

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
имени Д.В. СКОБЕЛЬЦЫНА

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**

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

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

Москва – 2018

Содержание

Введение	4
1 Применение нанопористых диэлектриков в современной микроэлектронике	14
1.1 Интегральные схемы и КМОП технология	14
1.2 Дамаскиновый процесс в интеграции межслойных диэлектриков	16
1.3 Нанопористые диэлектрики с низкой диэлектрической проницаемостью	19
2 Деградация нанопористых диэлектриков в процессе их интеграции	26
2.1 Травление нанопористых диэлектриков	26
2.2 Деградация диэлектриков под действием радикалов фтора	27
2.3 Деградация диэлектриков под действием фотонов в области вакуумного ультрафиолета	31
3 Синергетический эффект радикалов фтора и фотонов в области вакуумного ультрафиолета	41
4 Объемная плазмохимия емкостных ВЧ разрядов в CF_4/Ag и CHF_3/Ag	48
4.1 Описание экспериментальной установки и экспериментальных методов	48
4.2 Описание модели разряда	55
4.3 Сравнение модели и эксперимента	62
4.3.1 Электроны и отрицательные ионы	62
4.3.2 Положительные ионы	66
4.3.3 Радикалы	69
4.3.4 Излучение в области вакуумного ультрафиолета	72
4.4 Основные выводы	73
5 Модель травления и деградации нанопористых диэлектриков в плазме Ar/CF_4 и Ar/CHF_3	76
5.1 Эксперименты по травлению диэлектриков в Ar/CF_4 и Ar/CHF_3	76
5.2 Описание модели	79

6	Выбор травильной смеси для уменьшения деградации под действием вакуумного ультрафиолета	84
6.1	Сравнение излучения Ar/CF ₄ и Ar/CF ₃ I. Роль излучения аргона	84
6.1.1	Описание эксперимента	85
6.1.2	Сравнение спектров излучения Ar/CF ₄ и Ar/CF ₃ I	86
6.1.3	Восстановление спектров излучения Ar/CF ₄ и Ar/CF ₃ I	92
6.1.4	Основные выводы	98
6.2	Криогенное травление в смесях без аргона	99
6.2.1	Описание эксперимента	100
6.2.2	Травление в CHF ₃ и CHF ₃ /Ar	102
6.2.3	Травление в CF ₄ и CF ₄ /Ar	105
6.2.4	Основные выводы работы	110
7	Метод заполнения пор low-k диэлектриков	112
7.1	Заполнение пор полимером	114
7.2	Исследование защиты диэлектрика полимером в процессе травления	115
7.2.1	Защита полимера от радикалов фтора	116
7.2.2	Защита полимера от фотонов в области вакуумного ультрафиолета	120
7.2.3	Влияния метода заполнения пор на перенос шаблона и деградацию стенок структуры	122
7.2.4	Основные выводы	124
7.3	Частичное покрытие пор полимерными молекулами	124
7.3.1	Описание эксперимента	126
7.3.2	Образование слоя полимера на поверхности пор	128
7.3.3	Защита полимерным покрытием от радикалов фтора и фотонов в области вакуумного ультрафиолета	131
7.3.4	Удаление полимера с помощью УФ отжига	138
7.3.5	Влияние полимерной защиты на значение диэлектрической константы после травления	139
7.3.6	Основные выводы	144
	Заключение	146
	Список литературы	151

Введение

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 SiCON 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.

В данной работе можно выделить следующие основные **цели**:

- 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 полииммером 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-спектроскопия), 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), эллипсометрия, эллипсометрическая 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 индустриального 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 печатных изданиях в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 162 страницы, включая 79 рисунков, 10 таблиц. Список литературы содержит 125 наименований.

Краткое содержание работы Диссертация имеет следующую структуру. Глава 1 является первой частью введения, в которой кратко говорится о КМОП (Комплементарные металл-оксид-полупроводник) технологии, о необходимости использования диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью и о самих диэлектриках. Во второй части введения, в главе 2, говорится о деградации таких диэлектриков в процессе их интеграции. Первые две главы содержат в себе литературный обзор по данной тематике. В главе 3 приводятся результаты исследования синергетического эффекта ВУФ фотонов и радикалов фтора на травление и деградацию low-k диэлектриков. В главе 4 рассматривается объемная плазмохимия емкостного ВЧ разряда в смесях CF_4/Ar и CHF_3/Ar . Изучение плазмохимии проводилось в сравнении с одомерной Монте-Карло моделью разряда. Такой совместный подход позволил отнормировать и верифицировать константы и отношения ветвлений основных реакций. Это играет важную роль в

случае промышленных реакторов, когда нельзя экспериментально измерить потоки частиц плазмы на поверхность обрабатываемого материала. Экспериментально были получены потоки основных радикалов, ионов, ВУФ фотонов, спектры ВУФ фотонов и ионов. В данных условиях изучалось травление и деградация диэлектриков. Вместе с экспериментальным подходом также использовалась трехмерная Монте-Карло модель травления и деградации материалов. Данный эксперимент описан в главе 5. Глава 6 посвящена ВУФ деградации материала. В первой ее части, пункте 6.1, сравнивается ВУФ излучение емкостного ВЧ разряд в смесях CF_4/Ar и CF_3I/Ar в промышленном реакторе. В литературе CF_3I рассматривался как возможная замена CF_4 в травильных смесях, так как предполагалось, что значительная часть электронного возбуждения молекулы CF_3I должна переходить в ее диссоциацию с отрывом I. Были получены абсолютные потоки излучения на поверхность образца. Сделан вывод о значительном вкладе резонансного аргона в поток ВУФ фотонов и ВУФ-деградацию диэлектриков и о нецелесообразности замены CF_4 на CF_3I с целью снижения ВУФ деградации low-k. Во второй части главы, пункте 6.2 описано исследование модификации диэлектриков в травильных смесях с аргоном и без. Показано значительное уменьшение деградации в безаргоновых смесях. Также исследован эффект пониженных температур (криогенное травление) на замедление убыли метильных групп в low-k вследствие снижения скоростей реакции атомов фтора с метильными группами. В главе 7 рассмотрены методы защиты диэлектриков в процессе травления путем заполнения пор полимером. В пункте 7.1 и пункте 7.2 рассмотрен метод заполнения пор полимерным веществом. При этом сильно уменьшается глубина проникновения как радикалов фтора, так и ВУФ фотонов, что значительно снижает деградацию материала. Однако, одним из недостатков метода является образование слоя полимера поверх диэлектрика, а также увеличение времени травления (до 2 раз). Во второй части главы, пункте 7.3, рассмотрен альтернативный метод, когда поверхности пор покрываются тонкой, в несколько молекулярных слоев, пленкой полимера, задача которого адсорбировать на себя атомы фтора из плазмы. 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. Показано значительное снижение убыли метильных групп в диэлектрике в процессе травления.

Список использованных сокращений В таблице 1 приведен список использованных в работе сокращений.

Таблица 1 Список использованных сокращений

Обозначение	Наименование обозначения
low-k	диэлектрик с низкой диэлектрической константой (k)
ВЧ	Высокочастотный
УФ	Ультрафиолет
ВУФ	Вакуумный ультрафиолет
ФРЭЭ	Функция распределения электронов по энергиям
КМОП	Комплементарный металл-оксид-полупроводник
ССР	Capacitively Coupled Plasma (емкостной разряд)
ICP	Inductively Coupled Plasma (индукционный разряд)
ТСР	Transformer Coupled Plasma (индукционный разряд с плоской катушкой)
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy (Фурье-ИК спектроскопия)
XPS	X-ray photoelectron Spectroscopy (Рентгено-флюоресцентный анализ)
FWHM	Full Width Half Maximum (Ширина на полувывсоте)
APMS	Appearance Potential Mass Spectroscopy
GEC	Gaseous Electronic Conference
СВИС	Сверхбольшие интегральные схемы
МОП	Металл-Оксид-Полупроводник
FEOL	Front-End-of-Line
BEOL	Back-End-of-Line
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
PALS	Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy
TMCTS	Тетраметилциклотетрасилоксан
PGMEA	пропилен гликоль монометил эфир акрилат
ПММА	полиметилметаакрилат
PEG	полиэтиленгликоль
PS	полистирол
LUMO	Lower Unoccupied Molecular Orbital (Нижняя незаполненная мол. орбиталь)
TOF-SIMS	Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy (Времяпролетная ионная масс-спектрометрия)
млн/мин	миллилитры нормальные в минуту
OSG	Organo-silica glass (Органосиликатное стекло)
EDL	Equivalent Damaged Layer (Эквивалентный поврежденный слой)
PDM	Pore Damage Management

Глава 1 Применение нанопористых диэлектриков в современной микроэлектронике

В данной главе дается представление о технологии КМОП (комплементарные металл-оксид-полупроводник, CMOS в англоязычной литературе) структур и их применении в современной микроэлектронике. Коротко рассказывается о типичном для современной микроэлектронике дамаскиновом процессе и необходимости использования диэлектриков с низким показателем преломления. Также рассказывается и о самих диэлектриках.

1.1 Интегральные схемы и КМОП технология

На рис. 1.1 показано устройство двух типов МОП (MOS) транзисторов, p-типа, pMOS (a) и n-типа, nMOS (b) [1]. Такие транзисторы состоят из истока (Source), стока (Drain) и затвора (Gate). Само “тело” транзистора представляет собой допированный кремний, p-типа для n-типа транзистора и n-типа для транзистора p-типа. Области истока/стока и канала между истоком и стоком допированы противоположно, соответственно n-типа сток/исток и p-типа канал для n-типа транзистора и наоборот для транзистора p-типа. Управление транзистором осуществляется с помощью напряжения на затворе, который является проводником, отделенным от кремния слоем оксида, являющегося изолятором. До 1970 года затворы делали из металла, а изолятором служил оксид кремния. Поэтому, данная структура и получила названия МОП (металл-оксид-полупроводник). Позже, металл в качестве материала затвора был заменен на поликристаллический кремний, но название сохранилось. В данный момент технология снова возвращается к металлу в качестве материала затвора, а в качестве изолятора рассматриваются диэлектрики с высокой диэлектрической константой (выше чем у SiO_2). Везде в данной работе под высокой и низкой диэлектрической константой понимается ее значение по отношению к таковому у SiO_2 ($k_{\text{SiO}_2} = 3.9$). Развитие полупроводниковой технологии связано с постоянным уменьшением размеров элементов в чипе, увеличении плотности их компоновки и, соответственно, их количества. Это повышает производительность чипов, увеличивает емкость памяти. Технологический процесс в микроэлектронике обычно задается шириной затвора транзистора. Так, в 70-х годах ширина затвора составляла от 10 до 3 мкм в зависимости от конкретного процесса. На данном этапе техпроцесс достиг уровня 14-16 нм и ведутся разработки техпроцесса в 7 нм. Конечно, на размерах ~ 10 нм само определение

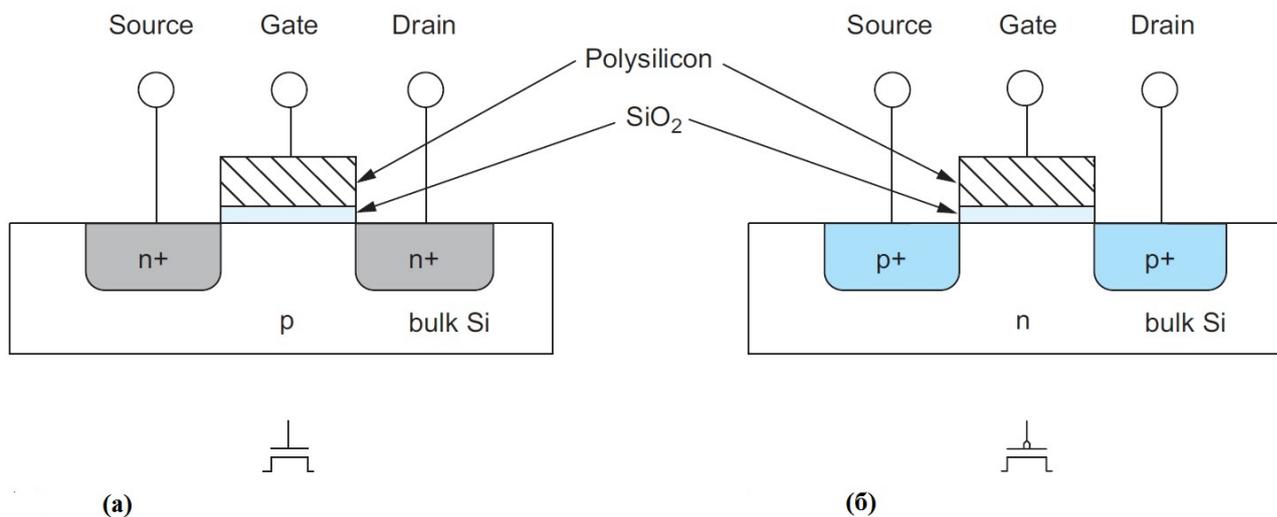


Рисунок 1.1 Схематическое изображение МОП транзисторов n-типа (а) и p-типа(б) [1]

техпроцесса немного меняется. На таких размерах данные цифры (например, 7 нм) обозначают не физическую ширину затвора. Это некий эквивалентный размер, задающий скорость работы транзистора, если бы его затвор был шириной в 7 нм. Постоянное уменьшение размеров элементов интегральных схем описывается эмпирическим законом Мура, согласно которому число транзисторов в процессоре удваивается каждые 2 года [2]. Закон Мура по состоянию на 2011 год изображен на рис. 1.2

Однако чем меньше становятся размеры элементов интегральных схем, тем сложнее поддерживать данный тренд. В последнее время появился альтернативный закон Мура в шуточной форме: число скептиков закона Мура удваивается каждые два года. Уменьшение размеров элементов интегральных схем ставит перед технологией большое количество новых задач, связанных как с применением новых материалов, новых методов, процессов, так и модификацией оборудования (например, реакторов для травления, осаждения и проч.).

Процесс производства интегральной схемы можно разделить на два уровня:

- Процесс производства нижнего слоя микросхемы, состоящего из транзисторов. Данный технологический процесс называется FEOL - Front End of Line.
- Производство верхних слоев микросхем, которые представляют собой линии металлизации, соединяющий транзисторы между собой. Данный технологический процесс называется BEOL - Back End of Line. В современных интегральных схемах число слоев соединительных линий, вследствие большого числа транзисторов, может достигать 20.

Microprocessor Transistor Counts 1971-2011 & Moore's Law

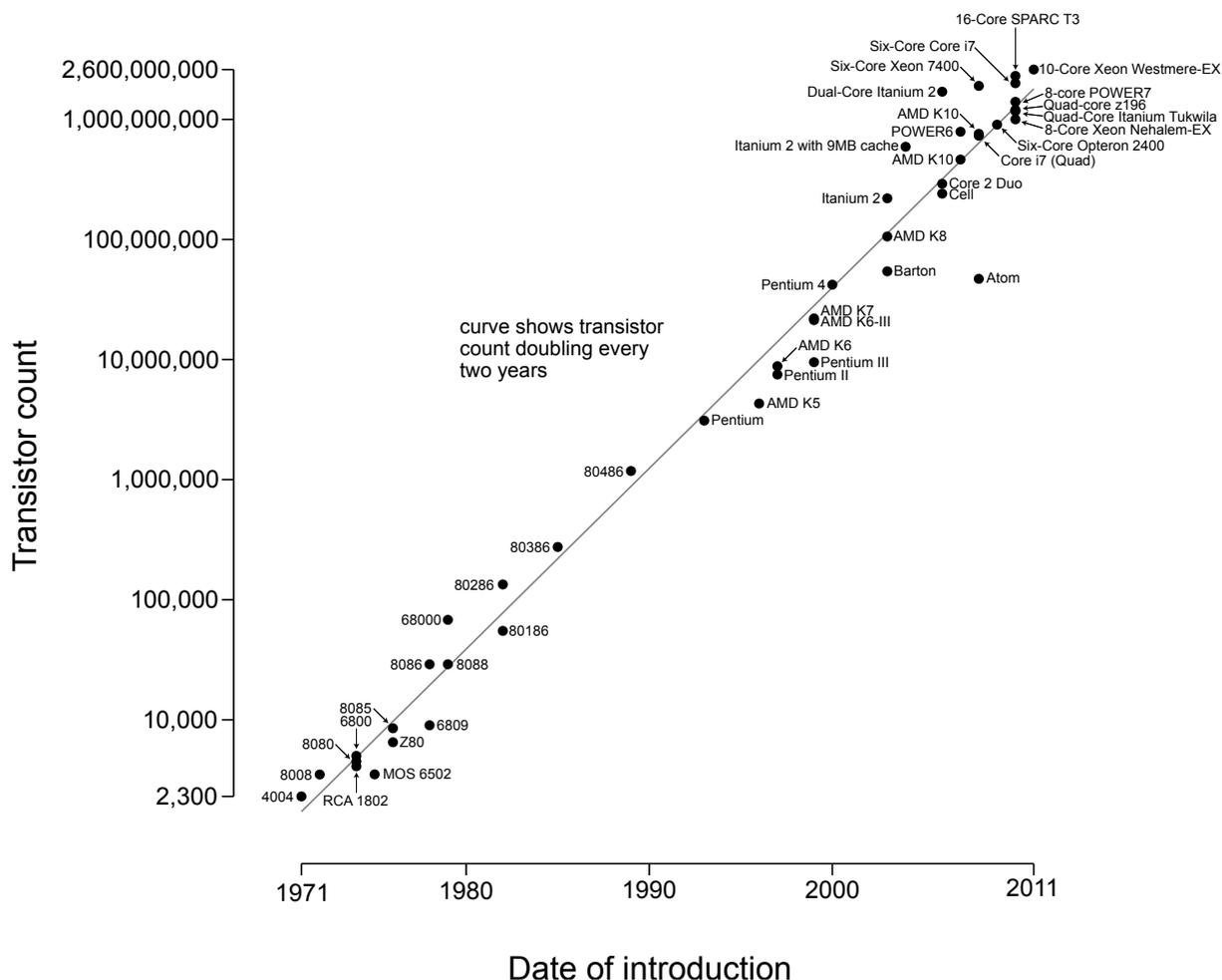


Рисунок 1.2 Закон Мура [3]

На рис. 1.3 показан в разрезе процессор IBM, сделанный по технологии 90 нм [1]. Снимок сделан с помощью сканирующего электронного микроскопа. Данный чип имеет 11 слоев металлизации. На рисунке хорошо видны как горизонтальные, так и вертикальные линии металлизации. Технологическому процессу, в данном случае 90 нм, соответствуют размеры дорожек металлизации на нижнем слое. Подробнее о процессе получения таких слоев металлизации (о BEOL технологии) будет рассказано в следующей главе.

1.2 Дамаскиновый процесс в интеграции межслойных диэлектриков

В современной микроэлектронике для получения слоев металлизации используется дамаскиновый процесс, а точнее, двойной дамаскиновый процесс. Схема такого процесса показана на рис. 1.4 [4].

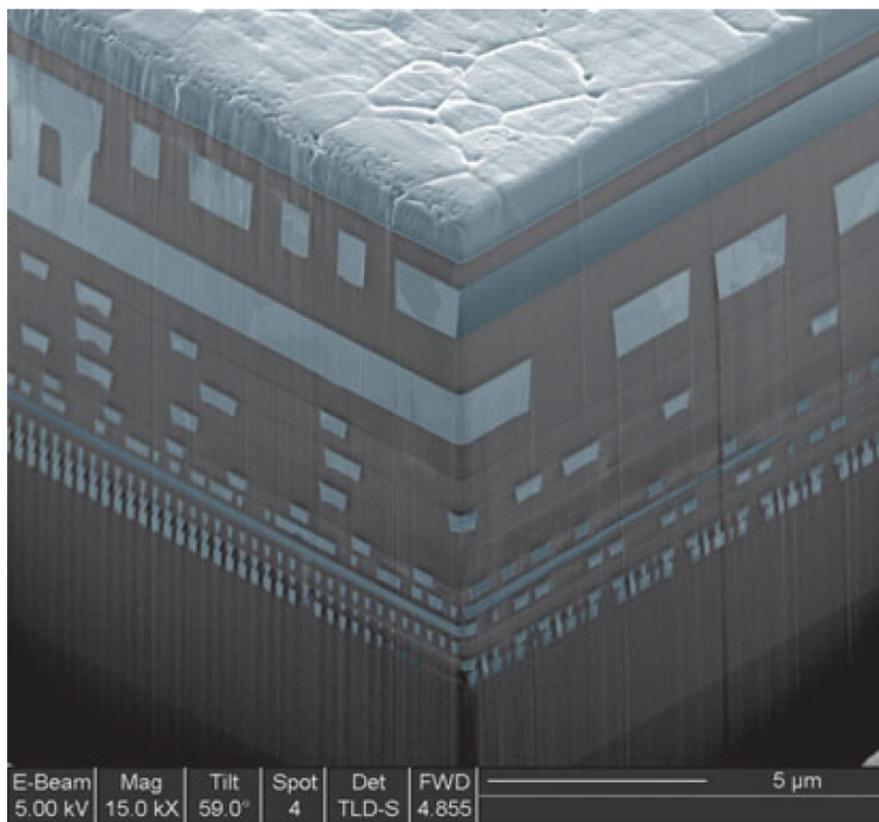


Рисунок 1.3 Изображение сечения микропроцессора IBM по технологии 90 нм в сканирующем электронном микроскопе [1]

Существует два возможных подхода к реализации дамаскиновой структуры: вначале via (вертикальные линии в плоскости рисунка) потом trench (горизонтальные линии перпендикулярно плоскости рисунка), который изображен на левой части картинке и схема с обратной последовательностью, показанная на правой части рисунка. Рассмотрим сначала процесс реализации дамаскиновой структуры: вначале via, потом trench.

- a) Изначально будущий слой металлизации выглядит следующим образом. Слой пористого диэлектрика (в данном случае это диэлектрик с низкой диэлектрической константой, low-k, о котором будет дальше подробно рассказано) наносится поверх тонкого барьерного слоя, barrier. Поверх слоя диэлектрика наносится тонкий слой непористого диэлектрика, CAP, обычно тоже с низкой диэлектрической константой, чтобы закрыть поры. Далее наносится слой антиотражательного покрытия, ARC, (чтобы отраженный от интерфейса свет во время литографии не засвечивал фоторезист в нежелательных местах). После наносится слой фоторезиста, Resist, который в нужных местах засвечивается во время оптической литографии (см. например [5]). Обычно, под фоторезистом находится маска (hardmask).

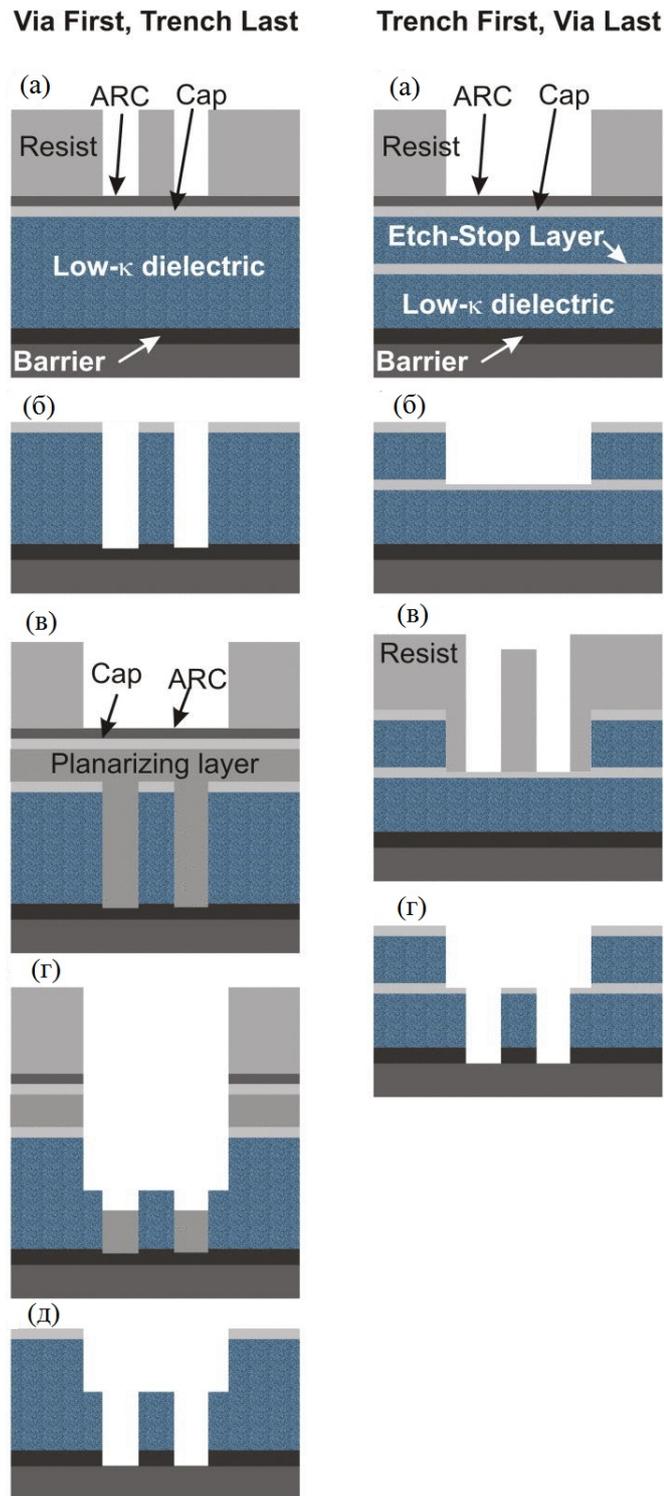


Рисунок 1.4 Схема двойного дамаскинового процесса. Описание шагов указано в тексте [4]

Для маски используется материал, который обеспечит более высокую селективность травления low-κ диэлектрика, чем с одним фоторезистом. Но данная картинка только иллюстрационная и такая деталь на ней опущена. После нанесения всех данных слоев идет шаг литографии (засветка + проявление), в результате которого резист удаляется в необходимых местах (и последующее травление вертикальных канавок в маске в

местах, свободных от фоторезиста).

- б) На этом этапе происходит травление вертикальных канавок, *via*, в диэлектрике. После этого удаляется фоторезист. Обычно удаление фоторезиста происходит в кислородсодержащей или азотсодержащей плазме, CO_2 , NH_3 , CO , O_2 .
- в) Далее происходит создание горизонтальной дорожки, *trench*. Для этого снова наносится слой фоторезиста (или фоторезиста с маской) и делается литография под будущую горизонтальную дорожку.
- г) На данном этапе происходит травление диэлектрика под горизонтальную дорожку.
- д) Удаляется фоторезист.

Схема немного видоизменяется для второго подхода реализации структуры, оставаясь принципиально той же. Вначале делается горизонтальная дорожка (*trench*), потом вертикальная (*via*). По шагам это выглядит следующим образом:

- а) Начальная структура почти аналогично описанной ранее, за исключением наличия слоя диэлектрика для остановки травления, *etch stop layer*. Обычно, роль такого стопового слоя обычно играет тонкий слой SiCN . Производится литография, в результате которой удалятся фоторезист, формируя шаблон для травления диэлектрика под горизонтальную дорожку.
- б) Травление диэлектрика под горизонтальную дорожку.
- в) Нанесение фоторезиста и литография для будущих вертикальных дорожек.
- г) Травление диэлектрика под вертикальные дорожки.

После создания такой структуры на протравленные *via* и *trench* наносится слой металлического барьера из Ta/TaN , после чего идет заполнение металлом, на данном этапе развития технологии - медью.

1.3 Нанопористые диэлектрики с низкой диэлектрической проницаемостью

Постоянное уменьшение размеров элементов интегральных схем порождает ряд серьезных проблем на уровне металлизации. Среди этих проблем выделим те, что связаны с диэлектриками.

- RC задержки. На рис. 1.5 [6] показана эквивалентная электрическая схема межслойного соединения. Исходя из данной упрощенной схемы можно оценить, какова будет RC задержка при передаче сигнала:

$$R = 2\rho L/PT \quad (1.1)$$

$$C = 2(C_L + C_V) = 2\kappa(2LT/P + LP/2T) \quad (1.2)$$

$$RC = 2\rho\kappa(4L^2/P^2 + L^2/T^2) \quad (1.3)$$

где $P = W + S$, $W = S$; L – геометрические размеры (указаны на рисунке), ρ – удельное сопротивление металла, κ – диэлектрическая константа. При уменьшении размеров элементов уменьшаются значения W и S , что приводит к росту, причем квадратичному, RC задержки. На рис. 1.6 показана зависимость задержки при передаче сигнала [7] от техпроцесса (ширины затвора транзистора). Как видно из картинке, начиная с технологии 200 нм, RC задержки начинают преобладать. В связи с этим, начиная с технологии 180 нм алюминий был заменен на медь, у которой удельное сопротивление меньше. Также видно сильное уменьшение задержки при переходе от классического SiO_2 к материалам с низкой диэлектрической проницаемостью (low-k материалы).

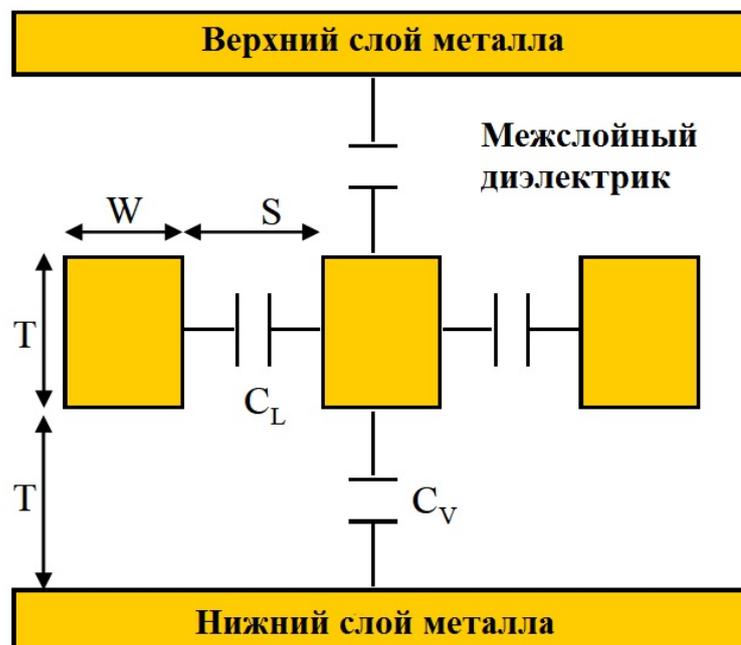


Рисунок 1.5 Эквивалентная электрическая схема межслойного соединения [6]

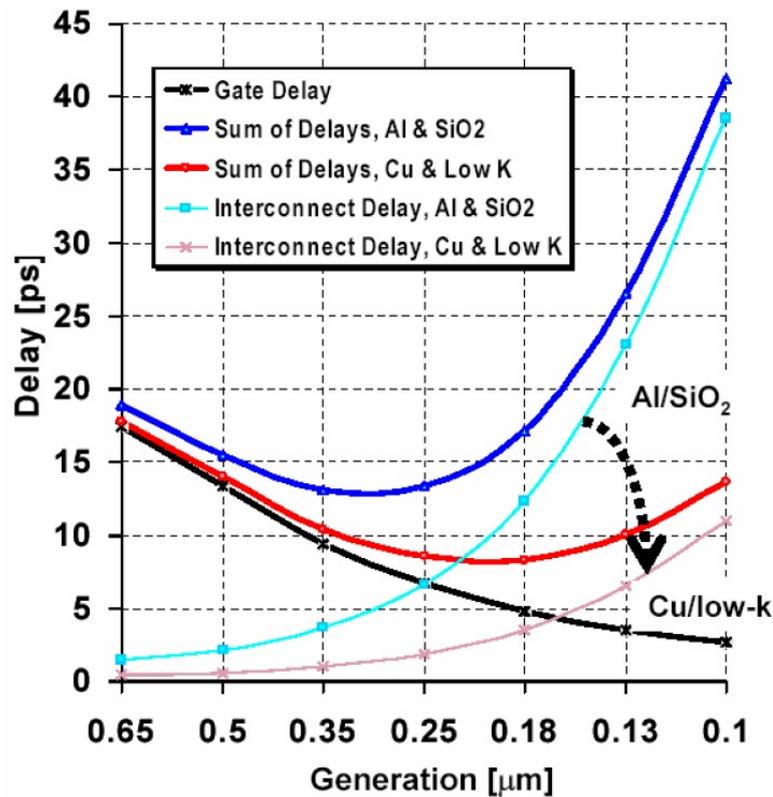


Рисунок 1.6 Изменение RC задержки с развитием микроэлектроники [7]

Для уменьшения RC задержки необходимо уменьшать емкости, а, значит, переходить к материалам с низким значением диэлектрической константы.

- Взаимовлияние отдельных проводников друг на друга. С увеличением емкости между проводниками увеличивается и емкостная связь между ними. Опять же, необходимо использовать материалы с низкой диэлектрической константой.
- Еще одной значительной проблемой является увеличение потребления энергии при передаче сигнала с уменьшением технологического размера. Существует два типа выделения энергии при передаче сигнала:

– Динамическое выделение мощности. Оно задается следующей формулой [8]:

$$P = \alpha C f V^2 \quad (1.4)$$

где P – выделяемая мощность, α – доля времени, когда проводник находится в активном состоянии, f – частота передачи сигнала, C – межслойная емкость, V – напряжение. Данная мощность связана с перезарядкой межслойной емкости. Видно, что чем больше емкость и чем больше частота передачи сигнала, тем больше эта мощность.

– Второй тип выделяемой мощности связан с токами утечки в диэлектриках. Чем меньше они будут, тем лучше.

Таким образом, необходимо уменьшать диэлектрическую константу материала. Диэлектрическая константа (она же диэлектрическая проницаемость в научной литературе, ε_r) задается уравнением Дебая (1.6):

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \left(\alpha_e + \alpha_d + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (1.5)$$

где N – концентрация молекул вещества, α_e – электронная поляризуемость, связанная со смещением электронного облака молекул во внешнем электрическом поле, α_d – поляризуемость смещения, связанная со смещением ядер атомов в магнитном поле. Слагаемое $\frac{\mu^2}{3kT}$ отвечает за постоянный дипольный момент среды, здесь μ – дипольный момент молекулы, k – константа Больцмана, T – температура. Очевидно, что в качестве диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью выбираются материалы с нулевым постоянным дипольным моментом. Чтобы снизить составляющую поляризации, связанную со смещением ядер молекул в электрическом поле, необходимо снизить число ионных связей в материале, а чтобы снизить электронную составляющую – снизить электронную плотность, то есть использовать более легкие элементы. Без постоянной составляющей дипольного момента уравнение Дебая переходит в уравнение Клаузиуса-Моссотти (1.6):

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} (\alpha_e + \alpha_d) \quad (1.6)$$

Несмотря на то, что диэлектрическая проницаемость вещества сильно зависит от поляризуемости молекул, из которых оно состоит, возможности уменьшения ε_r за счет молекулярной поляризуемости сильно ограничена. Сильнее всего снизить диэлектрическую проницаемость можно за счет уменьшения плотности материала, в том числе и делая материал пористым. Если материал имеет пористость P , а его поры ничем не заполнены, то его диэлектрическая проницаемость задается формулой (1.7):

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = (1 - P) \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \quad (1.7)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость сплошного материала. Поэтому, современные low-k материалы являются пористыми, причем их пористость может достигать до $\sim 45\%$.

Существует два основных метода нанесения диэлектриков: с помощью центрифугирования и с помощью осаждения из газовой фазы. По способу создания пористости можно выделить два вида пористых материалов: материалы, в которых пористость получается изначально

при его нанесении и материалы, в которых пористость получается искусственно, путем удаления части материала во время термического/УФ отжига. Рассмотрим диэлектрики по способу создания пористости.

Первый тип материалов (со структурной пористостью)

- SSQ (Silsesquioxine) – полимеры, элементарной ячейкой которых является $(R - SiO_{3/2})_n$, где R – некий заместитель, в качестве которого могут выступать разные группы, такие как водород, алкильные, алкельные, алкокси, арильные группы. Органические заместители обладают меньшей поляризуемостью связи Si-R, чем связь Si-O в SiO_2 и делают материал менее плотным. Для микроэлектроники рассматривались, в основном, HSQ $((H - SiO_{3/2})_n)$ и MSQ $((CH_3 - SiO_{3/2})_n)$ с $k = 3.0-3.2$ и 2.8 соответственно. Структура элементарной решетки SSQ материалов представлена на рис. 1.7.

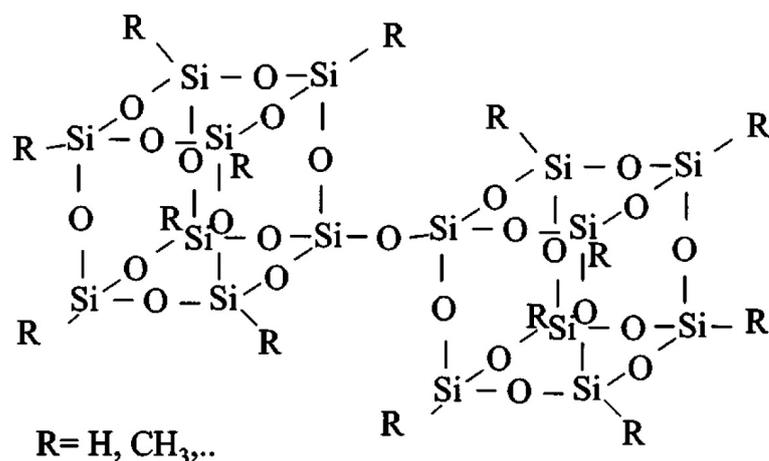


Рисунок 1.7 Элементарная ячейка SSQ материала [8]

- Еще одним типом диэлектриков со структурной пористостью являются SiO_2 - подобные аморфные пленки. Для уменьшения диэлектрической проницаемости таких пленок часть атомов O заменяется на другие атомы или группы, например F или $-CH_3$ ($SiOCH$ пленки). Связи $Si-F$ и $Si-CH_3$ обладают меньшей поляризуемостью, чем $Si-O$ связи. Кроме того, как фтор, так и углерод увеличивают расстояние между атомами кремния, делая материал менее плотным. Такие диэлектрики могут быть осаждены как из газовой фазы (CVD, PECVD), так и методом центрифугирования.
- Органические полимеры. Большинство органических полимеров, состоят, в основном, из C-C и C-H связей и имеют низкую диэлектрическую проницаемость. Однако

технология предъявляет много других требований к материалу, помимо низкой диэлектрической проницаемости. Обычно, такие материалы с алифатическими C-C, C-H и C-N связями являются нестабильными при $T \geq 300-400$ °C или даже ниже, что несовместимо с процессом нанесения маски (hardmask) для травления. Только материалы, состоящие из неалифатических связей C-C, C-O, C-N и C-S, ароматических структур, “сшитые” (cross-linked) полимеры или полимеры, обладающие лестничной структурой могут выдерживать необходимые температуры (400–500 °C). Часто, в таких полимерах H заменяется на F или CH_3 для уменьшения диэлектрической константы материала. Большинство таких материалов, обладающих достаточной термической стабильностью, имеют $k = 2.6-2.8$. Тем не менее, такие материалы не обладают необходимой прочностью и достаточно низкими коэффициентами теплового расширения.

Рассмотрим второй тип материалов, в котором пористость создается путем удаления части материала в процессе создания пленки. Такие материалы можно так же разделить на две категории в зависимости от способа удаления части материала:

- Пористость создается исключительно с помощью золь-гель технологии. В такой технологии пленка наносится на подложку с помощью метода центрифугирования. Изначально прекурсор пленки находится в форме раствора. Капля раствора наносится на центр подложки, которая раскручивается на центрифуге. Толщина пленки контролируется скоростью вращения центрифуги и вязкостью раствора. Часто на этом этапе подложка подогревается. Во время центрифугирования значительная часть (до 50%) растворителя уходит из раствора и начинаются золь-гель реакции, которые, обычно, являются комбинацией реакций гидролиза и конденсации. На данном этапе раствор превращается в двухфазный жидкий гель, в котором жидкая фаза - растворитель окружена ячейками твердой фазы. Далее идет этап “мягкого” отжига, с температурой ниже 250 °C. После такого нагрева удаляется жидкая фаза геля. Далее идет нагрев до более высоких температур, 350–600 °C, целью которого является сшивка (cross-link) полученной матрицы. Пористость полученного материала зависит как от самого прекурсора, так и от способа его высушивания. У данного метода есть существенный недостаток: пористость и размер пор однозначно связаны. Как будет показано далее, большие размеры пор (или слияние неупорядоченных пор при высокой пористости материала) сильно увеличивают деградацию материала в процессе его травления.

- Пористость материала можно также контролировать при помощи порогена - специальных макромолекул, которые термически стабильные на этапе удаления растворителя (первичный отжиг), но при последующей термообработке с более высокой температурой (350–400 °С) удаляются из пленки. В таком методе размер пор и пористость можно контролировать практически независимо. Таким методом можно пользоваться как в золь-гель технологии, так и при нанесении пленки из газовой фазы. Так, нанесение SiCOH пленок (SiO₂ - подобных пленок с CH_x группами) производится из прекурсора тетраметилциклотетрасилоксан (ТМСТС) с добавлением термически нестабильной CH_x фазы. Термически нестабильная фаза удаляется из пленки при ее нагреве до 400 °С. С помощью данной технологии получают органосиликатные стекла, которые, в основном, и используются в микроэлектронике.

Глава 2 Деградация нанопористых диэлектриков в процессе их интеграции

2.1 Травление нанопористых диэлектриков

В предыдущем параграфе были описаны различные типы и способы получения диэлектриков с низкой диэлектрической константой. Далее ограничимся одним типом диэлектриков, который сейчас используется в микроэлектронике и рассматривается в качестве главного кандидата для технологии менее 10 нм – пористые SiCOH пленки. Эти органосиликатные пленки имеют матрицу из пористого SiO₂, а их поры покрыты метильными группами для придания гидрофобности материалу. Пористость таких материалов 24 % - 44 % и диаметр пор 1–5 нм. Тем самым, у таких материалов высокая площадь поверхности, поэтому, учитывая высокую статическую диэлектрическую константу, $k = 81$, молекул воды, очень важно, чтобы материал оставался гидрофобным. Часто, в матрицу материала добавляют атомы углерода (-CH₂, -CH₂-CH₂ группы), которые делают материал механически более прочным, и увеличивают когезию материала [9; 10].

Травят такие материалы в смесях, содержащих фторуглероды. Известно, что SiO₂ и SiO₂ - подобные материалы травятся и атомами фтора, а участие ионов в процессе травления, то есть реактивное ионное травление (RIE), значительно ускоряют процесс травления [11]. Тем не менее, травление атомами фтора (например, в смесях с SF₆) диэлектриков не применяется в микроэлектронике, так как не обеспечивает достаточной селективности по отношению к Si, SiCN (фоторезист, стоповый слой при травлении), SiO₂. Обычно, SiO₂ и SiO₂ - подобные материалы травят в смесях, содержащих фторуглероды или фторуглеводороды. Приходящие из плазмы C_xF_y или C_xH_yF_z радикалы формируют пленку на поверхности материала [12–14]. Толщина этой пленки зависит не только от параметров плазмы, но и от самого материала. Так, фторуглеродная пленка на поверхности Si толще, чем на поверхности SiO₂ [12], в то время как пленка на поверхности SiCOH материала будет толще, чем на поверхности SiO₂ [14]. Разница в толщине пленки обеспечивает селективность травления одного материала по отношению к другому. Чем толще пленка, тем медленнее идет травление, поскольку ион должен принести энергию к поверхности материала для активации реакций травления. Кроме того, скорость травления диэлектриков зависит от пористости материала. Помимо очевидной зависимости от плотности материала,

размер пор, а точнее отношение толщины фторуглеродной пленки к радиусу поры, влияет на скорость травления [15]. Несмотря на возможность получить желаемую структуру, травление рассматриваемых диэлектриков до сих пор остается серьезной проблемой. Связано это с тем, что диэлектрики деградируют в процессе травления. Под деградацией диэлектрика подразумевается, в основном, удаление метильных групп, на место которых адсорбируется вода, и насыщения диэлектриков атомами фтора. Первое сильно повышает диэлектрическую проницаемость материала, а второе приводит к коррозии металла в результате диффузии атомов фтора.

2.2 Деградация диэлектриков под действием радикалов фтора

Одним из источников деградации диэлектриков во время травления являются радикалы фтора. Детально взаимодействие радикалов фтора с SiCOH диэлектриками было экспериментально и теоретически исследовано в работах [16–19]. В экспериментальной части данной работы образцы SiCOH диэлектриков с различной пористостью и размерами пор экспанировались атомами фтора. Источником атомов фтора был индукционный разряд (ICP) на частоте 13.56 МГц в SF₆. Разряд отделялся от объема, в котором находились образцы, сеткой, размер ячейки которой был меньше радиуса Дебая, так что плазма не попадала в область образцов. Образцы были расположены так, что прямой свет от плазмы на них не попадал. Тем самым, образцы были закрыты от излучения в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ). Как будет описано в следующей главе, ВУФ излучение плазмы приводит к значительной деградации данных диэлектриков. Таким образом, образцы экспонировались только радикалам, преимущественно радикалам фтора. Концентрация радикалов измерялась методом “дифференциальной” актинометрии с помощью вспомогательного разряда в той части камеры, где находились образцы. Данный метод описан в [A3]. Характерная эволюция концентраций метильных и ОН групп (измерены с помощью Фурье инфракрасной спектроскопии, FTIR) и концентраций атомов С, О, F (измерены с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, XRF) для материала с диэлектрической константой 2.0 показана на рис. 2.1 а. На рис. 2.1 б показаны зависимость показателя преломления (на длине волны 632.8 нм) и толщины пленки, измеренные с помощью спектроскопического эллипсометра. Вместе с экспериментальным подходом, применялся также и теоретический, на основе одномерной Монте-Карло модели случайного блуждания атомов фтора внутри пленки.

Взаимодействие SiCOH пленки с атомами фтора можно разделить на следующие этапы:

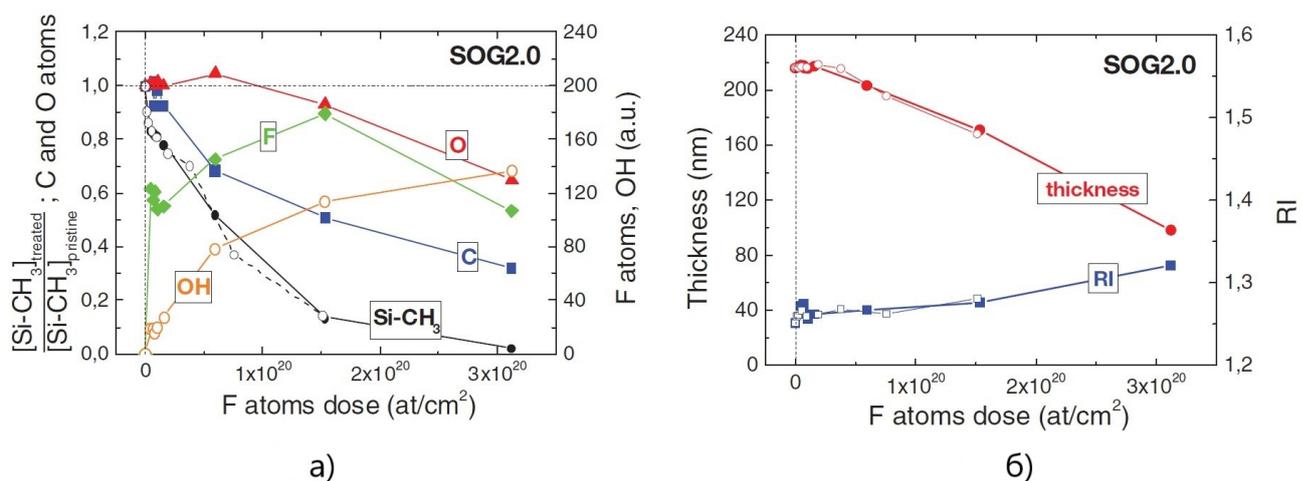


Рисунок 2.1 (а) Эволюция концентрации метильных групп и ОН групп, атомов С, О, F в пористом SiCOH диэлектрике ($k = 2.0$), (б) изменение толщины и показателя преломления материала в процессе экспонирования атомами фтора

- Как видно из рис. 2.1 а в первый момент времени происходит резкое увеличение концентрации фтора, почти скачкообразное. За этот короткий промежуток времени ни концентрация метильных и ОН групп, ни концентрация атомов С, О, ни толщина и показатель преломления не успевают существенно измениться. На FTIR спектрах наличие атомов фтора, адсорбированных на поверхности пор видно только как смещение пиков различных групп, Si-O-Si, Si-CH₃, C-H₂ и C-H₃. Этот первый момент времени связан с адсорбцией фтора на поверхностных сайтах (предположительно, химическая адсорбция атомов фтора около атома Si, который связан с метильной группой [20]). Поскольку рассматриваемые пленки обладают высокой пористостью, атомы фтора могут глубоко проникать внутрь пленки. На этой стадии формируется профиль фтора по глубине пленки. Глубина проникновения фтора зависит как от пористости материала, так и от реакций гибели фтора на поверхности пор: адсорбции, рекомбинации с адсорбированными атомами фтора и реакций с метильными группами. Чем больше пористость материала и размер пор, тем глубже проникает фтор внутрь пленки. Предположительно, атом фтора образует некое подобие химической связи на поверхности, формируя поверхностный комплекс. Предполагается также, что атом фтора располагается вблизи атома кремния, который связан с метильной группой. Поскольку FTIR спектры не показывают наличие Si-F связей, а изменения во FTIR сводятся, в основном, к сдвигу Si-CH₃, C-H_x и O-Si-O колебаний (см. рис. 2.2), то однозначно сказать, куда садится атом фтора, нельзя. Небольшое изменение

интенсивности O-Si-O пика так же может быть связано с формированием данного поверхностного комплекса. Для малых концентраций фтора заметно появление небольшого второго пика метильных групп, предположительно, тоже связанного с флюоренацией поверхности.

