

На правах рукописи

Зырянов Сергей Михайлович

**Модификация нанопористых диэлектрических
материалов в плазме и ее послесвечении**

Специальность: 01.04.08 – Физика плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2010

Работа выполнена на *Кафедре атомной физики, физики плазмы и микроэлектроники Физического факультета Московского Государственного Университета имени М. В. Ломоносова.*

Научный руководитель: *доктор физико-математических наук,
профессор
Рахимов Александр Турсунович*

Официальные оппоненты: *доктор физико-математических наук
Филиппов Анатолий Васильевич
(Троицкий институт инновационных и термо-
ядерных исследований)
доктор физико-математических наук
Лукичев Владимир Федорович
(Физико-технологический институт РАН)*

Ведущая организация: *Институт спектроскопии Российской Академии
Наук*

Защита состоится 23 июня 2010 года в 16 часов 30 минут на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций *Д.501.001.45* при *Московском Государственном Университете имени М. В. Ломоносова* по адресу: *119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 5, НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ имени М. В. Ломоносова (19-й корпус, аудитория 2-15).*

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке *НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ имени М. В. Ломоносова.*

Автореферат разослан 19 мая 2010 года.

Ученый секретарь

совета по защите докторских и кандидатских диссертаций *Д.501.001.45*,
кандидат физико-математических наук

Возник О. М.

Общая характеристика работы

Актуальность работы Использование low-k материалов (материалов с низкой диэлектрической постоянной) в качестве межслойных диэлектриков в микросхемах является одним из подходов для повышения объемной плотности элементов в микроэлектронных устройствах, известном как закон Мура [1]. Уменьшение толщины диэлектрика при уменьшении характерных размеров элементов микросхем приводит к возникновению наводок между проводниками, разделенными слоем диэлектрика. Использование материала с более низкой диэлектрической постоянной (чем у традиционно используемого диоксида кремния SiO_2) позволяет снизить уровень наводок, так как емкостная связь между проводниками обратно пропорциональна диэлектрической постоянной межслойного материала.

Также использование материалов с низкой диэлектрической постоянной позволяет расширить диапазон рабочих частот микросхем, верхняя граница которого приближается к волновому пределу. Поскольку длина электромагнитной волны λ связана с диэлектрической постоянной среды, в которой она распространяется ($\lambda = c/(k \cdot \nu)$, где c - скорость света, ν - частота электромагнитной волны, k - диэлектрическая постоянная), снижение диэлектрической постоянной межслойного диэлектрика позволяет повысить частоту тактирующего сигнала в микросхеме и избежать перехода в волновой режим распространения сигнала. Также, как видно, скорость распространения сигнала обратно пропорциональна диэлектрической постоянной среды. То есть, использование low-k материалов позволяет снизить задержки распространения управляющих напряжений между элементами микросхемы.

Поскольку одним из направлений совершенствования микроэлектронных устройств является снижение их энергопотребления, важной задачей является уменьшение токов перезарядки межслойной емкости и паразитных токов утечки между проводниками микросхемы. Потребляемая мощность в расчете на один проводник в микросхеме складывается из динамической мощности при изменении напряжения на проводнике ($P = \alpha(C_{\text{вых}} + C_{\text{пров}} + C_{\text{вх}})fV^2$, где α - отношение времени активности проводника к полному времени работы микросхемы, $C_{\text{вых}}$ и $C_{\text{вх}}$ - выходная и входная емкости транзисторов соответственно, $C_{\text{пров}}$ - емкость соединительного проводника, f - рабочая частота, V - рабочее напряжение) и статической мощности утечки, пропорциональной емкости межслойного диэлектрика. Таким образом использование low-k материалов позволяет снизить паразитные потери энергии и тепловыделение микросхемы.

Основные трудности, связанные с использованием low-k материалов при изготовлении микрочипов связаны с необходимостью встраивания процессов их осаждения и травления в них наноструктур в существующие отработанные технологические процессы. Основные направления совершенствования пористых диэлектрических пленок - это уменьшение их диэлектрической постоянной, увеличение механической и температурной стабильности, предотвращение их повреждения при плазменной обработке, увеличение прочности межслойных соединений при осаждении low-k пленок на поверхность других материалов и др.

Цель диссертационной работы

Целями представленной работы являются детальный анализ модификации пористых диэлектрических low-k *SiOCH* пленок атомами кислорода/водорода и установление механизма запечатывания верхнего пористого слоя пленки в плазме, позволяющего предотвратить эту модификацию.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

1. Разработка системы время-разрешенного измерения плотности атомов кислорода в плазменном послесвечении.
2. Измерение вероятности гибели атомов кислорода и водорода на low-k пленках.
3. Установление механизма взаимодействия атомов кислорода с low-k пленками, путем согласования расчетных и экспериментальных данных по модификации low-k пленок в послесвечении кислородной плазмы, а также оценка вероятности удаления метильной группы с внутренней поверхности поры атомом кислорода.
4. Установление механизма запечатывания верхнего пористого слоя low-k пленки в плазме гелия и оценка эффективности запечатывания путем измерения вероятности гибели атомов кислорода и водорода на low-k пленке до и после гелиевой предобработки.

Научная новизна

В представленной работе впервые проведено измерение вероятности гибели атомов на пористой диэлектрической пленке с помощью разработанной системы время-разрешенной актинометрической диагностики, а также продемонстрирована возможность таких измерений даже в случае малых концентраций атомов над образцом. Также в работе пу-

тем сравнения экспериментальных и расчетных данных показано, что основным процессом, определяющим плотность атомов кислорода в пористых каналах, и, следовательно, скорость удаления метильных групп из объема пор, является процесс рекомбинации атомов кислорода на внутренней поверхности пор, а также оценена вероятность удаления метильной группы атомом кислорода. Путем исследования модификации low-k образцов при обработке в плазме гелия и последующей обработки в послесвечении кислородной и водородной плазмы установлен механизм запечатывания верхнего пористого слоя low-k пленок, а также с помощью измерения вероятностей гибели атомов кислорода и водорода на предобработанных и необработанных в гелии образцов оценена эффективность данного метода запечатывания пор.

Практическая значимость

Обработка в кислородной плазме, благодаря высокой химической активности атомов кислорода, является одним из основных способов удаления фоторезистивного слоя при производстве микрочипов. Однако, при данной обработке происходит существенная модификация low-k *SiOCH* пленок, приводящая к увеличению диэлектрической постоянной материала пленки и ухудшению ее механической и температурной стабильности. Понимание механизма модификации low-k материалов в кислородной плазме, установленного в данной работе, а также использование различных методик предотвращения данной модификации (одна из них - запечатывание верхнего пористого слоя в результате плазменной обработки - представлена в данной работе) дают возможность использования современных диэлектрических нанопористых материалов с низкой диэлектрической постоянной в существующих технологических процессах производства микрочипов.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения

1. Продемонстрирована возможность измерения вероятности гибели активных радикалов на поверхности различных материалов в протоке газа с использованием время-разрешенной актинометрии.
2. Измерены вероятности гибели атомов кислорода на различных low-k *SiOCH* пленках.
3. С использованием разработанной Монте-Карло модели продемонстрировано, что рекомбинация атомов кислорода на стенках нанопор в low-k *SiOCH* пленках является процессом, определяющим профиль распределения плотности атомов кислорода по

глубине пленки и, соответственно, динамику удаления метильных групп из объема пор.

