

13.1

Устойчивость органосиликатных low- k диэлектриков с бензольными мостиками к воздействию вакуумного ультрафиолетового излучения плазмы в процессе нанесения Ta барьерного покрытия

© А.Ф. Паль¹, А.Н. Рябинкин¹, А.О. Серов¹, Т.В. Рахимова¹, А.С. Вишневецкий², Д.С. Серегин²,
К.А. Воротилов², М.Р. Бакланов²

¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия
E-mail: alex.ryabinkin@gmail.com

Поступило в Редакцию 29 августа 2023 г.

В окончательной редакции 9 ноября 2023 г.

Принято к публикации 16 ноября 2023 г.

Исследована устойчивость периодических мезопористых органосиликатных low- k диэлектриков с бензольными мостиками к воздействию вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения плазмы при осаждении танталовых барьерных покрытий методом магнетронного распыления с дополнительной ионизацией индукционным высокочастотным разрядом. Обнаружена корреляция состава и особенностей пористой структуры образцов с их гидрофобностью и устойчивостью к ВУФ излучению.

Ключевые слова: low- k диэлектрики, ВУФ, барьерные слои, PVD.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.04.57099.19711

Пористые органосиликатные стекла (OSG) с низкой диэлектрической проницаемостью (low- k) используются в микроэлектронике для сверхбольших интегральных схем (СБИС). Снижение диэлектрической проницаемости k обеспечивается введением концевых углеродных групп в матрицу SiO_2 , что приводит к образованию менее полярных связей Si–C (по сравнению с Si–O) и появлению микропор. Пористость может быть увеличена добавлением удаляемого органического порогена [1]. Пористость уменьшает k , но снижает и механическую прочность диэлектриков [2]. Введение в матрицу SiO_2 органических мостиковых групп вместо связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ увеличивает прочность материала, уменьшает его плотность и k [3]. Это реализуется в периодических мезопористых органосиликатных (РМО) материалах [4]. Механическая прочность и контролируемая пористость делают пленки РМО потенциально привлекательными в качестве межслойных диэлектриков для микроэлектроники.

Диэлектрический материал должен выдерживать воздействие плазмы в damascene-процессе интеграции медных проводников [5]. Для предотвращения диффузии медные проводники отделяются от диэлектрика барьерным слоем (обычно из Ta или TaN), формируемым методом физического осаждения из газовой фазы с дополнительной ионизацией потока распыляемых атомов (IPVD). Воздействие плазмы на OSG диэлектрик приводит к его повреждению активными радикалами, ионами плазмы и вакуумным ультрафиолетовым (ВУФ) излучением [6]. Обычно повреждение

обусловлено удалением метильных групп, обеспечивающих гидрофобность материала, что ведет к увеличению k .

В настоящей работе исследована устойчивость РМО пленок с бензольными мостиками к воздействию ВУФ излучения IPVD плазмы в условиях осаждения барьерных покрытий. Среди углеродных мостиков бензольные мостики исследованы меньше других, хотя они представляют большой интерес благодаря наилучшим механическим свойствам за счет формирования квазикристаллической матрицы [7]. Недостатком этих материалов является гидрофильность, приводящая к увеличению k (как показано в таблице). Для решения этой проблемы добавляют концевые метильные группы, но при этом изменение механических характеристик носит перколяционный характер, что связано с трудностями формирования квазикристаллического скелета в присутствии этих групп. Поэтому при выборе подобных материалов для использования в технологии производства СБИС необходимо исследование других свойств этого семейства материалов вблизи перколяционного порога.