- Следующий этап, который также начинается с началом экспозиции атомами фтора-реакции фтора с метильными группами. Это реакции последовательного замещения водорода в метильной группе на атомы фтора (см. Таблице 2.1). Реакции последовательного замещения водорода в метильной группе идут с уменьшением вероятности реакции и увеличением энергии активации. Все реакции замещения водорода в метильной группе имеют активационный барьер. Тем самым, при понижании температуры деградация материала должна снизиться. Стоит, однако, отметить, что приведенные в таблицы значения активационной энергии не являются проверенными экспериментально и взяты из газовой фазы [16]. Кроме того, в работе [A1], которая подробно описана в следующей главе главе 3 активационный барьер первой реакции замещения водорода в метильной группе оценен большим числом, 2500 °C. Кроме того, наличие профиля атомов фтора, зависящего от размеров пор, пористости и температуры образца и многостадийность процесса взаимодействия атомов фтора с диэлектриками сильно осложняют получение надежных данных по вероятностям реакций и энергиям активации только из интегральных измерений. Для уточнения данных активационных энергий необходимы дальнейшие исследования. На рис. 2.3 показано рассчитанное распределение SiCH_xF_y групп по толщине пленки для материала с $k = 2.0$ и для двух доз атомов фтора. Видно, что реакции имеют четко выраженный фронт, который смещается внутрь пленки по мере увеличения дозы атомов фтора. Чем больше пористость материала и размер пор, тем более растянутый фронт реакции. Ширина фронта реакции задается глубиной проникновения атомов фтора в пленку, которая как раз и контролируется пористостью материала и размером пор.
- Фаза удаления матрицы материала. Это по своей сути травление материала изнутри (растрав пор). Изменение толщины пористых SiCOH пленок в зависимости от дозы фтора показано на рис. 2.4 [17]. Как видно из рисунка, процесс не является линейным. Сначала изменение толщины пленки идет медленно, причем длительность этого медленного этапа зависит от пористости материала. Чем больше пористость материала, тем раньше начинается фаза быстрого травления. Скорее всего,

начальный этап медленного травления материала связан с наличием метильных групп на стенках пор. Пока метильные группы не удалены, вероятность взаимодействия фтора с матрицей материала меньше, чем когда метильные группы удалены, за счет стерического фактора (метильные группы преграждают путь атомам фтора к матрице материала). Сама по себе “задержка в травлении”, отделяющая фазу медленного травления от активного, определяется временем растрыва стенки между верхними порами. Естественно, процесс уменьшения толщины пленки не является линейным, так как по мере травления материала поры оказываются у верхнего слоя с “разной предысторией”, то есть с различной дозой атомов фтора, которой они экспонировались.

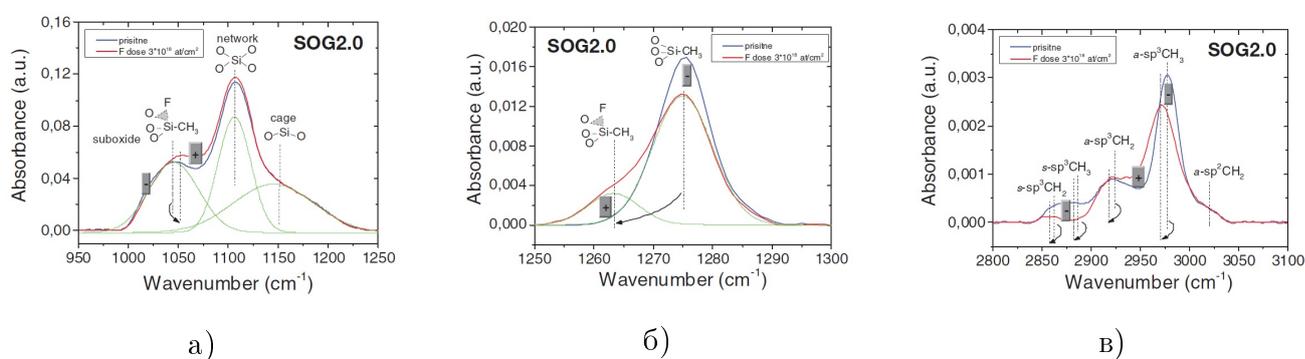


Рисунок 2.2 FTIR спектры для малой дозы атомов фтора $<10^{18}$ cm^{-2} (этап флюоринации) для пористого SiCOH диэлектрика ($k=2.0$) а) O-Si-O область, б) Si-CH₃ область и в) C-H_x область

Таблица 2.1 Реакции атомов фтора с SiCOH диэлектриками

Реакция	Вероятность реакции при $T = 293$ °К	Энергия активации, °К
1a $\text{SiCH}_3 + \text{F} \rightarrow \text{SiCH}_2 + \text{HF}$	0.2	403*
1б $\text{SiCH}_2 + \text{F} \rightarrow \text{SiCH}_2\text{F}$	0.3	0
2a $\text{SiCH}_2\text{F} + \text{F} \rightarrow \text{SiCHF} + \text{HF}$	0.044	931
2б $\text{SiCHF} + \text{F} \rightarrow \text{SiCHF}_2$	0.3	0
3a $\text{SiCHF}_2 + \text{F} \rightarrow \text{SiCF}_2 + \text{HF}$	0.00091	1862
3б $\text{SiCF}_2 + \text{F} \rightarrow \text{SiCF}_3/\text{SiF} + \text{CF}_2/\text{Si} + \text{CF}_3$	0.3	0
4 $\text{Pore_surface} + \text{F} \rightarrow \text{Pore_surface} + 1/2\text{F}_2$	0.001	0

*В работе [A1] активационный барьер оценен большим числом – 2500 °К

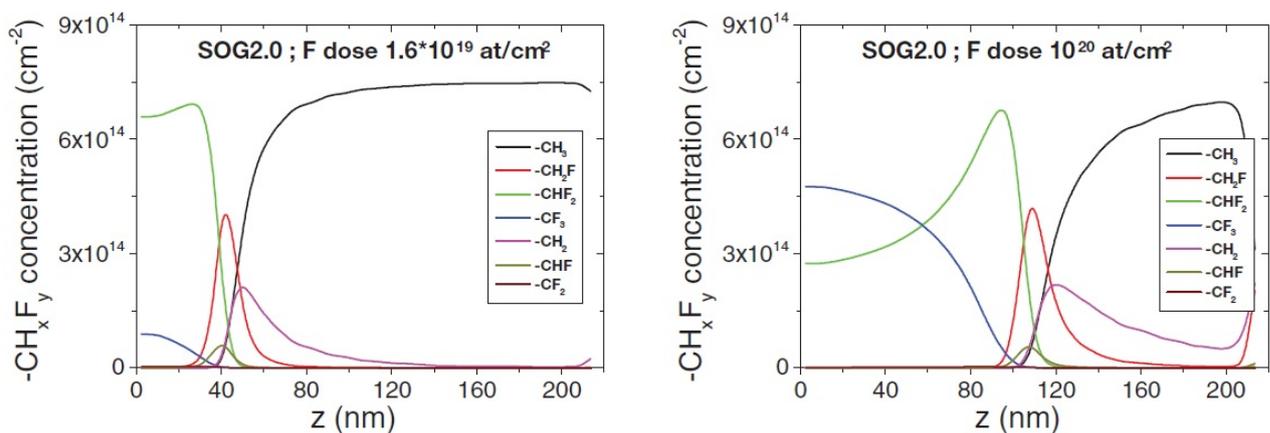


Рисунок 2.3 Рассчитанные профили CH_xF_y групп по глубине пленки в пористом SiCOH диэлектрике ($k=2.0$) для дозы фтора а) $1.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-1}$ и б) $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-1}$

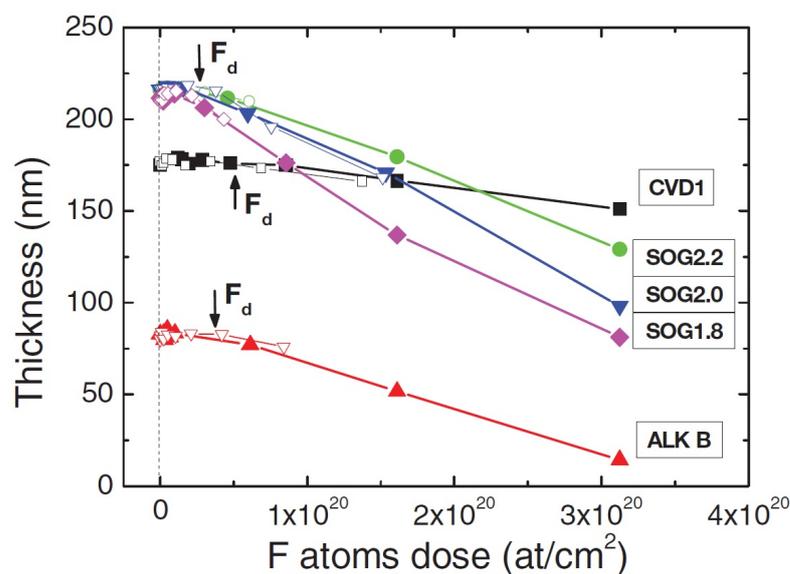


Рисунок 2.4 Изменение толщины пористых SiCOH пленок в зависимости от дозы фтора [17]

2.3 Деградация диэлектриков под действием фотонов в области вакуумного ультрафиолета

Еще одним источником деградации диэлектриков в процессе травления являются фотоны в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ). Убыль метильных групп в SiCOH пленках под действием ВУФ фотонов была показана в работах [21–23]. В работе [24] моделировалось взаимодействие плазмы Ar/O_2 и He/H_2 в индукционной камере с плоской антенной с пористым диэлектриком ($k = 2.5$). Такие плазмы часто использовались для очистки диэлектриков после травления во фторуглеродной плазме от образующейся

фторуглеродной пленки. Кроме того, кислородная плазма часто используется для удаления фоторезиста. Был показан сильный вклад ВУФ излучения в деградацию диэлектриков. В эксперименте [22; 23] использовались две установки: одна установка для экспозиции образцов светом Хе лампы, которая являлась источником излучения на длине волны 147 нм. Кроме того, была возможность подачи кислорода в камеру. Подача кислорода в камеру использовалась для изучения синергетического эффекта ВУФ фотонов и молекул кислорода на деградацию диэлектриков. Второй установкой являлась камера индукционного разряда. Разряд зажигался в Ar и O₂, а также в смеси Ar/O₂. Ar в ВУФ области излучает преимущественно на 2-х линиях 104 нм и 106 нм, а кислород на длинах волн 130 нм и 135 нм (в случае обоих газов это резонансное излучение). В качестве образцов были выбраны SiCOH пленки с диэлектрической константой 2.4, полученные методом плазменно-химического осаждения из газовой фазы (PECVD). Для диагностики образцов использовалась Фурье инфракрасная спектроскопия (FTIR). На рис. 2.5 показаны результаты Фурье инфракрасной спектроскопии для данных пленок после обработки в плазме Ar, O₂ и облучения Хе лампой с подачей кислорода. Видна сильная деградация пленок при всех типах обработки, и если в случае с O₂ плазмой большой вклад в деградацию вносят атомы кислорода, то в случае Ar плазмы и Хе лампы - это деградация под действием исключительно ВУФ фотонов. Конечно, в случае экспонирования образцов плазмой ионы вносят свой вклад в деградацию материала, однако, учитывая малый пробег ионов в материале (~ 1-2 нм для условий травильной плазмы), их вклад в общую деградацию материала незначительный. Для описания процесса распространения ВУФ излучения в диэлектриках и удаления метильных групп была применена простая модель фотолиза. В данной модели использовались два сечения поглощения, одно из которых относилось к Si-O связям, другое - к Si-C, концентрация которых меняется в процессе облучения материала. Из рис. 2.5 а) видно, что в случае Ar плазмы убыль метильных групп (а) выходит на насыщение на уровне ~ 80%. Это говорит о том, что пробег фотонов на данной длине волны меньше толщины образца, и в данной работе был оценен в 10 нм. С другой стороны, видно, что деградация материала под действием ВУФ фотонов Хе лампы не выходит на насыщение. Это означает, что пробег фотонов с длиной волны 147 нм не меньше толщины образца и был оценен в данной работе как 2000 нм. Оценить же пробег фотонов с длиной волны 130 нм из данного эксперимента нельзя, поскольку атомы кислорода вносят сильный вклад в деградацию материала. Полученная зависимость полосы воды коррелирует с убылью метильных групп: чем больше было оборвано метильных групп, тем больше было адсорбировано воды. Как будет показано далее, выбранная в данной

статье простая модель фотолиза для оценки сечения (глубины проникновения) фотонов в материал не достаточно адекватно отображает данный процесс, однако качественные выводы о глубине проникновения фотонов в материал были сделаны правильные.

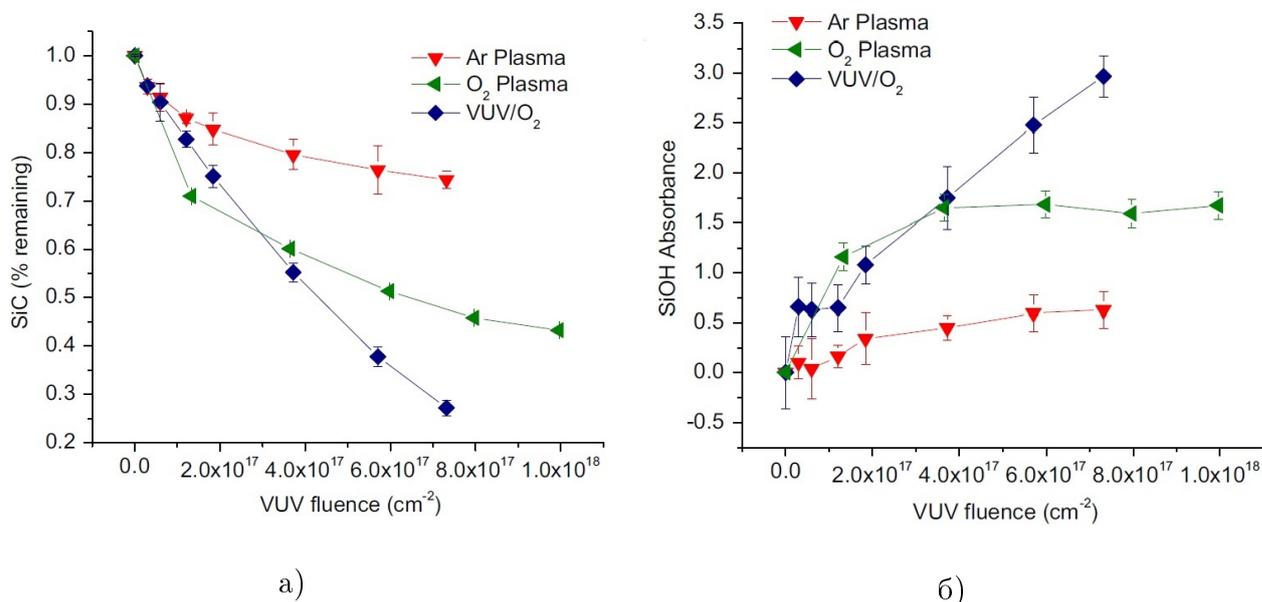


Рисунок 2.5 Убыль метильных групп (а) и увеличение -ОН (б) в SiOH k = 2.4 материале в зависимости от дозы ВУФ излучения [22]

В работе [23] этих же авторов был показан синергетический эффект ВУФ фотонов и молекул кислорода. Сами по себе молекулы кислорода не приводят к модификации диэлектриков, однако вместе с ВУФ излучением заметно усиливают деградацию материала по сравнению с экспонированием одним только ВУФ излучением. Возможный эффект фотодиссоциации молекул кислорода был также проверен в работе, однако не оказал существенного влияния на деградацию диэлектрика. Для объяснения синергетического эффекта ВУФ фотонов и молекул кислорода в работе было предположено, что молекулы кислорода реагируют с образующимися под действием ВУФ фотонов радикалами СН₃, образуя СО₂ и Н₂О. Тем самым, уменьшается вероятность СН₃ образовать связь с другим атомом кремния с оборванной связью.

Наиболее детальное рассмотрение взаимодействия ВУФ излучения с low-k диэлектриками было проделано в работах [25; 26]. В данных работах пленки облучались ВУФ излучением на длинах волн 13.5 нм, 58.4 нм, 104 нм & 106 нм, 147 нм и 193 нм. В случае излучения 13.5 нм источником был z-пинч на струях олова (прототип источника для литографии экстремального ультрафиолета [27]). В качестве источника излучения на 58.4 нм, 104 нм & 106 нм и 147 нм использовался индукционный разряд на частоте

13.56 МГц в He, Ar и Xe соответственно, отделенный от downstream области камеры металлической сеткой с ячейкой 40 $\mu\text{м}$, которая в данном эксперименте была меньше радиуса Дебая. В ВУФ области излучение атомарных газов в данных условиях практически полностью сосредоточено в резонансных линиях, так что такой источник можно считать практически моноэнергетичным. В качестве источника излучения на длине волны 193 нм использовался эксимерный ArF лазер. В работе рассматривались SiCOH пленки с различной пористостью, от 17 % до 51 %. Характеристики этих пленок представлены в таблице Таблице 2.2.

Таблица 2.2 Пленки, использованные в эксперименте [25; 26] для изучения деградации low-k материалов под действием ВУФ фотонов

Материал	CVD1	CVD3	NCS	ALK B	OP B	SBA 2.2	SBA 2.0	SBA 1.8
Тип	PECVD	PECVD	Spin-on	PECVD	Organics	Spin-on	Spin-on	Spin-on
Пористость(%)	24	28	35	46	17	40	44	51
Радиус пор (нм)/ Радиус перешейка (нм)	0.8/~0.7	0.8/~0.7	1.2/1	2/1.5	0.6/0.6	3.6/2.1	2.8/2.1	3.2/2.7
Толщина (нм)	500	185	200	105	205	218	217	214
k	2.5	2.3	2.2	2.1	2.3	2.2	2.0	1.8
[Si], $10 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$	1.10	0.93	1.08	0.9	–	1.0	0.93	0.81
[Si – CH ₃], $10 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$	0.34	0.30	0.50	0.41	–	0.41	0.41	0.41

Характерная зависимость концентрации метильных групп от дозы ВУФ фотонов для исследованных длин волн показана на рис. 2.6.

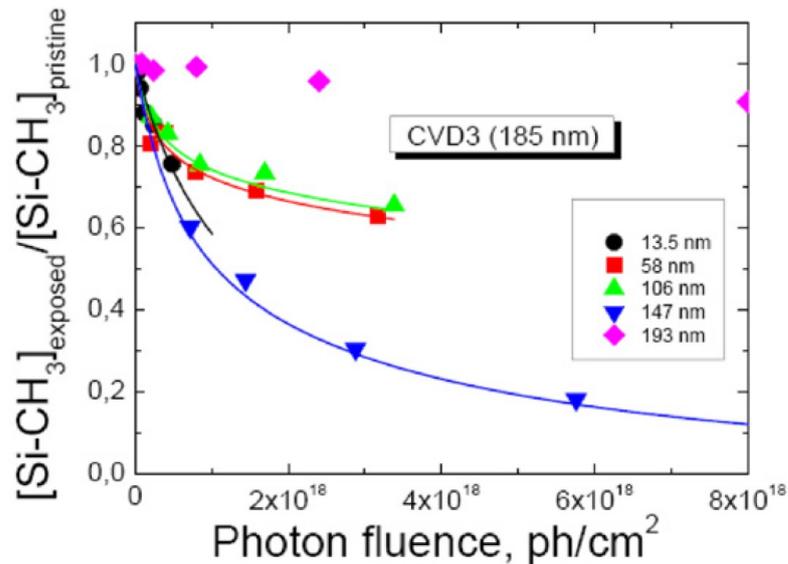


Рисунок 2.6 Убыль метильных групп SiCON пленки ($k = 2.3$) в зависимости от дозы фотонов для различных длин волн [26]

Из рисунка хорошо видно, что излучение на длине волны 193 нм практически не приводит к деградации материала. Кроме того, видно, что излучение на длинах волн 13.5 нм и 147 нм проникает глубоко внутрь пленки, вызывая при этом наибольшую деградацию материала. Поглощение излучения на 58.4 нм и 104 нм & 106 нм сильнее, чем на длинах волн 13.5 нм и 147 нм, за счет чего излучение не проникает на всю глубину пленки. В отличие от приведенных выше работ [21–23], в данной работе рассматривался один тип сечение поглощения - сечение поглощения комплексами $O_xSiC_yH_{3y}$, где $y=0,1$; $x=4-y$. Сечение поглощения для этих комплексов описывалось одной величиной - $\sigma_{O_xSiC_yH_{3y}} = \sigma_{PA}$. Поглощение фотона комплексом вызывает переход в возбужденное состояние, распад которого может проходить, в том числе, и по каналу диссоциации с отрывом метильной группы. Для данного процесса можно ввести сечение, величина которого будет равна произведению сечения поглощения комплексом на эффективный квантовый выход. Эффективный квантовый выход представляет собой вероятность процесса фотодиссоциации при поглощении фотона и последующего ухода метильной группы без захвата другими “оборванными” связями кремния на поверхности пор. Понятно, что такой эффективный квантовый выход отражает полную вероятность метильной группы покинуть материал после поглощения фотона, и что такая вероятность зависит от пористости материала и размера пор. Математически процесс удаления метильных групп

можно описать следующей простой системой уравнений:

$$dI(z)/dz = -\sigma_{PA} \cdot [Si] \cdot I(z) \quad (2.1)$$

$$d[CH_3](t, z)/dt = I(z) \cdot \sigma_{PA} \cdot \varphi \cdot [CH_3](t, z) \quad (2.2)$$

где $I(z)$ - интенсивность излучения на глубине z в пленке, $[CH_3]$ – концентрация метильных групп, φ – квантовый выход, σ_{PA} - сечение фотопоглощения. Данные уравнения можно проинтегрировать и получить аналитическое решение:

$$I(z) = I_0 \cdot \exp(-\sigma_{PA} \cdot [Si] \cdot z) \quad (2.3)$$

$$CH_3(t, z) = [CH_3]_0 \cdot \exp(-t \cdot \sigma_{PA} \cdot \varphi \cdot I_0 \cdot \exp(-\sigma_{PA} \cdot [Si] \cdot z)) \quad (2.4)$$

где I_0 - интенсивность излучения на поверхности пленки, $[CH_3]_0$ – начальная концентрация метильных групп. Экспериментально убыль метильных групп измерялась с помощью Фурье ИК спектроскопии (FTIR), тем самым, измерялась интегральная концентрация метильных групп по толщине образца. Из подгонки экспериментальных кривых убыли метильных групп от дозы ВУФ излучения получались значения для сечения фотопоглощения и квантового выхода. Эти результаты представлены на рис. 2.7

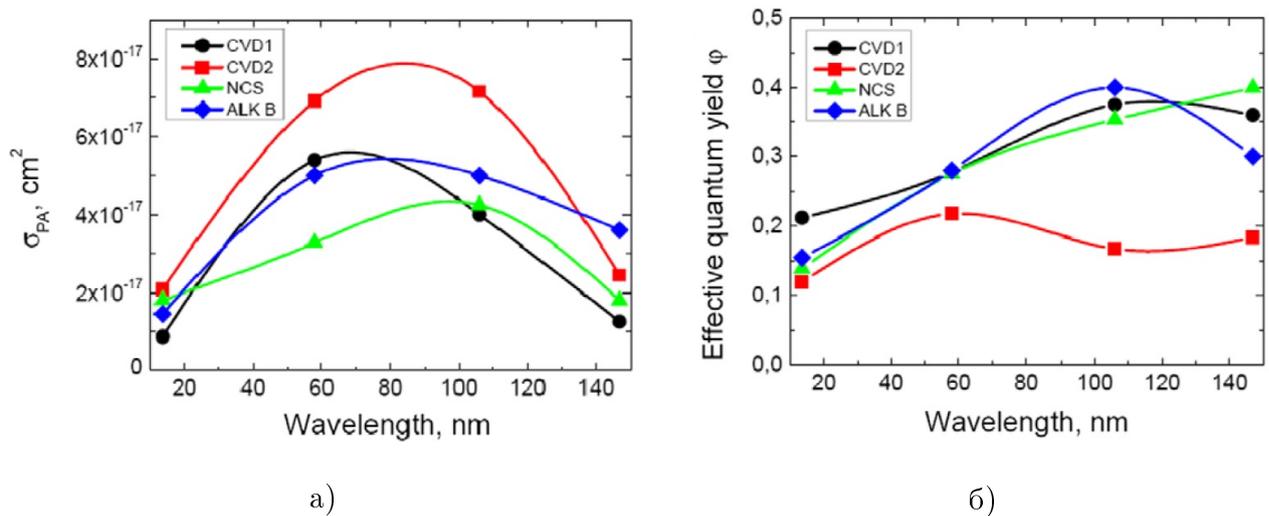


Рисунок 2.7 Сечение фотопоглощения low-k диэлектриков (а) и квантовый выход метильных групп (б) в зависимости от длины волны [25; 26]

Как видно из рис. 2.7 а) сечения поглощения для различных пленок подобны. Сечение на длинах волн 58.4 нм и 104 нм & 106 нм близки к сечению поглощения для SiO_2 , $\sim 4.3 \cdot 10^{-17} cm^{-2}$ (пересчитано из [28]). Для длины волны 147 нм сечение поглощения лежит между значениями сечения для кристаллического (выше) и плавленого кварца

(ниже), но близко к сечению поглощения Si-O, $1 \cdot 10^{-17} \text{cm}^{-2}$. На рис. 2.7 б) показано значение эффективного квантового выхода для различных пленок и длин волн. Для всех пленок, приведенных на рисунке, эффективный квантовый выход ведет себя аналогично и лежит в диапазоне $\sim 0.15 - 0.4$. Уменьшение эффективного квантового выхода на коротких длинах волн, скорее всего, связано с перераспределением вероятностей различных каналов девозбуждения. Зависимость процесса деградации диэлектриков под действием ВУФ излучения была показана на примере пленок SBA 2.2, SBA 2.0, SBA 1.8, которые являются, по сути, одним и тем же материалом но с разным размером пор. На рис. 2.8 а) приведена зависимость концентрации метильных групп от дозы фотонов на длине волны 104 нм & 106 нм для SBA пленок с разной пористостью. Учитывая незначительную разницу в плотности материалов (см. Таблице 2.2), видно, что имеющееся различие в убыли метильных групп в основном связано с разницей в квантовом выходе. Зависимость квантового выхода от пористости материала показана на рис. 2.8 б) для длин волн 58–147 нм. Как видно из рисунка, для SBA 1.8 квантовый выход сильно возрастает. Скорее всего, это связано с увеличением взаимосвязанности пор (когда накладываются одни поры на другие и получаются большие объединенные поры) и, тем самым, уменьшении вероятности метильной группы образовать связь с одной из разорванных связей Si атома, образованной после ухода другой метильной группы. В данном случае, порог перколяции пор, сопровождающийся увеличением квантового выхода $\sim 50\%$. Пористость и пороги перколяции данных диэлектриков измерялись также с помощью метода позитронной аннигиляции, PALS (Positron Anihilation Lifetime Spectroscopy) [29–31]. Данный метод дает пороги перколяции 25-30 %. Стоит однако отметить, что данный метод чувствителен только к относительно большим порам (диаметр > 3 нм), что занижает значение пористости. Кроме того, в данном эксперименте порог перколяции может быть завышен вследствие переосаждения углерода в верхних порах (неполное удаление порогена в процессе получения пленок, переосаждение метильных групп).

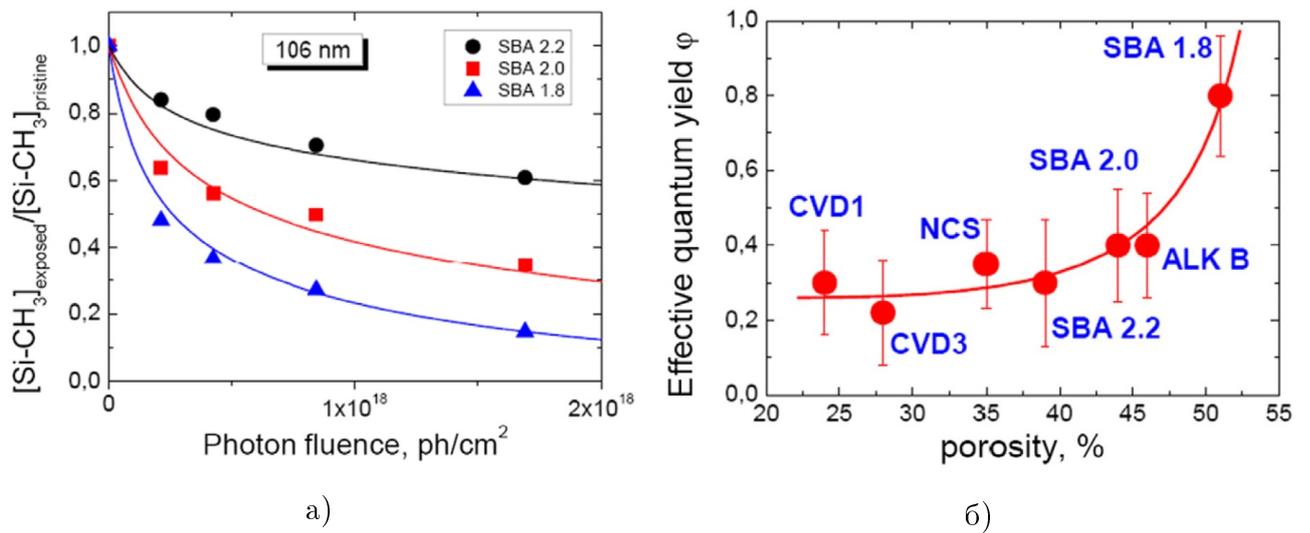
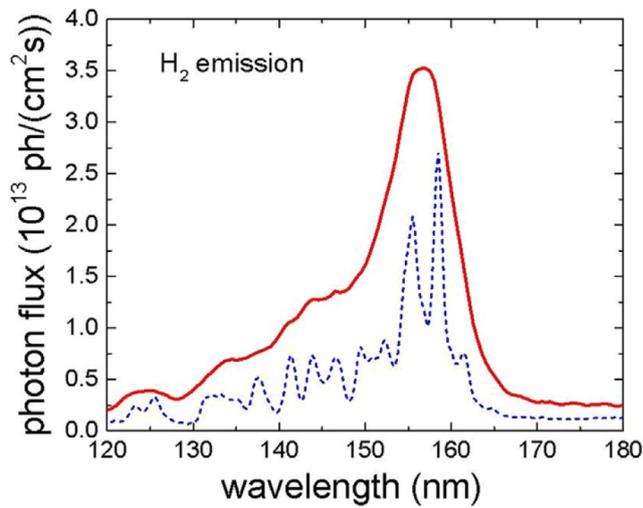


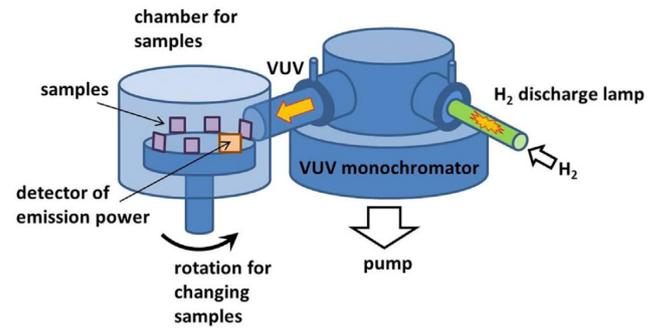
Рисунок 2.8 Зависимость от дозы фотонов на длине волны 104 нм & 106 нм концентрации метильных групп а) и квантовый выход для диапазона длин волн 58 нм – 147 нм б) для материалов с разной пористостью [26]

Приведенные выше значения сечения поглощения OSG диэлектриков в области 130–140 нм близки к сечению поглощения SiO_2 (для OSG сечение ~ 2 раза меньше). Также видно, что граница ВУФ поглощения данных диэлектриков смещена в сторону больших длин волн, чем у кристаллического SiO_2 , 130–140 нм. Для аморфного SiO_2 , к которому ближе рассматриваемые диэлектрики, эта граница также смещается в сторону больших длин волн, 150–160 нм, однако в литературе присутствует большое количество различных значений для сечения поглощения аморфного SiO_2 , что скорее всего связано с разницей в структуре получаемого аморфного материала. Как и в случае с аморфным SiO_2 , граница поглощения OSG диэлектриков смещается в более длинноволновую часть, однако точно сказать о поведении сечения в области 140–160 нм из приведенных выше данных нельзя. Чтобы оценить сечение поглощения OSG диэлектриков в районе 140–160 нм в работе [32] был поставлен следующий эксперимент. Схема эксперимента представлена на рис. 2.9 (а).

В качестве источника излучения использовалась H_2 лампа (давление 3–3.5 Торр, поток 27 млн/мин, ток 150–200 мА). Наиболее интенсивное излучение в ВУФ спектре при $\lambda > 125$ нм принадлежит полосе $\text{H}_2 B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$. Характерный спектр излучения показан на рис. 2.9 (б). Источник излучения присоединялся ко входу вакуумного монохроматора, а на выходе монохроматора располагалась вакуумная оснастка, в которой можно было экспонировать по очереди несколько образцов или абсолютно калиброванный кремниевый детектор. В качестве образцов были выбраны следующие пленки: SOG 2.2 (spin-on glass, $k = 2.2$) и CVD2.55 (PECVD, $k = 2.55$). В эксперименте измерялась зависимость



a)



б)

Рисунок 2.9 (а) Схема эксперимента для изучения сечения поглощения SiCOH пленок в диапазоне длин волн 140–160 нм. (б) Спектр ВУФ излучения лампы. Сплошная красная линия - спектр с широкими входными/выходными щелями, использованными в эксперименте (разрешение 4 нм) и пунктирная синяя линия - спектр с хорошим разрешением - 0.4 нм

концентрации метильных групп (измерена методом FTIR анализа) от времени экспозиции. Сечение определялось по кривым убыли метильных групп с помощью уравнений 2.1,2.2,2.3. Полученные результаты для сечения поглощения показаны на рис. 2.10.

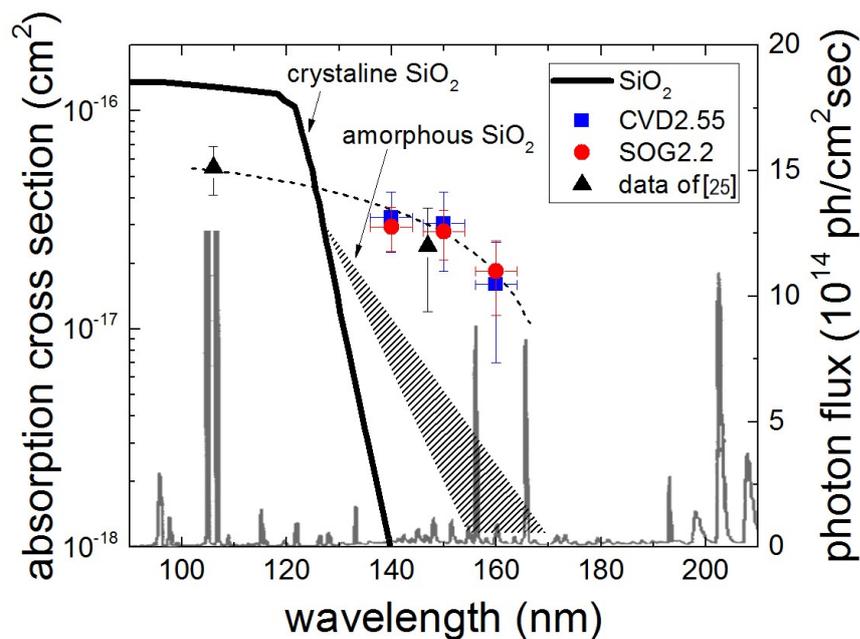


Рисунок 2.10 Сечение поглощения пленок SOG 2.2 (красные круги) и CVD2.55 (синие квадраты), приведенные на один атом кремния и сечения поглощения SiO₂ (кристаллического и аморфного), взятые из литературы [33; 34]. Черные треугольники - данные для сечения SiCOH пленок из [26]. Серые линии - пример спектра излучения Ar/C₂F₆ = 50/50 13.56 МГц индукционной плазмы [33]. На правой вертикальной шкале указана плотность потока излучения на центр электрода в [33]

Как видно из рисунка, сечение фотопоглощения практически одинаковое для обоих рассматриваемых материалов. Данный результат хорошо согласуется с выводами работ [25; 26]. Тем не менее, граница ВУФ поглощения low-k диэлектриков сдвинута в район больших длин волн по сравнению с SiO₂, как аморфного, так и кристаллического. Для длин волн < 140 нм, сечения поглощения low-k и SiO₂ сопоставимы. Различие в поглощении на длинах волн > 150 нм может быть объяснено различием в электронной структуре SiO_x, SiO₂ и O_xSiCH₃ комплексов, несмотря на схожую SiO_x матрицу материалов.

Глава 3 Синергетический эффект радикалов фтора и фотонов в области вакуумного ультрафиолета

Как было показано ранее, реакции диэлектриков с атомами фтора имеют активационную энергию. Когда в условиях плазмы диэлектрики экспонируются как радикалами, так и ВУФ фотонами, то возникает следующий вопрос: могут ли ВУФ фотоны приносить энергию, необходимую для активации реакций со фтором? Особенно важно это для криогенного травления диэлектриков, когда реакции со фтором сильно подавляются за счет низкой температуры диэлектрика. В работе [A1] рассматривался синергетический эффект ВУФ фотонов и радикалов фтора. Схема эксперимента показана на рис. 3.1.

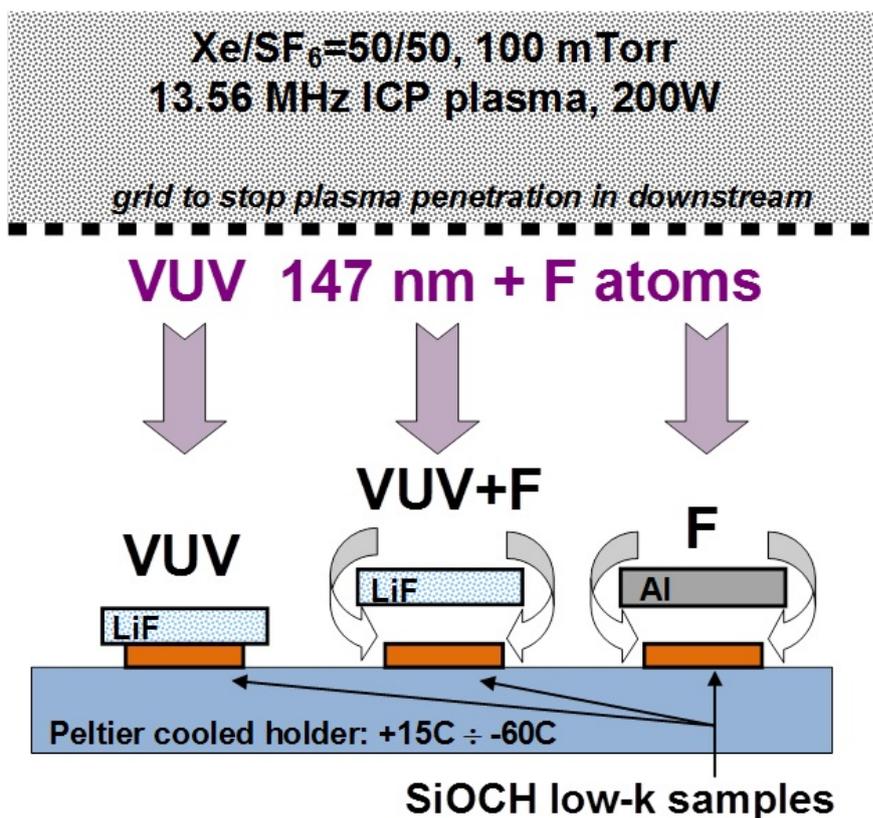


Рисунок 3.1 Схема эксперимента для изучения синергетического эффекта ВУФ фотонов и радикалов фтора

Источником радикалов фтора и ВУФ фотонов был индукционный разряд на 13.56 МГц в смеси Xe/SF₆ (Xe/SF₆ = 1/1, 100 мторр, 200 Вт) . Xe служил источником ВУФ излучения на 147 нм, а SF₆ - радикалов фтора. Индукционный разряд был отделен от

downstream области с помощью металлической сетки с размером ячейки, меньшим радиуса Дебая для данной плотности плазмы. Образцы располагались в downstream области на подложке с двухстадийным Пельтье охлаждением. Температура могла варьироваться от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Потоки радикалов фтора (с помощью дифференциальной актинометрии и Appearance Potential Mass Spectrometry, APMS см. [35]) и ВУФ фотонов. Поток ВУФ фотонов измерялся с помощью регистрации люминисценции салицилата натрия, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$, отнормированной с помощью абсолютно калиброванного Si детектора, LED источника на 250 нм и спектрометра Ocean Optics USB4000. Потоки ВУФ фотонов и радикалов фтора были измерены в абсолютных величинах. В эксперименте использовались три вида экспозиции:

- Образцы были накрыты LiF стеклом, которое имеет порог поглощения в ВУФ области на $\sim 110\text{ нм}$, то есть является прозрачным для Хе излучения 147 нм. Таким образом, образцы экспонировались только ВУФ излучению
- LiF стекло было поднято над образцами на высоту нескольких мм. Тем самым, образцы одновременно экспонировались ВУФ фотонами и радикалами фтора.
- Al пластинка располагалась в нескольких мм над поверхностью образца. В этом случае ВУФ фотоны не попадали на образец, тогда как он оставался доступным для радикалов.

Концентрация метильных групп, нормированная на начальную (сплошные линии) и толщина пленки материала (пунктирные линии) с $k = 2.0$ в зависимости от времени экспозиции при температуре $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ показана на рис. 3.2. Желтая область графика условно отображает фазу, когда травление материала идет медленно. Розовая область - фаза активного травления (см. пункт 2.2). Как хорошо видно из рисунка, фаза активного травления материала начинается для совместной экспозиции атомами фтора и ВУФ фотонами раньше, чем при экспозиции только ВУФ фотонами. Также видно, что убыль метильных групп при совместном воздействии фотонов и радикалов превышает их сумму на этапе, когда активное травление еще не началось. За счет того, что травление при совместном воздействии фотонов и радикалов идет значительно быстрее, синергетический эффект в убыли метильных групп замаскирован травлением. Корректно сделать выводы о синергизме фотонов и радикалов в убыли метильных групп можно только на начальном этапе (желтая область), когда травление материала идет не так быстро.

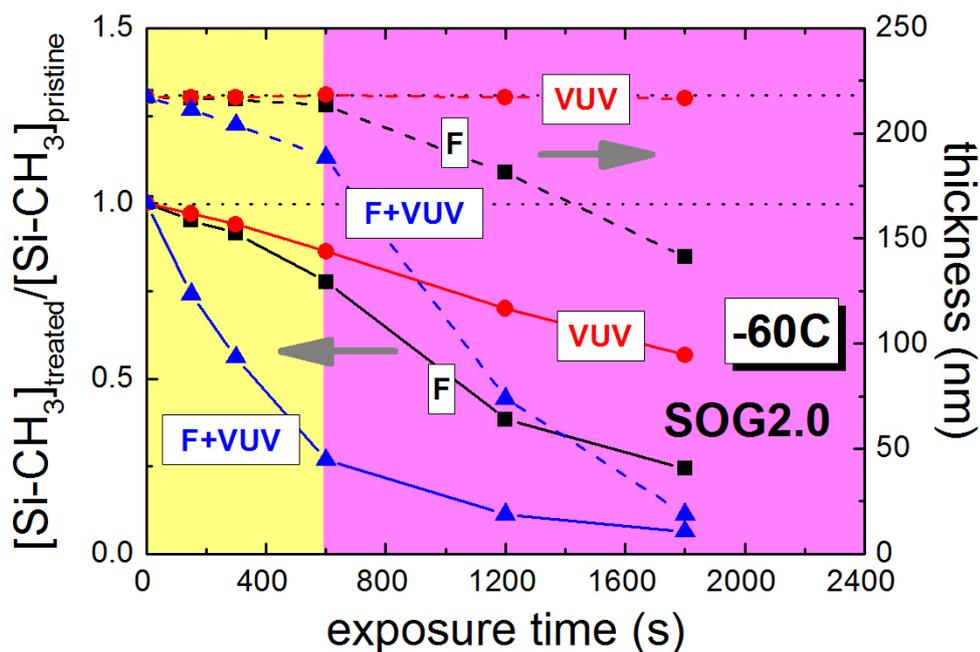
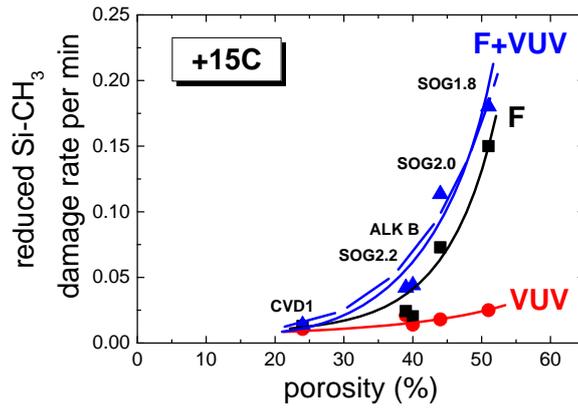
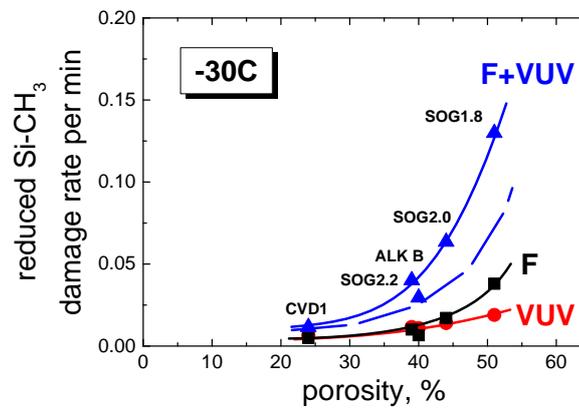


Рисунок 3.2 Зависимость нормированной концентрации метильных групп (сплошные линии) и толщины пленки (пунктирные линии) для материала с $k = 2.0$ от времени экспозиции при температуре $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$

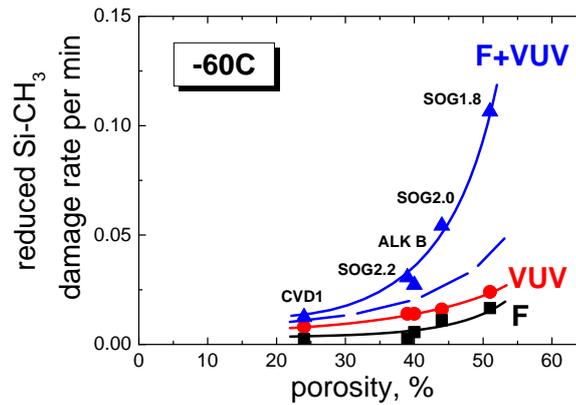
Скорость убыли метильных групп для трех различных температур, $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, показана на рис. 3.3. Как видно из рисунка, скорость убыли метильных групп сильно возрастает с пористостью, что согласуется со сделанными ранее выводами о влиянии пористости на деградацию диэлектриков. Из рисунка видно, что при температуре пленки $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$ совместное воздействие ВУФ фотонов и радикалов фтора практически совпадает с суммой их воздействия. При данной температуре активация реакций фтора с диэлектриком за счет энергии фотонов незначительна. Лучше всего заметен синергетический эффект в удалении метильных групп при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда вероятность реакций атомов фтора без участия ВУФ фотонов сильно снижена. Так, при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ метильные группы при экспонировании атомами фтора убывают медленнее, чем при экспонировании ВУФ фотонами, тогда как при $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$ под атомами фтора метильные группы убывали значительно быстрее, чем под ВУФ фотонами. В случае низкой температуры, когда реакции low-k с атомами фтора сильно замедлены, ВУФ фотоны могут активировать эти реакции, что приводит к появлению синергетического эффекта.



a)

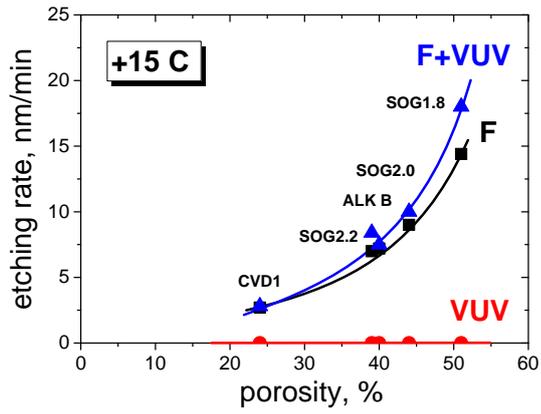


б)

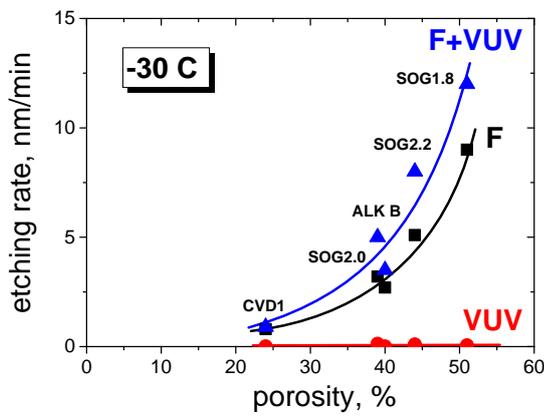


в)

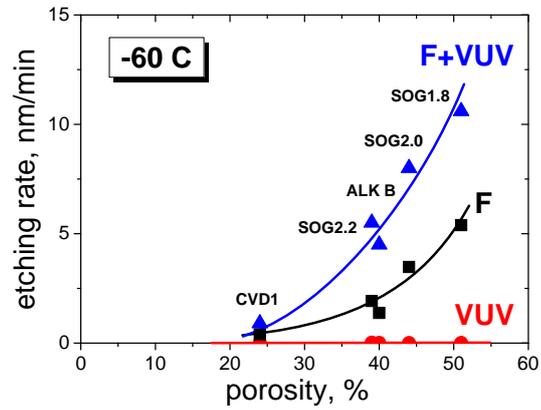
Рисунок 3.3 Скорость убыли метильных групп пористых SiCOH диэлектриков под воздействием ВУФ фотонов (красная кривая), атомов фтора (черная кривая) и совместно ВУФ фотонов и атомов фтора (синяя кривая) как функция пористости. Сумма кривых для ВУФ фотонов и для атомов фтора показана пунктирной линией. Результаты приведены для температур а) +15 °С, б) -30 °С и в) -60 °С



a)



б)



в)

Рисунок 3.4 Скорость травления пористых SiCOH диэлектриков под воздействием ВУФ фотонов (красная кривая), атомов фтора (черная кривая) и совместно ВУФ фотонов и атомов фтора (синяя кривая) как функция пористости. Результаты приведены для температур а) +15 °С, б) -30 °С и в) -60 °С

Аналогичные выводы можно и сделать и про травление диэлектриков. Скорость травления пористых SiCOH диэлектриков под воздействием ВУФ фотонов, радикалов фтора и их совместном воздействии показана на рис. 3.4. Очевидно, что под ВУФ фотонами травление материалов не происходит. Тем не менее, ВУФ фотоны ускоряют травление, особенно при понижении температуры.