4. Оценена вероятность удаления метильной группы в нанопоре low-k $SiOCH$ пленки атомом кислорода.
5. Установлен механизм запечатывания верхнего пористого слоя low-k $SiOCH$ пленки в плазме.
6. По результатам измерения вероятности гибели атомов кислорода и водорода на различных low-k $SiOCH$ пленках оценена эффективность запечатывания верхнего пористого слоя пленки в плазме гелия.

Апробация работы

Результаты данной работы были представлены в докладах на 4 Всероссийских и Международных конференциях:

1. Advanced Metallization Conference 2008, Sanjo Conference Hall, The Univ. of Tokyo, Tokyo, 08-10 октября 2008 г. Устный доклад.
2. 2009 MRS Spring Meeting, Moscone West | San Francisco Marriott, San Francisco, CA, 13-17 апреля 2009 г. Устный доклад.
3. 62nd Gaseous Electronics Conference, Saratoga Springs, NY, USA, 20-20 октября 2009 г. Устный доклад.
4. VII Курчатовская молодежная научная школа, РНЦ Курчатовский институт, Москва, 10-12 ноября 2009 г. Устный доклад.

Публикации Материалы диссертации опубликованы в 5 печатных работах, из них 1 статья в рецензируемом журнале [A1], 2 статьи в сборниках трудов конференций [A2, A3] и 2 тезиса докладов [A4, A5].

Личный вклад автора

Автором была разработана система актинометрической диагностики плазмы и послесвечения плазмы в реальном времени, которая позволила измерить концентрации активных атомов (кислорода и водорода) в послесвечении емкостного разряда. Также была разработана система зондовой диагностики плазмы, которая позволила измерить плотность

ионов и температуру электронов, а также плавающий и плазменный потенциалы в поверхностно-волновом ВЧ разряде в гелии, в котором осуществлялось «запечатывание» пор на поверхности low-k пленки. С использованием данных экспериментальных установок совместно с диагностиками структуры пленки были проведены измерения характеристик процессов модификации low-k образцов, позволившие понять механизмы изменения внутренней структуры low-k материалов при обработке в различных условиях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из четырех глав. Глава 1 посвящена обзору существующей информации по low-k материалам, диагностическим техникам, применяющимся при их изучении и проблемам, возникающим при их использовании в технологических процессах. В главе 2 описаны исследованные low-k материалы и экспериментальные установки, разработанные и используемые для проведения данных исследований. Глава 3 посвящена определению механизма модификации low-k материалов атомами кислорода и водорода. Глава 4 посвящена установлению механизма «запечатывания» пор в верхнем слое low-k пленки в плазме и послесвечении плазмы гелия. Основные результаты работы представлены в заключении.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе рассматриваются перспективы развития технологии производства микроэлектронных устройств (см. таб. 1), физические принципы уменьшения диэлектрической постоянной материалов межслойных изоляторов, классификация, методы производства и диагностики low-k пленок а также их свойства и особенности модификации в технологических процессах.

Во второй главе рассматриваются исследованные low-k материалы, а также экспериментальные установки и диагностические техники, применявшиеся в работе.

В разделе 2.1 описываются технология изготовления и свойства low-k материалов, модификация которых исследовалась в работе. Взаимодействие атомов кислорода с low-k пленками изучалось для трех типов нанопористых $SiOCH$ пленок (см. таб. 2). Пленки были осаждены на кремниевую подложку методом PECVD, используя смесь $SiOCH$ -прекурсора

Год	2001	2004	2007	2010	2013	2016
1/2 расстояния между элементами (DRAM), нм	130	90	65	45	32	22
1/2 расстояния между элементами (MPU), нм	150	90	65	50	35	25
Длина затвора транзистора (MPU), нм	65	37	25	18	13	9
Характерная толщина межслойного диэлектрика, нм	670	460	290	205	140	100
Полная емкость соединительного проводника, фФ/мм	211	186	167	143	133	128
RC-задержка сигнала на 1мм соединительного проводника, пс	21	37	79	131	248	452
Диэлектрическая постоянная (κ) (материала межслойного диэлектрика)	2.7	2.4	2.1	1.9	1.7	1.6
Диэлектрическая постоянная (κ) (эффективная)	3-3.6	2.6-3.1	2.3-2.7	< 2.1	< 1.9	< 1.6

Таблица 1: Дорожная карта ITRS 2001 по характерным тех. процессам и характеристикам межслойных диэлектриков [2].

Условное наименование	CVD1	CVD2	CVD3
Пористость (%)	24	24	33
Средний радиус пор (нм)	0.8	0.8	0.9
Толщина low-k пленки (нм)	500	200	200

Таблица 2: Характеристики исследованных low-k образцов.

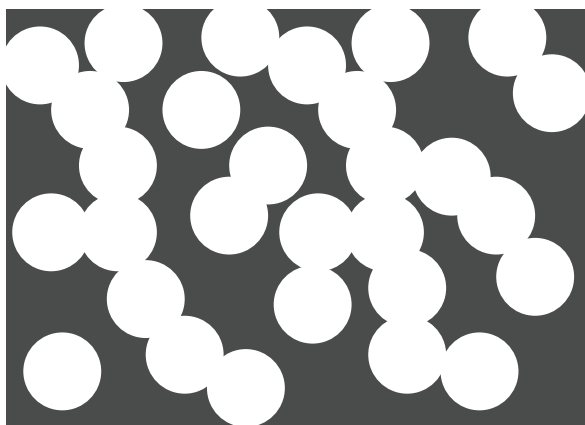


Рис. 1: Схематическая структура материала с высокой степенью пористости (поры соединены каналами)

и органических пороенов. Варьированием процентного содержания компонентов газовой смеси достигались различные параметры пористой пленки. После осаждения пленки обрабатывались УФ излучением при температуре 430-450 °С. Такая обработка, как известно, позволяет добиться удаления пороенов и формирования каркаса пористой пленки с перекрестными связями [3]. Степень пористости и размер пор в пленках измерялись с помощью эллипсометрической поросиметрии [4].

Структурной основой $SiOCH$ пленок является решетка, образованная химическими связями $Si - O - Si$. В зависимости от валентного угла связи $Si - O - Si$ различают несколько типов $Si - O - Si$ структур и, следовательно, $SiOCH$ материалов. Так называемые «network» и «cage» $Si - O - Si$ связи образуют сравнительно плотные структуры, аналогичные диоксиду кремния, в то время как линейные («linear») $Si - O - Si$ связи могут образовывать довольно длинные цепочки, создавая перекрестные связи в $SiOCH$ материале и, таким образом, формируя границы пор. Большая часть атомов кремния в линейных $Si - O - Si$ связях замыкаются метильными группами, и $Si - CH_3$ связи покрывают большую часть площади внутренней поверхности пор. Благодаря пористости материала и малой поляризуемости связей $Si - CH_3$ по сравнению со связями $Si - H$, диэлектрическая постоянная таких $SiOCH$ материалов имеет значение $k \simeq 2.4$ [A1]. В $SiOCH$ материалах с большим диаметром пор (> 1 нм) и высокой степенью пористости ($> 25-30\%$), поры связаны друг с другом перемычками, что схематически показано на рис. 1.