Были изготовлены два типа пленок. Первый — метил-модифицированные силикаты, в которых связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ частично замещены мостиковыми бензольными группами $\equiv\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}\equiv$, полученные согидролизом метилтриметоксисилана (MTMS) и 1,4-бис(триэтоксисил)бензола (BTESB) в тэтрагидрофуране (РМО пленки) [7]. Второй — метил-модифицированные силикаты, полученные согидролизом тэтраэтоксисилана (TEOS) и метилтриэтоксисилана

Характеристики исходных пленок диэлектриков (d и n — толщина и показатель преломления, V_{open} и S — открытая пористость и удельная площадь поверхности по данным эллипсометрической порометрии)

| Образец | Мольное отношение прекурсоров в пленкообразующем растворе | $[\text{CH}_3]/[\text{Si}]$ | $[\text{C}_6\text{H}_4]/[\text{Si}]$ | $[\text{O}]/[\text{Si}]$ | d , nm (± 3) | n (± 0.001) | k (± 0.1) | V_{open} , % (± 1) | S , m^2/cm^3 |
|---------|---|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------|----------------------|---------------------|-------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| d100 | BTESB/MTMS=100/0 | 0 | 0.5 | 1.5 | 215 | 1.50 | 16.3 | 5 | 255 |
| p100 | BTESB/MTMS=100/0 | 0 | 0.5 | 1.5 | 213 | 1.38 | 5.2 | 26 | 914 |
| p45 | BTESB/MTMS=45/55 | 0.38 | 0.31 | 1.5 | 258 | 1.30 | 2.6 | 38 | 765 |
| p25 | BTESB/MTMS=25/75 | 0.6 | 0.2 | 1.5 | 204 | 1.30 | 2.3 | 37 | 559 |
| pOSG | TEOS/MTEOS=40/60 | 0.6 | — | 1.7 | 181 | 1.26 | 2.3 | 36 | 427 |
| dOSG | TEOS/MTEOS=40/60 | 0.6 | — | 1.7 | 219 | 1.38 | 3.0 | 9 | 219 |