Из приведенных температурных зависимостей деградации материалов можно оценить активационную энергию первой реакции замещения водорода в метильной группе (см. Таблице 2.1 реакция 1a). Именно эта реакция приводит к “пропаданию” метильной группы из FTIR сигнала. Активационные энергии, приведенные ранее в пункт 2.2 были оценены из реакций в газовой фазе. Результаты эксперимента и моделирования убыли метильных групп для материала с $k = 2.2$ при температурах $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и экспонировании атомами фтора, показаны на рис. 3.5. Активационная энергия этой реакции была оценена в $2500\text{ }^{\circ}\text{K}$. Согласие эксперимента с моделью, в целом, хорошее, но далеко не идеальное. Разница может быть объяснена как экспериментальными ошибками (в определении потоков атомов фтора и ВУФ фотонов), так и неточностями описания реакций фтора с диэлектриком. Так, модель не учитывает травление материала. Если при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ травление идет медленно и модель точно описывает эксперимент, то при повышении температуры наблюдаются отклонения модели от эксперимента вследствие ускорения травления материала.

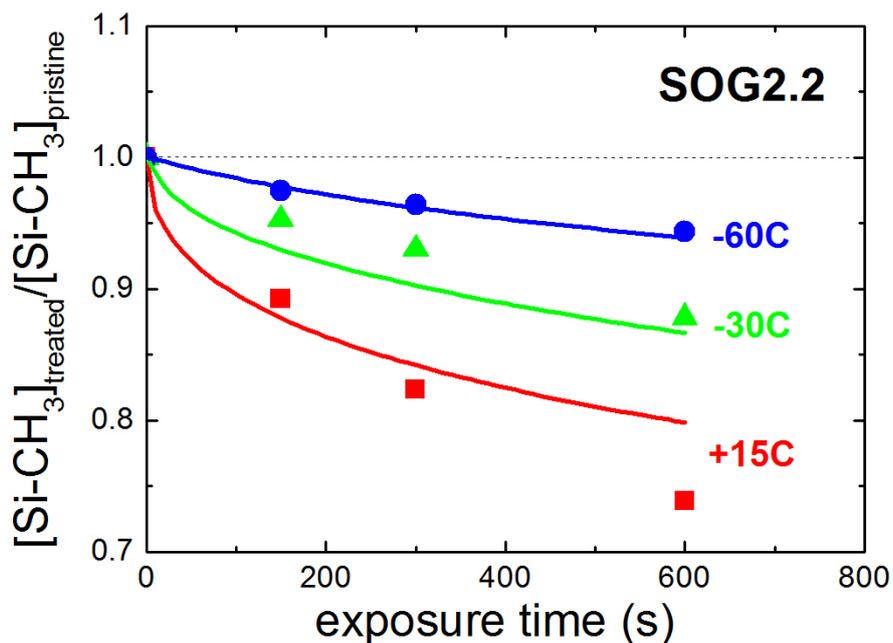


Рисунок 3.5 Зависимость нормированной концентрации метильных групп для материала с $k = 2.2$ от времени экспозиции атомами фтора при температурах $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ - кружки, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ - треугольники и $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$ - квадраты. Точки- эксперимент, линия - модель

Из приведенных результатов хорошо видно, что ВУФ фотоны могут активировать реакции диэлектриков со фтором, особенно при пониженных температурах, когда реакции со фтором сильно замедляются. Как было показано в [16; 17] атомы фтора адсорбируются на поверхности пор около атома кремния, образуя некий аналог химической связи. При поглощении ВУФ фотона диэлектриком возбуждается поверхностный комплекс O_3SiCH_3 [25; 26]. Можно предположить реакцию атома фтора с возбужденным поверхностным комплексом. Атом фтора может прийти как из газовой фазы, так и “использоваться” уже адсорбированный на поверхности. Вероятность одновременного события: поглощения ВУФ фотона и подлета атома фтора к возбужденному комплексу, очевидно, мала. Логично предположить, что с возбужденным комплексом взаимодействует адсорбированный атом фтора.

Синергетический эффект также наблюдался в [23] в системе O_2 и ВУФ, однако механизм был предложен иной: молекула O_2 увеличивала квантовый выход радикальных метильных групп, за счет реакции с ними с образованием CO_2 и H_2O . Тем не менее, на основе имеющихся данных сложно однозначно сказать о механизмах описанных синергетических эффектов. Ответ на данный вопрос требует дальнейших исследований.

Глава 4 Объемная плазмохимия емкостных ВЧ разрядов в CF_4/Ar и CHF_3/Ar

Для изучения взаимодействия low-k 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 плазмы применить нельзя (за исключением, может быть, простой эмиссионной спектроскопии). Таким образом, в условиях промышленных реакторов практически единственной возможностью получить информацию о плазме остается моделирование разряда. Как было уже сказано, травление low-k диэлектриков происходит во фторуглеродных/фторуглеводородных смесях с аргоном. Такие разряды имеют сложную плазмохимию, вследствие чего для правильной нормировки модели (определения основных плазмохимических реакций, верификации/поиска констант скоростей этих реакций, отношений ветвления и проч.) требуется измерение большого числа параметров плазмы. В описанной ниже работе [A2] проводилось экспериментально-теоретическое исследование ВЧ емкостной плазмы смесей Ar/CF_4 и Ar/CHF_3 в характерных для травления данных диэлектриков условиях. Это дало возможность как получить потоки ВУФ фотонов, радикалов и ионов на поверхность материала (что может быть использовано для дальнейшего изучения взаимодействия фторуглеродной плазмы с low-k диэлектриками), так и верифицировать константы важных для объемной плазмохимии реакций. Таким образом, описанная в данной главе работа имеет как чисто прикладное значение, так и более широкое - для моделирования объемной плазмохимии фторуглеродных/фторуглеводородных разрядов.

4.1 Описание экспериментальной установки и экспериментальных методов

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 4.1

Разряд в смесях $\text{Ar}/\text{CF}_4 = 1/1$ и $\text{Ar}/\text{CHF}_3 = 1/1$ зажигался в асимметричной емкостной камере на частоте 81 МГц при давлении 50 мторр и 150 мТорр. Параметры камеры были следующие: расстояние между электродами равнялось 40 мм, диаметр внутреннего электрода - 120 мм, диаметр камеры - 320 мм. ВЧ напряжение подавалось на верхний электрод. Амплитуда ВЧ напряжения была 90 В или 110 В. Мощность, вкладываемая в плазму, измерялась с помощью направленного ответвителя, который направлял часть

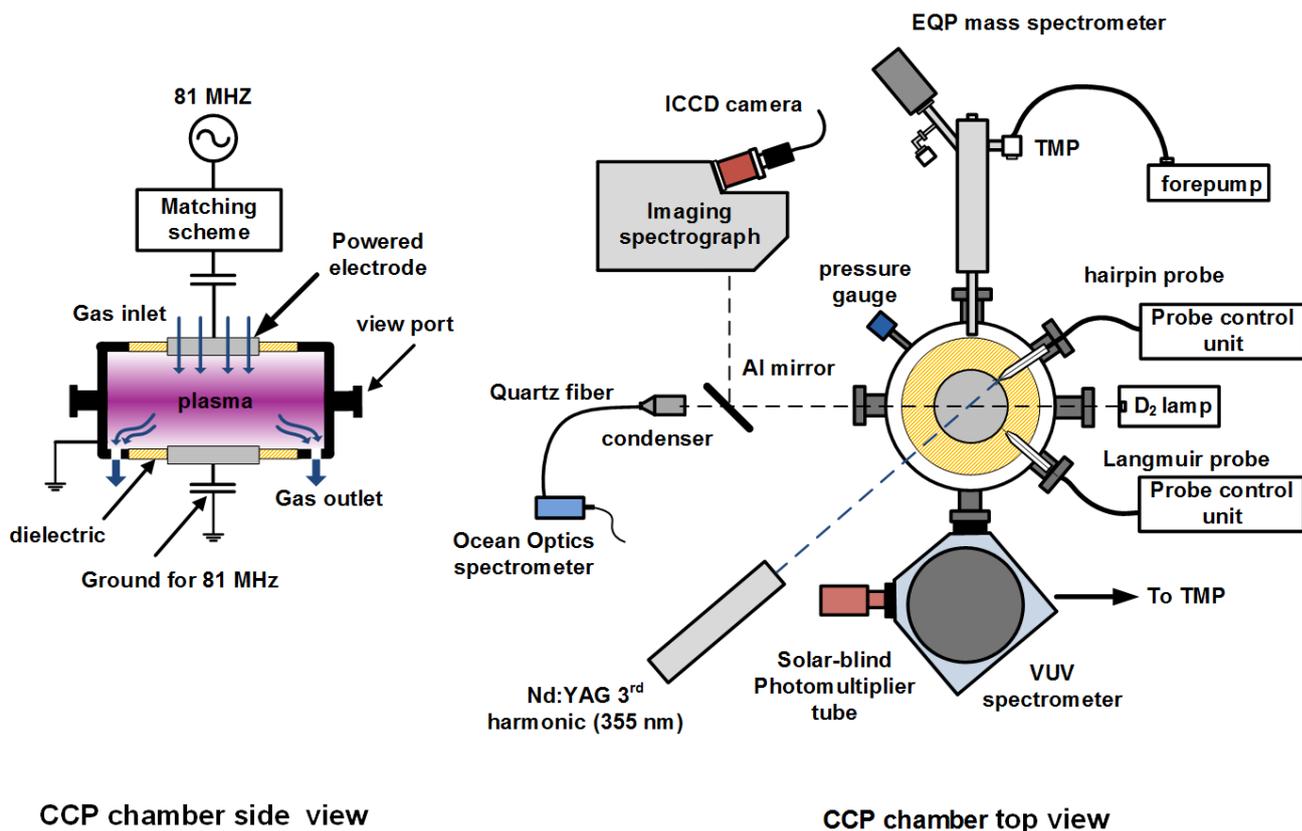


Рисунок 4.1 Схема экспериментальной установки

мощности отраженной волны через аттенюатор на схему измерения ВЧ мощности. Полный поток газа составлял 20 млн/мин (sccm). В данной камере есть возможность подачи второго напряжения на частоте 13.56 МГц на нижний электрод, что обычно применяется для травления материалов, поскольку подачей ВЧ смещения на низкой частоте можно управлять энергией ионов. В данном случае работа была сфокусирована на объемной плазмохимии таких разрядов, поэтому напряжение на низкой частоте не использовалось. Это было сделано для того, чтобы не поднимать энергию ионов, а значит и минимизировать влияние поверхности на разрядную химию (чтобы не увеличивать распыление фторуглеродной пленки, образующейся на стенках и электродах и чтобы не “включать” ион-стимулированные химические реакции на поверхности). Конечно, поверхность влияет на плазмохимию разряда, однако добавления поверхностных реакций вносит большое количество неизвестных параметров в задачу. Поверхностные реакции должны изучаться отдельно. В данной задаче влияние поверхности сводилось в модели к интегральным коэффициентам гибели на поверхности. Подробности учета поверхности в модели будут даны далее.

Экспериментальные диагностики, использованные в данной задаче, описаны ниже:

- Функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) измерялась с помощью ВЧ-компенсированного зонда Ленгмюра (см., например, [36–38]). Длина кончика зонда составляла 1 см, диаметр - 200 мкм. Оболочка зонда была сделана из стеклянной трубки с внешним диаметром 1.3 мм, которая потом продолжалась стеклянной трубкой в внешним диаметром 8 мм, внутри которой находились ВЧ фильтры. Ток на зонд определялся с помощью прецизионной измерительной схемы. Стоит отметить, что для снижения скорости роста пленки на зонде, на зонд между измерениями подавалось отрицательное напряжение, -50 В, так что ионы, собираемые зондом, распыляли пленку на нем. В плазме Ar/CF_4 рост пленки был намного более интенсивный, чем в Ar/CF_4 . Поэтому, между измерениями в каждом из экспериментальных условий зажигался разряд в смеси Ar/O_2 для очистки поверхности зонда и стенок камеры. Очистка контролировалась по спектру излучения плазмы, измеряемому спектрометром Ocean Optics USB4000 и по значению DC смещения на электроде.
- Аккуратное измерение концентрации электронов с помощью зонда Ленгмюра-задача нетривиальная. Сток электронов на зонд и электроотрицательность плазмы делает измерения концентрации электронов зондом Ленгмюра ненадежными. Поэтому, концентрация электронов измерялась с помощью hairpin probe. Hairpin probe представляет собой U-образную антенну. Данная антенна излучает электромагнитную волну в плазму в гигагерцовом диапазоне, а измеряется частота, на которой ораженная волна имеет минимум. В вакууме первый минимум отраженной волны соответствует условию, когда четверть длины волны укладывается на длине антенны. Если антенна помещена в плазму, то за счет диэлектрической проницаемости среды минимум сдвигается. Этот сдвиг определяется диэлектрической проницаемостью плазмы, то есть концентрацией электронов. Источником гигагерцовом диапазоне был Rohde and Schwarz SME 06, отраженный сигнал измерялся с помощью направленного ответвителя. Подробнее про hairpin probe см., например, [39–42].
- Ионный состав измерялся с помощью квадрупольного масс-спектрометра Hiden Analytical EQP 300.
- Радикалы F, CF, CF_2/CHF_2 , CF_3 измерялись с помощью метода Appearance Potential Mass Spectrometry. В данном методе масс-спектрометр работает в режиме регистрации нейтральных частиц. В данном режиме влетающие в масс-спектрометр нейтральные

частицы ионизируются электронным пучком и дальше регистрируются так же, как и в режиме регистрации ионов. При этом, для каждого исследуемого радикала снимается зависимость сигнала от энергии электронов в пучке. Также снимается зависимость сигнала от энергии электронов в пучке для какого-нибудь опорного элемента, в данном случае аргона, поскольку он не участвует в химических реакциях и его концентрация известна. Пример подобного сканирования по энергии электронного пучка для CF_3 радикала показана на рис. 4.2.

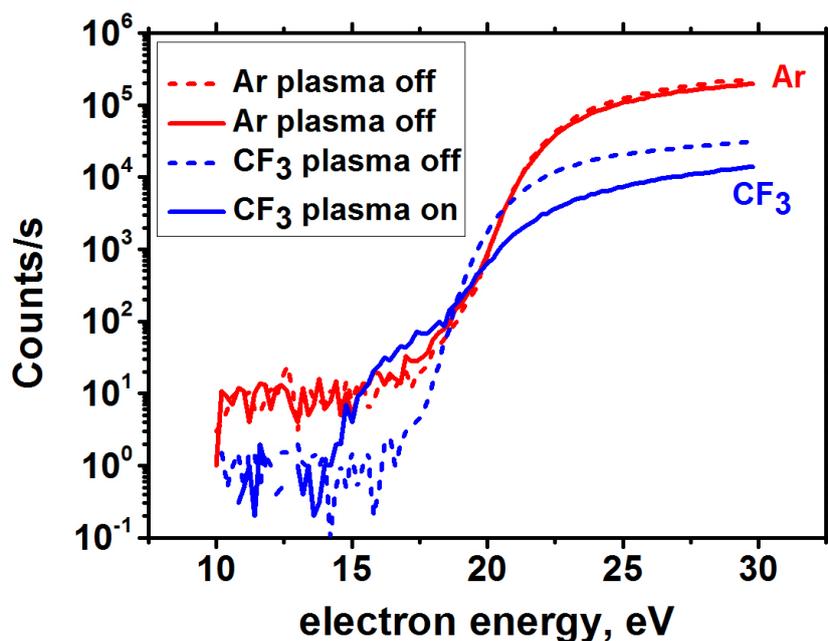


Рисунок 4.2 Зависимость сигнала масс-спектрометра от энергии электронов в ионизирующем пучке для CF_3^+ (синие кривые) и Ar^+ (красные кривые) с плазмой и без

Ионы CF_3^+ могут образовываться в масс-спектрометре в результате прямой ионизации радикалов CF_3 , а также диссоциативной ионизации радикалов CF_4 . Прямая ионизация имеет меньший порог ионизации, чем диссоциативная ионизация. На больших энергиях электронов данная ионизация преобладает (в основном из-за того, что количество стабильных молекул \gg количества радикалов). Если сравнить сигнал CF_3^+ с плазмой и без на низких энергиях электронного пучка, до ~ 17 эВ, то без плазмы он на уровне шума, тогда как с плазмой сигнал отчетливо виден. Разница этих сигналов и дает сигнал от ионизации радикалов CF_3 из плазмы. Около порога этот сигнал ведет себя линейно. На основании сказанного, можно посчитать концентрацию

радикалов X по формуле, аналогичной используемой в методе актинометрии:

$$\frac{[X]}{[Y]} = \left(\frac{dR_X/d\varepsilon}{dR_Y/d\varepsilon} \right) \left(\frac{d\sigma_i^Y/d\varepsilon}{d\sigma_i^X/d\varepsilon} \right) \left(\frac{T(m_Y)\vartheta(m_Y)}{T(m_X)\vartheta(m_X)} \right) \quad (4.1)$$

где $dR_X/d\varepsilon$ и $dR_Y/d\varepsilon$ – припороговые наклоны масс-спектрометрического сигнала для измеряемой частицы, X , и опорной частицы, Y (в данном случае Ar), $d\sigma_i^X/d\varepsilon$ и $d\sigma_i^Y/d\varepsilon$ – припороговые наклоны сечений прямой ионизации X и Y соответственно, $T(m_X)\vartheta(m_X)$ and $T(m_Y)\vartheta(m_Y)$ – зависящая от массы пропускная способность масс-спектрометра для данной массы, $T(m)$, и вероятность срабатывания детектора, $\vartheta(m)$. Подробнее о методе APMS можно найти, например, в ссылках [43–46]

- Концентрация радикалов фтора, определенная методом APMS, имеет большую ошибку, так как существуют каналы диссоциативной ионизации фтора из фторсодержащих радикалов, пороги которых лежат между порогом прямой ионизации F и диссоциативной ионизации из CF_4 и CHF_3 . Для определения концентрации атомов F также использовался метод актинометрии. В данном методе концентрация атомов фтора определялась по отношению линий $\text{F}^* 703.8 \text{ nm } 3p^2P_{3/2}^0 \rightarrow 3s^2P_{3/2}$ и $\text{Ar}^* 750.4 \text{ nm } 2p_1 \rightarrow 1s_2$. Спектрограф Solar III Imaging MS3504i с ICCD камерой был использован для регистрации спектра. Отношение концентрации атомов фтора, $[F]$, к атомам аргона, $[Ar]$, может быть получено по следующей формуле:

$$F \approx C_{Ar}^F \frac{I_F}{I_{Ar}} [Ar] \quad (4.2)$$

где $[F]$ and $[Ar]$ – концентрации F and Ar соответственно, I_F and I_{Ar} – интенсивности выбранных линий F и Ar , C_{Ar}^F – актинометрический коэффициент. $C_{Ar}^F \approx 2$ был найден в [47] и подтвержден в [A3]. Детальное описание метода можно найти в [A3].

- Хорошо известно, что в плазме фтор(углеродов/углеводородов) идет образование отрицательных ионов. Значительная концентрация отрицательных ионов влияет как на пространственное распределение разряда, так и на концентрацию электронов и распределение последних по энергиям, а, значит, и на плазмохимию. Электроотрицательность измерялась методом фотоотлипания. Импульсный Nd:YAG лазер Lotis III LS2147 на третьей гармонике, 355 нм, использовался для отрыва электронов от отрицательных ионов F^- . Предполагалось, что F^- является основным

отрицательным ионом в Ar/CF_4 плазме. Сродство к электрону в F^- ионе большое, 3.4 эВ (энергия фотона на 355 нм чуть больше, 3.49 эВ). В плазме Ar/CHF_3 точный состав отрицательных ионов заранее нельзя определить. Полимерные молекулы, которые образуются в Ar/CHF_3 вследствие высокой полимеризации CHF_3 имеют меньшее сродство к электрону, чем $\text{F}^- \sim 2\text{-}3$ эВ и также могут быть измерены в нашем случае. Фторуглеродные молекулы с двойными и тройными углеродными связями могут, в принципе, иметь большее сродство к электрону, чем энергия фотона использованного в данном эксперименте лазера, то есть такие ионы не будут задетектированы. Но тем не менее, ожидаемое число таких молекул незначительное. Таким образом, мы предполагаем, что большинство отрицательных ионов было задетектировано. Лазерный луч (диаметр ~ 8 мм) направлялся в центр камеры, между “усов” hairpin зонда. Hairpin зонд измерял концентрацию электронов во времени (синхронизация с лазерным импульсом). В эксперименте устанавливалась частота, на которой измерялся сигнал hairpin probe во времени с помощью осциллографа (UNI-T UTD 3062C), потом изменялась частота, и снова снимался сигнал по времени. Таким образом, получался 3-х мерный график, пример которого показан на рис. 4.3 а. На рисунке четко виден сигнал от фотоотлипших электронов.

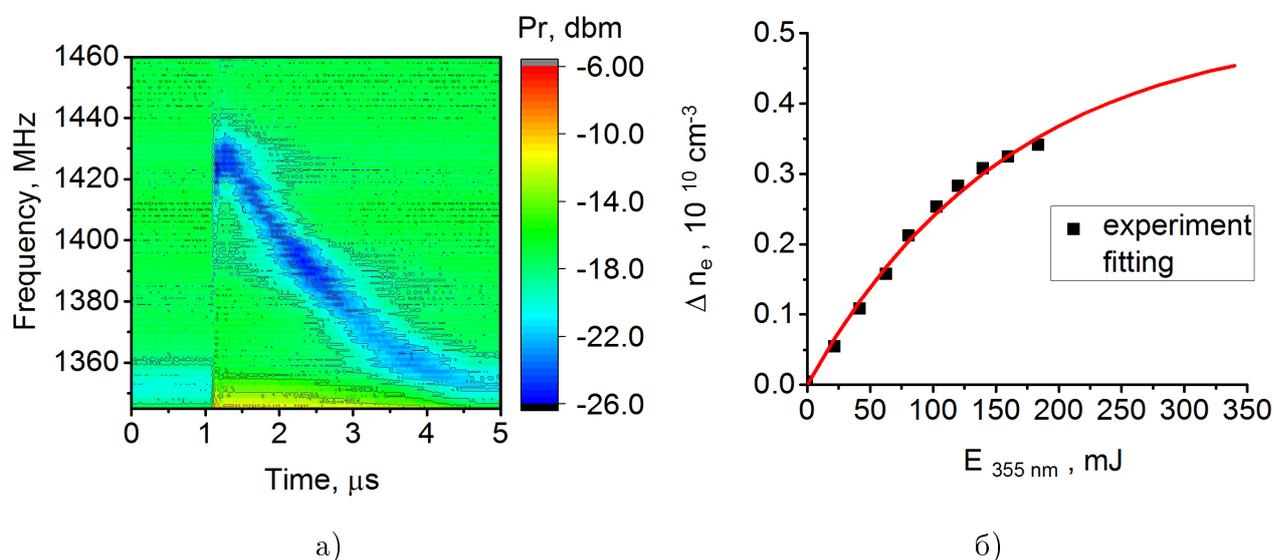


Рисунок 4.3 (а) Сигнал фотоотлипания (отраженная мощность, P_r , в dbm) при энергии импульса лазера $E = 200$ мДж и (б) – концентрация фотоотлипших электронов в зависимости от энергии лазерного импульса в Ar/CF_4 150 мторр 90 В

Концентрация фотоотлипших электронов (измеряется по частоте минимума

отраженной мощности) зависит от энергии лазерного импульса следующим образом:

$$\Delta n_e = N^- \cdot (1 - \exp(-n_{ph} \cdot \sigma)) \quad (4.3)$$

где Δn_e – концентрация отлипших электронов, N^- – концентрация отрицательных ионов, n_{ph} – плотность фотонов, σ – сечение фотоотлипания. По кривой насыщения, см. рис. 4.3 б) можно определить концентрацию отрицательных ионов даже без знания сечения фотоотлипания и концентрации фотонов, что, конечно, снижает ошибку измерений. Кроме того, для контроля правильности измерений можно оценить по кривой насыщения сечение фототлипания. В данном случае оно было оценено как $\sigma \sim 2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$, что в хорошем согласии с литературными данными [48]. Основной вклад в ошибку в величине концентрации отрицательных ионов, в нашем случае, вносит неопределенность пространственного профиля излучения лазера и области чувствительности hairpin зонда.

- Концентрация радикала CF_2 дополнительно определялась по поглощению УФ излучения D_2 лампы, ДДС-30, в полосе $\text{CF}_2 \ ^1\text{B}_1 \rightarrow \ ^1\text{A}_1$. Конечно, полученная концентрация является средней по лучу (в данном случае по диаметру камеры). Данный метод является более прямым методом, чем APMS, описанный выше. Кроме того, с помощью данного метода можно проверить правильность применения APMS метода.
- Излучение плазмы в области вакуумного ультрафиолета измерялось с помощью вакуумного монохроматора Minuteman 302 VM с фотоумножителем в качестве детектора (солнечно-слепой фотоумножитель с MgF_2 входным окном и RbTe фотокатодом). Данная система позволяла измерять спектр в диапазоне 120 нм - 300 нм. Нижняя граница связана с тем, что как решетка монохроматора, так и входное окно фотоумножителя сделаны из MgF_2 . Спектральная калибровка системы монохроматор + фотоумножитель производилась по регистрации спектра H_2 плазмы, так как форма спектра хорошо известна и практически не зависит от условий разряда [49] (условия разряда были следующие: H_2 , 120 мторр, 100 Вт). Абсолютная калибровка потока излучения на центр электрода производилась следующим образом. Небольшое стекло, 1 cm^2 которого покрыт слоем салицилата натрия, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$, который клался на центр электрода. Салицилат натрия флюоресцирует с практически постоянным квантовым

выходом ~ 1 в широкой спектральной области 60 нм - 360 нм, излучая широкий пик с максимумом на длине волны 443 нм (см., например, [50]). Флюоресценция салицилата натрия регистрировалась с помощью спектрометра Ocean Optics USB4000. Для калибровки в качестве источника излучения использовался фотодиод на длине волны 250 нм. На место салицилата натрия помещался абсолютно калиброванный кремниевый детектор AXUV 100. Таким образом, числа на шкале спектрометра Ocean Optics переводились в абсолютные единицы. Регистрируя излучение разряда описанным выше методом, шкала ВУФ монохроматора была переведена в абсолютные величины потока фотонов на центр электрода. Отдельно измерялось интенсивное излучение резонансной линии Ar, 104 нм & 106 нм. Для этого салицилат натрия закрывался стеклом LiF, которое имеет порог пропускания ~ 110 нм. Так получался поток УФ фотонов за исключением резонансной линии аргона. Когда LiF стекло убиралось, к регистрируемому потоку фотонов добавлялся поток фотонов с $\lambda < 110$ нм. В этой области практически все излучение сосредоточено в резонансных линиях аргона. Тем самым, разница этих двух потоков фактически равнялась потоку фотонов резонансных линий аргона.

4.2 Описание модели разряда

Для анализа экспериментальных данных использовалась самосогласованная одномерная гибридная Монте-Карло модель разряда. В этой модели электроны и ионы рассматривались с помощью Монте-Карло метода, а нейтральные частицы - жидкостной модели. Детали использованной модели можно найти в [51; 52]. Список частиц, которые использовались в модели, представлен в Таблице 4.1.

Список использованных реакций с указанием сечений/констант скоростей реакций приведены в [A2]. Этот список реакций может быть использован для любой тройной смеси Ar/CF₄/CHF₃. Набор сечений для Ar, CF₄ и C₂F₆ такой же, как и в [53]. Набор сечений для CHF₃ и HF такой же, как в [51]. В модель по сравнению с [51] добавлены различные сорта положительных ионов (Ar⁺, CF₃⁺, CHF₂⁺, CF₂⁺, CF⁺ и HF⁺), а также цепочки реакций образования C_xF_y до x = 5. Образование этих молекул может вносить большой вклад в электроотрицательность в Ar/CHF₃ и в кинетику отрицательных ионов. Большинство реакции для таких тяжелых молекул было взято из [54]. Сечения прилипания электронов и диссоциативной ионизации для C₃F₈ были взяты из [55]. Основным каналом диссоциативного прилипания к C₃F₈ является образование F⁻, а диссоциативной ионизации -

Таблица 4.1 Частицы, рассматриваемые в модели

Ионы	Ar^+ , CF_3^+ , CHF_2^+ , CF^+ , HF^+ , F^-
Радикалы	Ar^* , F , H , CH , CF , CF_2 , CF_3 , C_2F_3 , C_2F_5 , CHF , CHF_2 , C_2HF , CHFCHF , CHF_2CF_2 , CHF_2CF_2 , CHF_2CHF_2 , C_3F_7 , C_4F_9 , C_5F_{11}
Нейтралы	HF , H_2 , F_2 , C_2F_2 , C_2F_4 , C_2F_6 , CH_2F_2 , C_2HF_5 , C_3F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} , C_5F_{12}
Основной газ	Ar , CF_4 , CHF_3

CF_3^+ . Сечения прилипания к молекулам C_4F_{10} и C_5F_{12} взяты из [56]. Тем не менее, в данном исследовании детальная кинетика отрицательных ионов не изучалась. Было предположено, что основным отрицательным ионом является F^- . Сечения диссоциативной ионизации для молекул C_4F_{10} и C_5F_{12} не известны и были оценены сечением для C_3F_8 .

Несмотря на то, что при выбранных условиях (невысокие мощности и высокая частота, 81 МГц приводят к невысокой энергии ионов, достигающих стенок и электродов) стенки камеры не играют большой роли в плазмохимии разряда, необходимо было ввести и поверхностную модель. Вероятности гибели радикалов на стенках зависят от состояния поверхности, которое, в свою очередь, зависит от потока радикалов, ионов и энергии последних. Правильное описание поверхности требует отдельного изучения. Использованная модель была довольно простой, однако сравнение с экспериментом показало ее адекватность для данных условий. Данная модель не учитывает детали взаимодействия со стенками камеры, а дает лишь эквивалентные коэффициенты гибели, γ , которые отражают интегральное влияние стенки на кинетику частиц в центре разряда, но не отражают деталей взаимодействия частиц со стенкой. Именно поэтому приведенные в Таблице 4.2 величины γ могут, на первый взгляд, показаться заниженными.

Таблица 4.2 Реакции гибели на стенки для радикалов и ионов

Частица	Вероятность реакции, γ
$Ar^+ \rightarrow Ar$	1
$CF_3^+ \rightarrow S_{Film}$	1
$CHF_2^+ \rightarrow S_{Film}$	1
$CF^+ \rightarrow S_{Film}$	1
$HF^+ \rightarrow S_{Film}$	1
$Ar^* \rightarrow Ar$	0.84*
$F \rightarrow F_2$	0.008
$F \rightarrow S_{Film}$	0.002
$CF_x (x = 1,2,3) \rightarrow S_{Film}$	0.005
$C_2F_x (x = 3,5) \rightarrow S_{Film}$	0.005
$C_3F_7 \rightarrow S_{Film}$	0.005
$C_4F_9 \rightarrow S_{Film}$	0.005
$CHF_x (x = 0,1,2) \rightarrow S_{Film}$	0.005
$C_2HF \rightarrow S_{Film}$	0.005
$CHFCHF \rightarrow S_{Film}$	0.005
$CHF_2CF_2 \rightarrow S_{Film}$	0.005
$CHF_2CF_2 \rightarrow S_{Film}$	0.005
$CHF_2CHF_2 \rightarrow S_{Film}$	0.005
$H \rightarrow S_{Film}$	0.005
$HF + S_{Film} \rightarrow CHF_3$	0.001

* [57]

Список использованных в модели реакций приведен в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 Плазмохимические реакции, включенные в модель

Реакция	Тип реакции	Константа реакции, cm^3/s или пороговая энергия, эВ	Ссылка
R1 $e + Ar \rightarrow e + Ar$	упругое соударение	0	[58]
R2 $e + Ar \leftrightarrow e + Ar^*$	e-возбуждение метастабелей	11.55	[59]
R3 $e + Ar \leftrightarrow e + Ar^*$	e-возбуждение верхних уровней	11.8	[58; 59]

Таблица 4.3 – Продолжение

	Реакция	Тип реакции	Константа реакции, см ³ /с или пороговая энергия, эВ	Ссылка
R4	$e + \text{Ar} \rightarrow e + \text{Ar}^+$	ионизация	15.76	[58]
R5	$e + \text{Ar}^* \rightarrow e + \text{Ar}^+$	пошаговая ионизация	4.21	[60]
R6	$e + \text{CF}_4 \rightarrow e + \text{CF}_4$	упругое соударение	0	[61]
R7	$e + \text{CF}_4 \rightarrow e + \text{CF}_4^*$	колебательное возбуждение	0.159	[61]
R8	$e + \text{CF}_4 \rightarrow e + \text{CF}_4^*$	колебательное возбуждение	0.078	[61]
R9	$e + \text{CF}_4 \rightarrow e + \text{CF}_4^*$	непрямое колебательное возб.	0.58	[61]
R10	$e + \text{CF}_4 \rightarrow e + \text{CF}_3 + \text{F}$	диссоциация нейтралов	12	[61; 62]
R11	$e + \text{CF}_4 \rightarrow e + \text{CF}_2 + \text{F}_2$	диссоциация нейтралов	15	[63]
R12	$e + \text{CF}_4 \rightarrow e + \text{CF} + \text{F}_2 + \text{F}$	диссоциация нейтралов	20	[61; 62]
R13	$e + \text{CF}_4 \rightarrow e + \text{F}^- + \text{CF}_3$	диссоциативное e-прилипание	4.3	[61]
R14	$e + \text{CF}_4 \rightarrow 2e + \text{CF}_3^+ + \text{F}$	полная диссоциативная ион.	15.9	[61]
R15	$e + \text{CHF}_3 \rightarrow e + \text{CHF}_3$	полное упругое соударение	0	[64]
R16	$e + \text{CHF}_3 \rightarrow e + \text{CHF}_3^*$	колебательное возбуждение	0.14	[64]
R17	$e + \text{CHF}_3 \rightarrow e + \text{CHF}_3^*$	колебательное возбуждение	0.18	[64]
R18	$e + \text{CHF}_3 \rightarrow e + \text{CHF}_3^*$	колебательное возбуждение	0.37	[64]
R19	$e + \text{CHF}_3 \rightarrow e + \text{CHF}_3^*$	колебательное возбуждение	0.06	[64]
R20	$e + \text{CHF}_3 \rightarrow e + \text{CHF}_3^*$	непрямое колебательное возб.	0.14	[64]
R21	$e + \text{CHF}_3 \rightarrow e + \text{CF}_3 + \text{H}$	диссоциация нейтралов	12.2	[64]
R22	$e + \text{CHF}_3 \rightarrow e + \text{CHF}_2 + \text{F}$	диссоциация нейтралов	13	[64]
R23	$e + \text{CHF}_3 \rightarrow e + \text{CF} + \text{HF} + \text{F}$	диссоциация нейтралов	19	[64]
R24	$e + \text{CHF}_3 \rightarrow e + \text{CF}_2 + \text{HF}$	диссоциация нейтралов	25	[64]
R25	$e + \text{CHF}_3 \rightarrow \text{F}^- + \text{CHF}_2$	e-прилипание	0	[64]
R26	$e + \text{CHF}_3 \rightarrow 2e + \text{CF}_3^+ + \text{H}$	диссоциативная ионизация	14.4	[64]
R27	$e + \text{CHF}_3 \rightarrow 2e + \text{CHF}_2^+ + \text{F}$	диссоциативная ионизация	15.2	[64]
R28	$e + \text{CHF}_3 \rightarrow 2e + \text{CF}_2^+ + \text{HF}$	диссоциативная ионизация	15.23	(**)[64]
R29	$e + \text{CHF}_3 \rightarrow 2e + \text{CHF}^+ + \text{F} + \text{F}$	диссоциативная ионизация	19.8	(**)[64]
R30	$e + \text{CHF}_3 \rightarrow 2e + \text{CF}^+ + \text{HF} + \text{F}$	диссоциативная ионизация	17.8	[64]
R31	$e + \text{C}_2\text{F}_6 \rightarrow e + \text{C}_2\text{F}_6$	упругое соударение	0	[65]
R32	$e + \text{C}_2\text{F}_6 \rightarrow e + \text{C}_2\text{F}_6$	колебательное возбуждение	0.089	[65]
R33	$e + \text{C}_2\text{F}_6 \rightarrow e + \text{C}_2\text{F}_6$	колебательное возбуждение	0.138	[65]
R34	$e + \text{C}_2\text{F}_6 \rightarrow e + \text{C}_2\text{F}_6$	колебательное возбуждение	0.155	[65]
R35	$e + \text{C}_2\text{F}_6 \rightarrow e + \text{C}_2\text{F}_6$	электронное возбуждение	6.7	[65]
R36	$e + \text{C}_2\text{F}_6 \rightarrow e + \text{C}_2\text{F}_6$	электронное возбуждение	9.85	[65]
R37	$e + \text{C}_2\text{F}_6 \rightarrow e + 2\text{CF}_3$	диссоциация нейтралов	12.1	[65]
R38	$e + \text{C}_2\text{F}_6 \rightarrow \text{F}^- + \text{C}_2\text{F}_5$	e-прилипание	1.85	[65]

Таблица 4.3 – Продолжение

Реакция	Тип реакции	Константа реакции, см ³ /с или пороговая энергия, эВ	Ссылка
R39	$e + C_2F_6 \rightarrow 2e + CF_3^+ + CF_3$	полная диссоциативная ион.	14 [65]
R40	$e + HF \rightarrow e + HF$	колебательное возбуждение	0.48 [66]
R41	$e + HF \rightarrow e + F + H$	диссоциация нейтралов	5.45 [64]
R42	$e + HF \rightarrow 2e + HF^+$	ионизация	14 [67]
R43	$e + F_2 \rightarrow e + F + F$	диссоциация нейтралов	3.16 [68]
R44	$e + F_2 \rightarrow e + F + F$	диссоциация нейтралов	4.34 [68]
R45	$e + F_2 \rightarrow F^- + F$	e-прилипание	0 [68]
R46	$e + CF_2 \rightarrow 2e + CF_2^+$	ионизация	11.4 (**)[69]
R47	$e + C_3F_8 \rightarrow F^- + C_3F_7$	e-прилипание	1. [55]
R48	$e + C_3F_8 \rightarrow 2e + CF_3^+ + C_2F_5$	диссоциативная ионизация	13.9 [55]
R49	$e + C_4F_{10} \rightarrow C_4F_{10}^{-*}$	e-прилипание	0. (**)[56]
R50	$e + C_4F_{10} \rightarrow 2e + CF_3^+ + C_3F_7$	диссоциативная ионизация	13.9 (*)[55]
R51	$e + C_5F_{12} \rightarrow C_5F_{12}^{-*}$	e-прилипание	0. (**)[56]
R52	$e + C_5F_{12} \rightarrow 2e + CF_3^+ + C_4F_9$	диссоциативная ионизация	13.9 (*)[55]
R53	$e + CF_3^+ \rightarrow CF_2 + F$	электрон-ионная рекомбинация	0 [70]
R54	$e + CHF_2^+ \rightarrow CF_2 + H$	электрон-ионная рекомбинация	0 (*)[70]
R55	$e + CHF_2^+ \rightarrow CF_2 + H$	электрон-ионная рекомбинация	0 (*)[70]
R56	$Ar^+ + Ar \rightarrow Ar^+ + Ar$	упругое соударение	0 [71]
R57	$Ar^+ + Ar \rightarrow Ar + Ar^+$	резонансная перезарядка	0 [71]
R58	$Ar^+ + CF_4 \rightarrow Ar + CF_3^+ + F$	нерезонансная перезарядка	0 [72]
R59	$Ar^+ + CHF_3 \rightarrow Ar + CF_3^+ + H$	нерезонансная перезарядка	$9.2 \cdot 10^{-10}$ [73]
R60	$Ar^+ + CHF_3 \rightarrow Ar + CHF_2^+ + F$	нерезонансная перезарядка	$1.1 \cdot 10^{-9}$ [73]
R61	$CF_3^+ + Ar \rightarrow CF_3^+ + Ar$	упругое соударение	0 (*)
R62	$CF_3^+ + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + CF_4$	упругое соударение	0 (*)
R63	$CF_3^+ + CF_4 \rightarrow CF_3 + CF_3^+ + F$	нерезонансная перезарядка	5.7 [74]
R64	$CF_3^+ + CHF_3 \rightarrow CHF_2^+ + CF_4$	нерезонансная перезарядка	$5.7 \cdot 10^{-10}$ [74]
R65	$CHF_2^+ + Ar \rightarrow CHF_2^+ + Ar$	упругое соударение	0 (*)
R66	$CHF_2^+ + CF_4 \rightarrow CHF_2^+ + CF_4$	упругое соударение	0 (*)
R67	$CHF_2^+ + CHF_3 \rightarrow CHF_2^+ + CHF_3$	упругое соударение	0 (*)
R68	$CF^+ + Ar \rightarrow CF^+ + Ar$	упругое соударение	0 (*)
R69	$CF^+ + CF_4 \rightarrow CF^+ + CF_4$	упругое соударение	0 (*)
R70	$CF^+ + CHF_3 \rightarrow CF^+ + CHF_3$	упругое соударение	0 (*)
R71	$HF^+ + Ar \rightarrow HF^+ + Ar$	elastic collision	0 (*)
R72	$HF^+ + CF_4 \rightarrow HF^+ + CF_4$	elastic collision	0 (*)
R73	$HF^+ + CHF_3 \rightarrow HF^+ + CHF_3$	elastic collision	0 (*)

Таблица 4.3 – Продолжение

	Реакция	Тип реакции	Константа реакции, см ³ /с или пороговая энергия, эВ	Ссылка
R74	$F^- + Ar \rightarrow F^- + Ar$	упругое соударение	0	(*)
R75	$F^- + CF_4 \rightarrow F^- + CF_4$	упругое соударение	0	(*)
R76	$F^- + CHF_3 \rightarrow F^- + CHF_3$	упругое соударение	0	(*)
R77	$F^- + CF_4 \rightarrow CF_4 + F + e$	е-отлипание	3.4	[74]
R78	$F^- + CHF_3 \rightarrow CHF_3 + F + e$	е-отлипание	3.4	(*)[74]
R79	$F^- + Ar \rightarrow Ar + F + e$	е-отлипание	6.7	(*)[75]
R80	$F^- + CF_3 \rightarrow CF_4 + e$	ассоциативное отлипание	$5 \cdot 10^{-10}$	(*)[76]
R81	$F^- + CF_2 \rightarrow CF_3 + e$	ассоциативное отлипание	$5 \cdot 10^{-10}$	(*)[76]
R82	$F^- + CF \rightarrow CF_2 + e$	ассоциативное отлипание	$5 \cdot 10^{-10}$	(*)[76]
R83	$F^- + Ar^+ \rightarrow F + Ar$	ион-ионная рекомбинация	$1 \cdot 10^{-7}$	(*)
R84	$F^- + CF_3^+ \rightarrow F + CF_3$	ион-ионная рекомбинация	$5 \cdot 10^{-7}$	(*)
R85	$F^- + CHF_2^+ \rightarrow F + CHF_2$	ион-ионная рекомбинация	$5 \cdot 10^{-7}$	(*)
R86	$F^- + CF^+ \rightarrow F + CF^+$	ион-ионная рекомбинация	$5 \cdot 10^{-7}$	(*)
R87	$F^- + HF^+ \rightarrow F + HF^+$	ион-ионная рекомбинация	$5 \cdot 10^{-7}$	(*)
R88	$CF + F_2 \rightarrow CF_2 + F$	нейтральная реакция	$3.9 \cdot 10^{-12}$	[77]
R89	$CF + CF_2 \rightarrow C_2F_3$	нейтральная реакция	$1 \cdot 10^{-12}$	[78]
R90	$C_2F_3 + F \rightarrow C_2F_4$	нейтральная реакция	$1 \cdot 10^{-12}$	[78]
R91	$CF_2 + CF_2 \rightarrow C_2F_4$	нейтральная реакция	$5 \cdot 10^{-14}$	[78]
R92	$C_2F_4 + F \rightarrow CF_3 + CF_2$	нейтральная реакция	$4 \cdot 10^{-11}$	[78]
R93	$CF_2 + CF_3 \rightarrow C_2F_5$	нейтральная реакция	$8 \cdot 10^{-13}$	(***)[78]
R94	$C_2F_5 + F \rightarrow CF_3 + CF_3$	нейтральная реакция	$1 \cdot 10^{-11}$	[78]
R95	$C_2F_5 + CF \rightarrow C_3F_6$	нейтральная реакция	$1 \cdot 10^{-12}$	[54]
R96	$C_2F_3 + CF_3 \rightarrow C_3F_6$	нейтральная реакция	$1.3 \cdot 10^{-11}$	[54]
R97	$C_3F_6 + F \rightarrow CF_3 + C_2F_4$	нейтральная реакция	$2 \cdot 10^{-11}$	[54]
R98	$C_3F_6 + F \rightarrow C_2F_5 + CF_2$	нейтральная реакция	$2 \cdot 10^{-11}$	[54]
R99	$CF_3 + CF_3 \rightarrow C_2F_6$	нейтральная реакция	$7.2 \cdot 10^{-12}$	(***)[78]
R100	$CF_3 + F \rightarrow CF_4$	нейтральная реакция	$8.5 \cdot 10^{-12}$	(***)[78]
R101	$CF_2 + F \rightarrow CF_3$	нейтральная реакция	$1.25 \cdot 10^{-13}$	(***)[78]
R102	$CF + F \rightarrow CF_2$	нейтральная реакция	$1.4 \cdot 10^{-15}$	(***)[78]
R103	$Ar^* + CF_4 \rightarrow Ar + CF_3 + F$	нейтральная реакция	$4 \cdot 10^{-11}$	[79]
R104	$Ar^* + CHF_3 \rightarrow Ar + CF_3 + H$	нейтральная реакция	$3.1 \cdot 10^{-10}$	[80]
R105	$Ar^* + F_2 \rightarrow Ar + 2F$	нейтральная реакция	$9 \cdot 10^{-10}$	[80]
R106	$Ar^* + HF \rightarrow Ar + H + F$	нейтральная реакция	$4 \cdot 10^{-10}$	(*)[80]
R107	$CHF_3 + F \rightarrow CF_3 + HF$	нейтральная реакция	$1.5 \cdot 10^{-13}$	[81]
R108	$CHF_2 + F \rightarrow CF_2 + HF$	нейтральная реакция	$5 \cdot 10^{-11}$	[81]

Таблица 4.3 – Продолжение

	Реакция	Тип реакции	Константа реакции, см ³ /с или пороговая энергия, эВ	Ссылка
R109	$\text{CF}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CF}_2 + \text{HF}$	нейтральная реакция	$8.9 \cdot 10^{-11}$	[82]
R110	$\text{CF}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CF} + \text{HF}$	нейтральная реакция	$1.6 \cdot 10^{-13}$	[82]
R111	$\text{CF} + \text{H} \rightarrow \text{CH} + \text{F}$	нейтральная реакция	$1.9 \cdot 10^{-11}$	[81]
R112	$\text{CH} + \text{HF} \rightarrow \text{CF} + \text{H}_2$	нейтральная реакция	$5 \cdot 10^{-11}$	[81]
R113	$\text{CHF}_2 + \text{CF}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 + \text{H}$	нейтральная реакция	$3.3 \cdot 10^{-12}$	[81]
R114	$\text{CHF}_2 + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CHF CF}_2 + \text{F}$	нейтральная реакция	$6.6 \cdot 10^{-12}$	[81]
R115	$\text{CHF}_2 + \text{CF}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{HF}_5$	нейтральная реакция	$2.2 \cdot 10^{-11}$	[81]
R116	$\text{CHF}_2 + \text{CHF}_2 \rightarrow \text{CHF}_2\text{CHF}_2$	нейтральная реакция	$2.9 \cdot 10^{-11}$	[81]
R117	$\text{CHF}_2 + \text{CHF} \rightarrow \text{CHFCHF} + \text{F}$	нейтральная реакция	$6.6 \cdot 10^{-12}$	[81]
R118	$\text{CHF}_2 + \text{CHF} \rightarrow \text{CHF CF}_2 + \text{H}$	нейтральная реакция	$3.3 \cdot 10^{-12}$	[81]
R119	$\text{CHF} + \text{CF}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_2 + \text{HF}$	нейтральная реакция	$1.5 \cdot 10^{-11}$	[81]
R120	$\text{CHF} + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CHF CF}_2$	нейтральная реакция	$1.7 \cdot 10^{-11}$	[81]
R121	$\text{CHF} + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CHF CF}_2 + \text{F}$	нейтральная реакция	$1 \cdot 10^{-11}$	[81]
R122	$\text{CHF} + \text{CHF} \rightarrow \text{C}_2\text{HF} + \text{HF}$	нейтральная реакция	$2.9 \cdot 10^{-11}$	[81]
R123	$\text{CHF} + \text{CHF} \rightarrow \text{CHFCHF}$	нейтральная реакция	$8.6 \cdot 10^{-12}$	[81]
R124	$\text{CHF} + \text{F} \rightarrow \text{CF} + \text{HF}$	нейтральная реакция	$5 \cdot 10^{-11}$	[81]
R125	$\text{C}_2\text{HF}_5 + \text{F} \rightarrow \text{C}_2\text{F}_5 + \text{HF}$	нейтральная реакция	$6.3 \cdot 10^{-12}$	[81]
R126	$\text{CHF CF}_2 + \text{F} \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 + \text{H}$	нейтральная реакция	$3.3 \cdot 10^{-12}$	[81]
R127	$\text{CHF}_2\text{CHF}_2 + \text{F} \rightarrow \text{CHF}_2\text{CF}_2 + \text{HF}$	нейтральная реакция	$1.3 \cdot 10^{-11}$	[81]
R128	$\text{CHFCHF} + \text{F} \rightarrow \text{CHF CF}_2 + \text{H}$	нейтральная реакция	$6.6 \cdot 10^{-12}$	[81]
R129	$\text{CH}_2\text{F}_2 + \text{F} \rightarrow \text{CHF}_2 + \text{HF}$	нейтральная реакция	$6.7 \cdot 10^{-12}$	[81]
R130	$\text{C}_2\text{F}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 + \text{HF}$	нейтральная реакция	$6.0 \cdot 10^{-12}$	[81]
R131	$\text{CHF}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CHF} + \text{HF}$	нейтральная реакция	$1.1 \cdot 10^{-10}$	[81]
R1326	$\text{CHF} + \text{H} \rightarrow \text{CH} + \text{HF}$	нейтральная реакция	$4.9 \cdot 10^{-10}$	[81]
R133	$\text{CHF}_2\text{CF}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CHF CF}_2 + \text{HF}$	нейтральная реакция	$1.2 \cdot 10^{-12}$	[81]
R134	$\text{F}_2 + \text{H} \rightarrow \text{F} + \text{HF}$	нейтральная реакция	$1.8 \cdot 10^{-12}$	[81]
R135	$\text{CHF} + \text{HF} \rightarrow \text{CH}_2\text{F}_2$	нейтральная реакция	$1.9 \cdot 10^{-13}$	[81]
R136	$\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$	нейтральная реакция	$2.5 \cdot 10^{-11}$	[81]
R137	$\text{CF}_3 + \text{F}_2 \rightarrow \text{F} + \text{CF}_4$	нейтральная реакция	$7 \cdot 10^{-14}$	[83]
R138	$\text{C}_2\text{F}_5 + \text{CF}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{F}_7$	нейтральная реакция	$1 \cdot 10^{-12}$	[54]
R139	$\text{C}_2\text{F}_5 + \text{CF}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{F}_8$	нейтральная реакция	$2 \cdot 10^{-11}$	[54]
R140	$\text{C}_3\text{F}_7 + \text{CF}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{F}_9$	нейтральная реакция	$7.9 \cdot 10^{-13}$	[54]
R141	$\text{C}_3\text{F}_7 + \text{CF}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{F}_{10}$	нейтральная реакция	$1.6 \cdot 10^{-11}$	[54]
R142	$\text{C}_4\text{F}_9 + \text{CF}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{F}_{11}$	нейтральная реакция	$7.9 \cdot 10^{-13}$	[54]
R143	$\text{C}_4\text{F}_9 + \text{CF}_3 \rightarrow \text{C}_5\text{F}_{12}$	нейтральная реакция	$7.9 \cdot 10^{-13}$	[54]

