

02

Упругое рассеяние нейтрального фтора на атомах Si, O, C и H в диапазоне относительных кинетических энергий 2–200 eV

© А.П. Палов¹, J. Zhang², M. Baklanov², Sh. Wei²¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Institute of Electronic Information Engineering, North China University of Technology, Beijing, China
E-mail: a_palov@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 июня 2019 г.

В окончательной редакции 28 июня 2019 г.

Принято к публикации 26 августа 2019 г.

Бинарные межатомные потенциалы F–F, F–Si, F–O, F–C и F–H рассчитаны из первых принципов (*ab initio*) на основе многоконfigurационного метода самосогласованного поля (CAS-SCF) с базисным набором атомных волновых функций aug-pp-AV6Z и использованы для расчета сдвигов фаз и сечений упругого рассеяния атомов в диапазоне относительных кинетических энергий 2–200 eV. Ожидается, что полученные сечения упругого рассеяния будут полезны для описания распыления и травления пористых органосиликатных пленок с этиленовыми мостиками, используемых в современной наноэлектронике.

Ключевые слова: распыление, травление, фтор, органосиликатные стекла.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.23.48713.17955

В ближайшие годы полупроводниковая промышленность может снизить требования к величине диэлектрической проницаемости пленок в технологии межконтактных соединений для первых четырех слоев от 2.5 до 2.7–3.2 из-за использования воздушных зазоров в четных слоях и сверхтонких диффузионных барьеров [1,2]. Одна из главных причин этой тенденции — низкие значения модуля Юнга высокопористых пленок. Это создает проблемы при изготовлении конечных продуктов и снижает их надежность. Поэтому одновременно с уменьшением пористости изучается возможность улучшения механических свойств за счет внедрения углеродных мостиков, например этиленовых групп ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) [3], в матрицу органосиликатных стекол [4,5].

Наиболее успешной технологией травления пленок по-прежнему является использование пучков нейтральных атомов Cl [6] в двухкамерных травильных установках. Этот подход позволяет получать форму глубоких отверстий и канавок, близкую к идеальной, поскольку в процессе травления исключается влияние зарядки диэлектрика плазмой и UV-излучения. Хлор, однако, является ядовитым газом, поэтому вопрос его замены представляется исключительно актуальным. Одним из кандидатов на замену хлора является фтор.

Для описания распыления пленок обычно используются либо метод Монте-Карло (МК), если известны сечения упругого рассеяния [7], либо метод молекулярной динамики (МД), если известны потенциалы межатомного взаимодействия [8]. Использование метода МД позволяет не только рассчитать энергетические и угловые закономерности распыления и отражения атомов, но и получить такие важные параметры, как объемная и поверхностная энергия связи атомов в твердом теле.

Применение МД к реальным задачам наноэлектроники ограничено высокими требованиями к компьютерным ресурсам, и основным подходом при моделировании наноустройств по-прежнему остается метод МК. Целью настоящей работы является квантово-механический расчет межатомных потенциалов и сечений упругого рассеяния атомных пар, вовлеченных в процесс распыления пористых органосиликатных пленок атомами фтора, т.е. F–H, F–C, F–O, F–F и F–Si, для последующего использования их в методе МК [9].

В качестве потенциала взаимодействия атомных пар F–H, F–C, F–O, F–F и F–Si были использованы соответствующие термы молекул в основном состоянии, т.е. $^1\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Pi$, $^2\Pi$ и $^1\Sigma^+$ соответственно. Мы провели расчеты этих термов на основе многоконfigurационного метода Хартри–Фока (CAS-SCF) для межатомных расстояний от 0.4 до 20 а.е. Все расчеты были выполнены с использованием пакета программ MOLPRO 2010.1 [10] с набором базисных атомных волновых функций AV6Z [11].

На рис. 1 показаны потенциалы, использованные в настоящей работе для атомных пар F–H, F–F, F–C, F–O и F–Si. Хорошо видно, что все пять потенциалов имеют области притяжения с ямами разной глубины: от минимального значения -0.42 eV для пары F–F до максимального 5 eV для молекулы F–H. Равновесные расстояния изменяются от 0.9 Å для молекулы F–H до 1.59 Å для атомной пары F–Si.

