

01.1;13.1;13.3

Особенности воздействия ионов He и Ag низких энергий на нанопористые Si/SiO₂-материалы

© А.А. Сычева¹, Е.Н. Воронина^{1,2}¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: sycheva.phys@gmail.com

Поступило в Редакцию 25 февраля 2020 г.

В окончательной редакции 25 февраля 2020 г.

Принято к публикации 6 марта 2020 г.

Методом молекулярной динамики выполнено моделирование воздействия ионов He и Ag низких энергий (50–200 eV) на нанопористые материалы на основе Si и SiO₂. Полученные результаты подтверждают наблюдаемый экспериментально эффект уплотнения приповерхностных слоев материалов с малыми размерами пор и низкой пористостью, который обусловлен иницированным ионами процессом схлопывания пор. Исследованы различия в воздействии на нанопористые материалы ионов He и Ag и влияние их энергии на интенсивность структурных изменений.

Ключевые слова: low-*k* диэлектрики, нанопористые материалы, молекулярная динамика, схлопывание пор.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.11.49492.18260

В настоящее время нанопористые органосиликатные пленки с ультранизкой диэлектрической проницаемостью *k* (low-*k* диэлектрики) широко применяются для изоляции проводящих элементов в межслойных соединениях сверхбольших интегральных схем (СБИС), что позволяет увеличить их быстродействие, снизить диссипацию энергии, повысить скорость распространения сигнала. Однако обработка таких материалов в плазме может приводить к заметному росту их диэлектрической проницаемости в связи с тем, что наличие в них соединенных друг с другом пор облегчает проникновение свободных радикалов плазмы, способных иницировать различные химические реакции и вызывать деградацию пленок. Поэтому исследование процессов взаимодействия частиц плазмы с поверхностью пористых материалов является одной из актуальных задач современной микро- и наноэлектроники.

Экспериментально с помощью методов эллипсометрической порометрии [1] и рентгеновской рефлектометрии [2] было показано, что воздействие ионов инертных газов на органосиликатные пленки с малым размером пор (менее 1.5 nm) вызывает формирование сплошного слоя на поверхности материала вследствие схлопывания пор. Эффекты схлопывания пор в кремниевых нанопористых моделях под действием ионов Ag с энергией 200 eV изучались в [3,4] методом молекулярной динамики (МД). В рамках настоящей работы проведено исследование методом МД результатов облучения ионами He и Ag низких энергий (50–200 eV) аналогичных моделей на основе кремния и диоксида кремния.

Расчеты были выполнены для структурных аналогов пленок SiOCH, применяемых в современном технологическом процессе [5,6]: радиус пор $R_{\text{pore}} = 0.8$ nm, пористость $P = 22\%$ (модель M22/08); $R_{\text{pore}} = 2.8$ nm,

$P = 44\%$ (модель M44/28). Для описания межатомного взаимодействия в Si/SiO₂-моделях использовались силовые поля Stillinger–Weber [7] и Tersoff [8] соответственно; взаимодействие ионов друг с другом и с атомами материалов описывалось с помощью потенциала Мольера [9]. МД-моделирование проводилось с накоплением повреждений (как, например, в [10,11]). Подавление перегрева материала осуществлялось благодаря периодическому воздействию на систему внешнего термостата Берендсена при температуре 300 K в соответствии с алгоритмом, подробно описанным в [3,4,11]. Вычисления выполнялись с помощью свободного программного пакета LAMMPS [12] с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова.

В [3,4] показано, что под воздействием ионов Ag на модели M44/28(Si) происходит деформация пор, однако существенных изменений в морфологии материала не наблюдается. В случае модели M22/08(Si) с малыми порами в приповерхностных слоях материала происходит интенсивное схлопывание пор, в результате которого образуется непрерывный сплошной слой, препятствующий дальнейшему проникновению ионов и активных радикалов плазмы в расположенные ниже поры. Расчеты, выполненные в рамках настоящей работы, демонстрируют, что в результате воздействия ионов Ag и He на модели M22/08 и M44/28(Si/SiO₂) наблюдаются аналогичные эффекты. Таким образом, в указанном диапазоне энергий ионов структура моделей M44/28 с большими порами остается стабильной при воздействии налетающих частиц. Однако в моделях M22/08 с малыми порами происходит заметная модификация их приповерхностных слоев, поэтому далее эффекты, возникающие в M22/08, рассмотрены более подробно.