Таблица 4.3 – Продолжение

Реакция	Тип реакции	Константа реакции, см ³ /с или пороговая энергия, эВ	Ссылка
R144 C ₅ F ₁₁ + F → C ₅ F ₁₂	нейтральная реакция	1.0 · 10 ⁻¹¹	[54]

* сделана оценка

** В модели CHF₂⁺ объединяет CHF₂/CF₂⁺, а CF⁺ – CHF⁺/CF⁺ ионы.

Все отрицательные ионы представлены ионом F⁻

*** Константы ассоциативных реакций рассчитаны для конкретного давления 150 мторр с использованием реакционных параметров из [59]

4.3 Сравнение модели и эксперимента

4.3.1 Электроны и отрицательные ионы

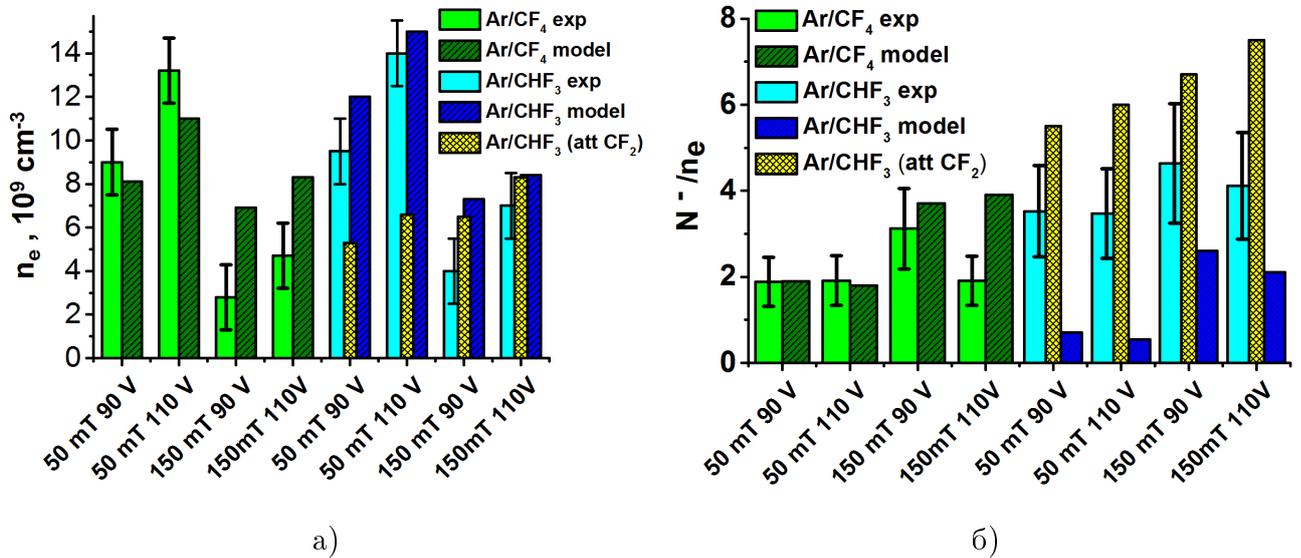
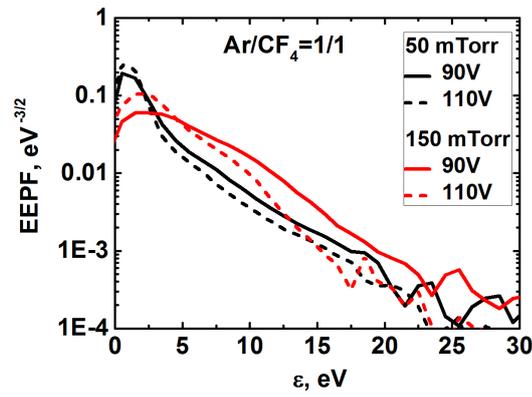
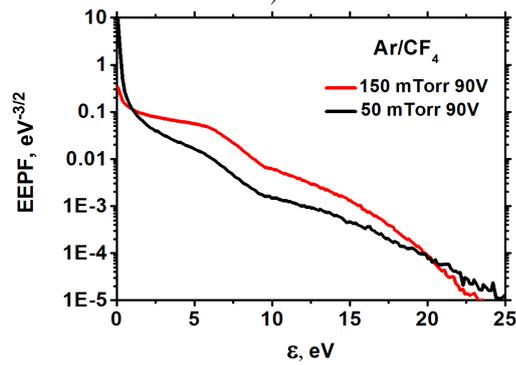


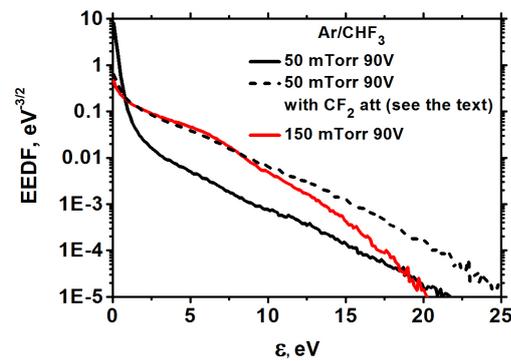
Рисунок 4.4 Полученная экспериментально и рассчитанная по модели концентрация электронов (а) и электроотрицательность (б) в плазме Ar/CF₄ и Ar/CHF₃



a)



б)



в)

Рисунок 4.5 ФРЭЭ полученные экспериментально в Ar/CF_4 (а), из модели в Ar/CF_4 (б) и из модели в Ar/CHF_3 (в)

На рис. 4.4 показаны полученные экспериментально и из модели концентрации электронов (а) и электроотрицательность (б) для Ar/CF_4 и Ar/CHF_3 . На рис. 4.5 представлены ФРЭЭ в Ar/CF_4 полученные экспериментально и из модели, а в Ar/CHF_3 плазме, полученные из модели. Экспериментально получить ФРЭЭ в Ar/CHF_3 не удалось вследствие быстрого роста пленки на поверхности зонда в Ar/CHF_3 . Стоит упомянуть, что из-за эффекта стока электронов на зонд область холодных электронов (0–2 эВ) “завалена”, что является частой проблемой для зондов Ленгмюра. Тем не менее, можно сравнивать

эксперимент и модель в области ФРЭЭ $\varepsilon \geq 2$. Из рис. 4.5 видно, что в обоих смесях в 50 мторр доля холодных электронов заметно выше, чем в 150 мторр. Это связано с переходом между двумя модами разряда, который был впервые предсказан в [84] и подтвержден в [85]. Переход между двумя модами разряда сопровождается изменением температуры тела ФРЭЭ, “холодная” мода разряда с температурой тела функции $T_e \sim 1$ эВ при 50 мторр и “горячая” мода с $T_e \sim 3$ эВ при 150 мторр в Ar/CF₄. В Ar/CHF₃ “холодная” мода разряда имеет $T_e \sim 0,6$ эВ при 50 мторр, а “горячая” мода – $T_e \sim 2,5$ эВ в 150 мторр. На рис. 4.4 б) хорошо заметен рост электроотрицательности плазмы, как раз обуславливающий переход к “горячей” моде разряда. Сечение прилипания падает с ростом энергии электрона, тогда как прилипание холодных электронов приводит к росту средней энергии электронов.

Чтобы объяснить наблюдаемую электроотрицательность в Ar/CF₄ (2 при 50 мторр и 3-4 при 150 мторр) одного прилипания к CF₄ не достаточно. Дополнительным источником прилипания может служить молекула F₂. В данной модели были приняты во внимание различные возможные источники прилипания в смесях Ar/CF₄/CHF₃: CF₄, F₂, C₂F₆, C_xF_y (x=3–5). Так, в Ar/CF₄ при 50 мТорр основной вклад (84 %) в электроотрицательность вносит прилипание к молекуле F₂, которая образуется в результате рекомбинации атомов F на поверхности, покрытой фторуглеродной пленкой. При 150 мторр главным источником прилипания в Ar/CF₄ становится прилипание к основному газу, CF₄ (52 %).

В Ar/CHF₃ вопрос об источниках прилипания электронов стоит еще более остро, так как при бóльшей измеренной электроотрицательности прилипание к основному газу имеет на порядок меньшее сечение, чем в CF₄. Одним из возможных источников прилипания Ar/CHF₃ является CF₂, концентрация которого достаточно высокая, до 10¹⁴ см⁻². Если использовать сечение прилипания к CF₂ равное 2 · 10⁻¹⁵ см² взятое из [86], то результат получится выше, чем в эксперименте (~ 6–8, см. желтые столбики на рис. 4.4 б)), но значительно ближе, чем без учета прилипания к CF₂. Кроме того, такая величина сечения приводит к переоценке концентрации CF. Скорее всего сечение прилипания к CF₂ серьезно завышено. Так же существенный вклад в элеткроотрицательность в Ar/CHF₃ могут вносить C_xF_y (x = 3–5), особенно при 150 мторр. Прилипание к CF₄ и C₂F₆ также вносит большой вклад при давлении 150 мторр, так как данные молекулы образуются в виде нейтральных продуктов и в Ar/CHF₃. Рассчитанная электроотрицательность в Ar/CHF₃ при 150 мторр ~ 2.5, что практически в 2 раза ниже, чем измеренная. При низком давлении, 50 мторр, относительная роль прилипания к молекулам C_xF_y значительно ниже из-за низкой скорости полимеризации. Как и в случае Ar/CF₄ плазмы, основным каналом прилипания в Ar/CHF₃ при 50 мторр является прилипание к F₂. Тем не менее, в 50 мторр

измеренная электроотрицательность в несколько раз выше, чем рассчитанная в модели. Получаемые несоответствия измеренной и смоделированной электроотрицательности может быть объяснено следующими причинами:

- В 50 мторр в Ag/CHF₃, так же как и в Ag/CF₄, основным источником прилипания является молекула F₂. Тем не менее, учет прилипания к F₂ не обеспечивает наблюдаемую электроотрицательность в Ag/CHF₃ 50 мторр (темно-синие столбики на рис. 4.4 б)). Возможно, это связано с переоценкой констант скорости гибели F⁻ в реакциях ассоциативного отлипания с CF_x, которые являются основным каналом гибели F⁻ в Ag/CHF₃. Скорости ассоциативного отлипания с CF_x напрямую не измерялись. В модели реакции R80-82 $F^- + CF_x \rightarrow CF_{x+1} + e$ использовались с оцененной в [76] константой $5 \cdot 10^{-10} \text{см}^3 \text{с}^{-1}$. Меньшее значение константы отлипания в реакции R81 с CF₂ приведет к возрастанию концентрации отрицательных ионов.
- Недооценка поверхностной рекомбинации (в данном случае выбрана $\gamma = 0.008$) атомов F, которая является основным каналом рождения F₂
- Недооцененная величина сечения прилипания к CF₂.
- Возможен еще один канал образования отрицательных ионов - прилипание к олигомерным молекулам, образованным в результате распыления полимерной пленки (даже в условиях отсутствия смещения на низкой частоте, распыление пленки присутствует) $C_xF_y^+ + Polymer\ film \rightarrow C_xF_y(CF_2)_n$ [87].
- В данной модели учитывается только один сорт отрицательных ионов, F⁻. Тем не менее, потенциальное наличие ионов C_xF_y⁻ может вносить значительный вклад в электроотрицательность в Ag/CHF₃. Однако, в данном эксперименте не было возможности получить состав отрицательных ионов, а в литературе не достаточно информации для описания кинетики таких ионов.

Несмотря на описанные выше различия в ФРЭЭ, электроотрицательности и концентрации электронов, в целом модель достаточно хорошо описывает разряд, а модель и эксперимент показывают одинаковые переходы между модами разряда, изменениями электроотрицательности и т.д. Это дает нам право перейти к описанию плазмохимии разрядов.

4.3.2 Положительные ионы

На рис. 4.6 представлены полученные экспериментально и из модели ионные составы в (а) Ar/CF₄ и (б) Ar/CHF₃. Рассмотрим ионный состав в Ar/CF₄.

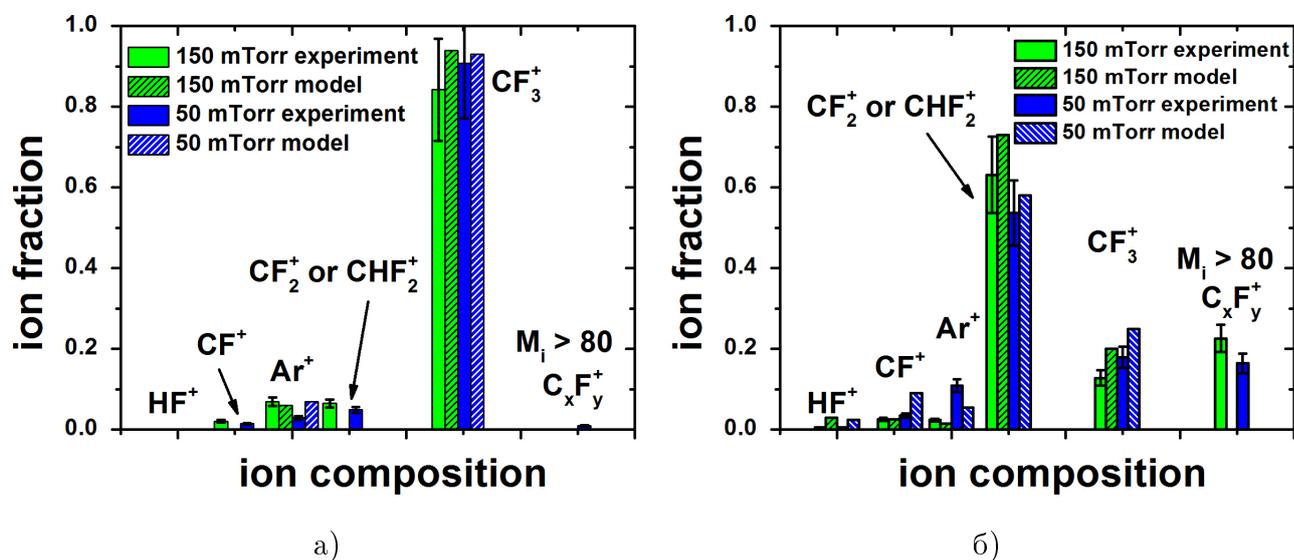


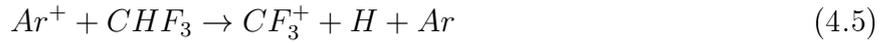
Рисунок 4.6 Полученные экспериментально и рассчитанные по модели ионные составы в (а) Ar/CF₄ и (б) Ar/CHF₃

Отметим хорошее соответствие результатов эксперимента и расчета. Основным ионом в Ar/CF₄ является CF₃⁺, ~ 90%. CF₃⁺ образуется не только в диссоциативной ионизации CF₄ (R14), но и в результате диссоциативной перезарядки в реакции с ионами аргона (R52):



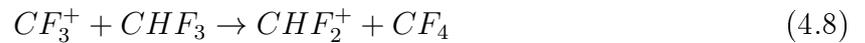
Несмотря на то, что константа скорости ионизации Ar почти в 2 раза выше, чем диссоциативной ионизации CF₄, реакция (4.4) перекачивает почти весь ионный состав в CF₃⁺. Диссоциативная ионизация CF₄ с образованием CF₂⁺ и CF⁺ не учитывалась, поскольку сечения этих процессов на порядок меньше, чем в реакции с образованием CF₃⁺. В отличие от Ar/CF₄ плазмы, основным ионом в Ar/CHF₃ плазме является CHF₂⁺ (55 – 75%). Основным каналом диссоциативной ионизации CHF₃ является образование CF₃⁺, хотя данного иона всего 12–15%. Высокий процент ионов CHF₂⁺ вызван следующими реакциями:

- Быстрой диссоциативной перезарядки (R59-60).



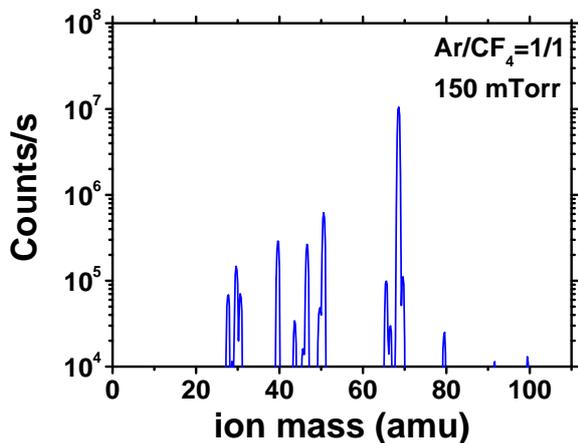
с константой скорости реакции $k_1 = 2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [88]. Согласно [88] оба канала имеют практически одинаковую вероятность, 46% и 54%, соответственно.

- Кроме того, дальнейший процесс (R64) [89]

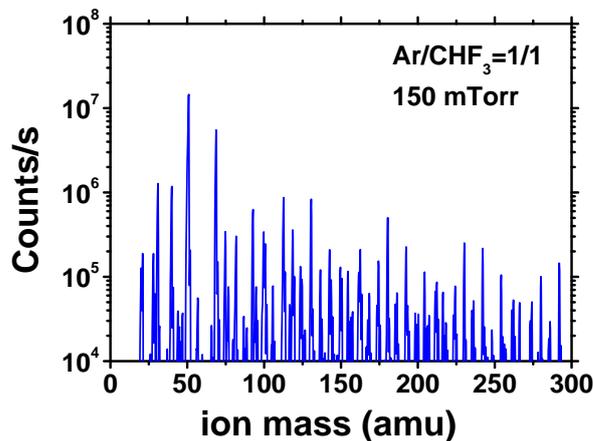


с константой реакции $k_2 = 5.5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ делает ион CHF_2^+ основным.

В отличие от Ar/CF_4 плазмы, в плазме Ar/CHF_3 наблюдался почти непрерывный спектр тяжелых ионов с массами $M_i \geq 80$ а.е.м. Суммарно эти ионы составляли 15 – 20%. Аналогичный эффект наблюдался в [90], где при добавлении H_2 к CF_4 наблюдалось образование $C_xF_yH_z$ ($x = 2-4$). Измеренный масс-спектрометром спектр ионов в Ar/CF_4 и Ar/CHF_3 показан на рис. 4.7. Образование тяжелых ионов нельзя объяснить только диссоциативной ионизацией макромолекул, так как основным каналом диссоциации насыщенных фторуглеродов, C_nF_{2n+2} является образование CF_3^+ . Можно предположить, что источником данного непрерывного спектра тяжелых ионов являются либо ион-молекулярные реакции, либо результат распыления фторуглеродной пленки, которое наблюдается даже в данных условиях слабого распыления. При наличии водорода во фторуглеродной смеси основными ион-молекулярными реакциями являются передача F^- от нейтральной молекулы [89] и реакции с образованием HF [91].



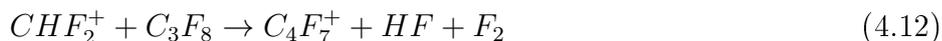
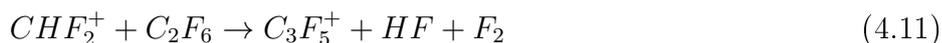
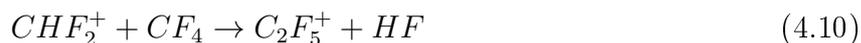
а)



б)

Рисунок 4.7 Полученные экспериментально ионные спектры в (а) Ar/CF₄ и (б) Ar/CHF₃

Например, образование ионов с массами, 93 (C₃F₃⁺), 119 (C₂F₅⁺), 131 (C₃F₅⁺) и 181 (C₄F₇⁺), которые имеют наибольшую интенсивность в спектре тяжелых ионов, могут быть получены в реакциях с образованием HF между стабильным CHF₂⁺ ионом и стабильными молекулами C₂F₂, CF₄, C₂F₆ and C₃F₈, чья концентрация значительная в Ar/CHF₃ (см. рис. 4.8)



Таким образом, могут быть предложены два механизма образования тяжелых ионов: из ион-молекулярных реакций и ионизация распыленных с поверхности тяжелых молекул. Однако детальное описание образования тяжелых ионов требует отдельного изучения.

4.3.3 Радикалы

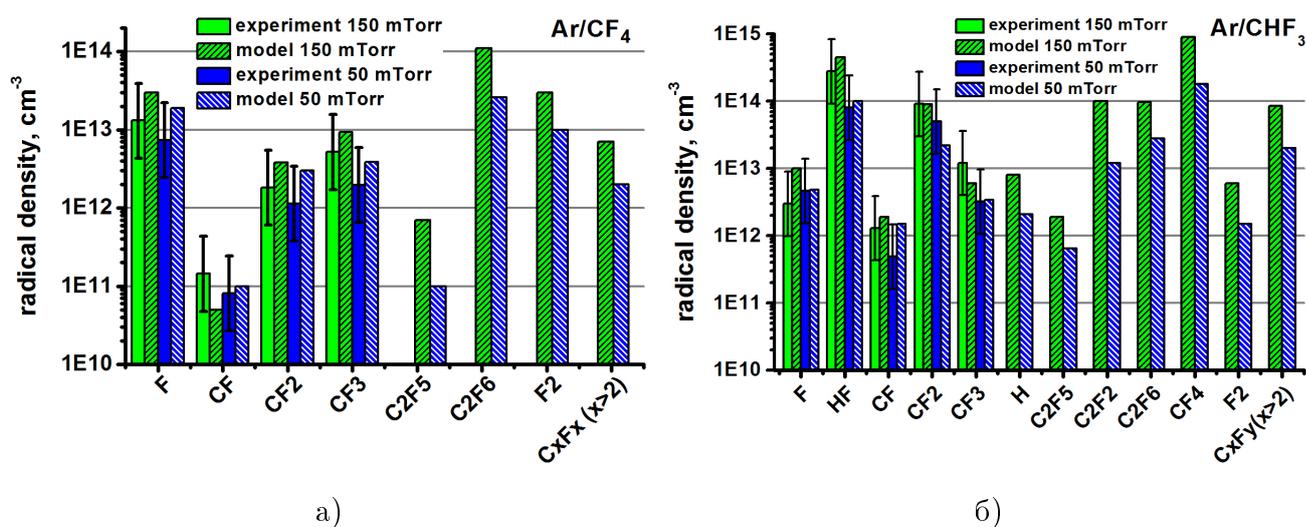


Рисунок 4.8 Полученные экспериментально и рассчитанные по модели радикальные составы (а) Ar/CF₄ и (б) Ar/CHF₃

Результаты эксперимента и расчета концентрации основных радикалов показаны на рис. 4.8. На рис. 4.8 а) показаны расчеты для Ar/CF₄ и для Ar/CHF₃ – на рис. 4.8 б). Рассмотрим сначала Ar/CF₄ плазму. Укажем главные каналы рождения и гибели основных радикалов в данной плазме. Главным каналом образования CF₂ и CF радикалов является диссоциация CF₄ электронным ударом (R11-12). Для F и CF₃ радикалов, концентрация которых значительная, существует дополнительный канал рождения - реакции диссоциативной передачи возбуждения от метастабильных атомов аргона (R103):



Основным каналом образования C₂F₆ является объемная рекомбинация радикала CF₃ R99, $CF_3 + CF_3 \rightarrow C_2F_6$, что приводит к значительной концентрации C₂F₆. Основными каналами гибели CF₃ радикалов является объемная рекомбинация (R99) с CF₃ и с радикалом F и образованием молекулы основного газа (R100), $CF_3 + F \rightarrow CF_4$. Основным каналом гибели CF₂ является поверхностная гибель (CF₂ является основным “строительным блоком” для поверхностной фторуглеродной пленки). Для радикала CF как объемная, так и поверхностная гибель вносят значительный вклад. Так, для большого давления, 150 мторр, основной является объемная рекомбинация (до 90 %) R82:



При низком давлении объемная и поверхностная рекомбинации сравнимы. Стоит отметить, что поскольку основным каналом образования F_2 является поверхностная рекомбинация F , то состояние поверхности оказывает влияние и на объемную гибель CF .

Основным источником C_2F_5 является диссоциативное прилипание к молекуле C_2F_6 (R38):



и в реакции R93:



Основными каналами гибели C_2F_5 являются реакции R94 и R139:



Как видно из рис. 4.8 а) полученные экспериментально и рассчитанные по модели концентрации радикалов F , CF , CF_2 и CF_3 согласуются в пределах ошибок. Так же, согласуется и степень полимеризации ($[C_xF_y]/[F]$) в $Ar/CF_4 \sim 0.5$. Рассчитанная полная концентрация тяжелых радикалов (C_3F_8 , C_4F_{10} , C_5F_{12}) при 150 мторр $< 10^{13}$ см⁻³ и в несколько раз меньше при 50 мторр.

Рассмотрим случай Ar/CHF_3 плазмы. В данной плазме большую роль в образовании CF_x радикалов играет цепочечный механизм реакций, в котором HF играет роль катализатора. Схема этих реакций представлена на рис. 4.9. Диссоциация HF электронным ударом приводит к образованию H и F , которые, в свою очередь, реагируют с CF_x радикалами и молекулами основного газа, CHF_3 :



Так, в [51] из измерений концентрации CF_2 радикалов было показано, что константа скорости реакции 4.20, взятая из [92], на два порядка меньше, чем в реакции 4.19, тогда как в [93] они были оценены как одного порядка, $\sim 10^{-11}$ см⁻³. Тем самым, измерив концентрации всех CF_x радикалов, был подтвержден вывод [92] и правильность констант этих реакций, взятых из [92]. Еще одним процессом, который может значительно повлиять

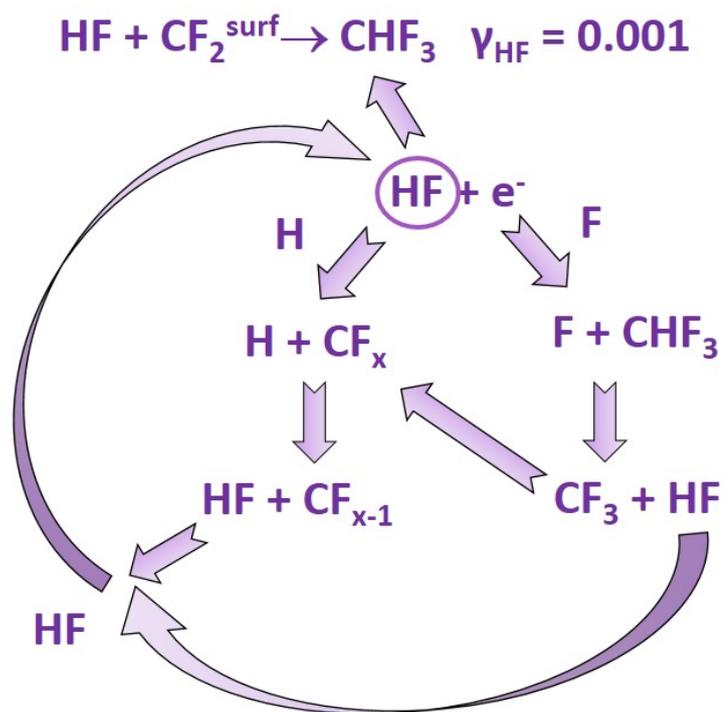


Рисунок 4.9 Цепочечный механизм реакций в Ar/CHF₃

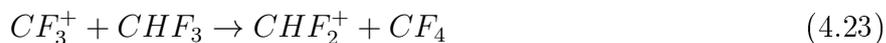
на концентрацию CF₂ и тем более CF радикалов является диссоциативное прилипание к CF₂ с образованием CF и F⁻. Как ранее обсуждалось в пункте 4.3.1, эта реакция может существенно влиять на электроотрицательность разряда в Ar/CHF₃. Как показывают результаты расчета, концентрации CF, сечение этого процесса, взятое из [86] ($2 \cdot 10^{-15} \text{см}^2$) сильно завышает концентрацию CF радикалов.

Основными каналами образования CF₃ радикала являются диссоциация электронным ударом молекул основного газа уравнение 4.22 и реакция уравнение 4.21.



Основным каналом гибели CF₃ является, опять же, реакция из описанного выше цепочечного механизма, уравнение 4.19. Как уже было сказано, в данном цепочечном механизме HF играет роль своеобразного катализатора. Тем самым, его концентрация существенно влияет на концентрации CF_x радикалов, а концентрации CF_x, F и HF были измерены экспериментально. Из сравнения эксперимента и модели было получено, что должен существовать дополнительный канал гибели HF молекул, помимо диссоциации прямым электронным ударом. Отсутствие такого канала гибели при согласии концентраций CF_x радикалов, посчитанных моделью и измеренных экспериментально, приводит к на порядок большей концентрации HF молекул. Предположительно, таким каналом может

быть ассоциативная реакция HF с поверхностными сайтами CF₂ с образованием молекул основного газа. Вероятность такой рекомбинации в данных условиях была оценена как 10⁻³. Образование молекул C₂F₂ и C₂F₆ идет через реакции нейтралов (слияние CF и CF₃ соответственно). Для CF₄ помимо нейтральных реакций (CF₃ + F → CF₄) так же существенными являются ион-молекулярные реакции:



4.3.4 Излучение в области вакуумного ультрафиолета

В разрядах Ar/CF₄ и Ar/CHF₃ регистрировалось УФ излучение плазмы в области 120–300 нм и было оценено излучение резонансных линий аргона 104 & 106 нм. Кроме того, поток на центр электрода был получен в абсолютных единицах. Результаты измерений представлены на рис. 4.10

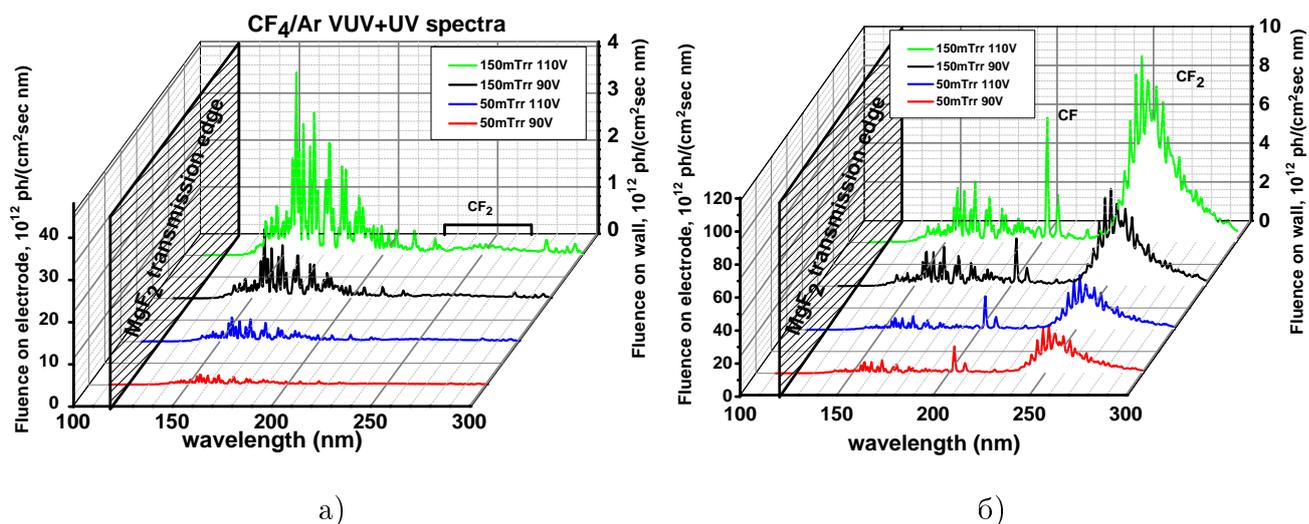


Рисунок 4.10 Полученные экспериментально потоки УФ излучения в области 120–300 нм на центр электрода в (а) Ar/CF₄ и (б) Ar/CHF₃

Как видно из рисунка, в плазме Ar/CHF₃ излучение CF (A → X и B → X полосы в районе 200 нм) и CF₂ радикалов (230–350 нм, ¹B₁ → ¹A₁ полоса) значительно более интенсивное, чем в Ar/CF₄, что согласуется с разницей в концентрации данных радикалов, почти на порядок величины. Помимо этого в обоих разрядах при одинаковых давлении и напряжении наблюдается почти идентичное излучение в диапазоне длин волн 130–200 нм. Данное излучение также наблюдалось и в Ar/O₂ смеси, когда проходила периодическая очистка стенок камеры от фторуглеродной пленки. Скорее всего, это излучение относится к фторуглеродам, приходящим в объем со стенок камеры (в

результате распыления или химических реакций с радикалами). Стоит отметить, что в условиях промышленного реактора, где используемые протоки газов более чем на порядок превышают использованные в данном эксперименте, а само травление занимает ~ 1 мин, интенсивность данного излучения должна быть существенно ниже. На рис. 4.11 приведены результаты интегрирования спектров в областях 104 & 106 нм, 110–190 нм и 120–300 нм. Как было сказано ранее (см пункте 2.3) к деградации диэлектриков приводят только фотоны с длиной волны < 190 нм. Тогда из рис. 4.11 видно, что основной вклад в деградацию диэлектриков под действием ВУФ фотонов, даже при наличии излучения от фторуглеродов со стенки камеры (которого в реальных условиях травления должно быть значительно меньше) вносит излучение Ar. Следовательно, желательно избегать Ar в смесях для травления диэлектриков, хотя в технологии в травильных смесях он используется очень часто.

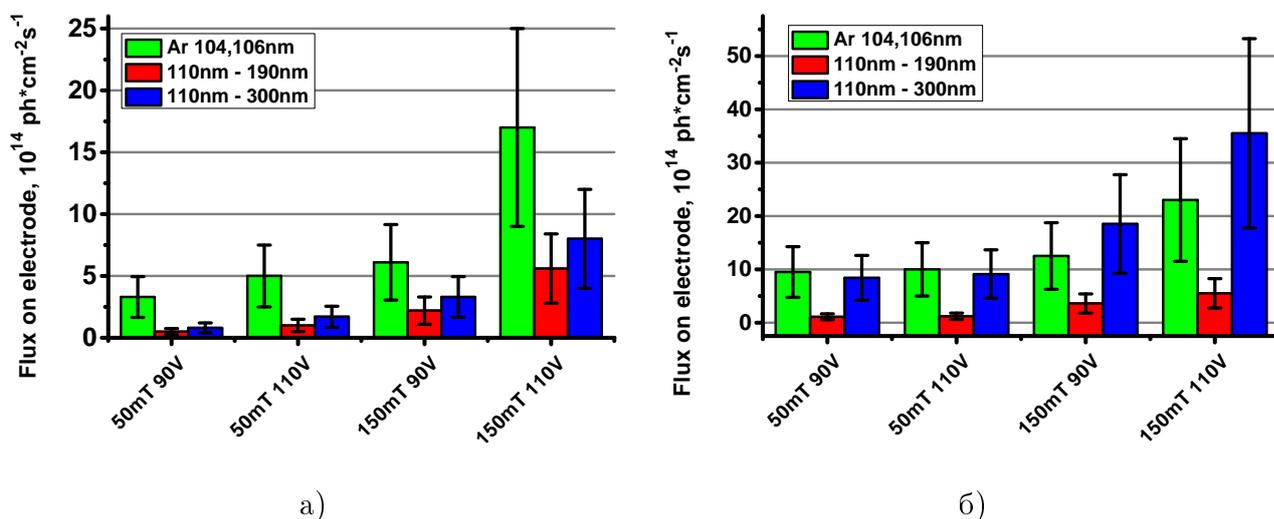


Рисунок 4.11 Результаты интегрирования спектров излучения (а) Ar/CF₄ и (б) Ar/CHF₃ в областях 104 & 106 нм, 110–190 нм и 120–300 нм

4.4 Основные выводы

Приведем краткие выводы проделанной работы по изучению объемной плазмохимии Ar/CF₄ и Ar/CHF₃ разрядов:

- Из измерения плотности электронов (и ФРЭЭ в случае Ar/CF₄ плазмы), а также результатов расчетов в исследуемых условиях наблюдается переход между “холодной” и “горячей” модой разряда при переходе к высокому давлению. Температура “тела” функции распределения электронов по энергии (от $T_e \sim 1$ эВ к $T_e \sim 3$ эВ в Ar/CF₄ и от $T_e \sim 0,6$ эВ к $T_e \sim 2,5$ эВ в Ar/CF₄)

- Были проведены измерения электроотрицательности методом фотоотлипания и Монте-Карло расчетов. Было получено, что помимо канала диссоциативного прилипания к основному газу должны существовать дополнительные каналы прилипания, чтобы объяснить наблюдаемую электроотрицательность. Такими каналами могут быть: прилипание к F_2 , C_2F_6 , а также прилипание к сложным фторуглеродным молекулам C_xF_y ($x = 3-5$). Также, существенным каналом прилипания в Ar/CHF_3 может быть прилипание к CF_2 . Имеющиеся в литературе значения сечения прилипания к CF_2 либо сильно завышены, либо настолько малы, что это прилипание не вносит видимый вклад в значение электроотрицательности.
- Сравнение эксперимента и результатов расчета позволило выявить основные процессы, определяющие ионный состав в Ar/CF_4 и Ar/CHF_3 . Так, было показано, что реакции диссоциативной перезарядки: $Ar^+ + CF_4 \rightarrow Ar + CF_3^+ + F$ и $Ar^+ + CHF_3 \rightarrow Ar + CF_3^+ + H$ играют значительную роль в производстве CF_3^+ ионов в Ar/CF_4 и Ar/CHF_3 . Реакция диссоциативной перезарядки $Ar^+ + CHF_3 \rightarrow Ar + CHF_2^+ + F$ а также передачи F: $CF_3^+ + CHF_3 \rightarrow CHF_2^+ + CF_4$ являются основными источниками иона CHF_2^+ в плазме Ar/CHF_3 .
- Из измерений ионного состава масс-спектрометром было получено, что в плазме Ar/CHF_3 наблюдается значительная доля тяжелых ионов, 15 – 25 % с $M_i > 80$ а.е.м. (в Ar/CF_4 доля таких ионов на 1.5–2 порядка меньше). Анализ масс-спектрометрических измерений показал, что данные ионы образуют практически непрерывный спектр как минимум в области $80 < M_i < 300$ (300 а.е.м.– предел измерения для использованного масс-спектрометра). Также на отдельных массах наблюдаются более высокие интенсивности сигнала. Механизм образования тяжелых ионов может быть следующим. Образование непрерывного спектра ионов происходит благодаря ионизации распыленных с поверхности камеры тяжелых фторуглеродных олигомерных молекул. Возможный механизм образования отдельных пиков в спектре тяжелых ионов - ион-молекулярные реакции с участием ионов или молекул, содержащих водород.
- Были выявлены основные реакции, влияющие на радикальный состав в $Ar/CF_4/CHF_3$. В плазме Ar/CHF_3 важную роль в формировании радикального состава играет цепочечный механизм с HF в качестве катализатора. Поскольку в эксперименте измерялась концентрация всех составляющих данного цепочечного механизма,

то были верифицированы константы скоростей реакций и отношения ветвления соответствующих процессов.

- В модель были добавлены реакции образования фторуглеродных молекул C_xF_y ($x = 3-5$). Было показано, что в данных экспериментальных условиях эти молекулы могут играть значительную роль в производстве тяжелых ионов, а также вносить большой вклад в электроотрицательность разряда в Ar/CHF_3 .

Глава 5 Модель травления и деградации нанопористых диэлектриков в плазме Ar/CF₄ и Ar/CHF₃

Как уже было сказано, в условиях промышленных реакторов измерение параметров плазмы и потоков активных частиц на подложку практически невозможно. Поэтому практически одним из единственно возможных способов исследования взаимодействия плазмы с поверхностью обрабатываемого материала является моделирование. В предыдущей главе было приведено экспериментально-теоретическое исследование плазмохимии емкостного разряда в CF₄/Ar и CHF₃/Ar. Данное исследование позволило как получить потоки радикалов, ионов и ВУФ фотонов на электрод, так и отнормировать одномерную Монте-Карло модель разряда. Следующим шагом должно быть создание модели травления и деградации диэлектриков, которая использовала бы потоки активных частиц, полученные из эксперимента/модели и была бы протестирована на травлении образцов в исследованных условиях.

5.1 Эксперименты по травлению диэлектриков в Ar/CF₄ и Ar/CHF₃

Травление образцов проводилось в той же камере, что и исследование объемной плазмохимии Ar/CF₄ и Ar/CHF₃ разрядов и в тех же условиях (см. Глава 4). В смесях Ar/CHF₃ наблюдался рост полимерной пленки даже при подаче ВЧ напряжения на нижний электрод, которое давало постоянное смещение 100 В. Поэтому травление образцов проводилось только в Ar/CF₄ плазме. Для травления образцов были выбраны следующие условия: Ar/CF₄ = 1/1, 50 мторр, 90 В (81 МГц); Ar/CF₄ = 1/1, 150 мторр, 90 В (81 МГц) и Ar/CF₄ = 1/1, 150 мторр, 110 В (81 МГц). Потоки радикалов F, ВУФ фотонов и ионов, полученные из эксперимента и модели (в скобках) приведены в таблице 5.1.

Результаты измерения энергетических спектров ионов на поверхности электрода показаны на рис. 5.1. Энергетический спектр измерялся с помощью квадрупольного масс-спектрометра Hiden Analytical EQP300. Масс-спектр располагался около стенки камеры. В данном эксперименте нижний электрод заземлялся, поэтому спектр ионов, измеряемых масс-спектрометром на стенке, был такой же, как и на нижнем электроде. Площадь нижнего электрода в данном реакторе в ~ 10 раз меньше площади заземленных стенок камеры, поэтому заземление электрода не сильно влияет на плазменный потенциал. Поэтому разница между энергией ионов на нижнем электроде в случае заземленного

Таблица 5.1 Полученные в эксперименте и рассчитанные по модели (в скобках) потоки атомов фтора, ионов и ВУФ фотонов в выбранных режимах травления в Ar/CF_4

Режим	Поток F, $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	Поток ионов (в основном CF_3^+), $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	Поток ВУФ Ar (~ 105 нм), $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	Поток ВУФ (110–190 нм),
50 мТ 90 В	1e17(2.3e17)	7.5e14 (4e14)	3.3e14 (5.2e14)	0.5e14
150 мТ 90 В	2.2e17 (3.8e17)	3e14 (7e14)	6.1e14 (1.5e15)	2.2e14
150 мТ 110 В	2.8e17 (6.8e17)	1.3e15 (1e15)	1.7e15 (2e15)	5.6e14

и плавающего нижнего электрода примерна равна плавающему потенциалу, ~ 10 В в выбранных режимах (в случае с незаземленным нижнем электродом энергия ионов меньше).

Полученные спектры ионов представляют собой относительно узкое распределение по энергии с максимумом, приходящимся на плазменный потенциал, 20–25 эВ. Узость распределения связана с малой вероятности столкновения ионов CF_3^+ (которые составляют 90–95% всех положительных ионов) в слое в данных условиях: достаточно низкое давление и высокая частота, 81 МГц (тонкий слой).

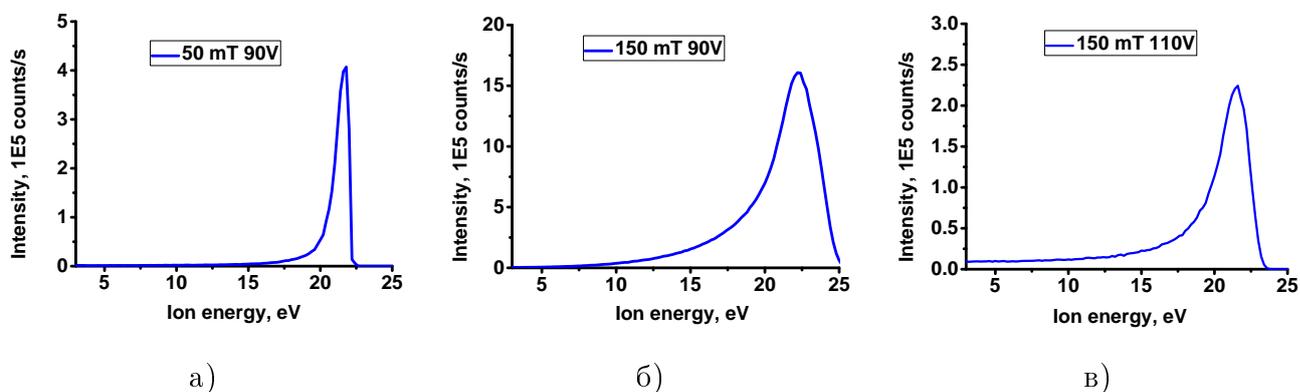


Рисунок 5.1 Энергетические спектры ионов на поверхности электрода в а) 50 мторр, 90 В (81 МГц), б) 150 мТорр, 90 В (81 МГц), в) 150 мТорр, 110 В (81 МГц)

Толщины пленок до и после травления измерялись с помощью спектроскопического эллипсометра SE801. Результаты измерения толщин пленок после травления приведены на рис. 5.2. На графиках видно линейное травление с небольшим загибом на максимальных экспозициях. Это схоже с замедлением скорости распыления low-k пленок ионами Ar в

плазме при низких энергиях ионов [A9]. При распылении диэлектриков нелинейность распыления материалов была связана с уходом метильных групп из материала и последующей модификацией матрицы материала. Тем не менее, механизм такого нелинейного поведения как при распылении, так и при травлении пока плохо изучен.

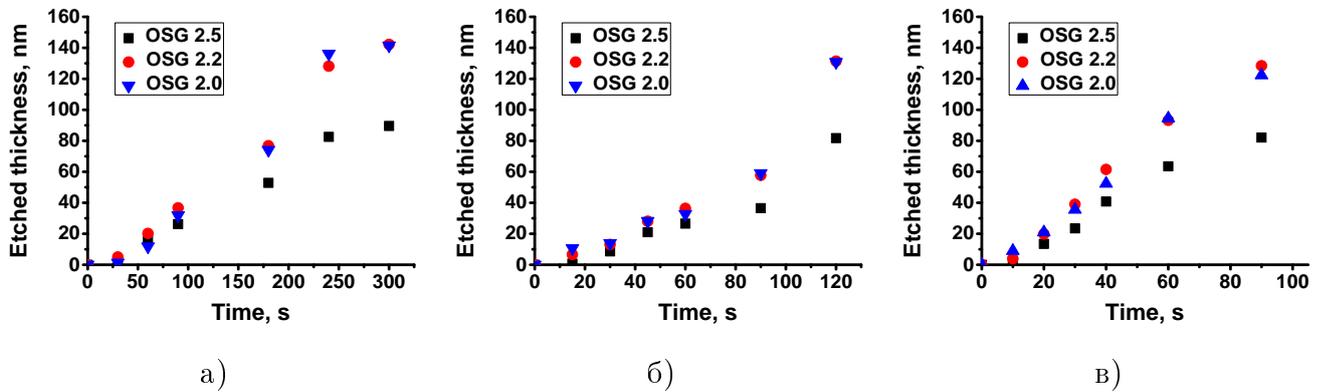


Рисунок 5.2 Толщина low-k пленок при травлении в а) 50 мторр, 90 В (81 МГц), б) 150 мТорр, 90 В (81 МГц), в) 150 мТорр, 110 В (81 МГц)

Убыль метильных групп в процессе травления измерялась с помощью FTIR анализа (Brucker IFS-66/v). Из данных зависимостей и результатов измерения толщины пленок после травления можно сделать оценку деградации материала – EDL (equivalent damage layer). Это значение дает толщину слоя, который был бы наверху пленки, если бы профиль деградации материала имел форму функции Хевисайда. EDL рассчитывается по следующей формуле:

$$EDL = \left(1 - \frac{[Si-CH_3]_{treated}}{[Si-CH_3]_{pristine}}\right) \cdot Th_{treated} \quad (5.1)$$

Где $[Si-CH_3]_{pristine}$ и $[Si-CH_3]_{treated}$ – концентрация метильных групп до и после травления соответственно, $Th_{pristine}$ и $Th_{treated}$ -- толщина пленки до и после травления. На рис. 5.3 показана зависимость EDL от времени в процессе травления.