Фазовые сдвиги $\delta_l(E)$ определялись путем анализа решения радиального уравнения Шредингера в асимптотической области для относительной кинетической энергии атомов E в диапазоне 2–200 eV. Расчеты фазовых сдвигов были ограничены значением 0.001 rad,

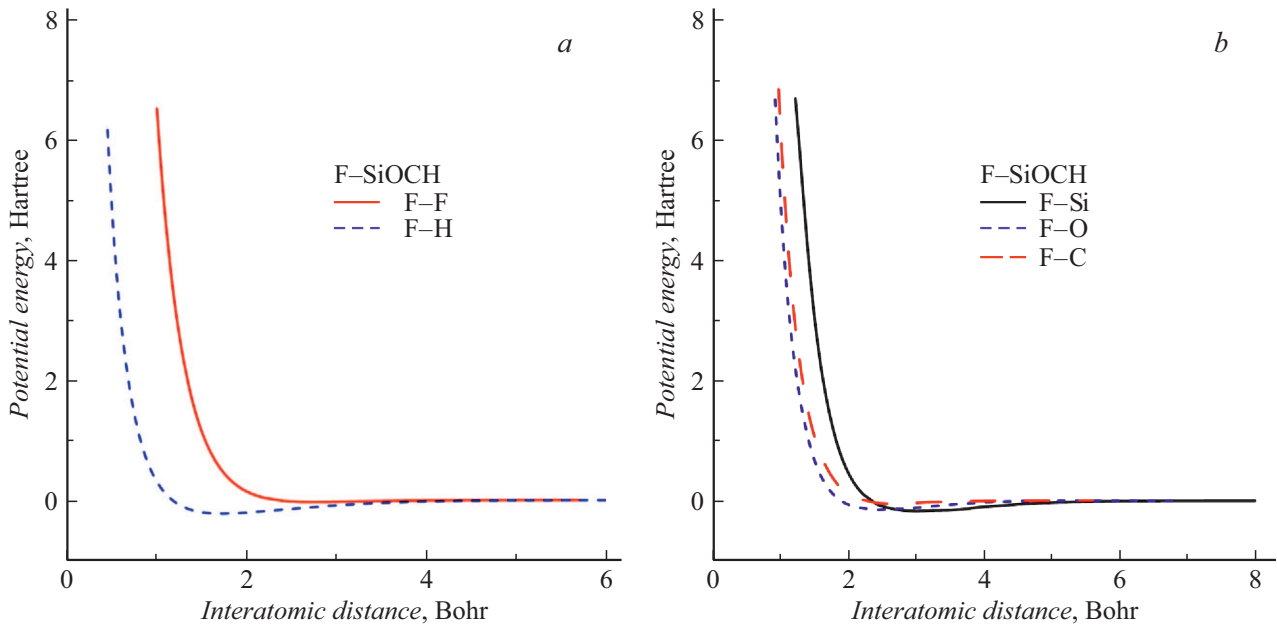


Рис. 1. Потенциальная энергия атомных пар F–F, F–H (а) и F–Si, F–O и F–C (b), используемых при описании распыления органосиликатных пленок вида $\text{SiO}_2\text{C}_x\text{H}_y$.

