

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Зотович Алексей Иванович

**ДЕГРАДАЦИЯ НАНОПОРИСТЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ В
ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМЕ И СПОСОБЫ ЕЕ
УМЕНЬШЕНИЯ**

Специальность 01.04.15 – Физика и технология наноструктур,
атомная и молекулярная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в отделе микроэлектроники Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

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

Официальные оппоненты: **Филиппов Анатолий Васильевич**
доктор физико-математических наук,
АО “ГНЦ РФ ТРИНИТИ”,
первый заместитель директора отделения - начальник отдела

Амиров Ильдар Искандерович
доктор физико-математических наук,
Ярославский филиал Физико-технологического института
Российской академии наук (ЯФ ФТИАН РАН),
заместитель директора по научной работе

Александров Николай Леонидович
доктор физико-математических наук, профессор,
Московский физико-технический институт
зав. лабораторией импульсных плазменных систем

Защита диссертации состоится “20” июня 2018 г. в 17:00 — на заседании диссертационного совета МГУ.01.05 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу:
19-й корпус МГУ, аудитория 2-15, Ленинские горы, д 1, стр. 5, 119991, Москва
E-mail: nav19iv@gmail.com

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на сайте ИАС “ИСТИНА”:

http://istina.msu.ru/dissertation_councils/councils/37100351/

Автореферат разослан “__” мая 2018 года

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.01.05,
к.ф.-м.н.

Н. А. Власова

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Проведенные исследования имеют отношение к проблеме внедрения ультрапористых диэлектриков в качестве межслойных изоляторов при производстве современных сверхбольших интегральных схем (СБИС). Данные интегральные схемы можно встретить почти везде: процессоры и память компьютеров, смартфонов и, в принципе, различных компьютеров в быту и технологии. Прогресс современной микроэлектроники связан с постоянным уменьшением размеров структур и уплотнением их упаковки. Этот процесс постоянно ставит перед технологией новые задачи, связанные как с модернизацией технологического оборудования (реакторов для травления, нанесения материалов и проч.), так и с поиском новых материалов и способов их интеграции. Одной из таких задач является замена стандартного SiO_2 в качестве межслойного диэлектрика в интегральных схемах на его аналоги с меньшей диэлектрической проницаемостью (так называемые low-k диэлектрики). Необходимость в этом появилась при переходе к процессу с технологическим размером 90 нм и ниже, когда увеличение межслойной емкости вследствие уплотнения элементов СБИС и увеличения их количества приводит к следующими проблемами:

- RC задержка при передаче сигнала от одного элемента интегральной схемы к другому становится определяющей (помимо задержки на затворе транзистора). Для уменьшения данной задержки возможны два пути:
 - Уменьшение сопротивления, R , межслойных проводников. Начиная с технологии 180 нм Al был заменен на медь, которая обладает меньшим удельным сопротивлением. На современном этапе, когда идут разработки технологии меньше 10 нм, ведутся поиски наиболее подходящего металла для будущих интегральных схем.
 - Уменьшение емкости межслойных соединений путем замены стандартного SiO_2 на диэлектрик с меньшей диэлектрической проницаемостью.
- Взаимовлияние двух соседних проводников друг на друга. Чем больше емкость диэлектрика между двумя соседними линиями проводников, тем сильнее их емкостная связь. Опять же, необходимо уменьшать емкость межслойных соединений.
- Уменьшение размеров элементов приводит к увеличению межслойной емкости, что, в свою очередь, приводит к увеличению выделения энергии при передаче сигнала

вследствие перезарядки емкости. Выделение энергии пропорционально емкости конденсатора, а, значит, и диэлектрической проницаемости материала.

На данном этапе развития микроэлектроники, когда разрабатываются технологии 10 нм и менее, в качестве диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью рассматриваются пористые SiCOH диэлектрики. Такие диэлектрики имеют SiO₂ матрицу, в которой могут присутствовать -CH₂ группы (в основном, для улучшения прочности материала), а поверхность пор покрыта гидрофобными метильными группами. Для технологии 10 нм и меньше рассматриваются материалы с высокой пористостью, 24% - 43%, так как только такая пористость может обеспечить достаточно низкую диэлектрическую проницаемость ($k \leq 2.5$). Такие высокопористые диэлектрики обладают большой площадью поверхности, и, если поверхность будет гидрофильной, большое количество воды, покрывшей поверхность, сделает показатель преломления материала очень большим (вода имеет $k = 80$). Поэтому, поверхность пор покрыта гидрофильными метильными группами. Одним из шагов интеграции данных материалов является их травление, имеющее своей целью перенести рисунок шаблона внутрь диэлектрика и сформировать канавки, которые потом будут заполнены металлом. Данные диэлектрики травятся, как и SiO₂, в высокочастотной (ВЧ) плазме во фторсодержащих смесях, обычно с добавлением аргона в качестве буферного газа. Типичные травильные смеси состоят из CF₄ как основного источника фтора, необходимого для травления, Ar и добавки высокополимеризующегося фторуглеродного/фторуглеводородного газа, например, CHF₃, CH₂F₂, C₄F₈. Однако в процессе травления данные диэлектрики теряют часть метильных групп и становятся частично (или даже полностью) гидрофильными, что приводит к резкому росту диэлектрической проницаемости. Известно, что деградация диэлектриков, связанная с потерей метильных групп, обусловлена реакциями с атомами фтора, а так же фотонами в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ, $\lambda < 200$ нм). Поры в данных материалах не упорядочены, и при большой пористости несколько пор сливаются, образуя большие поры, тем самым увеличивая свободный пробег плазменных радикалов (атомов фтора в частности). Так же, низкая плотность способствует глубокому (относительно толщины пленки) проникновению ВУФ фотонов. Ионы так же могут удалять метильные группы, однако, как будет объяснено далее, их влияние не столь важно. Таким образом, высокая пористость материалов сильно увеличивает их деградацию в процессе травления. Бездефектное травление данных диэлектриков является одной из важнейших проблем в микроэлектронике на данный момент.

Цели работы:

- Исследование деградации диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью
- Уменьшение деградации диэлектриков за счет подбора газовой смеси для травления
- Исследование методов уменьшения деградации диэлектриков в процессе травления с помощью частичного или полного заполнения пор полимером

Задачи, необходимые для достижения поставленных целей:

Исследование деградации диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью

- Исследовать совместное воздействие ВУФ фотонов и радикалов фтора на low-k диэлектрики. Определить наличие энергетического барьера реакций фтора с low-k диэлектриками и возможный синергетический эффект их воздействия на травление и деградацию диэлектриков.
- Провести экспериментально-теоретическое исследование объемной плазмохимии емкостных высокочастотных (ВЧ) разрядов в смесях Ar/CF_4 и Ar/CHF_3 . Из сравнения полученных экспериментальных данных с результатами одномерной гибридной Монте-Карло модели разряда провести корректировку констант скоростей и соотношений ветвления основных плазмохимических реакций, использованных в модели.
- На основе полученных экспериментально-теоретических данных о потоках и спектрах частиц плазмы на поверхность электрода в ВЧ разрядах в смесях Ar/CF_4 и Ar/CHF_3 провести корректировку вероятностей реакций в трехмерной Монте-Карло модели травления и модификации low-k диэлектриков.

Уменьшение деградации диэлектриков за счет подбора газовой смеси для травления

- В условиях технологического реактора сравнить ВУФ излучение в емкостном ВЧ разряде в смесях Ar/CF_4 и $\text{Ar}/\text{CF}_3\text{I}$. Рассмотреть вклад аргона в ВУФ излучение данных смесей.
- Провести криогенное травление в смесях без аргона. Исследовать влияние аргона и температуры подложки на деградацию low-k диэлектриков.

Исследование методов уменьшения деградации диэлектриков в процессе травления с помощью частичного или полного заполнения пор полимером

- Разработать метод заполнения пор диэлектрика полимером с его последующим удалением для уменьшения деградации диэлектриков в процессе травления.
- Разработать метод защиты low-k диэлектрика с помощью покрытия пор диэлектрика тонким слоем полимера.