Более резкий выход на константу EDL в режимах а) и б) связан с более медленной скоростью травления в этих режимах, чем в режиме в).

Данные, приведенные в этом пункте использовались для нормировки модели травления и деградации диэлектриков.

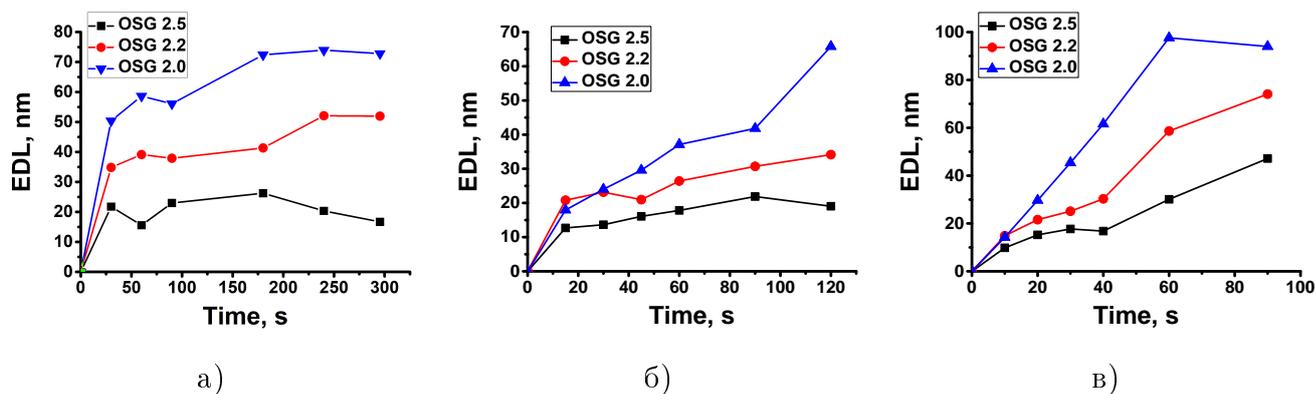


Рисунок 5.3 Зависимость EDL от времени при травлении в а) 50 мторр, 90 В (81 МГц), б) 150 мТорр, 90 В (81 МГц), в) 150 мТорр, 110 В (81 МГц)

5.2 Описание модели

В данном пункте коротко опишем модель травления и деградации low-k диэлектриков. Описанная выше одномерная модель детального взаимодействия фтора с SiCOH диэлектриками была использована в качестве основы для модели травления SiCOH диэлектриков во фторсодержащей плазме. В результате была реализована трехмерная Монте-Карло модель травления и деградации low-k пленок атомами фтора, ионами CF_3^+ и ВУФ фотонами. Из сравнения с экспериментальными данными были найдены вероятности обобщенных реакций, позволяющие получить скорости травления пленки порядка 30 нм/мин. Полученные профили концентраций диоксида кремния и CH_xF_y групп и изображения трехмерных карт на различных этапах травления позволяют представить процесс изменения произвольной SiCOH пленки в динамике.

Вначале рассматривался случай, когда только атомы фтора достигали поверхности образца (моделирование описанного в пункт 2.2 эксперимента) [94]. С помощью разработанных ранее программ была сгенерирована трехмерная карта $24 \cdot 24 \cdot 210$ нм³ для заданной пористости 44%, радиуса пор 2.7 нм и радиуса соединения пор 2.1 нм (в модели поры представляют собой основные поры с каналами между ними, где каналы заменены на поры, только меньшего радиуса), позволяющая получать диэлектрическую проницаемость пленки 2.0 в соответствии с экспериментальной. Плотность потока атомов фтора и максимальная доза были выбраны такие же, как и в эксперименте [16]: $2 \cdot 10^{17}$ см⁻² с⁻¹ и $2,4 \cdot 10^{20}$ см⁻² соответственно. В эксперименте были получены средняя скорость травления 7 нм/мин и практически полный уход метильных групп (до 90%) через 20 мин. Расчеты проводились на размере пленки $S = 24 \times 24$ нм и толщине 210 нм.

На рис. 5.4 показана зависимость концентрации SiO_2 , F, CH_3 и CH_xF_y ($1 \leq y \leq 3$, $x + y = 3$) от глубины для четырех различных доз фтора, $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, $1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ и $2.4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$.

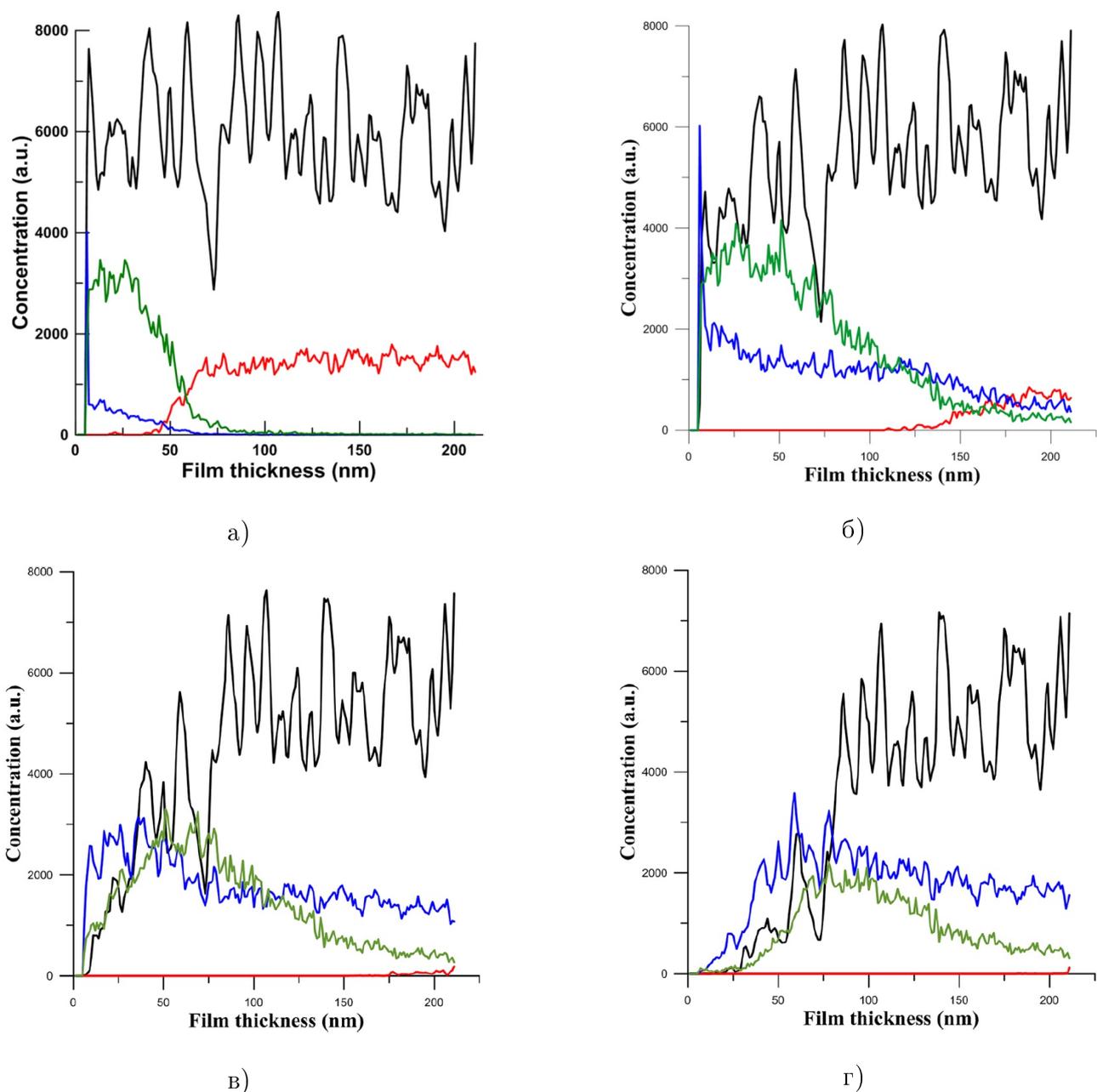


Рисунок 5.4 Зависимость от глубины концентрации SiO_2 - черная кривая, F - синяя кривая, CH_3 - красная кривая, CH_xF_y ($1 \leq y \leq 3$, $x + y = 3$) - зеленая кривая после экспозиции атомами фтора с дозой а) $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, б) $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, в) $1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ и г) $2.4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$

Пик концентрации фтора на малых экспозициях (доза $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, рисунок а) указывает на быстрый процесс флюоренации верхних слоев материала, а неизменная концентрация SiO_2 - то, что процесс травления к этому моменту еще не начался. Модификация

метильных групп произошла только в верхних слоях пленки (до 40–50 нм). На рисунке (б) показана более длительная экспозиция (доза $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$). На этой экспозиции уже виден уход матрицы материала, а профиль фтора растянут на всю толщину пленки. Кроме того, видно, что немодифицированные метильные группы присутствуют в пленке только начиная с глубины 150 нм. На двух последних экспозициях полностью отсутствуют немодифицированные метильные группы, продолжается травление матрицы материала, а профиль фтора становится все более однородным. Выравнивание профиля фтора связано как с уменьшением вероятности его гибели за счет реакций с метильными группами, так и увеличением размеров пор (реже происходят столкновения со стенками). Трехмерная модель материала для трех доз атомов фтора, $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, $1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ и $2.4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ приведена на рис. 5.5. Фиолетовым показана SiO_2 матрица материала, а синим - фтор и фторсодержащие CH_xF_y ($1 \leq y \leq 3$, $x + y = 3$) группы.

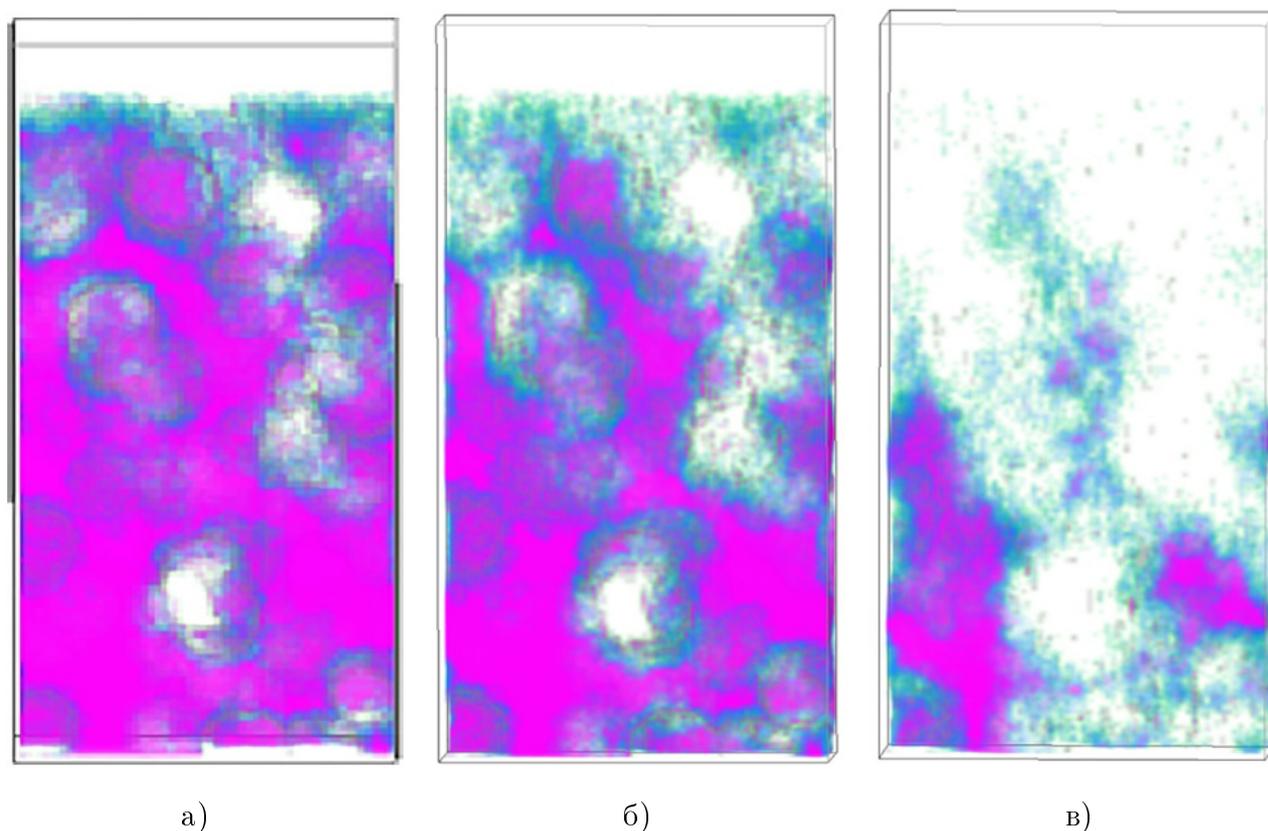


Рисунок 5.5 Трехмерная карта SOG 2.0 материала после экспозиции атомами фтора а) доза $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, б) $1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ и в) $2.4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$

На картинке видна флюоренация пленки по всей ее глубине, а также травление пленки и увеличение размеров пор (растрав пор). Тем самым, полученная трехмерная Монте-Карло модель на основе разработанной ранее одномерной Монте-Карло модели

взаимодействия low-k материалов с атомами фтора адекватно описывает наблюдаемое травление и деградацию диэлектриков и может быть использована для анализа сложных процессов травления и модификации диэлектриков под действием атомов фтора. Для того, чтобы описывать травление и деградацию low-k пленок в условиях реальной плазмы, в модель должны быть включены взаимодействия с ионами и ВУФ фотонами. Для описания взаимодействия ионов с поверхностными слоями диоксида кремния и с группами CH_xF_y были получены вероятности обобщенных реакций удаления SiO_2 группы (с вероятностью 1 на один ион для использованных условий) и CH_xF_y группы (также с вероятностью 1 на один ион). Предложенные вероятности позволили описать скорость травления порядка 30 нм/мин, наблюдаемую в эксперименте.

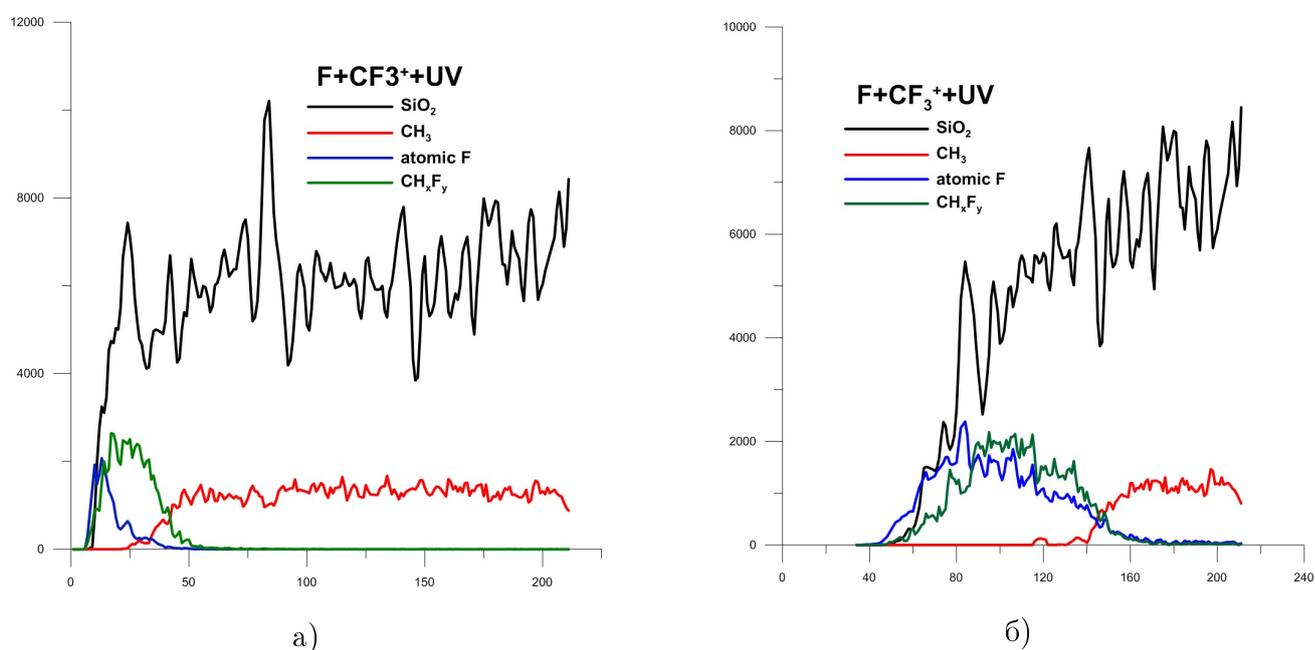


Рисунок 5.6 Зависимость от глубины концентрации SiO_2 - черная кривая, F - синяя кривая, CH_3 - красная кривая, CH_xF_y ($1 \leq y \leq 3$, $x + y = 3$) - зеленая кривая после травления в $\text{Ar}/\text{CF}_4=1/1$, 90 В, 150 мторр для а) 10 с экспозиции, б) 120 с экспозиции

Для моделирования были выбраны следующие условия: $\text{Ar}/\text{CF}_4 = 1/1$, 150 мторр, 90 В. Из данных эксперимента и модели ВЧ плазмы были взяты потоки фтора, основного иона CF_3^+ и фотонов (изучение аргона, 104 & 106 нм длина волны) равных соответственно $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $6.1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Эти потоки были использованы для моделирования травления и повреждения пленки SOG 2.0 толщиной 210 нм. На рис. 5.6 показаны зависимости концентрации SiO_2 , F, CH_3 и CH_xF_y ($1 \leq y \leq 3$, $x + y = 3$) от глубины для двух различных времен экспозиции, 10 с и 120 с. Как видно из сравнения рисунков рис.

5.6 и рис. 5.2, модель адекватно описывает скорость травления. Кроме того, сравнение EDL (рис. 5.6 и рис. 5.3), полученных из модели и из эксперимента показывает хорошее согласие.

Несмотря на хорошее описание моделью результатов экспериментов, 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.

Глава 6 Выбор травильной смеси для уменьшения деградации под действием вакуумного ультрафиолета

Одним из способов уменьшения деградации диэлектриков в процессе травления может быть выбор травильной смеси, минимизирующей излучение плазмы в ВУФ области.

6.1 Сравнение излучения Ar/CF_4 и $\text{Ar}/\text{CF}_3\text{I}$. Роль излучения аргона

CF_4 является основным газом для травления SiO_2 и SiO_2 - подобных диэлектриков. CF_4 является слабополимеризующимся газом (см., например, [95]), который обеспечивает высокую скорость анизотропного травления [4]. В литературе можно найти исследования, посвященные использованию CF_3I в качестве потенциальной замены CF_4 в травильных смесях. В работах [96; 97] было получено снижение деградации при травлении low-k диэлектриков с $k = 2.6$ в CF_3I по сравнению с травлением в CF_4 и C_4F_8 . В [96] травление диэлектриков проводилось в двухчастотном ВЧ (162 МГц и 13.56 МГц) емкостном разряде. Кроме того в CF_3I была получена лучшая селективность травления по отношению к ArF фоторезисту, чем в CF_4 , а также наилучшая LER (Line Etch Roughness) среди выбранных газов в использованных режимах. Было предположено, что снижение деградации связано с уменьшением интенсивности УФ излучения, а также снижением концентрации F за счет образования FI молекулы ($\text{CF}_3\text{I} \rightarrow \text{CF}_3 + \text{I}$). Такие же выводы были сделаны при травлении в индукционной ВЧ плазме (13.56 МГц) в CF_4 и CF_3I . Тем не менее, в данных работах измерялась интенсивность УФ излучения плазмы только $\lambda > 200$ нм, тогда как к деградации диэлектриков приводит излучение с $\lambda < 190$ нм [25; 26]. С другой стороны, в работе [98] проводилось измерение интенсивности излучения в диапазоне 50–400 нм в индукционной 13.56 МГц плазме в Ar , CF_3I и C_4F_8 . Из полученных в работе спектров видно, что в диапазоне длин волн $\lambda < 190$ нм интенсивность излучения в CF_3I плазме выше, чем в C_4F_8 . Кроме того, в данных работах не измерялись потоки атомов фтора. Тем самым, из приведенных работ по сравнению травления в CF_3I , CF_4 и C_4F_8 нельзя сделать однозначный вывод о различиях в ВУФ деградации диэлектриков, поскольку не сравнивались потоки атомов F.

В работе [A4] исследовалась деградация $k = 2.0$ материала в емкостном разряде (27 МГц) в $\text{Ar}/\text{CF}_3\text{I}/\text{CF}_4$. Значение диэлектрической константы практически не изменялось при варьировании смеси от Ar/CF_4 к $\text{Ar}/\text{CF}_3\text{I}$. В работе было сделано предположение, что

снижение деградации под действием ВУФ фотонов в смеси Ar/CF_4 по сравнению с $\text{Ar}/\text{CF}_3\text{I}$ компенсируется увеличением деградации под действием радикалов фтора. ВУФ спектр в данной работе не измерялся (только спектр в диапазоне 200–1000 нм), также как и не измерялась концентрация атомов фтора. Тем самым, из данного эксперимента нельзя было сделать однозначного вывода о соотношении деградации под действием ВУФ фотонов в Ar/CF_4 и $\text{Ar}/\text{CF}_3\text{I}$. Тем не менее, данная работа ставит под сомнения выводы работы [96; 97], а для сравнения ВУФ-деградации необходимо прямое измерение ВУФ спектров в данных разрядах.

В данной главе описан эксперимент по измерению спектров ВУФ излучения в смесях Ar/CF_4 и $\text{Ar}/\text{CF}_3\text{I}$ в емкостном (27 МГц) промышленном реакторе [A5].

6.1.1 Описание эксперимента

Схема установки приведена на рис. 6.1.

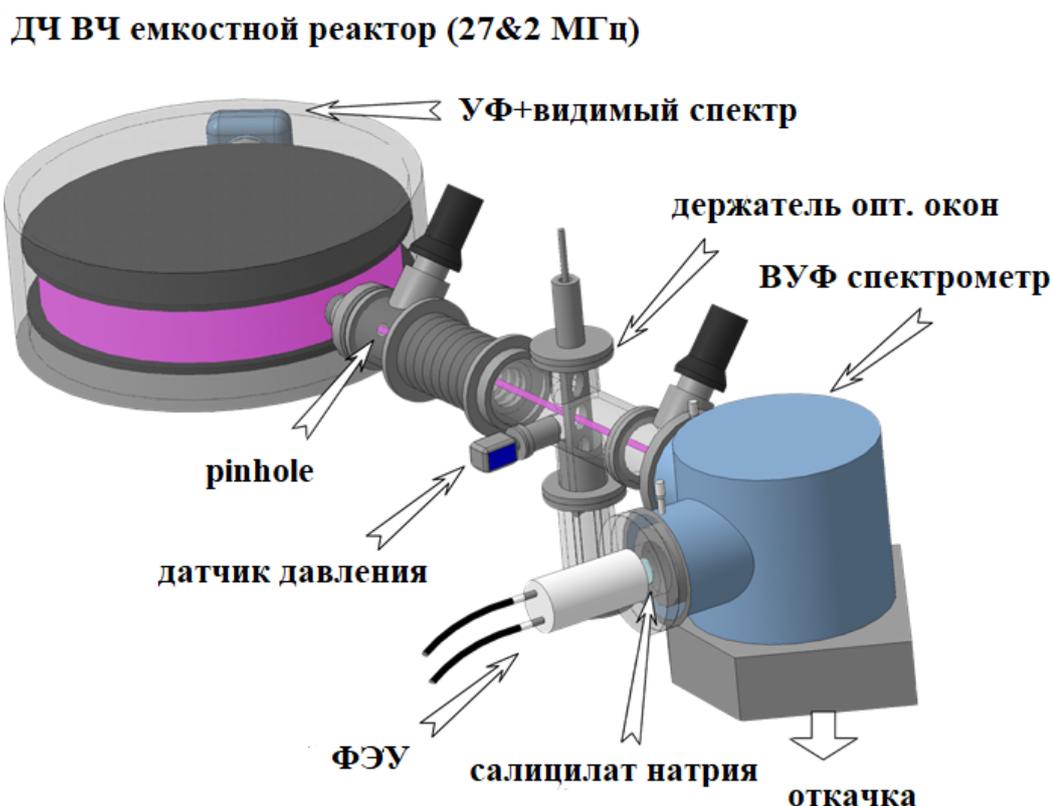


Рисунок 6.1 Схема экспериментальной установки для измерения ВУФ излучения в смесях Ar/CF_4 и $\text{Ar}/\text{CF}_3\text{I}$

Плазма зажигалась в симметричном емкостном реакторе для травления 300 мм пластин

(LAM Research 2300 Exelan[®] Flex[™]). Разряд зажигался на частоте 27 МГц. Мощность на нижней частоте, 2 МГц, не подавалась. ВУФ спектр регистрировался с помощью ВУФ монохроматора McPherson 234/302. Данный монохроматор имеет две решетки 1200 ш/мм и 2400 ш/мм. Для увеличения интенсивности сигнала была выбрана решетка 1200 ш/мм, а входная и выходная щели монохроматора были выставлены на 0.5 мм. Детектор состоял из фотоумножителя, входное окно которого было покрыто салицилатом натрия. Спектр плазмы снимался через маленькое отверстие в боковом порте камеры (обычно используется как смотровое окно). Спектрометрическая часть установки откачивалась с помощью трубо-молекулярного насоса (EXT75DX DN40NW Edwards), который, в свою очередь, откачивался форвакуумным насосом реактора. Расстояние между боковым портом камеры и входной щелью монохроматора составляло 0.5 м. Реактор оборудован кварцевыми кольцами (confinement rings) для поддержания чистоты стенок камеры, а также улучшения однородности профиля плазмы, а значит и травления. Кроме того, эти кольца используются для быстрого автоматического контроля давления над электродом. В нашем случае, чтобы кварцевые кольца не закрывали для монохроматора прямой свет от разряда, приходилось сильно снижать скорость откачки, чтобы кольца поднимались вверх от поверхности нижнего электрода. Так ВУФ свет можно было детектировать, однако недостатком такого подхода было увеличение давления вне области колец, а значит и поглощения ВУФ излучения на пути от разряда до детектора. Давление в спектрометрической системе измерялось с помощью датчика давления Mks MicroPirani 901P. Во всех исследованных режимах давление на выходе реактора составляло около 10 мТорр. Все полученные в эксперименте спектры были нормализованы на относительную чувствительность решетки монохроматора.

Спектр в УФ и видимом диапазоне (УФ+вид) 200–900 нм регистрировался с помощью Ocean Optics спектрометра, которым изначально оснащена камера для автоматического завершения процесса травления (Endpoint detection) [4]. Калибровка относительной чувствительности данного спектрометра проводилась по излучению D₂ лампы и лампы накаливания. Список исследованных режимов приведен в таблице 6.1. В каждом из приведенных в таблице режимов плавно поднимался процент CF₄ или CF₃I.

6.1.2 Сравнение спектров излучения Ar/CF₄ и Ar/CF₃I

На рис. 6.2 приведены измеренные спектры Ar/CF₃I плазмы в области 100–210 нм для различных парциальных давлений CF₃I. На рисунке (а) приведены спектры для давления

Таблица 6.1 Исследованные режимы Ar/CF₄ и Ar/CF₃I разрядов [A5]

Газовая смесь	Мощность, Вт	Давление, мТ	Поток газа, млн/мин
Ar/CF ₄	700	50	400
Ar/CF ₄	700	150	400
Ar/CF ₃ I	700	50	400
Ar/CF ₃ I	700	150	400

150 мторр, на (б) - 50 мторр. ВУФ спектрометр регистрировал излучение плазмы от 30 нм, однако излучение с длиной волны < 100 нм было на уровне шума, поэтому и не приводится на рисунке. Основными составляющими спектров в ВУФ области являются: резонансные линии Ar 104.8 нм и 106.7 нм (не разрешаются на спектре), полосы излучения CF₂ и CF, излучение атомов C, I.

Примеры спектров излучения Ar/CF₃I плазмы при давлении 150 мторр в диапазоне 220–900 нм представлены на рис. 6.3.

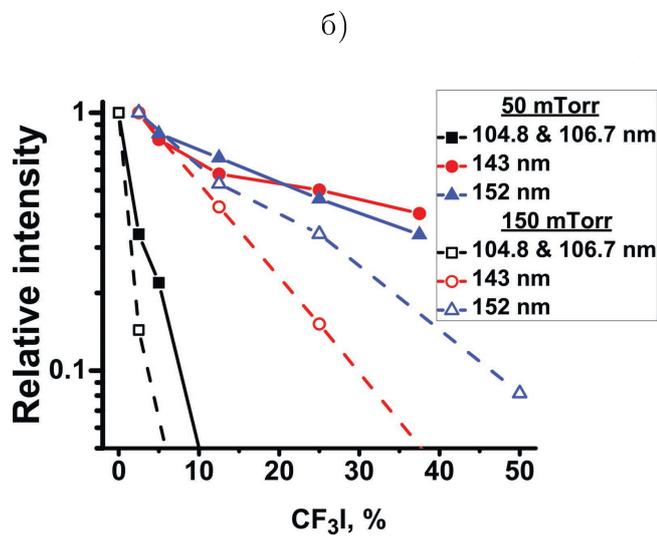
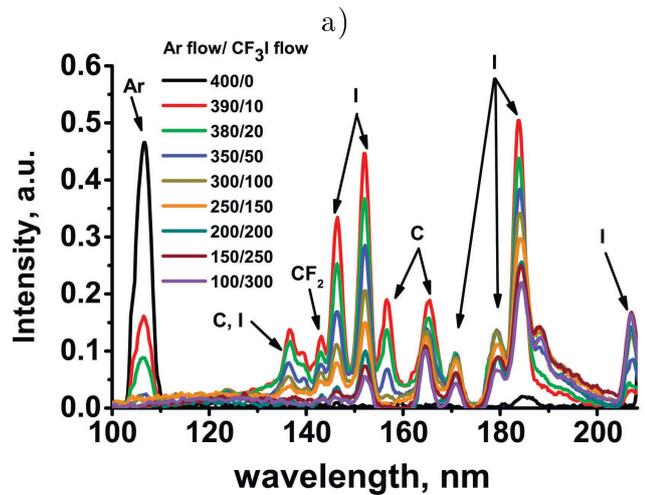
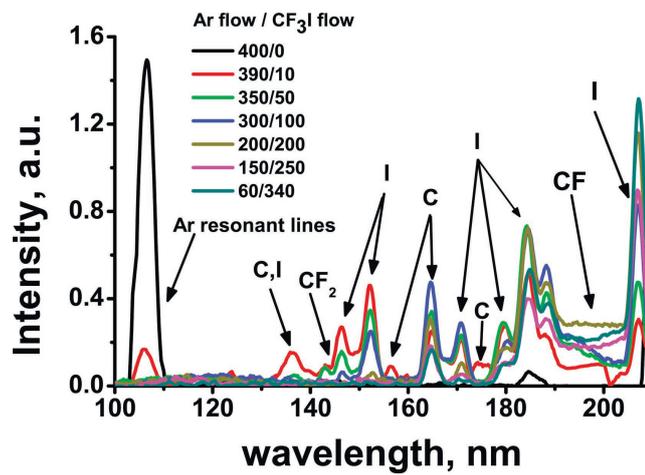


Рисунок 6.2 Измеренные спектры излучения Ar/CF₃I плазмы при давлении 150 мторр (а) и 50 мторр (б). Зависимость интенсивности линий 104.6 нм & 106.7 нм, 143 нм and 152 нм от процента CF₃I в смеси

Основные излучающие молекулы/атомы в данном диапазоне: CF₂, CFI, CF₃, I и Ar.

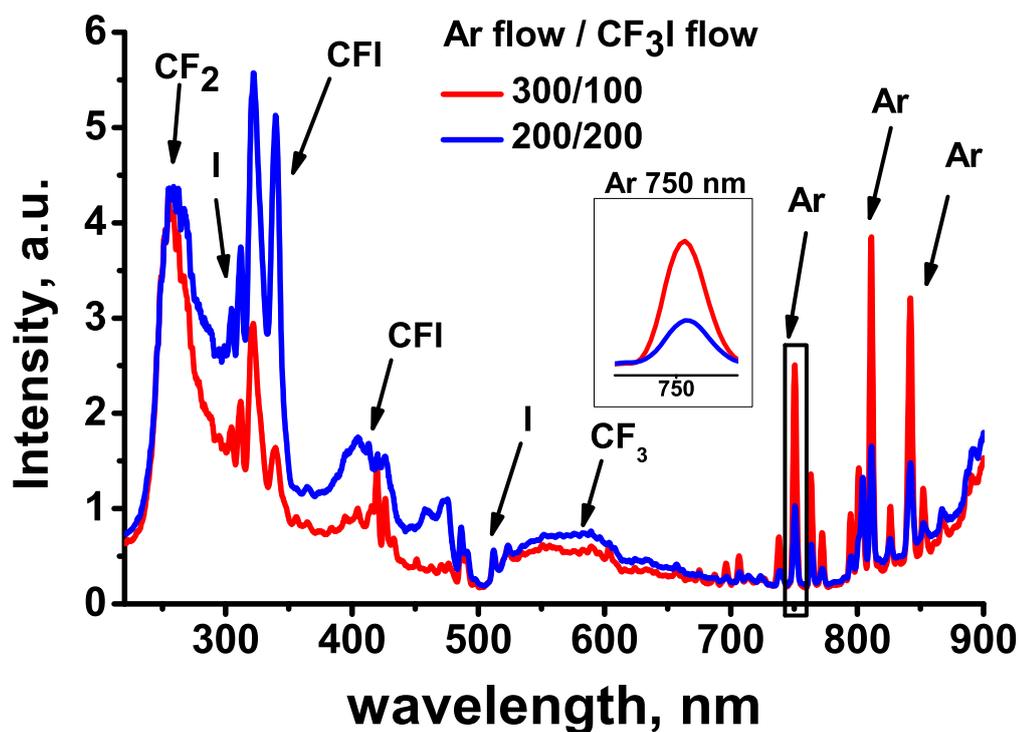


Рисунок 6.3 Спектр излучения Ar/CF₃I 150 мТорр в области 220–900 нм

Из рис. 6.2 видно, что замещение Ar на CF₃I в смеси приводит к падению интенсивности излучения CF_x и I в ВУФ области. Кроме того, это падение интенсивности происходит быстрее при давлении 150 мторр, чем при 50 мторр. Чтобы нагляднее показать это, на рис. 6.2 (в) приведена зависимость некоторых спектральных линий от процента CF₃I в смеси для 50 мТорр и 150 мТорр. На рисунке интенсивности данных линий нормированы на их интенсивность при минимальном проценте CF₃I в смеси (2.5% CF₃I для 143 нм и 152 нм и 0% для линий Ar 104.6 нм & 106.7 нм).

С другой стороны, на спектре 220–900 нм видно, что излучение CF₂ в полосе ${}^1B_1(0, v', 0) \rightarrow {}^1A_1(0, v'', 0)$ 230–430 нм растет с ростом процента CF₃I. Также из рис. 6.2 видно, что излучение атомарного иода (линии в диапазоне 160–190 нм) падает с ростом процента CF₃I, тогда как линия иода 206 нм ведет себя обратным образом. Опять же, снижение интенсивности линий иода в диапазоне 160–190 нм происходит быстрее при высоком давлении.

Излучение ${}^1B_1(0, v', 0) \rightarrow {}^1A_1(0, v'', 0)$ и излучение в ВУФ области CF₂ ${}^1A_2 \rightarrow {}^1A_1$ имеют пороги возбуждения 5.6 эВ и 7.8–9.1 эВ соответственно [99]. Как следует из расчетов ФРЭЭ [100] для данной камеры и данных условий разряда, возбуждение обоих этих состояний (1B_1 и 1A_2) определяется электронами из одной и той же энергетической группы. Разное поведение интенсивностей полос излучения CF₂ нельзя объяснить изменением

ФРЭЭ или изменением концентрации электронов. Аналогично, для линий атомарного иода в ВУФ области (энергия возбуждения уровней 6.8–9.2 эВ) и линии 206 нм (энергия возбуждения уровня 6.95 эВ) противоположные изменения интенсивностей линий не могут быть объяснены изменениями ФРЭЭ.

Помимо описанной выше разницы в поведении излучения CF_2 и I, резонансные линии Ar 104.8 нм, 106.7 нм и линии в видимой области, например 750 нм ($2p_1 \rightarrow 1s_2$), ведут себя существенно по-разному при изменении процента CF_3I в смеси. Эти линии имеют схожие пороги возбуждения 11.8 эВ, 11.6 эВ и 13.5 эВ соответственно [101]. Тем не менее видно, что интенсивность резонансных линий падает значительно быстрее при замещении Ar на CF_3I в смеси, чем линий в видимом диапазоне. И снова, эта разница в поведении линий более значительная для случая 150 мторр, чем 50 мТорр.

Из приведенных выше фактов можно предположить, что ВУФ спектр сильно модифицируется поглощением некоторых частиц на пути от реактора до детектора, тогда как поглощение в УФ ($\lambda > 200$ нм) и видимом диапазоне либо отсутствует, либо достаточно слабое. Хорошо известно, что большое количество газов сильно поглощают излучение в ВУФ области. Предположим, что в данном случае источником поглощения является сам CF_3I . Чтобы проверить эту идею, изменение интенсивностей отдельных спектральных линий было использовано для оценки сечения поглощения в предположении, что CF_3I является основным источником поглощения, а падение интенсивностей линий при малых изменениях концентрации CF_3I определяется поглощением. Результаты оценок приведены на рис. 6.4. Там же приведены результаты аналогичных оценок для CF_4 , а также литературные данные по сечению CF_3I из [102].

Спектр с наименьшей ненулевой долей CF_3I ($\text{Ar}/\text{CF}_3\text{I} = 390/10$) был взят как спектр практически без поглощения, тогда как все остальные спектры считались искаженными поглощением. Для линий аргона в качестве неискаженного спектра был выбран спектр чистого аргона. Предположим, что с добавлением CF_3I интенсивность линий излучения в ВУФ спектре изменяется по закону $I(\lambda) \sim e^{(-N\sigma(\lambda)l)}$, где N -концентрация молекул CF_3I , $\sigma(\lambda)$ -сечение поглощения CF_3I , l - длина пути из камеры до монохроматора.

Как видно из рисунка, оценка сечения CF_3I имеет очень схожую форму и амплитуду по сравнению с сечением, взятым из литературы. Конечно, ошибка такой оценки достаточно велика, и связана как с неоднородностью давления по длине пути света от камеры до монохроматора, так и с тем предположением, что интенсивность линий при малых добавках CF_3I к смеси зависит исключительно от поглощения. Ввиду этих неточностей полученная оценка сечения в два раза выше значения, взятого из литературы. Тем не менее, схожесть

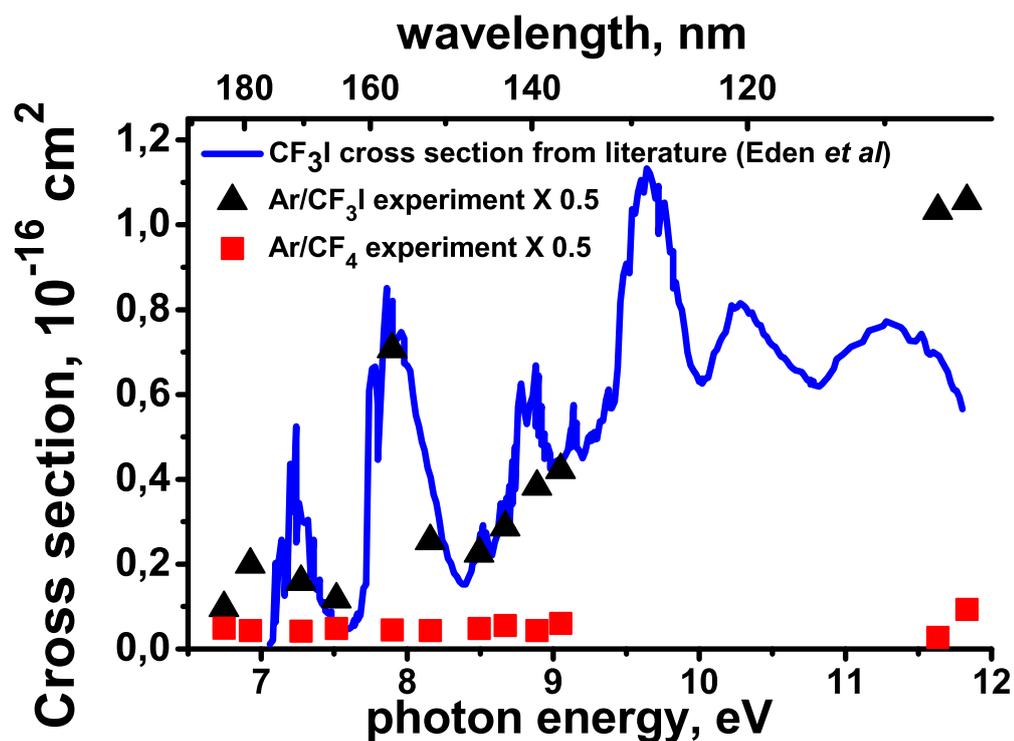


Рисунок 6.4 Оценка сечения поглощения CF_3I (треугольники) и CF_4 (квадраты). Полученное в работе [102] (линия) сечение поглощения CF_3I приведено для сравнения

формы сечения и близкие амплитуды (с учетом грубости оценки), можно утверждать, что ВУФ спектр в $\text{Ar}/\text{CF}_3\text{I}$ искажен поглощением CF_3I .

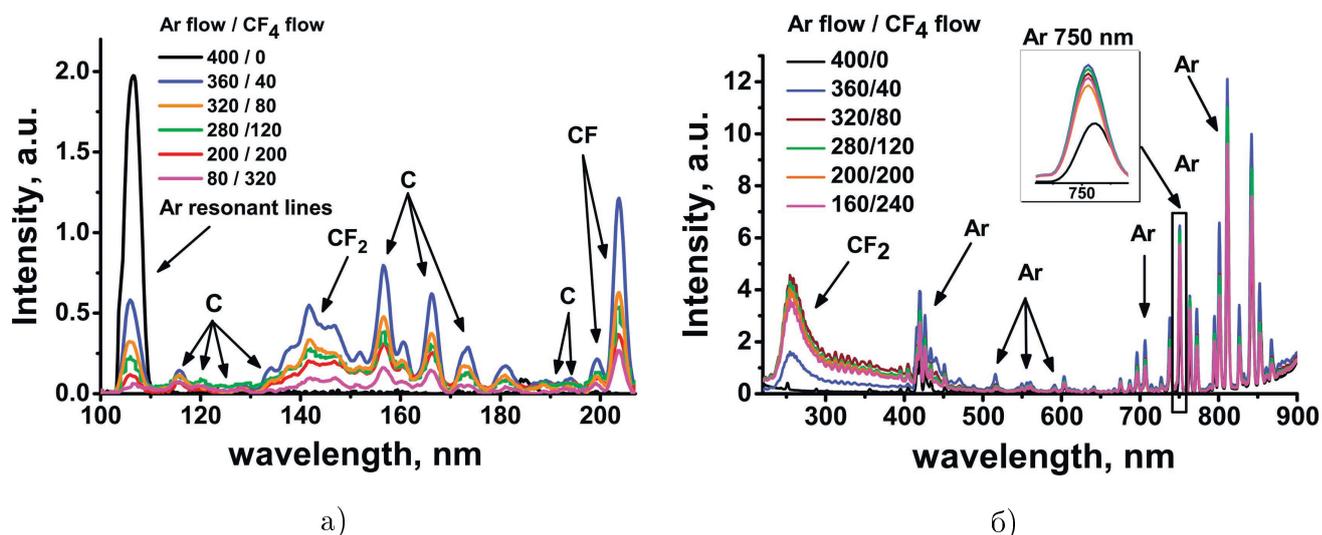


Рисунок 6.5 Измеренные спектры излучения Ar/CF_4 плазмы при давлении 150 мТорр (а) в ВУФ области 100–210 нм (б) в области 220–900 нм

На рис. 6.5 приведены измеренные ВУФ (а) и УФ + видимый (б) спектры Ar/CF_4 плазмы при давлении 150 мторр. Спектр в ВУФ области состоит из резонансных линий Ar

104.8 нм и 106.7 нм (не разрешаются на спектре), излучения CF_2 и С. Спектр в диапазоне 220–900 нм состоит, в основном, из излучения CF_2 $^1\text{B}_1(0, \nu', 0) \rightarrow ^1\text{A}_1(0, \nu'', 0)$ 230 нм - 430 нм и линий аргона (также присутствуют и линии атомарного фтора, но на приведенных спектрах плохо различимы на фоне линий аргона). Ar линия на 750 нм приведена отдельно во вставке. Также как и в случае с Ar/ CF_3I плазмой в Ar/ CF_4 видно разное поведение CF_2 полос в ВУФ и УФ областях, Ar резонансных линий и линий в области видимого спектра. Также как и в случае с Ar/ CF_3I плазмой это различие можно объяснить поглощением. Для случая Ar/ CF_4 было также оценено поглощение CF_4 , однако сечение поглощения получилось значительно меньше, чем для CF_3I . Для молекулы CF_4 ВУФ поглощение в области 100–200 нм (12–6 эВ) слишком мало, чтобы объяснить наблюдаемое поглощение. В данном случае нельзя сделать однозначного вывода относительно источника поглощения. Можно лишь предположить, что таким источником могут быть радикалы CF_2 или C_xF_y , возможно большие олигомерные молекулы. Такие олигомерные молекулы наблюдались во фторуглеродной плазме (например, [95; 103]), и они могут иметь большое сечение поглощения.

6.1.3 Восстановление спектров излучения Ar/ CF_4 и Ar/ CF_3I

Как было показано выше, измеренные экспериментальные спектры были искажены поглощением. Особенно сильно деформированы спектры в Ar/ CF_3I плазме. Попробуем сделать оценки спектров, как они выглядели бы в отсутствии ВУФ поглощения, то есть спектры на поверхности электрода. Опустим пока восстановление резонансных линий аргона. Их интенсивность будет оценена позднее. Спектр излучения Ar/ CF_3I с наименьшей долей CF_3I (Ar/ $\text{CF}_3\text{I} = 390/10$) будем считать как практически неискаженный поглощением CF_3I . Будем также считать, что отношение констант возбуждения CF_x радикалов (для полос в ВУФ области) и полосы CF_2 практически не изменяется. Также будем считать практически неизменным отношения констант возбуждения для линий I 160–190 нм и линии 206 нм. В пользу этого факта говорят близкие пороги возбуждения и расчеты ФРЭЭ в аналогичных условиях для данной камеры в работе [100], которые показывают на незначительные изменения в форме ФРЭЭ. Линия I на 206 нм и полоса CF_2 в УФ области не испытывают заметного поглощения (заметного по сравнению с поглощением в ВУФ области). Основным каналом гибели данных возбужденных состояний является радиационное девозбуждение вследствие коротких радиационных времен жизни состояний. Предполагая данные упрощения, можно считать, что излучение CF_x радикалов и атомов

I в ВУФ области изменяется приблизительно пропорционально излучению CF_2 (230–430 нм) и I 206 нм. Аналогичные предположения можно сделать и для Ar/CF_4 спектра. Результаты “восстановления” спектров приведены на рис. 6.6 (резонансные линии аргона не восстановлены). Вертикальная ось дана в абсолютных единицах потока на центр электрода. Оценка абсолютных значений потока будет описана далее.

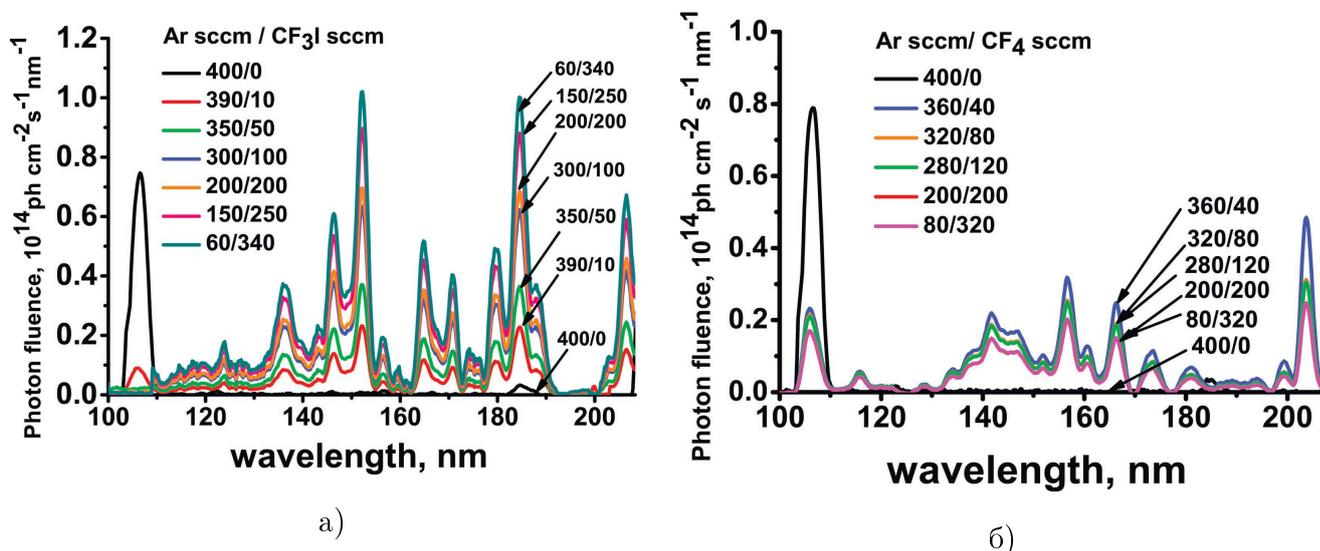


Рисунок 6.6 “Восстановленные” ВУФ спектры излучения Ar/CF_3I плазмы (а) и Ar/CF_4 плазмы (б) при давлении 150 мТорр. Резонансные линии аргона не восстановлены

Как можно видеть из рис. 6.6, спектры Ar/CF_4 изменились незначительно после описанных выше операций. Полученные спектры изменяются не сильно с увеличением процента CF_4 в смеси. Спектры же Ar/CF_3I изменились более существенно. Увеличение содержания CF_3I в смеси приводит к значительному увеличению интенсивности излучения CF_2 , C и I. Так, после “восстановления”, излучение смеси с высоким содержанием CF_3I ($Ar/CF_3I = 60/340$) до 5 раз превышает по интенсивности излучение смеси с низким содержанием CF_3I ($Ar/CF_3I = 390/10$). В измеренных же спектрах ВУФ излучение для $Ar/CF_3I = 60/340$ было практически на уровне шума. Напомним, что в приведенных выше спектрах излучение резонансных линий аргона не восстанавливалось.