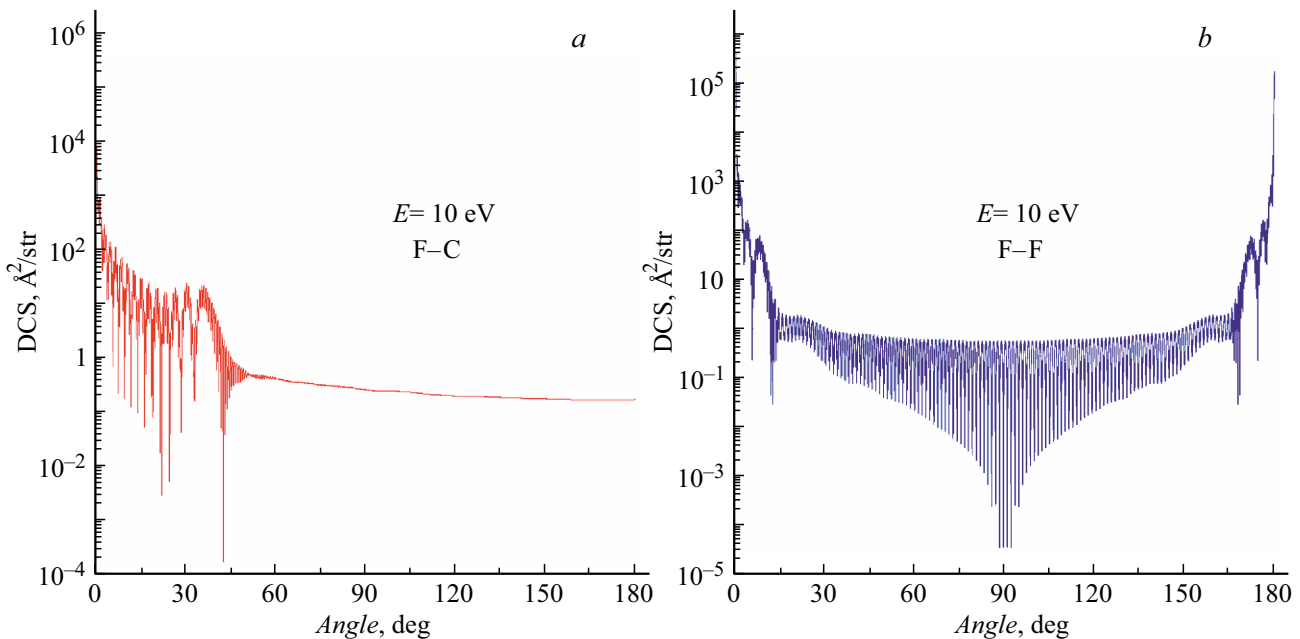


Рис. 2. Дифференциальное сечение рассеяния атомных пар F–C (а) и F–F (b) для относительной кинетической энергии 10 eV как функция угла рассеяния в системе центра масс атомной пары.

что для энергии 200 eV соответствовало максимальному орбитальному квантовому числу $l_{\max} = 90$ для F–H, $l_{\max} = 814$ для F–F, $l_{\max} = 2907$ для F–C, $l_{\max} = 2655$ для F–O и $l_{\max} = 7203$ для F–Si. Полученные значения фазовых сдвигов $\delta_l(E)$ затем использовались для расчетов дифференциального и интегрального сечений упругого рассеяния.

Для гетерогенных атомных пар дифференциальное сечение рассеяния в системе центра масс рассчитывалось

на основе уравнения

$$\frac{d\sigma_{cm}}{d\Omega}(E, \theta) = \left| \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2l+1)}{k} e^{i\delta_l(E)} \sin \delta_l(E) P_l(\cos \theta) \right|^2, \quad (1)$$

где $P_l(\cos \theta)$ — l -й полином Лежандра, а $k = \{2\mu E/\eta^2\}^{1/2}$ — волновой вектор, θ — угол рассеяния в системе центра масс гетерогенной молекулы,