В разделе 2.2 описываются экспериментальные установки, применявшиеся для обра-

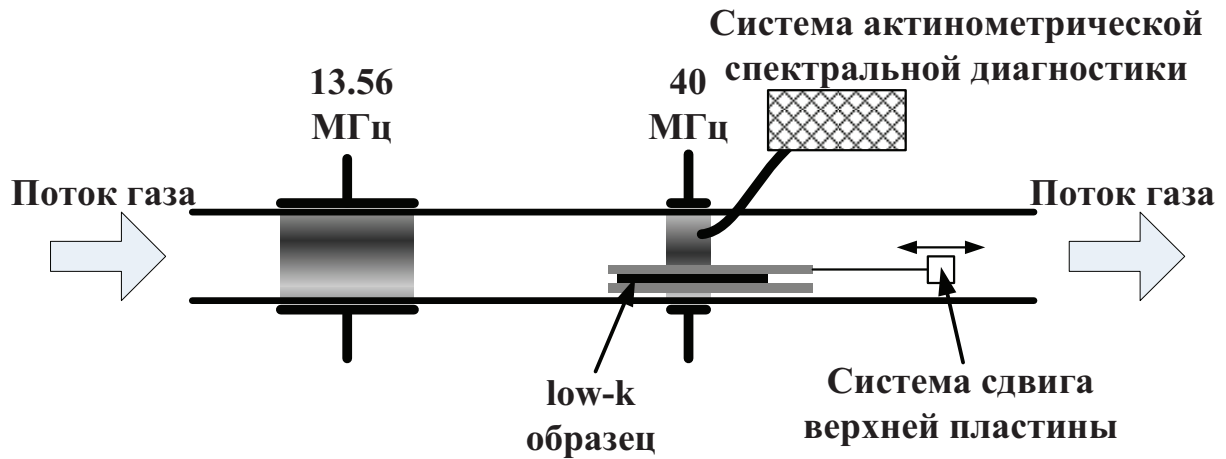


Рис. 2: Схема экспериментальной установки.

ботки low-k пленок атомами кислорода/водорода и обработки пленок в плазме и послесвечении плазмы гелия.

Схема экспериментальной установки, использовавшейся для обработки образцов low-k пленок в послесвечении плазмы кислорода и водорода представлена на рис. 2. Разряд зажигался в длинной кварцевой трубке (внутренний диаметр - 14 мм). Атомы кислорода или водорода образовывались в емкостном разряде на частоте 13.56 МГц, занимавшем ~10-11 см длины трубки при вводимой ВЧ мощности 80-90 Вт (плазма кислорода), 150-160 Вт (плазма водорода). Давление поддерживалось постоянным - 10 Тор, а скорость протока газа составляла 5.7 м/с на протяжении всех экспериментов. Для использования метода актинометрии для определения степени диссоциации молекул O_2 и H_2 над поверхностью low-k образцов в поток кислорода (или водорода) добавлялось 10% аргона.

Прямоугольный low-k образец с площадью поверхности $\sim 1 \text{ см}^2$ располагался в тefлоновой «лодочке» в дальнем послесвечении разряда (~ 35 см от конца электродов). Образец закрывался тонкой подвижной тefлоновой крышкой для защиты поверхности low-k материала от взаимодействия с атомами во время включения и настройки разряда. Тefлоновая крышка быстро сдвигалась и оставалась открытой на определенное время для обработки образца атомами кислорода или водорода.

Схема экспериментальной установки гелиевой предобработки low-k пленок показана на рис. 3. В качестве плазменного реактора использовалась длинная кварцевая трубка (внутренний диаметр 56 мм, длина ~ 1 м), в которой располагались low-k образцы. В

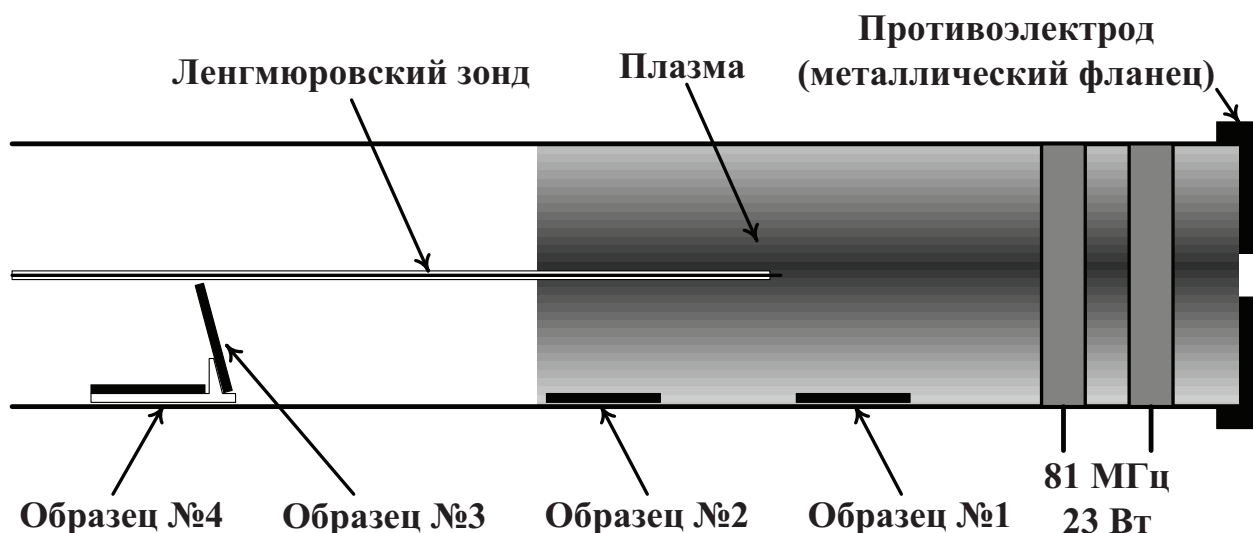


Рис. 3: Экспериментальная установка

чистом гелии низкого давления (20 мТор) с помощью ВЧ-антенны, состоящей из двух кольцевых электродов (расстояние между электродами - 5 см), зажигался поверхностно-волновой разряд на частоте 81 МГц (~ 23 Вт).