Опишем процедуру оценки абсолютных значений потока фотонов. Интенсивность УФ излучения $CF_2 \ ^1B_1(0,v',0) \rightarrow \ ^1A_1(0,v'',0)$ 230–430 нм на центр электрода, учитывая короткое время жизни верхнего состояния, 40 нс, и отсутствие перепоглощения, может быть оценено

как:

$$I_{CF_2(230nm-430nm)} = \int_{d\Omega} [CF_2] \cdot k_{CF_2} \cdot N_e \cdot dV \cdot d\Omega \quad (6.1)$$

где $k_{CF_2(230-430nm)}$ константа скорости возбуждения, $[CF_2]$ - CF_2 концентрация, dV элементарный объем и $d\Omega$ телесный угол сбора света на центр электрода. Константа скорости возбуждения и концентрация электронов может быть взята из результатов расчета самосогласованной модели, которая уже применялась для расчетов в данных условиях [100]. Концентрация радикалов CF_2 может быть получена как из результатов расчета модели, так и из снятых спектров методом актинометрии по полосе CF_2 230–430 нм и линии Ar 750 нм ($2s_1 \rightarrow 1s_2$). В данном случае для актинометрических расчетов был взят интеграл по полосе, так как полоса содержит большое количество электронно-колебательных переходов, которые не разрешаются использованным спектрометром. Отметим также, что в данном случае для проведения актинометрии очень важно, чтобы спектрометр был относительно откалиброван. Важность калибровки для нашего случая проиллюстрирована на рис. 6.7 (б) для случая Ar/ CF_4 = 250/150, 50 мторр. Заштрихованная область показывает область интегрирования спектра для актинометрических расчетов для калиброванного и некалиброванного детектора. Видно, что полученная площадь интегрирования отличается в разы в случае калиброванного и некалиброванного спектрометра.

Концентрация CF_2 может быть рассчитана по следующей формуле:

$$[CF_2] = \frac{[Ar] \cdot k_{Ar} \cdot \lambda_{CF_2} \cdot \int_{230nm}^{430nm} I_{CF_2}(\lambda) d\lambda}{k_{CF_2} \cdot \lambda_{Ar} \cdot \int_{750nm} I_{Ar}(\lambda) d\lambda} \quad (6.2)$$

где $[Ar]$ - концентрация Ar, k_{Ar} и k_{CF_2} константы возбуждения для Ar и CF_2 соответственно, λ - длина волны излучения, 750 нм для Ar и 250 нм для CF_2 полосы (положение максимума). Данный метод был применен и протестирован на результатах расчета в работе [100] (та же камера, те же условия). Отношения констант возбуждения были взяты из результатов модели. Результаты для концентрации CF_2 , полученные методом актинометрии и с помощью модели показаны на рис. 6.7 (а).

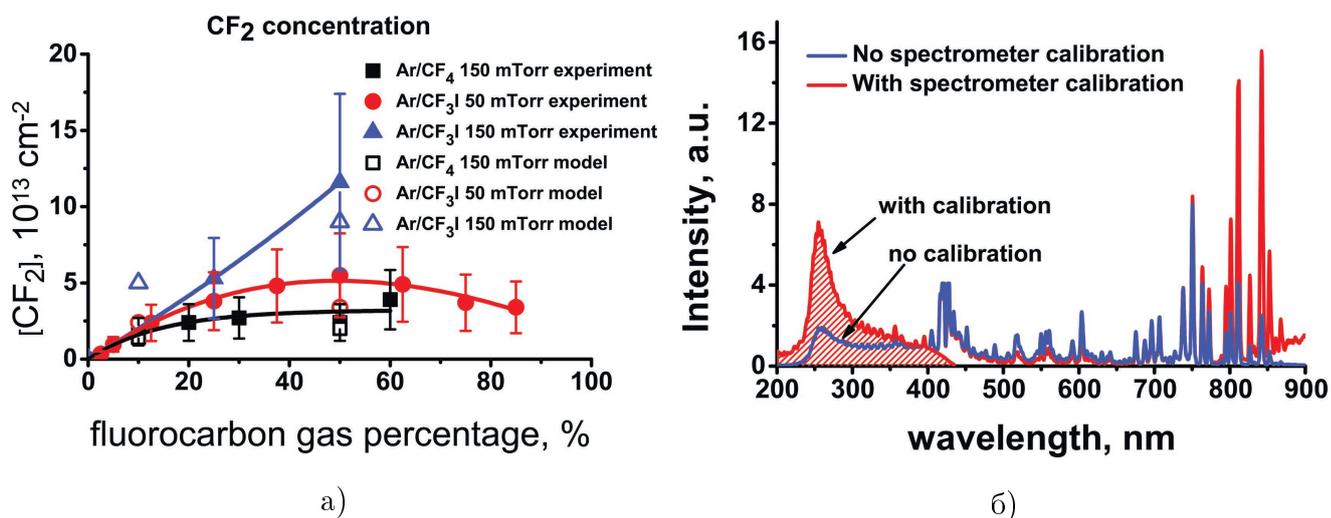


Рисунок 6.7 (а) Результаты расчета концентрации CF_2 в зависимости от процента CF_3I или CF_4 в смеси. (б) Спектр Ar/CF_4 250/150 в диапазоне 220–900 нм с калибровкой спектрометра (красный спектр) и без нее (синий спектр). Заштрихованная область показывает область интегрирования спектра при актинометрических расчетах

Из рисунка видно хорошее соответствие между результатами расчета модели и метода актинометрии. Такое согласие подтверждает надежность актинометрических данных, которые можно использовать для оценки потока излучения по формуле 6.2. Данная оценка позволила отнормировать вертикальную шкалу на рис. 6.6.

Оценим теперь интенсивность излучения резонансных линий аргона. Обычно, ВУФ излучение аргона значительно более интенсивное по сравнению с остальным спектром в подобных смесях (см. например [33]). В работе [33] измерялся ВУФ спектр в индукционной ГЕС (Gaseous Electronics Conference) ячейке в газах C_2F_6 , CHF_3 , C_4F_8 , O_2 , Ar и смесях C_2F_6 с Ar и H_2 . Спектр измерялся на центре нижнего электрода и на боковой стенке в абсолютных единицах. Так, во всех содержащих аргон смесях интенсивность излучения аргона на боковой стенке была как минимум на порядок меньше, чем на центре электрода. Авторы связывают данный факт с перепоглощением излучения внутри плазмы. В нашем случае, помимо перепоглощения в самой плазме, есть поглощение на длинном пути от плазмы до монохроматора (как самим Ar , так и CF_3I). Оценка интенсивности ВУФ излучения аргона на центр электрода производилась аналогично оценке интенсивности излучения CF_2 по формуле 6.1. Частота возбуждения $k_{Ar} \cdot N_e$ бралась из результатов модели. Примеры таких расчетов для $Ar/CF_4 = 360/40$ и $Ar/CF_3I = 350/50$ 150 мторр показаны на рис. 6.8. Данные смеси характерны для травления в промышленных реакторах, когда Ar является основным газом, а травильные фторуглеродные газы - добавкой. После восстановления

линий аргона получилось, что интенсивность излучения аргона примерно на порядок выше, чем всего остального спектра. Однако, стоит отметить, что в данных расчетах не учитывалось перепоглощение линий аргона. Учет перепоглощения является довольно сложной задачей, требующей знаний о газовой температуре, ее распределения не только в плазме, но и на пути излучения до монохроматора (возможен эффект обращения линии на длинном пути от плазмы до монохроматора вследствие разницы в температуре газа) форме линии излучения, населенностей уровней [104]. Такая задача, конечно, должна ставиться отдельно.

Оценка перепоглощения излучения Ar была произведена с помощью следующего метода.

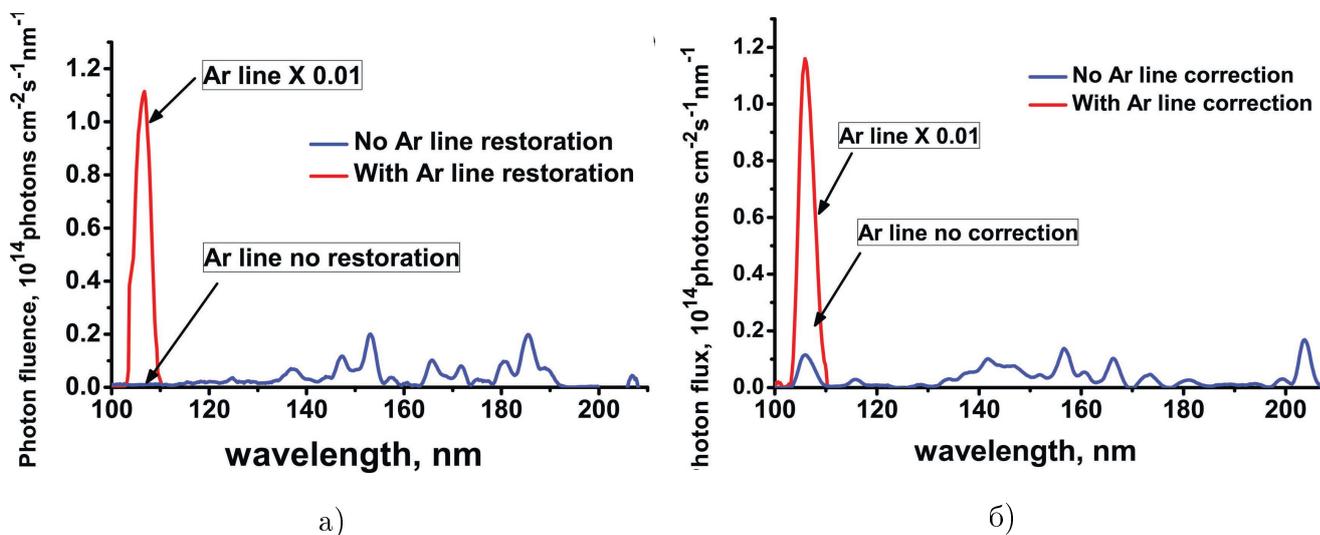


Рисунок 6.8 “Восстановленные” ВУФ спектры излучения Ar/ CF₄ = 360/40 (а) и Ar/CF₃I = 350/50 (б) 150 мТорр с учетом излучения аргона. Перепоглощение линий аргона не учитывалось

Деградация диэлектриков под действием ВУФ излучения была детально исследована в работах [25; 26]. Здесь для оценки перепоглощения аргона была решена обратная задача - по деградации диэлектриков была получена интенсивность излучения на поверхности электрода. Для расчета использовались формулы из [26]

$$I(\lambda)_z = I(\lambda)_0 \cdot \exp(-\sigma(\lambda)_{PA} \cdot [Si] \cdot z); \quad (6.3)$$

$$[CH_3](z,t) = [CH_3]_0 \cdot \exp^{-t \cdot \sigma(\lambda)_{PA} \cdot \varphi \cdot I(\lambda)_z}; \quad (6.4)$$

Интегрируя данные уравнения по глубине образца, z , можно получить интегральную убыль метильных групп, которая измеряется с помощью Фурье-ИК спектроскопии (FTIR). Расчеты были произведены для восстановленных спектров Ar/CF₄ = 360/40 150 мторр и

Ar/CF₃I = 350/50 150 мторр, которые приведены на рис. 6.8. Результаты расчетов для диэлектрика с $k = 2.2$ приведены на рис. 6.9. Из рис. 6.9 видно, что ВУФ деградация без восстановления Ar линий довольно низкая, тогда как для спектра с восстановленными линиями аргона деградация диэлектриков идет слишком быстро. Для оценки излучения аргона с учетом перепоглощения, были произведены оценки потока излучения в чистом Ar по данным FTIR анализа образцов. Оценки излучения данным методом дают уменьшение потока ВУФ излучения Ar на центр электрода за счет перепоглощения в 7 раз. Для наглядности приведены расчеты деградации материалов под действием радикалов фтора, поток которых был взят и расчетов модели, а зависимость убыли метильных групп от дозы радикалов фтора - из [16]. Расчеты модели дают потоки атомов фтора для выбранных условий в Ar/CF₃I и Ar/CF₄: $2.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Как следует из результатов расчета, убыль метильных групп под действием радикалов F намного больше в Ar/CF₄ плазме. Тем самым подтверждается приведенное в начале главы предположение, что из имеющихся литературных данных нельзя было напрямую сравнить деградацию под действием ВУФ фотонов в Ar/CF₄ и Ar/CF₃I, так как радикалы F вносят значительный вклад в деградацию материалов в Ar/CF₄ плазме.

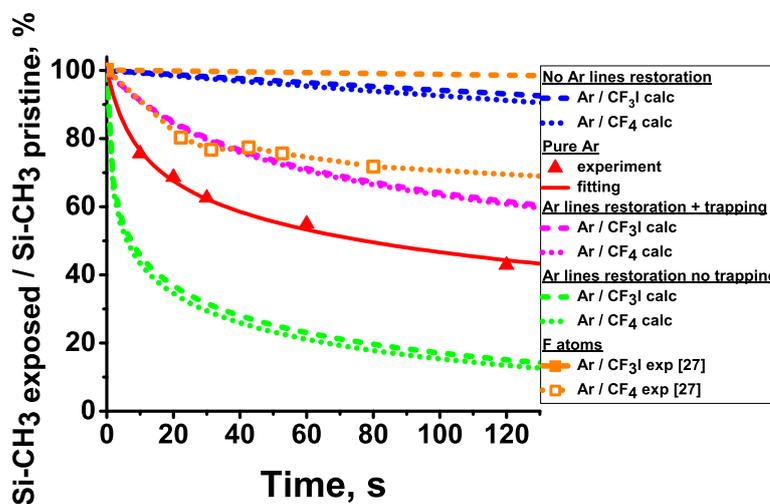


Рисунок 6.9 Расчет убыли метильных групп в $k = 2.2$ диэлектриков в Ar/CF₄, Ar/CF₃I и Ar плазме. Сплошные линии и треугольники: Ar, 120 мторр, 1.2 КВт, штриховые линии - Ar/CF₃I = 350/50, 150 мторр, 700 Вт, точечная линии - Ar/CF₄ = 360/40, 150 мторр, 700 Вт

Чтобы подытожить сравнение ВУФ излучения в Ar/CF₄ и Ar/CF₃I и четче выделить

вклад аргона в ВУФ излучение, проинтегрируем спектры в области 110–190 нм и излучение линий аргона. Результаты для выбранных режимов: чистый Ar, Ar/CF₄ и Ar/CF₃I с малым содержанием травящего газа и с равным содержанием Ar и травящего газа. Результаты интегрирования приведены на рис. 6.10. Как уже было сказано, Ar, обычно, является основным газом в смеси для травления, и в таком случае излучение Ar определяет ВУФ деградацию диэлектриков. Даже когда доля Ar в смеси снижается до 50 %, интенсивность излучения аргона больше, чем всего остального спектра, хотя становится сравнимой. Видно также, что никакого преимущества для снижения ВУФ деградации не дает замена CF₄ на CF₃I. Кроме того, излучение в области 110–190 нм для 50 % травильного газа в смеси в Ar/CF₃I чуть больше, чем в Ar/CF₄. Увеличение интенсивности ВУФ излучения при замене CF₄ на CF₃I связано, в основном, с линиями излучения I*.

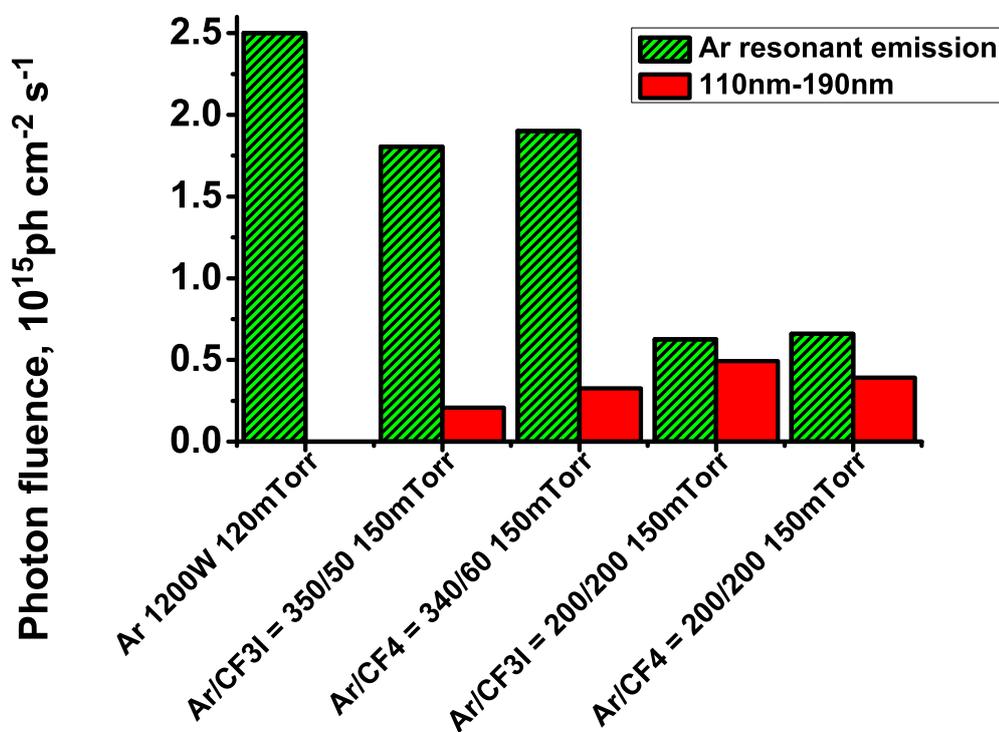


Рисунок 6.10 Интегрированный спектр в области 110–190 нм и резонансных линий Ar для чистого Ar 120 мторр, 1.2 кВт; Ar/CF₃I = 350/50, Ar/CF₄ = 360/40 150 мторр, 700 Вт; Ar/CF₃I = 200/200, Ar/CF₄ = 200/200 150 мторр, 700 Вт

6.1.4 Основные выводы

Приведем основные выводы исследований, показанных в данном пункте:

- Были проведены измерения ВУФ спектров а емкостном разряде в Ar/CF₄ и Ar/CF₃I. Было показано, что экспериментально полученные спектры сильно искажены

поглощением CF_3I на пути излучения 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 ВУФ излучения в результате наличия излучения I^* .
- “Восстановленные” спектры были использованы для оценки деградации диэлектриков, 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, в которых процент аргона в смеси большой, и определяющую роль в ВУФ деградации диэлектриков.

6.2 Криогенное травление в смесях без аргона

Как было показано в предыдущей главе излучение аргона вносит большой вклад в ВУФ деградацию диэлектриков. Поэтому, желательно избегать наличия аргона в смеси при травлении. Также, ранее было показано, что в стандартной смеси для травления low-k материалов, Ar/CF_4 , деградация под действием радикалов фтора может быть очень существенной, а, зачастую, и главной. Однако 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/CF_4 , Ar/CHF_3 и в чистых CF_4 и CHF_3 [A6]. CHF_3 газ выбран в качестве одно из высокополимеризующихся газов (см. Глава 4), который добавляется к смеси для увеличения селективности травления и улучшения профиля травления. Эксперименты по криогенному травлению low-k проводились и ранее, и было показано существенное снижение деградации диэлектриков (см., например, [105–108]). Основным принципом снижения деградации при криогенном травлении в данных работах было заполнение пор диэлектрика либо продуктами травления,

либо самим газом. Здесь же работа была сфокусирована на выявлении в явном виде вклада излучения аргона в деградацию диэлектриков, а также ее снижение за счет замедления реакций фтора с метильными группами.

6.2.1 Описание эксперимента

Перейдем к описанию эксперимента. В эксперименте были исследованы различные типы SiCOH low-k пленок, нанесенных методом плазменно-химического осаждения из газовой фазы (PECVD) и центрифугированием (Spin-on). Диэлектрические константы пленок были в диапазоне 2.1–2.5, а пористость – 24–40 %. Параметры использованных в эксперименте пленок приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 Исследованные в эксперименте типы диэлектриков

Название	Тип	Пористость, %	Радиус пор, нм	Толщина, нм	k
ALK B	PECVD	40	1.5	275	2.1
CVD1	PECVD	24	0.8	185	2.5
SOG2.2	Spin-on	40	2.5	215	2.2

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. Образцы приклеивались на кремниевую подложку диаметром 76 мм с помощью термопасты. Электрод, на котором располагалась подложка, мог охлаждаться от +15 °С до -120 °С. Термостабилизация между электродом и подложкой достигалась с помощью протока He. Перед началом процесса выжидалось 2 мин, чтобы температура подложки успела сравняться с температурой электрода. Охлаждение подложки производилось с помощью жидкого азота. Скорость роста пленки в CHF₃ сильно зависит от температуры, как это будет далее показано. Скорость роста пленки была использована для выбора времени задержки до начала травления. Было получено, что увеличивая задержку перед началом травления более 1 мин, скорость роста пленки переставала меняться, поэтому 2 мин заведомо обеспечивали равенство температуры подложки и электрода. В эксперименте были использованы смеси CHF₃, CHF₃/Ag, CF₄ и CF₄/Ag при постоянном давлении 10 мторр. Мощность на частоте 2 МГц изменялась от 500 Вт до 1.5 КВт. Используемая мощность была достаточно низкой для поддержания скорости травления менее 100 нм/мин, но достаточной для горения однородного разряда в камере. Типичная мощность смещения составляла 20–50 Вт, что приводило к образованию

постоянного напряжения смещения 15–25 В. Анализ образцов проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM), спектроскопической эллипсометрии (SE), Фурье ИК-спектроскопии (FTIR). SEM использовался для оценки толщины начальной и протравленной пленки, а также толщины фторуглеродной пленки, осаждавшейся в CHF_3 плазме. Пример SEM снимков изображен на рис. 6.11.

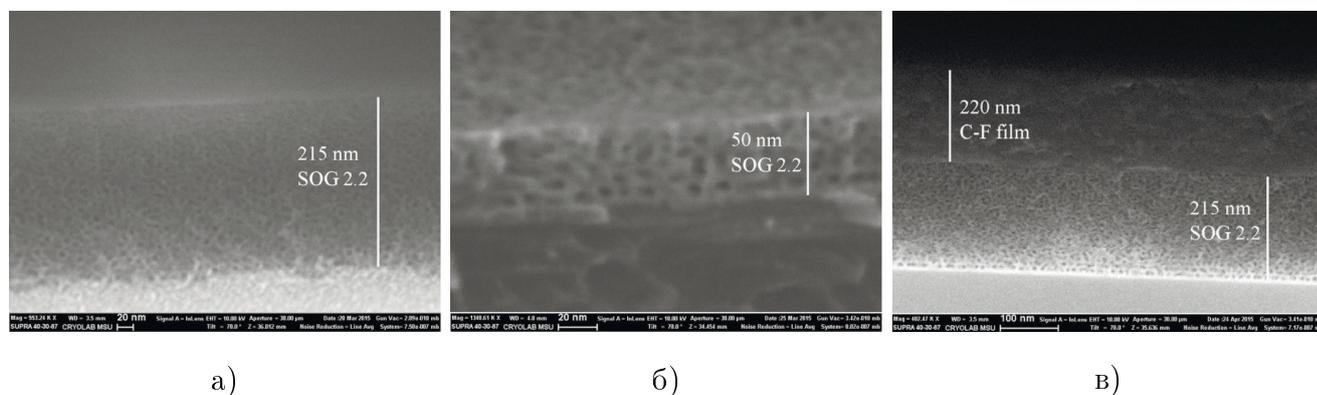


Рисунок 6.11 Снимки со сканирующего электронного микроскопа (SEM) (а) - начальной SOG2.2 пленки, (б) - SOG2.2 пленки после травления, (в) - после обработки в CHF_3 плазме в режиме роста C-F пленки

Измерения толщины low-k пленок и толщины полимерной пленки проводились с помощью спектроскопического эллипсометра [109]. Поскольку фторуглеродная пленка и диэлектрик имели схожие коэффициенты преломления, измерение одновременно толщины пленки и толщины диэлектрика были ненадежными. Поэтому, предполагалось, что в тех режимах, где идет рост пленки, толщина диэлектрика и его коэффициент преломления не изменяются. Далее, эти измерения сравнивались с результатами Фурье ИК спектроскопии (FTIR). FTIR анализ использовался для измерения относительных изменений плотности Si-CH₃ связей (пик $k \approx 1275 \text{ см}^{-1}$) и C-F связей (пик $k \approx 1235 \text{ см}^{-1}$). Типичные FTIR спектры для начальной пленки, пленки после травления и покрытой полимером для материала SOG 2.2 показаны на рис. 6.12.

Плотность C-F связей измерялась для того, чтобы проверить результаты эллипсометрии по толщине полимерной пленки. Было получено хорошее соответствие между толщиной пленки, полученной обоими методами (в случае FTIR анализа получалась толщина пленки только в относительных единицах). Кроме того, ряд пленок был проанализирован на сканирующем электронном микроскопе. Были получены оценки для толщин C-F пленок, которые были в хорошем соответствии с SE и FTIR измерениями. Относительная концентрация Si-CH₃ связей получалась как логарифм отношения интенсивности пика для

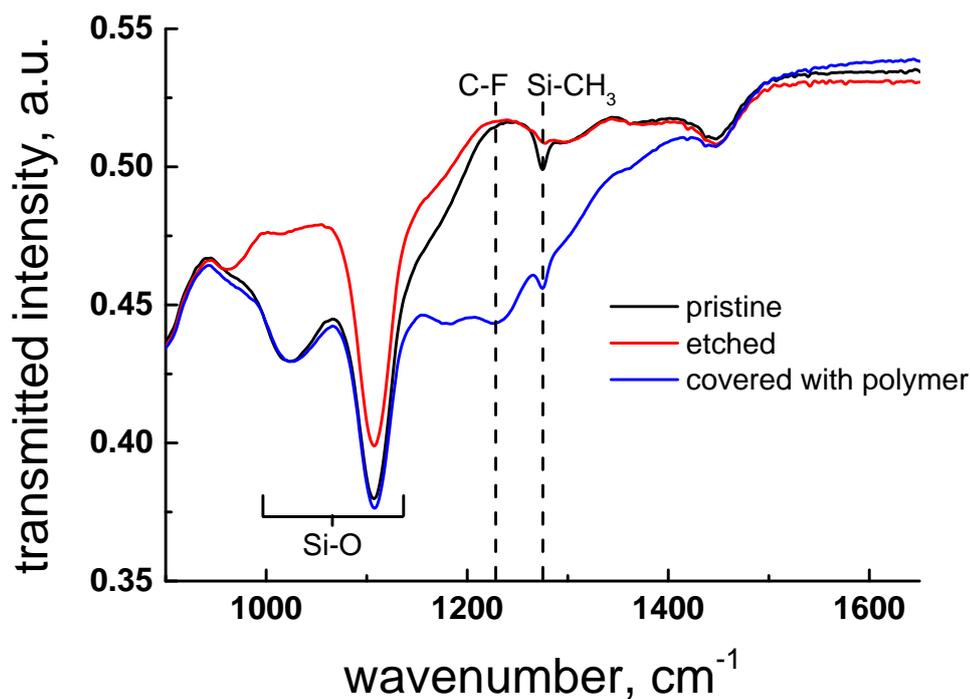


Рисунок 6.12 FTIR спектр SOG 2.2 пленки. Показан случай начальной low-k пленки (черный), пленки после травления (красный) и пленки с полимером после обработки в CHF_3 (синий)

образца и для базовой линии + кремниевая подложка. В случае роста полимерной пленки на поверхности образца анализ плотности метильных групп был сильно затруднен вследствие наличия рядом с пиком метильных групп широкого пика C-F групп.

Как было сказано ранее, интерес представляет деградация диэлектрика на боковых стенках, так как дно диэлектрика уходит в процессе травления. Поэтому проводилось травление как с подачей смещения, так и без него. Без подачи смещения моделировалось то, что происходит на боковых стенках, а при подаче смещения измерялась скорость травления. Таким образом можно было сравнить деградацию диэлектрика на боковых стенках структуры для различных режимов травления.

6.2.2 Травление в CHF_3 и CHF_3/Ar

Как уже было сказано, CHF_3 является сильно полимеризующимся газом и без подачи смещения на электрод образовывал полимерную пленку на поверхности диэлектрика, которая росла со временем и препятствовала травлению. Поэтому, ионная бомбардировка была необходима, чтобы стимулировать травление и предотвратить рост пленки. Рост

пленки не позволял сравнить деградацию диэлектриков при разных температурах, так как скорость роста пленки сильно зависит от температуры (см. рис. 6.13) и Si-CH₃ пик искажается растущим широким C-F пиком. Тем не менее, некоторые оценки для тонких пленок и относительно высоких температур были сделаны. Для того, чтобы получить травление при понижении температуры, необходимо либо понижать долю CHF₃ в смеси, либо увеличивать мощность смещения.

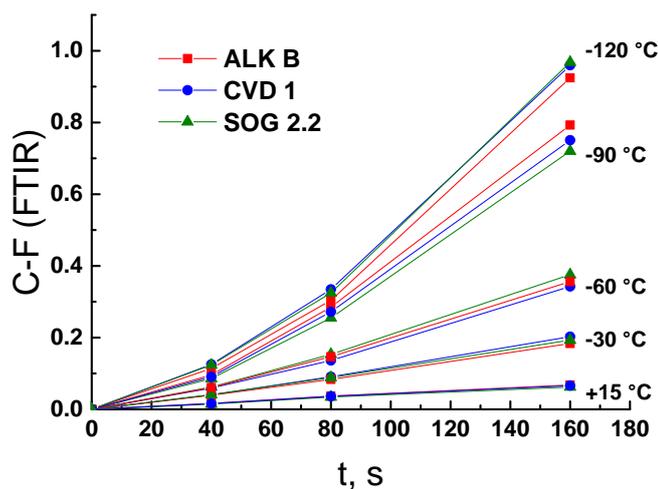


Рисунок 6.13 Толщина C-F пленки (FTIR) для различных температур и пленок при CHF₃/Ar = (55 млн/мин) / (50 млн/мин), P_{ICP} = 500 Вт, P_{bias} = 0 Вт

Для сравнения скорости травления в CHF₃/Ar в диапазоне температур +15 °C – 120 °C были выбраны следующие условия: поток CHF₃: 15 нмл/мин, поток Ar : 100 нмл/мин, P_{ICP}: 500 Вт, P_{bias}: 25 Вт (Vdc: 16 В). В данном случае было решено снизить поток CHF₃, а не поднимать напряжение смещения, чтобы избежать увеличения скорости распыления пленки и возможной ситуации, когда скорость распыления больше скорости травления. Скорость роста полимерной пленки при 15 млн/мин в 4–5 раз больше, чем при 55 млн/мин (при постоянном протоке Ar, 50 млн/мин). Скорость распыления (чистый аргон) для мощности смещения 20 Вт более чем в 10 раз ниже скорости травления в смеси (CHF₃/Ar). Зависимость от времени толщины low-k пленки при различных температурах показана на рис. 6.14(а).

Как можно видеть из рисунка (а), скорость травления практически не зависит от температуры, что логично, поскольку травление является ион-стимулированным. Для того, чтобы оценить эффект ВУФ излучения Ar на деградацию материала, было произведено травление в чистом CHF₃. Изменение толщины low-k пленки при травлении в CHF₃ показано

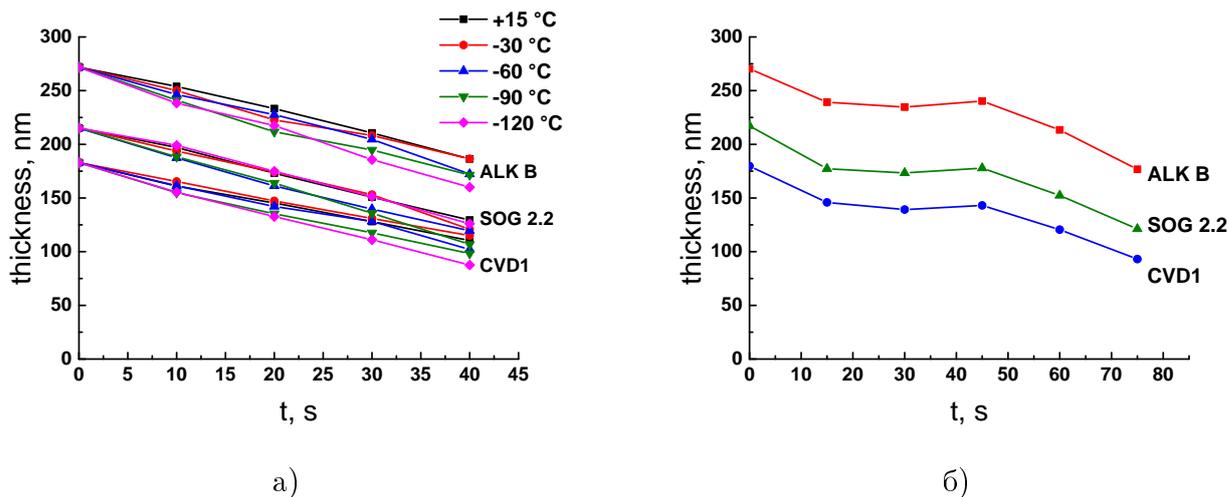


Рисунок 6.14 (а) Зависимость толщины образцов от времени при травлении в CHF₃/Ar при CHF₃/Ar = (15 млн/мин) / (50 млн/мин), P_{ICP} = 500 Вт, P_{bias} = 25 Вт, V_{dc} = 16 В. (б) Зависимость толщины образцов от времени при травлении в CHF₃ при CHF₃ = 100 млн/мин, P_{ICP} = 700 Вт, P_{bias} = 50Вт, V_{dc} = 26 В

на рисунке рис. 6.14(б). Видно, что скорость травления не является постоянной в чистом CHF₃. Скорее всего, это можно связать с изменением параметров плазмы вследствие осаждения полимерной пленки на стенках камеры. Кроме того, такое поведение толщины пленки от времени может быть связано с пористостью материала. Поскольку материал пористый, травление материала идет не только на верхней поверхности, но и атомами фтора на поверхности пор, то есть, фактически и в объеме материала.

Тем не менее, провести измерения для CHF₃ плазмы во всем диапазоне температур не представлялось возможным, так как чтобы предотвратить рост полимерной пленки при низких температурах, мощность смещения должна быть существенно выше (50 Вт при +15 °C, 600 Вт при -60 °C). Вследствие того, что вклад мощности на нижнем электроде при -30 °C уже сопоставим с вкладом от 2 МГц, напрямую сравнить результаты невозможно. Тем не менее, можно сделать сравнение между CHF₃/Ar и CHF₃ при +15 °C. Изменение плотности Si-CH₃ групп, приведенной к толщине пленки, для различных материалов при травлении в CHF₃ и CHF₃/Ar показано на рис. 6.15

Из сравнения данных по убыли метильных групп видно, что добавка Ar привела к увеличению скорости деградации в 1.5 - 3 раза. Данное увеличение скорости деградации может быть обусловлено ВУФ фотонами по следующей причине. Основная деградация диэлектриков обусловлена ВУФ фотонами и радикалами фтора, тогда как деградация от ионов не играет существенной роли из-за низкой глубины проникновения ионов в материал

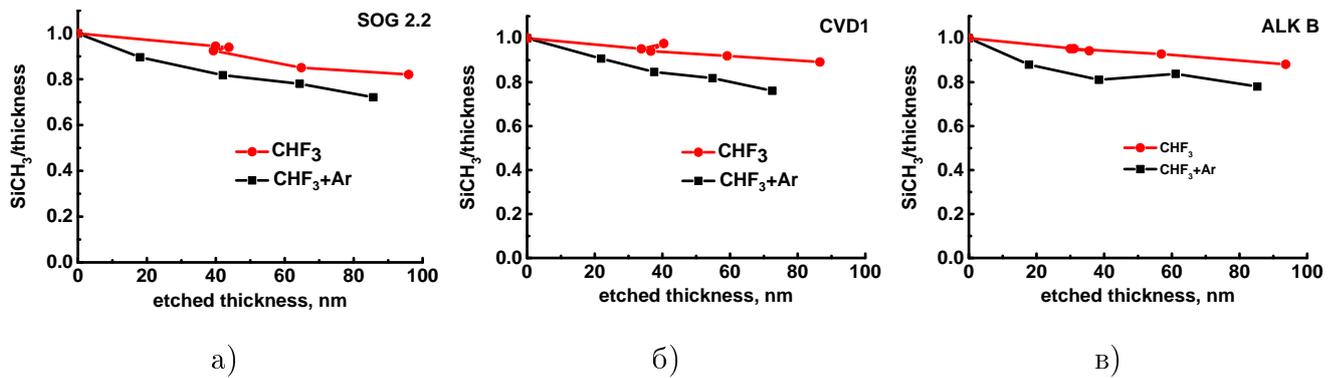


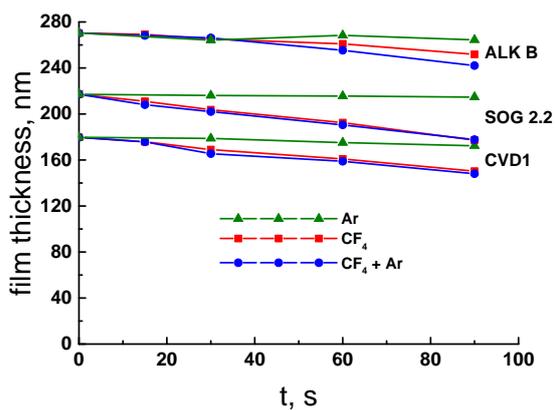
Рисунок 6.15 Зависимость изменения плотности Si-CH₃ групп от времени при травлении в CHF₃ и CHF₃/Ar при +15 °С для различных образцов: (а) SOG 2.2, (б) CVD1, (в) ALK B

в данных условиях (несколько нм). Основным источником деградации материалов в CHF₃ плазме являются радикалы фтора. Возможное увеличение плотности плазмы в CHF₃/Ar по сравнению с CHF₃ приведет как к увеличению потока ионов, так и потока F. Такое увеличение приведет к росту как скорости деградации, так и скорости травления. Таким образом, плотность метильных групп, деленная на толщину образца, не должна сильно изменяться. То есть, существенное снижение приведенной плотности метильных групп может быть связано только с дополнительным источником деградации, которым и является ВУФ излучение, и логично предположить, что это излучение Ar.

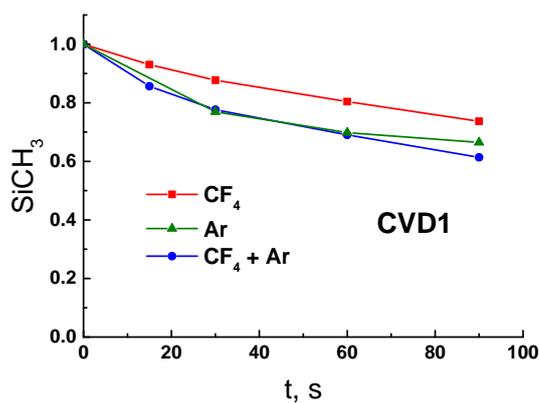
6.2.3 Травление в CF₄ и CF₄/Ar

Поскольку CF₄, в отличие от CHF₃, является слабополимеризующимся газом, то влияние излучения аргона на деградацию диэлектриков, а также температурная зависимость скорости травления и деградации могут быть напрямую исследованы. Выбранные условия травления были следующие. CF₄/Ar: поток CF₄ = 50 млн/мин, Ar = 50 млн/мин; CF₄: поток CF₄ = 100 млн/мин; Ar, поток Ar = 100 млн/мин. Во всех случаях мощность на частоте 2 МГц была 750 Вт, мощность на нижней частоте не прикладывалась. Зависимость толщины пленок от времени, а также убыль метильных групп от времени показаны на рис. 6.16.

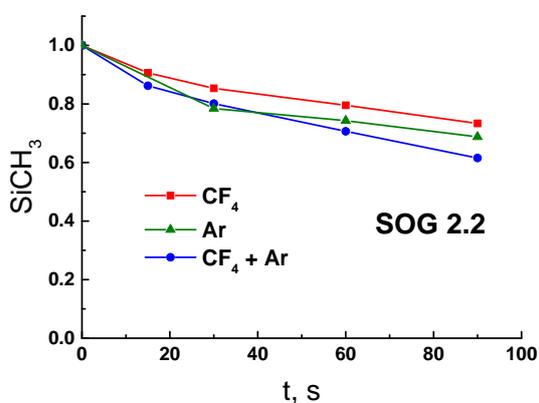
Поскольку смещение не прикладывалось, травление обеспечивалось атомами F. Как видно из рисунков скорость травления в CF₄ и CF₄/Ar практически одинаковая (концентрации F в обоих случаях близки). Тем не менее метильные группы убывают быстрее в смеси с аргоном, что указывает на дополнительную деградацию под ВУФ фотонами.



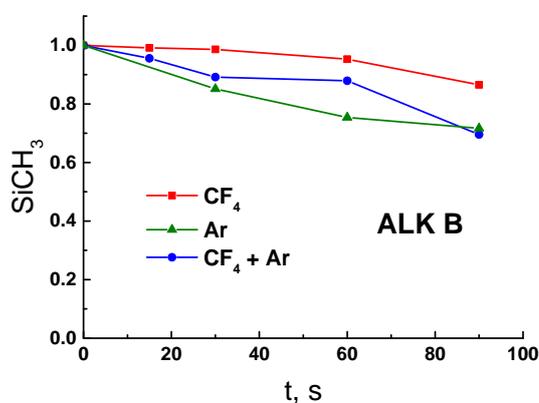
a)



б)



в)



г)

Рисунок 6.16 Зависимость толщины пленок (а) и плотности Si-CH₃ групп в (б) CVD1, (в) - SOG 2.2, (г) - ALK B от времени при травлении в CF₄, CF₄/Ar и Ar и температурах +15 °C, -60 °C и -120 °C

На рис. 6.17 показана зависимость толщины пленок и концентрации метильных групп от времени при травлении с подачей смещения и без и при различных температурах. При подаче смещения мощностью 20 Вт ($V_{DC} = 16$ В) скорость травления существенно увеличивается, примерно на порядок величины. В чистом CF₄ скорость травления при наличии смещения практически не зависит от температуры. В случае же травления без подачи смещения при понижении температуры скорость травления падает. На рис. 6.18 представлена убыль метильных групп в пленках после травления в CF₄ при различных температурах. Также как и скорость травления, скорость убыли метильных групп падает с температурой. В отсутствии аргона, когда основная убыль метильных групп связана с радикалами фтора, а травление без смещения является радикальным, такая зависимость от температуры связана с замедлением скоростей реакций low-k с атомами фтора.

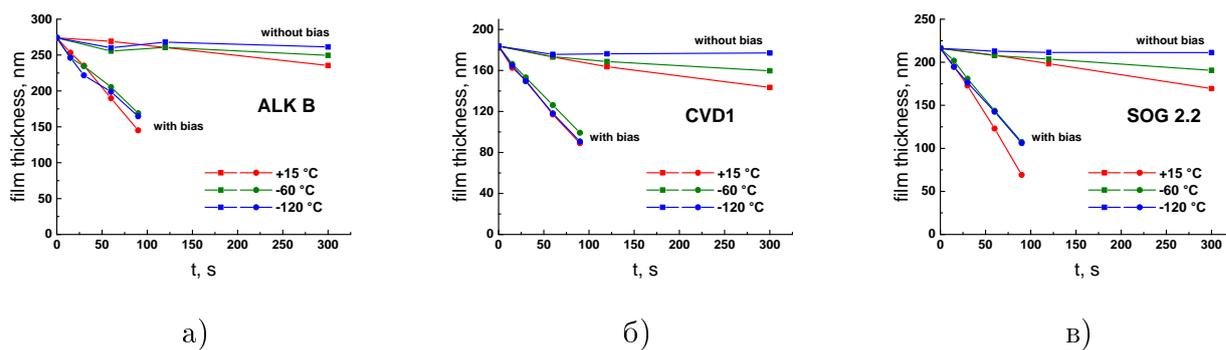


Рисунок 6.17 Зависимость толщины пленки после травления в чистом CF_4 при температуре +15, -60 и -120 °C для материалов а) ALK B, б) CVD1, в) SOG 2.2. Параметры разрядов: поток $\text{CF}_4 = 100$ млн/мин, $P_{\text{ICP}} = 500$ Вт, $P_{\text{bias}} = 0$ Вт (без смещения) / 20 Вт, $V_{\text{dc}} = 16$ В (со смещением)

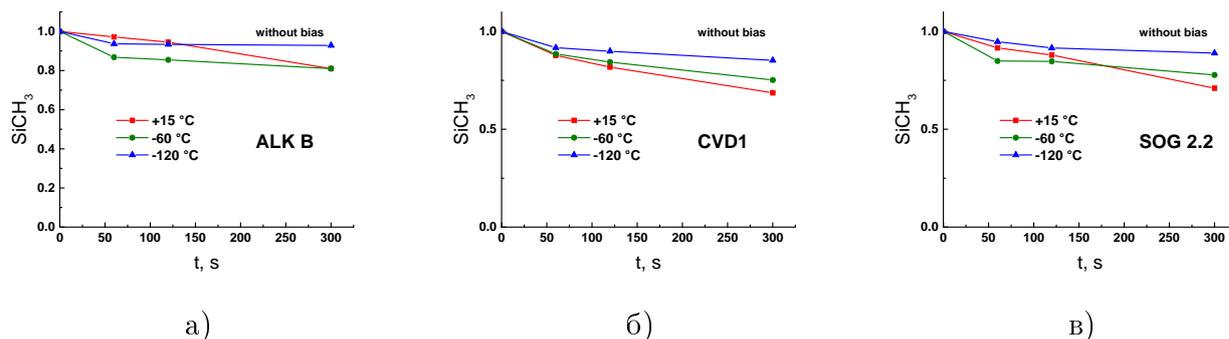


Рисунок 6.18 Зависимость концентрации метильных групп после травления в чистом CF_4 при температуре +15, -60 и -120 °C для материалов а) ALK B, б) CVD1, в) SOG 2.2. Параметры разрядов: поток $\text{CF}_4 = 100$ млн/мин, $P_{\text{ICP}} = 500$ Вт, $P_{\text{bias}} = 0$ Вт (без смещения) / 20 Вт, $V_{\text{dc}} = 16$ В (со смещением)

Как уже было сказано, наибольший интерес представляет не деградация материала на дне протравливаемой структуры, а его деградация на боковой стенке. Это связано с тем, что в дамаскиновом процессе материал либо травится до стопового слоя, тогда на дне материала не остается вообще, либо за счет высокой скорости ион-стимулированного травления удаляется значительная толщина деградировавшего слоя материала. Тем самым, необходимо оценить величину деградации материала на боковой стенке, что будет сделано из результатов травления с подачей смещения и без нее. Поскольку скорость травления со смещением значительно выше, чем без него, можно считать, что травление со смещением

моделирует дно структуры, а травление без смещения - боковые стенки. Для оценки деградации на боковых стенках введем следующие величины:

- стравленный слой (etched layer): стравленная с подачей смещения толщина пленки
- деградация боковой стенки за счет травления (etching sidewall damage): стравленная без подачи смещения толщина пленки
- полная деградация боковой стенки (total sidewall damage): доля удаленных метильных групп, умноженная на начальную толщину материала, что включает в себя удаление метильных групп как за счет травления, так и за счет деградации под F/ВУФ без травления матрицы.

Иллюстрация такого подхода показана на рис. 6.19

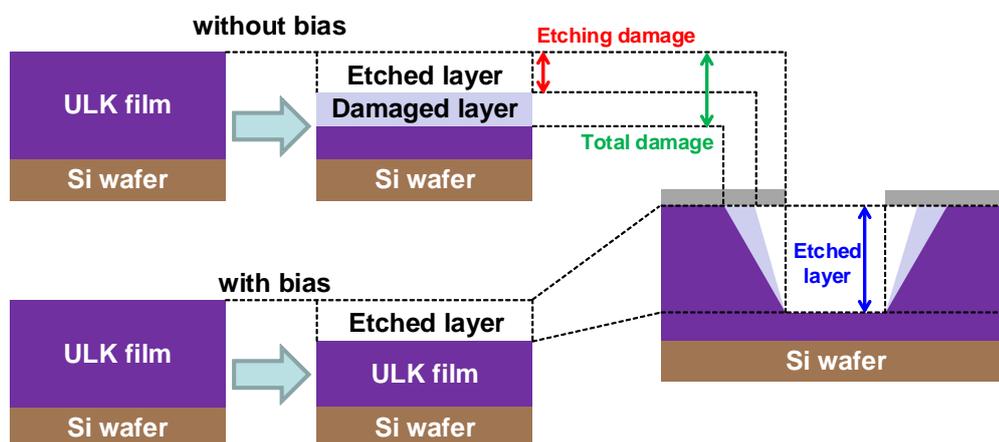


Рисунок 6.19 Схема анализа данных травления со смещением и без для оценки деградации материала на боковых стенках в процессе анизотропного травления

Зависимость оцененной глубины деградации боковой стенки от стравленного слоя (травление со смещением) для чистого CF_4 при температурах $+15\text{ }^\circ\text{C}$, $-60\text{ }^\circ\text{C}$, $-120\text{ }^\circ\text{C}$ показана на рис. 6.20. Шкала стравленной толщины (etched thickness) экстраполирована по полученной в эксперименте с подачей смещения скорости травления. Величина деградации боковой стенки (sidewall damage) оценивалась по результатам травления без подачи смещения. Разброс точек на графиках довольно большой, что встречается часто для данного типа материалов. Объяснить это можно тем, что как травление, так и удалением метильных групп идет не только на верхнем слое, но и по всему объему материала, что приводит к неточностям в эллипсометрических измерениях толщины образцов и

нелинейности самого процесса травления. Тем не менее, хорошо видно, что при понижении температуры падает полная деградация боковой стенки (total sidewall damage), а разница между полной деградацией боковой стенки и деградацией за счет травления остается практически постоянной. Этот факт указывает на то, что существует характерная глубина проникновения радикалов F и ВУФ фотонов вглубь материала. В случае F она определяется его гибелью в реакциях со стенками пор, а в случае с ВУФ фотонами - поглощением излучения внутри материала. Глубина проникновения фтора и ВУФ фотонов определяет глубину деградировавшего слоя, который движется за фронтом травления.