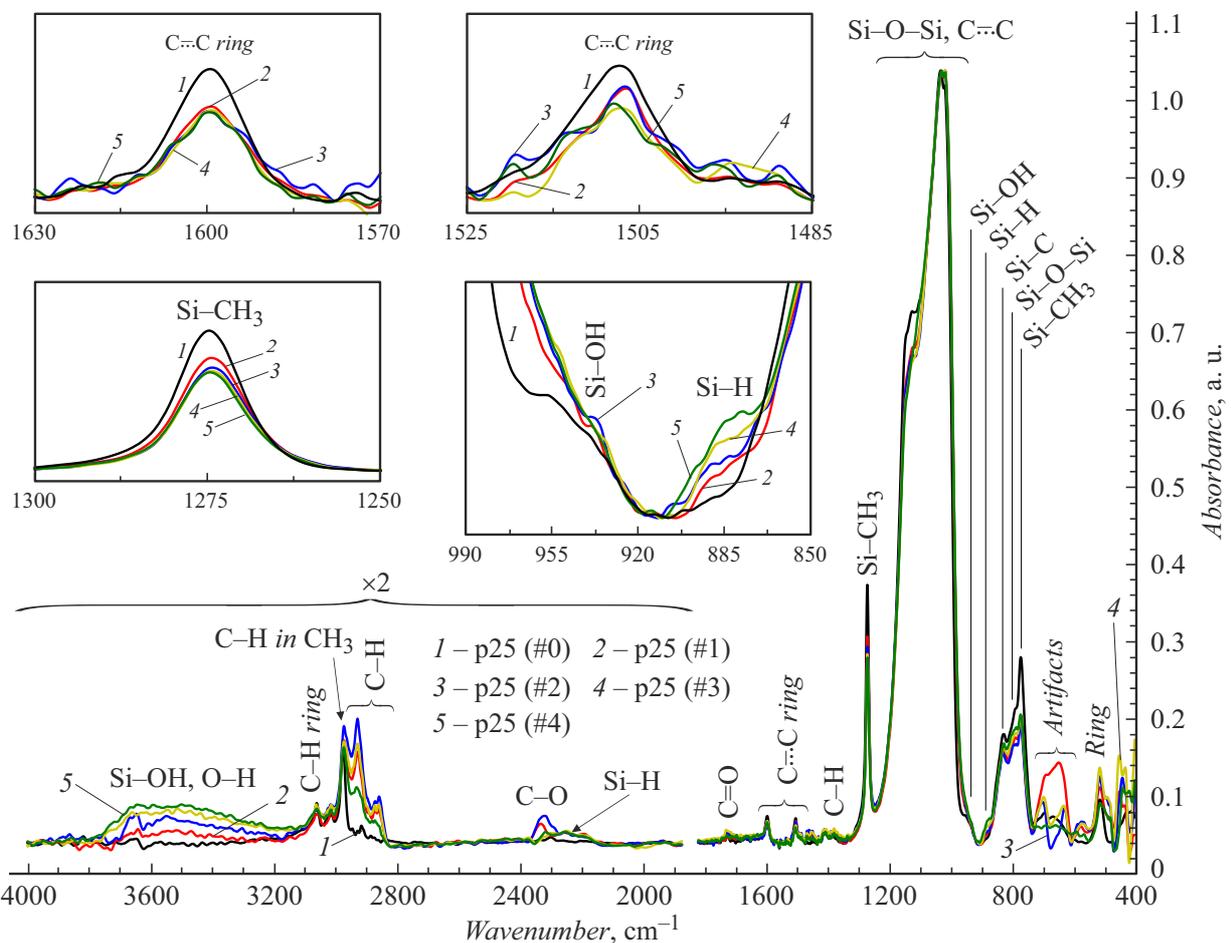


Рис. 1. Пример ИК-спектров образцов p25 после воздействия плазмы IPVD-разряда в различных режимах (#0, #1, #2, #3 и #4). Спектры нормированы на максимум полосы Si–O–Si и C=C бензольного кольца.

(MTEOS) в водно-спиртовой среде (OSG-пленки) [8]. Пленки осаждались на подложки Si (100) (\varnothing 100 mm) методом центрифугирования с последующей термообработкой на воздухе (200°C , 30 min) и в азоте (430°C , 30 min). Открытая пористость и распределения пор по радиусу оценивались с помощью эллипсометрической порометрии. Используемые

методы определения параметров пленок описаны в [9]. Состав, рассчитанный из соотношения прекурсоров, представленный в виде отношений концентраций $[\text{CH}_3]/[\text{Si}]$, $[\text{C}_6\text{H}_4]/[\text{Si}]$, $[\text{O}]/[\text{Si}]$, и измеренные характеристики полученных диэлектриков приведены в таблице (здесь и далее квадратными скобками обозначаются концентрации). Образцы с префиксом

p были получены с добавлением порога Brij® L4 ($C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$) в количестве 19.4 или 30 wt.% для OSG и PMO соответственно, а с префиксом d — без порога.

Магнетронное напыление танталовых барьерных покрытий проводилось в вакуумной IPVD камере, оборудованной карусельным держателем подложек, который позволял по очереди осаждать покрытие на группы из нескольких подложек 12×12 mm. Перед началом эксперимента образцы прогревались в вакууме не менее 20 min при температуре 200–230°C для удаления адсорбированной воды; танталовая мишень закрывалась заслонкой и предварительно распылялась для удаления оксидного слоя. Для минимизации воздействия ионов плазмы держатель находился под плавающим потенциалом около 8 V, потенциал плазмы составлял 16–19 V. Подробнее схема эксперимента описана в [9].

Образцы подвергались воздействию плазмы IPVD-разряда в различных режимах в течение времени (t), необходимого для осаждения покрытия около 5 nm при давлении рабочего газа (аргона) 35 mTorr:

#0 — исходные образцы;

#1 — $P_{ICP} = 50$ W, $I_M = 0.3$ A, $t = 357$ s;

#2 — $P_{ICP} = 150$ W, $I_M = 0.3$ A, $t = 329$ s;

#3 — $P_{ICP} = 300$ W, $I_M = 0.3$ A, $t = 329$ s;

#4 — $P_{ICP} = 300$ W, $I_M = 0$ A, $t = 329$ s.