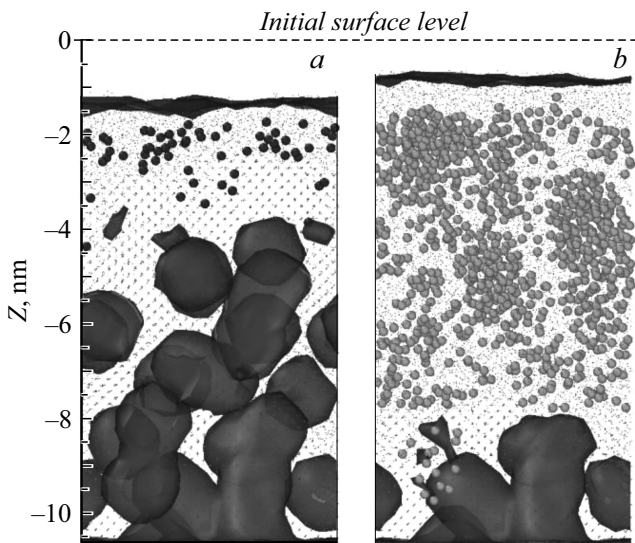


Рис. 1. Изображения моделей M22/08(Si) (вид сбоку) после достижения стабильного состояния под воздействием на материал ионов Ag (a) и He (b) с исходной энергией 100 eV.

Таблица 1. Параметры структурных изменений, происходящих в модели M22/08(Si) под воздействием ионов He и Ar

Ион	E, eV	$F_{coll}, 10^{15} \text{cm}^{-2}$	H_s, nm	R, nm
He	50	2.5	3.4	1.6 ± 1.0
	100	0.8	7.0	4.3 ± 1.8
Ar	50	1.4	1.5	0.5 ± 0.4
	100	0.3	2.0	0.7 ± 0.5
	200	0.2	2.7	1.1 ± 0.5

Таблица 2. Параметры структурных изменений, происходящих в модели M22/08(SiO₂) под воздействием ионов He и Ar

Ион	E, eV	$F_{coll}, 10^{15} \text{cm}^{-2}$	H_s, nm	R, nm
He	50	27.6	4.3	2.5 ± 0.8
	100	7.2	7.2	3.4 ± 1.4
Ar	50	10.8	1.9	1.3 ± 0.5
	100	4.0	2.2	1.6 ± 0.5
	200	2.0	3.3	2.4 ± 0.9

Полученные результаты свидетельствуют о том, что под воздействием ионов Ar процесс схлопывания пор в диоксиде кремния затрагивает более глубокие слои материала, чем в кремнии, так как глубина проникновения R ионов Ar в модель M22/08(SiO₂) больше, чем в M22/08(Si) (табл. 1, 2). Различия в воздействии ионов Ar и He на нанопористые материалы хорошо видны из рис. 1. Более легкие ионы He могут проникать в материал существенно глубже, чем ионы Ar, и активно накапливаться в нем (табл. 1, 2), что приводит к образованию более протяженного сплошного слоя в приповерхностных слоях M22/08.

Скорость изменения толщины сплошного слоя H_s нелинейно меняется с увеличением флюенса налетающих ионов F . Как хорошо видно из рис. 2, сразу после формирования сплошного слоя его толщина заметно увеличивается благодаря активному схлопыванию пор в материале. Однако при дальнейшем росте флюенса наблюдается снижение интенсивности указанного процесса, так как образовавшийся слой препятствует проникновению налетающих частиц в более глубокие слои материала. Таким образом, при длительном воздействии ионов на нанопористый материал M22/08 структурные изменения в приповерхностных слоях материала прекращаются, и величина H_s остается постоянной.

Существенное влияние на скорость изменения величины H_s оказывают тип налетающих ионов, их энергия и материал мишени. Под воздействием ионов Ar модификация моделей M22/08 и достижение их стабильного состояния, при котором в материале дальнейшее схлопывание пор прекращается, происходит быстрее, чем в случае ионов He. При этом с увеличением энергии налетающих частиц E процесс схлопывания затрагивает большее число пор, так как увеличивается глубина проникновения ионов в материал (табл. 1, 2) и таким образом происходят более интенсивные структурные изменения. Особенности данного процесса в случае различных материалов мишени хорошо видны из сравнения рис. 2, a и b. В отличие от M22/08(SiO₂) в модели M22/08(Si) сплошной слой формируется на поверхности практически сразу после начала воздействия ионами на материал. Данное различие наиболее заметно проявляется для ионов He с энергией 50 eV (рис. 2, a, b, кривые 2). Для оценки скорости схлопывания пор в рассматриваемых моделях был определен флюенс F_{coll} , при котором в материале образуется сплошной слой толщиной в 1 nm (табл. 1, 2). При одинаковых энергиях налетающих ионов величина F_{coll} на порядок больше для диоксида кремния, чем для кремния.

