор газом, в котором будет проводиться травление при криогенных температурах. Данный газ в своем составе имеет два атома брома, которые легко отрываются от молекулы, способствуя ионизации, и низкую, по сравнению с другими обычно используемыми соединениями, температуру конденсации (она составляет порядка −92 °C при давлении 20 мТорр по сравнению с, например, −110 °C для C_4F_8). Наблюдаемая степень деградации (по убыли концентрации связей $Si\text{-}CH_3$) в диапазоне −20÷−120 °C составила 0.14–0.01 и монотонно снижается при снижении температуры. Таким образом были получены анизотропные структуры в органосиликатном пористом диэлектрике с низкой диэлектрической проницаемостью, применимые для проектных норм до 28 нм и ниже.

Кроме того, представлены результаты сравнительного исследования индуктивно-связанной низкотемпературной плазмы CF_4, $CBrF_3$ и $C_2Br_2F_4$ в типичных условиях реактивно-ионного травления для диэлектриков. Схема исследования включала диагностику плазмы зондами Ленгмюра, оптическую эмиссионную спектроскопию и моделирование [6]. Последнее должно было проверить экспериментальные данные на предмет их релевантности. Основное внимание уделялось характеристикам плазмы, связанным с электронами и ионами, а также плотности атомов F и Br, которые действуют как активные частицы при травлении органосиликатных стекол и других материалов с ультранизкой диэлектрической проницаемостью на основе кремнийорганических соединений.

Возможности *in situ* исследования конденсации плазмообразующего газа в пленках пористых диэлектриков

Пористость образца, средний радиус пор и распределение пор по размерам являются одними из важнейших параметров, с помощью которых можно анализировать как созданные образцы, так и подвергнутые различным физическим процессам. Методы, основанные на заполнении пор адсорбатом, такие как эллипсометрическая порометрия [7] и кварцевые микровесы в сочетании с адсорбцией [8], не чувствительны к закрыты порам, хоть широко применяются и являются общедоступными. Измерение полной пористости возможно методами рентгеновской дифракции [9] и лучевой позитронной аннигиляционной спектроскопии (PALS) [10]. Первый метод основан на анализе рассеянных лучей при прохождении их через образец. Для анализа данных необходимо строить модель для определения электронной плотности, поэтому в результате есть вероятность упустить особенности в распределении пор по размерам. В свою очередь, PALS является мощным методом, способным исследовать нанопоры или дефекты в широком диапазоне размеров от 0.3 нм до 30 нм. Кроме того, PALS с использованием пучка позволяет изучать образцы послойно (толщиной от нескольких нанометров до нескольких микрон). Недостатком этого метода является сложность экспериментальной реализации метода.

В настоящей работе был разработан метод для определения *in situ* изменения коэффициента преломления пленки пористого low-*k*-диэлектрика и его толщины с использованием спектральной рефлектометрии. Метод схож с методом лазерной интерферометрии, но коэффициент отражения измеряется не для одной длины волны, а в большом диапазоне (200–900 нм), что позволит получать необходимые данные для успешного решения устойчивого решения обратной задачи. Метод был применен для исследования процесса адсорбции газа $C_2F_4Br_2$ в пористом диэлектрике при криогенных температурах и пониженном давлении, характерном для ICP источников плазмы, используемых при травлении. Исследован интервал температур от 0°C до −120°C,

представляющий интерес в рабочем диапазоне давлений. Измеренная зависимость показателя преломления от температуры приведена на *рис. 1*. В качестве образца использовали low-*k*-пленки пористых диэлектриков (30% открытой пористости, значение диэлектрической проницаемости *k*=2,3) толщиной 200 мкм на кремниевой подложке. По данным спектральной эллипсометрии, начальный показатель преломления пленки составил 1.28.

Из рисунка видно, что использование газа $C_2F_4Br_2$ позволяет частично пассивировать поверхность пор при температурах ниже –40 °С.

Результаты исследования деградации пленок с ультранизкой диэлектрической проницаемостью при плазменном травлении

Проведенное предварительное исследование [3] низкотемпературного травления органосиликатных диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью в CF_3Br- и CF_4-плазме показало значительно бóльшую степень деградации диэлектрика после травления в бромсодержащей плазме, вопреки ожиданиям. Были основания предполагать, что в CF_3Br будут доминировать радикалы брома, обладающие меньшей химической активностью.

Для исследования криогенного травления low-*k*-диэлектрика в качестве исследуемого образца был взят осажденный на кремниевую пластину spin-on методом p-OSG low-*k*-диэлектрик толщиной около 200 нм. Метод измерения пористости и размера пор low-*k*-диэлектрика основан на анализе изменения оптических свойств материала при проникновении и конденсации органических паров в порах (спектральная эллипсометрия). Измерения показали, что в исследуемом материале средний радиус пор составляет 1.1 нм, а открытая

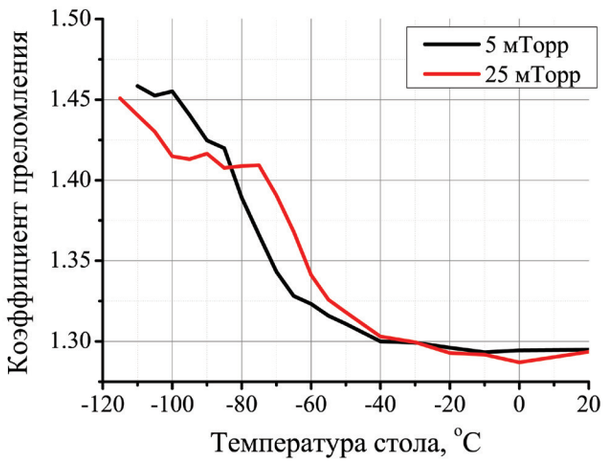


Рис. 1. *Изменение показателя преломления пленки вследствие адсорбции газа $C_2F_4Br_2$ в порах исследуемого диэлектрика при давлениях 5 и 25 мТорр.*

пористость – порядка 30 %. Измерения диэлектрической проницаемости методом ртутного зонда при 100 кГц показали значение около 2.8 [11].

Криогенный процесс травления был проведен в установке PlasmaLab 100 Dual (Oxford Instruments). Столик охлаждался жидким азотом, причем для хорошего термического контакта пластины со столиком использовались кварцевые зажимы и поток гелия под пластиной (доля гелия в камере не превышала 2%). Разряд в плазме возбуждался на частоте 2 МГц, ВЧ-смещение осуществлялось на частоте 13.56 МГц. При травлении использовались образцы с геометрическими размерами 2×2 см^2. Плазмохимическое травление проводилось в диапазоне температур от 0 °С до –120 °С с шагом в двадцать градусов по 60–120 секунд.

Химический состав исходной пленки и подвергнутых травлению пленок были измерены с помощью ИК-Фурье-спектроскопии. Снижение плазменно-индуцированного повреждения (PID) при низкой температуре процесса наблюдается в обоих случаях. Показано, что уменьшение деградации связано с защитными эффектами осажденных на поверхности продуктов реакции (CH_xF_yBr-, $SiBr_x$- и CF_x-полимеров). Продукты реакции затем могут быть удалены путем термического отжига. Толщина CF_x-полимера возрастает с понижением температуры. Этот слой полимера приводит к сильному уменьшению скорости диффузии атомов фтора и, как следствие, к уменьшению деградации. Бромсодержащие продукты травления являются менее эффективными для защиты поверхности с низкой диэлектрической проницаемостью от деградации.

В дальнейших исследованиях [11] было решено использовать бромсодержащий газ с большей молекулярной массой для стимулирования его конденсации в порах. В качестве плазмообразующего газа был выбран $C_2F_4Br_2$-конденсация которого ожидалась при умеренных пониженных температурах.

Было установлено, что скорость травления и показатель преломления

обработанных образцов немонотонно уменьшаются с уменьшением температуры. Причем скорость травления при приближении к криогенным температурам достаточно низкая (менее 5–10 нм/мин), что можно объяснить конденсацией плазмообразующего газа в порах диэлектрика и эффективным осаждением фторуглеродной пленки на поверхности диэлектрика. Дополнительно при низких температурах снижается реакционная способность радикалов фтора.

По результатам проведения измерений методом ИК-Фурье-спектроскопии для пленок, подвергавшихся травлению в плазме $C_2F_4Br_2$, было установлено, что при приближении к криогенным температурам обеднение Si–CH_3-пика (служащего для оценки величины концентрации сохранившихся неполярных связей) существенно уменьшается (например, при температуре –100 °C составляет порядка 3%). Отметим также, что при высоких температурах радикалы кислорода (образующиеся при травлении матрицы SiO_2) уменьшают толщину фторуглеродной пленки, но из-за конденсации газа в порах всё равно наблюдается низкая деструкция материала.

Исследование параметров плазмы фторбромсодержащих газов

Полученные результаты позволили сформулировать еще одну задачу данной работы – сравнительное исследование индуктивно-связанной плазмы CF_4, $CBrF_3$ и $C_2Br_2F_4$ в типичных условиях реактивно-ионного травления. Интерес к малоизученным газам $CBrF_3$ и $C_2Br_2F_4$ обусловлен их улучшенными характеристиками травления кремния, обнаруженными в ранних работах [12–14], а также возможным применением для малоповреждающего травления пористых материалов с низким *k*-диэлектриком [15]. Последнее очень важно для создания многоуровневых структур межсоединений в схемах сверхбольшой интеграции (ULSI). Таким образом, эта технология сухого травления, связанная с ULSI, требует обязательного понимания как механизмов травления, так и механизмов повреждения, которые обеспечиваются одними и теми же активными частицами, такими как атомы галогенов и энергичные ионы. Хотя в работе [16] пытались определить плотности атомов F и Br в плазме $CBrF_3$ с использованием оптического актинометрического подхода, соответствующие результаты не могут быть применены здесь из-за различных условий плазмы и типов разряда. Кроме того, в обеих работах не сообщалось о принципиально важных параметрах плазмы, связанных с электронами и ионами, таких как температура электронов, плотность плазмы и поток ионов. Поэтому нельзя даже предположить особенности кинетики атомов F и Br, а также оценить баланс между физическим и химическим путями травления. Присутствие CF_4 в приведенном выше ряду плазмообразующих газов мотивировано двумя причинами. Во-первых, плазма CF_4 является удобной модельной системой с хорошо известными свойствами. Поэтому совпадение данных моделирования и диагностики для плазмы CF_4, безусловно, означает как адекватность применяемых методов диагностики, так и приемлемость соответствующих результатов для других плазменных систем. А во-вторых, экспериментальное сравнение традиционной CF_4-плазмы с менее известными фторуглеродными плазмами при идентичных условиях работы позволяет проанализировать возможные различия, влияющие на процессы ионно-стимулированного травления.

Эксперименты проводились в условиях индукционного ВЧ (2.0 МГц) разряда, в реакторе PlasmaLab 100 (OIPT, UK). В качестве постоянных внешних параметров плазмы выступали скорость потока газа (q=50 ст. см^3/мин) и вкладываемая мощность (W=2 500 Вт), что соответствовало плотности мощности 0.05 Вт/см^3. Варьируемым параметром служило давление газа, которое изменялось в диапазоне 5–20 мТорр.

Данные по электрофизическим параметрам плазмы получали с помощью одиночного зонда Ленгмюра (Espion, Hiden Analytical, UK). Для минимизации искажений результатов измерений из-за полимеробразования на зондах, перед и после каждого измерения проводилась очистка зондов в плазме 50% Ar + 50% O_2 в течение около 2 мин. Эффективность данной процедуры подтверждается удовлетворительной воспроизводимостью результатов в серии последовательных измерений при неизменных условиях возбуждения плазмы. Обработка зондовых вольт-амперных характеристик (ВАХ) с использованием известных положений зондовой теории для разрядов низкого давления обеспечивала данные по температуре электронов, суммарной концентрации положительных ионов и концентрации электронов.

Стационарные концентрации атомов фтора определяли методом оптической актинометрии с использо-

ванием аналитической пары F 703.8 нм / Ar 750.4 нм [21, 22]. Для обеих спектральных линий характерны возбуждение прямым электронным ударом и низкое время жизни возбужденного состояния, что позволяет пренебречь процессами неизлучательной релаксации.

Сечения возбуждения и параметры оптических переходов для атомов фтора и аргона хорошо известны по литературным данным. Ранее было показано, что данная методика обеспечивает удовлетворительное согласие измеренных концентраций атомов в плазме CF_4 с величинами, получаемыми при моделировании плазмы. Принимая во внимание хорошую изученность плазмы тетрафторметана в теоретическом плане, данный факт может рассматриваться как свидетельство адекватности результатов измерений.

Было обнаружено, что все три плазменные системы демонстрируют схожие изменения указанных параметров в зависимости от давления газа.

Основными особенностями плазмы $CBrF_3$ и $C_2Br_2F_4$ по отношению к CF_4 являются: а) более низкие температуры электронов; б) более высокие плотности плазмы и электроотрицательность; в) более высокие плотности атомов F с условием [F] > [Br]. Последнее явление, вероятно, связано с механизмом реакции $Br_2 + F \rightarrow BrF + Br$, поддерживаемым быстрой рекомбинацией $2Br \rightarrow Br_2$ на стенках камеры. Сочетание более высокой плотности ионов и более низкой плотности атомов F в бромсодержащих газах обеспечивает их преимущество в отношении нейтральных/заряженных частиц и в анизотропии травления.

В экспериментах с травлением кремниевых структур было показано, что принципиальными отличиями плазмы $C_2F_4Br_2$ от двух других исследованных составов плазмообразующего газа являются сочетание более высокой полимеризационной способности и скорости травления. Формальной причиной последней особенности является аномально высокая эффективная вероятность гетерогенной реакции $Si + xF \rightarrow SiF_x$, обусловленная дополнительной генерацией атомов фтора в слое полимера под действием ионной бомбардировки. Показано, что отсутствие корреляции в поведении скорости травления и плотности потока атомов фтора с ростом давления газа в обоих случаях обусловлено снижением эффективной вероятности взаимодействия. Наиболее реалистичными причинами этого являются снижение толщины полимерной пленки (в плазме $C_2F_4Br_2$) и конкурентная адсорбция нереагирующих частиц, приводящая к снижению доли свободных центров адсорбции для атомов фтора (в плазме CF_4).

Полученные результаты объясняют более сильную деградацию пленок диэлектриков с ультранизкой диэлектрической проницаемостью, наблюдаемую в плазме CF_3Br по сравнению с плазмой CF_4. В то же время наблюдаемая пониженная деградация диэлектрика при травлении в плазме $C_2Br_2F_4$, по-видимому, объясняется адсорбцией плазмообразующего газа и продуктов травления в порах пленки. При этом снижается и скорость травления.

Заключение

Исследованный подход основан на проведении процесса плазменного травления при криогенных температурах образца, что приводит к конденсации в несоразмерных порах как плазмообразующего газа, так и продуктов травления, предохраняя материал стенок пор от воздействия химически активных радикалов плазмы.

В статье исследованы методы контроля и даны результаты исследования степени заполнения пор конденсатом плазмообразующего газа в условиях криогенного травления в зависимости от давления и показано, что использование газа $C_2F_4Br_2$ позволяет частично пассивировать поверхность пор при температурах ниже –40 °C.

Проведено детальное исследование плазмы бромсодержащих газов CF_3Br и $C_2F_4Br_2$ и (для сравнения результатов) CF_4, применяемых для травления диэлектриков с ультранизкой диэлектрической проницаемостью. Основное внимание уделялось характеристикам плазмы, связанным с электронами и ионами, а также концентрации атомов F и Br, которые действуют как активные частицы при травлении материалов с ультранизкой диэлектрической проницаемостью на основе кремнийорганических соединений.

Работа поддержана РФФИ в рамках научно-исследовательского проекта №18-29-27025, а после завершения гранта исследования продолжены в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки Российской Федерации по теме № FFNN-2022-0020.

Литература

1. ***W. Volksen, R.D. Miller, G. Dubois***
Chem. Rev., 2010, **110**(1), 56. DOI: 10.1021/cr9002819.
2. ***D. Shamiryan, M.R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, K. Maex***
J. Vac. Sci. Technol. B, 2002, **20**(5), 1923. DOI: 10.1116/1.1502699.
3. ***A. Rezvanov, A.V. Miakonkikh, A.S. Vishnevskiy, K.V. Rudenko, M.R. Baklanov***
J. Vac. Sci. Technol. B, 2017, **35**(2), 021204. DOI: 10.1116/1.4975646.
4. ***A. Zotovich, A. Rezvanov, R. Chanson, L. Zhang, N. Hacker, K. Kurchikov, S. Klimin, S.M. Zyryanov, D. Lopaev, E. Gornev, I. Clemente, A. Miakonkikh, K. Maslakov***
J. Phys. D, 2018, **51**(32), 325202. DOI: 10.1088/1361-6463/aad06d.
5. ***A.A. Rezvanov, A.V. Miakonkikh, D.S. Seregin, A.S. Vishnevskiy, K.A. Vorotilov, K.V. Rudenko, M.R. Baklanov***
J. Vac. Sci. Technol. A, 2020, **38**(3), 033005. DOI: 10.1116/1.5143417.
6. ***A. Miakonkikh, V. Kuzmenko, A. Efremov, K. Rudenko***
Vacuum, 2022, **200**(5), 110991. DOI: 10.1016/j.vacuum.2022.110991.
7. ***H.G. Tompkins***
A User's Guide to Ellipsometry, USA, NY, New York, Academic Press, 1993, 260 pp. DOI: 10.1016/C2009-0-22336-1.
8. ***V. Rouessac, A. Lee, F. Bosc, J. Durand, A. Ayral***
Micropor. Mesopor. Mater., 2008, **111**(1–3), 417. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.08.033.
9. ***T. Li, A.J. Senesi, B. Lee***
Chem. Rev., 2016, **116**(18), 11128. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00690.
10. ***D.W. Gidley, H.-G. Peng, R.S. Vallery***
Annu. Rev. Mater. Res., 2006, **36**(1), 49. DOI: 10.1146/annurev.matsci.36.111904.135144.
11. ***А.А. Орлов, А.А. Резванов, А.В. Мяконьких***
Наноиндустрия, 2020, **96**(3s), 684. DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.3s.684.687.
12. ***S. Matsuo***
Appl. Phys. Lett., 1980, **36**(9), 768. DOI: 10.1063/1.91651.
13. ***M. Engelhardt, S. Schwarz***
J. Electrochem. Soc., 1987, **134**, 1985. DOI: 10.1149/1.2100803.
14. ***D.L. Flamm, P.L. Cowan, J.A. Golovchenko***
J. Vac. Sci. Tech., 1980, **17**, 1341. DOI: 10.1116/1.570667.
15. ***D.V. Lopaev, Yu.A. Mankelevich, T.V. Rakhimova, A.I. Zotovich, S.M. Zyryanov, M.R. Baklanov***
J. Phys. D: Appl. Phys., 2017, **50**, 485202. DOI: 10.1088/1361-6463/aa92a7.
16. ***S.V. Avtaeva, D.K. Otorbaev***
J. Phys. D: Appl. Phys., 1993, **26**, 2148. DOI: 10.1088/0022-3727/26/12/009.

English

Study of Methods for Anisotropic Plasma-Chemical Etching of Low-*k* Layers with Protection of the Porous Structure of the Material*

Andrey V. Miakonkikh
Valiev Institute of Physics and Technology, RAS
34 Nakhimovsky Ave., Moscow, 117218, Russia
miakonkikh@ftian.ru

Rafael A. Gaidukasov
Valiev Institute of Physics and Technology, RAS
34 Nakhimovsky Ave., Moscow, 117218, Russia
gaydukasov.r@gmail.com

Vitaly O. Kuzmenko
Valiev Institute of Physics and Technology, RAS
34 Nakhimovsky Ave., Moscow, 117218, Russia
kuzmenko@ftian.ru

Abstract

The article summarizes the results of studying the processes of cryogenic plasma etching of low-*k* dielectrics for use in integrated circuit metallization systems with a node less than 10 nm. The mechanisms of film degradation during plasma etching are considered, and an approach based on the adsorption of condensed plasma-forming gas in pores is studied. Experimental results are presented concerning the development and application of methods for controlling the filling of film pores *in situ*. The results of studying the parameters of the plasma of bromine-containing gases (CF_3Br and $C_2F_4Br_2$) and the nature of the degradation of the chemical composition of films after etching are presented. For comparison, the same characteristics are given for the previously used CF_4 plasma.

Keywords: dielectrics with ultralow permittivity, plasma etching damage, condensation, adsorption in nanopores, plasma diagnostics.

**The work was financially supported by RFBR (project 18-29-27025).*

Images & Tables

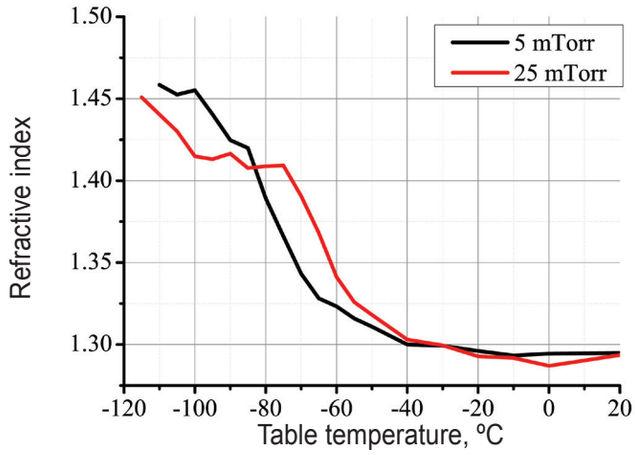


Fig. 1. Change in the refractive index of the film due to the adsorption of $C_2F_4Br_2$ gas in the pores of the studied dielectric at pressures of 5 and 25 mTorr.

References

1. ***W. Volksen, R.D. Miller, G. Dubois***
Chem. Rev., 2010, **110**(1), 56. DOI: 10.1021/cr9002819.
2. ***D. Shamiryan, M.R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, K. Maex***
J. Vac. Sci. Technol. B, 2002, **20**(5), 1923. DOI: 10.1116/1.1502699.
3. ***A. Rezvanov, A.V. Miakonkikh, A.S. Vishnevskiy, K.V. Rudenko, M.R. Baklanov***
J. Vac. Sci. Technol. B, 2017, **35**(2), 021204. DOI: 10.1116/1.4975646.
4. ***A. Zotovich, A. Rezvanov, R. Chanson, L. Zhang, N. Hacker, K. Kurchikov, S. Klimin, S.M. Zyryanov, D. Lopaev, E. Gornev, I. Clemente, A. Miakonkikh, K. Maslakov***
J. Phys. D, 2018, **51**(32), 325202. DOI: 10.1088/1361-6463/aad06d.
5. ***A.A. Rezvanov, A.V. Miakonkikh, D.S. Seregin, A.S. Vishnevskiy, K.A. Vorotilov, K.V. Rudenko, M.R. Baklanov***
J. Vac. Sci. Technol. A, 2020, **38**(3), 033005. DOI: 10.1116/1.5143417.
6. ***A. Miakonkikh, V. Kuzmenko, A. Efremov, K. Rudenko***
Vacuum, 2022, **200**(5), 110991. DOI: 10.1016/j.vacuum.2022.110991.
7. ***H.G. Tompkins***
A User's Guide to Ellipsometry, USA, NY, New York, Academic Press, 1993, 260 pp. DOI: 10.1016/C2009-0-22336-1.
8. ***V. Rouessac, A. Lee, F. Bosc, J. Durand, A. Ayral***
Micropor. Mesopor. Mater., 2008, **111**(1–3), 417. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.08.033.
9. ***T. Li, A.J. Senesi, B. Lee***
Chem. Rev., 2016, **116**(18), 11128. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00690.
10. ***D.W. Gidley, H.-G. Peng, R.S. Vallery***
Annu. Rev. Mater. Res., 2006, **36**(1), 49. DOI: 10.1146/annurev.matsci.36.111904.135144.
11. ***A.A. Orlov, A.A. Rezvanov, A.V. Miakonkikh***
Nanoindustry Russ., 2020, 96(3s), 684. DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.3s.684.687.
12. ***S. Matsuo***
Appl. Phys. Lett., 1980, **36**(9), 768. DOI: 10.1063/1.91651.
13. ***M. Engelhardt, S. Schwarz***
J. Electrochem. Soc., 1987, **134**, 1985. DOI: 10.1149/1.2100803.
14. ***D.L. Flamm, P.L. Cowan, J.A. Golovchenko***
J. Vac. Sci. Tech., 1980, **17**, 1341. DOI: 10.1116/1.570667.
15. ***D.V. Lopaev, Yu.A. Mankelevich, T.V. Rakhimova, A.I. Zotovich, S.M. Zyryanov, M.R. Baklanov***
J. Phys. D: Appl. Phys., 2017, **50**, 485202. DOI: 10.1088/1361-6463/aa92a7.
16. ***S.V. Avtaeva, D.K. Otorbaev***
J. Phys. D: Appl. Phys., 1993, **26**, 2148. DOI: 10.1088/0022-3727/26/12/009.

Анализ возможности независимого регулирования различных параметров плазмы ВЧ несамостоятельного разряда с дополнительной ионизацией электронным пучком*

М.А. Богданова, Д.В. Лопаев, О.В. Прошина, Т.В. Рахимова, А.Т. Рахимов

В данной статье представлены результаты исследования нового типа плазмы ВЧ несамостоятельного разряда (ВЧНР) низкого давления с дополнительной ионизацией пучками высокоэнергетичных электронов. С помощью комплексного экспериментально-теоретического подхода было показано отличие параметров такой плазмы (плотность плазмы, температура электронов, функция распределения электронов и ионов по энергиям) от случая обычной ВЧ-плазмы, а также от случая чисто пучковой несамостоятельной плазмы. Проведенное исследование подтвердило, что плазма ВЧНР с ионизацией электронным пучком может использоваться для получения более низкой температуры электронов, чем в классической ВЧ-плазме, и, соответственно, для получения ионов более низких энергий. Параметрами плазмы ВЧНР можно управлять: плотностью плазмы – варьируя ВЧ-мощность на частоте, используемой для генерации разряда; энергетическими спектрами электронов и ионов – варьируя соотношение вкладов ВЧ-мощности, мощности ВЧ-смещения и мощности электронного пучка. Полученный результат является также перспективным для возможности прецизионной обработки поверхности плазмой с низкой энергией ионов (порядка нескольких электронвольт), используемой в технологиях атомного слоевого травления и осаждения в плазменных реакторах нового поколения.

Ключевые слова: ВЧ-плазма, электронный пучок, несамостоятельный разряд, параметры плазмы.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-27001).*

Введение

Плазма низкого давления, возбуждаемая электронным пучком, сама по себе является хорошим инструментом и активно используется для функционализации поверхности, а также в области атомно-слоевых технологий [1–9].

Плазма ВЧНР с дополнительной ионизацией пучками электронов позволяет создать поток низкоэнергетичных ионов с хорошо контролируемым энергетическим спектром и угловым распределением ионов, попадающих из плазмы на поверхность тренча. Внешний источник ионизации – электронный пучок – позволяет обеспечить лучший контроль энергетического спектра ионов по сравнению с распространенной ВЧ-плазмой, поскольку такая несамостоятельная плазма позволяет достичь низкой температуры электронов и низкого потенциала плазмы. Это, в свою очередь, позволяет получить поток ионов с энергией в несколько электронвольт, соответствующей энергии связи для конкретных используемых материалов обрабатываемых образцов. Так, было показано, что использование ВЧ-плазмы несамостоятельного разряда (ВЧНР), поддерживаемой высокоэнергетичным пучком электронов, является одним из наиболее перспективных методов для предварительной функционализации тренчей с аспектным отношением порядка 10 [10]. Кроме того, энергия ионов может контролироваться дополнитель-


БОГДАНОВА Мария Андреевна
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова


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


ПРОШИНА Ольга Вячеславовна
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


РАХИМОВ Александр Турсунович
Профессор, Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова

ным ВЧ-смещением, прикладываемым к электроду, на котором располагают обрабатываемый образец [11, 12]. В большинстве исследований в качестве источника пучка электронов используются модули с полым катодом, тогда как в данной работе был использован другой тип источника электронов – модуль открытого разряда. Была разработана конструкция реактора с тремя модулями открытого разряда, позволяющая получать однородное возбуждение холодной плазмы. Такая конструкция может быть использована в уже имеющихся камерах ВЧ-реакторов, используемых в технологии. Было проведено экспериментально-теоретическое исследование ВЧНР в одно- и двухчастотном ВЧ-режиме (81 МГц и 12 МГц) в чистом аргоне. С помощью hairpin СВЧ-зонда и зонда Ленгмюра были измерены плотность плазмы и функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Функция распределения ионов по энергиям (ФРИЭ) была измерена на ВЧ смещенном электроде с помощью сеточного анализатора энергий ионов (RFEA). Для анализа экспериментальных данных была разработана и применена пространственно одномерная кинетическая численная модель ВЧНР на базе алгоритма метода частиц-в-ячейке с Монте-Карло-столкновениями (МЧЯ МКС). Помимо сравнения с результатами измерений, модель позволяет также получить потоки ионов и возбужденных атомов на управляемый ВЧ-электрод.

Впервые исследована возможность контролируемого изменения ФРЭЭ при приложении небольшой мощности на частоте 81 МГц. Также исследовано поведение ФРИЭ в зависимости от амплитуды приложенного ВЧ-смещения частоты 12 МГц.

Следует отметить, что исследованная плазма ВЧНР низкого давления, поддерживаемая электронным пучком, может обеспечить контроль не только ионного потока, но и потока активных радикалов на обрабатываемую поверхность при добавлении молекулярного газа.

Экспериментальная установка и используемые диагностики

Исследование было проведено с использованием экспериментального стенда двухчастотного (81 и 12 МГц) ВЧ емкостного (ДЧ ВЧЕ) разряда *(рис. 1)*. Цилиндрическая камера ДЧ ВЧЕ-разряда диаметром 330 мм изготовлена из нержавеющей стали. Два алюминиевых электрода диаметром 120 мм, размещенные в верхней и нижней частях камеры, окружены толстыми кварцевыми кольцами с внешним диаметром 240 мм. Межэлектродный зазор ~40 мм. Разряд зажигается в чистом аргоне, который напускается в камеру через газовый душ в верхнем электроде (отверстия диаметром 200 мкм с шагом 8 мм). Давление газа в процессе исследования поддерживалось на уровне 100 мТорр.

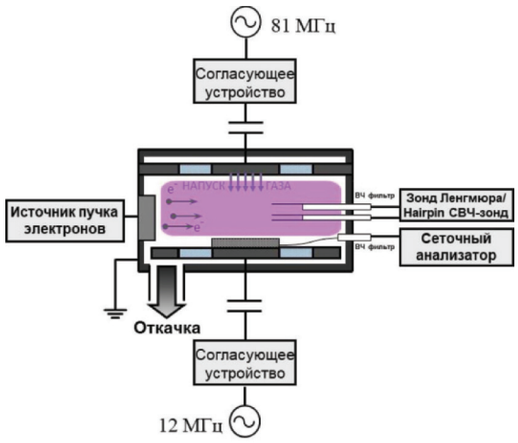


Рис. 1. *Экспериментальная установка.*

ВЧ-мощность на высокой частоте (81 МГц) подается на верхний электрод через согласующее устройство и блокирующую емкость. ВЧ-смещение более низкой частоты (12 МГц) подается таким же образом на нижний электрод. Так реализован двухчастотный режим работы реактора, в котором мощность на высокой частоте используется для управления плотностью плазмы, а ВЧ-смещение низкой частоты используется для управления распределением энергии ионов на поверхности нижнего электрода [13]. При этом параметры ВЧ-смещения – частота и амплитуда напряжения – в основном влияют на приэлектродный слой, в котором ионы набирают большую часть своей энергии, но не влияют на объем плазмы [14]. В данном исследовании амплитуда ВЧ-смещения варьировалась до 30 В, чтобы продемонстрировать возможность точной настройки ФРИЭ в управляемой электронным пучком ВЧ-плазме в расширенном диапазоне энергий ионов [15].

ДЧ ВЧЕ-разряд, используемый для целей данного исследования, был модернизирован путем использования трех модулей открытого разряда [16] с общим источником питания 1.5 кВ для получения пучка электронов. Каждый такой модуль состоит из отрицательно смещенного прямоугольного алюминиевого катода и заземленного сетчатого анода размером 14×120 мм^2, разделенных небольшим зазором ~1 мм. Пара катод–анод заключена

в заземленный металлический корпус, электрически изолированный от катода. Стоит отметить, что модули с заземленными анодами и корпусами некоторым образом становятся частью стенок камеры, которые, в свою очередь, играют роль электрода. По этой причине наличие этих модулей не влияет на баланс заряда в ВЧЕ-разряде.

Электронный пучок генерируется следующим образом. Ионы из плазмы в камере дрейфуют к модулю, проникают через сетку и затем ускоряются к катоду, вызывая вторичную эмиссию электронов с его поверхности. Вторичные электроны, в свою очередь, ускоряются в обратном направлении и практически без столкновений покидают модуль, формируя пучок высокоэнергетичных электронов (энергия больше 1 кэВ), входящий в плазму через сетку. Этот пучок ионизирует газ за сеткой, производя много низкоэнергетичных электронов и ионов, тем самым поддерживая плазму.

Модули электронных пучков были размещены по периметру камеры у стенок на равных расстояниях друг от друга (рис. 2). Использование трех модулей было обусловлено требованием однородности плазмы в межэлектродной области. Пространственные оптические измерения позволили определить длину деградации электронного пучка [17], которая при используемом давлении 100 мТорр значительно превысила расстояние от модуля открытого разряда до середины электрода, что позволило сделать вывод об однородности плазмы, созданной посредством нескольких модулей открытого разряда.