Здесь P_{ICP} — мощность высокочастотного индукционного разряда, I_M — ток магнетронного распылителя. Зависимость t от P_{ICP} обусловлена нагревом газа. Анализ сколов кремниевых подложек при помощи сканирующей электронной микроскопии показал равномерность толщины осажденных на них покрытий. В режиме #4 покрытие не наносилось ($I_M = 0$ A), однако небольшое осаждение тантала было возможно в результате слабого распыления ICP индуктора, находившегося под потенциалом самосмещения -45 V. Химический состав и структура low- k -пленок до и после обработки исследовались методом ИК-спектроскопии (рис. 1).

Поскольку энергия ионов мала, основные повреждения диэлектриков обусловлены потерей гидрофобности в результате отрыва концевых групп Si-CH₃ под действием ВУФ излучения атомов (104.8 и 106.7 nm) и ионов (92.0 и 93.2 nm) аргона [9], что характеризуется увеличением интенсивности полосы Si-OH, OH ($3700-3000$ cm⁻¹). На рис. 2, a показана концентрация [Si-OH, OH] в образцах (отношение площади соответствующего пика или полосы к величине d с поправкой на V_{open}). Высокая концентрация [Si-OH, OH] в образцах p100 и d100 и ее снижение при плазменной обработке указывают на то, что двухступенчатой термообработки для них оказалось недостаточно, и процесс отверждения продолжился под

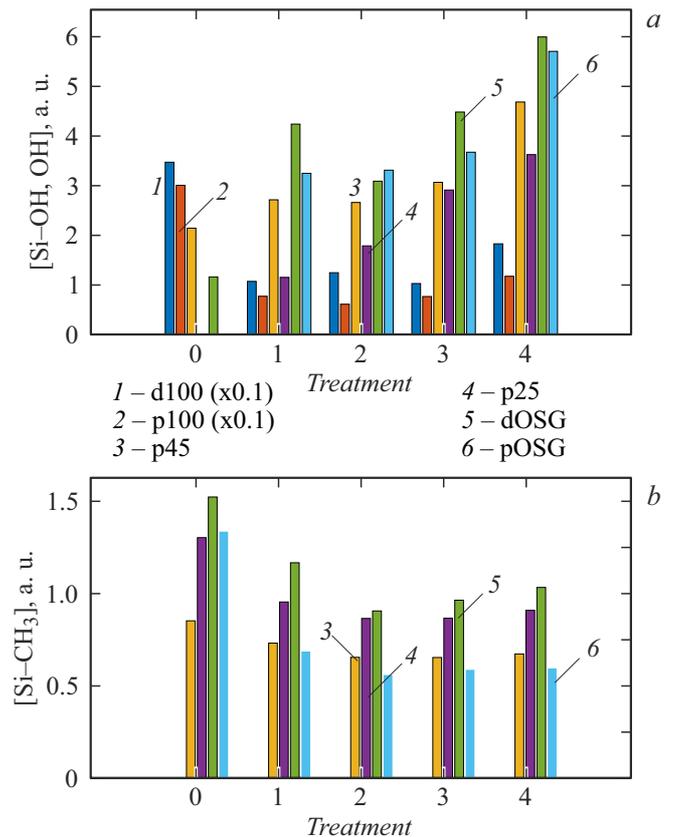


Рис. 2. Содержание [Si-OH, OH] (a) и [Si-CH₃] (b) в образцах после воздействия плазмы IPVD-разряда в различных режимах (#0, #1, #2, #3 и #4). Значения для d100 и p100 на части a уменьшены в 10 раз.