Четыре low-k образца одного типа (CVD1 или CVD2 или CDV3) размещались на внутренней поверхности трубки на различном удалении от электродов. Образец №1 располагался непосредственно в разряде на расстоянии 10 см от электродов. Он в наибольшей степени подвергался интенсивному воздействию плазмы гелия (ионов гелия He^+ , метастабильных атомов He^* (1S_0 (20.6 эВ) и 3S_1 (19.8 эВ)) и вакуумного ультрафиолетового излучения из объема плазмы (резонансный переход $He(^1P_1 - ^1S_0)$, 21.2 эВ). Образец №2 также располагался в разряде, но вблизи конца плазменного столба, где плотность плазмы была в несколько раз меньше, и, следовательно, влияние плазмы (прежде всего связанное с ионами) на low-k пленку, было заметно более слабым. Образцы №3 и №4 размещались вне плазменного столба в области дальнего послесвечения. Образец №3 был повернут стороной с low-k пленкой в направлении разряда, и, таким образом, испытывал воздействие метастабильных атомов He^* и вакуумного ультрафиолетового излучения. Образец №4 был закрыт от ВУФ излучения и обрабатывался исключительно метастабильными атомами гелия. Таким образом, различные виды предобработки low-k пленок были изучены в определенной степени по отдельности.

Для получения значений потока и энергии ионов, бомбардирующих поверхность low-k пленки были проведены зондовые измерения с использованием подвижного ленг-

	$N_i, \text{см}^{-3}$	$T_e, \text{эВ}$	$V_p, \text{В}$	$V_f, \text{В}$	$f_i, \text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$
Образец №1	$3.5 \cdot 10^{10}$	6.3	33.4	7.9	$5.9 \cdot 10^{16}$
Образец №2	$9.4 \cdot 10^9$	6.1	22.1	9.7	$1.6 \cdot 10^{16}$

Таблица 3: Результаты зондовых измерений в плазме для образцов №1 и №2 (на расстоянии 10 и 20 см от электродов), N_i - плотность ионов, T_e - температура электронов, V_p и V_f - плазменный и плавающий потенциалы, f_i - поток ионов на поверхность образца.

мюровского зонда из вольфрамовой проволоки (диаметр - 0.3 мм, длина - 10 мм, диаметр держателя < 1 мм), размещенного на оси разряда. В роли противоэлектрода для зонда выступал заземленный металлический фланец, находящийся в непосредственном контакте с плазмой. Данные зондовых измерений в плазме над образцами №1 и №2 представлены в таб. 3. Потоки ионов на поверхность образцов рассчитывались по измеренным температуре электронов и плотности ионов с учетом критерия Бома, а также непосредственно измерялись путем замены образцов на плоские зонды. Для оценки распределения ионов, падающих на образцы, по энергиям движение ионов в заданном радиальном амбиполярном потенциале моделировалось методом Монте-Карло. Распределение ионов по энергиям - пикированное, немного уширяется из-за столкновений ионов с частицами газа и незначительно меняется вдоль плазменного столба по сравнению с сильным изменением плотности ионов и потока ионов на образцы. В связи с этим энергия ионов предполагалась неизменной вдоль плазменного столба.

В разделе 2.3 описываются методы объемной и поверхностной диагностики low-k пленок, применявшиеся в работе.

Измерение рентгенофлуоресцентного (XRF) спектра (XRF спектрометр Oxford Instruments + сканирующий электронный микроскоп) при различных энергиях возбуждающего электронного пучка (от 2 до 10 кэВ) позволило получить информацию об относительной плотности атомов Si , O и C в объеме low-k образцов, измеряя интенсивность соответствующих линий спектра. Относительное изменение плотностей атомов определялось по изменению интенсивности пиков, соответствующих атомам Si , O and C в спектре.

Фурье-ИК (FTIR) спектроскопия использовалась для детектирования ИК-активных химических связей в low-k пленках. Аналогично XRF анализу, измерение относительного изменения интенсивности ИК-пигов (соответствующих связям $O - H$, $C - H$, $Si - CH_3$ и $Si - O - Si$) после обработки образцов атомами кислорода позволило получить информа-

цию как о модификации $SiOCH$ структуры, так и об относительном изменении плотности атомов C и O в объеме пленки.

Атомно-силовая микроскопия (AFM) использовалась для оценки статистической грубости поверхности low-k пленки до и после обработки. Стоит отметить, что статистическая грубость поверхности всех исследуемых пленок была достаточно низкой ($\simeq 0.4$ nm). Более того, изменение грубости поверхности после обработки в плазме и послесвечении не было зарегистрировано.

В разделе 2.4 описывается метод актинометрии, применявшийся в работе для измерения плотности атомов кислорода или водорода в плазменном послесвечении. При использовании метода актинометрии накачка возбужденного состояния атома исследуемого газа осуществляется электронами газового разряда, а актинометрическим сигналом называется отношение интенсивностей линий излучения атома и актинометра (некоторой вспомогательной примеси, чаще всего атомов благородного газа, которая не участвует в химических реакциях и сечение возбуждения электронным ударом излучающего уровня которой подобно по форме сечению возбуждения атомов). В данной работе в качестве актинометра использовался аргон. Для реализации актинометрических измерений использовался маломощный ($< 3-4$ Вт) емкостной разряд на частоте 40 МГц (длина электродов ~ 1.5 см, см. рис. 2) в однородном α -режиме, возбуждающий атомы кислорода (водорода) и аргона, в послесвечении основного разряда на частоте 13.56 МГц. Излучение из центра разряда на частоте 40 МГц собиралось двумя световодами, ведущими к полупроводниковым детекторам. Линии излучения кислорода $O(^5P - ^5S)$ на длине волны 777 нм и аргона $Ar(2p_1 - 1s_2)$ - 750 нм выделялись интерференционными фильтрами (ширина полосы пропускания ~ 8 нм) (в случае измерения степени диссоциации молекул водорода использовался фильтр на линии H_α - 656 нм). В условиях данной работы актинометрический сигнал прямо пропорционален степени диссоциации молекул кислорода или водорода в плазменном послесвечении.

В разделе 2.5 описывается метод измерения вероятности гибели атомов O и H на поверхности low-k пленок с использованием время-разрешенной актинометрии. Вероятность гибели атомов на образце можно представить в виде: $\gamma = \gamma_{teflon} + \delta\gamma$, где γ_{teflon} - вероятность гибели атомов на поверхности тефлона (материала держателя low-k образцов), а $\delta\gamma$ - разница между вероятностью гибели на поверхности тефлона и вероятностью гибели на поверхности образца. γ_{teflon} определялась экспериментально по наклону кривой уменьше-

ния логарифма плотности атомов кислорода или водорода вдоль пустого тефлонового держателя с помощью передвижения системы актинометрической диагностики вдоль трубки (см. рис. 2). Затем проводились измерения интенсивности излучения атомов кислорода и аргона (или водорода и аргона) за тефлоновым держателем синхронно со сдвигом крышки тефлонового держателя (для пустого держателя и для держателя с образцом). Гибель атомов на поверхности low-k пленки происходит быстрее, чем на поверхности тефлона из-за более высокой вероятности гибели, а значит плотность атомов и, следовательно, актинометрический сигнал, в процессе сдвига крышки уменьшаются быстрее, чем в случае тефлонового держателя без образца. Измеряя наклон зависимости логарифма отношения актинометрических сигналов для случаев «с образцом»/«без образца» от величины сдвига крышки (определяя $\delta\gamma$) и зная вероятность гибели атомов на поверхности тефлона (γ_{teflon}), можно рассчитать вероятность гибели (γ) атомов на low-k пленке [A1].