Для исследования плазменных характеристик ВЧ несамостоятельного разряда были использованы следующие приборы и методики плазменной диагностики. Для измерения плотности плазмы, функции распределения электронов по энергии, плавающего и плазменного потенциалов используется цилиндрический зонд Ленгмюра с ВЧ-компенсацией, изготовленный из вольфрамовой проволоки толщиной 90 мкм. Длина открытой части

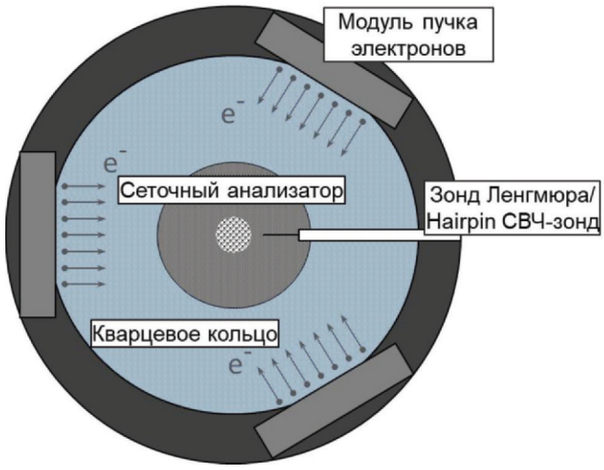


Рис. 2. *Вид на разрядную камеру сверху.*

зонда составляет 10 мм. При измерении с помощью зонда Ленгмюра плотности плазмы известно, что измерение по ионной части зондовой вольт-амперной характеристики с использованием OML-теории может давать завышенное значение, а измерение плотности плазмы по электронному току может давать заниженное значение вследствие эффекта стока электронов на зонд. Поэтому для получения корректных значений плотности плазмы использовался hairpin СВЧ-зонд [18]. Hairpin-зонд представляет собой двухпроводную линию, изготовленную из вольфрамовой проволоки толщиной 200 мкм, длиной 5 см с расстоянием между проводниками 5 мм, замкнутую с одной стороны. Резонансная частота данного участка двухпроводной линии в вакууме составляет порядка 1 500 МГц. При включении газового разряда резонансная частота увеличивается вследствие изменения характерной диэлектрической проницаемости среды, которая может быть рассчитана с использованием измеренного сдвига. Далее из полученной диэлектрической проницаемости плазмы рассчитываются плазменная частота и плотность плазмы. Для корректного учета влияния обедненных электронами приэлектродных слоев около проводников hairpin-зонда берется температура электронов, измеренная с помощью зонда Ленгмюра.

Энергетический спектр ионов (функция распределения ионов по энергиям) измеряется с помощью ВЧ компенсированного сеточного анализатора. Сеточный анализатор представляет собой сборку из трех изолированных друг от друга никелевых сеток и BeCu-коллектора. Приложение задерживающего для ионов напряжения между первой (входной со стороны плазмы) и второй (анализирующей) сетками позволяет провести измерение ФРИЭ. Напряжение между второй (анализирующей) и третьей (ускоряющей) сетками является ускоряющим для прошедших ионов и разгоняет их в направлении коллектора. Напряжение между третьей сеткой и коллектором является запирающим

для вторичных электронов, выбиваемых с коллектора ионами.

Численная модель

Численная модель ВЧНР была разработана на базе одномерной кинетической модели для ВЧ емкостного разряда [19], [20], а также модели несамостоятельной плазмы, управляемой пучком электронов, разработанной ранее в теоретической работе [10]. Поскольку геометрия как ВЧ-разряда, так и ВЧНР-разряда с тремя пучковыми модулями является пространственно однородной, это позволяет использовать для анализа пространственно одномерную 1D численную модель. Движение электронов и ионов описывается на основе кинетического подхода метода частиц-в-ячейке с Монте-Карло-столкновениями (МЧЯ МКС), для нейтральных компонент (метастабильных атомов Ar*) используется обычный диффузионный подход. Решаются уравнения Ньютона для всех заряженных квазичастиц, процессы столкновений учитываются с помощью Монте-Карло-алгоритма. Используется набор сечений столкновений электронов и ионов с атомами аргона, аналогичный представленному в [20]. Учитываются упругие соударения для электронов и ионов, возбуждение электронных состояний, ионизация электронным ударом и процесс резонансной перезарядки для ионов. Скорости образования и гибели Ar* с участием электронов получаются из кинетической МЧЯ МКС-модели. Самосогласованное распределение электрического поля в межэлектродном зазоре получается из решения уравнения Пуассона.

Амплитуда ВЧ-напряжения на электродах в модели выбирается таким образом, чтобы рассчитанная вложенная в плазму удельная мощность p на 1 см^2 соответствовала экспериментально измеренным значениям полной мощности $P_{ВЧ}$: $p=0.7\cdot P_{ВЧ}/S$, где $S=\pi R^2$ эффективная площадь плазмы. Радиус плазменной области $R\approx 11$см соответствует радиусу окружности, вписанной между тремя модулями пучков электронов. Это предполагает, что плазма распространяется за ВЧ-электроды, заполняя всю площадь между тремя модулями пучковых электронов (см. также часть 2 «Экспериментальная установка и используемые диагностики»). Коэффициент 0.7 учитывает оценку доли полной мощности ВЧ-источника, вложенной в плазму. Прямое сравнение измеренной и рассчитанной плотности плазмы для одинаковых значений $P_{ВЧ}$ подтвердило адекватность данной оценки для удельной вложенной мощности p.

Что касается высокоэнергетичных пучковых электронов, основная идея заключалась в том, чтобы корректно учесть в численной модели их качественное влияние на основные параметры ВЧНР-плазмы (плотность плазмы и температура электронов). Здесь мы не ставили целью детальное исследование пространственной структуры самого «открытого» разряда, включая положительную связь между обратным дрейфом ионов из области плазмы и током пучка электронов. Экспериментально измеренный ток пучка использовался как входной параметр в модели.

Пучок электронов распространяется параллельно ВЧ-электродам. Поскольку он не сфокусирован в продольном направлении, в модели предполагается, что пучковые электроны рассеиваются в зоне ВЧ-плазмы по всему межэлектродному зазору h=4 см. Полная плотность тока пучка рассчитывалась как $j=J_{beam}/2Rh$, где J_{beam} – суммарный ток пучка от трех модулей. Эта формула подразумевает, что три пучковых модуля эффективно перекрывают всю 2D пространственную область ВЧ-плазмы, в результате чего эффективная плотность пучковых электронов примерно постоянна по всей этой области. Эта оценка адекватно подтверждается экспериментальными данными по длине деградации пучка электронов. В самой модели мы не рассматриваем деградацию энергии пучковых электронов, они учитываются только как дополнительный источник ионизации для вторичных электронов со скоростью $R_{beam}=\sigma^{\varepsilon}_{ion}jN/e$, где $\sigma^{\varepsilon}_{ion}$ – сечение ионизации аргона пучковыми электронами с энергией ε, N–плотность атомов аргона. Пучок предполагается моноэнергетичным с энергией ε=1.5 кЭв. Начальное распределение вторичных электронов по энергиям предполагалось аналогичным используемому в [10].

Результаты

Было проведено исследование свойств и характеристик плазмы ВЧНР с ионизацией электронным пучком, таких как температура электронов, плотность плазмы, ФРЭЭ и ФРИЭ. Плазма такого типа представляет большой интерес для задач микроэлектроники, в частности для бездефектной функционализации нанопористых материалов с низкой диэлектрической проницае-

мостью [10]. Преимущество плазмы ВЧНР с дополнительной ионизацией электронным пучком заключается в том, что в ней возможно получение ионов очень низких энергий (порядка нескольких электронвольт) с сохранением возможности независимого управления параметрами плазмы. Полученные результаты представлены в виде сравнительного анализа данных измерений в трех типах плазмы: плазмы электронного пучка, ВЧ-плазмы и ВЧНР-плазмы с дополнительной ионизацией электронным пучком.

Результаты измерений плотности плазмы и температуры электронов, а также результаты моделирования представлены на *рис. 3* в зависимости от ВЧ-мощности (81 МГц) в случае ВЧНР-плазмы с дополнительной ионизацией электронным пучком и ВЧ-плазмы. Без электронного пучка плотность ВЧ-плазмы *(рис. 3a)*, как и ожидалось, растет с увеличением вложенной мощности на частоте 81 МГц, что показывают как экспериментальные измерения, так и результаты расчета МЧЯ МКС. Добавление к ВЧ-плазме электронного пучка приводит к резкому скачку плотности плазмы в 3-4 раза, при этом тренд плотности такой плазмы с ростом вложенной ВЧ-мощности сохраняется, что подтверждается и измерениями, и моделированием. Наименьшее значение температуры электронов *(рис. 3b)* было получено в плазме электронного пучка, в ВЧ-плазме температура электронов была значительно выше. Включение электронного пучка заметно снижает температуру электронов.

На *рис. 4* изображены ФРЭЭ, полученные для ВЧ-плазмы (мощность на частоте 81 МГц – 10 Вт), ВЧНР-плазмы с электронным пучком и плазмы электронного пучка. Для каждого случая приведены две ФРЭЭ: одна – измеренная зондом Ленгмюра, другая – рассчитанная с помощью МЧЯ МКС-модели.

В случае плазмы электронного пучка обе ФРЭЭ характеризуются наименьшей температурой «тела» функции ~0.2–0.4 эВ. В случае ВЧ-плазмы ФРЭЭ имеет максвелловскую форму, а температура «тела» функции значительно выше. Отличия между результатами измерений и расчета

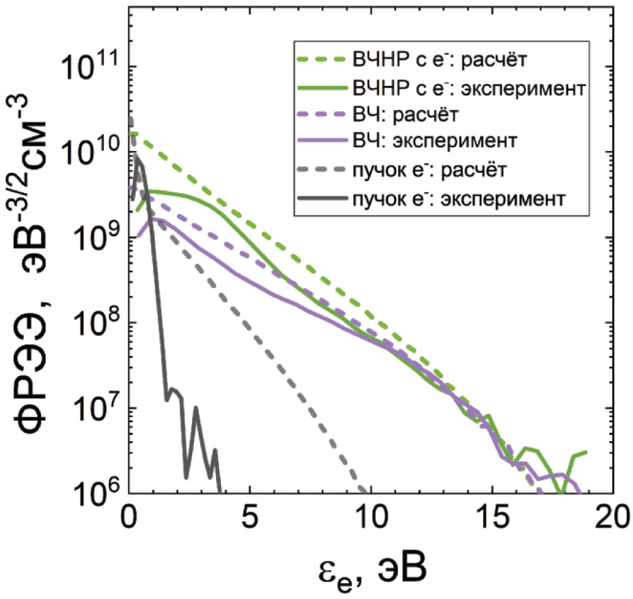


Рис. 4. *ФРЭЭ, измеренные зондом Ленгмюра и рассчитанные с помощью МЧЯ МКС-модели, в трех видах плазмы: ВЧ-плазма (мощность на частоте 81 МГц – 10 Вт), ВЧНР-плазма с электронным пучком и плазма электронного пучка. Давление аргона – 100 мТорр.*

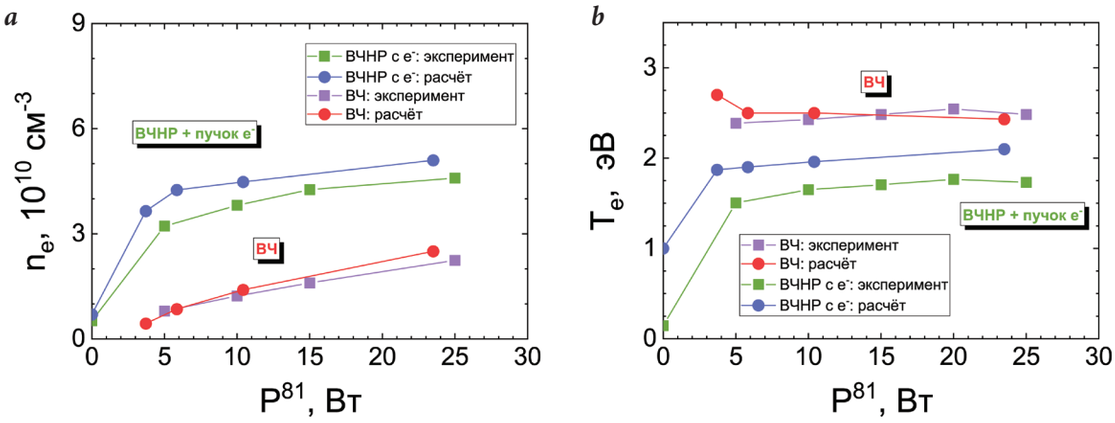


Рис. 3. *Плотность плазмы n_e (a), измеренная hairpin СВЧ-зондом и рассчитанная с помощью МЧЯ МКС-модели, и температура электронов T_e (b) как функция ВЧ-мощности на частоте 81 МГц P_{81} (0–25 Вт). Результаты получены в случае ВЧ-плазмы и ВЧНР-плазмы с ионизацией электронным пучком. Случай ВЧ-мощности «0 Вт» соответствует плазме электронного пучка. Давление газа – 100 мТорр.*

в низкоэнергетичной части функции могут быть объяснены эффектом стока электронов на зонд, а также неполной ВЧ-компенсацией зонда, что приводит к искажениям измерений в энергетической области 0–3 эВ.

В случае ВЧНР-плазмы с включенным электронным пучком ФРЭЭ также имеют форму, близкую к максвелловскому распределению, однако «тело» функций характеризуется меньшей температурой электронов, чем в случае ВЧ-плазмы без электронного пучка. Еще одна особенность измеренных ФРЭЭ в ВЧНР-плазме с электронным пучком и просто ВЧ-плазме заключается в том, что их форма является в некоторой степени двухтемпературной (бимаксвелловской), причем в случае с пучком это проявляется более явно. Это может быть следствием того, что в случае с электронным пучком количество холодных электронов больше, чем в ВЧ-плазме.

На *рис. 5* представлены ФРИЭ, измеренные сеточным анализатором энергии ионов, помещенным на электрод в плазму электронного пучка *(рис. 5a)*, в ВЧНР-плазму с электронным пучком и ВЧ-плазму *(рис. 5b* и *5c)*.

В случае плазмы электронного пучка *(рис. 5a)* пик ФРИЭ находится на 6 эВ при плавающем электроде и на 2 эВ при заземленном. В ВЧ-плазме при мощности 10 Вт *(рис. 5b)* пик ФРИЭ в аналогичных условиях находится на 18 и 22 эВ соответственно. Включение электронного пучка приводит к сдвигу пика ФРИЭ в ВЧ-плазме на 4–6 В в сторону меньших энергий. В случае ВЧ-плазмы при ВЧ-мощности 25 Вт электронный пучок в соответствующих условиях сдвигает пик ФРИЭ на 2–4 В. Таким образом, чем выше ВЧ-мощность, тем меньше наблюдаемый эффект уменьшения энергии ионов от использования электронного пучка. Подобное снижение влияния пучка на энергию ионов наблюдается и при увеличении амплитуды ВЧ-смещения *(рис. 5b* и *5c)*.

Заключение

Результаты, полученные в ходе данного исследования, позволяют сделать следующие выводы:

- плазма ВЧНР с ионизацией электронным пучком может использоваться для получения более низкой температуры электронов, чем в классической ВЧ-плазме, и, соответственно, для получения ионов более низких энергий;
- параметрами плазмы ВЧНР можно управлять: плотностью плазмы – варьируя ВЧ-мощность на частоте, используемой для генерации разряда (81 МГц в рассмотренном случае), ФРЭЭ и ФРИЭ – варьируя соотношение вкладов ВЧ-мощности, мощности ВЧ-смещения и мощности электронного пучка.

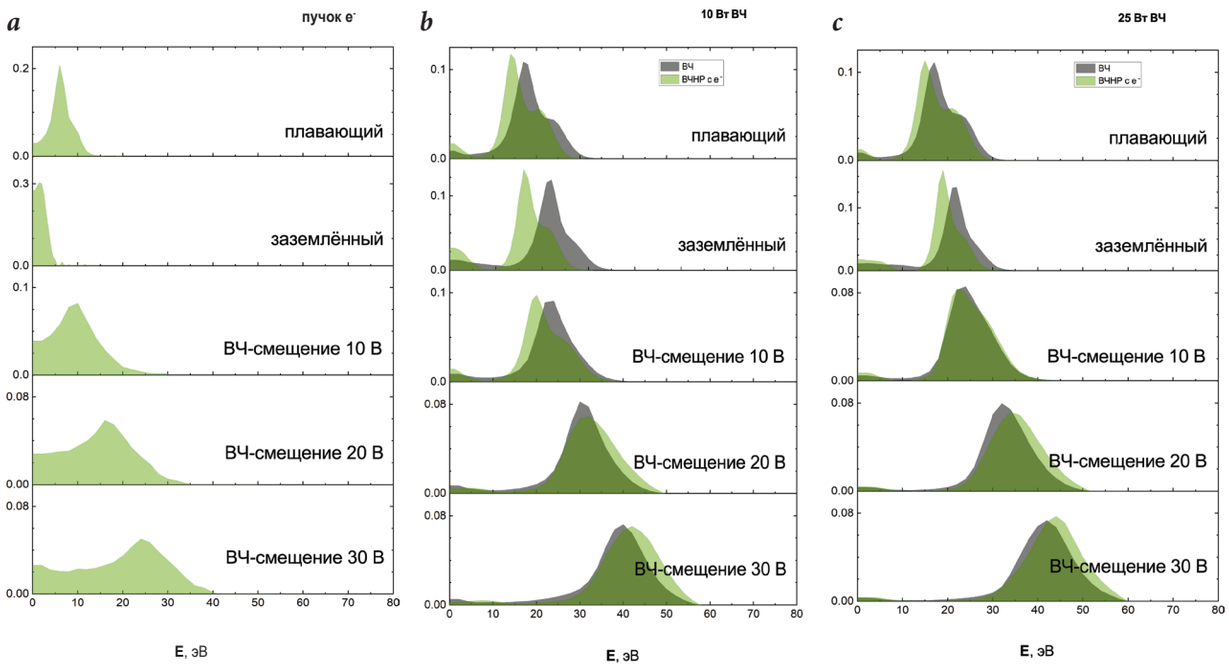


Рис. 5. *ФРИЭ, измеренные сеточным анализатором энергии ионов в плазме электронного пучка (a) и в ВЧ-плазме при ВЧ-мощности 10 Вт (b) и 25 Вт (c). Показаны ФРИЭ, измеренные в ВЧ-плазме (серым цветом) (b) и в ВЧНР-плазме с электронным пучком (зеленым цветом) (c). Каждый подрисунок содержит 5 секций, которые соответствуют (сверху вниз) случаям плавающего, заземленного и ВЧ смещенного электродов (параметры ВЧ-смещения: амплитуда – 10, 20 и 30 В соответственно и частота – 12 МГц). Давление аргона – 100 мТорр.*

Литература

1. ***T. Faraz, K. Arts, S. Karwal, H.C.M. Knoops, W.M.M. Kessels***
Plasma Sources Sci. Technol., 2019, **28**(2), 24002.
DOI: 10.1088/1361-6595/aaf2c7.
2. ***S.G. Walton, D.R. Boris, S.C. Hernandez, E.H. Lock, Tz.B. Petrova, G.M. Petrov, R.F. Fernsler***
ECS J. Solid State Sci. Technol., 2015, **4**(6), N5033.
DOI: 10.1149/2.0071506jss.
3. ***R.A. Meger, D.D. Blackwell, R.F. Fernsler, M. Lampe, D. Leonhardt, W.M. Manheimer, D.P. Murphy, S.G. Walton***
Phys. Plasmas, 2001, **8**(5), 2558. DOI: 10.1063/1.1345506.
4. ***D. Leonhardt, C. Muratore, S. G. Walton***
IEEE Trans. Plasma Sci., 2005, **33**(2), 783.
DOI: 10.1109/TPS.2005.844609.
5. ***D.R. Boris, T.B. Petrova, G.M. Petrov, S.G. Walton***
J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., 2016, **35**(1), 01A104.
DOI: 10.1116/1.4971416.
6. ***S.G. Walton, S.C. Hernández, D.R. Boris, T.B. Petrova, G.M. Petrov***
J. Phys. D. Appl. Phys., 2017, **50**(35), 354001.
DOI: 10.1088/1361-6463/AA7D12.
7. ***D.R. Boris, S.G. Walton***
J. Vac. Sci. Technol. A, 2018, **36**(6), 060601. DOI: 10.1116/1.5053615.
8. ***D.B. Zolotukhin, V.A. Burdovitsin, E.M. Oks***
Plasma Sources Sci. Technol., 2015, **25**(1), 015001.
DOI: 10.1088/0963-0252/25/1/015001.
9. ***D.B. Zolotukhin, M.I. Lomaev, E.M. Oks, A.V. Tyunkov, Y.G. Yushkov***
Plasma Sources Sci. Technol., 2019, **28**(3), 035018.
DOI: 10.1088/1361-6595/ab0942.
10. ***A.P. Palov, O.V. Proshina, T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, E.N. Voronina***
Plasma Process. Polym., 2021, **18**(7), 2100007.
DOI: 10.1002/ppap.202100007.
11. ***K.D. Schatz, D.N. Ruzic***
Plasma Sources Sci. Technol., 1993, **2**(2), 100.
DOI: 10.1088/0963-0252/2/2/005.
12. ***M.J. Kushner, W.Z. Collison, D.N. Ruzic***
J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., 1996, **14**(4), 2094.
DOI: 10.1116/1.580086.
13. ***M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg***
Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, USA, NJ, Hoboken, John Wiley & Sons, Inc., 2005, 757 pp.
14. ***C. Charles, A.W. Degeling, T.E. Sheridan, J.H. Harris, M.A. Lieberman, R.W. Boswell***
Phys. Plasmas, 2000, **7**(12), 5232.
DOI: 10.1063/1.1322557.
15. ***M. Bogdanova, D. Lopaev, T. Rakhimova, D. Voloshin, A. Zotovich, S. Zyryanov***
Plasma Sources Sci. Technol., 2021, **30**(7), 075020.
DOI: 10.1088/1361-6595/abf71b.
16. ***A.S. Kovalev, Y.A. Mankelevich, E.A. Muratov, A.T. Rakhimov, N.V. Suetin***
J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., 1992, **10**(4), 1086.
DOI: 10.1116/1.578206.
17. ***A.I. Zotovich, D.V Lopaev, M.A. Bogdanova, S.M. Zyryanov, A.T. Rakhimov***
J. Phys. D. Appl. Phys., 2022, **55**(31), 315201.
DOI: 10.1088/1361-6463/ac6712.
18. ***R.B. Piejak, J. Al-Kuzee, N.S.J. Braithwaite***
Plasma Sources Sci. Technol., 2005, **14**(4), 734.
DOI: 10.1088/0963-0252/14/4/012.
19. ***T.V. Rakhimova, O.V. Braginsky, V.V. Ivanov, A.S. Kovalev, D.V. Lopaev, Yu.A. Mankelevich, M.A. Olevanov, O.V. Proshina, A.T. Rakhimov, A.N. Vasilieva, D.G. Voloshin***
IEEE Trans. Plasma Sci., 2007, **35**(5), 1229.
DOI: 10.1109/TPS.2007.905201.
20. ***O.V. Proshina, T.V. Rakhimova, A.S. Kovalev, A. Vasilieva, A. Zotovich, S.M. Zyryanov, A.T. Rakhimov***
Plasma Sources Sci. Technol., 2020, **29**(1), 015015.
DOI: 10.1088/1361-6595/ab5adb.

English

Analysis of the Possibility of Independent Control of Various Plasma Parameters of an RF Non-Self-Sustained Plasma Discharge with Additional Ionization by an Electron Beam*

Maria A. Bogdanova
Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Lomonosov Moscow State University
1-2 Leninskie Gory, GSP-1,
Moscow, 119991, Russia
bogdanova.masha91@gmail.com

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

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

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

Alexander T. Rakhimov
Professor,
Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Lomonosov Moscow State University
1-2 Leninskie Gory, GSP-1, Moscow,
119991, Russia
arakhimov@mics.msu.ru

Abstract

This paper presents the study results of an RF non-self-sustained plasma discharge with additional ionization by electron beams. Using a complex experimental-theoretical approach it was shown that the parameters of such plasma differ from those of a conventional RF plasma as well as pure electron beam plasma. The study has confirmed that RF plasma with electron beam ionization can be used to obtain a lower electron temperature than in classical RF plasma and, accordingly, to obtain lower energy ions. RF non-self-sustained discharge plasma parameters can be controlled: plasma density – by varying the RF power at the discharge generation frequency; energy spectra of electrons and ions – by varying the contribution ratio of the RF power, the RF-bias power, and the electron beam power. The result obtained is also promising for the possibility of precision surface treatment with low ion energy plasma used in atomic layer etching and deposition technologies.

Keywords: RF plasma, electron beam, non-self-sustained discharge, plasma parameters.

**The work was financially supported by RFBR (project 18-29-27001).*

Images & Tables

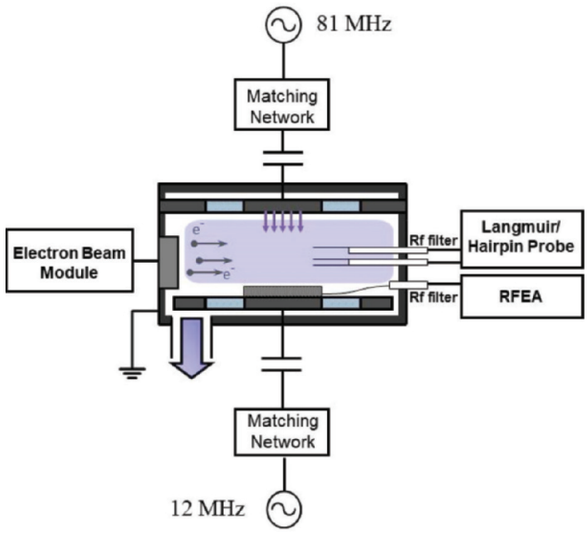


Fig. 1. *Experimental setup.*

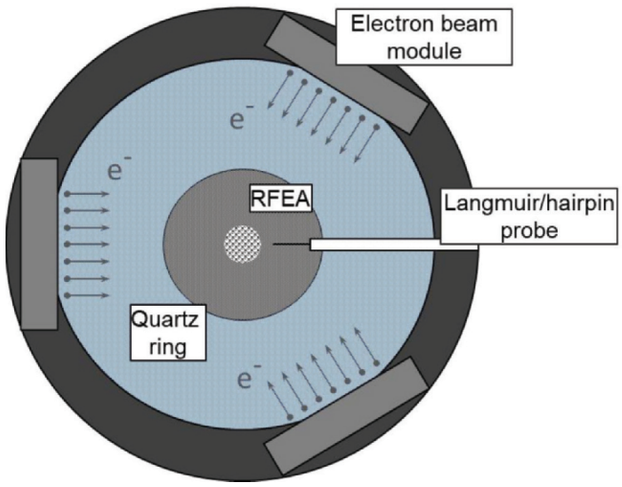


Fig. 2. *Top view of the discharge chamber.*

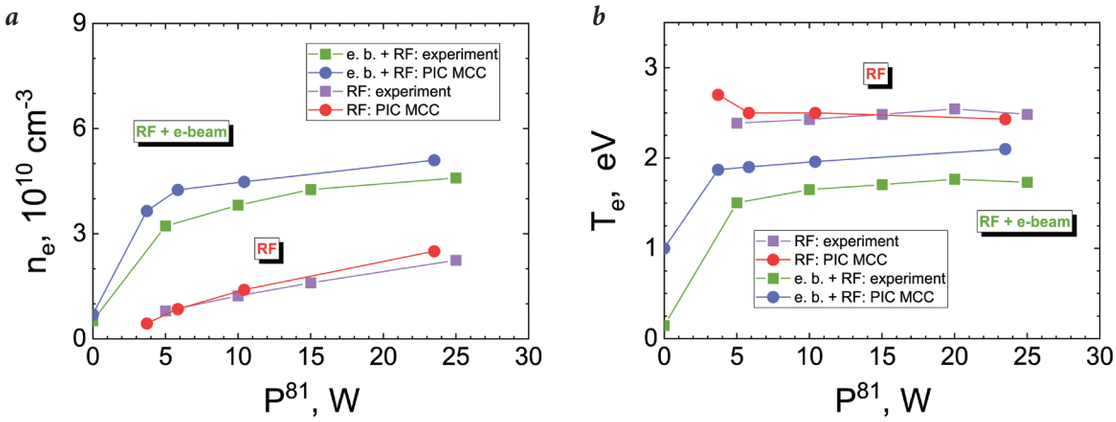


Fig. 3. Plasma density n_e (a), measured by the hairpin-probe and calculated using the PIC MCC model, and electron temperature T_e (b) as a function of RF power at a frequency of 81 MHz P_{81} (0–25 W). The results are obtained in the case of RF plasma and RF plasma with additional ionization by an electron beam. The case of "0 W" RF power corresponds to the electron beam plasma. Gas pressure is 100 mTorr.

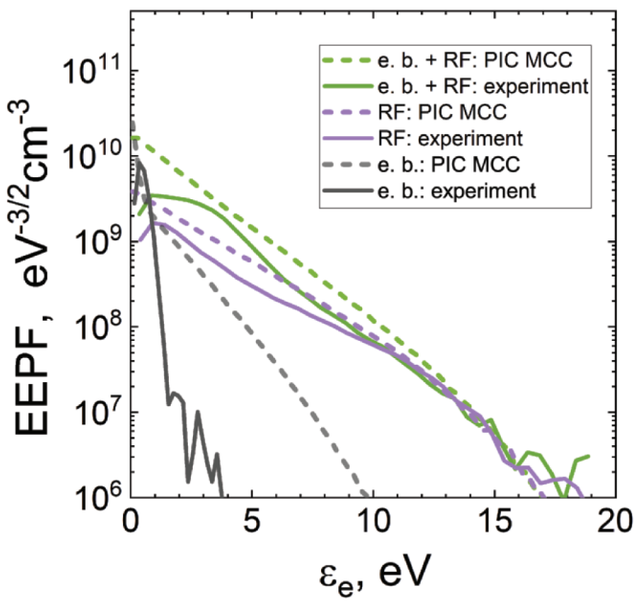


Fig. 4. The EEPFs measured by the Langmuir probe and calculated using the PIC MCC model in 3 types of plasma: RF plasma (RF power at a frequency of 81 MHz – 10 W), RF plasma with additional ionization by an electron beam and electron beam plasma. Ar pressure is 100 mTorr.

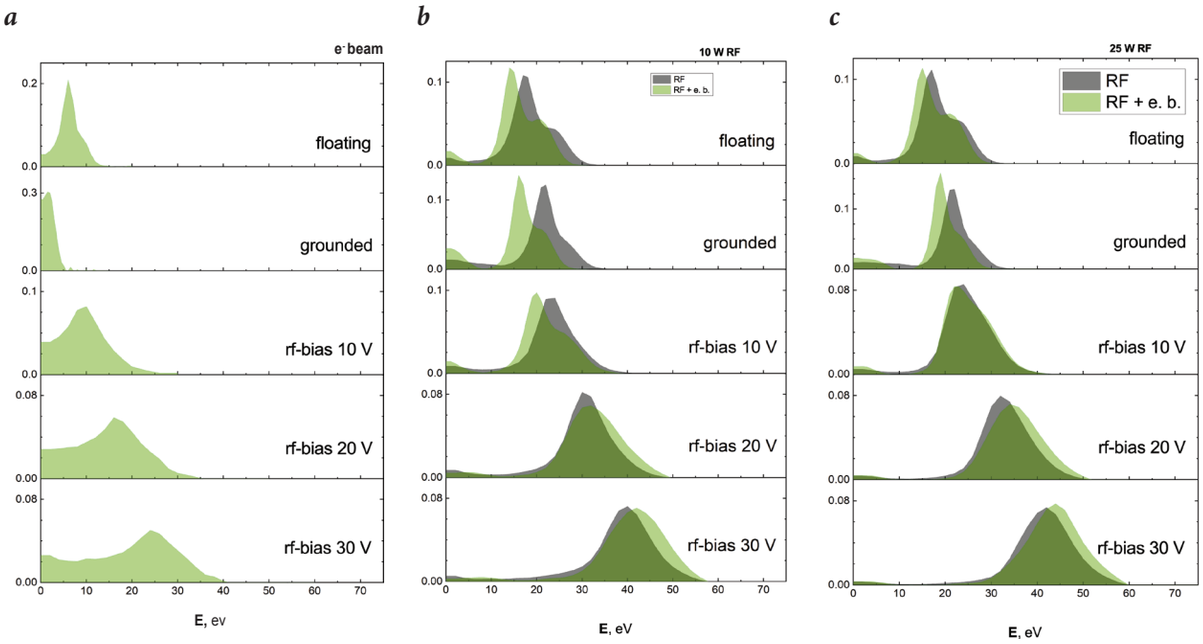


Fig. 5. IEDs measured by the retarded field energy analyzer (RFEA) in electron beam plasma (a) and in RF plasma at an RF power of 10 W (b) and 25 W (c). Figures b and c show the IEDs, measured in RF plasma (grey color) and RF plasma with an electron beam (green color). Each figure contains 5 sections, which correspond (from top to bottom) to the cases of floating, grounded and RF bieased electrode (RF bias parameters are: the voltage amplitude – 10, 20 and 30 V, correspondingly, and the frequency is 12 MHz). Ar pressure is 100 mTorr.

References

1. ***T. Faraz, K. Arts, S. Karwal, H.C.M. Knoops, W.M.M. Kessels***
   Plasma Sources Sci. Technol., 2019, **28**(2), 24002.
   DOI: 10.1088/1361-6595/aaf2c7.
2. ***S.G. Walton, D.R. Boris, S.C. Hernandez, E.H. Lock, Tz.B. Petrova, G.M. Petrov, R.F. Fernsler***
   ECS J. Solid State Sci. Technol., 2015, **4**(6), N5033.
   DOI: 10.1149/2.0071506jss.
3. ***R.A. Meger, D.D. Blackwell, R.F. Fernsler, M. Lampe, D. Leonhardt, W.M. Manheimer, D.P. Murphy, S.G. Walton***
   Phys. Plasmas, 2001, **8**(5), 2558. DOI: 10.1063/1.1345506.
4. ***D. Leonhardt, C. Muratore, S. G. Walton***
   IEEE Trans. Plasma Sci., 2005, **33**(2), 783.
   DOI: 10.1109/TPS.2005.844609.
5. ***D.R. Boris, T.B. Petrova, G.M. Petrov, S.G. Walton***
   J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., 2016, **35**(1), 01A104.
   DOI: 10.1116/1.4971416.
6. ***S.G. Walton, S.C. Hernández, D.R. Boris, T.B. Petrova, G.M. Petrov***
   J. Phys. D. Appl. Phys., 2017, **50**(35), 354001.
   DOI: 10.1088/1361-6463/AA7D12.
7. ***D.R. Boris, S.G. Walton***
   J. Vac. Sci. Technol. A, 2018, **36**(6), 060601. DOI: 10.1116/1.5053615.
8. ***D.B. Zolotukhin, V.A. Burdovitsin, E.M. Oks***
   Plasma Sources Sci. Technol., 2015, **25**(1), 015001.
   DOI: 10.1088/0963-0252/25/1/015001.
9. ***D.B. Zolotukhin, M.I. Lomaev, E.M. Oks, A.V. Tyunkov, Y.G. Yushkov***
   Plasma Sources Sci. Technol., 2019, **28**(3), 035018.
   DOI: 10.1088/1361-6595/ab0942.
10. ***A.P. Palov, O.V. Proshina, T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, E.N. Voronina***
    Plasma Process. Polym., 2021, **18**(7), 2100007.
    DOI: 10.1002/ppap.202100007.
11. ***K.D. Schatz, D.N. Ruzic***
    Plasma Sources Sci. Technol., 1993, **2**(2), 100.
    DOI: 10.1088/0963-0252/2/2/005.
12. ***M.J. Kushner, W.Z. Collison, D.N. Ruzic***
    J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., 1996, **14**(4), 2094.
    DOI: 10.1116/1.580086.
13. ***M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg***
    Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, USA, NJ, Hoboken, John Wiley & Sons, Inc., 2005, 757 pp.
14. ***C. Charles, A.W. Degeling, T.E. Sheridan, J.H. Harris, M.A. Lieberman, R.W. Boswell***
    Phys. Plasmas, 2000, **7**(12), 5232.
    DOI: 10.1063/1.1322557.
15. ***M. Bogdanova, D. Lopaev, T. Rakhimova, D. Voloshin, A. Zotovich, S. Zyryanov***
    Plasma Sources Sci. Technol., 2021, **30**(7), 075020.
    DOI: 10.1088/1361-6595/abf71b.
16. ***A.S. Kovalev, Y.A. Mankelevich, E.A. Muratov, A.T. Rakhimov, N.V. Suetin***
    J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., 1992, **10**(4), 1086.
    DOI: 10.1116/1.578206.
17. ***A.I. Zotovich, D.V Lopaev, M.A. Bogdanova, S.M. Zyryanov, A.T. Rakhimov***
    J. Phys. D. Appl. Phys., 2022, **55**(31), 315201.
    DOI: 10.1088/1361-6463/ac6712.
18. ***R.B. Piejak, J. Al-Kuzee, N.S.J. Braithwaite***
    Plasma Sources Sci. Technol., 2005, **14**(4), 734.
    DOI: 10.1088/0963-0252/14/4/012.
19. ***T.V. Rakhimova, O.V. Braginsky, V.V. Ivanov, A.S. Kovalev, D.V. Lopaev, Yu.A. Mankelevich, M.A. Olevanov, O.V. Proshina, A.T. Rakhimov, A.N. Vasilieva, D.G. Voloshin***
    IEEE Trans. Plasma Sci., 2007, **35**(5), 1229.
    DOI: 10.1109/TPS.2007.905201.
20. ***O.V. Proshina, T.V. Rakhimova, A.S. Kovalev, A. Vasilieva, A. Zotovich, S.M. Zyryanov, A.T. Rakhimov***
    Plasma Sources Sci. Technol., 2020, **29**(1), 015015.
    DOI: 10.1088/1361-6595/ab5adb.