Научная новизна

Все диэлектрики, которые исследовались в данной работе, являются продуктом коммерческих компаний и часть информации, например, связанной с процессом их производства, является коммерческой тайной. Поэтому количество научных групп/институтов, занимающихся их изучением, сильно ограничено. В основном исследования проходят в технологических институтах или компаниях, где установлено оборудование, соответствующее уровню технологии, на который данные материалы рассчитаны. Несмотря на несомненные преимущества такого травильного оборудования (чистота условий, стабильность работы, повторяемость режимов и проч.), исследование взаимодействия плазмы с материалами в таких условиях имеет один существенный недостаток: данные травильные реакторы не приспособлены для изучения самой плазмы. Тем самым, исследования взаимодействия данных материалов с плазмой зачастую не включают в себя диагностику самой плазмы. Таким образом, не известны потоки и состав активных частиц (радикалов, фотонов, ионов), приходящих на поверхность образца. Это сильно затрудняет возможности исследования процессов взаимодействия плазмы с материалом.

В данной работе применялся комплексный подход к изучению проблемы, который включал в себя как исследования в условиях лабораторных реакторов, в которых можно получить информацию о плазме, так и в условиях технологических установок, которые позволяли максимально приблизиться к реальным технологическим условиям. Кроме того, исследования были подкреплены теоретическими моделями как самой плазмы, так и взаимодействия плазмы с данными материалами. Такой комплексный подход к задаче деградации диэлектриков и ее уменьшения применяется впервые.

В результате данного подхода было впервые экспериментально показано наличие энергетического барьера реакций атомов фтора с low-k диэлектриками, а также наличие синергетического эффекта ВУФ фотонов и радикалов фтора в травлении и деградации low-k диэлектриков. Были измерены потоки основных радикалов, ионов и ВУФ фотонов и их спектры в ВЧ плазме $\text{Ar}/\text{CF}_4/\text{CHF}_3$ и впервые проведена комплексная диагностика такой плазмы с учетом результатов расчетов одномерной Монте-Карло модели данной плазмы. Также были разработаны методы защиты low-k диэлектриков в процессе травления с помощью нанесения полимера на поверхности пор или их полного заполнения полиимером с его удалением после процесса травления.

Теоретическая и практическая значимость

Результаты, полученные в данной работе, могут быть непосредственно применены как для

дальнейшего исследования травления и деградации нанопористых low-k диэлектриков, так и для разработки способов бездефектного травления диэлектриков. Проблема интеграции low-k диэлектриков для реализации технологии менее 14 нм стоит довольно остро, а технологические дорожные карты последних лет выделяют проблему интеграции low-k диэлектриков как одну из основных в современной микроэлектронике.

Полученное значение активационной энергии первой реакции замещения водорода в метильной группе, а также скоростей травления при известном потоке радикалов фтора и ВУФ фотонов могут быть использованы для расчетов травления и деградации low-k диэлектриков.

Полученный экспериментально существенный, а в используемых в технологии травильных смесях и определяющий вклад излучения аргона в деградацию диэлектриков под действием ВУФ фотонов показал необходимость исключения аргона из травильных смесей.

Был разработан метод защиты low-k диэлектриков с помощью нанесения полимера на поверхность пор или их полного заполнения полиимером с его удалением после процесса травления. Данный метод позволяет значительно снизить убыль метильных групп в диэлектрике в процессе травления.

Методология и методы исследования Методы исследования, использованные в данной работе, относятся как к диагностике плазмы, так и к диагностике образцов, объемной и поверхностной. Деградация и травления диэлектриков исследовались как в лабораторных ВЧ реакторах, емкостных и индукционных, так и в промышленных. В лабораторных реакторах применялся целый ряд диагностик плазмы, что позволяло получить информацию о плотности плазмы (hairpin зонд, зонд Ленгмюра), функции распределения электронов по энергиям (зонд Ленгмюра), электроотрицательности (метод фотоотлипания), плотности и потоках радикалов (актинометрия, Appearance Potential Mass Spectroscopy (APMS), спектроскопия поглощения), потоках и спектрах ВУФ фотонов (ВУФ спектрометрия) и ионов (масс-спектропия), приходящих на поверхность образца. Как уже было сказано, в условиях промышленных реакторов возможность применения плазменных диагностик сильно ограничена, однако есть возможность исследовать деградацию и травление диэлектриков в реальных промышленных условиях.

Для диагностики образцов использовались как методы объемного анализа (Фурье ИК спектрометрия (FTIR), эллисометрия, эллисометрическая порозиметрия), так и поверхностный (XPS анализ).

Кроме того, результаты экспериментов сравнивались с Монте-Карло моделями разрядов и взаимодействия плазмы с low-k диэлектриками. Данный экспериментально-теоретический

подход позволил получить дополнительную информацию о плазме и ее взаимодействии с low-k диэлектриками, а также разработать модели, которые можно будет применять для анализа травления и деградации low-k в условиях промышленных реакторов (разработка глобальной модели).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Экспериментально показано наличие энергетического барьера реакций атомов фтора с low-k диэлектриками, а также наличие синергетического эффекта ВУФ фотонов и радикалов фтора в травлении и деградации low-k диэлектриков.
2. Получены ионные составы, потоки ионов, основных радикалов и ВУФ фотонов в емкостном ВЧ разряде в смесях Ar/CF₄ и Ar/CHF₃ в условиях, приближенных к используемым в технологии.
3. Проведена корректировка констант скоростей и соотношений ветвления основных плазмохимических реакций, использованных в модели емкостных ВЧ разрядов в смесях Ar/CF₄ и Ar/CHF₃. На основе полученных экспериментально и с помощью модели результатов предложены механизмы образования отрицательных ионов и длинных олигомерных молекул в Ar/CHF₃.
4. Проведена корректировка вероятностей реакций трехмерной Монте-Карло модели травления и модификации low-k диэлектриков во фторсодержащих смесях.
5. В условиях промышленного емкостного реактора были получены потоки ВУФ излучения на поверхность электрода в смесях Ar/CF₄ и Ar/CF₃I. Показан значительный вклад резонансного излучения аргона в ВУФ излучение плазмы.
6. Экспериментально показано значительное сокращение деградации материалов в отсутствие аргона в травильной смеси и при криогенных температурах.
7. Разработан метод заполнения пор диэлектрика полимером с его последующим удалением для уменьшения деградации диэлектриков в процессе травления.
8. Разработан метод защиты low-k диэлектрика с помощью покрытия пор тонким слоем специального полимера.

Достоверность. Полученные в работе экспериментальные результаты исследования концентрации основных радикалов, ионного состава, электроотрицательности, спектров излучения в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) и потока ВУФ фотонов в плазме Ar/CF₄/CHF₃ сравнивались с разработанной ранее одномерной гибридной моделью ВЧ плазмы Ar/CF₄/CHF₃. Получено хорошее соответствие результатов эксперимента и расчетов по модели. Экспериментально подтвержденный в работе синергетический эффект радикалов фтора и ВУФ фотонов при травлении и деградации диэлектриков согласуется с

теоретическими представлениями о взаимодействии фтора и ВУФ фотонов с диэлектриками. Полученные в работе результаты согласуются с имеющимися литературными данными.

Личный вклад. Автор принимал активное участие в постановке всех описанных выше задач и подготовке использованных в работе экспериментальных стендов и плазменных диагностик. В ходе выполнения приведенных в данной работе исследований автором было сделано:

- Выполнены измерения концентрации основных радикалов, ионного состава, электроотрицательности, спектров излучения в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) и потока ВУФ фотонов в плазме $\text{Ar}/\text{CF}_4/\text{CHF}_3$ и сопоставление их с теоретически рассчитанными значениями для корректировки численной модели.
- Для корректировки трехмерной Монте-Карло модели травления и деградации low-k диэлектриков проведены эксперименты по травлению диэлектриков в Ar/CF_4 в исследованных ранее режимах плазмы.
- Проведены измерения ВУФ спектров емкостной ВЧ плазмы Ar/CF_4 и $\text{Ar}/\text{C}_3\text{I}$ в условиях технологического реактора.
- Измерены потоки радикалов фтора и ВУФ фотонов в эксперименте по изучению синергетического эффекта ВУФ фотонов и радикалов фтора в травлении и деградации low-k диэлектриков.
- Проведены эксперименты по нанесению полимера, травлению полученных пленок, удалению полимера, а также выполнен анализ образцов с помощью Фурье-ИК спектроскопии, эллисометрии и эллисометрической порозиметрии.
- Соискатель принимал участие в постановке всех описанных выше задач, написании статей и докладах на конференциях.