В разделе 2.6 описывается система зондовой диагностики, использовавшаяся для получения данных по плотности ионов, температуре электронов, плазменному и плавающему потенциалам в плазме гелия.

В **третьей главе** рассматривается механизм модификации *SiOCH* low-k пленки атомами кислорода.

В разделе 3.1 показана практическая значимость установления механизма модификации *SiOCH* low-k пленки атомами кислорода. Материалы данного типа могут быть существенно структурно модифицированы во время технологического процесса удаления резиста в плазме, что приводит к увеличению диэлектрической постоянной. Наиболее отработанной технологией удаления резиста является обработка в плазме кислорода, так как образующиеся в ней атомы кислорода благодаря высокой химической активности обеспечивают наиболее быстрое и полное удаление слоя резиста. Однако, именно атомы кислорода приводят к наибольшей (в сравнении с другими атомами и радикалами плазмы) модификации *SiOCH* low-k пленки при плазменной обработке, что приводит к ухудшению low-k характеристик и даже к разрушению пленки.

В разделе 3.2 приведена динамика структуры и химического состава пленок при обработке атомами кислорода. Образцы *SiOCH* пленок CVD1, CVD2 и CVD3 обрабатывались атомами кислорода на установке (рис. 2) в течение: 6, 12, 18, 24, 30, 40 и 50 с. Затем XRF и FTIR диагностики использовались для измерения соответственно относительных изменений плотности атомов кремния, углерода и кислорода и плотности соответствующих

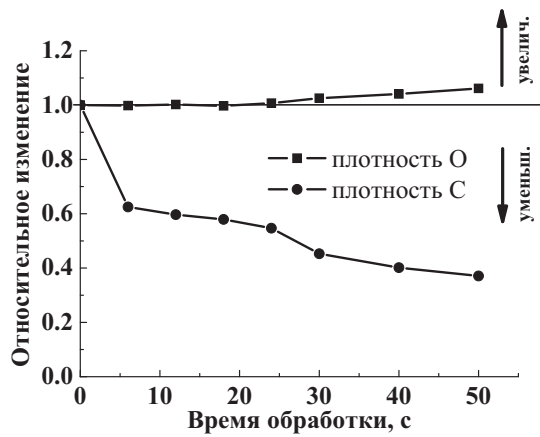
химических связей в объеме low-k пленки. Измеренное методом актинометрии значение степени диссоциации кислорода над low-k образцами составило $\frac{[O]}{[O_2]} \simeq 0.005 \pm 0.001$. Так как атомы кислорода, проникающие внутрь пор, в основном взаимодействуют с углерод-водородными группами, то основное внимание в данной работе было уделено эволюции концентрации атомов углерода и углерод-водородных связей при обработке пленок атомами кислорода.

На рис. 4 представлены относительные изменения плотности атомов O и C (согласно XRF измерениям), а также интенсивностей поглощения наиболее информативных в рамках данной работы химических связей (согласно спектроскопическим FTIR измерениям) после обработки образцов CVD1, CVD2 и CVD3 атомами O .

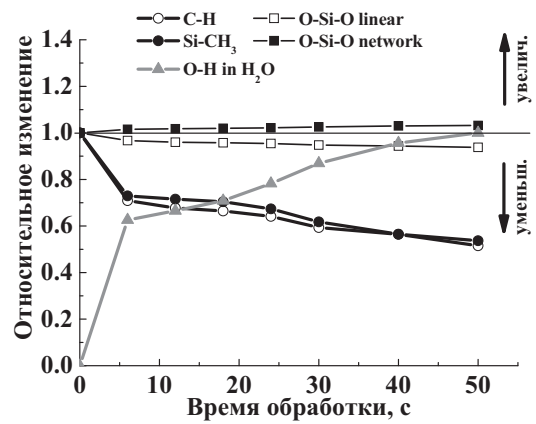
На рис. 5 показан снимок скола образца CVD1, обработанного атомами кислорода (время обработки - 50 с), сделанный на сканирующем электронном микроскопе во вторичных электронах (энергия первичного пучка электронов - 3 кэВ). Белая полоса соответствует практически полному отсутствию атомов углерода, в то время как темная полоса соответствует немодифицированному участку пленки. Видно, что в полном согласии с XRF и FTIR измерениями при обработке пленки CVD1 атомами кислорода в течение 50 секунд, глубина удаления атомов углерода составляет чуть меньше половины толщины пленки (~ 200 нм).

В [разделе 3.3](#) представлена Монте-Карло модель проникновения атомов кислорода в нанопористую $SiOCH$ пленку и удаления метильных групп атомами O . В работе использовалась разработанная одномерная модель, основанная на симуляции поведения атомов кислорода в нанопористом материале методом Монте-Карло. Эта модель позволяет рассчитать эволюцию плотности атомов углерода и CH_3 -групп в исследуемых $SiOCH$ пленках.

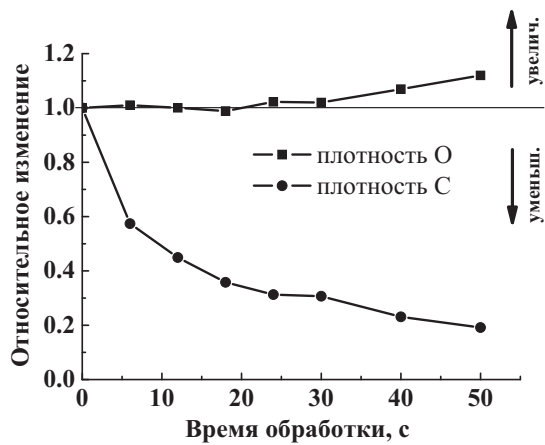
В [разделе 3.4](#) представлены выводы к третьей главе. Анализ эволюции плотностей атомов кремния, углерода и кислорода, а также различных ИК-активных химических связей (таких как $C - H$, $Si - CH_3$, $Si - (CH_3)_2$, $Si - O - Si$, $O - H$ и т. д.) как функций времени обработки показал, что из-за сильной «взаимосоединенности» пор в рассмотренных $SiOCH$ материалах атомы кислорода могут глубоко проникать в low-k пленку (на сотни нанометров). Атомы кислорода, проникающие в поры, реагируют с углерод-водородными группами, образуя летучие продукты, и таким образом удаляют атомы углерода из объема пленки. Вследствие этого, механизм повреждения высокопористых $SiOCH$ пле-



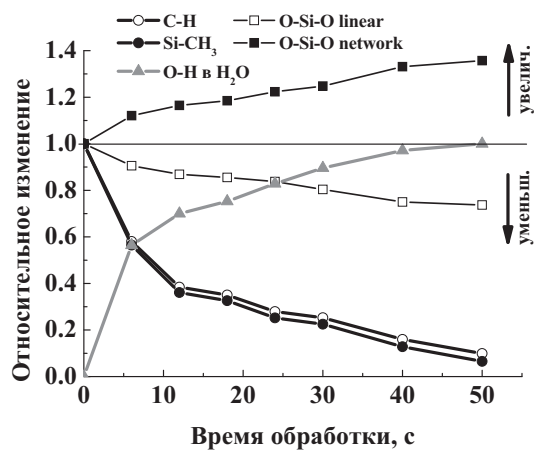
(a) CVD1 (XRF)