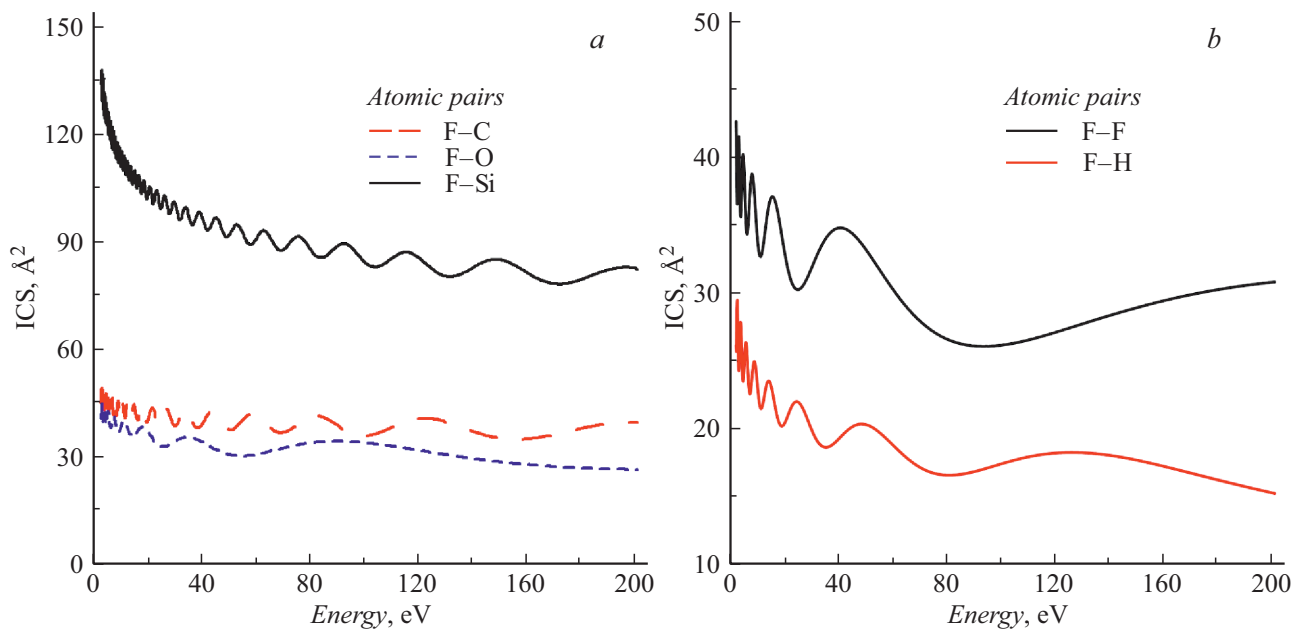


Рис. 3. Зависимость интегрального сечения упругого рассеяния атомных пар F–C, F–O и F–Si (a), F–F и F–H (b) от относительной кинетической энергии атомов.

μ — приведенная масса молекулы, E — кинетическая энергия относительного движения атомов пары.

Дифференциальное сечение (ДС) рассеяния гомогенных атомных пар (в нашем случае F–F) в системе центра масс рассчитывалось на основе уравнения [12]:

$$\frac{d\sigma_{cm}}{d\Omega}(E, \theta) = 2 \left| \sum_{l=0,2,4,\dots}^{\infty} \frac{(2l+1)}{k} e^{i\delta_l(E)} \sin \delta_l(E) P_l(\cos \theta) \right|^2, \quad (2)$$

где $k = \{2\mu E/\eta^2\}^{1/2}$ — волновой вектор, θ — угол рассеяния в системе центра масс гомогенных молекул, μ — приведенная масса гомогенной молекулы, E — кинетическая энергия относительного движения атомов пары.

Интегральные сечения рассчитывались по аналитическим формулам, полученным интегрированием выражений (1), (2) по всем полярным и азимутальным углам.

На рис. 2 представлены дифференциальные сечения атомных пар F–C (a) и F–F (b) для относительной кинетической энергии 10 eV в зависимости от угла рассеяния в системе центра масс атомной пары. В случае тождественных атомов (рис. 2, b) видно, что ДС зеркально симметрично относительно угла 90°. Для обоих случаев хорошо видны максимумы при радужных углах (близких к 30 и 15°), соответствующие положению сингулярности в классическом ДС. Для пары F–C радужный угол равен 35°, а ДС спадает почти монотонно с дальнейшим увеличением угла рассеяния.

На рис. 3 изображены интегральные сечения упругого рассеяния атомных пар как функции относительной кинетической энергии. Наиболее примечательным для полученных интегральных сечений является наличие

хорошо распознаваемых Глори-максимумов, количество которых [13] равно числу связанных состояний, поддерживаемых исследуемым потенциалом. В случае пар F–Si, F–O, F–C, F–F и F–H число таких состояний равно 67, 18, 58, 12 и 14 соответственно. Видно, что на рис. 3 для всех пяти потенциалов изображена лишь часть таких максимумов.