Апробация работы Материалы исследований докладывались на девяти международных конференциях:

1. Международная конференция “Микро- и наноэлектроника – 2014” (ICMNE-2014), включающая расширенную сессию “Квантовая информатика” (QI-2014), Звенигород, Россия
2. 8-ая Международная конференция “Plasma etch and strip for Microtechnology” (PESM-2015), Левен, Бельгия
3. 9-ая Международная конференция “Plasma etch and strip for Microtechnology” (PESM-2016), Гренобль, Франция
4. 23-я Международная конференция “Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases” (ESCAMPIG XXIII), Братислава, Словакия

5. Международная конференция “International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces” (MPS2016), Москва, Россия
6. 42-я Международная конференция “Micro and Nano Engineering”, Вена, Австрия
7. 69-я Международная конференция “69th Annual Gaseous Electronics Conference”, Бохум, Германия
8. Международная конференция “2017 MRS Spring Meeting & Exhibit” (2017 MRS), Финикс, штат Аризона, США
9. Всероссийская (с международным участием) конференция “Физика низкотемпературной плазмы” (ФНТП-2017), Казань, Россия

Публикации Материалы диссертации опубликованы в 9 в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus.

Содержание работы

Во **введении** работы коротко рассказывается о состоянии микроэлектроники на данный момент и, в частности, о необходимости использования диэлектриков с низкой диэлектрической константой при производстве современных микросхем. Также приводится актуальность работы, ее цели и задачи, ее практическая значимость и научная новизна, описываются использованные методы и методология исследования, обосновывается достоверность полученных результатов и приводится личный вклад автора в проведенные исследования. В данной главе также сформулированы основные положения, выносимые на защиту, приведен перечень конференций, на которых докладывались основные результаты работы, и общее количество статей, в которых изложены результаты исследования, а также список использованных в работе сокращений.

Первая глава посвящена обзору литературы по теме диссертации. В главе описывается КМОП (комплементарный металл - оксид - полупроводник) технология [1], кратко описывается ее развитие [2] и современное состояние. Далее рассказывается о дамаскиновом процессе создания металлизации в микротехнологии. Приводятся используемые на данный момент схемы двойного дамаскинового процесса [3]. В главе также рассказывается о проблемах, возникающих на уровне металлизации при постоянном уменьшении размеров элементов микросхем и увеличении плотности их упаковки. Среди основных проблем приводятся RC задержки при передаче сигнала [4; 5], взаимовлияние отдельных проводников друг на друга и увеличение потребления энергии [6]. В данном пункте также показано, как перечисленные проблемы приводят к необходимости замещения SiO_2 как стандартного

межслойного диэлектрика на диэлектрик с низкой диэлектрической константой (low-k диэлектрик) [6]. На данный момент для технологии менее 14 нм требуются материалы с диэлектрической константой $k < 2.5$ (для SiO_2 $k = 3.9$). Кроме того, данные материалы должны быть совместимы с существующей технологией их интеграции, то есть близки по составу к классическому SiO_2 . В работе показывается, что для получения диэлектрика с достаточно низкой диэлектрической константой, необходимо делать их пористыми. В конце пункта приводятся различные типы диэлектриков с низким показателем преломления, которые разделены на две группы по способу получения пористости: структурная пористость, когда пористость задается начальной матрицей материала, и с помощью так называемого порогена, когда в материал при нанесении добавляются специальные органические макромолекулы, которые потом удаляются из материала при помощи отжига.

Вторая глава посвящена обзору литературы по деградации low-k диэлектриков в процессе травления. В работе рассматриваются только пористые SiCOH пленки, с пористостью 24%–44% и с поверхностью пор покрытой гидрофобными метильными ($-\text{CH}_3$) группами, так как именно они рассматриваются в качестве основных кандидатов для технологии менее 10 нм. Глава состоит из трех пунктов, которые содержат обзор литературы. Первый пункт коротко рассказывает о смесях для травления SiO_2 и SiO_2 - подобных диэлектриков. Травят такие материалы в смесях, содержащих фторуглероды, и, обычно, с добавлением Ar в качестве буферного газа. Деградация диэлектриков связана с уходом и модификацией метильных групп под действием радикалов фтора [7; 8], фотонов в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) [9–13] и ионами. Однако деградация low-k под действием ионов не существенна, так как, во-первых, пробег ионов (в условиях травильной плазмы) в материале составляет не более нескольких нанометров, и, во-вторых, ионы разрушают дно протравливаемой структуры, которое в любом случае удаляется в процессе травления. Таким образом, в работе рассматривается деградация диэлектриков только под действием радикалов фтора и ВУФ фотонов. В главе показаны различные фазы взаимодействия фтора с диэлектриками: быстрая флюоренация, многостадийный процесс взаимодействия радикалов фтора с метильными группами, травление матрицы материала. Приводятся оценки вероятностей и энергетических барьеров реакций.

Далее приводятся экспериментально-теоретические исследования взаимодействия low-k с ВУФ фотонами, сечения поглощения для различных low-k пленок в области 13.6–190 нм, а также обобщенные квантовые выходы метильных групп из пленки (обобщенная вероятность выхода группы на поглощенный фотон). Также сравнивается полученное сечение поглощения с сечением поглощения SiO_2 , из которого состоит матрица исследуемых

материалов.

С третьей главой начинается исследовательская часть диссертации. В данной главе приведено исследование синергетического эффекта взаимодействия атомов фтора и ВУФ фотонов с low-k диэлектриками [A1]. Показано, что скорости деградации и травления low-k при совместном воздействии ВУФ фотонов и радикалов фтора больше, чем их сумма при воздействии фотонов и радикалов по-отдельности. На рис. 1 приведены зависимости от пористости пленки скорости убыли метильных групп, нормированные на толщину пленки и скорости травления. Из рисунка видно, что при температуре пленки +15 °С совместное воздействие ВУФ фотонов и радикалов фтора практически совпадает с суммой их воздействий. При данной температуре активация реакций фтора с диэлектриком за счет энергии фотонов незначительна. Лучшее синергетическое взаимодействие наблюдается при -60 °С, когда вероятность реакций атомов фтора без участия ВУФ фотонов сильно снижается. Из приведенных результатов хорошо видно, что ВУФ фотоны могут активировать реакции со фтором, особенно при пониженных температурах, когда эти реакции сильно замедляются. Как было показано в [7; 8] атомы фтора адсорбируются на поверхности пор вблизи атома кремния, образуя некий аналог химической связи. При поглощении ВУФ фотона диэлектриком возбуждается поверхностный комплекс O_3SiCH_3 [12; 13]. Можно предположить, что адсорбированный атом фтора реагирует с возбужденным поверхностным комплексом, что и приводит к синергетическому эффекту. Тем не менее, на основе имеющихся данных сложно однозначно судить о механизмах описанных синергетических эффектов в травлении и деградации low-k. Ответ на данный вопрос требует дальнейших исследований.

Четвертая глава посвящена исследованию объемной плазмохимии емкостного ВЧ разряда в Ar/CF_4 и Ar/CHF_3 . Для изучения взаимодействия диэлектриков с плазмой в процессе травления необходимо знать потоки активных частиц (радикалов, ВУФ фотонов и ионов) на поверхность материала. В условиях промышленных реакторов практически никакой диагностики применить нельзя (за исключением, может быть, простой эмиссионной спектроскопии). Единственной возможностью получить информацию о плазме остается моделирование разряда. Травление low-k диэлектриков происходит во фторуглеродных/фторуглеводородных смесях с аргоном. Такие разряды имеют сложную плазмохимию, вследствие чего для правильной корректировки модели требуется измерение большого числа параметров плазмы. В данной главе приводится экспериментально-теоретическое исследование ВЧ емкостной плазмы в смесях Ar/CF_4 и Ar/CHF_3 в характерных для травления данных диэлектриков условиях [A2]. Были измерены потоки

ВУФ фотонов, радикалов [A3] и ионов на поверхность материала, а также верифицированы константы и соотношения ветвлений важных для объемной плазмохимии реакций.