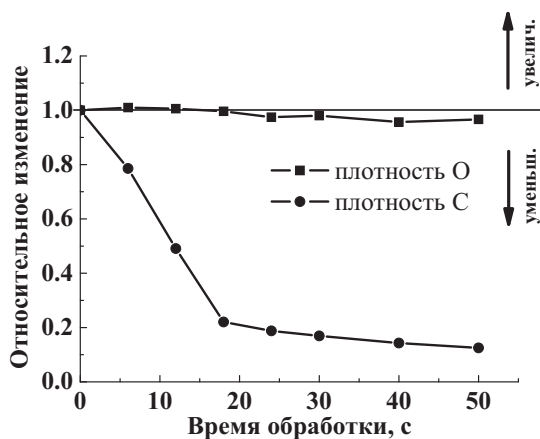
(b) CVD1 (FTIR)



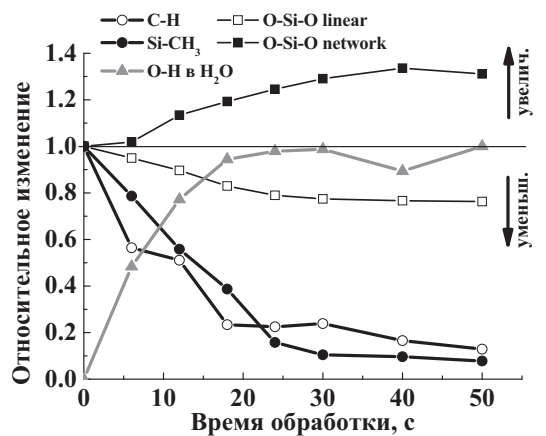
(c) CVD2 (XRF)



(d) CVD2 (FTIR)



(e) CVD3 (XRF)



(f) CVD3 (FTIR)

Рис. 4: Относительное изменение плотности атомов и химических связей при обработке low-k образца атомами O.

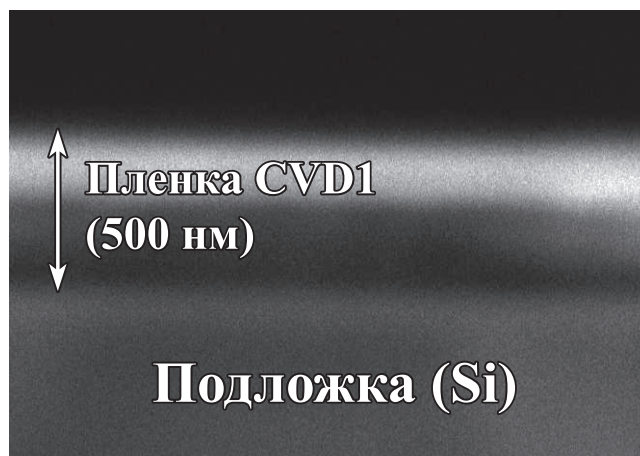


Рис. 5: SEM-снимок скола образца CVD1, обработанного атомами O (время обработки - 50 с, энергия пучка электронов сканирующего электронного микроскопа - 3 кэВ).

нок атомами кислорода может быть представлен как удаление атомов углерода из объема пленки, сопровождающееся перестройкой $Si - O - Si$ структуры, переходом линейных $Si - O - Si$ -связей в более прочные «network» связи, замыканием некоторых свободных связей атомов кремния атомами кислорода, а также освобождение на стенках пор сайтов адсорбции, которые могут быть заняты молекулами воды и $O - H$ радикалами.

Модельные оценки показали, что основным процессом, определяющим глубину проникновения атомов кислорода в $SiOCH$ low-k пленку и, следовательно, скорость удаления атомов углерода из объема пленки является рекомбинация атомов кислорода с адсорбированными на стенках пор атомами O (с вероятностью рекомбинации близкой к аналогичной величине для рекомбинации на поверхности материалов на основе кварца ($\sim 2 \dots 4 \cdot 10^{-4}$)). Подбор параметров для наилучшего согласия результатов расчета с экспериментальными данными по удалению углерода позволил оценить вероятность реакции удаления метильной группы атомом кислорода при $T \sim 300$ К. Как и ожидалось, эта вероятность оказалась малой ($\sim 1 \dots 2 \cdot 10^{-5}$). Следовательно, процесс рекомбинации атомов кислорода на внутренней поверхности пор определяет форму профиля плотности атомов по глубине пленки, в то время как процесс удаления углерода идет на его фоне. Так как плотность атомов кислорода максимальна вблизи поверхности пленки, процесс удаления углерода напоминает волну реакции, идущей от верхних слоев вглубь low-k материала с уменьшением скорости распространения этой волны со временем.

Так как уменьшение диэлектрической постоянной осуществляется главным образом за счет повышения пористости и степени «взаимосоединенности» пор $SiOCH$ материала,

воздействие химически активных частиц, проникающих в поры будет возрастать. Следовательно, для исключения повреждения low-k материала важным является поиск методов предотвращения данного проникновения. Нестационарная пространственно-разрешенная динамика удаления CH_3 показывает, что повреждения могут быть уменьшены или устранены вообще при:

- запечатывании верхнего слоя low-k пленки (к примеру, при обработке в плазме);
- нанесении запечатывающей пленки, непроницаемой для атомов кислорода;
- химической модификации стенок пор для увеличения скорости рекомбинации атомов кислорода.

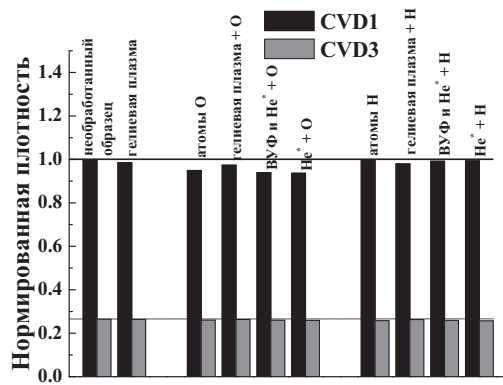
Результаты третьей главы опубликованы в работах [A1, A2, A4, A5].

В четвертой главе рассматривается влияние гелиевой предобработки на взаимодействие low-k материалов с атомами кислорода и водорода.

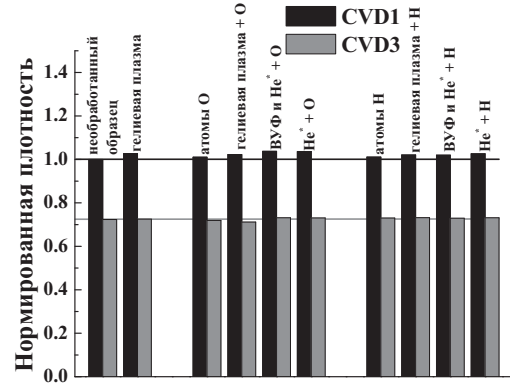
В разделе 4.1 описывается методика установления механизма модификации low-k пленок в плазме гелия, использующая результаты экспериментов и данные модельных расчетов.