Исследование ВУФ-излучения плазмы и структуры магнетронного разряда постоянного тока*

А.Ф. Паль, А.Н. Рябинкин, А.О. Серов, Д.В. Лопаев, Ю.А. Манкелевич, А.Т. Рахимов, Т.В. Рахимова

Представлены результаты исследований плазмы магнетронного разряда постоянного тока, полученные в рамках проекта РФФИ №18-29-27001. Методом PIC MC исследована структура магнетронного разряда при давлениях 1–10 мТорр при токе разряда 0.5 А. Показано, что прикатодная область, где падает почти всё напряжение разряда, состоит из тонкого катодного слоя (0.1–0.2 мм) и широкого предслоя (~2 см), в котором происходит бóльшая часть ионизаций. Отношение напряжений, падающих в слое и предслое, линейно увеличивается с давлением. Зависимость напряжения разряда от давления газа имеет минимум около 3 мТорр. При давлениях 2–12 мТорр измерена интенсивность вакуумного УФ (ВУФ) излучения. На подложке, расположенной в 10 см от катода, она составляет порядка 10^{15} фотонов/(см^{2}с) при скорости осаждения покрытия 1.5 нм/с. Интенсивность пропорциональна току разряда и уменьшается с давлением.

Ключевые слова: магнетронный разряд, ВУФ, перенос излучения, low-*k*-материалы, органосиликатные стекла, OSG, PIC MC.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №18-29-27001 и 19-08-01250).*

Введение

Магнетронное распыление широко применяется в процессах осаждения тонких пленок [1, 2]. В микроэлектронике магнетронный разряд постоянного тока используется для осаждения барьерных слоев на low-*k*-диэлектрики, при этом структура покрытия зависит от степени ионизации распыленных атомов и их энергии, а излучение плазмы может приводить к повреждению материала подложки [3]. С необходимостью оптимизации условий осаждения для различных процессов связан практический интерес к изучению плазмы магнетронных разрядов.

В планарном магнетронном разряде постоянного тока плазма удерживается вблизи катода арочным магнитным полем, создаваемым магнитной системой из постоянных магнитов, расположенных под катодом. Область плазмы отделена от катода тонким катодным слоем. В первых аналитических моделях магнетронного разряда полагали, что в этом слое падает почти всё напряжение разряда. Ионы плазмы, ускоренные полем слоя, бомбардируют катод, вызывая эмиссию электронов с его поверхности. Эти первичные электроны проходят катодный слой без столкновений, набирая в нем высокую энергию, которую в дальнейшем расходуют на ионизацию газа. Поддержание разряда происходит


ПАЛЬ Александр Фридрихович
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова


РЯБИНКИН Алексей Николаевич
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова


СЕРОВ Александр Олегович
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова


ЛОПАЕВ Дмитрий Викторович
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


РАХИМОВ Александр Турсунович
Профессор, 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

за счет ионизаций, производимых первичными электронами. Зондовыми измерениями в магнетронном ряде постоянного тока [4] было обнаружено значительное падение потенциала в широкой области (порядка сантиметра) за пределами катодного слоя – предслое, в котором электроны плазмы могли бы набирать энергию, достаточную для ионизации. Ионизация в предслое носит лавинообразный характер и поэтому может быть более эффективна, чем ионизация первичными электронами. Учет ионизации в предслое был добавлен в более поздних аналитических моделях разряда [5–7], было показано, что вклад в ионизацию электронов плазмы, разогреваемых в поле предслоя, может быть выше вклада первичных электронов. Надо отметить, что учет всё большего числа явлений в аналитических моделях приводит к их усложнению и появлению множества параметров, не измеряемых в эксперименте напрямую, которые не всегда могут быть однозначно определены аппроксимацией к имеющимся экспериментальным данным, кроме того, зондовые измерения плазмы в области катодного слоя оказываются невозможны. Более точная картина разряда может быть получена в рамках численных моделей.

Распределения потенциала магнетронных разрядов постоянного тока, полученные в самосогласованных расчетах методом частицы в ячейке (Particle in cell Monte-Carlo (PIC MC)), показывают значительное падение потенциала за пределами катодного слоя, простирающееся в случае коротких разрядных промежутков вплоть до анода [8–11]. В [9] падение потенциала вне слоя составляло от 25 до 40% разрядного напряжения в зависимости от коэффициента отражения электронов от катода. В [11] на распределениях потенциала хорошо видны области слоя и предслоя. С увеличением магнитного поля толщина слоя и доля напряжения, падающая в нем, уменьшались, область предслоя увеличивалась, при сильном магнитном поле в ней падало почти всё разрядное напряжение. В [12] проведено моделирование плазмы HiPIMS разряда с использованием плазмы слаботочного разряда постоянного тока в качестве начальных условий. Область ионизации располагалась в предслое шириной около 10 мм, в котором обычно падала бóльшая часть напряжения разряда. Результаты перечисленных работ были получены, как правило, при каком-то одном давлении газа, детального исследования прикатодной области магнетронного разряда при различных давлениях до настоящего времени не проводилось.

Воздействие плазмы на пористый low-*k*-диэлектрик может вызывать его повреждения, приводя к потере гидрофобности и увеличению диэлектрической проницаемости вследствие удаления метильных групп ($Si–CH_3$) в результате взаимодействия с активными радикалами, ионами плазмы и ВУФ-излучением [13, 14]. Излучение 13–150 нм вызывает наибольшие повреждения OSG low-*k*-диэлектриков – в этой области сечение фотоадсорбции и квантовая эффективность отрыва метильных групп оказываются достаточно велики [15, 16]. Для оценки степени повреждения low-*k*-диэлектрика плазмой магнетронного разряда в процессе нанесения барьерных слоев, нужно знать интенсивность ВУФ-излучения на поверхности диэлектрика, его спектральный состав и время экспозиции, необходимое для осаждения покрытия требуемой толщины. Измерение ВУФ-интенсивности излучения плазмы магнетронного разряда затруднено ввиду загрязнения детектора распыленными атомами и ранее не проводилось.

Настоящая работа описывает результаты измерений ВУФ-излучения аргоновой плазмы магнетронного разряда постоянного тока и исследования структуры разряда в рамках численного моделирования методом PIC MC. В работе суммируются основные результаты работ [3] и [17], выполненных при поддержке гранта РФФИ №18-29-27001.

Исследование структуры магнетронного разряда

Расчет параметров плазмы аксиально-симметричного магнетронного разряда над плоским катодом-мишенью в аргоне проводился в рамках самосогласованной 2D PIC MCC-модели [17]. В диапазоне давлений от 1 до 10 мТорр были рассчитаны стационарные состояния плазмы, в которых ток и напряжение разряда оставались неизменными. Напряжение источника V_{ext} подбиралось таким, чтобы ток разряда I был равен 0.5 А.

Распределение частоты ионизации для давлений 1 и 10 мТорр, а также для давления 3 мТорр, при котором напряжение разряда достигает минимума, показаны на *рис. 1*. Видно, что с ростом давления плазма всё больше концентрируется вблизи катода. При 10 мТорр область максимальной концентрации электронов находится на высоте около 0.45 мм от катода.

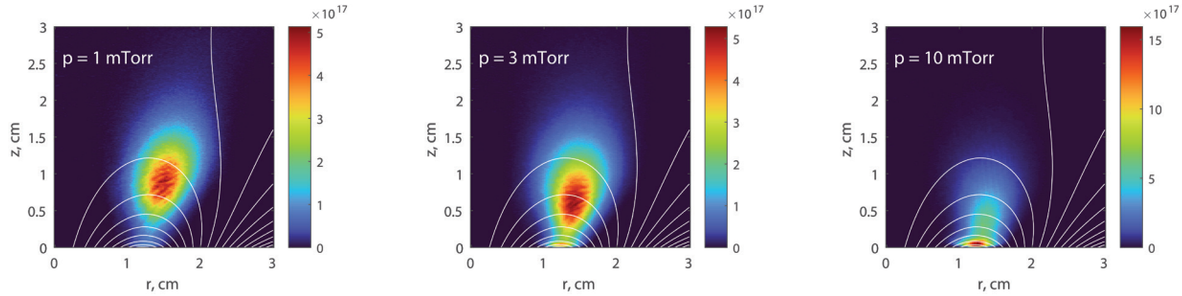


Рис. 1. *Распределения частоты ионизации (в см$^{-3}$с$^{-1}$) при давлениях 1, 3 и 10 мТорр. Белыми линиями показаны линии магнитного поля.*

Распределение потенциала плазмы показывает (см. [17]), что почти всё падение напряжения происходит в области около катода, состоящей из трех частей: катодного слоя шириной менее 0.2 мм, следующего за ним участка почти постоянного потенциала шириной 0.25–0.35 мм, за которым следует область предслоя шириной около 2 см. Размеры области предслоя и зависимость падающего в ней напряжения от давления качественно соответствуют данным зондовых измерений плазмы магнетронного разряда [4]. В расчетах HiPIMS плазмы при 3 мТорр [12] и при плотности ионного тока на катод в два раза большей, чем в нашем случае, плотности ионного тока на катод толщина катодного слоя была менее 0.1 мм, что хорошо согласуется с нашими результатами.

Были получены зависимости напряжений в слое и предслое от давления p. Зависимость U_S/U_{PS} от p хорошо аппроксимируется линейной функцией: U_S/U_{PS}=0.215·p[мТорр]–0.021. При низком давлении большая часть напряжения падает в предслое, при высоком – в катодном слое.

Причины увеличения доли напряжения, падающего в слое, с ростом давления представляются следующими. Увеличение эффективного коэффициента вторичной ион-электронной эмиссии с ростом давления (см. далее) приводит к увеличению вклада в ионизацию электронов, эмитированных с поверхности катода. Эти электроны набирают энергию в катодном слое и производят ионизации вблизи его границы. Рост концентрации плазмы на границе катодного слоя ведет к увеличению напряжения слоя U_S.

Рожденные на катоде в результате вторичной ион-электронной эмиссии электроны, двигаясь в магнитном поле разрядной области, могут вновь столкнуться с катодом и быть им захвачены с вероятностью, определяемой коэффициентом отражения электронов от поверхности катода (0.5 в настоящей работе). Начальная энергия рожденного на поверхности катода электрона (4 эВ) меньше энергии возбуждения (11.5 эВ) и ионизации (15.8 эВ), поэтому неупругие столкновения, уменьшая энергию электрона, полученную им в электрическом поле слоя, делают его возвращение на катод невозможным. Таким образом, захвачены могут быть только электроны, не успевшие совершить ни одного неупругого столкновения.

Эффективный коэффициент вторичной ион-электронной эмиссии γ_{eff}, определяется как

$$\gamma_{eff} = \frac{N_{ej} - N_{cap}}{N_{ion}} = \gamma - \frac{N_{cap}}{N_{ion}}, \qquad (1)$$

где N_{ion} – поток ионов на поверхность катода, N_{ej} и N_{cap} – потоки электронов, эмитируемых с катода и захватываемых им, $\gamma = N_{ej}/N_{ion}$ – коэффициент вторичной электронной эмиссии, получаемый в пучковых экспериментах, когда N_{cap}=0.

Расчеты показывают, что в нашем случае с ростом давления потери электронов уменьшаются, γ_{eff} увеличивается в 8 раз при изменении давления от 1 до 10 мТорр.

В отсутствие столкновений и флуктуаций электрического поля рожденные на катоде электроны в конце концов должны были бы вновь вернуться в него. Чем ниже давление, тем меньше частота столкновений и выше вероятность, что эмитированный с катода электрон, двигаясь в своей арочной области, столкнется с катодом и будет захвачен им. Если давление газа не очень велико, то за время между столкновениями с атомами газа большинство рожденных на катоде электронов успеют более одного раза столкнуться с катодом. В такой ситуации доля захваченных электронов должна быть довольно большой и уменьшаться с давлением, что и наблюдается в наших расчетах [17].

Полученные в расчете функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) хорошо аппроксимируются

двухтемпературной функцией распределения. Наблюдаемое уменьшение температуры электронов с давлением связано с уменьшением U_{PS}, приводящим к уменьшению электрического поля предслоя и уменьшению максимальной энергии, которую электроны могут набрать в нем между столкновениями.

Зависимость напряжения разряда U от давления p при постоянном токе разряда приведена на *рис. 2*. С ростом давления напряжение уменьшается, достигая минимума в районе 3 мТорр, после чего медленно растет. Похожая зависимость наблюдалась экспериментально в [18].

Существование минимума напряжения, по-видимому, обусловлено конкуренцией двух процессов: увеличением коэффициента вторичной ион-электронной эмиссии γ_{eff} и снижением температуры электронов с ростом давления. При низком давлении γ_{eff} мал, число первичных электронов мало, поэтому напряжение, падающее в слое, и вклад электронов слоя в ионизацию оказываются также малы. В такой ситуации большая часть ионизаций должна происходить в предслое и коэффициент размножения электронов в нем должен быть большим. Для этого напряженность электрического поля в предслое должна быть достаточно высокой, чтобы энергия, набираемая электронами между столкновениями, была не слишком мала для поддержания высокой напряженности электрического поля в широком предслое, напряжение разряда должно быть большим. С ростом давления увеличиваются γ_{eff} и число первичных электронов, растет число ионизаций электронами слоя (как первичными, так и рожденными в слое). Это приводит к увеличению концентрации плазмы на границе слоя, росту напряжения в слое и увеличению его вклада в ионизацию. Число электронов, входящих в предслой, значительно возрастает, и для поддержания тока разряда на заданном уровне требуется уже гораздо меньший коэффициент размножения электронов в предслое. Напряженность поля в предслое снижается, напряжение разряда уменьшается, достигая минимума в районе 3 мТорр. Дальнейший рост давления еще больше уменьшает долю напряжения, падающую в предслое, приводя к уменьшению энергии, набираемой электронами между столкновениями и увеличению потерь на возбуждение атомов. Затраты энергии на создание ион-электронной пары возрастают (см. подробнее [17]). Для компенсации этого эффекта напряжение разряда растет.

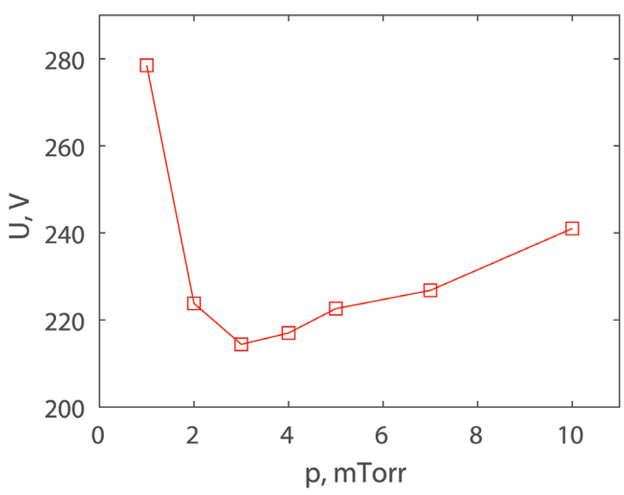


Рис. 2. *Зависимость напряжения разряда U от давления p при постоянном токе разряда около 0.5 А.*

ВУФ-излучение плазмы магнетронного разряда

Эксперименты проводились в цилиндрической вакуумной камере диаметром 37 см, на оси которой в средней части был установлен аксиально-симметричный магнетронный распылитель с плоской мишенью-катодом из титана диаметром 98 мм. Стенки камеры служили анодом. Между анодом и катодом поддерживался магнетронный разряд постоянного тока в аргоне при давлениях 2 и 12 мТорр. Ток разряда варьировался в диапазоне 0.2–2 А, при этом напряжение менялось от 200 до 275 В и от 155 до 243 В для давлений 2 и 12 мТорр соответственно. Свечение плазмы разряда имело форму кольца и располагалось вблизи поверхности катода.

В качестве детектора ВУФ-излучения использовались стеклянные пластинки с покрытием из салицилата натрия ($C_7H_5NaO_3$). Пластинки располагались вдали от разряда, чтобы снизить скорость их загрязнения распыленными атомами. Схема эксперимента описана в [3].

Согласно базе данных NIST [19], в атомных и ионных эмиссионных спектрах титана нет сильных линий в диапазоне ниже 200 нм. Эмиссия аргона в ВУФ-диапазоне в основном состоит из резонансного излучения атомов (104.8 и 106.7 нм) и ионов (92 и 93.2 нм) [20]. Определение величины потока ВУФ-излучения

на подложку, расположенную вблизи от магнетронного распылителя, проводилось в рамках модели переноса резонансного излучения, подробно описанной в [3].

Измерения показали почти линейную зависимость плотности потока ВУФ-излучения, падающего на детектор, от тока разряда (см. подробнее в [3]). Детектор располагался вдали от магнетронного разряда для уменьшения скорости его загрязнения распыленными атомами. Плотность ВУФ-излучения вблизи распыляемой мишени на расстоянии 10 см от нее определялась на основе данных измерений с помощью численной модели переноса излучения [3]. При этом рассматривались два предельных случая: (1) оценка сверху – ВУФ-излучение состоит из резонансного излучения атомов (104.8 и 106.7 нм) и (2) оценка снизу – ВУФ-излучение состоит из резонансного излучения ионов (92 и 93.2 нм). Полученные результаты приведены в *таблице 1*.

Таблица 1. *Плотность потока ВУФ-излучения (I_{VUV}) на подложку, расположенную на расстоянии 100 мм от катода, при скорости осаждения покрытия 1.5 нм/с (ток разряда – 2 А).*

Давление, мТорр	I_{VUV} [фотонов/(см^{2}с)]
2	$4.3\cdot10^{14}$–$7.4\cdot10^{15}$
12	$3.4\cdot10^{14}$–$1.7\cdot10^{15}$

Заключение

В статье приведены основные результаты работ [3] и [17], полученные при выполнении проекта РФФИ №18-29-27001. Численное моделирование аксиально-симметричного магнетронного разряда постоянного тока в аргоне с плоским катодом диаметром 5 см при токе 0.5 А в диапазоне давлений от 1 до 10 мТорр показало, что прикатодная область, в которой падает почти всё напряжение разряда, состоит из трех частей: тонкого катодного слоя шириной менее 0.2 мм, области шириной 0.25–0.35 мм, в которой потенциал остается почти неизменным, а концентрация плазмы – максимальна, и следующего за ней предслоя шириной около 2 см, в котором рожденные в плазме электроны набирают энергию и производят большую часть ионизаций. С увеличением давления доля напряжения разряда, падающего в слое, увеличивается. В исследуемом диапазоне давлений отношение напряжений, падающих в слое и предслое, является линейной функцией давления. При постоянном токе разряда зависимость напряжения от давления имеет минимум в районе 3 мТорр. При давлении 1–3 мТорр в плазме предслоя наблюдаются волны концентраций электронов и ионов с длиной волны около 0.8–1 мм, движущиеся в направлении катода со скоростью около $6–7\cdot10^3$ м/с. С ростом давления волны становятся менее выраженными и почти исчезают при давлении 4 мТорр.

Проведены измерения ВУФ-излучения плазмы магнетронного разряда при различных давлениях и токах магнетронного разряда. На основе данных измерений и расчета переноса излучения получены оценки сверху плотности потока ВУФ-излучения аргоновой плазмы магнетронного разряда с титановым катодом.

Литература

1. ***P. Kelly, R. Arnell***
Vacuum, 2000, **56**(3), 159. DOI: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X.
2. ***U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehiasarian, J.T. Gudmundsson***
Thin Solid Films, 2006, **513**(1–2), 1. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.03.033.
3. ***A.F. Pal, A.N. Ryabinkin, A.O. Serov, D.V. Lopaev, Y.A. Mankelevich, A.T. Rakhimov, T.V. Rakhimova, M.R. Baklanov***
J. Phys. D. Appl. Phys., 2020, **53**(29), 295202.
DOI: 10.1088/1361-6463/ab813f.
4. ***J.W. Bradley, S. Thompson, Y.A. Gonzalvo***
Plasma Sources Sci. Technol., 2001, **10**(3), 490.
DOI: 10.1088/0963-0252/10/3/314.
5. ***O. Baranov, M. Romanov, M. Wolter, S. Kumar, X. Zhong, K. Ostrikov***
Phys. Plasmas, 2010, **17**(5), 053509. DOI: 10.1063/1.3431098.
6. ***C. Huo, D. Lundin, M.A. Raadu, A. Anders, J.T. Gudmundsson, N. Brenning***
Plasma Sources Sci. Technol., 2013, **22**(4), 045005.
DOI: 10.1088/0963-0252/22/4/045005.
7. ***N. Brenning, J.T. Gudmundsson, D. Lundin, T. Minea, M.A. Raadu, U. Helmersson***
Plasma Sources Sci. Technol., 2016, **25**(6), 065024.
DOI: 10.1088/0963-0252/25/6/065024.
8. ***S. Kondo, K. Nanbu***
J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., 2001, **19**(3), 830.
DOI: 10.1116/1.1359534.
9. ***I. Kolev, A. Bogaerts, R. Gijbels***
Phys. Rev. E., 2005, **72**(5), 056402.
DOI: 10.1103/PhysRevE.72.056402.
10. ***I. Kolev, A. Bogaerts***
IEEE Trans. Plasma Sci., 2006, **34**(3), 886.
DOI: 10.1109/TPS.2006.875843.
11. ***E. Bultinck, A. Bogaerts***
J. Phys. D. Appl. Phys., 2008, **41**(20), 202007.
DOI: 10.1088/0022-3727/41/20/202007.
12. ***A. Revel, T. Minea, C. Costin***
Plasma Sources Sci. Technol., 2018, **27**(10), 105009.
DOI: 10.1088/1361-6595/aadebe.

13. *S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, T. Tatsumi*
J. Appl. Phys., 2008, **103**(7), 073303. DOI: 10.1063/1.2891787.
14. *H. Shi, H. Huang, J. Bao, J. Liu, P.S. Ho, Y. Zhou, J.T. Pender, M.D. Armacost, D. Kyser*
J. Vac. Sci. Technol. B, 2012, **30**(1), 011206. DOI: 10.1116/1.3671008.
15. *T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, Y.A. Mankelevich, D.V. Lopaev, A.S. Kovalev, A.N. Vasileva, 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.
16. *T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, Y.A. Mankelevich, D.V. Lopaev, A.S. Kovalev, A.N. Vasil'eva, S.M. Zyryanov, K. Kurchikov, O.V. Proshina, D.G. Voloshin, N.N. Novikova, M.B. Krishtab, M.R. Baklanov*
J. Phys. D. Appl. Phys., 2014, **47**(2), 025102.
DOI: 10.1088/0022-3727/47/2/025102.
17. *A.N. Ryabinkin, A.O. Serov, A.F. Pal, Y.A. Mankelevich, A.T. Rakhimov, T.V. Rakhimova*
Plasma Sources Sci. Technol. IOP Publishing, 2021, **30**(5), 055009.
DOI: 10.1088/1361-6595/abf31e.
18. *Y.A. Mankelevich, A.F. Pal, A.N. Ryabinkin, A.O. Serov*
J. Phys. Conf. Ser., 2018, **946**(1), 012150.
DOI: 10.1088/1742-6596/946/1/012150.
19. *NIST Atomic Spectra Database*
(https://physics.nist.gov/asd).
DOI: 10.18434/T4W30F.
20. *S. Espinho, E. Felizardo, J. Henriques, E. Tatarova*
J. Appl. Phys., 2017, **121**(15), 153303.
DOI: 10.1063/1.4981535.

English

DC Magnetron Sputtering Plasma: VUV Radiation and Discharge Structure*

Alexander F. Pal
Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Lomonosov Moscow State University
1-2 Leninskie Gory, GSP-1,
Moscow, 119991, Russia
apal@mics.msu.su

Alexey N. Ryabinkin
Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Lomonosov Moscow State University
1-2 Leninskie Gory, GSP-1,
Moscow, 119991, Russia
alex.ryabinkin@gmail.com

Alexander O. Serov
Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Lomonosov Moscow State University
1-2 Leninskie Gory, GSP-1,
Moscow, 119991, Russia
aserov@mics.msu.su

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

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

Alexander T. Rakhimov
Professor,
Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Lomonosov Moscow State University
1-2 Leninskie Gory, GSP-1,
Moscow, 119991, Russia
arakhimov@mics.msu.ru

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

Abstract

The results of studies on DC magnetron discharge plasma carried out in the framework of RFBR project 18-29-27001 are presented. The structure of the magnetron discharge was investigated using the PIC MC method at pressures of 1–10 mTorr and a discharge current of 0.5 A. It was shown that the cathode region, where almost all of the discharge voltage drops, consists of a thin cathode sheath (0.1–0.2 mm) and a wide presheath (~2 cm), where most of the ionization occur. The ratio of voltages dropping in the sheath and the presheath linearly increases with pressure. The dependence of the discharge voltage on gas pressure has a minimum around 3 mTorr. At pressures of 2–12 mTorr, the intensity of vacuum ultraviolet (VUV) radiation was measured. On a substrate located 10 cm from the cathode, it is of the order of 10^{15} photons/(cm^{2}s) at a deposition rate of 1.5 nm/s. The intensity is proportional to the discharge current and decreases with pressure. Estimates of the degree of damage to the porous low-*k* dielectric by VUV radiation during the deposition of barrier layers in a magnetron discharge were obtained.

Keywords: magnetron discharge, VUV, radiation transport, low-*k* materials, organosilicate glasses, OSG, PIC MC.

**The work was financially supported by RFBR (projects 18-29-27001 and 19-08-01250).*

Images & Tables

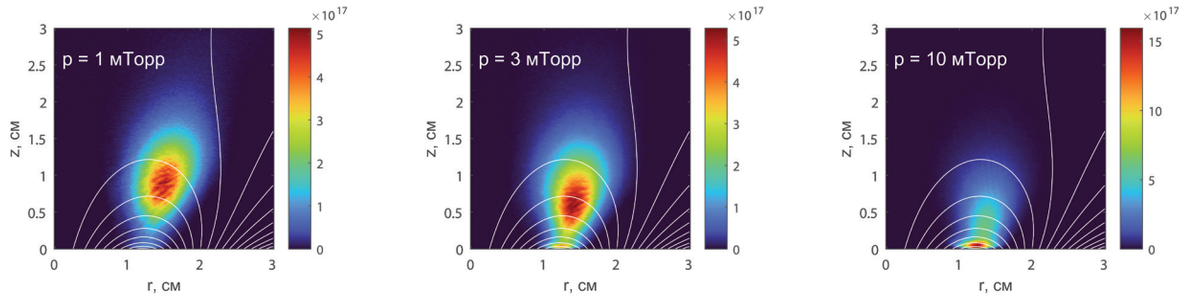


Fig. 1. *Ionization rage distributions at pressures of 1, 3, and 10 mTorr. The white lines show the magnetic field lines.*

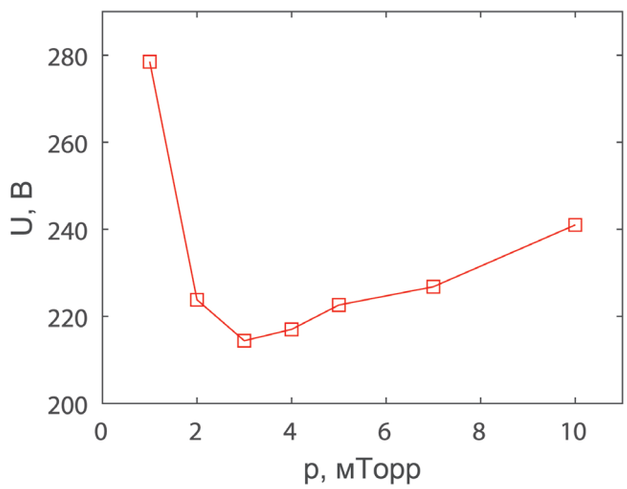


Fig. 2. *Dependence of discharge voltage U on pressure p at a constant discharge current of about 0.5 A.*

Table 1. *VUV flux (I_{VUV}) on the substrate located at a distance of 100 mm from the sputtering cathode at the coating deposition rate of 1.5 nm/s (discharge current – 2 A)*

Pressure, mTorr	I_{VUV} [photons/(cm²s)]
2	$4.3 \cdot 10^{14}$–$7.4 \cdot 10^{15}$
12	$3.4 \cdot 10^{14}$–$1.7 \cdot 10^{15}$

References

1. ***P. Kelly, R. Arnell***
Vacuum, 2000, **56**(3), 159. DOI: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X.
2. ***U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehiasarian, J.T. Gudmundsson***
Thin Solid Films, 2006, **513**(1–2), 1. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.03.033.
3. ***A.F. Pal, A.N. Ryabinkin, A.O. Serov, D.V. Lopaev, Y.A. Mankelevich, A.T. Rakhimov, T.V. Rakhimova, M.R. Baklanov***
J. Phys. D. Appl. Phys., 2020, **53**(29), 295202.
DOI: 10.1088/1361-6463/ab813f.
4. ***J.W. Bradley, S. Thompson, Y.A. Gonzalvo***
Plasma Sources Sci. Technol., 2001, **10**(3), 490.
DOI: 10.1088/0963-0252/10/3/314.
5. ***O. Baranov, M. Romanov, M. Wolter, S. Kumar, X. Zhong, K. Ostrikov***
Phys. Plasmas, 2010, **17**(5), 053509. DOI: 10.1063/1.3431098.
6. ***C. Huo, D. Lundin, M.A. Raadu, A. Anders, J.T. Gudmundsson, N. Brenning***
Plasma Sources Sci. Technol., 2013, **22**(4), 045005.
DOI: 10.1088/0963-0252/22/4/045005.
7. ***N. Brenning, J.T. Gudmundsson, D. Lundin, T. Minea, M.A. Raadu, U. Helmersson***
Plasma Sources Sci. Technol., 2016, **25**(6), 065024.
DOI: 10.1088/0963-0252/25/6/065024.
8. ***S. Kondo, K. Nanbu***
J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., 2001, **19**(3), 830.
DOI: 10.1116/1.1359534.
9. ***I. Kolev, A. Bogaerts, R. Gijbels***
Phys. Rev. E., 2005, **72**(5), 056402. DOI: 10.1103/PhysRevE.72.056402.
10. ***I. Kolev, A. Bogaerts***
IEEE Trans. Plasma Sci., 2006, **34**(3), 886.
DOI: 10.1109/TPS.2006.875843.
11. ***E. Bultinck, A. Bogaerts***
J. Phys. D. Appl. Phys., 2008, **41**(20), 202007.
DOI: 10.1088/0022-3727/41/20/202007.
12. ***A. Revel, T. Minea, C. Costin***
Plasma Sources Sci. Technol., 2018, **27**(10), 105009.
DOI: 10.1088/1361-6595/aadebe.
13. ***S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, T. Tatsumi***
J. Appl. Phys., 2008, **103**(7), 073303.
DOI: 10.1063/1.2891787.
14. ***H. Shi, H. Huang, J. Bao, J. Liu, P.S. Ho, Y. Zhou, J.T. Pender, M.D. Armacost, D. Kyser***
J. Vac. Sci. Technol. B, 2012, **30**(1), 011206.
DOI: 10.1116/1.3671008.
15. ***T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, Y.A. Mankelevich, D.V. Lopaev, A.S. Kovalev, A.N. Vasileva, 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.
16. ***T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, Y.A. Mankelevich, D.V. Lopaev, A.S. Kovalev, A.N. Vasil'eva, S.M. Zyryanov, K. Kurchikov, O.V. Proshina, D.G. Voloshin, N.N. Novikova, M.B. Krishtab, M.R. Baklanov***
J. Phys. D. Appl. Phys., 2014, **47**(2), 025102.
DOI: 10.1088/0022-3727/47/2/025102.
17. ***A.N. Ryabinkin, A.O. Serov, A.F. Pal, Y.A. Mankelevich, A.T. Rakhimov, T.V. Rakhimova***
Plasma Sources Sci. Technol. IOP Publishing, 2021, **30**(5), 055009.
DOI: 10.1088/1361-6595/abf31e.
18. ***Y.A. Mankelevich, A.F. Pal, A.N. Ryabinkin, A.O. Serov***
J. Phys. Conf. Ser., 2018, **946**(1), 012150.
DOI: 10.1088/1742-6596/946/1/012150.
19. *NIST Atomic Spectra Database* (https://physics.nist.gov/asd).
DOI: 10.18434/T4W30F.
20. ***S. Espinho, E. Felizardo, J. Henriques, E. Tatarova***
J. Appl. Phys., 2017, **121**(15), 153303.
DOI: 10.1063/1.4981535.