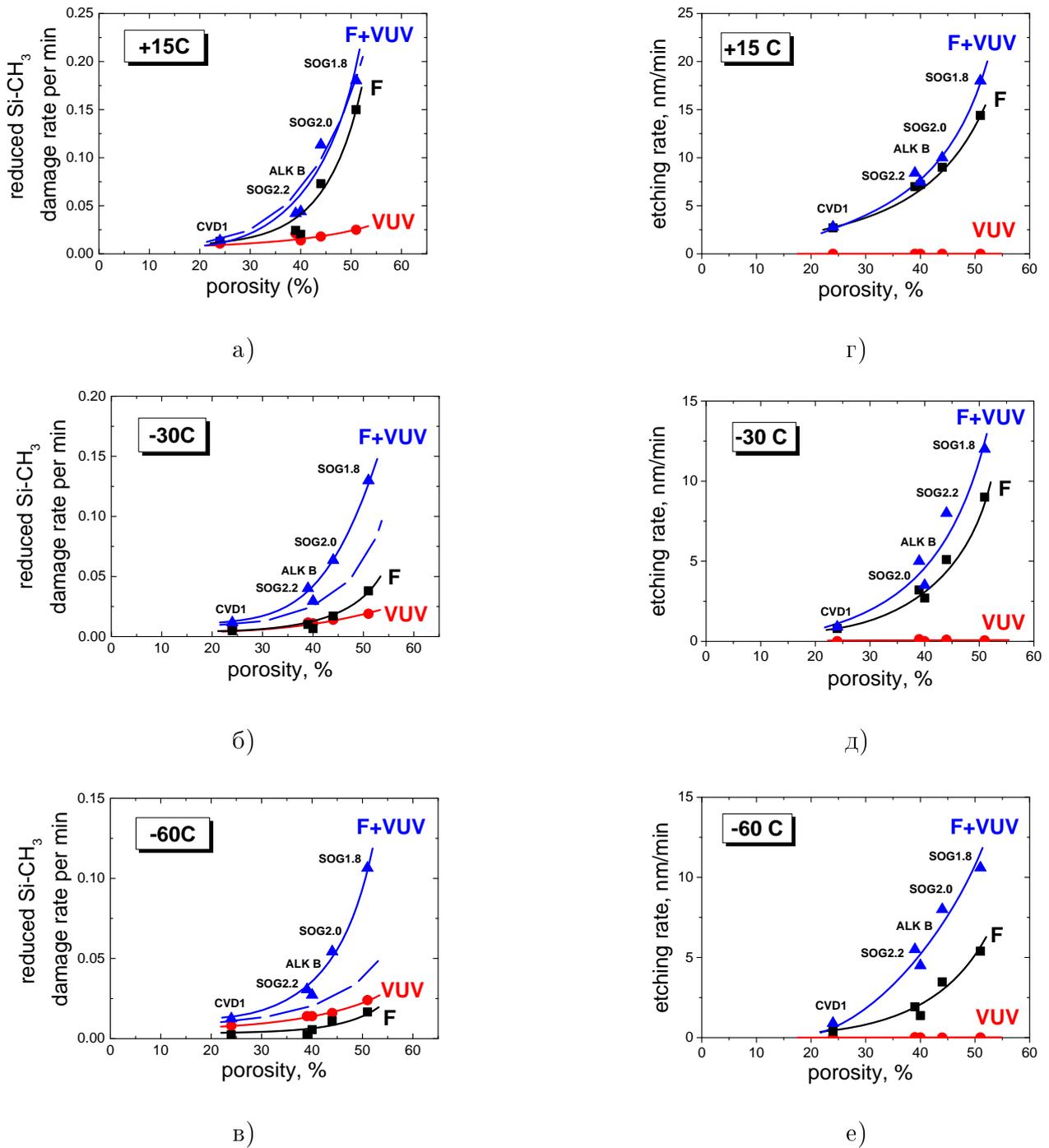


Рисунок 1 Зависимость нормированной на толщину скорости убыли метильных групп и скорости травления от пористости пленки. Красная кривая - под воздействием ВУФ фотонов, черная кривая - атомов фтора, совместно ВУФ фотонов и атомов фтора - синяя кривая. Пунктирная линия - сумма воздействий ВУФ фотонов и радикалов фтора. Результаты приведены для температур а), г) +15 °C, б), д) -30 °C и в), е) -60 °C

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.

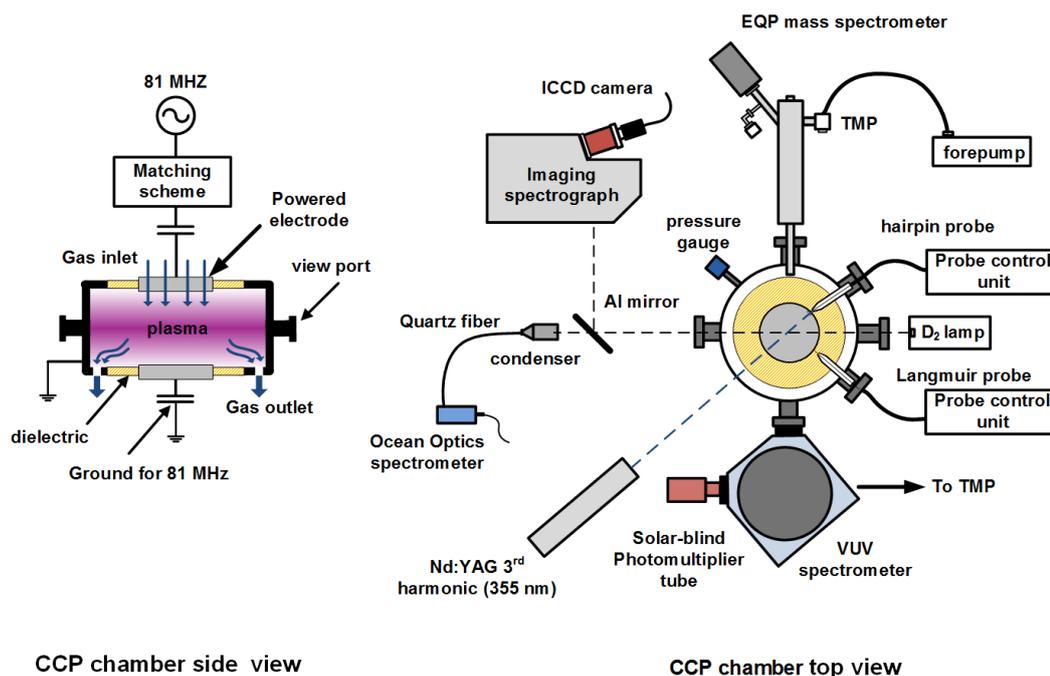
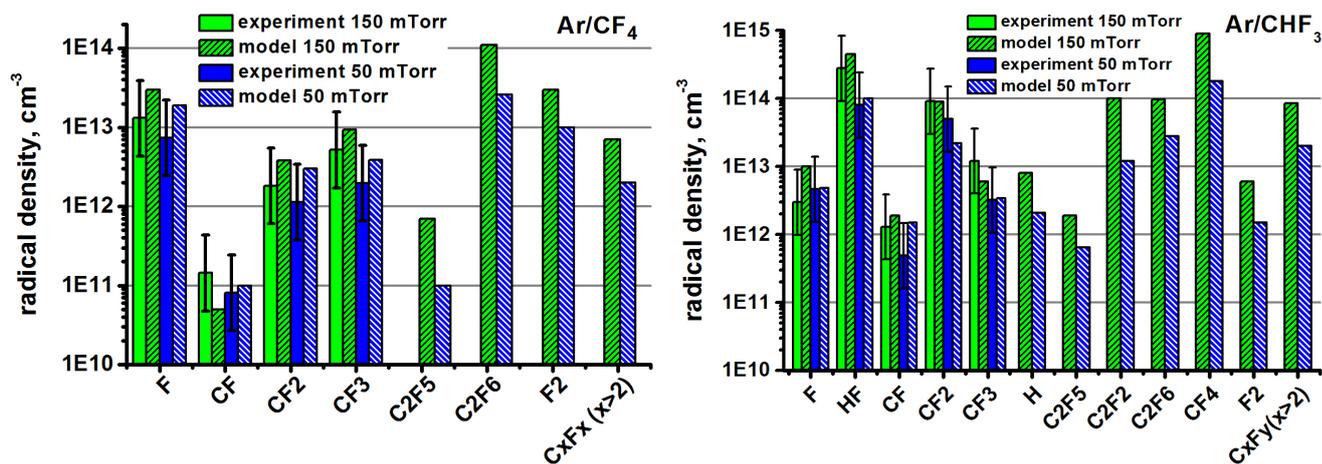