Авторы ожидают, что потенциалы и сечения упругого рассеяния, полученные для парных потенциалов атомных пар F–Si, F–O, F–C, F–F и F–H, будут использованы при описании распыления либо методом МК, либо методом МД для типичных энергий плазменного процессинга, т.е. 2–200 eV. Все фазовые сдвиги и сечения упругого рассеяния рассчитывались с помощью программ, созданных в НИИЯФ МГУ. Полученные потенциалы, сдвиги фаз и сечения могут быть предоставлены по соответствующему запросу (А.П.).

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова [14].

Финансирование работы

Исследование проведено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-52-53017) и National Natural Science Foundation of China (грант № 81811530114).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] IRDS Roadmap.
https://irds.ieee.org/images/files/pdf/2017/2017IRDS_MM.pdf
- [2] *Yim K.S., Mukherjee S., Xie B., Braaton E., Tong M., Ma J., Raj D., Padhi D.* // Advanced Metallization Conf. Beijing, China: North China University, 2018. P. 2–1.
- [3] *Nenashev R., Wang Y., Liu C., Kotova N., Vorotilov K., Zhang J., Wei Sh., Seregin D., Vishnevskiy A., Leu J., Baklanov M.R.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2017. V. 6. N 10. P. N182–N188.
- [4] *Li H., Knaup J.M., Kaxiras E., Vlassak J.J.* // Acta Mater. 2011. V. 59. N 1. P. 44–52.
- [5] *Burg J.A., Oliver M.S., Frot T.J., Sherwood M., Lee V., Dubois G., Dauskardt R.H.* // Nature Commun. 2017. V. 8. P. 1019 (1–8).
- [6] *Samukawa S., Sakamoto K., Ichiki K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. N 7B. Pt 2. P. L779–L782.
- [7] *Aiello D., Pletnev V.V., Falcone G., Forlano L.* // Nuovo Cimento D. 1994. V. 16. N 1. P. 75–88.
- [8] *Ghorbani-Asl M., Kretschmer S., Spearot D.E., Krasheninikov A.V.* // 2D Mater. 2017. V. 4. N 2. P. 025078 (1–9).
- [9] *Palov A.P., Balint-Kurti G.G., Voronina E.N., Rakhimova T.V.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2018. V. 36. N 4. P. 041303.
- [10] *Werner H.-J., Knowles P.J., Knizia G., Manby F.R., Schütz M., Celani P., Korona T., Lindh R., Mitrushenkov A., Rauhut G., Shamasundar K.R., Adler T.B., Amos R.D., Bernhardsson A., Berning A., Cooper D.L., Deegan M.J.O., Dobbyn A.J., Eckert F., Goll E., Hampel C., Hesselmann A., Hetzer G., Hrenar T., Jansen G., Köppl C., Liu Y., Lloyd A.W., Mata R.A., May A.J., McNicholas S.J., Meyer W., Mura M.E., Nicklass A., O'Neill D.P., Palmieri P., Pflüger K., Pitzer R., Reiher M., Shiozaki T., Stoll H., Stone A.J., Tarroni R., Thorsteinsson T., Wang M., Wolf A.* // MOLPRO. Version 2010.1. A package of ab initio programs. 2010.
- [11] *Woon D.E., Dunning T.H., Jr.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. N 2. P. 1358–1371.
- [12] *Balint-Kurti G.G., Palov A.P.* The theory of molecular collisions. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. 294 p.
- [13] *Bernstein R.B.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. N 3. P. 795–804.
- [14] *Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V.I., Opanasenko V.* // „Lomonosov“: Supercomputing at Moscow State University // Contemporary high-performance computing: from petascale toward exascale. Ser. Chapman & Hall/CRC Computational Science. Boca Raton: CRC Press, 2013. P. 283–307.