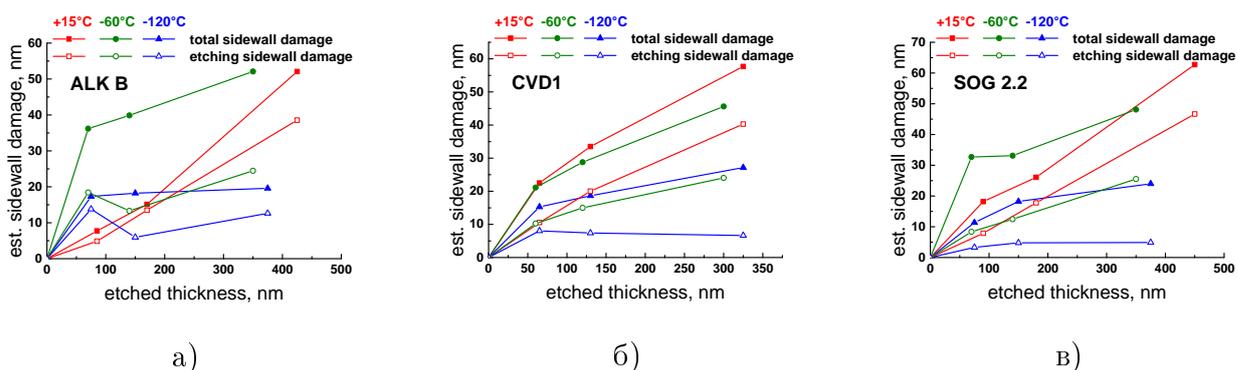


Рисунок 6.20 Оценка деградации боковой стенки после травления в чистом CF_4 при температуре +15, -60 и -120 °C для материалов а) ALK B, б) CVD1, в) SOG 2.2. Параметры разрядов: поток $\text{CF}_4 = 100$ млн/мин, $P_{\text{ICP}} = 500$ Вт, $P_{\text{bias}} = 0$ Вт (без смещения) / 20 Вт, $V_{\text{dc}} = 16$ В (со смещением)

Поскольку ранее было показано, что скорости ион-стимулированного травления (со смещением) в CF_4 и CF_4/Ar при +15 °C и CF_4 при +15 °C и -120 °C близки (см. рис. 6.16 а), то влияние наличия аргона в смеси и температуры образца на деградацию материала на боковой стенки может быть получено из сравнения концентраций метильных групп после травление без смещения. Сравнение проводилось для максимальных экспозиций (90 с для сравнения CF_4 и CF_4/Ar при +15 °C и 300 с для сравнения CF_4 при +15 °C и -120 °C) и режимов $P_{\text{ICP}} = 750$ Вт для сравнения CF_4 и CF_4/Ar при +15 °C и $P_{\text{ICP}} = 500$ Вт для сравнения CF_4 при +15 °C и -120 °C. Результаты сравнения показаны на рис. 6.21. Как видно из рисунка, деградация материалов на боковой стенки может быть существенно снижена, если аргон не присутствует в травильной смеси (до ~ 2 раз в исследованных режимах), а также при понижении температуры (до ~ 2 раз в исследованных режимах) при снижении температуры от +15 °C до -120 °C).

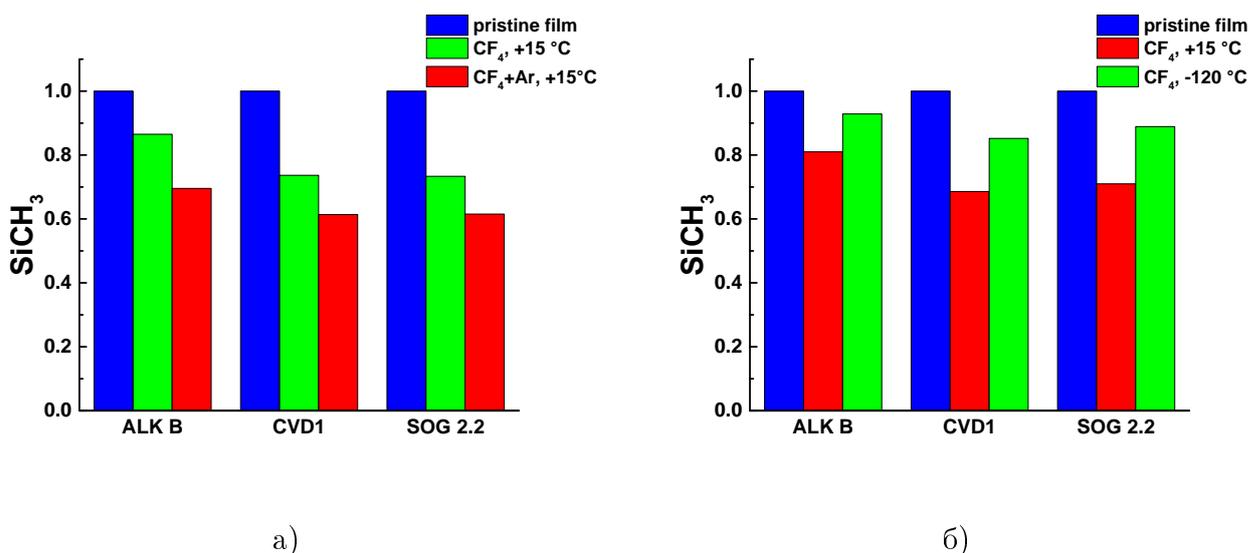


Рисунок 6.21 Сравнение относительной убыли метильных групп для различных пленок при +15 °С в смеси CF₄/Ar и чистом CF₄ (а) и в CF₄ при температуре +15 °С и -120 °С

6.2.4 Основные выводы работы

Перечислим основные выводы данной работы.

- Пористые SiCON диэлектрики со значением диэлектрической константы от 2.5 до 2.1 и пористостью от 24 % до 40 % были протравлены в плазме CHF₃, CHF₃/Ar, CF₄ и CF₄/Ar при температуре от +15 °С до -120 °С.
- При травлении в CHF₃ и CHF₃/Ar без смещения наблюдался рост полимерной пленки. Скорость роста пленки зависла от температуры подложки и росла с понижением температуры.
- В CF₄ как при подаче смещения, так и без него наблюдалось травление образцов. Скорость травления без подачи смещения существенно снижалась при понижении температуры, что обуславливается наличием энергетических барьеров в реакциях фтора с low-k.
- Было показано, что присутствие Ar в травильной смеси значительно увеличивает деградацию материала на боковых стенках в процессе травления (до ~ 2 раз в исследованных режимах) из-за удаления метильных групп ВУФ фотонами. Деградация материала под ВУФ фотонами не зависит от температуры.
- Снижение температуры с +15 °С до -120 °С снижает деградацию материала под действием радикалов фтора в исследованных условиях до ~ 2 раз.

Конечно, конкретные числа по убыли метильных групп и скорости травления зависят от экспериментальных условий, но основные выводы о существенном снижении деградации диэлектриков при исключении аргона из смеси и снижении температуры травления остаются теми же.

Глава 7 Метод заполнения пор low-k диэлектриков

Одним из возможных способов уменьшения деградации пористых диэлектриков – это заполнение пор диэлектрика в процессе травления и последующая “очистка” пор и возвращение пористости материала. Чем меньше пористость материала, тем меньше глубина проникновения радикалов фтора и ВУФ фотонов вглубь пленки, а, значит, и деградация материала в процессе травления.

В свою очередь, одним из возможных методов заполнения пор материала является криогенное травление с конденсацией внутри пор либо газа из травильной смеси, либо продуктов травления. При нагревании обратно до комнатной температуры сконденсированная в порах жидкость испаряется. В ряде работ, например [110–113], было получено значительное снижение деградации low-k диэлектрика при таком травлении. Приведем здесь краткое описание этих работ.

В работах [110; 111] проводилось криогенное травление SOG (spin-on glass) диэлектриков с диэлектрической константой 2.0 и 2.3. Травление проводилось в индукционной плазме на частоте 13.56 МГц, а на электрод могло подаваться смещение, тоже на частоте 13.56 МГц. В качестве травильных газов были выбраны SF₆, SiF₄ и O₂, а травление проводилось как в чистых газах, так и в их смесях. SiF₄ и O₂ были добавлены к SF₆, который использовался как основной травильный газ, по следующим причинам. O₂, а также CO₂ и CO (источники атомов O) используются в микроэлектронике для удаления фоторезиста. Поэтому, добавление этих газок позволяло “протестировать” влияние процесса удаления фоторезиста на low-k. Кроме того, в работе [114] было показано формирование SiOF пленки на поверхности SiO₂ в плазме SiF₄/O₂. Предполагалось, что добавление данных газов приведет к образованию полимерной пленки на поверхности пор в процессе травления. Температура подложки варьировалась от + 40 °С до - 120 °С. Кроме травления пленок было проведено травление тестовой структуры, для сравнения анизотропности травления при различных температурах. В работах было показано, что при понижении температуры при травлении в чистом SF₆, как со смещением, так и без него, существенно снижается деградация диэлектриков. Кроме того было показано снижение деградации при пониженных температурах в O₂ плазме, однако эффект был не такой сильный, как в SF₆. Это может быть связано с тем, что в реакциях O с метильными группами, потенциальный барьер реакции заметно меньше, чем в реакции с атомом F. При травлении

в смеси $\text{SF}_6/\text{SiF}_4/\text{O}_2$ также наблюдалось снижение деградации материала при понижении температуры. Из сравнения FTIR спектров после травления в $\text{SF}_6/\text{SiF}_4/\text{O}_2$ при комнатной и при криогенной температуре было предположено, что при криогенной температуре происходит конденсация продуктов травления внутри пор, тем самым снижается глубина проникновения радикалов фтора внутрь пленки, и, следовательно, деградация материала. Данный вывод был сделан потому, что после травления при криогенной температуре во FTIR спектре наблюдаются дополнительные пики: OH (в области $3100\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$) и CH_x ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$). Эти дополнительные пики синхронно пропадают после отжига пленки. Было также предположено, что эти пики могут быть отнесены к алкильному алкоголю или альдегиду. При криогенных температурах внутри пор происходит конденсация продуктов травления (алкильный алкоголь и SiOF_x).

В эксперименте было показано, что при понижении температуры отношение скоростей травления с подачей смещения и без него увеличивается в несколько раз. Тем самым можно ожидать улучшения анизотропии травления. На тестовых структурах было продемонстрировано значительное улучшение профиля протравленной в $\text{SF}_6/\text{SiF}_4/\text{O}_2$ структуры при понижении температуры за счет увеличения анизотропии травления.

Аналогичный реактор, только оснащенный in-situ эллипсометром, использовался для изучения деградации диэлектриков с $k = 2.0$ и $k = 2.2$ при травлении в смеси $\text{SF}_6/\text{C}_4\text{F}_8$. Дополнительно проводились измерения изобар и изотерм конденсации C_4F_8 в различных low-k диэлектриках, с диэлектрической константой 2.6–2.0. Было показано, что при температуре $-110\text{ }^\circ\text{C}$ в порах выбранных диэлектриков происходит конденсация газа в диапазоне давлений 15–60 мторр, что входит в рабочий диапазон давлений для травления в ВЧ (как емкостной, так и индукционной) плазме. Также было показано, что C_6F_6 можно рассматривать как альтернативу C_4F_8 для криогенного травления, причем даже при более высоких температурах, $-60\text{--}-90\text{ }^\circ\text{C}$. Результаты травления 2.0 и 2.2 материала показали, что при криогенном травлении в $\text{SF}_6/\text{C}_4\text{F}_8$ в условиях, когда происходит конденсация газа в порах, возможно достичь очень низкой деградации материала, практически близкой к нулевой. Нагревание диэлектрика после травления до комнатной температуры обеспечивает испарение конденсированного в порах газа.

Несмотря на очень хорошие результаты криогенного травления для снижения деградации диэлектриков, существенным недостатком данного метода является необходимость криогенных температур, недостижимых стандартными чилирами (без жидкого азота). Для того, чтобы метод мог быть использован в технологии, температура подложки должна быть не ниже $-50\text{ }^\circ\text{C}$.

7.1 Заполнение пор полимером

Другим способом снижения деградации low-k является метод заполнения пор полимером и его последующее удаление из пленки с помощью отжига с УФ излучением или с помощью удаленного плазменного источника атомов водорода. Данный метод был предложен в работах [115; 116]. Схема метода изображена на рис. 7.1 [A7].

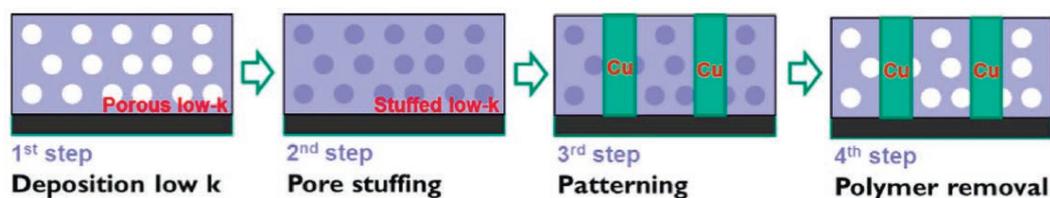


Рисунок 7.1 Схема одноуровневого дамаскинового процесса при использовании метода заполнения пор полимером

Сначала раствор мономера наносится на пленку диэлектрика с помощью центрифугирования. Далее идет отжиг, который приводит к проникновению мономера вглубь материала и его полимеризации. Затем идет процесс травления, нанесения металлического барьера и заполнения протравленных областей металлом, удаление фоторезиста и маски. После того, как необходимая структура получена, идет удаление полимера из диэлектрика. Процесс заполнения пор полимером и его удаление описаны в работе [117]. В качестве полимера был выбран ПММА (PMMA) – полиметилметакрилат, а в качестве диэлектрика - 2.0 материал, нанесенный с помощью метода плазмо-химического осаждения из газовой фазы. Пористость материала составляла 43%, а средний диаметр пор - 3 нм. Раствор ПММА в метилизобутилкетоне ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) наносился на поверхность диэлектрика с помощью центрифугирования. Последующий низкотемпературный отжиг (100–150 °C) приводит к заполнению пор материала полимером. Излишки ПММА на поверхности пленки удалялись с помощью пропиленгликоль-метил-эфир-акрилата (PGMEA). Заполнение пор полимером исследовалось с помощью эллипсометрической порозиметрии с толуолом в качестве адсорбента. Было показано, что пористость материала после описанных шагов нанесения, низкотемпературного отжига и удаления излишков ПММА раствором PGMEA снижается до 2 %, то есть поры материала практически полностью заполнены полимером.

В работе так же изучался процесс очистки пор диэлектрика от полимера с помощью термического нагрева, удаленного источника He/H₂ плазмы и нагрева, лазерного отжига и

отжига с использованием микроволнового излучения широкого диапазона.

- Отжиг. Было показано, что ПММА полностью удаляется из пор при температуре 420–430 °С в атмосфере N₂. Контроль за удалением ПММА из материала проводился по FTIR пику C=O 1735 см⁻¹.
- С использованием удаленного источника He/H₂ плазмы (на образец не попадали фотоны и ионы). Температуру отжига можно было снизить до 280 °С, что может иметь большое значение в технологии, так как температурное окно может быть ограничено другими материалами, входящими в структуру.
- Лазерный отжиг. Было показано эффективное удаление ПММА с помощью лазерного отжига (CO₂ лазер). Начиная с $T_{\text{тепн}}/T_{\text{лазер}} = 200\text{ °С}/500\text{ °С}$ было показано полное удаление полимера из пленки и отсутствие деградации последней (как минимум до температур 300 °С/710 °С).
- Отжиг с помощью микроволнового излучения широкого диапазона. Было показано снижение содержания ПММА в диэлектрике при отжиге с температурой 350 °С при использовании микроволнового излучения, однако полного удаления полимера из пор данным способом достичь не удалось.

Таким образом, в работе [117] был приведен метод полного заполнения пор ПММА и также эффективного его удаления из материала с помощью термического отжига, а также отжига с помощью CO₂ лазера и удаленного источника He/H₂ плазмы. Перейдет теперь к исследованию защиты диэлектриков полимером в процессе травления. Данный эксперимент описан в работе [A7].

7.2 Исследование защиты диэлектрика полимером в процессе травления

Для эксперимента были выбраны те же материалы (PECVD с $k = 2.0$) и метод нанесения, что и описанные выше. Удаление полимера после травления проводилось с помощью термического нагрева в атмосфере азота до 450 °С. Для определения относительной концентрации химических связей использовалась Фурье ИК спектроскопия в диапазоне 400–4000 см⁻¹ (спектрометр Nicolet 6700). Времяпролетная спектроскопия вторичных ионов (Time of flight Secondary Mass Spectroscopy TOF-SIMS) использовалась для получения профилей распределения отдельных элементов по глубине материала (ION-TOF GmbH с Bi^{3+} (25 КэВ)). Толщина пленок и коэффициент преломления измерялись

с помощью спектроскопическоо эллипсометра Sentech SE800. Толщина поврежденного слоя оценивалась с помощью метода HF декорирования (см., например, [118]). Образцы погружались на 30 с в 0.5% раствор HF. Поскольку скорость травления SiO₂ (фактически, low-k диэлектрик без метильных групп) значительно выше, чем low-k диэлектрика с метильными группами, то разница толщины образцов дает оценку величины поврежденного слоя. Также проводилась оценка толщины поврежденного слоя на боковых стенках структуры методом HF декорирования. Для этого проводилось травление low-k с нанесенной маской и после литографии, так что после травления получались канавки (см. схему дамаскинового процесса пункт 1.2). Толщина удаленного в растворе HF слоя на боковых стенках измерялась с помощью сканирующего электронного микроскопа. Диэлектрическая проницаемость измерялась с помощью нанесения Pt контактов заданных размеров на пленку и измерения емкости полученного конденсатора на частоте 100 КГц (с помощью прецизионного измерителя параметров полупроводников HP4156). Подробнее описание данного метода измерения диэлектрической константы см. [119].

7.2.1 Защита полимера от радикалов фтора

Для анализа защиты полимером от радикалов фтора, использовалось травление во фторсодержащих смесях. В последнее время, безуглеродные фторсодержащие газы рассматриваются как альтернативный вариант травильных газов, поскольку не образуют фторуглеродный полимерный слой на боковых стенках структуры. Поэтому, эти газы тоже использовались для травления в данной работе. Выбраны были следующие смеси: Ar/NF₃, Ar/SF₆, Ar/CF₄. Травление проводилось в емкостном ВЧ разряде. 4 см x 4 см образцы low-k, нанесенные на кремниевую пластину приклеивались к 300 мм кремниевой пластине с помощью кремний-органической пасты, обеспечивающей тепловой контакт с подложкой, и экспонировались в плазме.

Для сравнения деградации диэлектрика использовалась величина EDL - equivalent damaged layer. Если представить, что профиль метильных групп после травления является ступенчатым, то есть в верхнем слое не осталось метильных групп, а в нижнем осталось 100% метильных групп, то величина EDL равна толщине верхнего слоя без метильных групп. Относительная концентрация метильных групп определялась с помощью FTIR анализа. Результаты для толщин “верхнего”, EDL, и нетронутото, “нижнего”, слоев после травления приведены на рис. 7.2. Из рисунка видно, что убыль метильных групп у образцов с полимером значительно меньше, чем у образцов без полимера, для всех выбранных смесей.

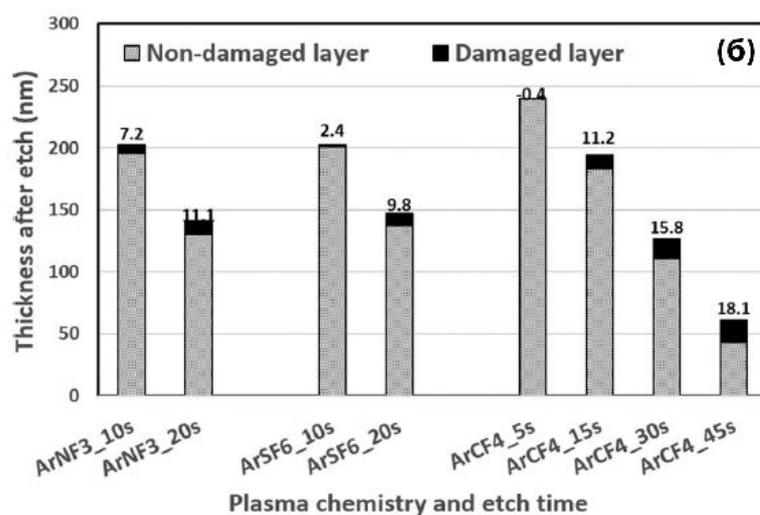
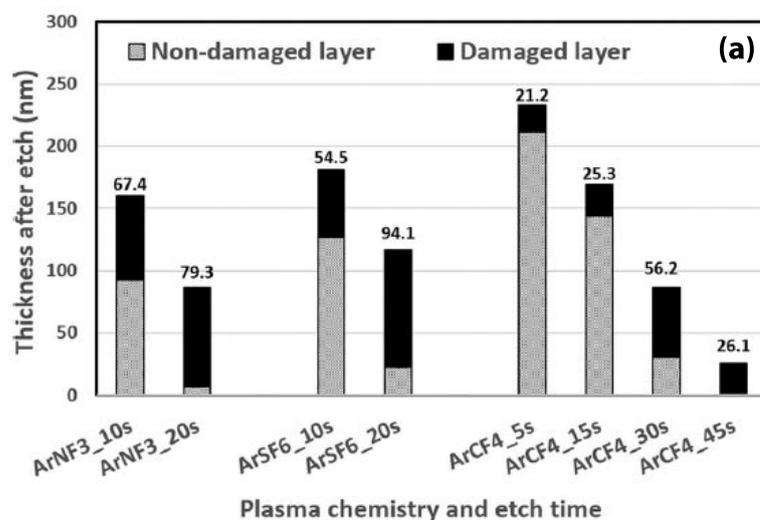


Рисунок 7.2 EDL и оставшаяся толщина образцов после травления в выбранных смесях. (а) - образцы без заполнения пор полимером, (б) - образцы после нанесения ПММА, травления, удаления ПММА

Наименьшая деградация наблюдается в плазме Ar/CF₄, что коррелирует с ожидаемой меньшей концентрацией атомов фтора по сравнению с безуглеродными смесями. Кроме того видно, что для образцов с полимером EDL растет со временем, что не может быть в случае только ВУФ деградации, где фронт деградации следовал бы за фронтом травления. Значит, убыль метильных групп связана в том числе и с радикалами. Тем самым полимер значительно уменьшает проникновение радикалов фтора вглубь пленки, однако не останавливает его полностью. На рис. 7.3 приведены результаты измерения диэлектрической константы после травления образцов с и без полимерной защиты. Значительное снижение диэлектрической константы при использовании метода полимерной защиты согласуется со сделанными из предыдущего рисунка выводами. Рассмотрим теперь

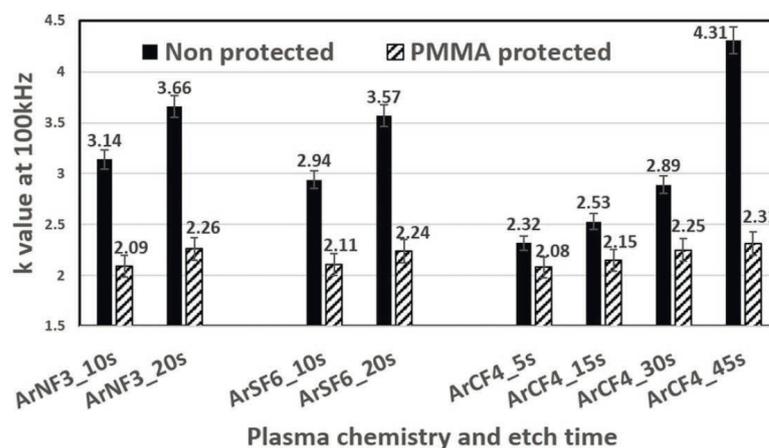


Рисунок 7.3 диэлектрическая константа после травления образцов с и без полимерной защиты

чуть подробнее сам процесс защиты диэлектрика полимером. На рис. 7.4 приведены результаты TOF-SIMS анализа для атомов углерода и фтора для пленок (с полимером и без) после травления в Ar/CF_4 плазме в течении 45 с.

В TOF-SIMS анализе вероятность выбивания атома из материала, а, значит, и вероятность интенсивность сигнала, может сильно зависеть от атомного окружения. Тогда прямое сравнение концентрации углерода образцов с полимером и без между собой может быть не корректным. Однако качественные выводы о распределении атомов по глубине материала сделать можно.

Из рисунка видно, что после травления образца с полимером, профиль углерода однородный и концентрация углерода заметно выше, чем в образце без полимера. Тем самым полимер остается внутри пленки и после процесса травления. Отжиг полимера возвращает уровень концентрации углерода к тому, что был изначально в пленке. Однако из приведенного рисунка сложно получить информацию об убыли метильных групп по толщине пленки. Это связано со следующими причинами:

- атомы F реагируют с метильными группами посредством последовательных реакций образования HF и посадки F на разорванную связь. Дegradaция диэлектрика, а также полученные из FTIR анализа убыль метильных групп не обязательно связаны с удалением углерода из пленки. Метильная группа с замещенным на F атомом H уже не дает вклад в пик Si-CH₃ групп $k \approx 1275 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, каждая последующая реакция замещения водорода фтором идет с меньшей вероятностью, за счет наличия в группе сильно электроотрицательного фтора.

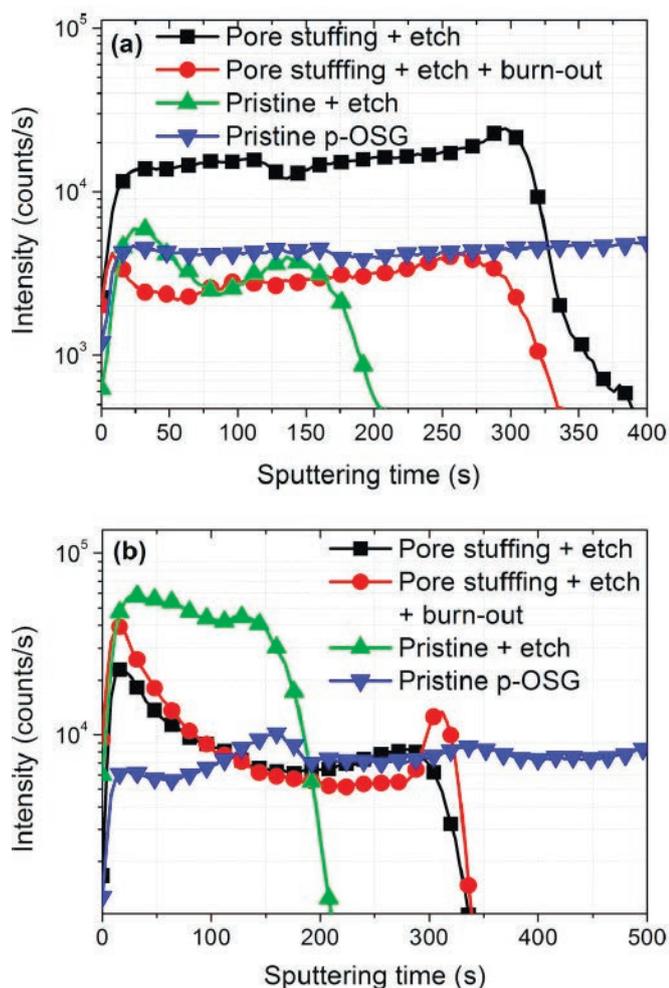


Рисунок 7.4 TOF-SIMS профиль углерода (а) и фтора (б) после травления в Ar/CF_4 плазме в течении 45 с

- Возможно образование фторуглеродной пленки на поверхности пор в процессе травления, которая может замазывать распределение углерода от метильных групп.

Из профиля фтора по глубине образцов (б) хорошо видно различие в глубине проникновения фтора в образцах с полимером и без. В образце без полимера после травления распределение фтора по глубине пленки практически однородное, тогда как в образце с полимером хорошо виден профиль фтора с глубиной проникновения $\sim 30\text{--}40$ нм. Тем самым полимер не останавливает полностью проникновение фтора, но значительно уменьшает глубину его проникновения, по-видимому, за счет увеличения числа соударений в поре, а, значит, и вероятности гибели фтора.

7.2.2 Защита полимера от фотонов в области вакуумного ультрафиолета

Для того, чтобы проверить защиту диэлектрика полимером от ВУФ фотонов, использовался емкостной ВЧ разряд в Хе. Излучение Хе в ВУФ области состоит, в основном, из одной яркой резонансной линии на длине волны 147 нм. Данное излучение приводит к сильной деградации материала, поскольку глубина его проникновения в пленку ~ 200 нм, то есть порядка толщины самой пленки. В эксперименте образцы были покрыты MgF_2 стеклом, порог пропускания которого ~ 120 нм. Для эксперимента были выбраны следующие условия: Хе, 1500 Вт (27 МГц), 120 мторр, 120 млн/мин. Убыль метильных групп в зависимости от времени экспозиции для пленки с полимером и без показана на рис. 7.5. Для сравнения защиты от ВУФ фотонов различных полимеров, помимо ПММА были подготовлены образцы с полиэтиленгликолем (PEG, $M_w \sim 2000$ г/моль) и полистеролом (PS, $M_w \sim 2000$ г/моль).

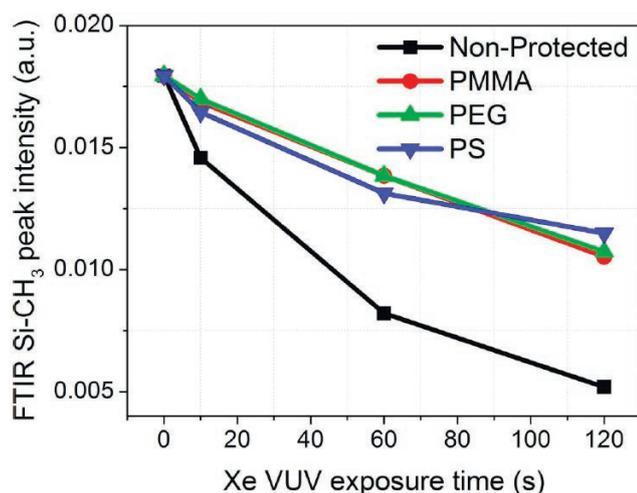


Рисунок 7.5 Убыль метильных групп (FTIR) в зависимости от времени экспозиции для образцов без полимера и с различными полимерами

Как видно из рисунка, метод заполнения пор полимером позволяет снизить деградацию под ВУФ фотонами на $\sim 50\%$, причем результат среди выбранных полимеров практически одинаковый.

Были проведены квантово-механические расчеты на основе теории функционала плотности (DFT ВЗLYP метод) для молекул рассматриваемых полимеров. Результаты расчетов приведены на рис. 7.6. Показано заселение триплетных состояний (основное состояние является синглетным) после поглощения высокоэнергетичного фотона на длине волны 147 нм (8.43 эВ). Из нижнего триплетного состояния возможна диссоциация молекулы, причем

наиболее вероятным каналом диссоциации является разрыв С-С связи (каналы X_1 и X_2 на рисунке). Возможные каналы диссоциации из триплетного состояния приведены на рисунке (б). Стоит отметить, что электроны атома кислорода, не участвующие в образовании связи, частично делокализованы на С-С связи (см. рис. (а)). Возбуждение на LUMO орбиталь приводит к ослаблению данной С-С связи, что способствует диссоциации по каналу X_2 . На рисунке (в) показаны ВУФ спектры поглощения для молекул PMMA, PEG, PS. Видно, что поглощение всех выбранных молекул в районе 147 нм отличаются не сильно, что и подтверждает близкие значения для убыли метильных групп в образцах с различными полимерами. В условиях выбранных в эксперименте травильных смесей, большую роль в ВУФ деградации играет резонансное излучение Ar (104 нм & 106 нм). В данной области спектра поглощение молекулы ПММА является самым маленьким из рассмотренных молекул, причем сечение поглощения полистирола почти в два раза выше. Следовательно, стоит ожидать более эффективной защиты диэлектрика от ВУФ фотонов с помощью заполнения пор полистиролом.

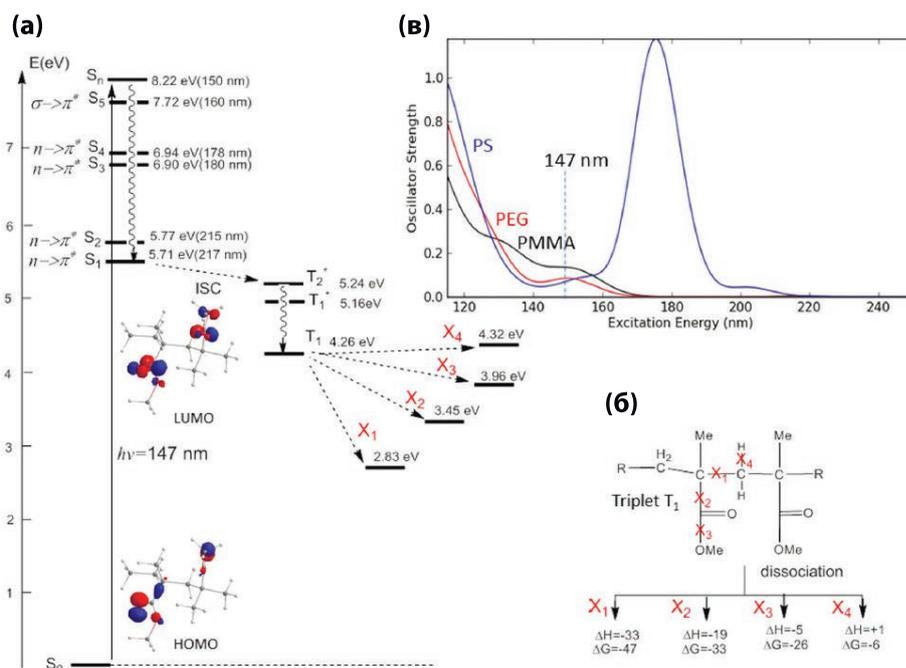


Рисунок 7.6 Результаты DFT расчета для полимеров. (а) - схема уровней молекулы ПММА и возможные каналы диссоциации. (б) - наиболее энергетически выгодные каналы диссоциации ПММА, (в) - рассчитанный спектр ВУФ поглощения молекул PMMA, PEG и PS. На изображениях молекулы красным цветом показаны атомы углерода, синим - кислорода

7.2.3 Влияния метода заполнения пор на перенос шаблона и деградацию стенок структуры

Рассмотрим теперь влияние метода заполнения пор на перенос шаблона (формирование структуры для последующего заполнения медью). В качестве травильной смеси была выбрана смесь Ar/CF_4 . В безуглеродных травильных смесях выше концентрация радикалов фтора, что приводит к бóльшей деградации диэлектрика. Более высокая концентрация фтора и отсутствие полимерной пленки на боковых стенках в процессе травления делает травление в безуглеродных смесях более изотропным, что нежелательно. Недостатком травления в такой смеси является, опять же, образование фторуглеродной пленки на приповерхностных порах, которая является источником фтора и приводит к дальнейшей деградации диэлектрика и коррозии меди. Для того, чтобы предотвратить фторуглеродную пассивацию в процессе травления, к смеси Ar/CF_4 был добавлен небольшой процент O_2 . При добавлении к травильной смеси O_2 скорость травления увеличивалась и выходила на плато при 6 млн/мин (2 % смеси) для диэлектрика без полимера и 15 млн/мин (5 % смеси) для диэлектрика с заполненными порами. Увеличение скорости травления связано с удалением фторуглеродной пленки атомами кислорода. Для диэлектрика, поры которого не заполнены полимером, добавление кислорода приводило к дополнительной деградации диэлектрика за счет атомов кислорода. В случае же с заполненными порами, добавление 10 % кислорода к смеси не приводило к значительному увеличению деградации диэлектрика, поскольку полимер сильно уменьшал глубину проникновения атомов кислорода.

Часто в травильные смеси, наоборот, добавляют высокополимеризующийся газ для образования фторуглеродного слоя, который играет роль полимера, заполняющего верхние поры и уменьшающего глубину проникновения фтора в пленку. В условиях данного эксперимента было показано, что добавление 6 млн/мин CH_2F_2 приводит к практически одинаковой концентрации метильных групп после травления в образцах с ПММА и без и близкой к концентрации до травления. Недостатком данного метода является необходимость применения сложного процесса очистки диэлектрика после процесса травления (высокотемпературный отжиг не приводит к десорбции данных фторуглеродов). Эксперименты были проведены на “hanging trench” структурах, которые представляют собой непротравленные до конца канавки. В данном случае ширина канавок была 45 нм, шаг - 180 нм, глубина канавки ~ 60 % начальной толщины low-k пленки (270 нм) для образцов без полимера и ~ 70 % - для образцов с полимером. Травление проводилось в смесях $\text{Ar}/\text{CF}_4/\text{CH}_2\text{F}_2$ - для образцов без ПММА, $\text{Ar}/\text{CF}_4/\text{O}_2$ и Ar/CF_4 - для образцов

с ПММА (после процесса травления ПММА удалялся термическим отжигом при 450 °С). Для оценки деградации боковых стенок использовался метод HF декорирования. Концентрация HF и время нахождения образцов в растворе HF подбирались так, чтобы толщина удаленного слоя на плоских образцах после травления в Ar/CF₄ была близка к оцененной из FTIR анализа величине EDL. В данном случае был выбран раствор 0.5 % HF и время 30 с. Снимки структур после травления (для образцов с ПММА - травление и отжига), сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа показаны на рис. 7.7.

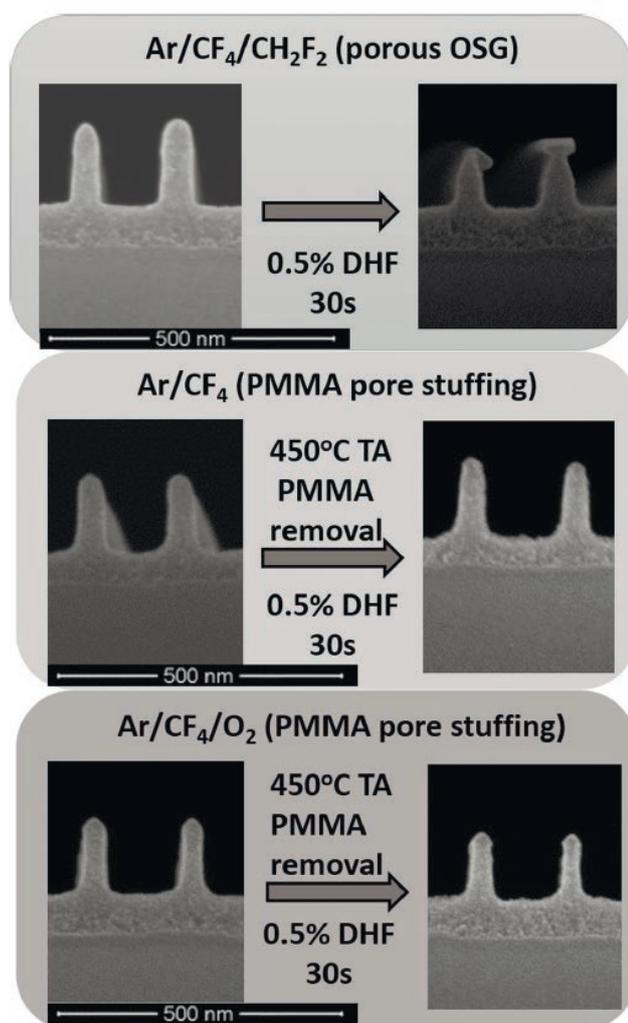


Рисунок 7.7 Снимки со сканирующего электронного микроскопа протравленных в Ar/CF₄/CH₂F₂ - образцов без ПММА, Ar/CF₄ и Ar/CF₄/O₂ - образцов с ПММА после отжига. Слева показаны снимки после травление/травление+отжиг, справа - после погружения в раствор HF

После травления в Ar/CF₄/CH₂F₂ образцов без ПММА и HF декорирования видно утоньшение боковой стенки под маской, что указывает на деградацию боковой стенки,

причем распределение стравленной толщины боковой стенки показывает убыль метильных групп (целиком группы) по глубине. Величина стравленного в растворе HF слоя для верха боковой стенки достигает 20 нм. После травления в Ar/CF₄ и Ar/CF₄/O₂ образцов с ПММА подобного подтравка под маску в растворе HF не наблюдается. Толщина и профиль “столбиков” до и после погружения в HF практически одинаковы. Толщина “столбиков” после травления в Ar/CF₄/O₂ несколько меньше, чем после травления в Ar/CF₄, что можно объяснить более быстрой скоростью изотропного травления боковых стенок из-за отсутствия пассивации ее фторуглеродами.

Результаты эксперимента с декорированием HF показали положительное влияние ПММА на защиту боковой стенки структуры, а также на профиль протравленной структуры, так как наличие ПММА в порах снижало изотропное травление low-k.

7.2.4 Основные выводы

- Метод заполнения пор полимером (в данном случае ПММА) показал значительное снижение деградации low-k диэлектрика как на дне протравливаемой структуры (эксперименты с плоскими образцами), так и на боковых стенках (эксперименты с травлением структур).
- Заполнение пор полимером существенно снижает глубину проникновения радикалов фтора и кислорода.
- Заполнение пор ПММА полимером позволяет уменьшить деградацию под ВУФ фотонами на длине волны 147 нм (Xe плазма) на ~ 50 %.
- Для сравнения защиты low-k различными полимерами были, помимо ПММА, были выбраны полистерол и полиэтилен гликоль. На длине волны 147 нм все выбранные полимеры примерно одинаково снижают деградацию под ВУФ фотонами. DFT расчет показал, что сечения поглощения выбранных молекул близки в области 147 нм. Тем не менее, в травильных смесях часто используется аргон, который излучает в ВУФ области резонансные линии 104 нм & 106 нм. В данной области сечение поглощения полистирола почти в 2 раза выше, чем у ПММА.

7.3 Частичное покрытие пор полимерными молекулами

Как было показано в предыдущей главе, метод заполнения пор полимером позволяет значительно уменьшить глубину проникновения радикалов фтора и ВУФ фотонов. Тем

не менее, у данного метода есть свои недостатки. Во-первых, это дополнительные шаги по нанесению и удалению полимера, очистки диэлектрика от полимера, осажденного поверх диэлектрика (избыток полимера). Во-вторых, он увеличивает время травления диэлектрика, что нежелательно в целом для технологии.

Другим возможным методом защиты диэлектрика с помощью полимера является осаждение тонкого слоя полимера на стенки пор. Данный полимер должен “схватывать” радикалы фтора. Слой полимера должен быть тонким, несколько атомных слоев, так чтобы его можно было не удалять после травления без значительных потерь в диэлектрической константе материала. Так, в работе [120] был исследован данный способ защиты. В качестве полимеров рассматривались ПММА, “улучшенный” полистирол (PS-pro) и специально разработанный кремний-органический полимер, PDM (Plasma Damage Management) с высокой адгезией к стенкам пор. С помощью эллипсометрии и TOF-SIMS анализа было показано, что с первыми двумя полимерами не удается получить равномерного покрытия пор диэлектрика. В случае PS и ПММА при низких концентрациях раствора, из которого наносится полимер, полимер проникает только в приповерхностный слой диэлектрика, но не проникает вглубь, причем варьирование температуры и продолжительности отжига результата не изменяло. С увеличением концентрации раствора наступал такой момент, когда поры схлопывались, и уже получалось запечатывание пор. С дальнейшим увеличением концентрации уже все больше и больше пор забивается данными полимерами, и в итоге наблюдается полное заполнение пор, а при сверхбольших концентрациях уже образовывался слой полимера на поверхности диэлектрика. В случае же с PDM при небольших концентрациях раствора наблюдается пассивация пор по всей глубине диэлектрика. Поэтому, данный полимер и был выбран для экспериментов.

В работе были выбраны 4 типа смесей/газов: CF_4/Ar (ССР плазма), CF_4 (ТСП плазма), Ar (ТСП плазма), O_2 (ТСП плазма). Для всех выбранных смесей/газов, кроме O_2 , было показано снижение убыли метильных групп в процессе травления с увеличением толщины полимерного слоя на стенках пор. Для кислородной плазмы толщина полимерного слоя практически не влияла на деградацию материала, причем FTIR анализ показывал полный уход органической части полимера после травления и образование большого количества -ОН групп. Тем не менее, в работе было показано, что данный метод не оказывает положительного эффекта на диэлектрическую проницаемость материала после травления в плазме CF_4/Ar (ССР плазма), CF_4 (ТСП плазма) и Ar (ТСП плазма) в выбранных условиях. Нанесение полимера на стенки пор снижает пористость материала и увеличивает его диэлектрическую проницаемость. Кроме того, был сделан вывод, что сам полимер

становится гидрофильным в процессе травления. Тем самым, положительный эффект защиты метильных групп в процессе травления не приводил к снижению диэлектрической константы материала после травления.

Однако, было предложено добавить дополнительный шаг в данный метод, связанный с удалением полимера после процесса травления с помощью отжига с облучением УФ светом. Данный шаг уже присутствует в технологии и используется после травления для очистки поверхности диэлектрика перед нанесением металлического барьера.

В описанной ниже работе [121] проводилось исследование защиты PDM полимером от радикалов фтора, ВУФ фотонов и совместного воздействия радикалов фтора и ВУФ фотонов. Исследовано влияние данного метода на диэлектрическую константу материала после травления и показана возможность ее значительного снижения при использовании данного метода.

7.3.1 Описание эксперимента

Для эксперимента был выбран OSG 2.2 материал ($k \sim 2.3$, пористость 36 %), нанесенный методом центрифугирования. Пленка диэлектрика наносилась на 4×4 см² куски кремниевой пластины. Далее наносился PDM полимер из 1% раствора: центрифугирование 1500 об/мин в течении 90 с и 150 °С 4 мин отжиг. Толщина полимера варьировалась количеством повторений циклов нанесения полимера, и в данном случае рассматривались образцы после 1, 2 и 3 циклов нанесения. Данный метод последовательного повторения циклов нанесения позволяют обеспечить равномерное нанесения полимера на стенки пор по глубине образца. Менее пористый диэлектрик OSG 2.7 ($k \sim 2.7$, пористость 14 %), полученный методом осаждения из газовой фазы, был использован в качестве референсного материала. Для изучения защиты полимером диэлектрика от радикалов фтора, ВУФ фотонов и совместного воздействия ВУФ фотонов и радикалов фтора использовалась установка, показанная на рис. 7.8 (та же установка, что использовалась для изучения синергетического эффекта ВУФ фотонов и радикалов фтора).

Индукционный разряд зажигался в верхней части реактора, кварцевой трубке (80 мм диаметр, 25 см длина), с помощью 4-х витковой антенны, на которую подавалось напряжение на частоте 13.56 МГц от ВЧ-генератора (Comdel CX1250S) через согласующее устройство (MKS ENI MW-10D). Снизу к кварцевой трубке примыкает цилиндрическая камера (downstream область) из нержавеющей стали (35 см диаметр и 10 см высота). Сетка из нержавеющей стали с ячейкой 40 μ м x 40 μ м с прозрачностью \sim 50% располагалась

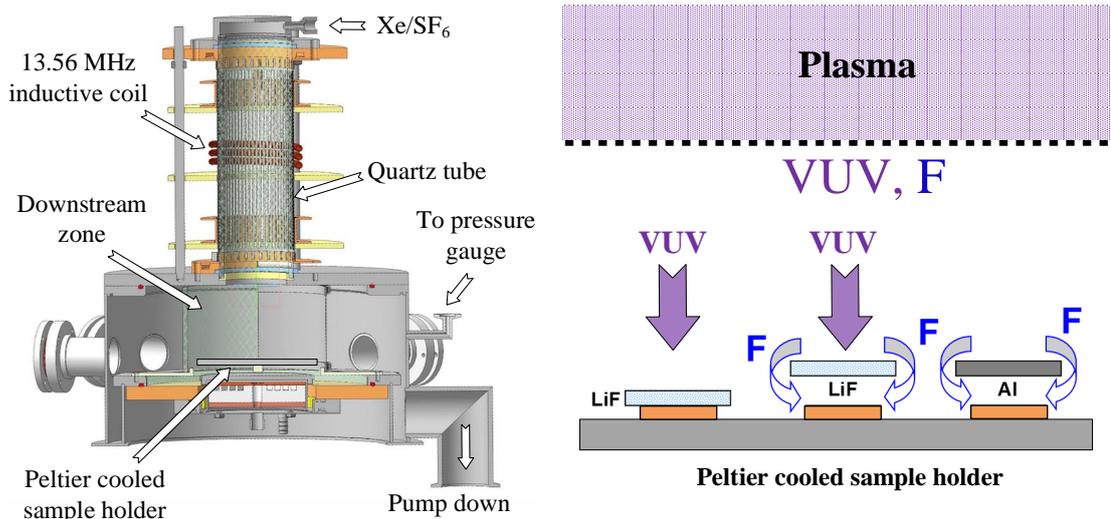


Рисунок 7.8 Схема установки и схема эксперимента для изучения защиты PDM полимера от радикалов F, ВУФ фотонов и совместного воздействия радикалов фтора и ВУФ фотонов

снизу кварцевой трубки, так что плазма не проникала внутрь downstream области (размер ячейки был меньше радиуса Дебая). Образцы располагались на специальном держателе с двухстадийным Пельтье охлаждением. Тепло от Пельтье элементов отводилось с помощью водяного охлаждения. Газ подавался сверху кварцевой трубки, откачка газа происходила внизу цилиндрической камеры. Для эксперимента использовалась смесь Xe/SF₆. Xe использовался как источник ВУФ фотонов на длине волны 147 нм, SF₆ - источник атомов фтора. Условия разряда были следующие: 200 Вт (13.56 МГц), Xe поток - 9 млн/мин, SF₆ поток - 3 млн/мин, давление - 50 мТорр.