Зависимость толщины сплошного слоя H_s от энергии налетающих ионов E продемонстрирована на рис. 3. Хорошо видно, что в диапазоне 50–200 eV с увеличением значений E величина H_s растет линейно. Наиболее активный рост толщины слоя наблюдается для ионов He: для рассматриваемого диапазона энергий различие в величинах H_s для ионов He и Ar составляет $\sim 2-3$ раза. Приведенные данные также свидетельствуют о том, что при одинаковых условиях воздействия на материал в пористом диоксиде кремния происходит формирование более протяженного сплошного слоя, чем в пористом кремнии.

Сплошной слой, образовавшийся в M22/08 под воздействием ионов Ar и He, запечатывает нижележащие поры и препятствует проникновению свободных радикалов в глубь пористой структуры. При этом толщина используемой в технологическом процессе low- k пленки (~ 200 nm) существенно больше толщины образовавшегося на ее поверхности сплошного слоя, который, как показали выполненные расчеты, не превышает несколь-

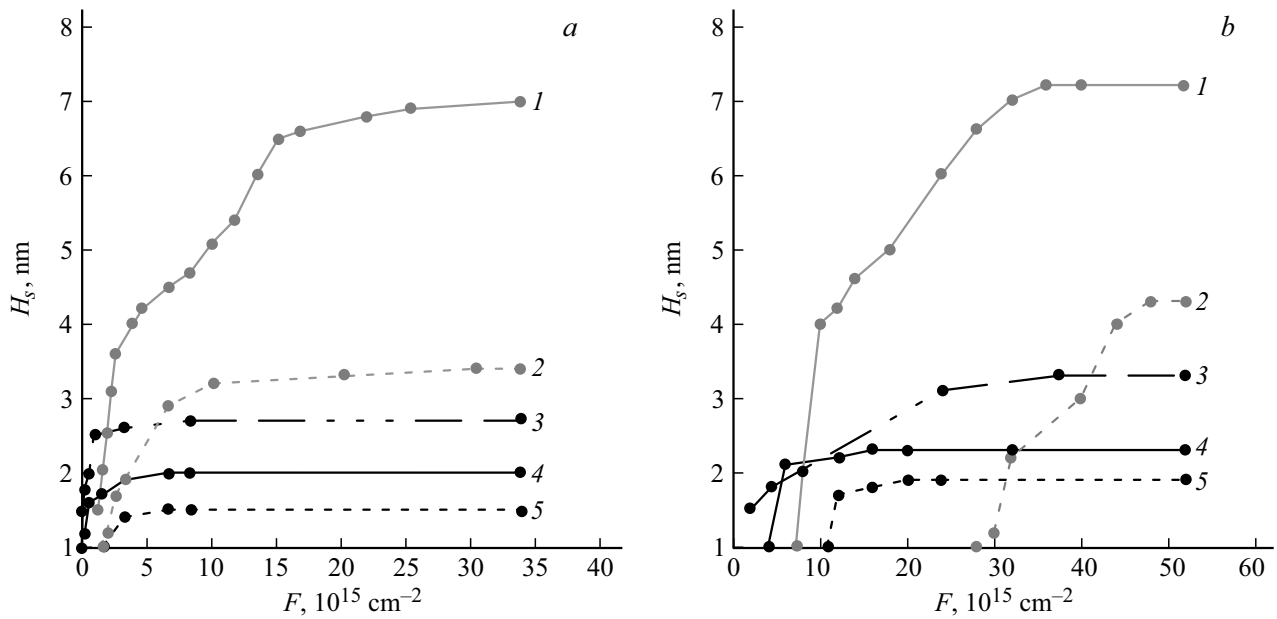


Рис. 2. Зависимости величины H_s от флюенса налетающих ионов He (1, 2) и Ag (3–5) с исходной энергией 50 (2, 5), 100 (1, 4) и 200 eV (3) для моделей пористых материалов M22/08(Si) (a) и M22/08(SiO₂) (b).

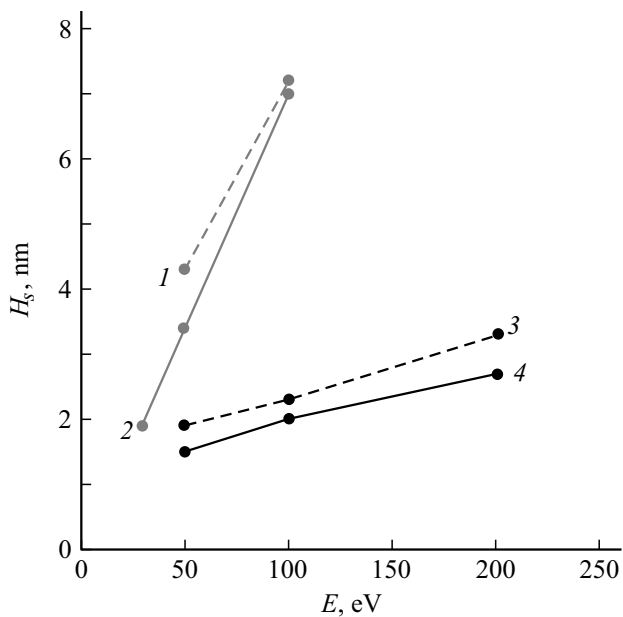


Рис. 3. Зависимости величины H_s от энергии налетающих ионов He (1, 2) и Ag (3, 4) для моделей M22/08(Si) (2, 4) и M22/08(SiO₂) (1, 3).