Рисунок 2 Схема экспериментальной установки для исследования плазмохимии емкостных ВЧ разрядов в Ar/CF_4 и Ar/CHF_3

Для моделирования разряда использовалась самосогласованная модель, в которой входными параметрами являлись только давление в камере и амплитуда напряжения на электроде. Хорошее согласие экспериментальных данных и результатов расчета электронной концентрации, функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) и концентрации отрицательных ионов позволило перейти к описанию плазмохимии разряда. Результаты эксперимента и расчета концентрации основных радикалов показаны на рис. 3.

В работе получено хорошее согласие эксперимента и модели для большого количества радикалов, ионного состава и плазменных параметров (концентрации электронов, ФРЭЭ, электроотрицательности и др.), что позволяет утверждать об адекватном описании моделью плазмохимии разряда, а также использовать полученные данные по потокам радикалов и ВУФ фотонов на поверхность образца.

В **пятой главе** приводится исследование деградации и травления low-k диэлектриков в изученных в предыдущей главе режимах разряда в смеси Ar/CF_4 . В смеси Ar/CHF_3 во всех режимах рост фторуглеродной пленки преобладал над травлением. Поэтому в данной главе эта смесь не рассматривалась. Для описания травления и деградации диэлектриков использовалась трехмерная Монте-Карло модель, которая использует полученные ранее вероятности реакций со фтором [7; 8], а так же ВУФ фотонами [12; 13].



a)

б)

Рисунок 3 Полученные экспериментально (сплошные столбики) и рассчитанные по модели (заштрихованные столбики) радикальные составы (а) Ar/CF₄ и (б) Ar/CHF₃

Главной задачей исследования, приведенного в данной главе, была корректировка численной модели. Модель должна была давать схожие скорости травления и модификации/удаления метильных групп. Скорость травления измерялась с помощью спектроскопического эллипсометра, а концентрация метильных групп - Фурье ИК спектроскопии (FTIR). Было показано, что модель адекватно описывает скорость травления, а также убыль метильных групп, полученные в эксперименте. Тем не менее, модель требует дальнейшего тестирования на разных плазменных условиях, чтобы для разных потоков фтора, ВУФ фотонов и ионов, разных энергий ионов (достигается подачей смещения на нижний электрод) давать адекватную оценку травления и деградации low-k диэлектриков.

Шестая глава посвящена исследованию выбора смеси для травления диэлектриков, которая обеспечила бы малую величину деградации под действием ВУФ фотонов. В начале главы сравнивается излучение в ВУФ области смесей Ar/CF₄ и Ar/CF₃I [A4,A5]. CF₄ является основным газом для травления SiO₂ и SiO₂ - подобных диэлектриков. CF₄ является слабополимеризующимся газом, который обеспечивает высокую скорость анизотропного травления. В литературе можно найти исследования, посвященные использованию CF₃I как потенциальную замену CF₄ в травильных смесях. Было предположено, что снижение деградации при травлении в CF₃I связано с уменьшением интенсивности ВУФ излучения, а также снижением концентрации F за счет образования FI молекулы. Тем не менее, измерений ВУФ спектров и потоков фотонов в ВУФ области в этих работах не проводилось (измерялось только УФ излучение в диапазоне длин волн 200–300 нм), так что однозначно судить о целесообразности замены CF₄ на CF₃I с целью уменьшения деградации low-k под действием

ВУФ фотонов из литературных данных нельзя. В данном пункте описан эксперимент по измерению спектров ВУФ излучения в смесях Ar/CF_4 и $\text{Ar}/\text{CF}_3\text{I}$ в емкостном ВЧ (27 МГц) промышленном реакторе LAM Research 2300 Exelan[®] Flex[™]. Схема экспериментальной установки показана на рис. 4.

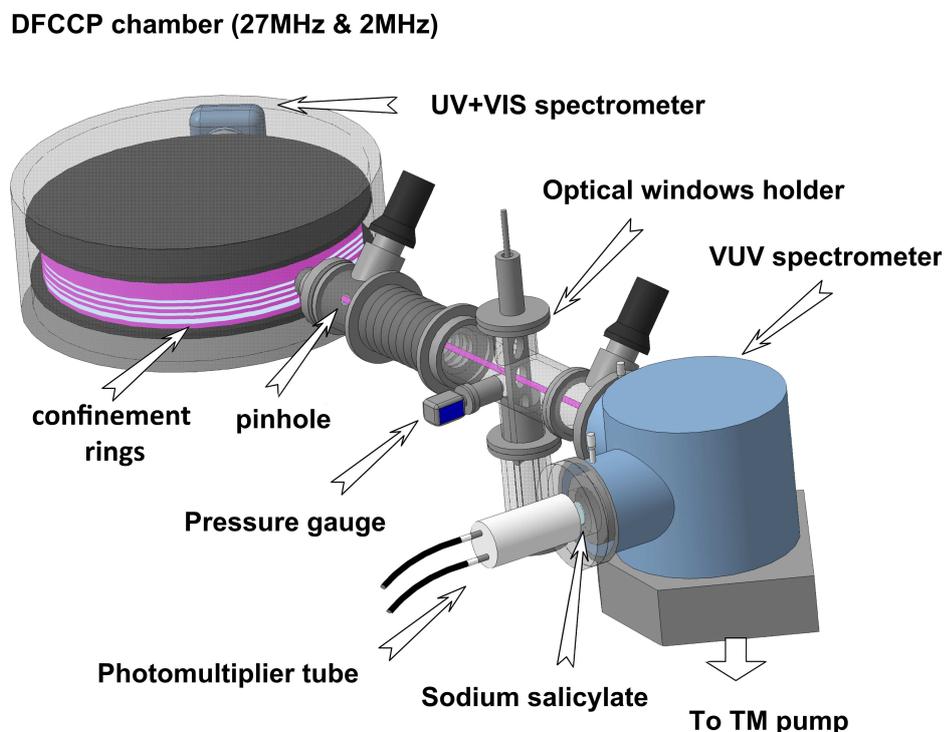


Рисунок 4 Схема экспериментальной установки для измерения ВУФ излучения в смесях Ar/CF_4 и $\text{Ar}/\text{CF}_3\text{I}$

В работе было показано, что экспериментально полученные спектры сильно искажены поглощением CF_3I на пути света от камеры до спектрометра и в самой камере. Также было найдено поглощение в Ar/CF_4 , однако оно не такое большое, как в $\text{Ar}/\text{CF}_3\text{I}$, и его источник не ясен. Такими источниками могут быть CF_2 или C_xF_y , например длинные олигомерные молекулы. С помощью Монте-Карло модели было проведено “восстановление” ВУФ спектров, а также оценка потоков на центр электрода. Из восстановленных спектров видно, что замена CF_4 на CF_3I в травильной смеси приводит даже к небольшому увеличению интенсивности ВУФ излучения в результате наличия излучения I^* . Также было показано, что интенсивность излучения резонансных линий аргона (104 & 106 нм) сильно искажена за счет поглощения CF_3I и перепоглощения самим аргоном. Восстановленные спектры были использованы для оценки деградации диэлектриков под соответствующим ВУФ излучением, а результаты оценок сравнивались с экспериментальными данными. Данные оценки позволили как получить величину уменьшения интенсивности излучения Ar за

счет перепоглощения, так и оценить влияние Ar на деградацию диэлектриков. Было получено, что излучение аргона играет очень важную, а в типичных травильных условиях и определяющую роль в ВУФ деградации диэлектриков. Роль резонансного излучения аргона в ВУФ спектре исследованных режимов хорошо видна из рис. 5.