действием УФ-излучения плазмы. Однако более высокие значения [Si-OH, OH] для режима #4, чем для режима #3, показывают, что минимальные значения уже достигнуты и дальнейшее снижение невозможно из-за конкурирующего процесса разрушения групп $\equiv Si-C_6H_4-Si\equiv$, в результате которого генерируются силанольные группы, адсорбирующие воду. Причиной может являться практически полное отсутствие Ta-покрытия, частично защищающего пленку от ВУФ излучения, в режиме #4 ($I_M = 0$). Пики Si-CH₃ ~ 1275 cm⁻¹ присутствуют в спектрах всех образцов, кроме p100 и d100, у которых в этой области наблюдается слабая полоса из суммы пиков, на что указывают ее необычно большая ширина и асимметричность.

На рис. 3 приведены примеры распределений пор по радиусу в образцах. Увеличение концентрации BTESB коррелирует с уменьшением радиуса пор, что делает пленки более подходящими для осаждения на них тонких барьерных покрытий [10], но при этом увеличивается удельная площадь поверхности (см. таблицу). В результате число метильных групп, располагающихся на поверхности пор, может оказаться недостаточным

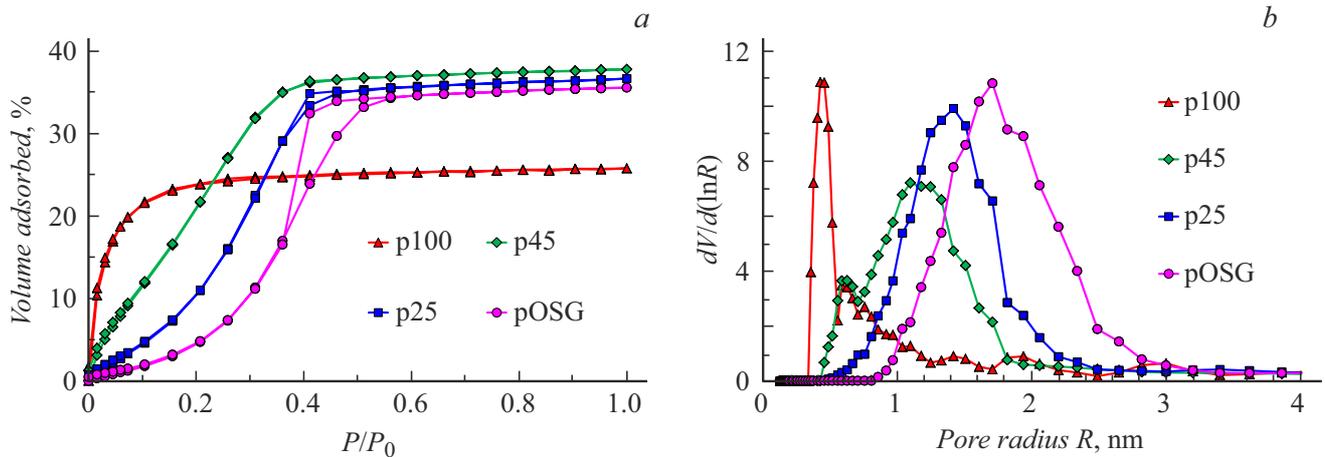


Рис. 3. *a* — изотермы адсорбции и десорбции, полученные методом эллипсометрической порометрии атмосферного давления. *b* — рассчитанные по кривым адсорбции распределения пор по радиусу в исходных образцах пленок с добавлением порогена. В качестве молекул зонда использован изопропиловый спирт.