Определение электродинамических параметров тонких пленок в составе гетероструктур методами терагерцевой и инфракрасной спектроскопии*

Г.А. Командин, А.С. Вишневский, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов, К.В. Руденко, А.В. Мяконьких, И.Е. Спектор

В работе представлены разработанные методы исследования функции диэлектрического отклика тонких пленок в составе гетероструктур. Особое внимание уделено методике работы с влагонасыщенными пористыми пленками. Проведена параметризация колебательных полос поглощения и определены их вклады в суммарную диэлектрическую проницаемость. Проанализирована полоса поглощения в терагерцевом диапазоне органосиликатных стекол и выявлено влияние влагонасыщенности и бозонного пика на увеличение низкочастотной диэлектрической проницаемости не менее чем 10%. Разработанные методы использованы для восстановления оптических характеристик прозрачной пленки проводящего оксида никелата лантана в терагерцевом диапазоне.

Ключевые слова: диэлектрические и проводящие тонкие пленки, функция отклика, терагерцевая и инфракрасная спектроскопия, пористые материалы.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-27010).*

Введение

Ключевым фундаментальным вопросом дальнейшего улучшения характеристик интегральных схем является исследование механизмов, формирующих потери и искажения сигналов в широком частотном диапазоне. На решение этих проблем были направлены значительные усилия, результатом которых стали новые решения по снижению активных и реактивных, преимущественно емкостных потерь как непосредственно в межсоединениях, так и диэлектрических изолирующих слоях [1]. Помимо вопросов, связанных с передачей сигналов внутри интегральной схемы, перспективной является задача создания оптоэлектронных интегральных устройств, работающих в широком частотном диапазоне, включая инфракрасную область спектра, а также и терагерцевую область частот.

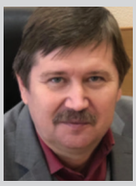
Для решения задач изучения широкополосной функции отклика перспективных материалов для микроэлектроники широко применяются методы диэлектрической и оптической спектроскопии. Методы оптической спектроскопии активно применяются для характеризации электродинамических параметров тонкопленочных образцов. К таким методам относятся прежде все-


КОМАНДИН Геннадий Анатольевич
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН


ВИШНЕВСКИЙ Алексей Сергеевич
МИРЭА – Российский технологический университет


СЕРЕГИН Дмитрий Сергеевич
МИРЭА – Российский технологический университет


ВОРОТИЛОВ Константин Анатольевич
МИРЭА – Российский технологический университет


РУДЕНКО Константин Васильевич
Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН


МЯКОНЬКИХ Андрей Валерьевич
Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН


СПЕКТОР Игорь Евсеевич
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

го эллипсометрия, комбинационное рассеяние света, инфракрасная спектроскопия. Использование совокупности этих методов позволяет успешно определить структурные и морфологические параметры тонкопленочных образцов. Результатом этих измерений являются данные о пористости диэлектрических пленок, их оптические параметры – коэффициенты преломления и поглощения, а также, что наиболее важно в перспективных исследованиях, характерные полосы поглощения кристаллической решетки, молекул, радикалов и примесных компонентов [2]. Необходимо отметить, что частотная область оптических методов превышает рабочие частоты современных интегральных схем, составляющих несколько гигагерц. В силу этого необходима калибровка результатов, полученных методами оптической спектроскопии с привлечением данных низкочастотных измерений импеданса. Таким образом, симбиоз методов широкополосной диэлектрической спектроскопии и оптической спектроскопии позволяет охватить рекордно широкий частотный диапазон, составляющий 15 порядков. С учетом чувствительности диэлектрических и оптических методов динамический диапазон регистрируемых механизмов электродипольного поглощения может составлять до 10^8.

Необходимо отметить большой потенциал методов оптической спектроскопии для исследования функции отклика тонких пленок, особенно методов ТГц- и ИК-спектроскопии. В рутинных измерениях ИК-спектроскопия используется для определения характерных частот колебательных полос и последующей их связи с молекулярными колебаниями и фононными модами [2]. Относительные изменения полос поглощения используются для оценки концентрации компонент. Однако по анализу ИК- и ТГц-спектров можно определять и электродинамические характеристики пленок в виде спектров диэлектрической проницаемости и проводимости и рассчитывать величины вкладов в диэлектрическую проницаемость каждой полосы поглощения. Это позволяет напрямую связать результаты спектроскопических исследований оптическими методами с данными импедансометрических измерений в виде единой функции комплексной диэлектрической проницаемости.

Цель нашей работы заключается в разработке новой оснастки и компонент для адаптации методов оптической спектроскопии к исследованию тонких пленок в составе гетероструктур. Особое внимание уделено изучению пористых диэлектрических пленок с учетом их влагонасыщенности.

Экспериментальные методы и анализ данных

Субмиллиметровая ЛОВ-спектроскопия

В низкочастотной области использован метод когерентной квазимонохроматической спектроскопии [3]. Схема установки для измерения спектров пропускания показана на *рис. 1*. Основной отличительной особенностью данного экспериментального подхода является использование в качестве источника излучения лампы обратной волны (ЛОВ). ЛОВ генерирует монохроматическое излучение, частота которого определена катодным напряжением. Частота генерации ЛОВ может изменятся при варьировании катодного напряжения в пределах ±30% от центральной частоты. Это позволяет исключить из оптической схемы диспергирующий элемент, необходимый для получения спектра при использовании широкополосных источников излучения.

С появлением доступных импульсных спектрометров ТГц-диапазона основными преимуществами ЛОВ-спектрометра по-прежнему остаются возможность работы в монохроматическом режиме и в области частот вплоть до 40 ГГц, что недоступно Фурье-ИК- и импульсным терагерцевым спектрометрам.

Терагерцевая импульсная спектроскопия

Появление доступных широкополосных генераторов и приемников на основе фотопроводящих антенн существенно расширило возможности измерения спектров в частотной области между субмиллиметровыми волнами и дальним ИК-диапазоном. Однако основной проблемой получения надежных данный в ТГц-области является релаксационный и резонансные вклады атмосферной воды. Колебания относительной влажности атмосферы приводят к значительному снижению точности данных, что при исследовании тонкопленочных структур приводит к неприемлемым ошибкам. Мы разработали и создали спектрометр ТГц-диапазона с герметичной откачной камерой *(рис. 2)* и возможностью установки поляризаторов ТГц-излучения [4]. Конструкция спектрометра обеспечивает установку в тракте ТГц-излучения герметичных термостатированных камер для ра-

боты в диапазоне температур от 10 до 650 К. В объеме термостата можно поддерживать атмосферу с контролируемой температурой и влажностью. Для контроля этих параметров используется зонд, размещаемый в коннекторе фланца специальной вставки *(рис. 3)* с термогигрометром Testo 635-2.

Использование камеры с контролируемой влажностью позволяет изучать влияние влагонасыщения пористых образцов, включая тонкопленочные.

Для изучения оптической анизотропии образцов был разработан и создан узел вращения образца *(рис. 4)* [5], размещаемый в герметичной камере. Этот узел совмещен с криостатом, что позволяет проводить измерения как в контролируемой атмосфере, так и в отдельном эксперименте, в температурном диапазоне от 15 до 300 К.

Инфракрасная Фурье-спектроскопия

Наиболее широкополосным прибором, использованным в нашей работе, является ИК-спектрометр Bruker IFS-113v. Данный прибор обеспечил регистрацию спектров отражения и пропускания в диапазоне волновых чисел от 40 до 5 000 см$^{-1}$. Этот спектрометр является серийным прибором, для которого изготовлены согласующие фланцы, обеспечивающие установку в оптический тракт разработанной оснастки для измерения тонкопленочных образцов в контролируемой атмосфере.

Анализ экспериментальных данных

Основными экспериментальными данными являются спектры отражения, пропускания и фазового сдвига волны в образце. Динамический диапазон прибора и его чувствительность определили тип экспериментальных данных в каждом конкретном спектральном диапазоне. Спектры пропускания более чувствительны к слабым линиям поглощения, типичным для пленок. Однако, в зависимости от типа подложки – кремний, платинированный кремний или сапфир, – именно спектральный отклик подложки опре-

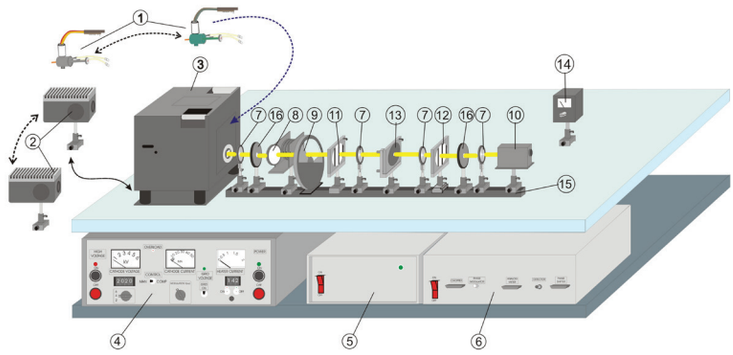


Рис. 1. *Схема ЛОВ-спектрометра для измерения спектров пропускания.*
Элементы схемы: 1 – набор непакетированных ЛОВ, требующих внешнего магнита; 2 – набор низкочастотных пакетированных ЛОВ со встроенным магнитом; 3 – магнитная фокусирующая система; 4 – высоковольный высокостабильный блок питания ЛОВ; 5 – цифроаналоговый преобразователь; 6 – система управления спектрометром и сбора данных с выходом на компьютер; 7 – линзы; 8 – дискретный тонкопленочный аттенюатор; 9 – амплитудный модулятор синхронного детектора; 10 – оптико-акустический приемник; 11 – поляризатор излучения; 12 – анализатор; 13 – держатель образца; 14 – контрольный аналоговый индикатор сигнала.

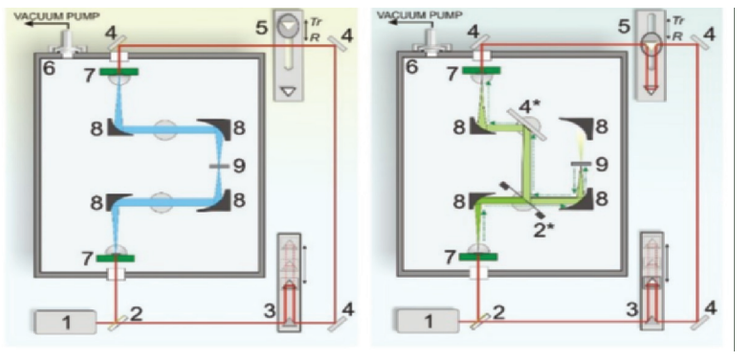


Рис. 2. *Схема импульсного ТГц-спектрометра для измерения спектров пропускания (слева) и отражения (справа): 1 – фемтосекундный волоконный лазер; 2 – делитель на длину волны 780 нм; 3 – линия задержки; 4 – зеркало; 5 – компенсирующая задержка; 6 – вакуумная камера; 7 – фотопроводящая антенна; 8 – внеосевое параболическое зеркало; 9 – образец; 2* – тонкопленочный делитель ТГц-излучения; 4* – широкоапертурное плоское зеркало. Элементы 2*, 4* и 5 устанавливаются в оптический тракт при измерении спектров отражения.*

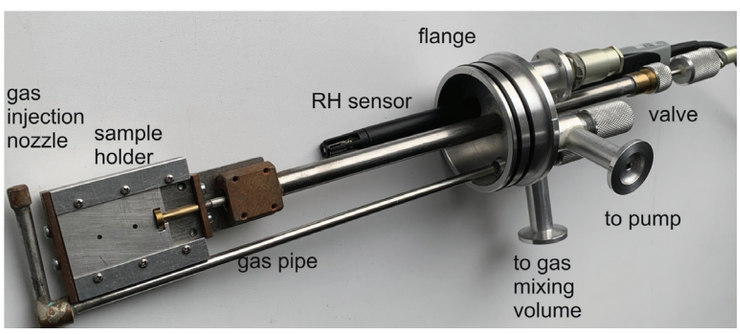


Рис. 3. *Вставка для герметичной камеры ТГц-спектрометра для измерения образцов при контролируемой влажности. Зонд для измерения влажности и температуры газа устанавливается во фланец датчика влажности (RH sensor).*

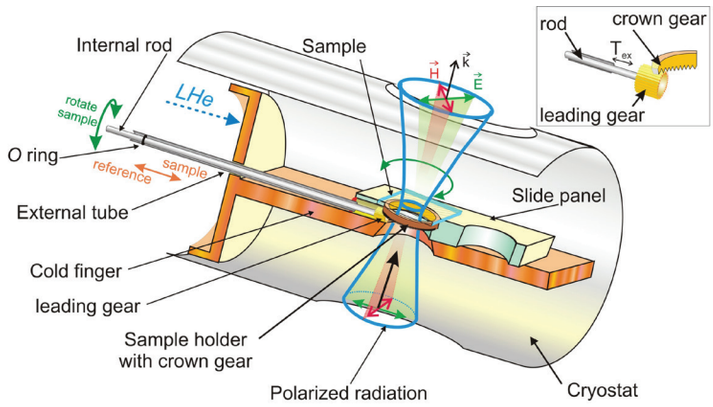


Рис. 4. Узел вращения образца в криостате.

деляет тип исходных данных – отражение либо пропускание.

Особенностью спектров пропускания в ТГц- и дальней ИК-областями частот является интерференция в плоскопараллельном образце в силу высокой добротности резонатора, сформированного образцом, и большой длиной когерентности ТГц-излучения.

Для многослойной среды коэффициенты отражения R_{1234} и пропускания Tr_{1234} определены коэффициентами преломления и экстинкции каждого слоя (2 и 3), включая внешнюю среду (1 и 4):

$$R_{1234} = \frac{R_{12} + R_{23}e^{2i\varphi_2} + R_{34}e^{2i(\varphi_2+\varphi_3)} + R_{12}R_{23}R_{34}e^{2i\varphi_3}}{1 + R_{23}R_{34}e^{2i\varphi_3} + R_{12}R_{23}e^{2i\varphi_2} + R_{12}R_{34}e^{2i(\varphi_2+\varphi_3)}},$$

$$T_{1234} = \frac{T_{12}T_{23}T_{34}e^{i(\varphi_2+\varphi_3)} + R_{12}R_{23}R_{34}e^{2i\varphi_3}}{1 + R_{23}R_{34}e^{2i\varphi_3} + R_{12}R_{23}e^{2i\varphi_2} + R_{12}R_{34}e^{2i(\varphi_2+\varphi_3)}}$$

и фазового сдвига при отражении на границах раздела слоев p и q:

$$\varphi^{R}_{pq} = arctg\left(\frac{2(k_p n_q - k_q n_p)}{n_p^2 + k_p^2 - n_q^2 - k_q^2}\right)$$

и, соответственно, при пропускании:

$$\varphi^{T}_{pq} = arctg\left(\frac{k_p n_q - k_q n_p}{n_p^2 + k_p^2 + n_p n_q + k_p k_q}\right).$$

Дисперсия в области полос поглощения описана в рамках модели гармонического осциллятора с собственной частотой ν_j, константой затухания γ_j и вкладом в диэлектрическую проницаемость $\Delta\varepsilon_j$:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^{N} \frac{\Delta\varepsilon_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}.$$

Сила осциллятора $f = \Delta\varepsilon_j \cdot \omega_j^2 = 4\pi e_j^2 / V m_j$ пропорциональна эффективному заряду колебания.

Ассиметричные контуры поглощения проанализированы с применением модели взаимодействующих осцилляторов [6]:

$$\varepsilon(v) =$$

$$= \frac{f_1(\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2) + f_2(\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1) - 2\sqrt{f_1 f_2}(\alpha + i\omega\delta)}{(\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1)(\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2) - (\alpha + i\omega\delta)^2},$$

где комплексная константа связи $\alpha + i\omega\delta$ характеризует смещение частот при взаимодействии осцилляторов и искажение формы их контуров по отношению к лоренцевскому типу. Соотношение между циклической частотой и принятым в спектроскопии волновым числом задано известным соотношением $\nu = \omega/2\pi c$, c – скорость света в свободном пространстве.

Несмотря на простоту классических моделей дисперсии, они позволяют с достаточной точностью смоделировать функцию диэлектрического отклика каждого слоя многослойного образца.

Приготовление и характеризация образцов

В работе изучены электродинамические характеристики как диэлектрических слоев органосиликатных стекол, так и проводящих перовскитных пленок никелата лантана $LaNiO_3$. Все образцы получены методом *spin on* с использованием установки WS-650-8NPP (Laurell) с применением прекурсоров на основе тетраэтоксилана (TEOS), метилтриэтоксилана (MTEOS). Для получения пленок с высокой пористостью в прекурсор добавлялся пороген Brij® L4 [7]. Для синтеза пленок $LaNiO_3$ использованы прекурсоры приготовленные из смеси ацетата лантана и ацетата тетрагидрата никеля.

После осаждения пленки подвергались сушке при температуре ~200 °C и кристаллизации при температуре ~400–650 °C.

Объемное отношение фазы органосиликатного стекла и пор определены с использованием рентгеновской рефлектометрии и эллипсометрической порометрии при атмосферном давлении. Оба метода показали сходные величины пористости с учетом точности данных методик. При 10 вес.% порогена полная объемная пористость образцов составила ~23% при 18% открытых пор. При содержании в прекурсоре 42% порогена полная пористость 43% при 40% открытых пор.

Для высокочастотной привязки ТГц–ИК-данных измерены показатели преломления n изготовленных пленок эллипсометрическим методом с использованием эллипсометра Sen-

tech SE-850. В случае пористых пленок они рассматриваются как эффективные величины с допущением, что показатель преломления для пор n=1. Низкочастотные величины диэлектрической проницаемости пленок измерены на частоте 100 кГц. Для этого использован измеритель LCR Agilent 4284A, оснащенный ртутным зондом MCD 802-150 с диаметром контакта 790 мкм.

Результаты и обсуждение

Пленки органосиликатных стекол

Для получения широкополосного спектра тонких пленок органосиликатных стекол измерения проведены с использованием подложек из платинированного кремния и *c*-среза сапфира. Характеристики исследованных образцов приведены в *табл. 1*.

Сравнение *рис. 5 и 6* показывает преимущества и ограничения использования подложек различных типов для изучения свойств пленок органосиликатных стекол в ТГц–ИК-диапазонах [8, 9]. Наиболее достоверные и качественные данные по колебательным полосам поглощения в пленке можно получить в структуре с алюминиевым подслоем [10]. Алюминий демонстрирует полностью бездисперсионное поведение коэффициента отражения во всей исследованной области частот. Таким образом, спектр пленки органосиликатного стекла передается без искажений. Однако алюминий технологически не оптимален и данные этой структуры приведены для сравнения. Платина, как и все металлы с заполняемой электронной *d*-оболочкой, демонстрирует выраженную дисперсию на высокочастотном краю экспериментального ди-

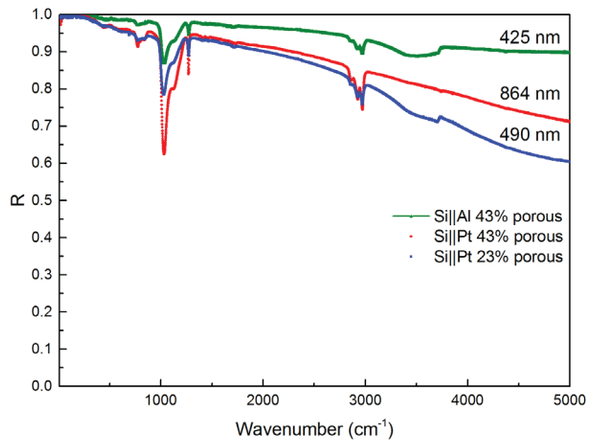


Рис. 5. *Спектры отражения структуры: пленка органосиликатного стекла толщиной 864 нм и пористостью ~43% на платинированном кремнии, структуры пленка органосиликатного стекла толщиной 490 нм и пористостью ~23% на платинированном кремнии. Для сравнения приведен спектр пористой пленки органосиликатного стекла толщиной 425 нм на алюминиевом подслое. Преимуществом алюминия в сравнении с платиной является отсутствие дисперсии коэффициента отражения во всём инфракрасном диапазоне.*

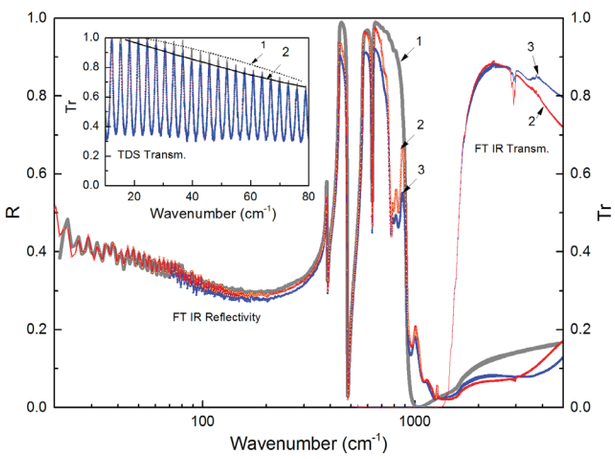


Рис. 6. *Спектры отражения и пропускания подложки c-среза сапфира с пористыми пленками органосиликатного стекла: 1 – спектр отражения подложки; 2 – спектры отражения и пропускания структуры с пленкой 23% пористости; 3 – спектры отражения и пропускания структуры с пленкой 43% пористости. На вставке показаны спектры пропускания подложки (1) и структуры с пленкой пористостью 43% (2) в ТГц-диапазоне.*

Таблица 1. *Оптические и морфологические характеристики тонких пленок органосиликатных стекол*

N	Подложка	Подслой	Пористость, %	ν, λ~635 нм	ε′, (100 кГц)
1	Al_2O_3	—	23	1.35	—
2	Al_2O_3	—	43	1.255	—
3	Si	Pt	23	1.35	3.6
4	Si	Pt	43	1.24	2.3
5	Si	Al	43	1.246	—

апазона. Отклонение от режима Хагенса – Рубенса при моделировании слоя платины потребовало введения модельных осцилляторов, описывающих дисперсию на этих частотах. Как видно из *рис. 5,* низкочастотная область спектра также не позволяет достоверно определить параметры поглощения в ТГц-области из-за высокого отражения и низкой точности определения полос поглощения в спектрах отражения.

Для подложек *c*-среза сапфира область ниже 1 000 см$^{-1}$ характеризуется сильным поглощением на оптических фононах, что затрудняет анализ полос поглощения в пленке и снижает достоверность определения параметров полос поглощения в этой области. Однако несомненным преимуществом сапфировых подложек по сравнению с любыми металлизированными подложками является их прозрачность в ТГц-области частот, что открывает уникальную возможность напрямую измерить поглощение в пленке в этой области частот.

Наиболее важным результатом проведенных исследований является разложение функции отклика на отдельные электродипольные возбуждения и определение их вкладов в суммарную диэлектрическую проницаемость. Данные, приведенные на *рис. 7* и в *табл. 2*, показывают, что доминирующий вклад в проницаемость ожидаемо вносят колебания кремний-кислородного каркаса. В то же время терминальные группы и, возможно, остаточные примеси, наблюдаемые преимущественно в области волновых чисел более 1 000 см$^{-1}$, имеют незначительный вклад.

В качестве иллюстрации оптических параметров пленок органосиликатных стекол в ИК–ТГц-диапазоне на *рис. 8* показаны расчетные спектры отражения и пропускания свободной пленки с произвольно выбранной толщиной (725 нм). На этом рисунке показаны как спектры самого материала в приближении отражения от полубесконечного слоя (bulk), так и с учетом конечной толщины пленки, приводящей к типичной длиннопериодической интерференции. Для иллюстрации влияния интерференции штрихпунктирной линией на *рис. 8* показан рас-

Таблица 2. *Параметры полос поглощения пористых пленок органосиликатного стекла, осажденных на платинированный кремний*

OSG42; ε_∞=1.575, d_{film}=864 нм									
Δε	ν, см$^{-1}$	γ, см$^{-1}$	*f*, см$^{-2}$	δ, см$^{-2}$	Δε	ν, см$^{-1}$	γ, см$^{-1}$	*f*, см$^{-2}$	δ, см$^{-2}$
0.1	366	83	13 368	—	0.14	357	60	17 843	—
0.186	440	102	35 941	—	0.7	440	125	135 520	—
0.085	588	149	29 429	—	0.3	596	150	106 565	—
0.0176	710	96	8 877	—	0.12	710	130	60 492	—
0.011	775	29	6 481	—	0.023	775	30	13 814	—
0.0082	802	40	5 290	—	0.023	802	40	14 794	—
0.0065	840	39	4 598	—	0.032	840	52	22 579	—
0.0008	860	17	591	—	0.02	904	100	16 327	—
0.056	**1 036**	**60**	**60 078**	**-25**	**0.13**	**1 031**	**72**	**139 080**	—
0.025	**1 140**	**99**	**32 184**	—	**0.073**	**1 130**	**125**	**93 216**	**-15**
0.001	1 185	33	1 405	—	5×10^{-3}	1 273	18	7 455	—
0.00148	1 273	12	2 398	—	5×10^{-4}	1 410	25	1 036	—
0.0001	1 376	21	188	—	0.0 003	1 710	47	963	—
0.00026	1 412	27	528	—	6×10^{-5}	2 856	25	477	—
0.00039	1 459	50	823	—	4×10^{-5}	2 878	21	300	—
0.00014	1 725	48	410	—	2×10^{-4}	2 926	35	1 879	—
0.00068	1 781	322	2 171	—	2×10^{-4}	2 970	26	1 956	—
0.00009	2 855	23	734	—	**8×10^{-4}**	**3 445**	**250**	**9 708**	—
0.00004	2 875	22	364	—	**3×10^{-4}**	**3 638**	**160**	**4 053**	**-60**
0.00004	2 901	27	359	—	6×10^{-5}	3 696	31	810	—
0.00035	2 925	35	2 959	—	**0.023**	**1 520**	**500**	**52 683**	—
0.0004	2 957	15	334	—	**0.003**	**2 100**	**530**	**13 348**	**-150**
0.00026	2 972	21	2 252	—					
0.00049	3 426	386	5 792	—					
0.00007	3 728	114	988	—					
0.00001	4 248	40	180	—					
0.00002	4 373	66	382	—					

Примечание*. Жирным шрифтом выделены параметры асимметричных полос поглощения, смоделированные взаимодействующими осцилляторами.*

четный спектр пропускания без вклада полос поглощения. Из сравнения этого спектра с расчетным спектром с линиями поглощения следует, что для изученных пленок с толщинами сотни нанометров все полосы поглощения расположены в области первого интерференционного порядка. При меньших толщинах пленки увеличение периода интерференции в экспериментальных спектрах пропускания и отражения может быть ошибочно проинтерпретировано как плавное искажение «базовой линии» при регистрации спектра.

Особый интерес представляет широкая квазирелаксационная полоса в ТГц-области частот. Эта полоса формирует более 10–15% суммарного вклада и снижение ее влияния на спектр проницаемости может существенно снизить величину проницаемости в области рабочих частот интегральных схем. Мы рассматриваем два основных механизма формирования потерь в ТГц-области. Первый связан с наличием бозонного пика [11, 12], характерного для стеклообразного состояния и присущего всем структурно-разупорядоченным материалам. Второй процесс может быть связан с адсорбированной порами водой. Вода формирует мощную дипольную релаксацию с максимумом поглощения в области 10 ГГц [13]. В ТГц-диапазоне проявляется высокочастотный край контура этой полосы. Поскольку на краю контура поглощения чувствительность к изменениям диэлектрических характеристик мала, мы использовали аналог органосиликатного стекла – нанопористое стекло с толщиной более 1 мм для экспериментального определения влияния влагонасыщенности на спектр диэлектрического отклика пленки.

На *рис. 9* показан процесс снижения низкочастотной диэлектрической проницаемости при вакуумировании нанопористого стекла, предварительно выдержанного в атмосфере с относительной влажностью ~50%. На этом графике отражены как процесс откачки от атмосферного давления до ~1 мбар, так и дальнейшая выдерж-

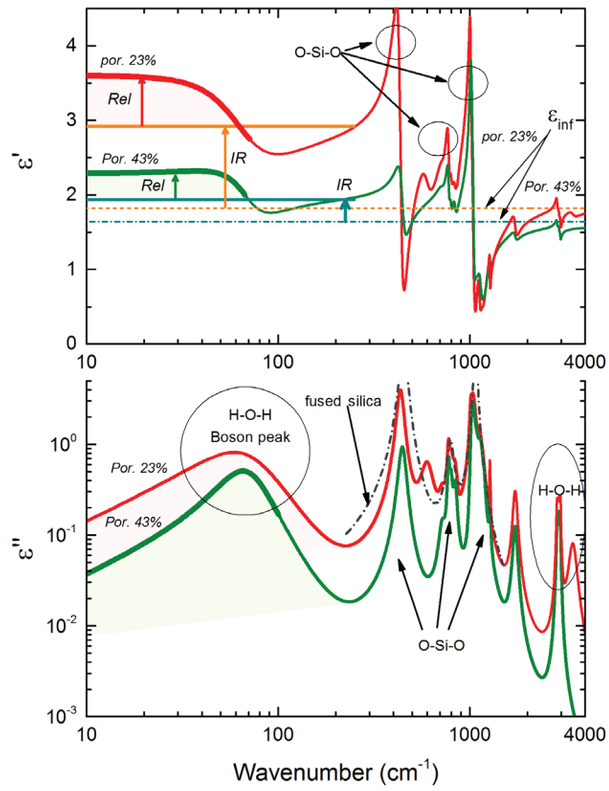


Рис. 7. *Расчетные широкополосные спектры комплексной диэлектрической проницаемости, полученные с использованием параметров моделирования, приведенных в табл. 2. Спектр ε''(ν) плавленого кварца показан штрихпунктирной линией для иллюстрации полос поглощения «растягивающих» и «изгибных» колебаний O–Si–O.*

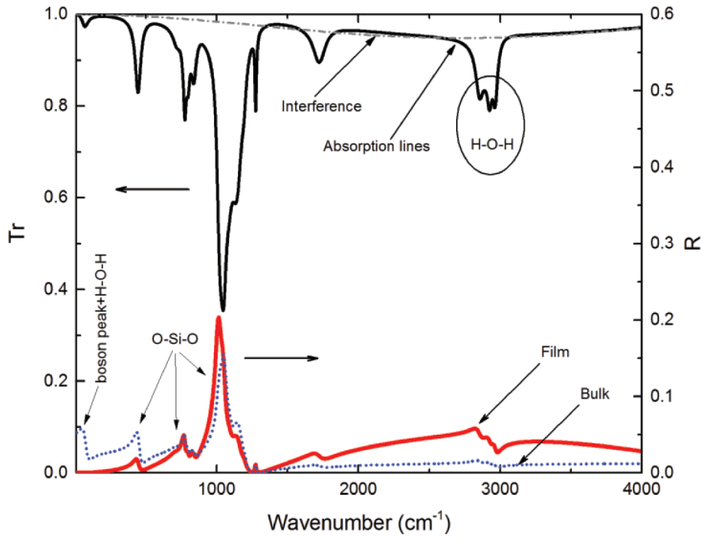


Рис. 8. *Расчетные широкополосные спектры пропускания и отражения пористой пленки органосиликатного стекла произвольно выбранной толщины (725 нм) в ТГц–ИК-диапазоне. Спектр отражения полубесконечного слоя показан точками и обозначен "Bulk". Интерференция в спектре пропускания без линий поглощения показана штрихпунктирной линией.*

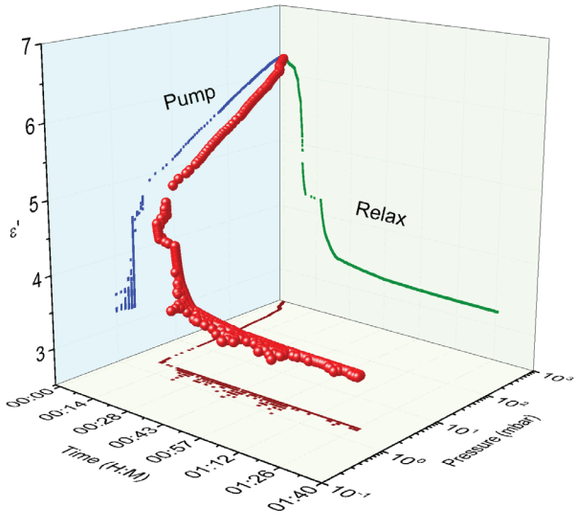


Рис. 9. *Кинетика изменения диэлектрической проницаемости нанопористого стекла за счет уменьшения влагонасыщенности.*

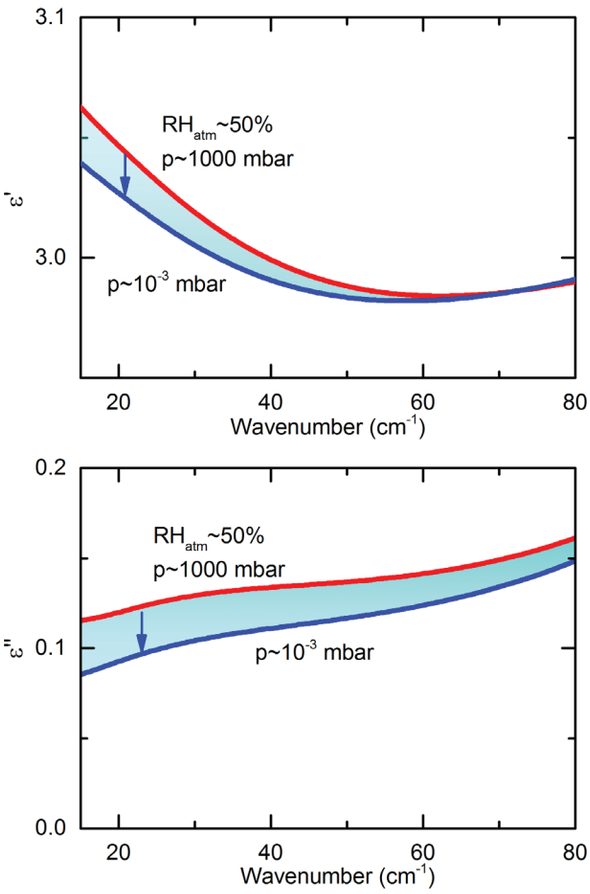


Рис. 10. Изменение спектров комплексной диэлектрической проницаемости нанопористого стекла в ТГц-диапазоне при вакуумировании.

ка при низком давлении. Исходя из данной зависимости можно сделать вывод, что слабосвязанная адсорбированная вода выходит из объемного образца за время порядка 30 мин. При измерениях спектров с использованием терагерцевого и ИК-спектрометров образцы пористых пленок предварительно выдерживались при остаточном давлении не хуже 1 мбар в течение 30 мин. Наличие характерных для воды полос в ИК-спектрах пористых пленок в области ~3 000 см$^{-1}$ (полоса H–O–H на *рис. 8*) соответствует поглощению остаточной водой, преимущественно захваченной замкнутыми порами.