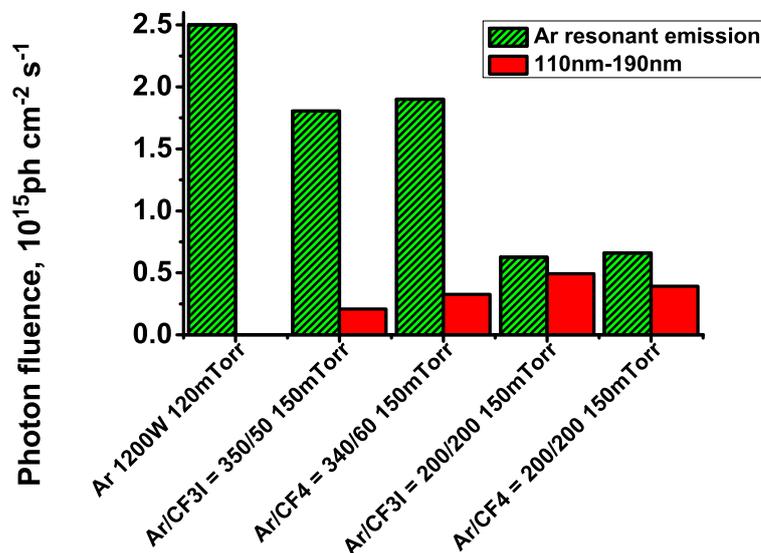


Рисунок 5 Интегрированный спектр в области 110–190 нм и резонансных линий Ar (104 & 106 нм) для чистого Ar 120 мторр, 1.2 КВт; Ar/CF₃I = 350/50, Ar/CF₄ = 360/40 150 мторр, 700 Вт; Ar/CF₃I = 200/200, Ar/CF₄ = 200/200 150 мторр, 700 Вт

Во втором пункте главы рассказывается о криогенном травлении low-k в смесях Ar/CF₄, Ar/CHF₃ и в чистых CF₄ и CHF₃ [A6]. Как было показано в предыдущей главе ВУФ излучение аргона в смесях для травления вносит большой вклад в деградацию диэлектриков. Поэтому желательно избегать наличия аргона при травлении. Реакции F с low-k материалами имеют энергетический барьер, а значит являются зависимыми от температуры. Чтобы показать эффект снижения деградации диэлектриков при исключении аргона из смеси, были проведены эксперименты с криогенным травлением, в смесях Ar/CF₄, Ar/CHF₃ и в чистых CF₄ и CHF₃. CHF₃ газ выбран в качестве одного из высокополимеризующихся газов. Травление образцов производилось в двухчастотном индукционном реакторе Oxford Instruments Plasmalab System 100, с частотой генерации плазмы 2 МГц и частотой смещения на электроде 13.56 МГц. Температура подложки варьировалась от +15 °С до -120 °С. При создании структур имеет значение только деградация low-k на боковых стенках, поскольку дно структуры в любом случае стравливается. Деградация материала на боковых стенках оценивалась по убыли метильных групп при травлении без подачи смещения, а травление с подачей смещения использовалось для получения скорости травления. Результаты для

травления в смеси CF_4/Ar и чистом CF_4 при $+15\text{ }^\circ\text{C}$, а так же в CF_4 при температуре подложки $15\text{ }^\circ\text{C}$ и $-120\text{ }^\circ\text{C}$ показано на рис. 6. Как видно из рисунка, деградация боковой стенки при травлении может быть существенно снижена, если аргон не присутствует в травильной смеси, а также при понижении температуры.

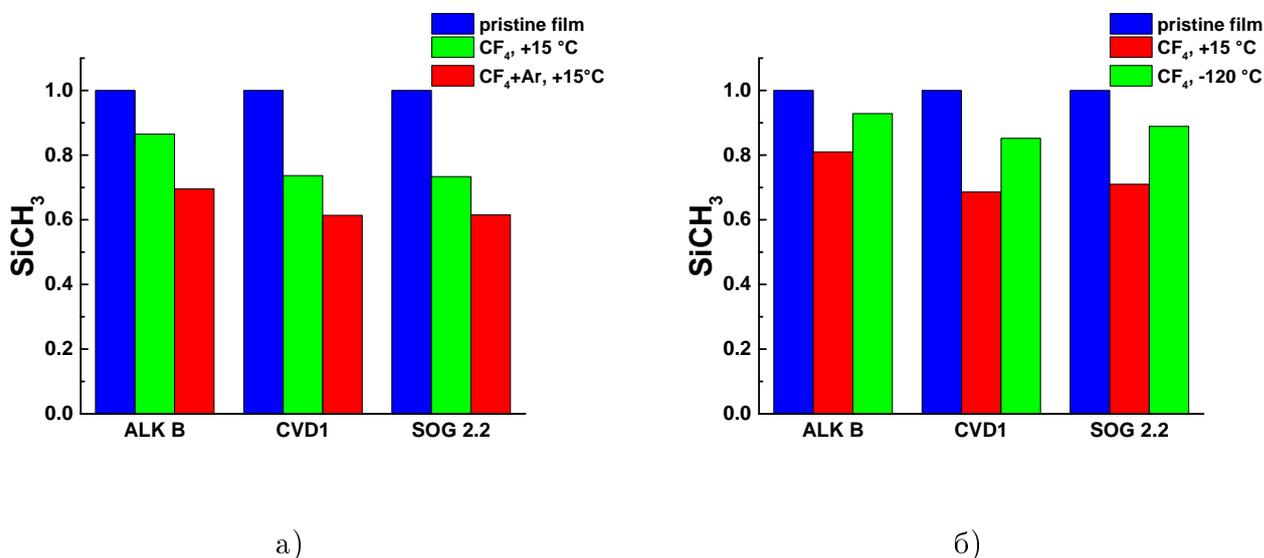


Рисунок 6 Сравнение относительной убыли метильных групп для различных пленок при $+15\text{ }^\circ\text{C}$ в смеси CF_4/Ar и чистом CF_4 (а) и в CF_4 при температуре $+15\text{ }^\circ\text{C}$ и $-120\text{ }^\circ\text{C}$

В седьмой главе рассматривается еще один метод защиты диэлектриков в процессе травления: заполнение (полное, [A7] и частичное) пор специальным полимером. После травления полимер удаляется из пор диэлектрика либо отжигом с использованием УФ излучения, либо с помощью удаленного источника He/ N_2 плазмы. На рис. 7 показана убыль метильных групп для образцов с порами заполненными полимером ПММА (полиметилметаакрилат) и не заполненными им для различных травильных смесей: Ar/NF_3 , Ar/SF_6 и Ar/CF_4 . Результаты сравнения для выбранных режимов и экспозиций показаны на рис. 7. Величина “поврежденного слоя”, показанная на рисунке оценивалась по результатам FTIR анализа.

Из рисунка видно, что убыль метильных групп у образцов с полимером значительно меньше, чем у образцов без полимера для всех выбранных смесей. Наименьшая деградация наблюдается в плазме Ar/CF_4 , что коррелирует с ожидаемой меньшей концентрацией атомов фтора, чем в безуглеродных смесях. Кроме того видно, что для образцов с полимером величина поврежденного слоя растет со временем, что не может быть в случае только ВУФ деградации, где фронт убыли метильных групп по глубине пленки следовал бы за фронтом травления. Значит, убыль метильных групп связана в том числе и с радикалами. Тем