для обеспечения гидрофобности пленки. Оптимальное содержание VTESB достигается в образце p25. По сравнению с образцом pOSG, аналогичным используемым в микроэлектронике, исходный p25 обладает меньшим радиусом пор и такой же хорошей гидрофобностью, обеспечиваемой высоким содержанием метильных групп ($[\text{Si}-\text{CH}_3]/[\text{Si}]=0.6$ в p25 и pOSG, см. таблицу). При этом потери метильных групп под действием ВУФ излучения в p25 оказываются меньше, чем в pOSG (рис. 2, *b*), что можно объяснить эффективным поглощением излучения бензольными мостиковыми структурами образца p25 [10]. В p45 содержание VTESB выше, чем в p25; соответственно относительные потери метильных групп еще меньше. Но гидрофобность исходного образца (характеризуемая содержанием $[\text{Si}-\text{OH}, \text{OH}]$) оказывается хуже, чем у p25 и pOSG, что можно объяснить большей удельной площадью поверхности пор и более низким значением $[\text{Si}-\text{CH}_3]/[\text{Si}]=0.38$. Тем не менее благодаря высокой устойчивости к ВУФ излучению гидрофобность p45 после плазменного воздействия во всех режимах оказывается лучше, чем у pOSG, но хуже, чем у p25.

Таким образом, в работе показано, что увеличение концентрации VTESB в образцах low-*k*-пленок способствует уменьшению радиуса пор и увеличению устойчивости к ВУФ излучению. Однако сопутствующее уменьшение количества связей $\text{Si}-\text{CH}_3$ и рост удельной площади поверхности пор могут привести к снижению гидрофобности. При оптимальном содержании VTESB характеристики изготовленной РМО пленки были улучшены по сравнению с характеристиками классического OSG, используемого при изготовлении СБИС.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00763.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Grill, S.M. Gates, T.E. Ryan, S.V. Nguyen, D. Priyadarshini, *Appl. Phys. Rev.*, **1** (1), 011306 (2014). DOI: 10.1063/1.4861876
- [2] S. Gallois-Garreignot, G. Hu, V. Fiori, M. Sorricul, C. Moutin, C. Tavernier, in *2015 IEEE 65th Electronic Components and Technology Conf. (ECTC)* (IEEE, 2015), p. 1063–1070. DOI: 10.1109/ECTC.2015.7159726
- [3] H. Li, J.M. Knaup, E. Kaxiras, J.J. Vlassak, *Acta Mater.*, **59** (1), 44 (2011). DOI: 10.1016/j.actamat.2010.08.015
- [4] P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F.J. Romero-Salguero, *Chem. Soc. Rev.*, **42** (9), 3913 (2013). DOI: 10.1039/C2CS35222B
- [5] J. Li, T.E. Seidel, J.W. Mayer, *MRS Bull.*, **19** (8), 15 (1994). DOI: 10.1557/S0883769400047692
- [6] S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, T. Tatsumi, *J. Appl. Phys.*, **103** (7), 073303 (2008). DOI: 10.1063/1.2891787
- [7] A.A. Rezvanov, A.S. Vishnevskiy, D.S. Seregin, D. Schneider, A.A. Lomov, K.A. Vorotilov, M.R. Baklanov, *Mater. Chem. Phys.*, **290**, 126571 (2022). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126571
- [8] S. Yu, T.K.S. Wong, X. Hu, K. Pita, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (5), F116 (2003). DOI: 10.1149/1.1566021

- [9] A.O. Serov, A.N. Ryabinkin, A.S. Vishnevskiy, S. Naumov, A.F. Pal, T.V. Rakhimova, D.S. Seregin, K.A. Vorotilov, M.R. Baklanov, *Plasma Process. Polym.*, **20** (4), 2200169 (2023). DOI: 10.1002/ppap.202200169
- [10] D.S. Seregin, S. Naumov, W.-Y. Chang, Y.-H. Wu, Y. Wang, N.M. Kotova, A.S. Vishnevskiy, S. Wei, J. Zhang, K.A. Vorotilov, M. Redzheb, J. Leu, M.R. Baklanov, *Thin Solid Films.*, **685**, 329 (2019). DOI: 10.1016/j.tsf.2019.06.050