ких нанометров при рассмотренных условиях облучения. На основании модели двух последовательно соединенных конденсаторов были сделаны оценки диэлектрической проницаемости материала после воздействия ионов, которые показали, что в результате схлопывания пор в CVD-пленках данная величина меняется не более чем на 1–2%. Это означает, что предварительное облучение low- k диэлектриков ионами инертных газов

низких энергий может использоваться для снижения повреждения таких материалов химически активными радикалами при последующей плазменной обработке.

Таким образом, результаты проведенного моделирования позволяют сделать следующие выводы.

Под воздействием ионов He и Ag низких энергий (50–200 eV) на материалы с малыми порами (0.8 nm) вблизи их поверхности наблюдается образование сплошного слоя в результате схлопывания пор. Однако скорость данного процесса в случае пористого диоксида кремния заметно ниже, чем для пористого кремния. При аналогичных условиях воздействия в материалах с большими порами (2.8 nm) существенных структурных изменений не наблюдается.

Толщина сплошного слоя, образовавшегося в материалах с малыми порами, достигает фиксированной величины H_s , которая не меняется при дальнейшем воздействии ионов. Значение H_s линейно зависит от энергии налетающих частиц, причем наибольшее ее значение соответствует воздействию ионов He.

Образование на поверхности материала с малыми порами сплошного слоя относительно небольшой толщины практически не влияет на величину диэлектрической проницаемости low- k пленок. Наличие такого слоя может препятствовать проникновению радикалов плазмы в глубь пористой структуры при дальнейшей плазменной обработке и таким образом способствовать снижению степени деградации исследуемых материалов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-12-10361П).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Braginsky O.V., Kovalev A.S., Lopaev D.V., Malykhin E.M., Mankelevich Yu.A., Proshina O.V., Rakhimova T.V., Rakhimov A.T., Voloshin D.G., Vasilieva A.N., Zyryanov S.M., Smirnov E.A., Baklanov M.R.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. N 4. P. 043303 (1–11). DOI: 10.1063/1.3549733
- [2] *Urbanowicz A.M., Shamiryan D., Zaka A., Verdonck P., De Gendt S., Baklanov M.R.* // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. N 5. P. H565–H573. DOI: 10.1149/1.3355881
- [3] *Sycheva A.A., Voronina E.N., Rakhimova T.V., Rakhimov A.T.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 475. P. 1021–1032. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.01.078
- [4] *Voronina E.N., Sycheva A.A., Lopaev D.V., Rakhimova T.V., Rakhimov A.T., Proshina O.V., Voloshin D.G., Zyryanov S.M., Zotovich A.I., Mankelevich Yu.A.* // Plasma Process Polym. 2020. V. 17. N 2. P. 1900165 (1–15). DOI: 10.1002/ppap.201900165
- [5] *Rakhimova T.V., Lopaev D.V., Mankelevich Yu.A., Rakhimov A.T., Zyryanov S.M., Kurchikov K.A., Novikova N.N., Baklanov M.R.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48. N 17. P. 175203(1–13). DOI: 10.1088/0022-3727/48/17/175203
- [6] *Palov A.P., Voronina E.N., Rakhimova T.V., Lopaev D.V., Zyryanov S.M., Mankelevich Yu.A., Krishtab M.B., Baklanov M.R.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2016. V. 34. N 4. P. 041205. DOI: 10.1116/1.4946838
- [7] *Stillingner F.H., Weber T.A.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 8. P. 5262–5271. DOI: 10.1103/PhysRevB.31.5262
- [8] *Munetoh S., Motooka T., Moriguchi K., Shintani A.* // Comp. Mater. Sci. 2007. V. 39. N 2. P. 334–339. DOI: 10.1016/j.commatsci.2006.06.010
- [9] *Molière G.* // Z. Naturforsch. A. 1947. V. 2. N 3. P. 133–145. DOI: 10.1515/zna-1947-0302
- [10] *Moore M.C., Kalyanasundaram N., Freund J.B., Johnson H.T.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2004. V. 225. N 3. P. 241–255. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.04.175
- [11] *Timonova M., Lee B.-J., Thijsse B.J.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2007. V. 225. N 1. P. 195–201. DOI: 10.1016/j.nimb.2006.11.023
- [12] *Plimpton S.* // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. N 1. P. 1–19. DOI: 10.1006/jcph.1995.1039