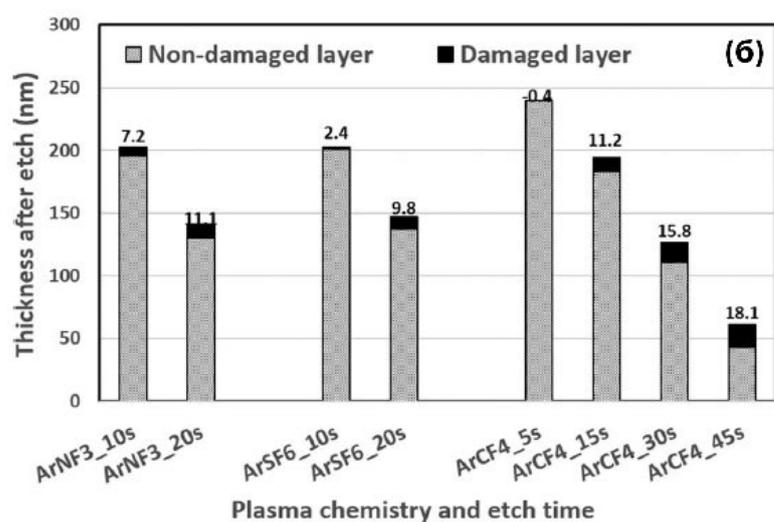
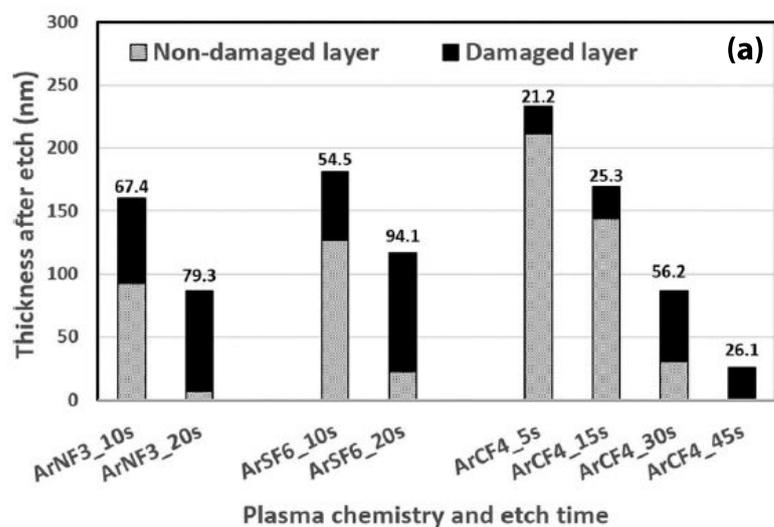


Рисунок 7 “Поврежденный слой” и оставшаяся толщина образцов после травления в Ar/NF₃, Ar/SF₆ и Ar/CF₄; (а) - образцы без заполнения пор ПММА полимером, (б) - образцы после заполнения пор ПММА, травления, удаления ПММА

самым, полимер значительно уменьшает проникновение радикалов фтора вглубь пленки, однако не останавливает его полностью. Также в данном пункте была изучена защита low-k от ВУФ деградации. Для этого был использован емкостной ВЧ разряд в Хе. Хе в ВУФ области излучает преимущественно на длине волны 147 нм. Фотоны на данной длине волны наиболее эффективно удаляют метильные групп в low-k, поскольку глубина их проникновения в пленку ~ толщины самой пленки (200 нм). Было показано, что данным методом можно снизить убыль метильных групп под действием фотонов 147 нм на ~ 50 %. Также в данной главе был исследован метод покрытия стенок пор полимерными молекулами (частичное заполнение пор). Этот метод является модификацией метода заполнения пор

полимером. Данное полимерное покрытие образует тонкий слой (несколько молекулярных слоев) на поверхности пор, адсорбируя радикалы фтора. Слой является тонким и не сильно увеличивает время травления, по сравнению с методом заполнения пор. Кроме того, данный метод позволяет избежать переосаждения полимера поверх диэлектрика и неравномерного заполнения пор. В качестве полимера был выбран специально разработанный кремний-органический полимер, PDM (Plasma Damage Management) с высокой адгезией к стенкам пор. Для изучения защиты полимера от ВУФ фотонов, радикалов фтора и совместного влияния ВУФ фотонов и фтора использовалась downstream область индукционного ВЧ разряда. Над образцом либо располагалась Al пластика - только радикалы фтора, либо LiF стекло - радикалы и ВУФ фотоны, либо LiF стекло клалось на образец - только ВУФ фотоны. Схема эксперимента показана на рис. 8.

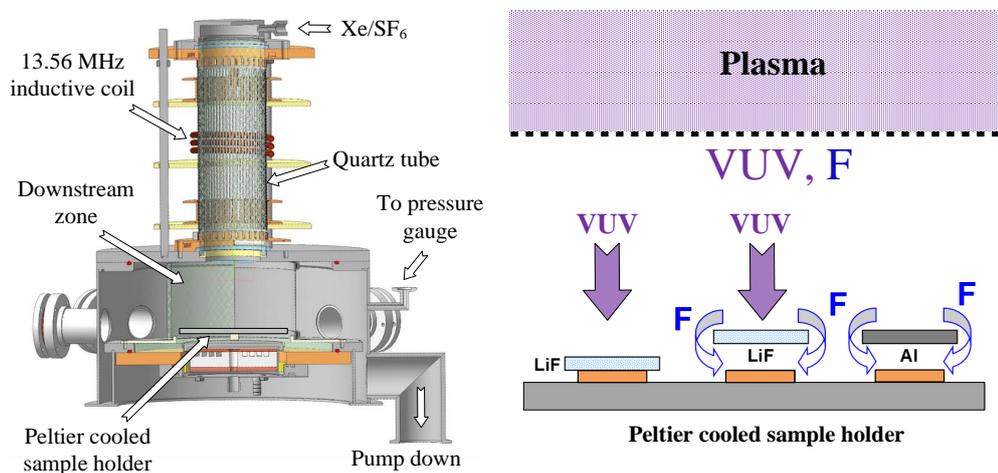


Рисунок 8 Схема экспериментальной установки для исследования защиты low-k в процессе травления с помощью покрытия поверхности пор полимером

Было получено, что покрытие поверхности пор данным полимером позволяет существенно снизить деградацию под действием радикалов, тогда как защита от ВУФ фотонов незначительна. Также было показано, что с помощью УФ отжига можно практически полностью удалить полимер с поверхности пор, а оставшаяся незначительная часть полимера является гидрофобной. Для проверки полученных результатов low-k пленки с полимером и без были протравлены в промышленном емкостном ВЧ реакторе в плазме CF_4 (в основном радикальная деградация), CF_4/Ar (ВУФ + радикалы) и Ar (ВУФ). Для всех исследованных режимов было получено снижение значения диэлектрической константы после травления, причем самым большим оно было для случая CF_4/Ar , наиболее приближенного к реальным условиям травления в технологии. В **заключении** приводятся

основные результаты проделанной работы:

- Было проведено исследование взаимодействия low-k материалов с атомами фтора и ВУФ фотонами при пониженных температурах. Показано наличие активационного барьера реакций атомов фтора с метильными группами. Также показано наличие синергетического эффекта атомов фтора и ВУФ фотонов в травлении и деградации low-k диэлектриков.
- В работе было выполнено комплексное исследование плазмохимии ВЧ разрядов в смесях Ar/CF_4 и Ar/CHF_3 , которые часто применяются для травления данных диэлектриков. Были получены потоки радикалов, ионов, ВУФ фотонов на поверхность диэлектрика в режимах, близких к применяемым в технологии, получены энергетические спектры ионов и ВУФ фотонов. Кроме того, были отнормированы/верифицированы константы скоростей реакций/коэффициенты ветвления в одномерной гибридной Монте-Карло модели таких разрядов. Данная модель ВЧ разряда в $\text{CF}_4/\text{CHF}_3/\text{Ar}$ может быть использована для получения информации о потоках плазменных частиц на обрабатываемый материал в условиях промышленных реакторов, когда экспериментальное получение этих данных сильно затруднено или невозможно.
- В исследованных режимах в плазме Ar/CF_4 было проведено травление диэлектриков. На основе результатов эксперимента по травлению диэлектриков, а также экспериментально-теоретического исследования плазмохимии ВЧ разрядов в смесях Ar/CF_4 и Ar/CHF_3 была проведена нормировка 3-х мерной Монте-Карло модели травления и деградации диэлектриков. Модель показала адекватное описание процессов травления и деградации диэлектриков, однако требует дальнейшей отладки.
- В условиях реального технологического реактора было проведено сравнение ВУФ излучения емкостного ВЧ разряда в смеси Ar/CF_4 и $\text{Ar}/\text{CF}_3\text{I}$. Последняя рассматривалась в литературе как возможная альтернатива травильной смеси для уменьшения деградации диэлектриков под действием ВУФ фотонов. Было показано, что замена CF_4 на CF_3I приводит даже к незначительному увеличению интенсивности ВУФ излучения. Было также показано, что резонансное излучение аргона вносит основной вклад в деградацию материалов под действием ВУФ излучения в исследованных режимах.
- Было проведено криогенное травление low-k диэлектриков в смесях Ar/CF_4 и Ar/CHF_3 ,

а также в чистых CF_4 и CHF_3 . Продemonстрировано заметное снижение деградации диэлектриков при понижении температуры подложки, а также при исключении аргона из травильной смеси.