В ТГц-области частот изменения влагонасыщенности при откачке оценивались по анализу спектров пропускания стекла по модели классического осциллятора с большой константой затухания.

Проводящие пленки никелата лантана

Метод широкополосной спектроскопии использован для анализа функции отклика тонких проводящих пленок никелата лантана (LNO). Никелат лантана относится к структурному семейству перовскита и подходит для создания контактных слоев с диэлектрическими слоями с большими величинами проницаемости high-*k*-диэлектриками [14, 15]. Поскольку большинство high-*k*-диэлектриков также перовскиты, то это позволяет получать структуры, близкие к эпитаксиальным. При рассмотрении функции отклика LNO вклад свободных носителей был учтен аддитивно с колебательным откликом с использованием модели Друде. Исследованный образец представлял собой плоскопараллельную пластину из кремния с удельным сопротивлением ~20 Ом·см, чем обусловлен спад коэффициента пропускания на низких частотах *(рис. 11)*. На первом этапе был смоделирован отклик подложки также с использованием модели Друде. Далее при фиксированных параметрах подложки проведен анализ спектра пленки LNO. Экспериментальные данные, а также расчетный спектр пропускания показаны на *рис. 11*. По аналогии с анализом пленок органосиликатных стекол мы восстановили параметры пленки LNO, представленные в *табл. 3*.

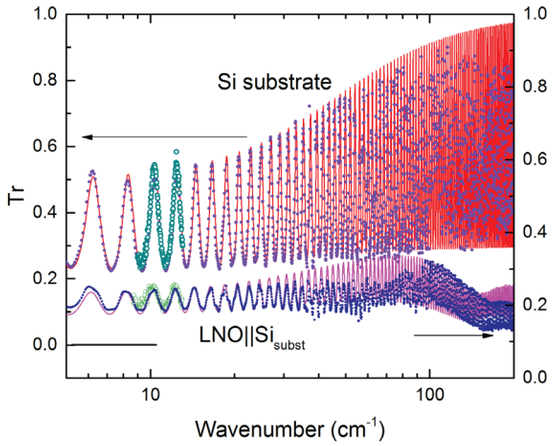


Рис. 11. Изменения спектров пропускания кремниевой подложки толщиной 0.706 мм и подложки с пленкой LNO толщиной 430 нм. Точками показаны данные импульсного ТГц-спектрометра. Окружности – данные, полученные на ЛОВ-спектрометре. Сплошная линия – модельный спектр. Спектр подложки сдвинут на 0.1 вверх относительно спектра структуры.

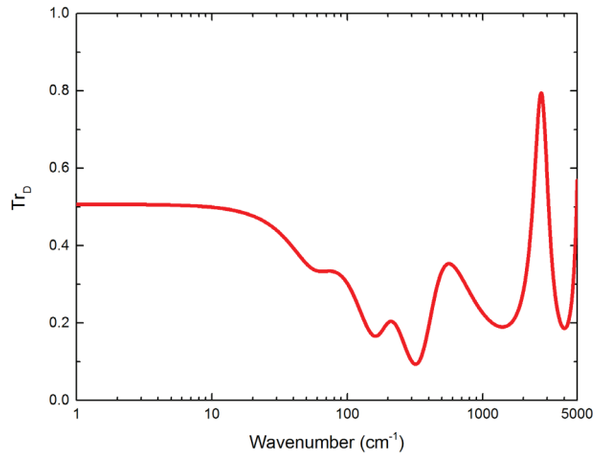


Рис. 12. Расчетный спектр пропускания пленки LNO толщиной 300 нм в ТГц–ИК-диапазоне, полученный по параметрам, приведенным в табл. 3.

Таблица 3. *Параметры моделей поглощения в пленке LNO толщиной 430 нм*

Модель	Параметры		
Друде	σ_{DC}, Ω^{-1}см$^{-1}$ (ρ, Ω, см)	γ_{Dr}, см$^{-1}$	ν_{pl}, см$^{-1}$
1	70 (1.4·10^{-2})	1 000	2 049
Лоренциан	$\Delta\varepsilon$	ν, см$^{-1}$	γ_L, см$^{-1}$
1	30	20	40
2	11	60	23
3 (A_{2u} + $2E_u$)	7.9	161	53
4 ($2E_u$ + A_{2u})	16	314	150

Примечание. *Соотнесение мод приводится по данным работы [16].*

Расчет спектра пропускания, показанный на *рис. 12*, показывает, что при толщине пленки около 300 нм ожидается пропускание на уровне 50%. Частотная область прозрачности в ТГц-диапазоне ограничена со стороны высоких частот колебательным спектром [17]. Практически приемлемые величины пропускания для оптоэлектронных приложений в ТГц-диапазоне составляют около 20% на частотах 100–200 см$^{-1}$. На высокочастотном краю в спектр пропускания пленки промодулирован интерференцией.

Заключение

В работе представлена разработанная оснастка для проведения экспериментального исследования тонких пленок методами ТГц- и ИК-спектроскопии с учетом их пористости и влагонасыщенности. Полученные спектры структур с диэлектрическими и проводящими пленками были последовательно проанализированы. Получены параметры колебательного спектра и свободных носителей заряда. По параметрам восстановлены оптические спектры пленок органосиликатных стекол и никелата лантана.

Комплексное изучение образцов органосиликатных стекол, осажденных на различные подложки, обеспечило возможность получить широкополосные спектры диэлектрического отклика и параметризовать все электродипольные процессы поглощения, формирующие низкочастотную диэлектрическую проницаемость. Установлен вклад квазирелаксационной полосы в ТГц-области. Показано, что доминирующими механизмами, формирующими эту полосу, являются структурный беспорядок – бозонный пик в стекле и влагонасыщенность в пористой среде. С использованием представленного в работе метода восстановлен спектр пропускания прозрачного проводящего оксида – никелата лантана в ТГц-области частот.

Литература

1. ***K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Lacopi, S.H. Brongersma, Z.S. Yanovitskaya***
J. App. Phys., 2003, **93**, 8793. DOI: 10.1063/1.156746.
2. ***A. Grill, D. Neumayer***
J. Appl. Phys., 2003, **94**, 6697. DOI: 10.1063/1.1618358.
3. ***G. Kozlov, A. Volkov***
В *Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids, TAP, Vol. 74*, Ed. G. Grüner, FRG, Berlin, Heidelberg, Springer, 1998, pp. 51–109. DOI: 10.1007/BFb0103420.
4. ***Г.А. Командин, А.А. Гавдуш, Ю.Г. Гончаров, О.Е. Породинков, В.С. Ноздрин, С.В. Чучупал, И.Е. Спектор***
Оптика и спектроскопия, 2019, **126**(5), 596. DOI: 10.21883/OS.2019.05.47658.7-19.
5. ***G.A. Komandin, V.B. Anzin, V.E. Ulitko, A.A. Gavdush, A.A. Mukhin, Y.G. Goncharov, O.E. Porodinkov, I.E. Spektor***
Opt. Eng., 2020, **59**, 061603. DOI: 10.1117/1.OE.59.6.061603.
6. ***A.S. Barker Jr., J.J. Hopfield***
Phys. Rev., 1964, **135**, A1732. DOI: 10.1103/PhysRev.135.A1732.
7. ***A. Grill***
J. Vac. Sci.Technol. B, 2016, **34**, 020801. DOI: 10.1116/1.4943049.
8. ***G.A. Komandin, V.S. Nozdrin, N.V. Chernomyrdin, D.S. Seregin, A.S. Vishnevskiy, V.N. Kurlov, K.A. Vorotilov, A.V. Miakonkikh, A.A. Lomov, K.V. Rudenko, I.E. Spektor***
J. Phys. D: Appl. Phys., 2022, **55**, 025303. DOI: 10.1088/1361-6463/ac2ad5.
9. ***Г.А. Командин, В.С. Ноздрин, Г.А. Орлов, Д.С. Серегин, В.Н. Курлов, К.А. Воротилов, А.С. Сигов***
Доклады РАН, 2020, **490**, 33. DOI: 10.31857/S2686740020010149.
10. ***Г.А. Командин, В.С. Ноздрин, Ф.Ф. Пронин, О.Е. Породинков, В.Б. Анзин, И.Е. Спектор***
Физика твердого тела, 2020, **62**(2), 223. DOI: 10.21883/FTT.2020.02.48871.584.
11. ***P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, A. Loidl***
Contemp. Phys., 2000, **41**, 15. DOI: 10.1080/001075100181259.
12. ***V.L. Gurevich, D.A. Parshin, H.R. Schober***
Phys. Rev. B, 2003, **67**, 094203. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.094203.
13. ***T. Fukasawa, T. Sato, J. Watanabe, Y. Hama, W. Kunz, R. Buchner***
Phys. Rev. Lett., 2005, **95**, 197802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.197802.
14. ***J. Cardoletti, P. Komissinskiy, E. Bruder, C. Morandi, L. Alff***
J. Appl. Phys., 2020, **128**, 104103. DOI: 10.1063/5.0019967.
15. ***D. Wu, A. Li, Z. Liu, H. Ling, C.Z. Ge, X. Liu, H. Wang, M. Wang, P. Lu, N. Ming***
Thin Solid Films, 1998, **336**, 172. DOI: 10.1016/S0040-6090(98)01223-1.
16. ***M.V. Abrashev, A.P. Litvinchuk, M.N. Ivlev, R.L. Meng, V.N. Popov, V.G. Ivanov, R.A. Chakalov, C. Tomsen***
Phys. Rev. B, 1999, **59**, 4146. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.4146.
17. ***V.S. Nozdrin, G.A. Komandin, I.E. Spektor, N.V. Chernomyrdin, D.S. Seregin, A.S. Vishnevskiy, K.A. Vorotilov***
J. Appl. Phys., 2022, **131**, 025305. DOI: 10.1063/5.0073466.

English

Determination of Electrodynamic Parameters of Thin Films in the Composition of Heterostructures Using Methods of Terahertz and Infrared Spectroscopy*

Gennadiy A. Komandin
Prokhorov General Physics Institute, RAS
38 Vavilov Str., Moscow, 119991, Russia
gakomandin@mail.ru

Alexey S. Vishnevskiy
MIREA – Russian Technological University
78 Vernadsky Ave.,
Moscow, 119454, Russia
vishnevskiy@mirea.ru

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

Konstantin A. Vorotilov
MIREA – Russian Technological University
78 Vernadsky Ave.,
Moscow, 119454, Russia
vorotilov@mirea.ru

Konstantin V. Rudenko
Valiev Institute of Physics and Technology, RAS
34 Nakhimovsky Ave.,
Moscow, 117218, Russia
rudenko@ftian.ru

Andrey V. Miakonkikh
Valiev Institute of Physics and Technology, RAS
34 Nakhimovsky Ave.,
Moscow, 117218, Russia
miakonkikh@ftian.ru

Igor E. Spektor
Prokhorov General Physics Institute, RAS
38 Vavilov Str., Moscow, 119991, Russia
igor.spector@yandex.ru

Abstract

The article presents the developed methods for studying the dielectric response function of thin films in heterostructures. Particular attention is paid to the technique dealing with moisture-saturated porous thin films. The vibrational absorption bands are parametrized and their contributions to the total dielectric permittivity are determined. The vibrational absorption band in the THz range of organosilicate glasses was analyzed and the effect of moisture saturation and boson peak of an increase in low-frequency dielectric permittivity of at least 10% was revealed. The developed methods are used to restore the optical characteristics of a transparent conducting oxide film of lanthanum nickelate in the THz range.

Keywords: dielectric and conductive thin films, response function, terahertz and infrared spectroscopy, porous materials.

**The work was financially supported by RFBR (project 18-29-27010).*

Images & Tables

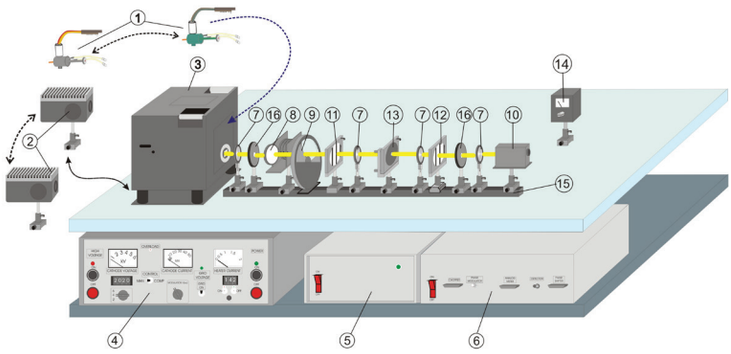


Fig. 1. *Scheme of a BWO (Backward wave oscillatore) spectrometer for measuring transmission spectra.*

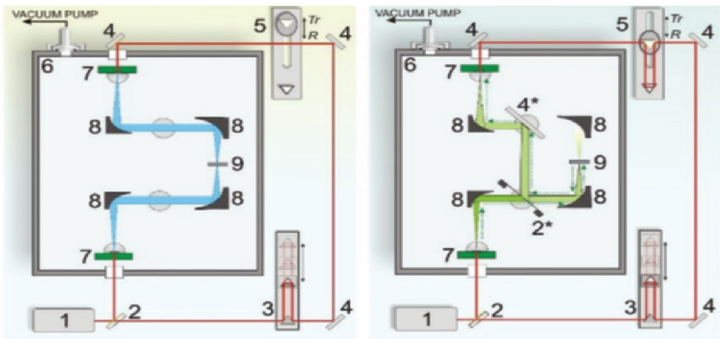


Fig. 2. *Scheme of a pulsed terahertz spectrometer for measuring transmission (left) and reflection (right) spectra: 1 – femtosecond fiber laser; 2 – beamsplitter for wavelength 780 nm; 3 – delay line; 4 – mirror; 5 – compensating delay; 6 – vacuum chamber; 7 – photoconducting antenna; 8 – off-axis parabolic mirror; 9 – sample; 2* thin-film beamsplitter; 4* - wide aperture mirror. Elements 2*, 4* and 5 are installed in the optical path when measuring reflection spectra.*

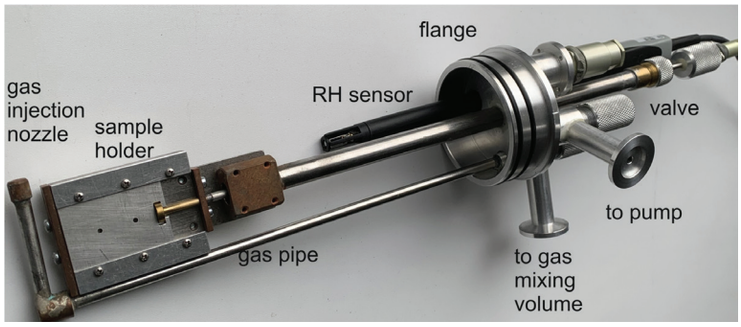


Fig. 3. Assembly for the sealed chamber of the THz spectrometer for measuring samples under controlled humidity. Sensor for measuring of humidity and gas temperature (RH sensor) is installed in the flange of the humidity sensor.

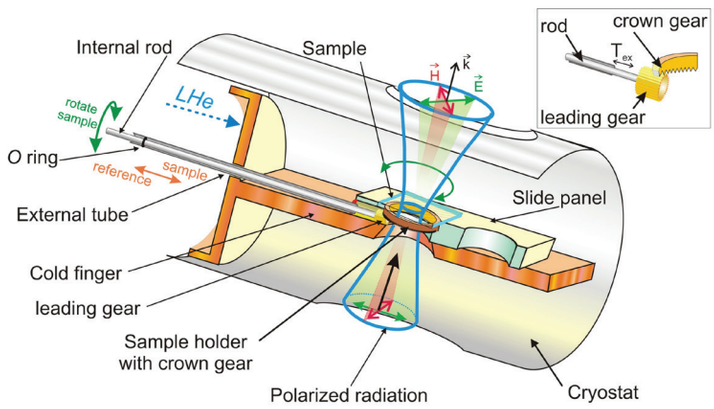


Fig. 4. Sample rotation unit in a cryostat.

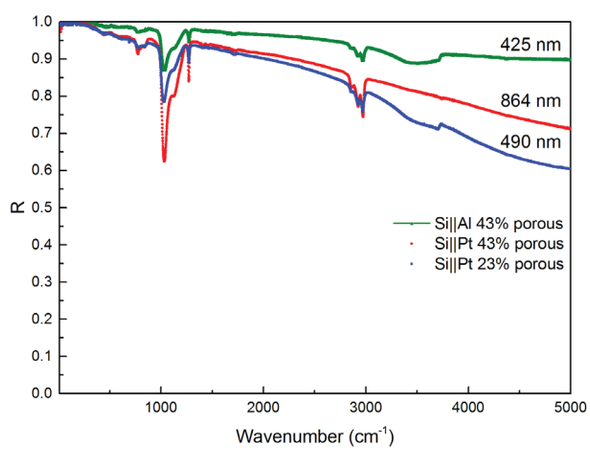


Fig. 5. Reflection spectra of the structure: an organosilicate glass thin film with a thickness of 864 nm and porosity of ~43% on platinized silicon, structure of organosilicate glass thin film with thickness of 490 nm and porosity of ~23% on platinized silicon. For comparison, the spectrum of a porous organosilicate glass thin film 425 nm thick on an aluminum sublayer is shown. The advantage of aluminum in comparison with platinum is the absence of reflection coefficient dispersion in the entire IR range.

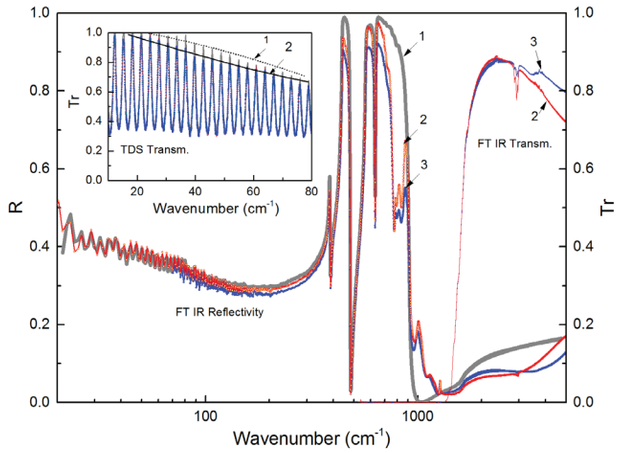


Fig. 6. Reflection and transmission spectra of the c-cut sapphire with porous organosilicate thin films: 1 – reflection spectra of substrate; 2 – reflection and transmission spectra of the structure with 23% porosity; 3 – reflection and transmission spectra of the structure with 43% porosity. The insert shows the transmission spectra of substrate (1) and structure with a 43% (2) porosity thin film in the THz range.

***Table 1.** Optical and morphological characteristics of the organosilicate glasses thin films*

N	Substrate	Underlayer	Porosity, %	n, λ~635 nm	ε′, (100 kHz)
1	Al_2O_3	—	23	1.35	—
2	Al_2O_3	—	43	1.255	—
3	Si	Pt	23	1.35	3.6
4	Si	Pt	43	1.24	2.3
5	Si	Al	43	1.246	—

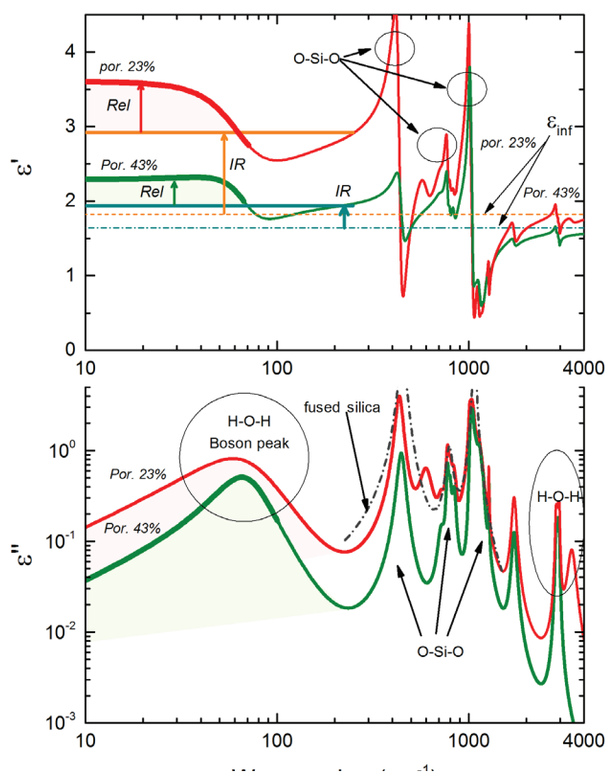


Fig. 7. Calculated broadband spectra of the complex permittivity obtained using the simulation parameters given in the table 2. The ε"(ν) spectrum of fused silica is shown by a dash-dotted line to illustrate the absorption bands of stretching and bending O-Si-O vibrations.

Table 2. *Absorption bands parameters of organosilicate glass thin films deposited on the platinum sublayer.*

OSG42; ε_∞=1.575, d_{film}=864 nm									
Δε	ν, cm^{-1}	γ, cm^{-1}	*f*, cm^{-2}	δ, cm^{-2}	Δε	ν, cm^{-1}	γ, cm^{-1}	*f*, cm^{-2}	δ, cm^{-2}
0.1	366	83	13 368	—	0.14	357	60	17 843	—
0.186	440	102	35 941	—	0.7	440	125	135 520	—
0.085	588	149	29 429	—	0.3	596	150	106 565	—
0.0176	710	96	8 877	—	0.12	710	130	60 492	—
0.011	775	29	6 481	—	0.023	775	30	13 814	—
0.0082	802	40	5 290	—	0.023	802	40	14 794	—
0.0065	840	39	4 598	—	0.032	840	52	22 579	—
0.0008	860	17	591	—	0.02	904	100	16 327	—
0.056	**1 036**	**60**	**60 078**	**-25**	**0.13**	**1 031**	**72**	**139 080**	—
0.025	**1 140**	**99**	**32 184**	—	**0.073**	**1 130**	**125**	**93 216**	**-15**
0.001	1 185	33	1 405	—	5×10^{-3}	1 273	18	7 455	—
0.00148	1 273	12	2 398	—	5×10^{-4}	1 410	25	1 036	—
0.0001	1 376	21	188	—	0.0 003	1 710	47	963	—
0.00026	1 412	27	528	—	6×10^{-5}	2 856	25	477	—
0.00039	1 459	50	823	—	4×10^{-5}	2 878	21	300	—
0.00014	1 725	48	410	—	2×10^{-4}	2 926	35	1 879	—
0.00068	1 781	322	2 171	—	2×10^{-4}	2 970	26	1 956	—
0.00009	2 855	23	734	—	**8×10^{-4}**	**3 445**	**250**	**9 708**	—
0.00004	2 875	22	364	—	**3×10^{-4}**	**3 638**	**160**	**4 053**	**-60**
0.00004	2 901	27	359	—	6×10^{-5}	3 696	31	810	—
0.00035	2 925	35	2 959	—	**0.023**	**1 520**	**500**	**52 683**	—
0.0004	2 957	15	334	—	**0.003**	**2 100**	**530**	**13 348**	**-150**
0.00026	2 972	21	2 252	—					
0.00049	3 426	386	5 792	—					
0.00007	3 728	114	988	—					
0.00001	4 248	40	180	—					
0.00002	4 373	66	382	—					

Footnote. *Bold indicates the parameters of asymmetric bands simulated using coupled oscillators model.*

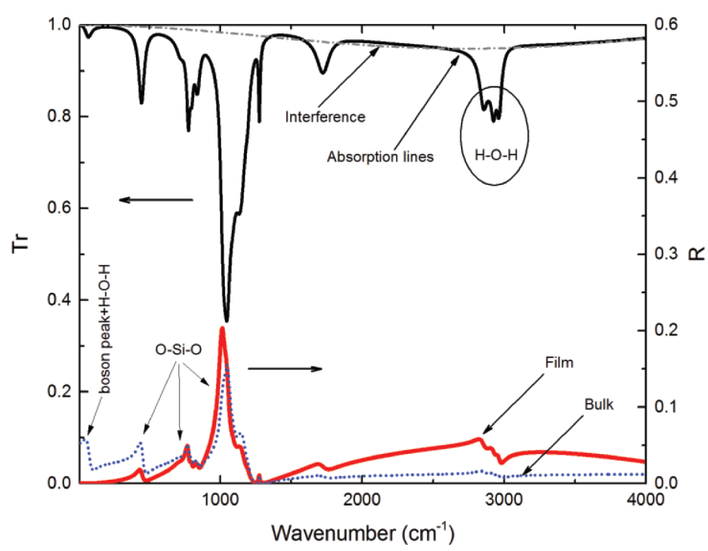


Fig. 8. *Calculated broadband and reflection spectra of the porous organosilicate glass thin film of arbitrary thickness (725 nm) in the THz-IR range. The dots illustrate the reflection spectrum of semi-infinite sample and is denoted "Bulk". The dash-dotted line shows the interference in the transmission spectrum without absorption lines.*

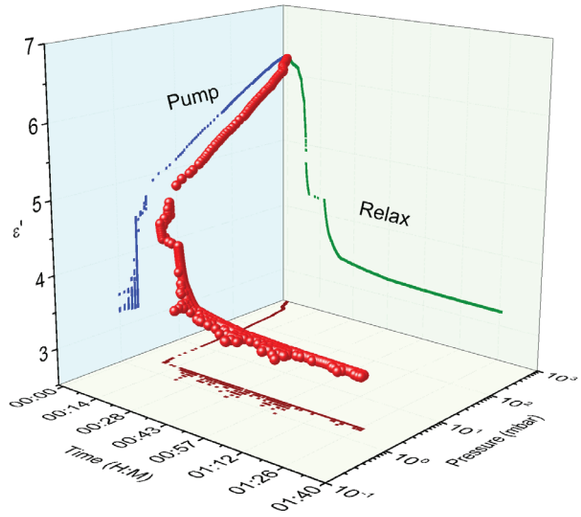


Fig. 9. Kinetics of changes in the dielectric permittivity of nanoporous glass due to a decrease in moisture saturation.

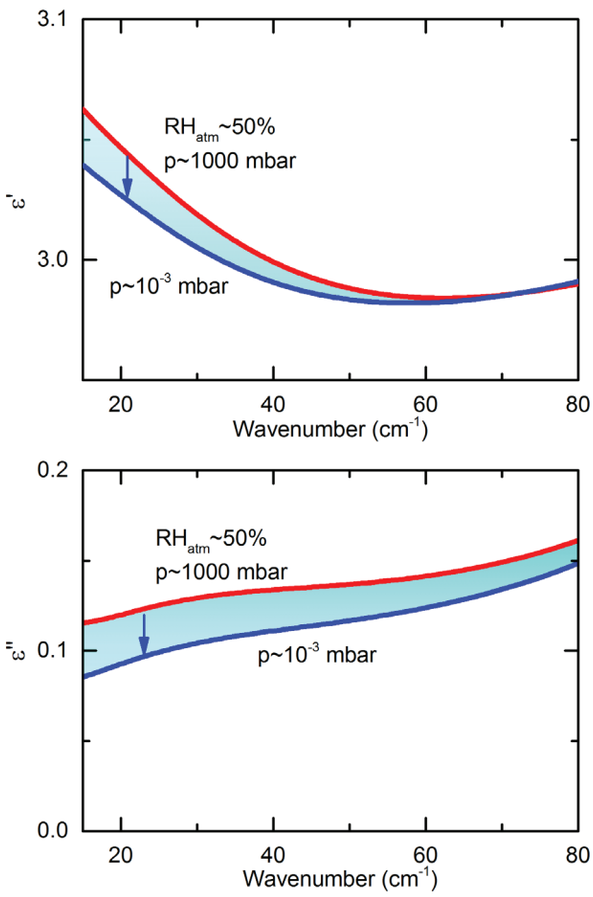


Fig. 10. Changes in the spectra of complex dielectric permittivity of nanoporous glass in the THz range during evacuation.

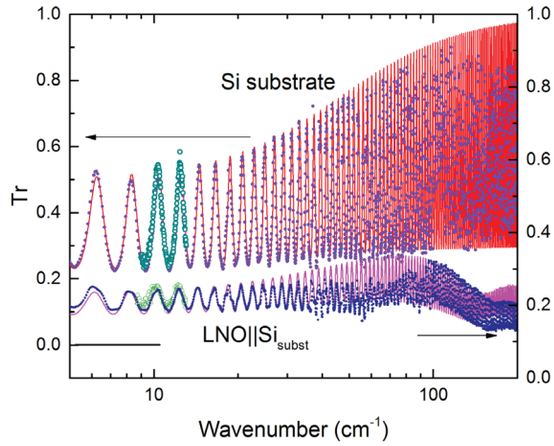


Fig. 11. *Changes in the transmission spectra of a silicon substrate 0.706 mm thick and substrate with an LNO film 430 nm thick. Dots show the data of the pulsed THz spectrometer. Circle is the data obtained by the BWO spectrometer. The solid lines are model spectra. The spectrum of the substrate is shifted upward relative to the spectrum of structure.*

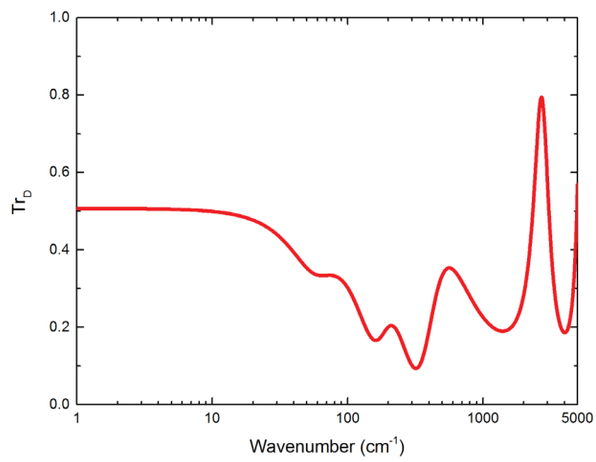


Fig. 12: *The calculated transmission spectrum of a 300 nm thick LNO film in the THz-IR range obtained using the parameters given in Table 3.*

Table 3. *Parameters of the absorption models in the LNO film of 430nm thick*

Model	Parameters		
Drude	σ_{DC}, Ω^{-1}cm^{-1} (ρ, Ω cm)	γ_{Dr}, cm^{-1}	ν_{pl}, cm^{-1}
1	70 ($1.4 \cdot 10^{-2}$)	1 000	2 049
Lorentz	$\Delta\varepsilon$	ν, cm^{-1}	γ_L, cm^{-1}
1	30	20	40
2	11	60	23
3 (A_{2u} + $2E_u$)	7.9	161	53
4 ($2E_u$ + A_{2u})	16	314	150

Footnote. *Modes assignment provided according data reported in [16].*

References

1. ***K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Lacopi, S.H. Brongersma, Z.S. Yanovitskaya***
J. App. Phys., 2003, **93**, 8793. DOI: 10.1063/1.156746.
2. ***A. Grill, D. Neumayer***
J. Appl. Phys., 2003, **94**, 6697. DOI: 10.1063/1.1618358.
3. ***G. Kozlov, A. Volkov***
In *Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids, TAP, Vol. 74*, Ed. G. Grüner, FRG, Berlin, Heidelberg, Springer, 1998, pp. 51–109. DOI: 10.1007/BFb0103420.
4. ***G.A. Komandin, A.A. Gavdush, Yu.G. Goncharov, O.E. Porodinkov, V.S. Nozdrin, S.V. Chuchupal, I.E. Spektor***
Opt. Spectrosc., 2019, **126**(5), 514. DOI: 10.1134/S0030400X1905014X.
5. ***G.A. Komandin, V.B. Anzin, V.E. Ulitko, A.A. Gavdush, A.A. Mukhin, Y.G. Goncharov, O.E. Porodinkov, I.E. Spektor***
Opt. Eng., 2020, **59**, 061603. DOI: 10.1117/1.OE.59.6.061603.
6. ***A.S. Barker Jr., J.J. Hopfield***
Phys. Rev., 1964, **135**, A1732. DOI: 10.1103/PhysRev.135.A1732.
7. ***A. Grill***
J. Vac. Sci.Technol. B, 2016, **34**, 020801. DOI: 10.1116/1.4943049.
8. ***G.A. Komandin, V.S. Nozdrin, N.V. Chernomyrdin, D.S. Seregin, A.S. Vishnevskiy, V.N. Kurlov, K.A. Vorotilov, A.V. Miakonkikh, A.A. Lomov, K.V. Rudenko, I.E. Spektor***
J. Phys. D: Appl. Phys., 2022, **55**, 025303.
DOI: 10.1088/1361-6463/ac2ad5.
9. ***G.A. Komandin. V.S. Nozdrin, G.A. Orlov, D.S. Seregin, V.N. Kurlov, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov***
Doklady Physics, 2020, **65**, 51. DOI: 10.1134/S102833580020056.
10. ***G.A. Komandin. V.S. Nozdrin, A.A. Pronin, O.E. Porodinkov, V.B. Anzin, I.E. Spektor***
Phys. Solid State. 2020, **62**, 267.
DOI: 10.1134/S1063783420020158.
11. ***P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, A. Loidl***
Contemp. Phys., 2000, **41**, 15.
DOI: 10.1080/001075100181259.
12. ***V.L. Gurevich, D.A. Parshin, H.R. Schober***
Phys. Rev. B, 2003, **67**, 094203.
DOI: 10.1103/PhysRevB.67.094203.
13. ***T. Fukasawa, T. Sato, J. Watanabe, Y. Hama, W. Kunz, R. Buchner***
Phys. Rev. Lett., 2005, **95**, 197802.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.197802.
14. ***J. Cardoletti, P. Komissinskiy, E. Bruder, C. Morandi, L. Alff***
J. Appl. Phys., 2020, **128**, 104103.
DOI: 10.1063/5.0019967.
15. ***D. Wu, A. Li, Z. Liu, H. Ling, C.Z. Ge, X. Liu, H. Wang, M. Wang, P. Lu, N. Ming***
Thin Solid Films, 1998, **336**, 172.
DOI: 10.1016/S0040-6090(98)01223-1.
16. ***M.V. Abrashev, A.P. Litvinchuk, M.N. Ivlev, R.L. Meng, V.N. Popov, V.G. Ivanov, R.A. Chakalov, C. Tomsen***
Phys. Rev. B, 1999, **59**, 4146.
DOI: 10.1103/PhysRevB.59.4146.
17. ***V.S. Nozdrin, G.A. Komandin, I.E. Spektor, N.V. Chernomyrdin, D.S. Seregin, A.S. Vishnevskiy, K.A. Vorotilov***
J. Appl. Phys., 2022, **131**, 025305. DOI: 10.1063/5.0073466.