В разделе 4.2 приводятся экспериментальные данные по динамике структуры и химического состава low-k пленок при гелиевой предобработке и последующей обработке атомами кислорода и водорода. Результаты измерений относительных изменений интенсивности ИК-активных химических связей в образцах CVD1 и CVD3 после различных стадий обработки представлены на рис. 6. Данные на гистограммах получены как отношения интенсивности соответствующих FTIR пиков к интенсивности тех же пиков в необработанных образцах после вычитания базовой линии. Для корректного сравнения эти данные нормированы на значения для необработанного образца CVD1. Далее в разделе приводится анализ относительного изменения плотности различных химических связей в low-k пленках при обработке.

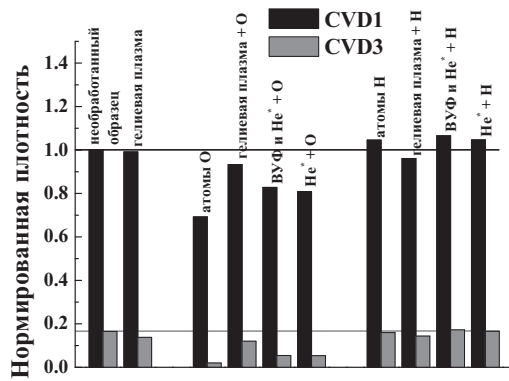
В разделе 4.3 приводятся результаты измерения вероятности гибели атомов кислорода и водорода на low-k пленках после различных обработок. Точность измерения вероятности гибели атомов водорода оказалась существенно ниже, чем в случае атомов кислорода, из-за малого отличия вероятности гибели на образце от ее значения для поверхности тефлона (материал держателя low-k образцов). Для атомов кислорода хорошая повторяемость результатов измерений позволяет говорить о надежности полученных данных. Веро-



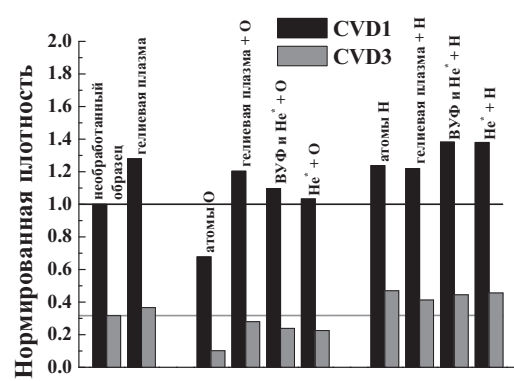
(a) $Si - O - Si$ linear



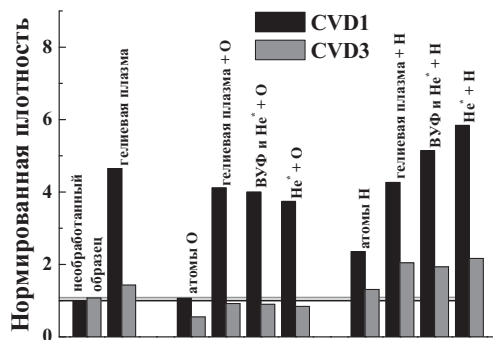
(b) $Si - O - Si$ network



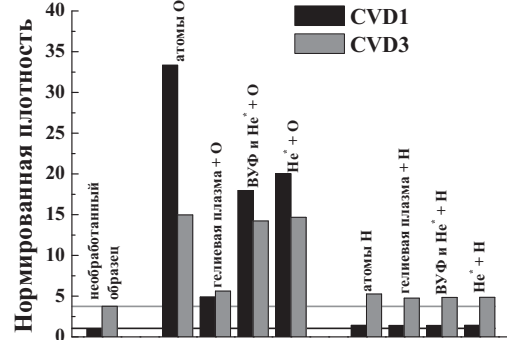
(c) $Si - CH_3$



(d) $C - H$ в CH_3



(e) $C - H$ в CH_2



(f) $O - H$

Рис. 6: Изменения плотностей химических связей в образцах CVD1 и CVD3 после обработки в гелии и обработки атомами кислорода и водорода (FTIR диагностика)

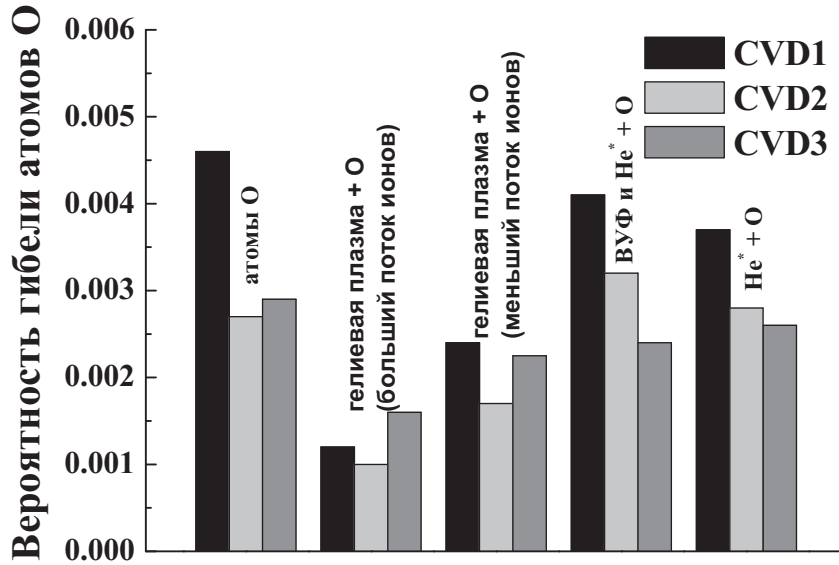


Рис. 7: Вероятности гибели атомов кислорода на образцах CVD1, CVD2 и CVD3, обработанных атомами кислорода с и без гелиевой предобработки.

ятности гибели атомов кислорода на поверхности материалов CVD1, CVD2 и CVD3 после различных обработок представлены на рис. 7. Для оценки влияния запечатывания пор на гибель атомов кислорода в low-k пленках использовалась модель взаимодействия атомов кислорода с *SiOCH* low-k пленками, описанная в разделе 3.3. С ее помощью было показано, что изменения в тонком поверхностном слое ~ 10 нм, приводящие к существенному уменьшению проникновения атомов кислорода в поры после обработки в гелиевой плазме, являются достаточными для уменьшения количества столкновений атомов со стенками пористых каналов и изменения вероятности гибели атомов в low-k пленках сопоставимого с экспериментально измеренным. Сильное уменьшение степени проникновения атомов в поры в принципе может быть обусловлено как запечатыванием пор в поверхностном слое, так и резким уменьшением «взаимосоединенности» пор в верхних слоях.