- Показано значительное уменьшение деградации low-k диэлектриков в процессе травления методом заполнения пор полимером с последующей очисткой диэлектрика от полимера с помощью удаленного источника He/ H_2 плазмы или УФ отжига.
- Показано существенное уменьшение деградации low-k диэлектриков в процессе травления с помощью покрытия стенок пор тонким слоем жертвенного полимера. Продemonстрирована возможность удаления полимерного покрытия с помощью УФ отжига. Также было показано, что в отличие от метода заполнения пор полимером, данный метод позволяет избежать переосаждения полимера поверх диэлектрика и значительного увеличения времени травления.

Публикации автора по теме диссертации в рецензируемых журналах, индексируемых Scopus и Web of Science:

- A1 *Lopaev D. V., Zyryanov S. M., Zotovich A. I., Rakhimova T. V., Mankelevich Y. A., Rakhimov A. T., Baklanov M. R.* Synergistic effect of VUV photons and F atoms on damage and etching of porous organosilicate films // *Plasma Processes and Polymers*. с. e1700213 doi:10.1002/ppap.201700213 импакт-фактор: 2.846
- A2 *Proshina O., Rakhimova T., Zotovich A., Lopaev D., Zyryanov S., Rakhimov A.* Multifold study of volume plasma chemistry in Ar/ CF_4 and Ar/ CHF_3 CCP discharges // *Plasma Sources Science and Technology*. 2017. Т. 26, N^o 7. с. 075005 импакт-фактор: 3.304
- A3 *Lopaev D. V., Volynets A. V., Zyryanov S. M., Zotovich A. I., Rakhimov A. T.* Actinometry of O, N and F atoms // *Journal of Physics D - Applied Physics*. United Kingdom, 2017. Т. 50. с. 075202 импакт-фактор: 2.747
- A4 *el O. Z., Šamara V., Zotovich A., Hansen T., Marneffe J. F. de, Baklanov M. R.* Vacuum ultra-violet emission of CF_4 and CF_3I containing plasmas and Their effect on low-k materials // *Journal of Physics D - Applied Physics*. United Kingdom, 2015. Т. 48, N^o 39. с. 395202 импакт-фактор: 2.747
- A5 *Zotovich A., Proshina O., el O. Z., Lopaev D., Rakhimova T., Rakhimov A., Marneffe J. F. de, Baklanov M. R.* Comparison of vacuum ultra-violet emission of Ar/ CF_4 and Ar/ CF_3I capacitively coupled plasmas // *Plasma Sources Science and Technology*. 2016. Т. 25, N^o 5. с. 055001 импакт-фактор: 3.304

- A6 *Lopaev D., Mankelevich Y. A., Rakhimova T. V., Zotovich A., Zyryanov S. M., Baklanov M. R.* Damage and etching of ultra low-k materials in fluorocarbon plasma at lowered temperatures // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017. Т. 50, N⁰ 48. с. 485202 импакт-фактор: 2.747
- A7 *Liping Z., Marneffe J.-F. de, Heyne M. H., Sergej N., Yiting S., Zotovich A., Otell Z. e., Felim V., Stefan D. G., Baklanov M. R.* Improved Plasma Resistance for Porous Low-k Dielectrics by Pore Stuffing Approach // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2014. Т. 4, N⁰ 1. с. 3098–3107 импакт-фактор: 1.797
- A8 *Voronina E. N., Mankelevich Y. A., Rakhimova T. V., Palov A. P., Lopaev D. V., Zyryanov S. M., Zotovich A. I., Baklanov M. R.* Experimental and DFT study of nitrogen atoms interactions with SiOCH low-k films // *European Physical Journal D*. 2017. Т. 71. с. 111 импакт-фактор: 1.152
- A9 *Lopaev D. V., Rakhimova T. V., Rakhimov A. T., Zotovich A. I., Zyryanov S. M., Baklanov M. R.* Silicon dioxide and low-k material sputtering in dual frequency inductive discharge by argon ions with energies from 16 to 200 eV // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2018. Т. 51, N⁰ 2. с. 02LT02 импакт-фактор: 2.747

Список литературы

1. *Weste N. H., Haris D. M.* CMOS VLSI Design. A Circuits and Systems Perspective. — 4th ed. — Pearson, 2010.
2. *Moore G.* Cramming more components onto integrated circuits, Reprinted from *Electronics*, volume 38, number 8, April 19, 1965, pp.114 ff. // *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*. — 2006. — Sept. — Т. 11, N⁰ 5. — с. 33–35.
3. *Donnelly V. M., Kornblit A.* Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 2013. — Т. 31, N⁰ 5. — с. 050825.
4. *Jeng S., Chang M., Kroger T., McAnally P., Havemann R.* A planarized multilevel interconnect scheme with embedded low-dielectric-constant polymers for sub-quarter-micron applications // *VLSI Tech. Symp. Tech. Dig.* — 1994. — с. 73–74.
5. *Bohr M.* Interconnect scaling—the real limiter to high-performance ULSI // *Int. Elect. Dev. Meet.* Т. 241. — 1995. — с. 214–244.

6. *Maex K., Baklanov M.R. Shamiryana D., Jacopi F., Brongersma S., Yanovitskaya Z.* Low dielectric constant materials for microelectronics // *Journal of Applied Physics*. — 2003. — T. 93, N^o 11. — c. 8793–8841.
7. *Rakhimova T. V., Lopaev D. V., Mankelevich Y. A., Rakhimov A. T., Zyryanov S. M., Kurchikov K. A., Novikova N. N., Baklanov M. R.* Interaction of F atoms with SiOCH ultra-low- k films: I. Fluorination and damage // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2015. — T. 48, N^o 17. — c. 175203.
8. *Rakhimova T. V., Lopaev D. V., Mankelevich Y. A., Kurchikov K. A., Zyryanov S. M., Palov A. P., Proshina O. V., Maslakov K. I., Baklanov M. R.* Interaction of F atoms with SiOCH ultra low-k films. Part II: etching // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2015. — T. 48, N^o 17. — c. 175204.
9. *Lee J., Graves D. B.* Roles of plasma-generated vacuum-ultraviolet photons and oxygen radicals in damaging nanoporous low-k films // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 2013. — T. 31, N^o 4. — c. 041302.
10. *Lee J., Graves D. B.* The effect of VUV radiation from Ar/O₂ plasmas on low-k SiOCH films // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2011. — T. 44, N^o 32. — c. 325203.
11. *Lee J., Graves D.* Synergistic damage effects of vacuum ultraviolet photons and O₂ in SiCOH ultra-low-k dielectric films // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2010. — T. 43, N^o 42. — c. 425201.
12. *Rakhimova T. V., Rakhimov A. T., Mankelevich Y. A., Lopaev D. V., Kovalev A. S., Vasil'eva A. N., Proshina O. V., Braginsky O. V., Zyryanov S. M., Kurchikov K., Novikova N. N., Baklanov M. R.* Modification of organosilicate glasses low-k films under extreme and vacuum ultraviolet radiation // *Applied Physics Letters*. — 2013. — T. 102, N^o 11. — c. 111902.
13. *Rakhimova T. V., Rakhimov A. T., Mankelevich Y. A., Lopaev D. V., Kovalev A. S., Vasil'eva A. N., Zyryanov S. M., Kurchikov K., Proshina O. V., Voloshin D. G., Novikova N. N., Krishtab M. B., Baklanov M. R.* Low- k films modification under EUV and VUV radiation // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2014. — T. 47, N^o 2. — c. 025102.