Функциональные межсоединения на основе квазидвумерных и трехмерных магнонных структур в латеральных и вертикальных топологиях*

А.В. Садовников, А.А. Мартышкин

В настоящей работе с помощью численных и экспериментальных методов исследован механизм управления передачей спин-волнового сигнала в трехмерных магнонных структурах, образованных ортогональным сочленением магнитных полосок железо-иттриевого граната. Исследованы механизмы управления спин-волновым сигналом при касательном намагничивании структуры. Показано, что управление распространением спиновой волны возможно при изменении направления внешнего магнитного поля. Показано, что при изменении величины воздушного зазора между спин-волноведущими секциями оказывается возможным осуществлять режимы пространственно-частотной селекции сигнала. Использование структур с нарушенной трансляционной симметрией открывает новые возможности для формирования многослойных топологий магнонных сетей и миниатюризации вычислительных устройств, основанных на принципах магноники.

Ключевые слова: спиновые волны, магноника, трехмерные межсоединения, микромагнитное моделирование.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-27026).*

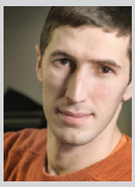
Введение

В последнее время в рамках направления магноники активно исследуются механизмы и способы возбуждения и управления спиновыми волнами (СВ) в магнитных материалах [1]. Одна из ключевых проблем создания спин-волновых устройств связана с затуханием спиновых волн (СВ) [2]. Рекордно низкий уровень затухания СВ может быть достигнут при использовании пленок железо-иттриевого граната (ЖИГ) [2]. В то же время в ЖИГ возможным оказывается возбуждение и распространение СВ с длиной волны от десятков нанометров до единиц миллиметров [3].

Совершенствование технологического процесса изготовления тонких пленок ЖИГ позволило создавать многоуровневые микро- и наноструктуры для реализации магнонных сетей (МС), на основе которых предлагается создавать элементную базу устройств обработки информационных сигналов [4]. Использование эффектов спин-волновой интерференции и амплитудно-фазового кодирования является перспективным путем для создания МС с целью обработки информационных сигналов в широком диапазоне частот [5]. Управление амплитудами и фазами СВ в магнонных устройствах может осуществляться различными способами, например, путем использования нелинейных спин-волновых эффектов [6] или создания периодических структур – магнонных кристаллов [7].

Один из подходов для управления спин-волновым транспортом основан на трансформации эффективного статического магнитного поля внутри магнитной микроструктуры. Такая трансформация может быть реализована, например, путем локального изменения материальных параметров магнитных сред, геометрических размеров магнонных волноводов или пространственной вариации внешних магнитных полей.

Большинство схем, основанных на магнонной логике, намагничены в плоскости, что накладывает ограничения на маршрутизацию сигналов, поскольку магнонные сети ограничены одним функциональным уровнем, имеют критическую длину распространения сигнала и большую площадь устройства [9]. Изготовление структур с вертикальным транспортом спин-волнового сиг-



САДОВНИКОВ Александр Владимирович
Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

МАРТЫШКИН Александр Александрович
Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

нала позволяет создавать трехмерные магнонные сети с большим количеством функциональных блоков в меньшем объеме. На пути к увеличению количества функциональных элементов в МС оказывается важным изучить механизмы, ответственные за перенос СВ в многоуровневых топологиях МС на основе трехмерных структур [10].

В работе разработаны и исследованы варианты реализации межуровневого спин-волнового транспорта между параллельными слоями МС на основе квазидвумерных и трехмерных магнонных структур в латеральных и вертикальных топологиях. С помощью численных исследований выявлены особенности передачи спин-волнового сигнала при ортогональном сочленении волноведущих секций. Показано, что на основе эффекта трансформации типов СВ в нерегулярной области волноведущей структуры возможно эффективное управление спин-волновым транспортом путем отклонения угла намагничивания структуры. Показана эффективная селекция спин-волнового сигнала с помощью изменения воздушного зазора в области сочленения волноведущих магнитных полосок. Предложенный элемент межсоединения функциональных блоков многослойных МС также позволяет реализовывать функциональную обработку информационных сигналов (частотную фильтрацию и фазовую коррекцию) при передаче сигнала между параллельными слоями МС.

Численные и экспериментальные методы

Распространение спиновых волн через различные структуры было смоделировано с помощью микромагнитного моделирования в программе MuMax3 [11], основанной на численном решении уравнения Ландау – Лифшица – Гильберта (ЛЛГ) $\frac{dM}{dt} = -\gamma\,[H_{eff} \cdot M] + \frac{\alpha}{M_S}[M \cdot \frac{dM}{dt}]$, которое описывает прецессию вектора намагниченности M в эффективном магнитном поле, где H_0 – внешнее магнитное поле, H_{demag} – размагничивающее поле, H_{ex} – обменное поле и H_a – поле анизотропии. Микромагнитные расчеты позволяют численно решить проблему возбуждения и распространения спиновых волн в нерегулярной магнитной микроструктуре. В ходе построения модели предполагается допущение, что магнитокристаллическая анизотропия ЖИГ пренебрежимо мала по сравнению с анизотропией формы, поэтому H_a=0. Хорошо известно, что анизотропия формы играет решающую роль в переносе спиновых волн вдоль магнонного изгиба [12]. Обменная константа для YIG составляла $A_{ex}=3\cdot10^{-7}$ эрг/см, а безразмерный параметр затухания был равен $\alpha = 10^{-5}$. Чтобы уменьшить отражения СВ от границ расчетной области, мы ввели поглощающие слои с экспоненциально убывающим коэффициентом затухания α в начале входного и в конце выходного участков волноведущей структуры. Источники возбуждения и регистрации спин-волнового сигнала располагались непосредственно рядом с областями затухания на концах волноводов. Тонкие пленки ЖИГ демонстрируют три типа магнитостатических спиновых волн, а именно магнитостатические поверхностные спиновые волны (ПМСВ), прямые объемные магнитостатические спиновые волны (ПОМСВ) и обратные объемные магнитостатические спиновые волны (ООМСВ), дисперсионные соотношения которых заметно отличаются друг от друга [13].

В данной работе предложена конфигурация структуры и внешнего магнитного поля, с помощью которых можно эффективно возбудить ПМСВ или ООМСВ. Условие, приводящее к возбуждению и распространению ПМСВ в плоскости магнитной пленки, связано с поперечной намагниченностью волноводной структуры и спин-волновым сигналом, распространяющимся в направлении, перпендикулярном приложенному магнитному полю. Этот тип спиновых волн характеризуется положительной групповой скоростью $\frac{df}{dk} > 0$, где k – число волны. И наоборот, ООМСВ распространяются коллинеарно с приложенным магнитным полем с отрицательным наклоном дисперсии и, следовательно, отрицательной групповой скоростью, $\frac{df}{dk} < 0$ [13]. ООМСВ возбуждаются, когда намагниченность волноводной структуры направлена вдоль длинной оси, при этом распространение спиновых волн коллинеарно направлению намагниченности. Следует понимать, что в большинстве практических экспериментальных систем толщина пленки намного меньше длины волны СВ, и поэтому распределение амплитуды волны по толщине пленки приблизительно равномерно.

Однородное внешнее магнитное поле H_0 было приложено параллельно оси x на протяжении всех измерений и расчетов. Следовательно, СВ, распространяющиеся в секции А, были обратно-объемными магнитостатическими спиновыми волнами (ООМСВ), а распространяющиеся в секциях В и С – поверхностными магнитоста-

тическими спиновыми волнами (ПМСВ) [14]. Входной СВ-сигнал в области микрополосковой антенны создавался путем приложения вдоль оси z непрерывного волнового магнитного поля $b(t)=b_0\sin(2\pi ft)$ с частотой f. Полученные пространственно-разрешенные массивы данных для динамических компонент намагниченности $m(x,y,z)$ были использованы для построения двумерных карт распределения интенсивности СВ.

Для расчета спектральных характеристик спиновых волн, распространяющихся по волноводам, для каждой структуры были определены области входной и выходной антенн. Для возбуждения спиновых волн прикладывалось широкополосное динамическое магнитное поле $b_z(t)=b_0\mathrm{sinc}(2\pi f_c t)$ с частотой среза f_c=6 ГГц и амплитудой b_0=10 мЭ. Динамическая намагниченность регистрировалась в области выходной антенны с шагом по времени 75 фс для общей продолжительности 300 нс. Спектральная плотность мощности выходного сигнала $P_{\mathrm{out}}(f)=20\log_{10}|\theta(m_\perp)|$ была построена из временных рядов, полученных в этих секциях, с помощью преобразования Фурье, где θ – оператор преобразования Фурье, а $m_\perp$ – внеплоскостная компонента динамической намагниченности.

Для расчета эффективных дисперсионных характеристик использовался метод двумерного преобразования Фурье. Спиновые волны возбуждались тем же широкополосным динамическим магнитом, который был описан в предыдущем разделе. Ширина антенны составляла δH=50 мкм. При таких размерах можно предположить, что переменное магнитное поле источника имеет равномерное распределение по толщине пленки ЖИГ. Вдоль центра волноводной секции регистрируется изменяющееся во времени поведение намагниченности $m_i=\int_V m(x,y,z,\Delta i)\,dV$, где V – объем секции области, дискретизированный временной шаг $\Delta(t)$=75 нс и длительность T=600 нс. Используя двумерное преобразование Фурье, можно получить двумерную карту распределения величины $D(k,f)=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\theta_2[m(x,y,z,t)]^2$ где k – число волн, θ_2 – оператор двумерного преобразования Фурье, i – номер ячейки и N=256 – число ячеек вдоль центральной секции волновода. Карта $D(k, f)$ является квадратичным модулем амплитуды намагниченности и позволяет восстановить эффективные дисперсионные характеристики для спин-волновых мод в волноводах. В плоскости (f,k) можно также определить локальные максимумы величины $D(k,f)$, физически соответствующие модам ширины n-го порядка [15] с поперечными волновыми числами $K_{eff}=n\frac{\pi}{w}$.

Также были получены S-параметры с помощью векторного сетевого анализатора. Амплитудно-частотные и эффективные дисперсионные характеристики были получены по частотной зависимости абсолютного значения и аргумента коэффициента S_{21} в случае, когда возбуждение и детектирование сигнала осуществлялось с помощью микрополосковой антенны.

Ортогонально сочлененные трехмерные волноведущие структуры

На *рис. 1* показана исследуемая трехмерная структура из трех ортогонально сочлененных между собой микроволноводов (A, B, C). Ширина каждой секции составляет w=500 мкм, длина $l_1=l_2=l_3$=2 500 мкм. Исходная структура может быть представлена в виде последовательного соединения двух парциальных систем A–B в плоскости xy и B–C в плоскости xz, помещенных во внешнее однородное магнитное поле, H_0 = 1 200 Э, направленное вдоль оси y. Такая конфигурация микроволноводов и внешнего магнитного поля H_0 обеспечивает условия для распространения обратно объемной спиновой волны (ООСВ) в секции A и поверхностной спиновой волны (ПСВ) [3] в секциях B и C.

Микромагнитное моделирование, основанное на решении уравнения ЛЛГ, включает решение двух задач: статической (распределение внутренних статических магнитных полей в структуре) и динамической (распространение спин-волновых возбуждений).

Из решения статической задачи получено пространственное распределение внутреннего статического магнитного поля $H_{int}=H_0+H_{demag}$ в системе волноводов при различных углах отклонения φ и β (φ задает отклонение поля в плоско-

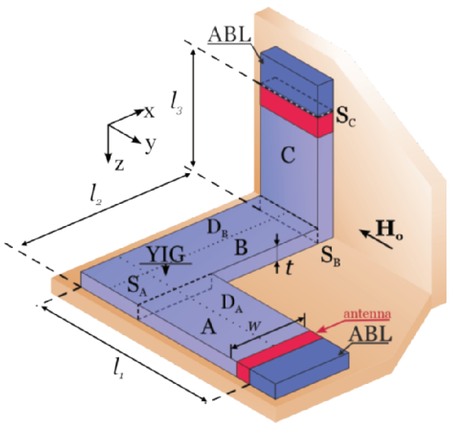


Рис. 1. *Схематическое изображение исследуемой структуры.*

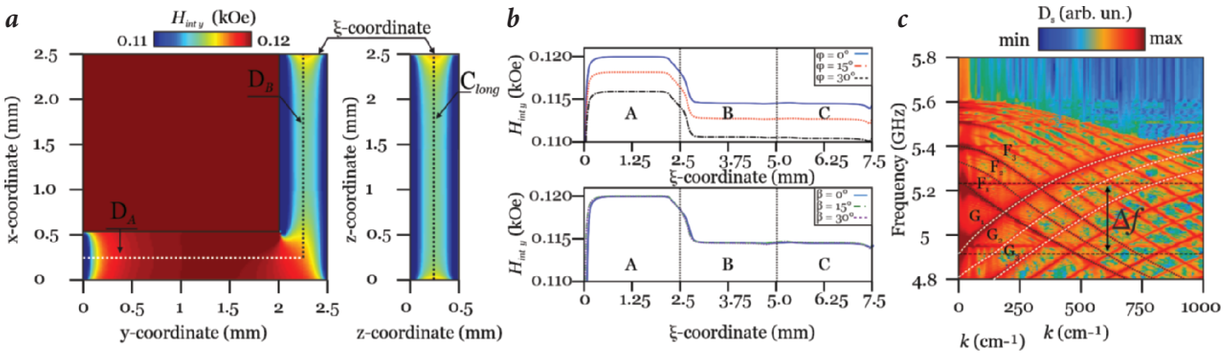


Рис. 2. Распределение внутреннего магнитного поля в секциях A, B и C (a). Внутреннее поле $H_{int\,y}(\xi)$ при отклонении H_0 от оси x в плоскости xy и от оси x в плоскости xz (b) на ϕ=0°, 15°, 30° и β=0°, 15°, 30°. Дисперсионные характеристики (c) волноведущих секций A и B.

сти *xy*, β в плоскости *xz*) внешнего магнитного поля H_0 относительно оси *x*. На *рис. 2a* представлены распределения *y*-компоненты поля H_{int} в секциях A–B и C соответственно при ориентации поля H_0 вдоль оси *y* ($\varphi = \beta = 0^0$). В секции A внутреннее поле H_{int} практически совпадает по величине с H_0, так как в этом случае намагничивание происходит по длинной стороне секции (*l*>*w*) и *y*-компонента поля размагничивания H_{demag} мала. В секциях B и C намагничивание происходит вдоль коротких сторон секций, влияние полей размагничивания существенно и внутренние поля меньше внешнего на величину порядка 50 Э. Отметим, что уменьшение величины внутренних полей в секциях B и C микроволноводов приводит к смещению характерных частот начала спектра СВ $f_0 \approx \gamma\sqrt{H_{\text{int}}(H_{\text{int}} + 4\pi M_S)}$ вниз относительно аналогичных частот спектра в секции A.

Рассмотрим трансформацию профиля внутреннего магнитного поля в секциях структуры при изменении углов ориентации φ и β внешнего магнитного поля. Для удобства представления результатов введем координату ξ как длину кривой, проведенной вдоль продольных осей секций от входного к выходному сечениям структуры. На *рис. 2b* представлена зависимость внутреннего поля $H_{int}(\xi)$ при различных углах отклонения внешнего магнитного поля H_0. Отклонение H_0 в плоскости *xy* приводит к уменьшению внутренних полей во всех секциях системы при сохранении величины. Отклонение H_0 в плоскости *xz* практически не влияет на величину внутреннего магнитного поля H_{int} в секциях структуры. Таким образом, управление внутренними магнитными поля рассматриваемой структуры происходит наиболее эффективно при изменении направления внешнего магнитного поля в плоскости *xy*.

Для исследования характеристик распространения СВ в системе волноводов задавались области, выполняющие роль излучающих и приемных спиновых антенн. Для уменьшения отражений СВ от границ волноводов в численном моделировании были введены регионы ABL (absorbing boundary layers, *рис.1*) с увеличиваю-

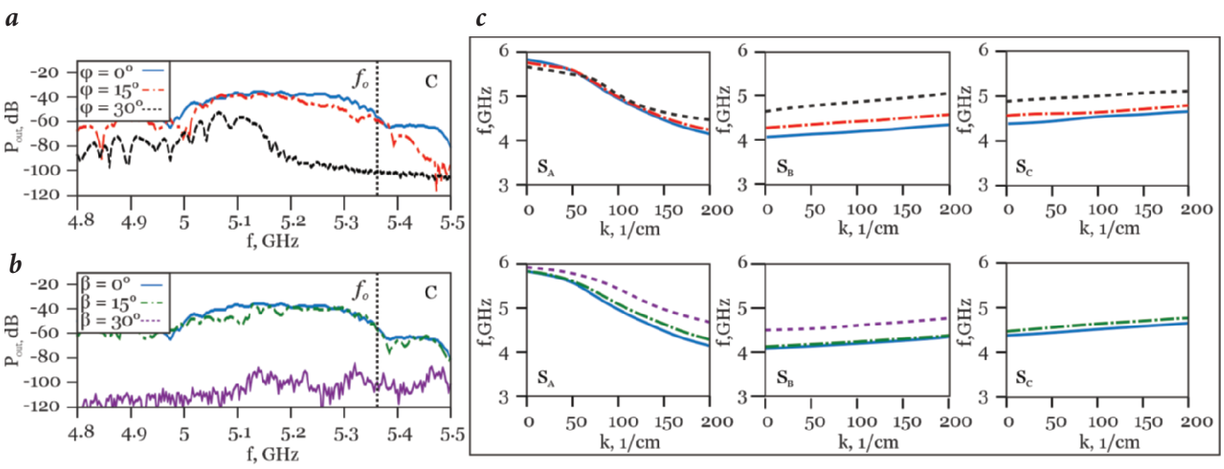


Рис. 3. Частотный коэффициент передачи мощности выходного сигнала при отклонении внешнего поля на угол φ (a): 0° (синий, сплошная), 15° (красный, пунктирная), 30° (зеленый, штрихпунктирная) в плоскости xy; β (b): 0° (синий, сплошная), 15° (зеленый, пунктирная), 30° (фиолетовый, штрихпунктирная) в плоскости xz. Расчет эффективных волновых чисел в сечениях S_A, S_B, S_C при углах φ и β (c).

щимся в геометрической прогрессии параметром диссипации $\alpha=10^{-5}$–1.

Во входной секции микроволновода А была расположена излучающая антенна шириной 50 мкм и длиной, равной ширине волновода. В областях S_A, S_B, S_C, выполняющих роль приемных антенн, были получены дискретные временные реализации для компонент высокочастотной намагниченности, ориентированных перпендикулярно плоскостям волноводов. По временным реализациям с помощью дискретного преобразования Фурье были получены спектральные плотности мощности колебаний намагниченности при различных ориентациях однородного внешнего магнитного поля H_0 относительно исследуемой структуры: $P_{out}(f) = 20\log_{10}|\Phi(m)|$, где Φ – оператор дискретного преобразования Фурье.

Распространение СВ анизотропно по своей природе и обладает дисперсией, существенно зависящей от взаимной ориентации намагниченности и вектора равновесной намагниченности [2]. В безграничной пленке ООСВ и ПСВ имеют различный частотный диапазон существования, разделенный частотой f_0. Нарушение трансляционной симметрии в поперечно-ограниченной волноведущей структуре приводит к изменению внутренних полей, что позволяет наблюдать эффекты трансформации типов СВ. При этом для СВ образуется волноведущий канал с шириной $w_{eff} = w[p/(p-2)]$, где $p(\theta) = \dfrac{2\pi}{\theta(1+2\ln(\frac{1}{\theta}))}$ – параметр, определяющий крутизну профиля канала, вид функции Φ при этом определяется из численного расчета статического распределения внутреннего магнитного поля.

На полученной карте дисперсионных характеристик можно видеть частотную область $\Delta(f)$, в которой могут одновременно сосуществовать два типа волн – ООСВ и ПСВ. Кривыми F_n и G_n (n=1, 2, 3) отмечены ширинные моды для волн, распространяющихся в секциях А и В вдоль оси y и x соответственно.

На *рис. 3a, b* показаны результаты расчета частотного коэффициента передачи мощности выходного сигнала в выходном сечении S_C при углах φ и β соответственно. Видно, что отклонение внешнего подмагничивающего поля существенно влияет на мощность детектируемого сигнала при φ=30°, а в случае отклонения на угол β=30° детектируемый сигнал почти не проходит секцию С. В то же время при φ=15° и β=15° можно наблюдать лишь небольшие провалы (<10 дБ) во всем рассматриваемом диапазоне частот.

На *рис. 3c* показан результат расчета эффективных волновых чисел в диапазоне частот возбуждения ООСВ и ПСВ, где (o=*x, y, z*) фазовый сдвиг СВ, который происходит на длине L между входом и выходом в секции, $\psi_s(f)$ – начальная фаза источника СВ. Видно, что в секции А возбуждаемый тип волны (ООСВ) приводит к зависимости $k_{eff}(f)$, которая качественно совпадает с дисперсионной зависимостью для мод ООСВ F_n, рассчитанных для входной секции *(рис. 2c)*. Однако для секций В и С видно, что набег фазы и эффективное волновое число начинают увеличиваться с ростом частоты, что соответствует случаю ПСВ, при этом увеличение величины угла подмагничивания приводит к увеличению набега фазы.

Для создания Т-образной структуры с ортогональным сочленением двух секций $J_{1\text{-}3}$ и J_2 в качестве магнитных микроволноводов *(рис. 4a)*

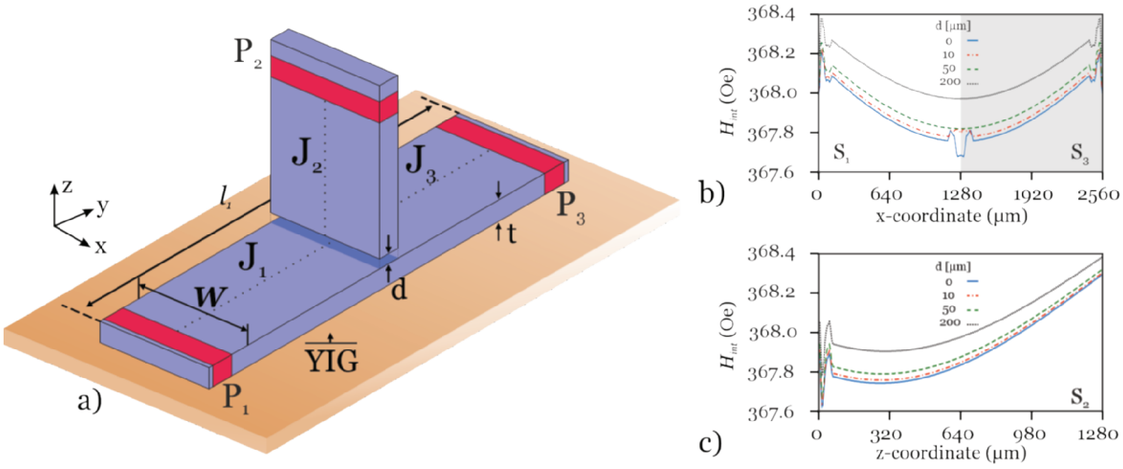


Рис. 4. Схематическое изображение исследуемой структуры (a). Распределение внутреннего магнитного поля H_{int} в структуре с зазором в области сочленения d=0, 10, 20, 50, 200 мм (b) в центральном сечении волновода $S_{1,3}$, (c) в центральном сечении волновода S_2.

использовались тонкие пленки ЖИГ [$Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ (111)] толщиной 10 мкм, шириной w=500 мм и намагниченностью насыщения $4\pi M_s$=1 750 G. Безразмерный параметр диссипации полагался равным $\alpha=10^{-5}$, а обменная жесткость $A_{ex}=3\cdot10^{-7}$ эрг/см. Исследуемая структура может быть представлена в виде Т-образной волноведущей системы, представляющая собой две магнитные полоски, образующие три спин-волновых канала длиной $J_1=J_2=J_2$=1 280 мкм, помещенных во внешнее однородное магнитное поле H_0 = 370 Э, направленное вдоль оси *y (рис. 1a)*.

Распределение намагниченности H_{int}, полученное из решения статической задачи в сечении волноведущих секций $J_{1,3}$ и J_2, представлено на *рис. 4b, c* соответственно. Видно, что внутреннее поле H_{int} практически совпадает по величине с H_0, что обеспечивает эффективное возбуждение поверхностных магнитостатических волн (ПМСВ) во всей структуре.

Был проведен расчет спектральной плотности мощности выходного сигнала в областях, обозначенных микрополосковыми антеннами ($P_{1,2,3}$) на *рис. 4*. При использовании Фурье-преобразования были построены спектральные плотности мощности сигнала $P_2(f)$, $P_3(f)$ для ширин воздушного зазора d=0, 10, 50, 200 мкм при возбуждении спин-волнового сигнала в порте P_1 *(рис. 5)*. Детектирование сигнала в области порта P_2 демонстрирует спектр ПМСВ с провалами, связанными с поворотом спин-волнового сигнала в области сочленения секции J_2 *(рис. 5a)*. Уменьшение воздушного зазора между секциями увеличивает амплитуду детектируемого на порте P_2 сигнала. Спектральная плотность мощности, полученная на порте P_3, соответствует спектру ПМСВ. Множественные резонансные особенности P_3 возникают из-за потери мощности при возбуждении СВ сигнала в секции J_2.

Методом микроволновой спектроскопии было проведено экспериментальное исследование спин-волнового транспорта в изготовленной структуре путем использования микрополосковой линии передачи. С помощью метода лазерного скрайбирования из пленки железо-иттриевого граната были изготовлены магнитные полоски на подложке из галлий-гадолиниевого граната [(GGG) $Gd_3Ga_5O_{12}$ (111)] толщиной 500 мм. Длина горизонтальных секций в экспериментальном исследовании составляла $J_1=J_2=J_2$=3 000 мм. Возбуждение СВ осуществлялось с помощью микрополосковой антенны толщиной 1 мм и шириной 30 мм. Структура помещена во внешнее статическое магнитное поле,

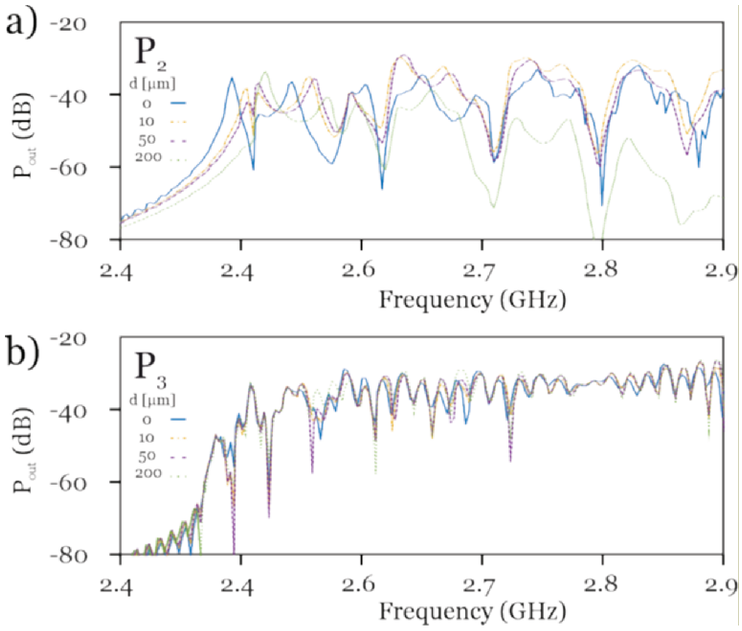


Рис. 5. *Спектральные плотности мощности спин-волнового сигнала, полученные в области P_2 (a) и P_3 (b) в зависимости от величины воздушного зазора d.*

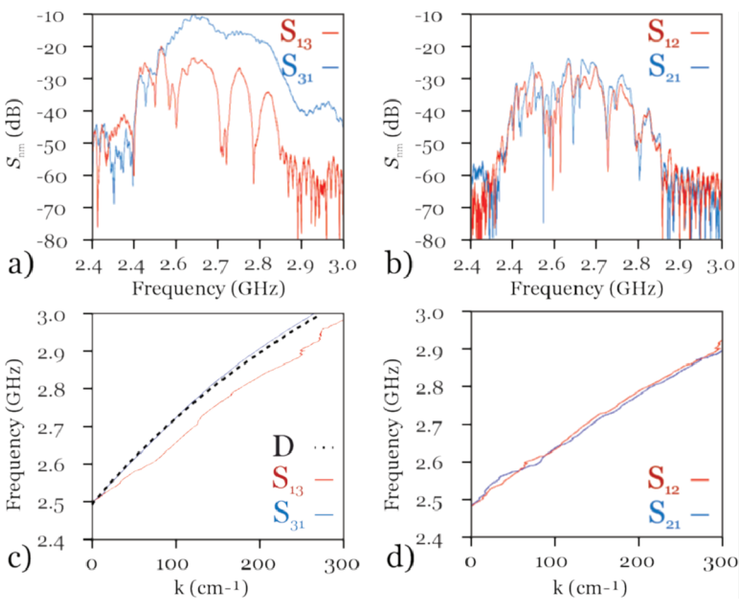


Рис. 6. *Частотная зависимость модуля коэффициентов S_{nm} в секциях $J_{1,3}$ (a) и $J_{1,2}$ (b). Расчет эффективных волновых чисел S_{nm} в секциях $J_{1,3}$ (c) и $J_{1,2}$ (d).*

H_0=370 Э, ориентированное вдоль оси *x* для эффективного возбуждения ПМСВ.

При этом было проведено измерение матрицы S-параметров с помощью векторного анализатора цепей. Результаты измерения приведены на *рис. 6*, где показан модуль коэффициентов S_{nm}, соответствующих приему сигнала на микрополосковых преобразователях P_n (*n*=1, 2, 3) при возбуждении СВЧ-сигнала на одном из микрополосков P_m (*m*=1, 2, 3). На *рис. 6a* показана частотная зависимость модуля коэффициентов S_{31} (сплошная) и S_{13} (штриховая), соответствующие возбуждению сигнала в порте P_1 и P_3 и детектированию сигнала на порте P_3 и P_1 соответственно. Видно, что при генерации сигнала в порте P_3 частотная зависимость соответствует ПМСВ и сигнал выше на 15 дБ, чем при генерации сигнала на P_1. Такое падение сигнала связано с распространением сигнала по стороне магнитной полоски, к которой присоединена вертикальная секция J_2. Возбуждение СВ-сигнала на портах P_2 и P_1 при детекции на портах P_1 и P_2 *(рис. 6b)* демонстрирует отсутствие невзаимности распространения СВ из-за одинакового отбора мощности секцией J_2 и позволяет получать частотную зависимость модуля коэффициентов S_{21} (сплошная) и S_{12} (штриховая) амплитудой до –30 дБ.

На *рис. 6c, d* показан результат расчета волновых чисел в диапазоне частот возбуждения ПМСВ, где фазовый сдвиг СВ, который происходит на длине *L* между входом P_n и выходом P_m в секции. Видно, что в секции $J_{1\text{-}3}$ (сплошная) возбуждаемый тип волны (ПМСВ) приводит к зависимости *f(k)*, которая качественно совпадает с дисперсионной зависимостью для мод ПМСВ, показанной на *рис. 6c* пунктирной линией D, полученной аналитически [19]. Однако для S_{31} (штриховая) видно, что набег фазы и эффективное волновое число начинают отличаться от ПМСВ, что связано с распространением сигнала по стороне магнитной полоски, к которой присоединена вертикальная секция J_2. Зависимость $k_{eff}(f)$ для случая S_{12} (сплошная) и S_{21} (штриховая) также качественно совпадает с дисперсионной характеристикой ПМСВ *(рис. 3d)*.

Заключение

Таким образом, при использовании методов микромагнитного моделирования для расчета равновесного распределения намагниченности мы показали возможность трансформации профиля и величины внутреннего магнитного поля при ортогональном сочленении магнонных микроволноводов. С помощью расчета характеристик спин-волнового транспорта было продемонстрировано, что в трехмерной структуре, образованной двумя L-образными парциальными секциями, возможна передача СВ, сопровождающаяся одновременным преобразованием типа волны из обратной объемной в поверхностную ввиду нарушения трансляционной симметрии в волноведущей магнонной структуре. При этом вариация угла подмагничивания приводит к трансформации профиля внутреннего магнитного поля ввиду анизотропии формы и в связи с этим к изменению амплитуды и фазы сигнала в выходной секции структуры. Последнее обусловлено нарушением трансляционной симметрии и, как следствие, трансформации одного типа магнитостатических волн в другой. Показано, что в трехмерной структуре, образованной двумя магнитными полосками, возможна передача СВ в вертикальном направлении при Т-образном сочленении, что подтверждают экспериментальные результаты. Показано, что при изменении величины воздушного зазора между спин-волноведущими секциями оказывается возможным осуществлять пространственно-частотную селекцию сигнала.

Предложенные структуры позволяют осуществлять пространственно-частотную селекцию спин-волновых сигналов, что делает их использование перспективным в качестве функциональных элементов межсоединения в многослойных системах обработки информации. При этом на основе последовательного сочленения магнонных волноводов как в латеральной, так и в вертикальной плоскостях можно увеличивать плотность расположения функциональных элементов магнонной сети.

Проектирование топологий трехмерных магнонных сетей выполнено в рамках проекта РФФИ №18-29-27026, проведение численных расчетов характеристик спиновых волн, распространяющихся в продольно-нерегулярных ЖИГ-микроструктурах, выполнено в рамках проекта РНФ №23-79-30027.

Литература

1. ***V.V. Kruglyak, S.O. Demokritov, D. Grundler***
J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, **43**(26), 264001.
DOI: 10.1088/0022-3727/43/26/260301.
2. ***A.G. Gurevich, G.A. Melkov***
Magnetization Oscillations and Waves, USA, FL, Boca Raton, CRC-Press, 1996, 456 pp.
3. ***A.V. Chumak, V.I. Vasyuchka, A.A. Serga, B. Hillebrands***
Nat. Phys., 2015, **11**(6), 453. DOI: 10.1038/nphys3347.
4. ***D. Stancil, A. Prabhakar***
Spin Waves: Theory and Applications, USA, NY, New York, Springer–Verlag, 2009, 360 pp. DOI: 10.1007/978-0-387-77865-5.
5. ***A. Khitun, M. Bao, K.L. Wang***
J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, **43**(26), 264005.
DOI: 10.1088/0022-3727/43/26/264005.
6. ***A. Ustinov, Y. Fetisov, G. Srinivasan***
Tech. Phys.Lett., 2008, **64**, 593. DOI: 10.1109/ULTSYM.2012.0622.
7. ***A.V. Sadovnikov, V.A. Gubanov, S.E. Sheshukova, Y.P. Sharaevskii, S.A. Nikitov***
Phys. Rev. Appl., 2018, **9**(5), 051002.
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.9.051002.
8. ***A.V. Sadovnikov, A.A. Grachev, S.E. Sheshukova, Y.P. Sharaevskii, A.A. Serdobintsev, D.M. Mitin, S.A. Nikitov***
Phys. Rev. Lett., 2018, **120**(25), 257203.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.257203.
9. ***M.T. Niemier, G.H. Bernstein, G. Csaba, A. Dingler, X.S. Hu, S. Kurtz, S. Liu, J. Nahas, W. Porod, M. Siddiq, E. Varga***
J. Phys.: Condens. Matter, 2011, **23**(49), 493202.
DOI: 10.1088/0953-8984/23/49/493202.
10. ***E. Beginin, A. Sadovnikov, V. Sakharov, A. Stognij, Y. Khivintsev, S. Nikitov***
J. Magn. Magn. Mater., 2018, **492**(6), 165647.
DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165647.
11. ***A. Vansteenkiste, J. Leliaert, M. Dvornik, M. Helsen, F. Garcia-Sanchez, B. Waeyenberge***
AIP Adv., 2014, **4**(10), 107133.
DOI: 10.1063/1.4899186.
12. ***A.V. Sadovnikov, C.S. Davies, V.V. Kruglyak, D.V. Romanenko, S.V. Grishin, E.N. Beginin, Y.P. Sharaevskii, S.A. Nikitov***
Phys. Rev. B, 2017, **96**, 060401(R).
DOI: 10.1103/PhysRevB.96.060401.
13. ***A.A. Serga, A.V. Chumak, B. Hillebrands***
J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, **43**(26), 264002.
DOI: 10.1088/0022-3727/43/26/264002.
14. ***R. Damon, J. Eschbach***
J. Phys. Chem. Solids, 1961, **19**(3-4), 308.
DOI: 10.1016/0022-3697(61)90041-5.
15. ***T.W. O'Keeffe, R.W. Patterson***
J. Appl. Phys., 1978, **49**(9), 4886. DOI: 10.1063/1.325522.