В [разделе 4.4](#) описан механизм запечатывания пор в верхнем слое low-k пленки при обработке в плазме гелия. Углеводороды, входящие в состав порога, а также метильные группы, замыкающие кремниевые связи на внутренней поверхности пор сильно подвержены влиянию ультрафиолетового излучения, а также, вероятно, метастабильных атомов He^* , которые разрушают углерод-водородные связи и перестраивают их в новую углево-

дородную структуру, включающую в себя атомы углерода и цепочки CH_2 . Бомбардировка низкоэнергетичными ионами гелия стимулирует модификацию неупорядоченной углерод-водородной сетки, которая структурируется в более плотную углеродную сетку (наиболее вероятно в sp^2 фазе), соединенную с $Si - C$ -группами на внутренней поверхности пор.

В разделе 4.5 представлены выводы к четвертой главе. Обработка в гелиевой плазме позволяет существенно уменьшить удаление углерода из пленок атомами кислорода и водорода и, следовательно, уменьшить модификацию пленки. Вероятность гибели атомов кислорода и водорода на low-k пленках существенно уменьшается после предобработки образцов в плазме гелия. Анализ полученных данных, включая результаты моделирования гибели атомов на поверхности и в объеме low-k материалов, говорит о запечатывании пор верхнего слоя пленки (< 10 нм) после предобработки в плазме. Механизм запечатывания, реализуется только при одновременном воздействии ионов гелия и ВУФ фотонов (а также при аналогичном воздействии метастабильных атомов He^*). Согласно AFM и FTIR измерениям, при гелиевой предобработке не происходит модификации $Si - O - Si$ структуры ВУФ фотонами и ионами гелия низких энергий (20-30 эВ).

Результаты четвертой главы опубликованы в работах [A3, A4, A5].

В Заключение представлены основные результаты диссертации.

В работе продемонстрирована возможность измерения вероятности гибели атомов кислорода и водорода на поверхности различных материалов в протоке газа с использованием время-разрешенной актинометрии. Вероятность гибели измерялась по изменению плотности атомов за держателем с исследуемым образцом в процессе увеличения площади открытой поверхности образца. Было показано, что за счет использования временной корреляции, измерения вероятности гибели можно осуществлять даже в случае малых концентраций атомов кислорода и водорода, то есть при зашумленных актинометрических сигналах. С использованием данной методики были измерены вероятности гибели атомов кислорода и водорода на различных low-k $SiOCH$ пленках ($3...4 \cdot 10^{-3}$).

Показано, что основным процессом, определяющим глубину проникновения атомов кислорода в $SiOCH$ low-k пленку и, следовательно, скорость удаления атомов углерода из объема пленки является рекомбинация атомов кислорода с адсорбированными на стенках пор атомами O (с вероятностью рекомбинации $\sim 2...4 \cdot 10^{-4}$). Оценена вероятность реакции удаления метильной группы атомом кислорода при $T \sim 300$ К ($\sim 1...2 \cdot 10^{-5}$). Процесс удаления углерода напоминает волну реакции, идущей от верхних слоев вглубь

low-k материала с уменьшением скорости распространения этой волны со временем.

Установлен механизм запечатывания верхнего (< 10 нм) пористого слоя low-k *SiOCH* пленки в плазме. Механизм запечатывания реализуется только при одновременном воздействии ионов гелия и ВУФ фотонов (и аналогичном воздействии метастабильных атомов *He**). Согласно измерениям, вероятность гибели атомов кислорода и водорода на low-k пленках после предобработки в плазме гелия значительно уменьшается, что говорит об эффективности механизма запечатывания верхнего пористого слоя и снижении степени проникновения и рекомбинации атомов в пористых каналах.

Очевидно, что эффективность данного механизма запечатывания пор зависит от многих параметров, и его оптимизация зависит от типа предобрабатываемого low-k материала, характеристик плазмы, требований технологического процесса и т. д. Однако, понятно, что запечатывание будет более эффективным в нанопористых пленках с более высоким содержанием углерода и остаточных порогенов. Принимая во внимание тот факт, что увеличение содержание углерода уменьшает диэлектрическую постоянную low-k материала, методика запечатывания пор выглядит особенно привлекательно применительно к наиболее перспективным нанопористым углеродсодержащим материалам с наименьшими значениями диэлектрической постоянной.

Список публикаций

- A1. Rakhimova T. V., Braginsky O. V., Kovalev A. S., Lopaev D. V., Mankelevich Y. A., Malykhin E. M., Rakhimov A. T., Vasilieva A. N., Zyryanov S. M., Baklanov M. R. Recombination of O and H Atoms on the Surface of Nanoporous Dielectrics // IEEE Transactions on Plasma Science. 2009. — September. Vol. 37, no. 9. Pp. 1697–1704.
- A2. Braginsky O. V., Kovalev A. S., Lopaev D. V., Malykhin E. M., Mankelevich Y. A., Rakhimova T. V., Vasilieva A. N., Zyryanov S. M., Baklanov M. R. Recombination Probabilities of O and H Atoms on the Surface of Nanoporous Low Dielectric Constant SiOCH Films // Advanced Metallization Conference 2008. 2008. Pp. 573–580.
- A3. Braginsky O. V., Kovalev A. S., Lopaev D. V., Mankelevich Y. A., Malykhin E. M., Proshina O. V., Rakhimova T. V., Rakhimov A. T., Vasilieva A. N., Voloshin D. G., Zyryanov S. M., Baklanov M. R. Interaction of O and H Atoms with low-k SiOCH films

pretreated in He plasma // Materials Research Society Symposium Proceedings. Vol. 1156. 2009. Pp. 1156–D01–06–1156–D01–07.

- A4. Braginsky O. V., Kovalev A. S., Lopaev D. V., Malykhin E. M., Mankelevich Y. A., Rakhimova T. V., Rakhimov A. T., Vasilieva A. N., Zyryanov S. M., Baklanov M. R. The influence of He plasma pretreatment on O and H atom interaction with low-k nanoporous materials // Bulletin of the American Physical Society. 2009. — October. Vol. 54, no. 12. P. 72.
- A5. Брагинский О. В., Васильева А. Н., Зырянов С. М., Ковалев А. С., Лопаев Д. В., М. М. Е., А. М. Ю., Рахимова Т. В., Рахимов А. Т., Бакланов М. Р. Влияние предобработки в гелиевой плазме на взаимодействие атомов О и Н с нанопористыми low-k пленками. Механизм запечатывания нанопор. // 7-я Курчатовская Молодежная Научная Школа. 2009. — Ноябрь. С. 188–189.

Цитированная литература

1. Moore G. E. Cramming more components onto integrated circuits // Electronics Magazine. 1965. — April. Vol. 38, no. 8.
2. International Technology Roadmap for Semiconductors. 2001.
3. Verdonck P., De Roest D., Kaneko S., Caluwaerts R., Tsuji N., Matsushita K., Kemeling N., Travaly Y., Sprey H., Schaekers M., Beyer G. Characterization and optimization of porogen-based PECVD deposited extreme low-k materials as a function of UV-cure time // Surface and Coatings Technology. 2007. — September. Vol. 201, no. 22-23. Pp. 9264–9268.
4. Baklanov M. R., Mogilnikov K. P., Polovinkin V. G., Dultsev F. N. Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. 2000. Vol. 18, no. 3. Pp. 1385–1391.

Подписано к печати 18.05.10
Тираж 100 Заказ 77

Отпечатано в отделе оперативной печати
физического факультета МГУ