English

Functional Interconnections Based on Quasi-Dimensional and Three-Dimensional Magnon Structures in Lateral and Vertical Topologies*

Alexander V. Sadovnikov
Saratov State University
83 Astrakhanskaya Str.,
Saratov, 410012, Russia
sadovnikovav@gmail.com

Aleksandr A. Martyshkin
Saratov State University
83 Astrakhanskaya Str.,
Saratov, 410012, Russia
aamartyshkin@gmail.com

Abstract

The mechanism of controlling spin-wave signal transmission in three-dimensional magnon structures formed by orthogonal joining of magnetic strips of iron-yttrium garnet are investigated. It is shown that control of spin wave propagation is possible by changing the direction of external magnetic field. Changing the value of air gap between spin-wave sections makes it possible to control the selection of signal propagating in the output sections of the structure. The use of structures with broken translational symmetry opens up new possibilities for the formation of multilayered magnon network topologies and the miniaturization of computing devices based on magnonics principles.

Keywords: spin waves, magnonics, 3D interconnections, micromagnetic modeling.

**The work was financially supported by RFBR (project 18-29-27026).*

Images & Tables

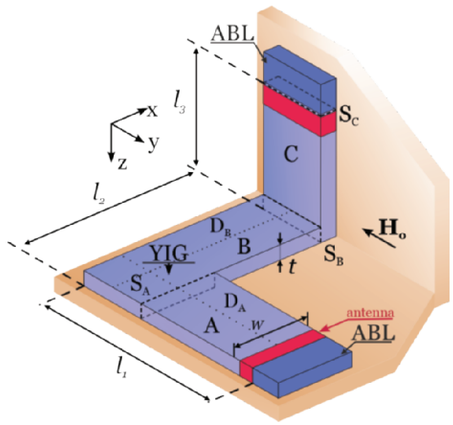


Fig. 1. Schematic illustration of the structure.

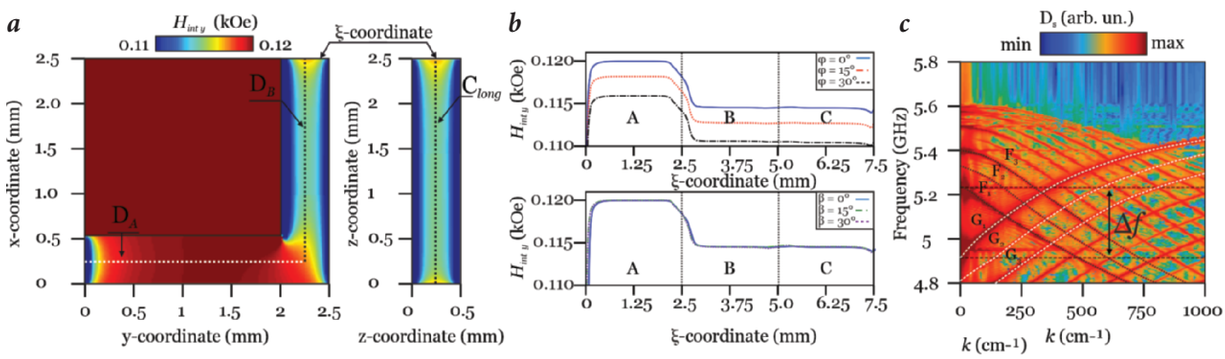


Fig. 2. Distribution of the internal magnetic field in sections A, B and C (a). Internal field Hint y(ξ) when H_0 angle of deviation from the x-axis in the xy plane and from the x-axis in the xz plane (b) by ϕ=0°, 15°, 30° and β=0°, 15°, 30°. Dispersion characteristics (c) of waveguide sections A and B.

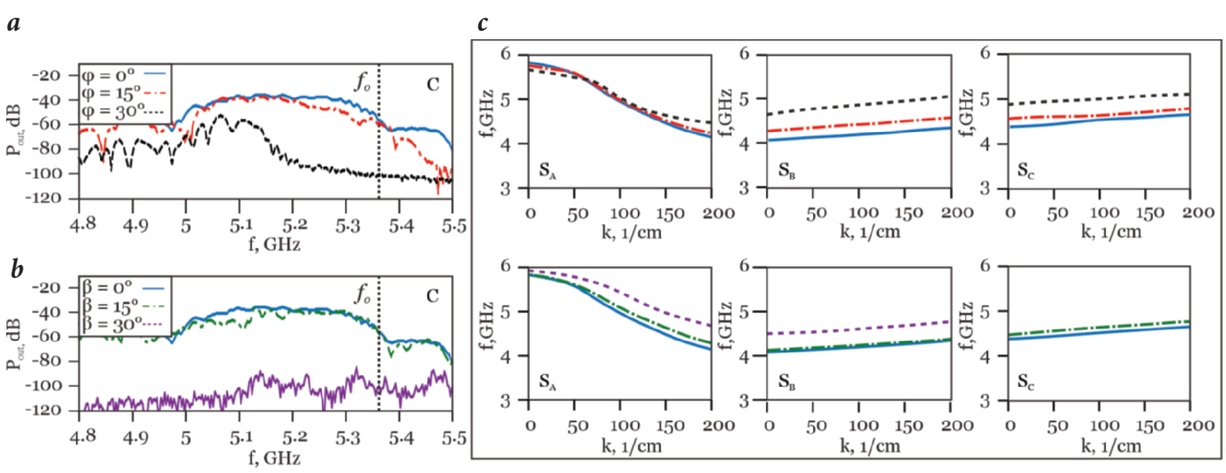


Fig. 3. Frequency coefficient of the output signal power when the external field is deviation by an angle φ (a): 0° (blue, solid), 15° (red, dashed), 30° (green, dashed) in xy plane; β (b): 0° (blue, solid), 15° (green, dashed), 30° (purple, dashed) in xz plane. Calculation of effective wave numbers in sections S_A, S_B, S_C at angles φ and β (c).

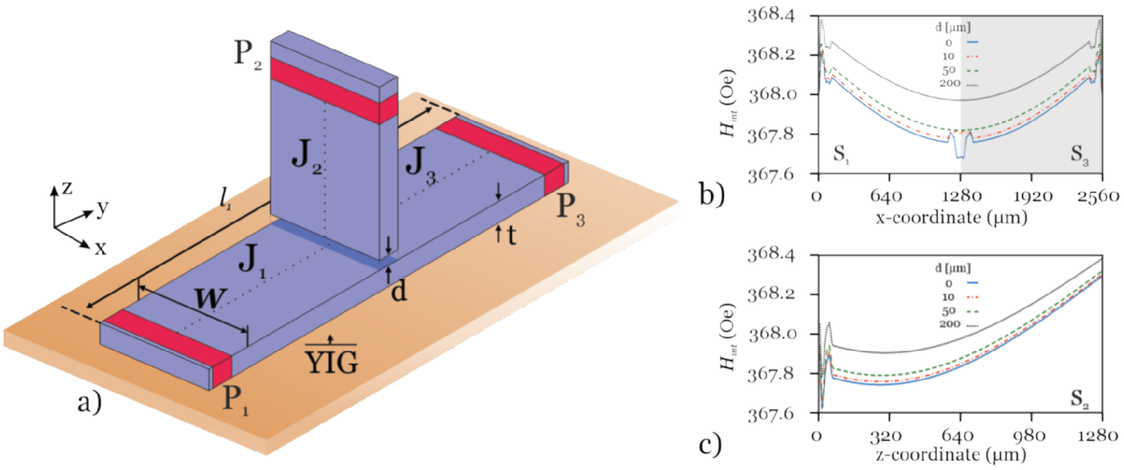


Fig. 4. Schematic illustration of the structure (a). Distribution of internal magnetic field Hint in the structure with gap in the junction area d=0, 10, 20, 50, 200 mm (b) in the central cross section of waveguide $S_{1,3}$, (c) in the central cross section of waveguide S_2.

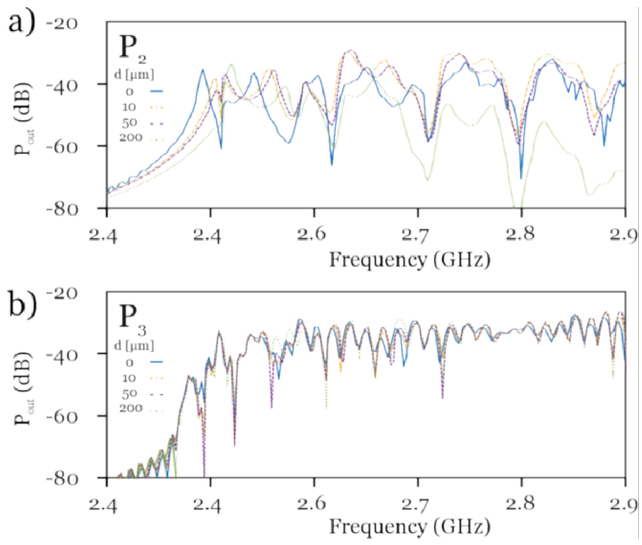


Fig. 5. Spectral power densities of the spin-wave signal obtained in (a) P_2 and (b) P_3 as a function of the air gap d.

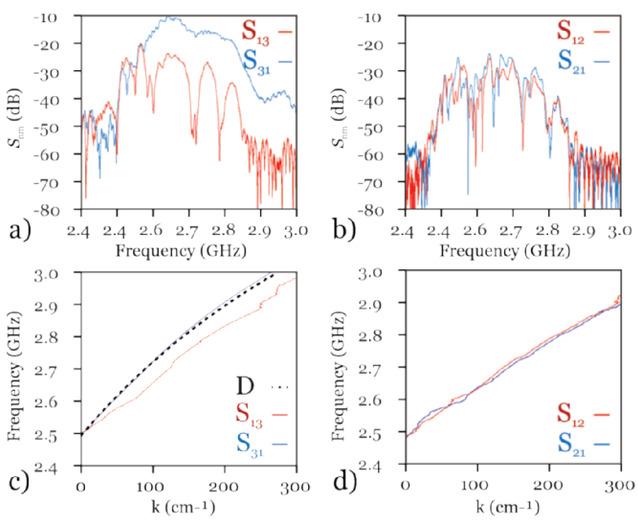


Fig. 6. Frequency dependence of the modulus of Snm coefficients in sections $J_{1,3}$ (a) and $J_{1,2}$ (b). Calculation of effective wave numbers Snm in sections $J_{1,3}$ (c) and $J_{1,2}$ (d).

References

1. ***V.V. Kruglyak, S.O. Demokritov, D. Grundler***
J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, **43**(26), 264001.
DOI: 10.1088/0022-3727/43/26/260301.
2. ***A.G. Gurevich, G.A. Melkov***
Magnetization Oscillations and Waves, USA, FL, Boca Raton, CRC-Press, 1996, 456 pp.
3. ***A.V. Chumak, V.I. Vasyuchka, A.A. Serga, B. Hillebrands***
Nat. Phys., 2015, **11**(6), 453. DOI: 10.1038/nphys3347.
4. ***D. Stancil, A. Prabhakar***
Spin Waves: Theory and Applications, USA, NY, New York, Springer–Verlag, 2009, 360 pp. DOI: 10.1007/978-0-387-77865-5.
5. ***A. Khitun, M. Bao, K.L. Wang***
J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, **43**(26), 264005.
DOI: 10.1088/0022-3727/43/26/264005.
6. ***A. Ustinov, Y. Fetisov, G. Srinivasan***
Tech. Phys.Lett., 2008, **64**, 593. DOI: 10.1109/ULTSYM.2012.0622.
7. ***A.V. Sadovnikov, V.A. Gubanov, S.E. Sheshukova, Y.P. Sharaevskii, S.A. Nikitov***
Phys. Rev. Appl., 2018, **9**(5), 051002.
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.9.051002.
8. ***A.V. Sadovnikov, A.A. Grachev, S.E. Sheshukova, Y.P. Sharaevskii, A.A. Serdobintsev, D.M. Mitin, S.A. Nikitov***
Phys. Rev. Lett., 2018, **120**(25), 257203.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.257203.
9. ***M.T. Niemier, G.H. Bernstein, G. Csaba, A. Dingler, X.S. Hu, S. Kurtz, S. Liu, J. Nahas, W. Porod, M. Siddiq, E. Varga***
J. Phys.: Condens. Matter, 2011, **23**(49), 493202.
DOI: 10.1088/0953-8984/23/49/493202.
10. ***E. Beginin, A. Sadovnikov, V. Sakharov, A. Stognij, Y. Khivintsev, S. Nikitov***
J. Magn. Magn. Mater., 2018, **492**(6), 165647.
DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165647.
11. ***A. Vansteenkiste, J. Leliaert, M. Dvornik, M. Helsen, F. Garcia-Sanchez, B. Waeyenberge***
AIP Adv., 2014, **4**(10), 107133. DOI: 10.1063/1.4899186.
12. ***A.V. Sadovnikov, C.S. Davies, V.V. Kruglyak, D.V. Romanenko, S.V. Grishin, E.N. Beginin, Y.P. Sharaevskii, S.A. Nikitov***
Phys. Rev. B, 2017, **96**, 060401(R).
DOI: 10.1103/PhysRevB.96.060401.
13. ***A.A. Serga, A.V. Chumak, B. Hillebrands***
J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, **43**(26), 264002.
DOI: 10.1088/0022-3727/43/26/264002.
14. ***R. Damon, J. Eschbach***
J. Phys. Chem. Solids, 1961, **19**(3-4), 308.
DOI: 10.1016/0022-3697(61)90041-5.
15. ***T.W. O'Keeffe, R.W. Patterson***
J. Appl. Phys., 1978, **49**(9), 4886.
DOI: 10.1063/1.325522.

Исследование свойств магнитооптических пленок и пленочных наноструктур для интегрально-оптических невзаимных устройств межсоединений верхнего уровня УБИС*

Е.А. Вилков, С.С. Сафонов, А.Г. Темирязев, А.С. Федоров, А.А. Федорова, М.В. Логунов

Приведен обзор основных результатов выполнения проекта РФФИ в области синтеза, исследования и моделирования магнитооптических пленок и пленочных наноструктур для интегрально-оптических невзаимных устройств межсоединений верхнего уровня ультрабольших интегральных схем (УБИС). На основании результатов исследований нано- и пикосекундных процессов в магнитных пленках – динамики спинов в монодоменной пленке и динамики доменных границ в многодоменной пленке – рассмотрены возможности разработки быстродействующих устройств оптики-на-кристалле, включая устройства терагерцевого диапазона частот.

Ключевые слова: ультрабольшие интегральные схемы, магнитооптика, невзаимные устройства, спин-фотоника, оптика-на-кристалле.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-27020).*

Введение

В ультрабольших интегральных схемах (УБИС) сетка соединений становится чрезвычайно сложной и многоуровневой [1] (десятки уровней), что ограничивает рост производительности многоядерных процессоров и надежность интегральных схем. При этом общая длина проводников в микросхеме процессора приближается к 100 км и становится существенным или даже основным источником энергопотерь и нагрева УБИС. В качестве перспективного способа решения проблемы металлизации активно исследуется возможность перехода от металлических к оптическим межсоединениям верхнего уровня УБИС [2–4], что позволит многократно повысить скорость передачи данных и исключить перекрестные помехи, неизбежно возрастающие при снижении топологических размеров микросхем и сокращении расстояния между металлическими проводниками.

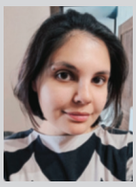
Основные элементы оптики-на-кристалле те же, что и в волоконно-оптических линиях связи: излучатель, модулятор, оптический канал, фотоприемник, демодулятор. При этом разнообразие возникающих технических задач весьма велико, так как, в отличие от известных волоконно-оптических систем, при разработке элементов оптики-на-кристалле необходимо создавать миниатюрные устройства, совместимые с технологиями УБИС. Решение ряда задач требует фундаментальных подходов по поиску новых принципов функционирования таких приборов и разработке новых материалов для их реализации. В качестве основных материалов для магнитооптических элементов оптики-на-кристалле в последнее время рассматриваются ферриты-гранаты [4–6]. Это обусловлено рекордными величинами


ВИЛКОВ Евгений Александрович
профессор,
Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН


САФОНОВ Сергей Станиславович
Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН


ТЕМИРЯЗЕВ Алексей Григорьевич
Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН


ФЕДОРОВ Андрей Сергеевич
Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН


ФЕДОРОВА Анна Антоновна
Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН


ЛОГУНОВ Михаил Владимирович
профессор,
Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

вращения плоскости поляризации света (эффекта Фарадея) в ферритах-гранатах, легированных висмутом или церием. Другой интересный момент – возможности вариации свойств ферритов-гранатов благодаря большой кристаллической ячейке (160 атомов), что привлекает внимание к ним и как к одному из материалов спин-фотоники и молекулярной электроники.

Задача получения магнитооптического материала, соответствующего требованиям микроэлектроники к элементам оптики-на-кристалле (нанометровые толщины пленок, совместимость с кремниевыми технологиями, термостабильность и др.), сложна и является предметом активного поиска во многих исследовательских центрах. Проводятся поисковые исследования методов синтеза и оптимизации параметров пленок [7, 8] и магнитооптических невзаимных устройств [4–8], идет поиск новых принципов функционирования устройств оптики-на-кристалле [9] и путей согласования магнитооптических элементов с технологиями кремниевой микроэлектроники [10-13]. Наиболее привлекательны магнитооптические пленки для разработки невзаимных устройств оптики-на-кристалле – оптических изоляторов, циркуляторов, интерферометров Маха – Цандера [4–8, 14]. В оптике такие невзаимные устройства, как изоляторы, являются аналогами диода: они пропускают световой сигнал только в одном направлении. Это необходимо, например, для защиты источников сигнала от обратного отражения и выполнения других функций в оптических цепях.

Ряд полученных при выполнении проекта результатов относится к вопросам управления невзаимными устройствами и поиску оптимального диапазона длин волн для функционирования устройств оптики-на-кристалле. В отличие от волоконно-оптических линий связи, где диапазон длин волн (~1.55 мкм) определяется минимальными оптическими потерями для обеспечения распространения света на многие километры, в оптике-на-кристалле расстояния измеряются миллиметрами и на первый план выступают требования миниатюрности, термостабильности и быстродействия. В связи с работами по поиску новых условий и диапазонов работы устройств оптики-на-кристалле [14–16] в проекте исследованы возможности работы таких устройств в терагерцевом диапазоне частот [14, 17–19]. Он может быть перспективным для оптики-на-кристалле, так как в масштабах микросхемы распространение терагерцевых сигналов вполне возможно. Управляемая генерация терагерцевых колебаний в магнитных наноструктурах открывает перспективы повышения быстродействия устройств на несколько порядков, вплоть до рабочих частот в десятки терагерц. Таким образом, тематика проекта соответствует наиболее актуальным направлениям развития оптики-на-кристалле для поиска решения проблемы многоуровневых систем металлизации ультрабольших интегральных схем.

Методы исследований

При практической реализации оптических межсоединений верхнего уровня УБИС важно учитывать многофакторные зависимости параметров материалов и создаваемых на их базе интегрально-оптических невзаимных устройств. Спектральные свойства пленок исследовали с использованием спектрометра циркулярного дихроизма JASCO J-1500, дополненного приставкой для регистрации дисперсии оптического вращения, криостатом и нагревателем (93–500 К). Нами разработана магнитная система к спектрометру, что позволило без замены образца исследовать не только оптические, но и магнитооптические параметры: магнитный циркулярный и линейный дихроизм, эффект Фарадея и петли гистерезиса в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазонах (170–950 нм). Благодаря накоплению сигналов и их последующей обработке зарегистрированы спектры предельно тонких магнитооптических пленок, толщина которых сравнима с периодом кристаллической решетки граната, ~1 нм.

Процессы формирования и управления движением доменных границ в магнитных пленках исследовали разработанным ранее магнитооптическим методом [20, 21]. В нем совместно применены методы пространственной фильтрации выходного оптического потока и импульсной переходной реакции в режиме реального времени с использованием Фурье-образа доменной структуры и дифракционных максимумов высоких порядков при регистрации сигналов перемагничивания *(рис. 1)*. Это позволило повысить чувствительность к динамическому смещению доменных границ до рекордной при оптических измерениях величины 5 нм и зарегистрировать их эволюцию с временны́м разрешением 1 нс.

Для исследования поверхности и доменной структуры пленок исполь-

зовали оптические поляризационные и атомно-силовые сканирующие микроскопы NT-MDT Solver P47H и SmartSPM (AIST-NT), для регистрации петель гистерезиса – вибрационный магнитометр ВМ-2К и магнитооптическую установку на базе эффекта Керра, для контроля СВЧ-свойств – векторный анализатор цепей до 18 ГГц, для управления аппаратурой и моделирования – специализированное программное обеспечение COMSOL Multiphysics, LabVIEW, MATLAB.

На заключительном этапе выполнения проекта использовалась установка накачки/зондирования, работающая в диапазоне температур 6–400 К с временны́м разрешением до 20 фс. Установка собрана в ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН при выполнении мегагранта, ведущий ученый – профессор Университета Радбауда (Нидерланды) А.И. Кирилюк.

Основные результаты

Квазистатические свойства магнитооптических пленок и наноструктур

Отработаны методики синтеза и обработки магнитооптических висмутсодержащих пленок ферритов-гранатов и пленочных структур микронных и нанометровых толщин для невзаимных устройств оптики-на-кристалле как варианта решения проблемы многоуровневых систем металлизации ультрабольших интегральных схем. Основное внимание уделено развитию метода ионного распыления и поиску путей синтеза висмутсодержащих пленок нанометровых толщин с высокими магнитооптическими параметрами (*рис. 2*), вопросам обеспечения совместимости с технологиями полупроводниковой микроэлектроники. Отработаны методики коррекции параметров пленок в результате послойного травления пленок методом ионно-лучевого распыления пучком ионов кислорода. Показано, что коэрцитивная сила пленок в области магнитных полей, соответствующих движению доменных границ, в результате глубокого послойного травления до 90% толщины пленок не превышает 0.6 Э, что важно при использовании пленок в устройствах на базе доменных границ и других наноразмерных спиновых текстур [22].

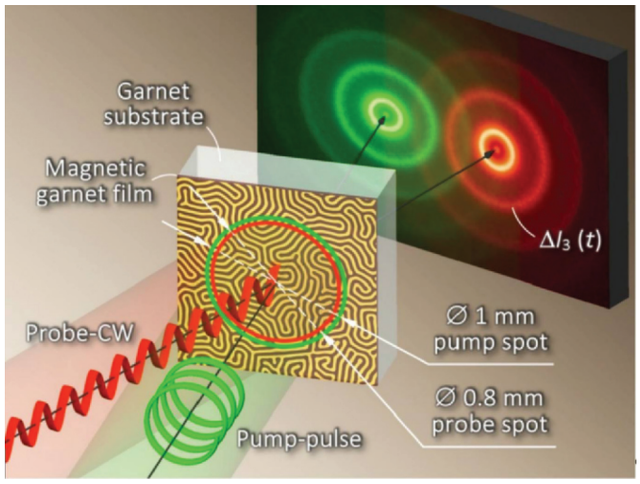


Рис. 1. *Схема эксперимента. Исследуемый образец – магнитная пленка с доменной структурой на прозрачной подложке. Возбуждающий импульс лазера с циркулярной поляризацией (Pump-pulse, λ=527 нм) направлен перпендикулярно поверхности образца, вдоль оси магнитной анизотропии пленки. Линейно поляризованный зондирующий луч лазера (Probe CW, λ=632 нм) использован для регистрации изменения состояния доменных границ дифракционным методом.*

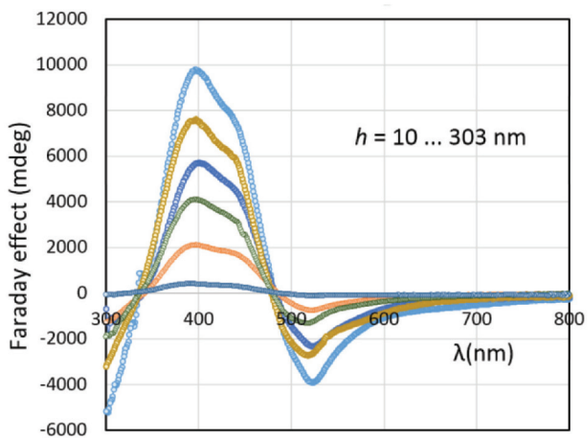


Рис. 2. *Спектры эффекта Фарадея в пленках феррита-граната номинального состава $Bi_3Fe_5O_{12}$. Толщина пленок h варьируется от 10 до 303 нм. Удельное вращение плоскости поляризации света достигает 37 град/мкм на длине волны 400 нм.*

Проведены экспериментальные исследования и моделирование спектральных свойств магнитооптических пленок (эффекта Фарадея, магнитного циркулярного дихроизма, *рис. 3*) в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. Оба упомянутых физических эффекта – магнитный циркулярный дихроизм и эффект Фарадея – могут быть использованы для управления состоянием намагниченности пленок оптическими методами, с помощью лазерных импульсов и, что важно, без приложения внешнего магнитного

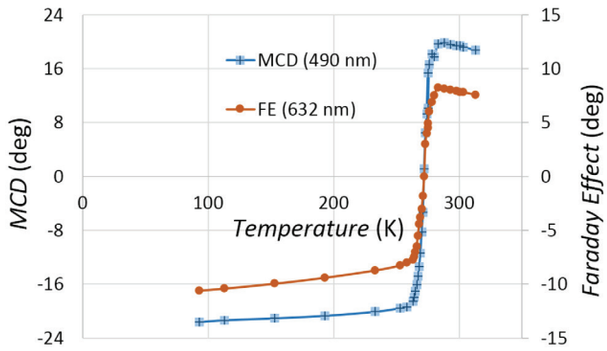


Рис. 3. *Температурные зависимости магнитного циркулярного дихроизма (MCD) и эффекта Фарадея (FE) в окрестности температуры компенсации магнитного момента ферримагнетика* T_M*=272 K.*

поля. При этом знание спектральных зависимостей магнитооптических эффектов позволяет выбрать оптимальную длину волны света для управления устройствами. Полученные результаты использованы для построения и оптимизации модели оптического изолятора на базе пленок ферритов-гранатов нанометровых толщин, термостабилизации пленок и пленочных наноструктур, а также при исследовании нано- и пикосекундных процессов, индуцированных лазерными импульсами в магнитных пленках – динамики спинов в монодоменной пленке и динамики доменных границ в многодоменной пленке.

Для материалов, предназначенных к использованию в качестве основы элементов оптических межсоединений верхнего уровня ультрабольших интегральных схем, важно обеспечить термостабильность их работы в связи со значительным нагревом УБИС в рабочем режиме. Например, работоспособность оптических изоляторов для оптики-на-кристалле нужно обеспечить при значительном изменении температуры и одновременно без использования внешних источников магнитных полей, что диктует необходимость применения магнитожестких пленок для таких элементов. Термостабильность и устойчивость работы невзаимных магнитооптических элементов во многом определяется коэрцитивной силой материала. Зависимости коэрцитивной силы пленок ферритов-гранатов от температуры можно в значительной степени варьировать, вводя в додекаэдрическую подрешетку редкоземельные ионы с заметным магнитным моментом и изменяя тем самым температуру компенсации магнитного момента подрешеток граната.

Состояние намагниченности в пленках и наноструктурах на основе таких пленок могут значительно отличаться, например, из-за полей рассеяния на границах наноструктур. Исследованы равновесное распределение намагниченности и процессы перемагничивания наноструктур в виде полосок *(рис. 4)*. Показано, что нарушение симметрии устойчивых состояний намагниченности в нанополоске переменной ширины может быть реализовано с помощью статического магнитного поля, приложенного перпендикулярно легкой оси ферромагнетика [23].

В последнее время антиферромагнетики привлекают большое внимание как перспективные материалы спинтроники для энергоэффективных и высокопроизводительных устройств обработки информации. Однако их преимущества приводят и к технологическим трудностям в контроле и обнаружении антиферромагнитных состояний из-за отсутствия чистой намагниченности. Ферримагнетики в точке магнитной компенсации демонстрируют отсутствие общего магнитного момента и, соответственно, становятся аналогами антиферромагнетиков *(рис. 5)*. Но имеют важное отличие: свойства подрешеток в ферримагнетиках не полностью эквивалентны даже в компенсированном состоянии. Следовательно, для детектирования состояния компенси-

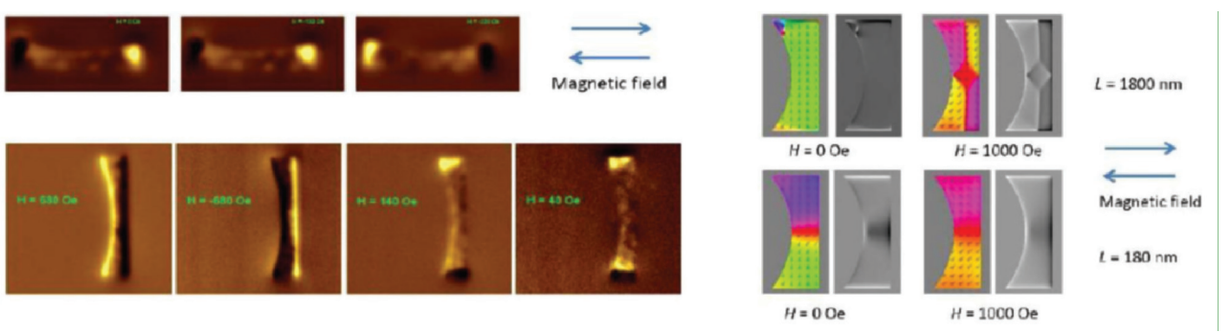


Рис. 4. *Домены в магнитных наноструктурах: эксперимент (слева, магнитно-силовая микроскопия) и моделирование (справа).*

рованного ферримагнетика можно использовать хорошо известные методы, такие как магнитооптические эффекты Фарадея и Керра, аномальный эффект Холла и другие.

С помощью эффекта Фарадея исследован переход от коллинеарной к наклонной магнитной фазе в двухподрешеточном ферримагнетике (пленке феррита-граната на подложке гадолиний-галлиевого граната) в магнитном поле с индукцией до 50 Тл, ориентированном вдоль направления оси легкого намагничивания [24]. При переходе к наклонной фазе перестройка магнитной структуры контролируется слабыми взаимодействиями и появляется возможность реализации множества магнитных фазовых диаграмм. В непосредственной близости от температуры компенсации наблюдался предшественник перехода сложной ступенчатой формы *(рис. 6)*. С помощью изготовленного методом прецизионного ионного распыления образца с переменной толщиной продемонстрировано интерфейсное происхождение предшественника. Диффузия гадолиния из подложки в пленку образует тонкий смешанный слой с повышенной намагниченностью. Эффективная толщина этого слоя увеличивается до 700 нм при $T \sim T_{М}$. Это огромная величина по сравнению с ожидаемым магнитным слоем нанометровой толщины на границе раздела пленка/подложка. Данный эффект может повлиять на работу квазиантиферромагнитных элементов спинтроники и оптики-на-кристалле. С другой стороны, эффект гигантского расширения индуцированного интерфейсного слоя может быть использован для управления параметрами устройств спинтроники.

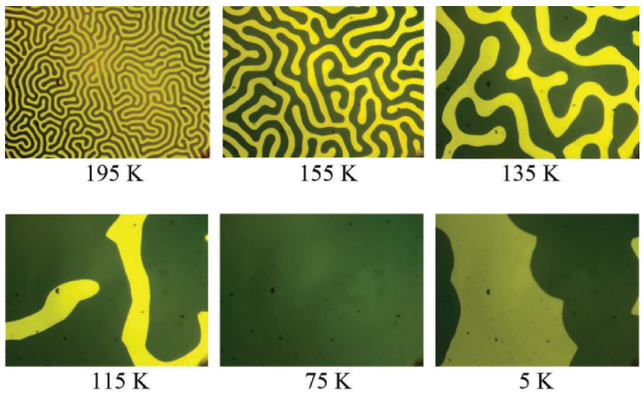


Рис. 5. *Изменения в доменной структуре ферримагнетика при переходе через точку компенсации магнитного момента. При температуре 75 К пленка находится в монодоменном состоянии, что указывает на приближение температуры компенсации: намагниченность пленки уменьшается и разделение на домены становится энергетически невыгодным.*

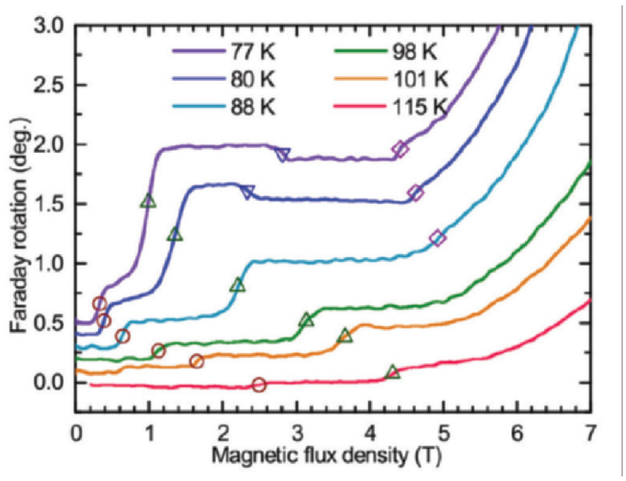


Рис. 6. *Эволюция восходящей ветви кривой намагничивания ферримагнетика с изменением температуры. Для наглядности кривые смещены по вертикали. Маркерами отображена температурная динамика формирования особенностей ступенчатой формы.*

Динамические свойства магнитных пленок и магнитных текстур

Ферриты-гранаты, легированные висмутом или церием, отличаются рекордными магнитооптическими эффектами. Этот факт – главный притягательный момент для разработки на их основе устройств оптики-на-кристалле. Быстродействие таких устройств определяется динамикой спиновой системы магнетика. В этом отношении ферримагнитные материалы, к которым принадлежат ферриты со структурой граната, представляют собой уникальные системы. В них простота управления спинами с помощью разнообразных воздействий (магнитных полей, акустических волн, лазерных импульсов) сочетается с ускорением внутренней спиновой динамики за счет сильного обменного взаимодействия.

Для точного описания динамики решетки, приводящей к движению доменных границ и перемагничиванию пленок ферримагнетиков и антиферромагнетиков, в том числе с помощью оптического излучения, теоретически исследована динамика электронов проводимости в магнитных переходах из-за процессов переноса [25]. Получено уравнение динамики движения магнитного момента, усредненного по ансамблю

неравновесных спин-инжектированных электронов в ферромагнитном переходе, при наличии обменного взаимодействия, взаимодействия с внешним электромагнитным полем и термостатом, с учетом пространственной неоднородности распределения носителей заряда. Показано, что в процессах поглощения и излучения электромагнитного излучения анизотропия магнитной среды играет существенную роль. На основе результатов решения уравнений динамики движения магнитного момента проведена оценка вероятности переходов электронов с переворотом спина при спиновой инжекции, а из решения уравнения для неравновесной спиновой поляризации в магнитных переходах рассчитаны частоты излучения или поглощения фотонов с энергией, соответствующей энергии эффективного обменного расщепления спиновых подзон.

Доменная граница разделяет однородно намагниченные области материала – домены, и от скорости доменных границ зависит быстродействие устройств на базе магнитных пленок. Механизмы управления доменными границами и в целом динамикой намагниченности могут быть реализованы с помощью акустической волны [26], импульсов магнитного поля [27], фемтосекундных лазерных импульсов [28]. В первом случае показано, что при достаточно больших амплитудах акустической сдвиговой волны скорость вынужденного движения доменной границы может достигать значительной доли скорости звука. Это происходит из-за определенных условий резонанса, зависящих от частоты акустической волны, угла ее падения и амплитуд сдвигового смещения, что приводит к полному отражению волны и максимизации воздействия. Найдены условия возникновения сильной нелинейности при взаимодействии упругой и магнитной подсистем, что проявляется отрицательным наклоном пика резонансного отражения и s-образной зависимостью скорости доменной границы от амплитуды сдвигового смещения.

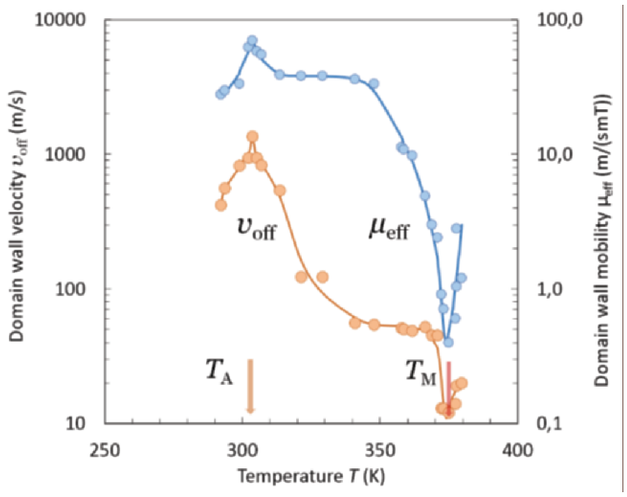


Рис. 7. *Зависимости скорости v_{off} и подвижности μ_{off} доменных границ в окрестности точек спиновой T_A и магнитной T_M компенсации.*

При управлении доменными границами с помощью импульсов магнитного поля особый интерес представляет диапазон температур вокруг точек магнитной и спиновой компенсации, точно уравновешивающий как магнитный, так и угловой моменты системы и приводящий к интересным физическим эффектам, которые могут быть использованы в практических устройствах. В точке магнитной компенсации общая намагниченность становится равной нулю (см. *рис. 3 и 5*), а в точке спиновой компенсации гиромагнитное отношение стремится к бесконечности. Поскольку динамические свойства магнетика пропорциональны гиромагнитному отношению, то в точке спиновой компенсации процессы изменения намагниченности резко ускоряются. Нами исследована динамика доменной границы в пленке феррита-граната и в окрестности точки компенсации намагниченности, и в окрестности точки спиновой компенсации [27]. Экспериментально продемонстрирована разница на два порядка в подвижности и скорости доменной границы в окрестностях этих двух точек компенсации *(рис. 7)*. Эффект увеличения скорости доменной границы до скорости, сравнимой со скоростью звука в пленке феррита-граната, может быть использован для многократного повышения быстродействия элементов оптики-на-кристалле.

Условия работы оптики-на-кристалле значительно отличаются от условий работы элементов волоконно-оптических линий связи. Традиционный для волоконной оптики диапазон длин волн не является ограничивающим фактором, ведется поиск возможностей работы оптики-на-кристалле в других диапазонах частот. Проведены поисковые исследования возможностей работы материалов для оптики-на-кристалле в терагерцевом диапазоне частот [29, 30]. Для наногетероструктуры «скошенный антиферромагнетик/платина» теоретически показана возможность нелинейных

квазиантиферромагнитных колебаний спиновой системы в терагерцевом диапазоне под действием импульсов электромагнитного поля. Экспериментально с помощью магнитооптического эффекта Фарадея исследована генерация когерентных колебаний спинов с частотой до 350 ГГц в ферритах-гранатах. Для возбуждения антиферромагнитно связанных спинов использовался пикосекундный импульс магнитного поля. Динамика спинов соответствует обменной моде, возбуждаемой зеемановским взаимодействием терагерцевого магнитного поля со спинами.

Заключение

Полученные в результате выполнения проекта результаты способствуют глубокому пониманию физики магнитооптических явлений и динамических процессов в пленках и гетероструктурах с ферри- и антиферромагнитным упорядочением, что важно как для оптимизации магнитооптических устройств и поиска способов управления ими, так и для развития физических основ технологии создания невзаимных элементов фотоники для оптических межсоединений верхнего уровня, совместимых с технологиями ультрабольших интегральных схем.

В соответствии с правилами РФФИ подготовлены интернет-ресурсы по тематике проекта: «Магнитооптические микро- и наноструктуры для оптики-на-кристалле» (http://www.cplire.ru/rus/lab191/magnetofotonics.html), научно-популярная публикация на сайте РАН «Спинтроника может снизить энергопотребление компьютеров в тысячи раз» (http://www.ras.ru/news/shownews.aspx?id=a8ff54fb-7d25-442e-a118-0b0795418012#content), приглашенная лекция на Школе-семинаре «Волны-2022» «Спиновые текстуры в спин-волновой электронике и наномагнонике» (https://www.youtube.com/watch?v=vYWGnaK1G-zY&list=PLSvOjFhJkKxlBfsjTLbLX1CAm_rdeQRnT&index=13).

Авторы благодарны коллегам из ИПТМ РАН, ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, МФТИ, Саровского ФТИ НИЯУ МИФИ, МИРЭА, МЭИ, СГУ им. Н.Г. Чернышевского, МГУ им. Н.П. Огарева, НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Университета Радбауда (Нидерланды), Университета Лилля (Франция), Шанхайского института керамики (КНР), Королевского института технологий (Швеция), совместно с которыми проведены исследования по тематике проекта.

Литература

1. ***Д.Г. Громов, А.И. Мочалов, А.Д. Сулимин, В.И. Шевяков***, *Металлизация ультрабольших интегральных схем*, РФ, Москва, 2012, 277 с.
2. ***K. Ohashi, K. Nishi, T. Shimizu, M. Nakada, J. Fujikata, J. Ushida, S. Torii, K. Nose, M. Mizuno, H. Yukawa, M. Kinoshita, N. Suzuki, A. Gomyo, T. Ishi, D. Okamoto, K. Furue, T. Ueno, T. Tsuchizawa, T. Watanabe, K. Yamada, S.-i. Itabashi, J. Akedo*** В *Proc. IEEE*, 2009, **97**(7), 1186. DOI: 10.1109/JPROC.2009.2020331.
3. ***C. García-Meca, S. Lechago, A. Brimont, A. Griol, S. Mas, L. Sánchez, L. Bellieres, N.S. Losilla, J. Martí*** *Light-Sci. Appl.*, 2017, **6**, e17053. DOI: 10.1038/lsa.2017.53.
4. ***J. Hu, X.Y. Sun, Q. Du, M. Onbasli, C.A. Ross*** В *Proc. SPIE*, 2016, **9750**, 97500W. DOI: 10.1117/12.2209658.
5. ***Q. Du, T. Fakhrul, Y. Zhang, J. Hu, C.A. Ross*** *MRS Bulletin*, 2018, **43**, 413. DOI: 10.1557/mrs.2018.127.
6. ***M. Nur-E-Alam, M. Nur-E-Alam, M. Vasiliev, K. Alameh*** *Opt. Mater.*, 2019, **98**, 109309. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.109309.
7. ***K. Kasahara, S. Wang, T. Ishibashi, T. Manago*** *Japanese J. Appl. Phys.*, 2019, **58**, 060906. DOI: 10.7567/1347-4065/ab1fc7.
8. ***H. Otmani, M. Lahoubi, S. Pu, M. Bouchemat, T. Bouchemat, Y. Zhao, R. Deghdak*** *J. Nanophotonics*, 2019, **13**, 026002. DOI: 10.1117/1.JNP.13.
9. ***S. Sharma, B. Zare Rameshti, Y.M. Blanter, G.E.W. Bauer*** *Phys. Rev. B*, 2019, **99**, 214423. DOI: 10.1103/PhysRevB.99.214423.
10. ***B. Dieny, I.L. Prejbeanu, K. Garello, P. Gambardella, P. Freitas, R. Lehndorff, W. Raberg, U. Ebels, S.O. Demokritov, J. Akerman, A. Deac, P. Pirro, C. Adelmann, A. Anane, A.V. Chumak, A. Hiroata, S. Mangin, M. Cengiz Onbaşlı, M. D'Aquino, G. Prenat, G. Finocchio, L. Lopez Diaz, R. Chantrell, O. Chubykalo-Fesenko, P. Bortolotti*** *Nat. Electron.*, 2020, **3**, 446. DOI: 10.1038/s41928-020-0461-5.
11. ***L. Carettaet, S.-H. Oh, T. Fakhrul, D.-K. Lee, B.H. Lee, S.K. Kim, C.A. Ross, K.-J. Lee, G.S.D. Beach*** *Science*, 2020, **370**, 1438. DOI: 10.1126/science.aba5555.
12. ***H.S. Kum, H. Lee, S. Kim, S. Lindemann, W. Kong, K. Qiao, P. Chen, J. Irwin, J.H. Lee, S. Xie, S. Subramanian, J. Shim, S.-H. Bae, C. Choi, L. Ranno, S. Seo, S. Lee, J. Bauer, H. Li, K. Lee, J.A. Robinson, C.A. Ross, D.G. Schlom, M.S. Rzchowski, C.B. Eom, J. Kim*** *Nature*, 2020, **578**, 75. DOI: 10.1038/s41586-020-1939-z.
13. ***P. Barla, V. Kumar Joshi, S. Bhat*** *J. Comput. Electron.*, 2021, 20, 805. DOI: 10.1007/s10825-020-01648-6.
14. ***Z. Tan, F. Fan, X. Dong, J. Cheng, S. Chang*** *Sci. Rep.*, 2019, **9**, 20210. DOI: 10.1038/s41598-019-56789-x.
15. ***N. Margalit, C. Xiang, S.M. Bowers, A. Bjorlin, R. Blum, J.E. Bowers*** *Appl. Phys. Lett.*, 2021, **118**, 220501. DOI: 10.1063/5.0050117.
16. ***H. Yang, Z. Xie, H. He, Q. Zhang, X. Yuan*** *APL Photonics*, 2021, **6**, 110901. DOI: 10.1063/5.0060736.

17. *С.А. Никитов, А.Р. Сафин, Д.В. Калябин, А.В. Садовников, Е.Н. Бегинин, М.В. Логунов, М.А. Морозова, С.А. Одинцов, С.А. Осокин, А.Ю. Шараевская, Ю.П. Шараевский, А.И. Кирилюк*
УФН, 2020, **190**, 1009. DOI: 10.3367/UFNr.2019.07.038609.
18. *А.Р. Сафин, С.А. Никитов, А.И. Кирилюк, Д.В. Калябин, А.В. Садовников, П.А. Стремоухов, М.В. Логунов, П.А. Попов*
ЖЭТФ, 2020, 158, 85. DOI: 10.31857/S0044451020070081.
19. *A. Stupakiewicz, C.S. Davies, K. Szerenos, D. Afanasiev, K.S. Rabinovich, A.V. Boris, A. Caviglia, A.V. Kimel, A. Kirilyuk*
Nat. Phys., 2021, **17**, 489. DOI: 10.1038/s41567-020-01124-9.
20. *M.V. Gerasimov, M.V. Logunov, A.V. Spirin, Yu.N. Nozdrin, I.D. Tokman*
Phys. Rev. B, 2016, **94**, 014434. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.014434.
21. *М.В. Герасимов, С.В. Ильин, М.В. Логунов, С.А. Никитов, А.В. Спирин, А.Н. Чалдышкин*
Приборы и техника эксперимента, 2017, №5, 106.
DOI: 10.7868/S0032816217050202.
22. *М.В. Логунов, С.А. Никитов, А.И. Стогний, С.С. Сафонов, А.Г. Темирязев*
Известия РАН. Сер. физическая, 2019, **83**, 950.
DOI: 10.1134/S0367676519070251
23. *М.В. Логунов, С.А. Никитов, А.Г. Темирязев, М.П. Темирязева, С. Джордано, Т. Матурин, Я. Душч, Н. Тиерцелин, Ф. Перно*
Известия РАН. Сер. физическая, 2020, **84**, 251.
DOI: 10.31857/S0367676520020209.
24. *Yu.B. Kudasov, M.V. Logunov, R.V. Kozabaranov, I.V. Makarov, V.V. Platonov, O.M. Surdin, D.A. Maslov, A.S. Korshunov, I.S. Strelkov, A.I. Stognij, V.D. Selemir, S.A. Nikitov*
Appl. Phys. Lett., 2022, **120**, 122403.
DOI: 10.1063/5.0086067.
25. *Е.А. Вилков, Г.М. Михайлов, С.А. Никитов, А.Р. Сафин, М.В. Логунов, В.Н. Коренивский, С.Г. Чигарев, Л.А. Фомин*
ФТТ, 2019, **61**, 1021.
DOI: 10.21883/FTT.2019.06.47674.279.
26. *E. Vilkov, O. Byshevski-Konopko, P. Stremoukhov, A. Safin, M. Logunov, D. Kalyabin, S. Nikitov, A. Kirilyuk*
Ultrasonics, 2022, **119**, 106588.
DOI: 10.1016/j.ultras.2021.106588.
27. *M.V. Logunov, S.S. Safonov, A.S. Fedorov, A.A. Danilova, N.V. Moiseev, A.R. Safin, S.A. Nikitov, A. Kirilyuk*
Phys. Rev. Applied, 2021, **15**, 064024.
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.15.064024.
28. *I.A. Dolgikh, F. Formisano, K.H. Prabhakara, M.V. Logunov, A.K. Zvezdin, P.C.M. Christianen, A.V. Kimel*
Appl. Phys. Lett., 2022, **120**, 012401. DOI: 10.1063/5.0076442.
29. *P. Stremoukhov, A. Safin, M. Logunov, S. Nikitov, A. Kirilyuk*
J. Appl. Phys., 2019, **125**, 223903. DOI: 10.1063/1.5090455.
30. *T.G.H. Blank, K.A. Grishunin, E.A. Mashkovich, M.V. Logunov, A.K. Zvezdin, A.V. Kimel*
Phys. Rev. Lett., 2021, **127**, 037203.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.127.037203.

English

Investigation of Magneto-Optical Films and Film Nanostructures for On-Chip Monolithic Integration of Non-Reciprocal Photonic Devices

Evgeniy A. Vilkov
Professor,
Fryazino Branch of Kotelnikov IRE, RAS,
1 Vvedensky Sq., Fryazino,
Moscow reg., 141120, Russia
e-vilkov@yandex.ru

Sergey S. Safonov
Kotelnikov IRE, RAS
11-7 Mokhovaya Str.,
Moscow, 125009, Russia
sergej-safonov-81@bk.ru

Alexei G. Temiryazev
Fryazino Branch of Kotelnikov IRE, RAS,
1 Vvedensky Sq., Fryazino,
Moscow region, 141120, Russia
temiryazev@gmail.com

Andrei S. Fedorov
Kotelnikov IRE, RAS
11-7 Mokhovaya Str.,
Moscow, 125009, Russia
fedorov_a_s@inbox.ru

Anna A. Fedorova
Kotelnikov IRE, RAS
11-7 Mokhovaya Str.,
Moscow, 125009, Russia
annadanilova99@gmail.com

Mikhail V. Logunov
Professor,
Kotelnikov IRE, RAS
11-7 Mokhovaya Str.,
Moscow, 125009, Russia
logunov@cplire.ru

Abstract

The review of the RFBR project results in the field of synthesis, research and modeling of magneto-optical films and film nanostructures for on-chip monolithic integration of non-reciprocal photonic devices is given. Based on the results of studies of nano- and picosecond processes in magnetic films – the dynamics of spins in a monodomain film and the dynamics of domain walls in a multi-domain film, the possibilities of developing high-speed optics-on-chip devices, including devices of the terahertz frequency range, are considered.

Keywords: on-chip monolithic integration of photonic devices, magneto-optics, spin-photonics, non-reciprocal devices.

**The work was financially supported by RFBR (project 18-29-27020).*

Images & Tables

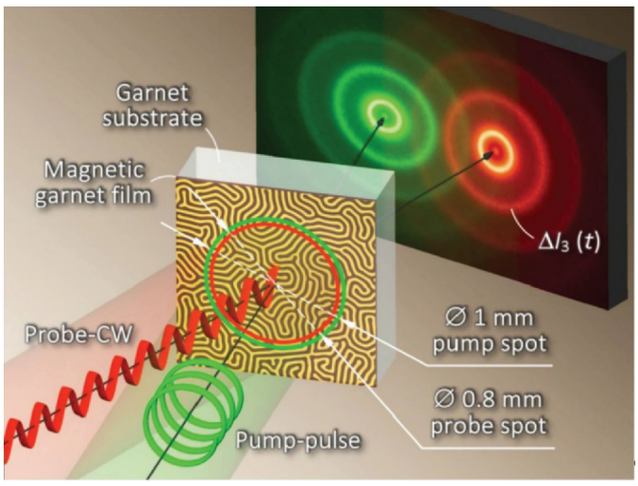


Fig. 1. The sketch of the experiment. The test sample is a magnetic film with a domain structure on a transparent substrate. The circularly polarized laser pump-pulse (λ=527 nm) is directed perpendicular to the sample surface, along the light axis of the film. A linearly polarized probe laser beam (λ=632 nm) was used to register changes in the state of domain walls by the diffraction method.

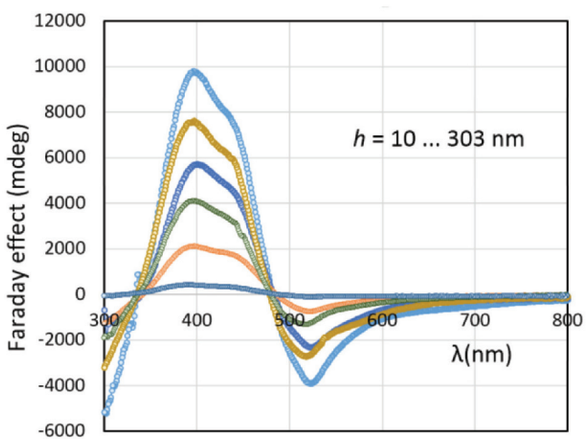


Fig. 2. Faraday effect spectra of the ferrite-garnet films with nominal composition of $Bi_3Fe_5O_{12}$. The film thickness h varies from 10 to 303 nm. The rotation of the light plane polarization reaches 37 degrees/μm at a wavelength of 400 nm.

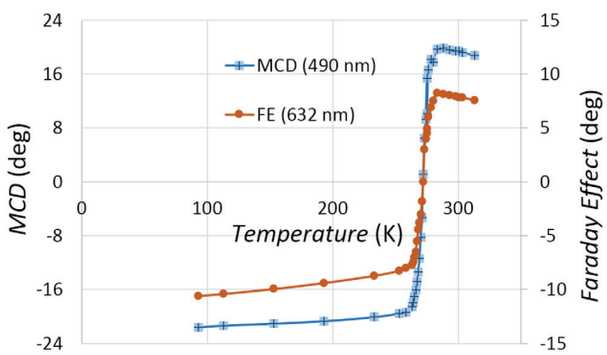


Fig. 3. Temperature dependences of magnetic circular dichroism (MCD) and the Faraday effect (FE) in the vicinity of the magnetic compensation temperature of the ferrimagnet T_M =272 K.

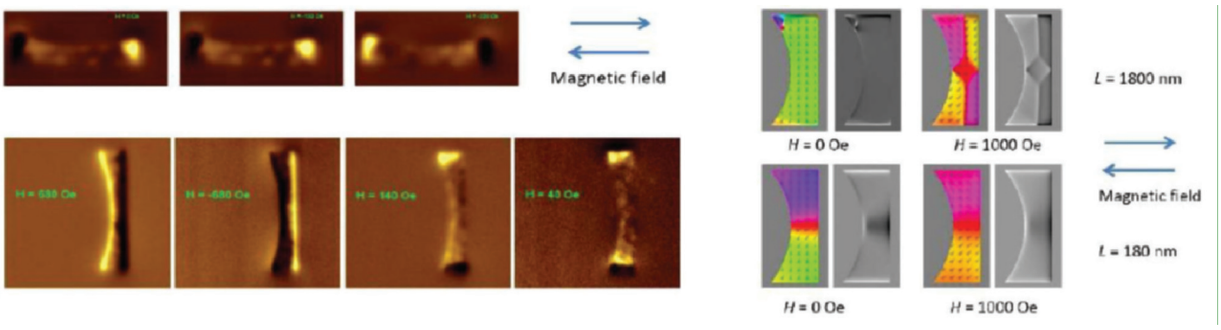


Fig. 4. *Domains in magnetic nanostructures: experiment (left, magnetic force microscopy) and simulation (right).*

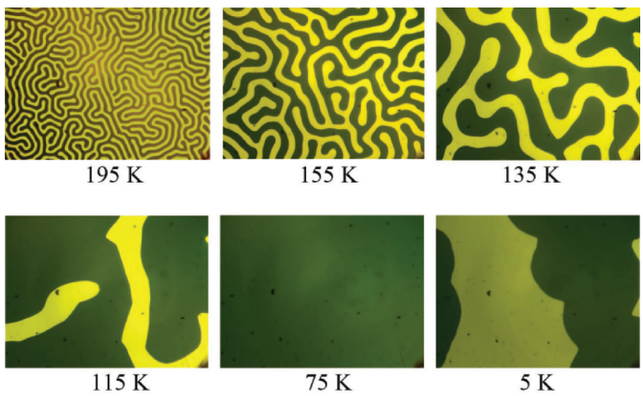


Fig. 5. *Changes in the ferrimagnet domain structure during the transition through the magnetic-moment compensation point. At a temperature of 75 K, the film is in a monodomain state, which indicates an approaching of the compensation temperature: the magnetization of the film decreases, and the separation into domains becomes energetically disadvantageous.*

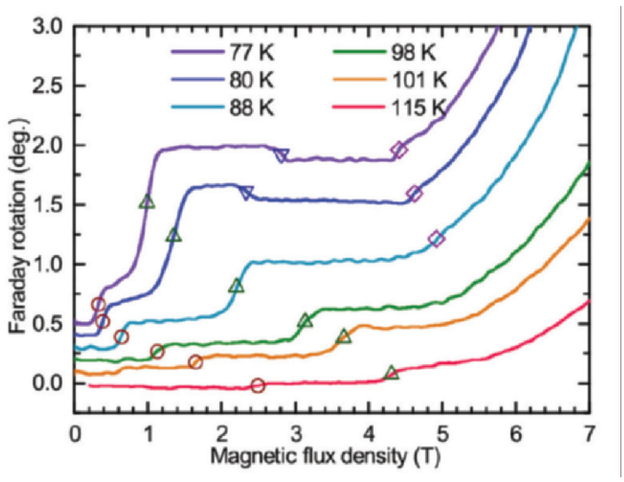


Fig. 6. *The evolution of the rising branch of the ferrimagnet magnetization curve with temperature. For clarity, the curves are shifted vertically. The markers show the temperature dynamics of the stepped-shape features formation.*

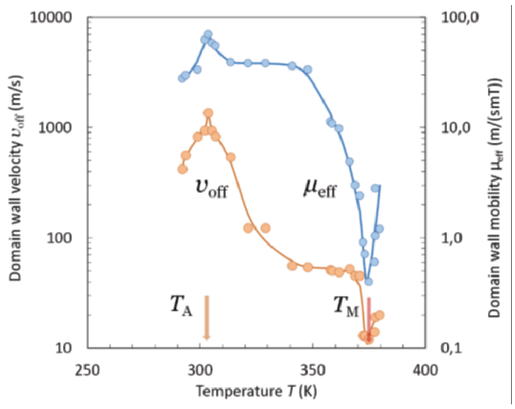


Fig. 7. Dependences of the v_{off} *velocity and the* μ_{off} *domain-wall mobility in the vicinity of the spin* T_A *and magnetic* T_M *compensation points.*

References

References

1. ***D.G. Gromov, A.I. Mochalov, A.D. Sulimin, V.I. Shevyakov***
Metallization of Ultra-Large Integrated Circuits [Metallizatsia ultrabolshih integralnykh khem], RF, Moscow, 2012, 277 pp. (in Russian).
2. ***K. Ohashi, K. Nishi, T. Shimizu, M. Nakada, J. Fujikata, J. Ushida, S. Torii, K. Nose, M. Mizuno, H. Yukawa, M. Kinoshita, N. Suzuki, A. Gomyo, T. Ishi, D. Okamoto, K. Furue, T. Ueno, T. Tsuchizawa, T. Watanabe, K. Yamada, S.-i. Itabashi, J. Akedo***
In *Proc. IEEE*, 2009, **97**(7), 1186. DOI: 10.1109/JPROC.2009.2020331.
3. ***C. García-Meca, S. Lechago, A. Brimont, A. Griol, S. Mas, L. Sánchez, L. Bellieres, N.S. Losilla, J. Martí***
Light-Sci. Appl., 2017, **6**, e17053. DOI: 10.1038/lsa.2017.53.
4. ***J. Hu, X.Y. Sun, Q. Du, M. Onbasli, C.A. Ross***
In *Proc. SPIE,* 2016, **9750**, 97500W. DOI: 10.1117/12.2209658.
5. ***Q. Du, T. Fakhrul, Y. Zhang, J. Hu, C.A. Ross***
MRS Bulletin, 2018, **43**, 413. DOI: 10.1557/mrs.2018.127.
6. ***M. Nur-E-Alam, M. Nur-E-Alam, M. Vasiliev, K. Alameh***
Opt. Mater., 2019, **98**, 109309. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.109309.
7. ***K. Kasahara, S. Wang, T. Ishibashi, T. Manago***
Japanese J. Appl. Phys., 2019, **58**, 060906.
DOI: 10.7567/1347-4065/ab1fc7.
8. ***H. Otmani, M. Lahoubi, S. Pu, M. Bouchemat, T. Bouchemat, Y. Zhao, R. Deghdak***
J. Nanophotonics, 2019, **13**, 026002. DOI: 10.1117/1.JNP.13.
9. ***S. Sharma, B. Zare Rameshti, Y.M. Blanter, G.E.W. Bauer***
Phys. Rev. B, 2019, **99**, 214423. DOI: 10.1103/PhysRevB.99.214423.
10. ***B. Dieny, I.L. Prejbeanu, K. Garello, P. Gambardella, P. Freitas, R. Lehndorff, W. Raberg, U. Ebels, S.O. Demokritov, J. Akerman, A. Deac, P. Pirro, C. Adelmann, A. Anane, A.V. Chumak, A. Hiroata, S. Mangin, M. Cengiz Onbaşlı, M. D'Aquino, G. Prenat, G. Finocchio, L. Lopez Diaz, R. Chantrell, O. Chubykalo-Fesenko, P. Bortolotti***
Nat. Electron., 2020, **3**, 446. DOI: 10.1038/s41928-020-0461-5.
11. ***L. Carettaet, S.-H. Oh, T. Fakhrul, D.-K. Lee, B.H. Lee, S.K. Kim C.A. Ross, K.-J. Lee, G.S.D. Beach***
Science, 2020, **370**, 1438. DOI: 10.1126/science.aba5555.
12. ***H.S. Kum, H. Lee, S. Kim, S. Lindemann, W. Kong, K. Qiao, P. Chen, J. Irwin, J.H. Lee, S. Xie, S. Subramanian, J. Shim, S.-H. Bae, C. Choi, L. Ranno, S. Seo, S. Lee, J. Bauer, H. Li, K. Lee, J.A. Robinson, C.A. Ross, D.G. Schlom, M.S. Rzchowski, C.B. Eom, J. Kim***
Nature, 2020, **578**, 75. DOI: 10.1038/s41586-020-1939-z.
13. ***P. Barla, V. Kumar Joshi, S. Bhat***
J. Comput. Electron., 2021, 20, 805.
DOI: 10.1007/s10825-020-01648-6.
14. ***Z. Tan, F. Fan, X. Dong, J. Cheng, S. Chang***
Sci. Rep., 2019, **9**, 20210. DOI: 10.1038/s41598-019-56789-x.
15. ***N. Margalit, C. Xiang, S.M. Bowers, A. Bjorlin, R. Blum, J.E. Bowers***
Appl. Phys. Lett., 2021, **118**, 220501. DOI: 10.1063/5.0050117.
16. ***H. Yang, Z. Xie, H. He, Q. Zhang, X. Yuan***
APL Photonics, 2021, **6**, 110901. DOI: 10.1063/5.0060736.
17. ***S.A. Nikitov, A.R. Safin, D.V. Kalyabin, A.V. Sadovnikov, E.N. Beginin, M.V. Logunov, M.A. Morozova, S.A. Odintsov, S.A. Osokin, A.Yu. Sharaevskaya, Yu.P. Sharaevsky, A.I. Kirilyuk***
Phys. Usp., 2020, **190**, 945. DOI: 10.3367/UFNe.2019.07.038609.
18. ***A.R. Safin, S.A. Nikitov, A.I. Kirilyuk, D.V. Kalyabin, A.V. Sadovnikov, P.A. Stremoukhov, M.V. Logunov, P.A. Popov***
J. Exp. Theor. Phys., 2020, **131**, 71. DOI: 10.1134/S1063776120070110.
19. ***A. Stupakiewicz, C.S. Davies, K. Szerenos, D. Afanasiev, K.S. Rabinovich, A.V. Boris, A. Caviglia, A.V. Kimel, A. Kirilyuk***
Nat. Phys., 2021, **17**, 489. DOI: 10.1038/s41567-020-01124-9.
20. ***M.V. Gerasimov, M.V. Logunov, A.V. Spirin, Yu.N. Nozdrin, I.D. Tokman***
Phys. Rev. B, 2016, **94**, 014434. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.014434.
21. ***M.V. Gerasimov, S.V. Ilin, M.V. Logunov, S.A. Nikitov, A.V. Spirin, A.N. Chaldyshkin***
Instrum. Exp. Tech., 2017, **60**, 716. DOI: 10.1134/S0020441217050189.
22. ***M.V. Logunov, S.A. Nikitov, A.I. Stognii, S.S. Safonov, A.G. Temiryazev***
B. Russ. Acad. Sci.: Physics, 2019, **83**, 866.
DOI: 10.3103/S1062873819070256.
23. ***M.V. Logunov, S.A. Nikitov, A.G. Temiryazev, M.P. Temiryazeva, S. Giordano, T. Mathurin, Y. Dusch, N. Tiercelin, P. Pernod***
B. Russ. Acad. Sci.: Physics, 2020, **84**, 196.
DOI: 10.3103/S1062873820020185.
24. ***Yu.B. Kudasov, M.V. Logunov, R.V. Kozabaranov, I.V. Makarov, V.V. Platonov, O.M. Surdin, D.A. Maslov, A.S. Korshunov, I.S. Strelkov, A.I. Stognij, V.D. Selemir, S.A. Nikitov***
Appl. Phys. Lett., 2022, **120**, 122403. DOI: 10.1063/5.0086067.
25. ***E.A. Vilkov, G.M. Mikhailov, S.A. Nikitov, A.R. Safin, M.V. Logunov, V.N. Korenivskii, S.G. Chigarev, L.A. Fomin***
Phys. Solid State, 2019, **61**, 941. DOI: 10.1134/S1063783419060283.
26. ***E. Vilkov, O. Byshevski-Konopko, P. Stremoukhov, A. Safin, M. Logunov, D. Kalyabin, S. Nikitov, A. Kirilyuk***
Ultrasonics, 2022, **119**, 106588. DOI: 10.1016/j.ultras.2021.106588.
27. ***M.V. Logunov, S.S. Safonov, A.S. Fedorov, A.A. Danilova, N.V. Moiseev, A.R. Safin, S.A. Nikitov, A. Kirilyuk***
Phys. Rev. Applied, 2021, **15**, 064024.
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.15.064024.
28. ***I.A. Dolgikh, F. Formisano, K.H. Prabhakara, M.V. Logunov, A.K. Zvezdin, P.C.M. Christianen, A.V. Kimel***
Appl. Phys. Lett., 2022, **120**, 012401. DOI: 10.1063/5.0076442.
29. ***P. Stremoukhov, A. Safin, M. Logunov, S. Nikitov, A. Kirilyuk***
J. Appl. Phys., 2019, **125**, 223903. DOI: 10.1063/1.5090455.
30. ***T.G.H. Blank, K.A. Grishunin, E.A. Mashkovich, M.V. Logunov, A.K. Zvezdin, A.V. Kimel***
Phys. Rev. Lett., 2021, **127**, 037203.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.127.037203.

Подписано в печать 19.09.2023. Формат 60 х 90 1/8.
Печ. л. 19. Тираж 300 экз.

Отпечатано в ООО «Полиграфическая компания «ЭксПресс»
603104, Н. Новгород, ул. Медицинская, д. 26, помещение 1
+7 (831) 278-61-61
print@e-xpress.ru