В работе использовались три типа экспонирования образцов (см. правую часть рис. 7.8):

- Экспонирование только ВУФ фотонам. Образцы накрывались LiF стеклом (граница пропускания ~ 110 нм), так что свет на длине волны 147 нм достигал образцов.
- Одновременно ВУФ фотоны и радикалы фтора. LiF стекло располагалось на расстоянии нескольких миллиметров над поверхностью образцов, так что радикалы фтора достигали поверхности образцов.
- Радикалы фтора. Алюминивая пластинка располагалась на расстоянии нескольких миллиметров над поверхность образцов. В такой конфигурации до образцов доходили только радикалы фтора. Поскольку вероятности гибели радикалов фтора на поверхности алюминия невысокие, то над поверхностью образцов концентрация фтора не сильно отличалась от концентрации фтора в объеме камеры.

Травления образцов проводилось в емкостном двухчастотном коммерческом реакторе для травления 300 мм подложек TEL Tactras[®] Vigus, в котором мощность подается на 2-х частотах: 40 МГц и 13.56 МГц. В данном эксперименте использовалась только высокая частота.

УФ отжиг для удаления полимера проходил при следующих условиях: температура подложки 350 °С, атмосфера 2 Торр He/H₂, продолжительность - 5 мин - 15 мин.

Толщина образцов измерялась с помощью спектроскопического эллипсометра Sentech SE800, относительные изменения концентрации химических связей - FTIR анализа (Brucker IFS-66/v). Пористость диэлектриков измерялась с помощью эллипсометрического порозиметра с толуолом в качестве адсорбента. В порозиметре использовался эллипсометр Woollam M2000X (длины волн 246—998 нм). Анализ поверхности образцов проводился с помощью Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) (KRATOS AXIS Ultra DLD). Диэлектрическая константа измерялась методом нанесения Pt площадок заданных размеров и измерения емкости полученного конденсатора (см. описание метода в начале данной главы в пункте 7.2).

7.3.2 Образование слоя полимера на поверхности пор

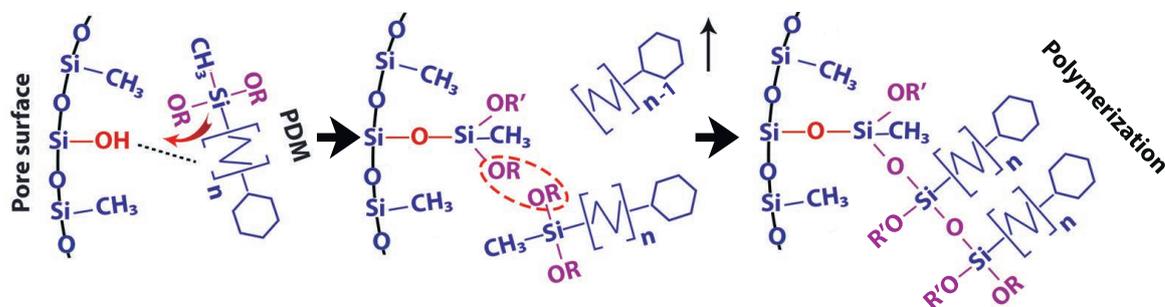


Рисунок 7.9 Схема покрытия стенки поры молекулами PDM

На рис. 7.9 показана предполагаемая схема образования полимерного слоя на поверхности пор. Механизм аналогичен тому, что используется в методе восстановления метильных групп low-k пленок после травления (метод silylation, например [122; 123]). Молекула PDM состоит из головной части, которая, в свою очередь, состоит из атома кремния, соединенного с 2 реакционными -OR группами и одной метильной группой, и хвостовой части, состоящей из органической алифатической цепочки и ароматической группы. В идеальном случае поверхности пор диэлектрика полностью покрыты метильными группами. Тем не менее, на поверхности пор есть остаточные -ОН

группы (фактически - это дефекты). Молекула PDM присоединяется к поверхности поры путем отрыва водорода из -ОН группы. Далее, другие молекулы PDM “цепляются” между собой через -OR группы.

Как было сказано в предыдущем пункте, для покрытия пор полимером был выбран процесс последовательного нанесения 1% раствора, в 1, 2 и 3 цикла, что позволяло контролировать толщину полимерного слоя и избежать неравномерного нанесения или закупоривания пор при увеличении концентрации раствора.

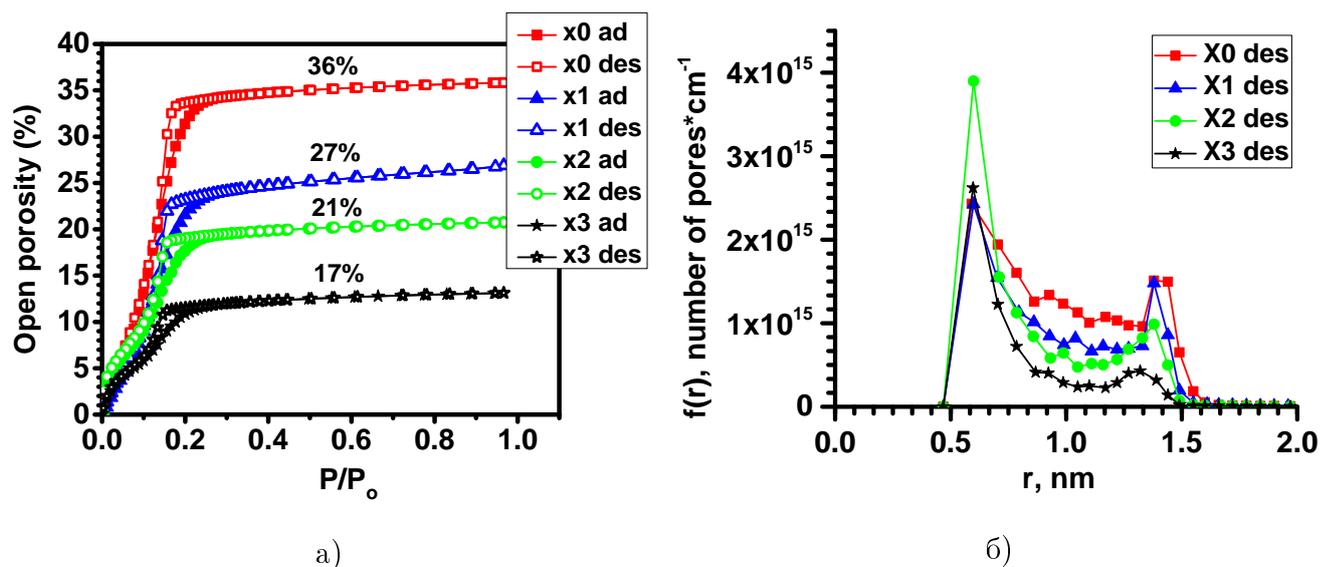


Рисунок 7.10 Результаты порозиметрии для образцов без полимера и после 1, 2 и 3 циклов нанесения полимера. (а) - процент объема материала, заполненного адсорбатом в зависимости от давления адсорбата, (б) - распределение пор по радиусу, пересчитанное из (а)

На рис. 7.10 показаны результаты порозиметрии для образцов без полимера и после 1, 2 и 3 циклов его нанесения. На рис. 7.10 а) показаны кривые адсорбции и десорбции - процент объема материала, заполненного адсорбатом (расчитанный по уравнению Лоренц-Лоренца из измеренного показателя преломления) в зависимости от давления адсорбата. Как известно, давление, при котором начинается конденсация газа, зависит от кривизны поверхности. Чем меньше радиус пор, тем при меньшем давлении начинается конденсация. Процент заполненных адсорбатом пор вычисляется из измеренного порозиметром показателя преломления, по формуле Лоренц-Лоренца:

$$\frac{n_{eff}^2 - 1}{n_{eff}^2 + 2} = V \frac{n_{ads}^2 - 1}{n_{ads}^2 + 2} + \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \quad (7.1)$$

где n_{eff} - измеренный показатель преломления, n_{ads} - показатель преломления адсорбата, n_p - начальный показатель преломления материала, V - доля заполненного адсорбатом объема материала. Из адсорбционной кривой вычисляется распределение пор по радиусу. Распределение пор по радиусу показано на рис. 7.10 б). Для мезопор, радиус пор 1–25 нм, можно пользоваться уравнением Кельвина:

$$r_k = \frac{2\gamma V_L}{RT \ln(P/P_0)} \quad (7.2)$$

где r_k - радиус поры, в которой начинается конденсация, P_0 - давление насыщенных паров адсорбата, P - давление адсорбата, T - температура, γ - поверхностное натяжение, R - универсальная газовая постоянная, V_L - молекулярный объем адсорбата. Радиус поры, $r_p = r_k + t$, где t - толщина адсорбированного слоя. Для микропор, радиус которых меньше 1 нм, необходимо пользоваться уравнением Дубинина-Радушкевича:

$$W/W_0 = \exp(-[RT \ln(P_0/P)]^2 / [\beta E_0]^2) \quad (7.3)$$

где W/W_0 - доля заполненного объема поры, E_0 - характерная энергия адсорбции, β - коэффициент афинности. Здесь мы не будем рассматривать распределение микропор, так как в этой области (маленькие поры - маленькое давление) велика ошибка измерения, поскольку необходимо точно поддерживать очень низкое давление адсорбата. Более подробное описание метода эллипсометрической порозиметрии можно найти, например, в [8; 124]. Как видно из рисунка (а), каждый последующий шаг нанесения полимера приводит к постепенному уменьшению пористости материала, начиная с 36 % для материала без полимера, заканчивая 17 % после 3-х циклов нанесения. Так же видно, что все адсорбционные кривые имеют схожую форму и возвращаются к начальной точке. Возвращение десорбционных кривых к начальной точке указывает на отсутствие частичного или полного запечатывания пор. Из рисунка видно, что с каждым последующим шагом нанесения уменьшается общая пористость материала и средний радиус пор. Стоит отметить, что данные для $r \sim 0.7$ нм не выглядят надежными, так как в этой области велика ошибка эксперимента (необходимо точно поддерживать низкое давление адсорбата) и применимость уравнения Кельвина, по которому рассчитывалось распределение пор, для таких малых пор вызывает сомнения. Для пор с $r \sim 1$ нм наблюдается уменьшение

их количества с каждым шагом нанесения полимера. Скорее всего, полимер сначала покрывает малые поры, поскольку он “затягивается” внутрь пленки капиллярными силами, а уже потом покрывает поры с большим радиусом.

Из рисунка рис. 7.10 можно сделать вывод о равномерном покрытии полимером стенок пор с каждым последующим шагом нанесения, по крайней мере до 3-го шага, и об отсутствии заполнения пор как минимум до 3-го цикла нанесения. Измерения эллипсометром образцов после нанесения полимера показали отсутствие слоя полимера поверх пленки.

7.3.3 Защита полимерным покрытием от радикалов фтора и фотонов в области вакуумного ультрафиолета

Как было ранее сказано, для анализа защиты диэлектрика слоем полимера, были выбраны три типа обработки образцов: только ВУФ фотоны, ВУФ фотоны и радикалы фтора, только радикалы фтора. Реакции диэлектрика с радикалами фтора зависят от температуры. Уменьшая температуру образца, можно существенно уменьшить деградацию диэлектрика под радикалами фтора. В данном эксперименте температура образцов изменялась от $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$. На рис. 7.11 показана зависимость толщины образцов от времени экспозиции.

Травление low-k атомами фтора не является линейным процессом, как это было показано в [16; 17; 19; 20], и как наблюдалось в данном эксперименте. Существенное уменьшение толщины пленки начинается со значительной задержки, на протяжении которой толщина пленки практически не изменяется. Длительность этой задержки (она же доза атомов фтора) зависит от температуры и от наличия полимера на стенках пор. Снижение температуры и наличие полимера замедляют скорость травления и продлевают плато, когда толщина образцов практически не изменяется. Снижение температуры приводит к уменьшению скоростей реакций атомов фтора с low-k. Удлинение участка плато в случае с полимером объясняется тем, что атомы фтора сначала реагируют с полимером, травят его, а потом уже сам диэлектрик. Из рисунка также видно, что скорость травления атомами фтора при совместном воздействии с ВУФ фотонами выше, чем при экспонировании только атомами фтора. Тем самым, в травлении low-k наблюдается синергетический эффект атомов фтора и ВУФ фотонов, о котором говорилось ранее в главе 3. При $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ для всех образцов толщина пленки практически не изменяется до 20 мин экспозиции и до 60 мин при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пока толщина образца не меняется, деградацию образцов можно напрямую сравнивать по убыли метильных групп во FTIR спектре. Если же толщина образца

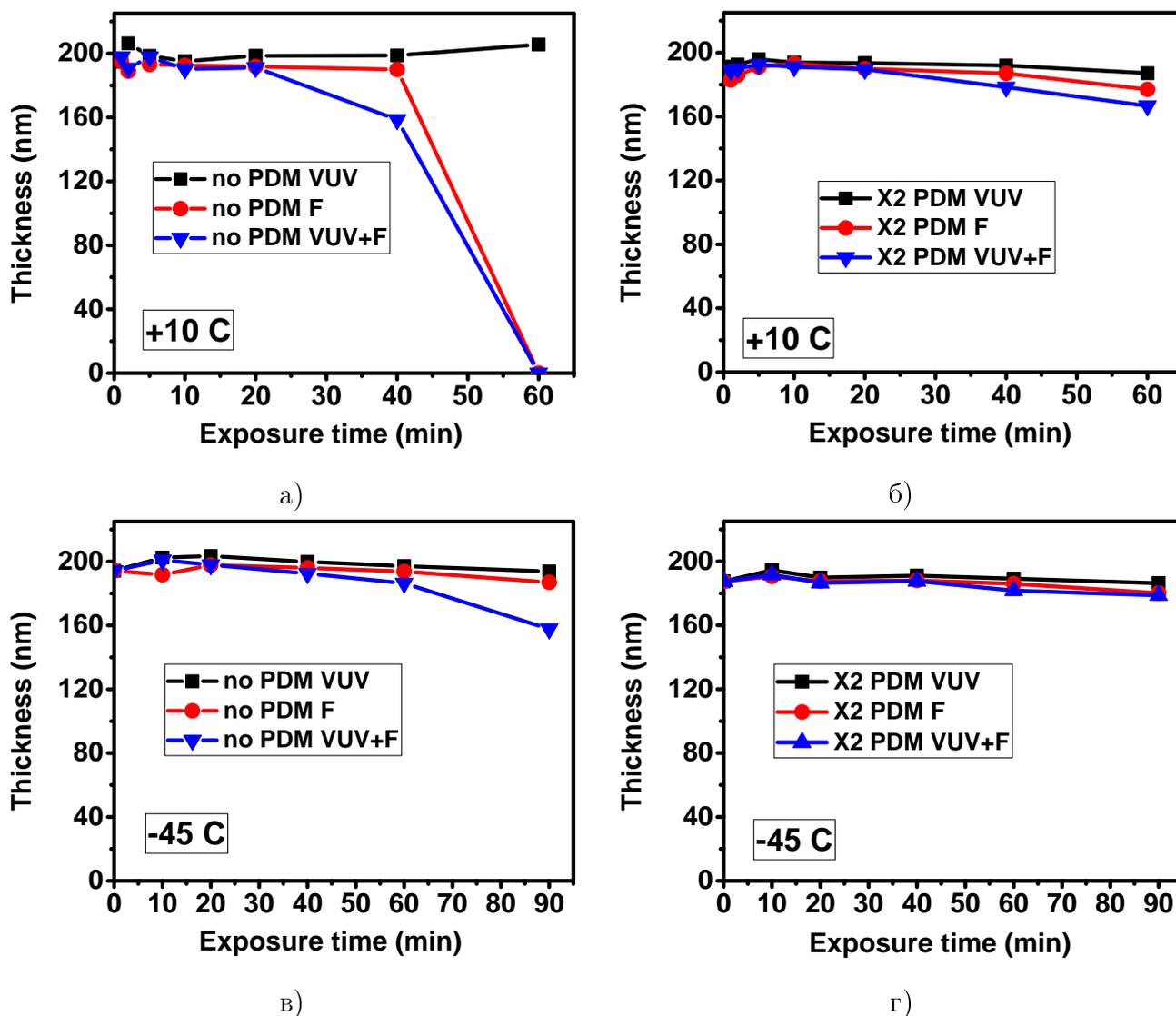


Рисунок 7.11 Зависимость толщины образцов от времени экспозиции: (а) +10 °С, без полимера, (б) +10 °С, 2 слоя полимера, (в) -45 °С, без полимера, (г) -45 °С, 2 слоя полимера

изменяется, то прямого сравнения провести нельзя, поскольку помимо убыли метильных групп идет стравливание деградировавшего слоя, а скорость травления разная для разных режимов/типов образцов/типов экспозиций.

Пример FTIR спектра для пленки без полимера до и после обработки атомами фтора показан на рис. 7.12. Сигнал от подложки и базовая линия вычтены из измеренного спектра.

Основные пики показаны на вставках. Детальный анализ FTIR спектров low-k OSG пленок можно найти в [125]. На приведенном примере спектра пленки после обработки атомами фтора вместе с уменьшением пика метильных групп ($\sim 1275 \text{ см}^{-1}$) видна широкая полоса воды ($3100\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$). Пики ($\sim 2750\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$) соответствуют колебаниям CH_x

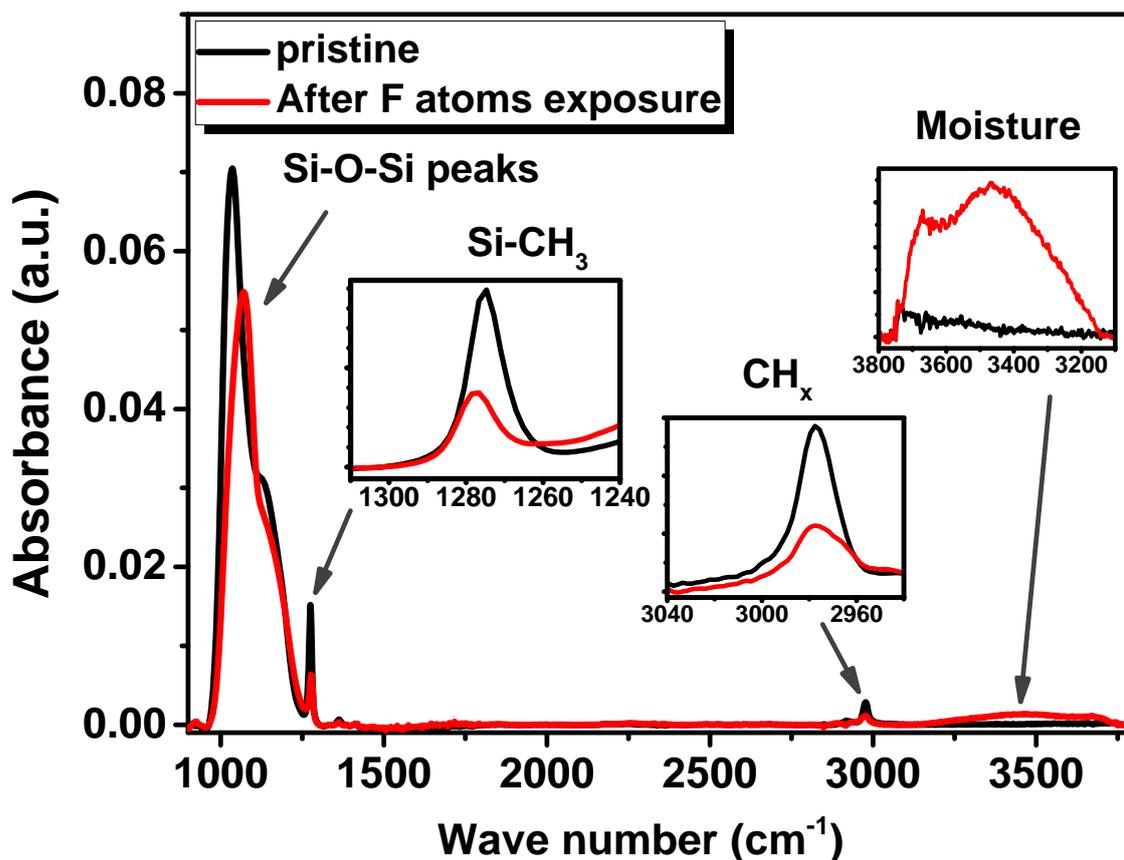


Рисунок 7.12 Пример спектра OSG 2.2 (без полимера) до и после обработки атомами фтора

групп. Для анализа деградации материала будет использован только пик метильных групп. На рис. 7.13 показана зависимость относительной концентрации метильных групп, измеренная с помощью FTIR анализа, от времени экспозиции для двух температур, +10 °С и -45 °С, и двух типов пленок: без полимера и с 2-мя слоями полимера.

Как видно из рисунка, полимер обеспечивает хорошую защиту метильных групп диэлектрика от атомов фтора. Вначале атомы фтора реагируют с полимером, а уже потом с диэлектриком. Данный эффект наблюдается для всех выбранных температур, однако более заметен при низкой температуре. Защита полимера от ВУФ фотонов значительно более слабая, чем от радикалов фтора. При поглощении ВУФ фотона диэлектриком существует вероятность отрыва метильной группы и вероятность ее ухода из материала без образования “пересадения” на оборванную Si- связь (оторвана метильная группа). Вместе эти две вероятности дают вероятность выхода метильной группы из материала при поглощении фотона, квантовый выход. Как было показано в [26] (см пункт 2.3) квантовый выход зависит от пористости материала, однако он слабо меняется при пористости 20 – 40%. Таким образом, квантовый выход практически одинаков для данных образцов. Тем самым,

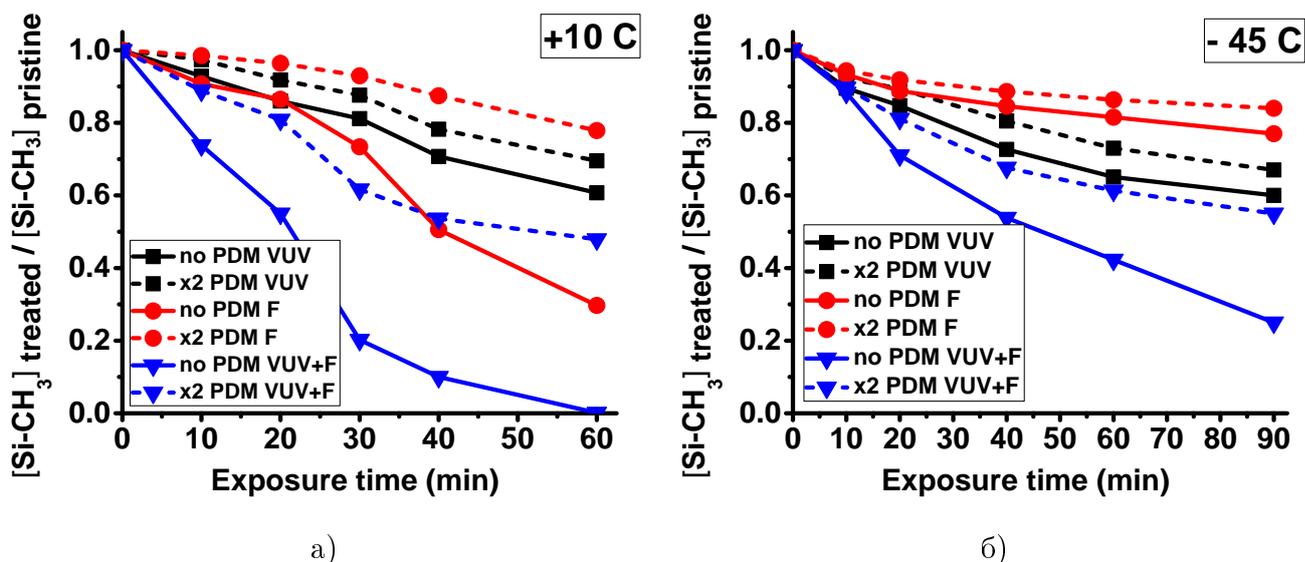


Рисунок 7.13 Зависимость относительной концентрации метильных групп, измеренная с помощью FTIR анализа, от времени экспозиции для двух температур, +10 °C (а) и -45 °C (б), и двух типов пленок: без полимера и с 2-мя слоями полимера

небольшое уменьшение деградации диэлектриков под действием ВУФ фотонов можно связать с небольшим увеличением поглощения фотонов, и, значит, уменьшением глубины проникновения фотонов. Одновременное экспонирование ВУФ фотонами и атомами фтора приводит к наибольшей убыли метильных групп, которая больше, чем сумма эффектов от ВУФ фотонов и атомов фтора по отдельности. Как видно из рисунка, наличие полимера на стенках пор приводит к значительному уменьшению деградации материала в этом случае. Изменения поверхности материала (в нашем случае - поверхность верхних пор) отслеживалось с помощью XPS (РФС) анализа. На рис. 7.14 показан C 1s спектр для двух типов образцов - без полимера и с 2 слоями полимера после 1 и 5 мин обработки атомами фтора и совместно ВУФ фотонами и атомами фтора.

После 1 мин обработки на спектре видны 3 пика, которые можно отнести к C-Si связям, 284.4–284.7 эВ, C-OH связям, ~ 286.5 эВ и C-F, ~ 289.3 эВ. Более высокая интенсивность C-Si связей для образцов с полимером может быть объяснено наличием таких связей в химической структуре полимера. После 5 мин экспозиции интенсивности C-OH и C-F пиков сильно возрастают. Кроме того, появляются два дополнительных пика с более высокой энергией связи. Эти пики могут быть отнесены к C-F₂ и C-F₃, ~ 290.8 эВ и ~ 293.1 эВ соответственно. Появление этих пиков хорошо согласуется с описанным ранее ступенчатым механизмом реакции F с метильными группами, при котором происходит поочередное замещение атомов водорода на атомы фтора. Площади C-F_x (x = 1, 2, 3)

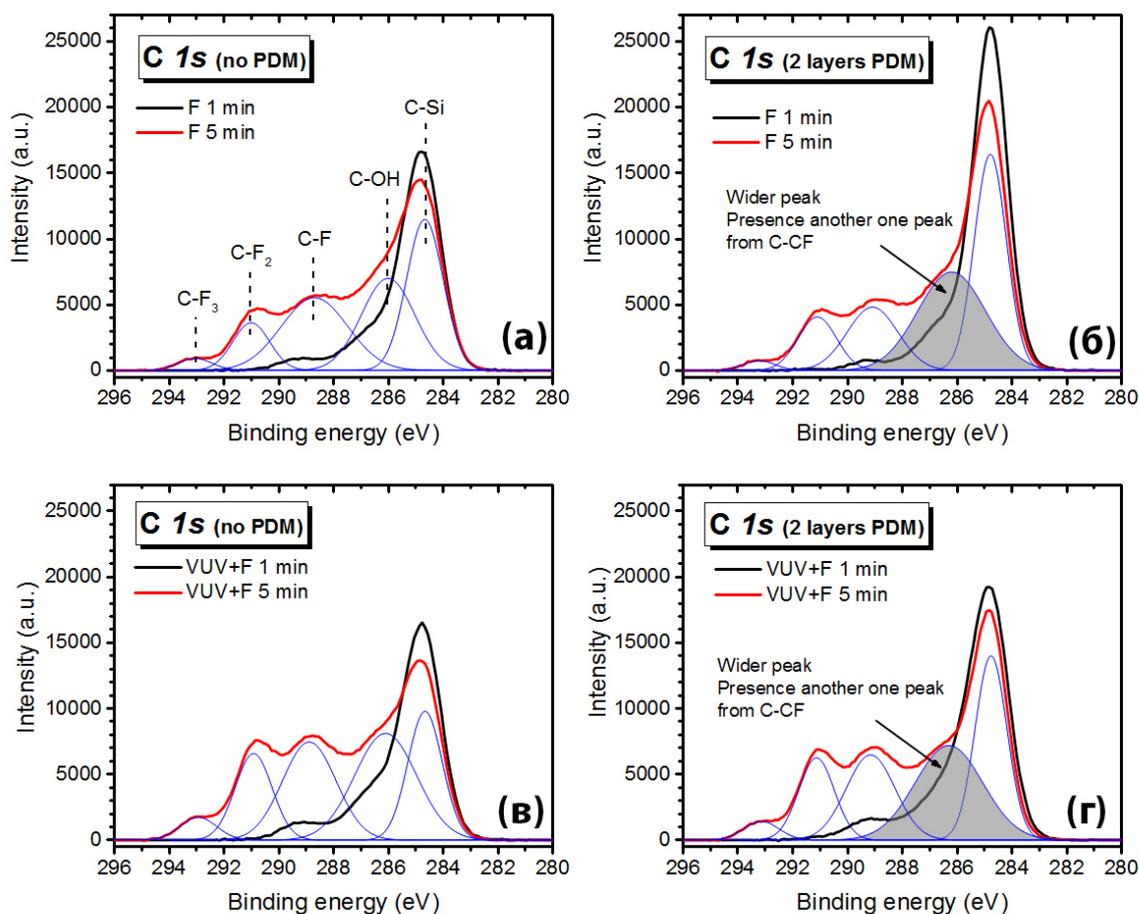


Рисунок 7.14 C 1s спектр для двух типов образцов - без полимера и с 2 слоями полимера после 1 и 5 мин обработки атомами фтора и совместно ВУФ фотонами и атомами фтора. (а) F - без полимера, (б) F - 2 слоя полимера, (в) ВУФ + F - без полимера, (г) ВУФ + F - 2 слоя полимера. Черная линия - спектр после 1 мин обработки, красная - 5 мин обработки, синяя - разложение спектра на отдельные пики

пиков для образца с полимером и без практически одинаковые. Небольшое уширение C-OH пика в образце с полимером может быть связано с наличием C-CF с близкой энергией связи. С другой стороны, для того же времени обработки под атомами F и ВУФ фотонами (совместно) C-F_x пики более интенсивные. Это подтверждает сделанные ранее выводы о синергизме ВУФ фотонов и атомов фтора.

На рис. 7.15 показаны F 1s спектры для тех же образцов, что и на рис. 7.14.

После 1 мин экспозиции атомами F и F+ ВУФ на спектрах виден один пик на 687.2 эВ, который можно отнести к F-C. Однако, когда образцы экспонировались в течении 5 мин, пик становился значительно более интенсивный и немного смещался в сторону меньших энергий связи. Это может быть связано с образованием F_x-CH_{3-x} связей, аналогично тому,

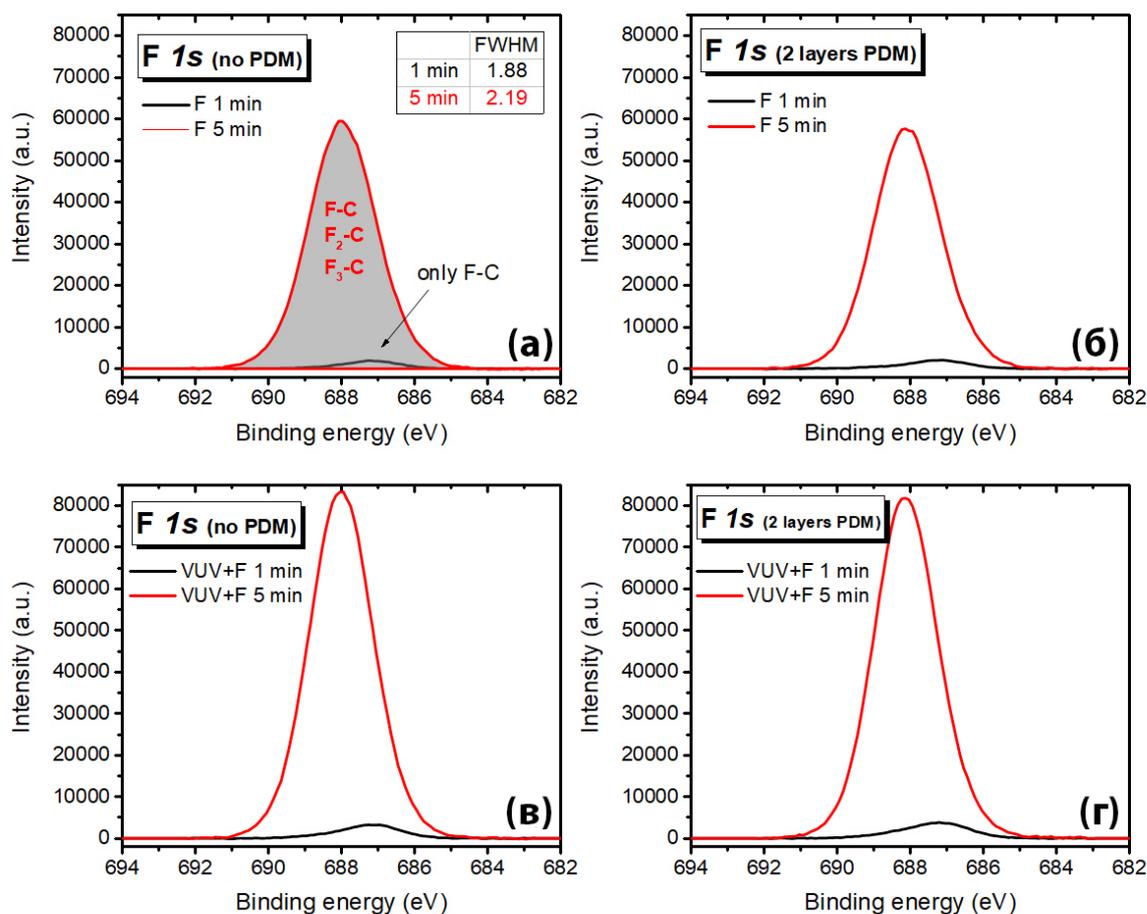


Рисунок 7.15 F 1s спектр для двух типов образцов - без полимера и с 2 слоями полимера после 1 и 5 мин обработки атомами фтора и совместно ВУФ фотонами и атомами фтора. (а) F - без полимера, (б) F - 2 слоя полимера, (в) ВУФ + F - без полимера, (г) ВУФ + F - 2 слоя полимера. Черная линия - спектр после 1 мин обработки, красная - 5 мин обработки

что наблюдалось на C 1s спектре. Если химические сдвиги между C 1s C-F, C-F₂ и C-F₃ достаточно велики, чтобы были видны отдельные пики на XPS спектре, то F 1s, обычно, имеет малые химические сдвиги. Поэтому, F 1s виден как единый пик на XPS спектре. Увеличение ширины F 1s пика при увеличении времени экспозиции как раз может быть связано с наличием нескольких близко расположенных пиков.

На рис. 7.16 показан поверхностный состав, измеренный с помощью XPS анализа. Как видно из рисунка, после нанесения полимера и последующего отжига процент атомов углерода увеличивается на ~ 10%. 5 мин обработки атомами F приводит, с одной стороны, к увеличению процента атомов F и C, с другой стороны, наблюдается уменьшение процента Si и O, причем соотношение Si/O практически не изменяется. Такое поведение атомов Si и

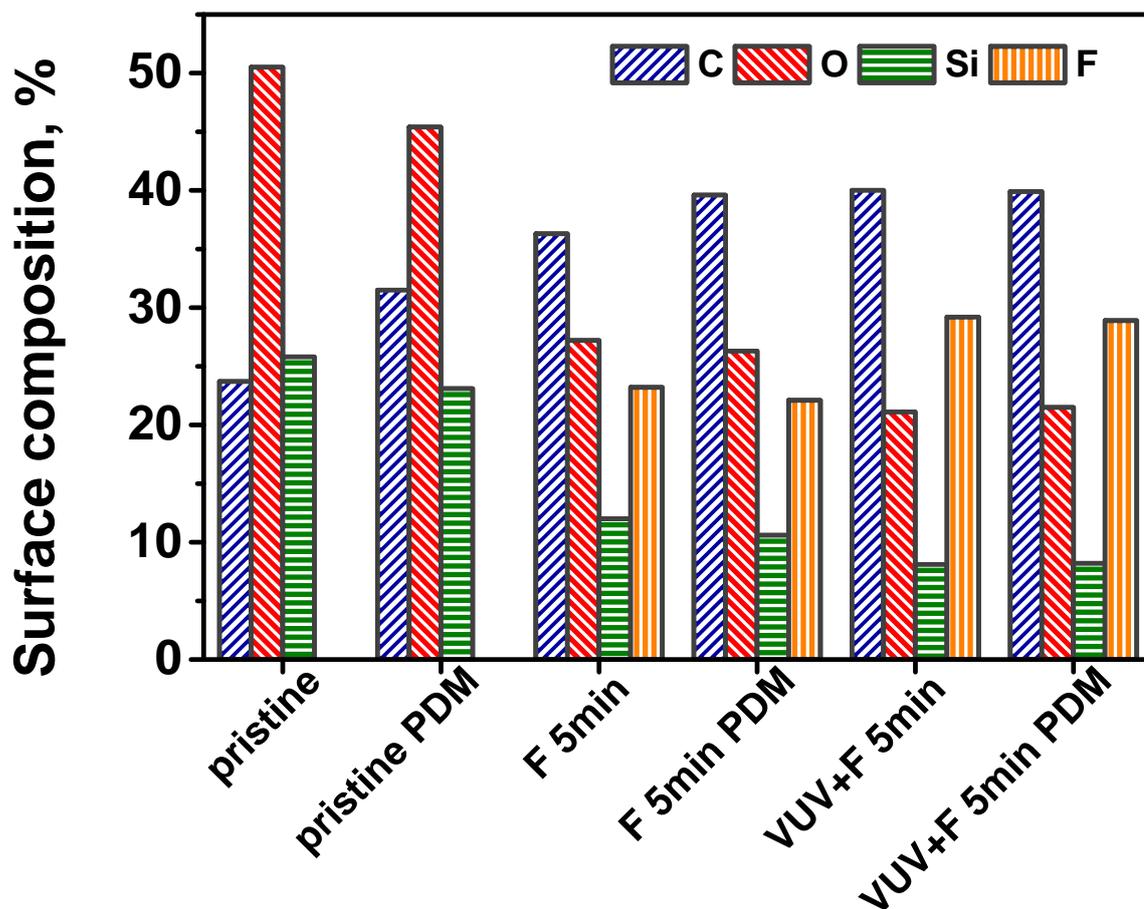


Рисунок 7.16 Поверхностный состав до и после обработки образцов в течении 5 мин атомами F и атомами F с ВУФ фотонами

О косвенно указывает на то, что помимо реакций с метильными группами, идет травление матрицы материала атомами фтора изнутри пор. В случае образцов с полимером вначале идет травление самого полимера, а уже потом матрицы материала. После 5 мин экспозиции F + ВУФ процент атомов углерода одинаковый в образцах с полимером и без. Это говорит о том, что полимер был полностью стравлен из верхних пор материала.

Из приведенных в данной главе экспериментальных данных можно сделать вывод, что полимер помогает заметно снизить деградацию диэлектрика при рассматриваемых температурах. Защита диэлектрика от атомов фтора хорошо заметна при комнатных температурах, когда реакции атомов фтора с материалом не замедлены. При низких температурах (до $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ в нашем случае), защита полимера от ВУФ фотонов становится более важной, поскольку ВУФ деградация начинает играть определяющую роль. Тем не менее, уменьшение деградации под ВУФ фотонами является незначительным. Тем не менее, хорошо видна защита полимера от совместного воздействия атомов фтора и ВУФ фотонов, когда вероятности реакции фтора с метильными группами усиливаются за счет

синергетического эффекта.

Как было ранее сказано, сам полимер становится гидрофильным в процессе травления и желательно удалить его после травления. В следующей главе будет описано удаление полимера с помощью УФ отжига.

7.3.4 Удаление полимера с помощью УФ отжига

Чтобы удалить полимер со стенок пор был использован метод УФ отжига. При УФ отжиге образец находится на подогреваемой подложке (в данном случае использовалась температура 350 °C) и облучается широкополосным УФ излучением ($\lambda > 190$ нм, так что low-k не деградировал). Отжиг проходил в 2 Торр атмосферы He/H₂. Эффективность удаления полимера проверялась с помощью FTIR анализа и эллипсометрической порозиметрии. Дифференциальный FTIR спектр (вычтен исходный спектр диэлектрика без полимера) в диапазоне 2500–4000 см⁻¹ для образца с 2 слоями полимера до и после УФ отжига показан на рис. 7.17 (а).

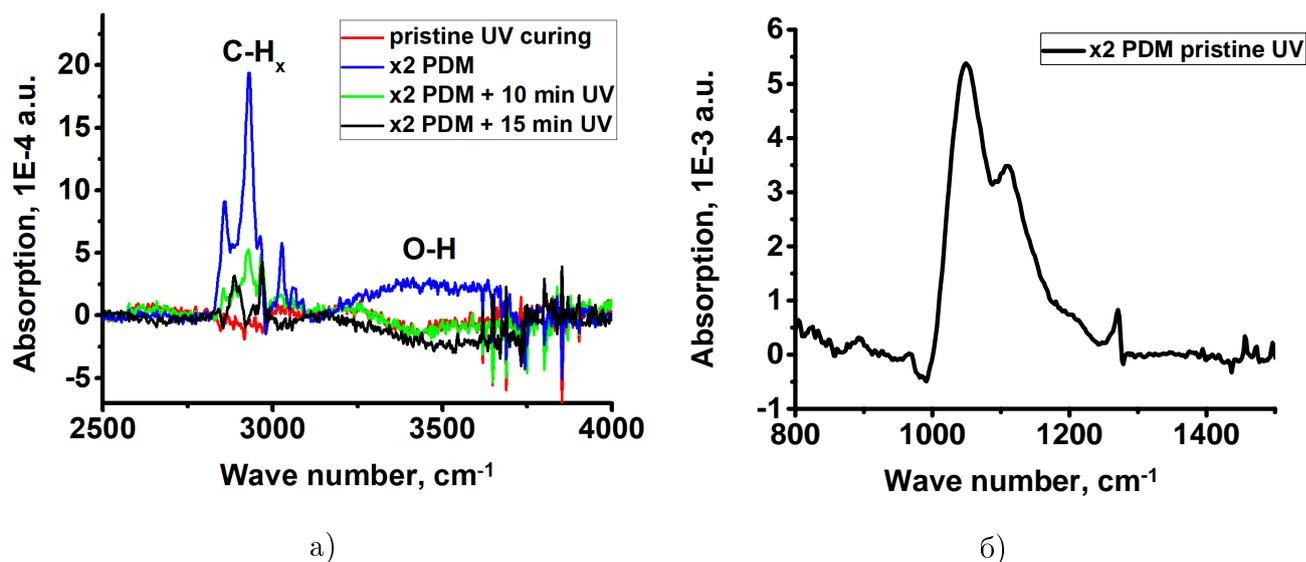


Рисунок 7.17 Дифференциальный FTIR спектр образца с 2 слоями полимера до и после УФ отжига в диапазоне 2500–4000 см⁻¹ (а) и 800–1500 см⁻¹ (б). На рисунке (а) красный спектр - УФ отжиг образца без полимера, синий - образец с полимером без отжига, зеленый и черный - с полимером после 10 мин и 15 мин УФ отжига соответственно. На рисунке (б)-дифференциальный спектр образца с 2 слоями полимера после УФ отжига

На спектрах видны симметричное и ассиметричное растяжение C-H₃ и C-H₂ связей (~ 2800–3000 см⁻¹) и широкий пик ОН групп (3100–4000 см⁻¹). Как видно из рисунка, сам по себе УФ отжиг не влияет на диэлектрик без полимера. Заметно лишь незначительное

уменьшение остаточной воды (физадсорбированная вода на подложке, на углеводородах из атмосферного воздуха и т.д.). После нанесения полимера, помимо увеличения интенсивности C-H₂ и C-H₃ пиков $\sim 2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (симметричное и асимметричное растяжение), появляется дополнительный пик $\sim 3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, который принадлежит C-H колебаниям в ароматической группе в полимере. Кроме того, видно небольшое увеличение OH полосы (полимер чуть более гидрофильный, чем сам диэлектрик). Как видно из рисунка, дополнительные пики ароматических групп полностью исчезают после 15 мин УФ отжига. Также исчезает OH полоса а интенсивность C-H₂ и C-H₃ пиков $\sim 2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ значительно уменьшается. Тем не менее, пики $\sim 2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ не уходят полностью, что говорит о наличии остатков полимера даже после 15 мин УФ отжига. Скорее всего, УФ отжиг разрывает CH₂-CH₂ связь между головной частью группы и хвостовой. Головная часть группы так и остается на поверхности поры. Этот вывод подтверждает дифференциальный FTIR спектр в области $800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ образцов 2-мя слоями полимера после УФ отжига, изображенный на рис. 7.17 (б). Как видно из рисунка, после отжига O-Si-O пики выше, чем в изначальном материале. Кроме того, спектры после УФ отжига не содержат широкого пика воды, то есть оставшаяся часть полимера является гидрофобной. На рис. 7.18 показаны результаты порозиметрии для образцов с полимером и без до и после УФ отжига.

Как было показано ранее рис. 7.10 нанесение полимера уменьшает пористость материала. После 10 мин УФ отжига пористость материала увеличивается на $\approx 4\%$, и еще на $\sim 3\text{--}4\%$ после 15 мин экспозиции. Так, разница в пористости начального материала без полимера и после нанесения 2 слоев полимера и 15 мин УФ отжига оказалась $\sim 1\text{--}2\%$. Это разница как раз и связана с наличием остатков головных частей полимерных молекул. Таким образом, FTIR анализ и порозиметрия показали, что с помощью УФ отжига можно практически полностью удалить полимер с поверхности пор, причем материал остается гидрофобным.

7.3.5 Влияние полимерной защиты на значение диэлектрической константы после травления

В предыдущих пунктах было показано снижение деградации диэлектрика под действием атомов фтора и ВУФ фотонов при нанесении полимера на поверхность пор. Кроме того, было показано, что с помощью УФ отжига можно почти полностью (уменьшение пористости материала всего $\sim 1\text{--}2\%$) удалить полимер из пор, оставляя материал

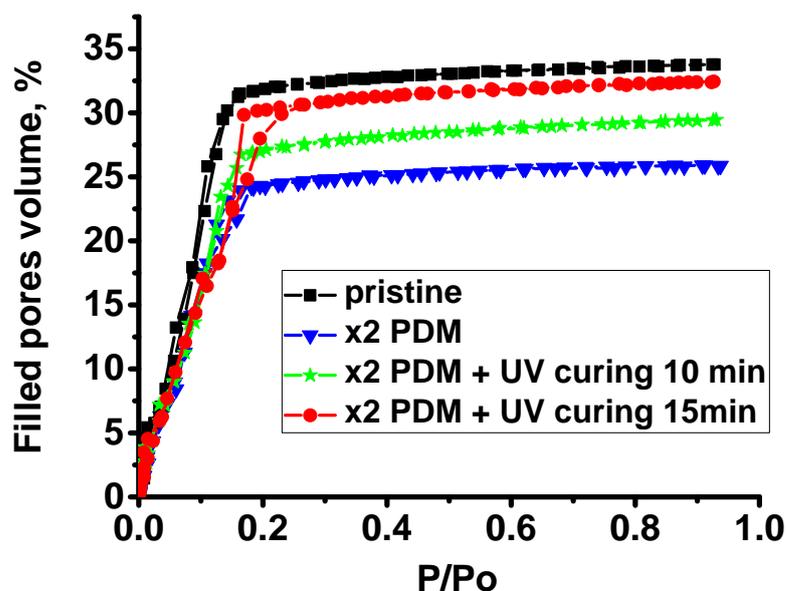


Рисунок 7.18 Результаты порозиметрии для образца без полимера и с полимером (2 слоя) до и после УФ отжига. Квадраты - кривая адсорбции и десорбции для пленки без полимера, треугольники - после нанесения 2 слоев полимера, звездочки - после нанесения 2 слоев полимера и 10 мин УФ отжига, круги - после нанесения 2 слоев полимера и 15 мин УФ отжига

гидрофобным. Рассмотрим теперь, как данный метод полимерной защиты повлияет на значение диэлектрической константы после травления материала в плазме. Для этого образцы с полимером и без были протравлены в емкостом ВЧ промышленном реакторе (TEL Tactras[®] Vigus). Для травления были выбраны 3 типа смесей/газов: CF_4 , Ar и CF_4/Ar . В первом случае практически вся деградация материала обусловлена атомами фтора, во втором случае - исключительно ВУФ фотонами, в третьем - и ВУФ фотонами и радикалами фтора. Таким образом, с помощью выбора травильной смеси моделировались 3 типа экспозиций, рассмотренных ранее. Параметры разрядов, в которых проходило травление, приведены в таблице 7.1

В случае с CF_4 и CF_4/Ar плазмы время травления подбиралось так, чтобы толщина пленки после травления уменьшилась вдвое. Для CF_4 $t \sim 1$ мин 40 с (немного отличалось для разных образцов) и $t \sim 50$ с для CF_4/Ar . Для Ar, где наблюдалось только небольшое уменьшение толщины пленки вследствие распыления, было выбрано время $t = 2$ мин. Мощность на низкой частоте не прикладывалась, чтобы уменьшить скорость травления и сделать разницу в деградации материала для разных образцов более заметной. Дело в том, что в технологии интересна, в первую очередь, деградация материала на боковых стенках, тогда как эксперименты были проведены на плоских образцах (без литографии, маски и

Таблица 7.1 Параметры емкостного разряда для изучения влияния полимерной защиты на значение диэлектрической константы после травления

N	Газ	Проток Ar, млн/мин	Проток CF ₄ , млн/мин	p, мторр	P ₄₀ МГц, Вт	P ₁₃ МГц, Вт	T под., °C	Тип деградации
1	CF ₄	0	100	120	500	0	20	F
2	Ar	100	0	120	500	0	20	ВУФ
3	CF ₄ /Ar	50	50	120	500	0	20	F+ВУФ

т.д.). В таком случае часть деградировавшего материала уходит в процессе травления. Чем меньше скорость травления (при одинаковых потоках фтора и ВУФ фотонов), тем больше величина деградировавшего слоя пленки после травления и тем проще делать выводы о деградации материала на боковой стенке в условиях реальной структуры.

Для анализа влияния полимерной защиты на значение диэлектрической константы были выбраны следующие образцы: OSG 2.2 без полимера, OSG 2.2 после 1 и 2 циклов нанесения полимера (обозначены как X1 PDM and X2 PDM соответственно). Кроме того, OSG 2.7 с меньшей пористостью (уже используется в технологии) был выбран в качестве референсного материала. Результаты измерения диэлектрической константы показаны на рис. 7.19.

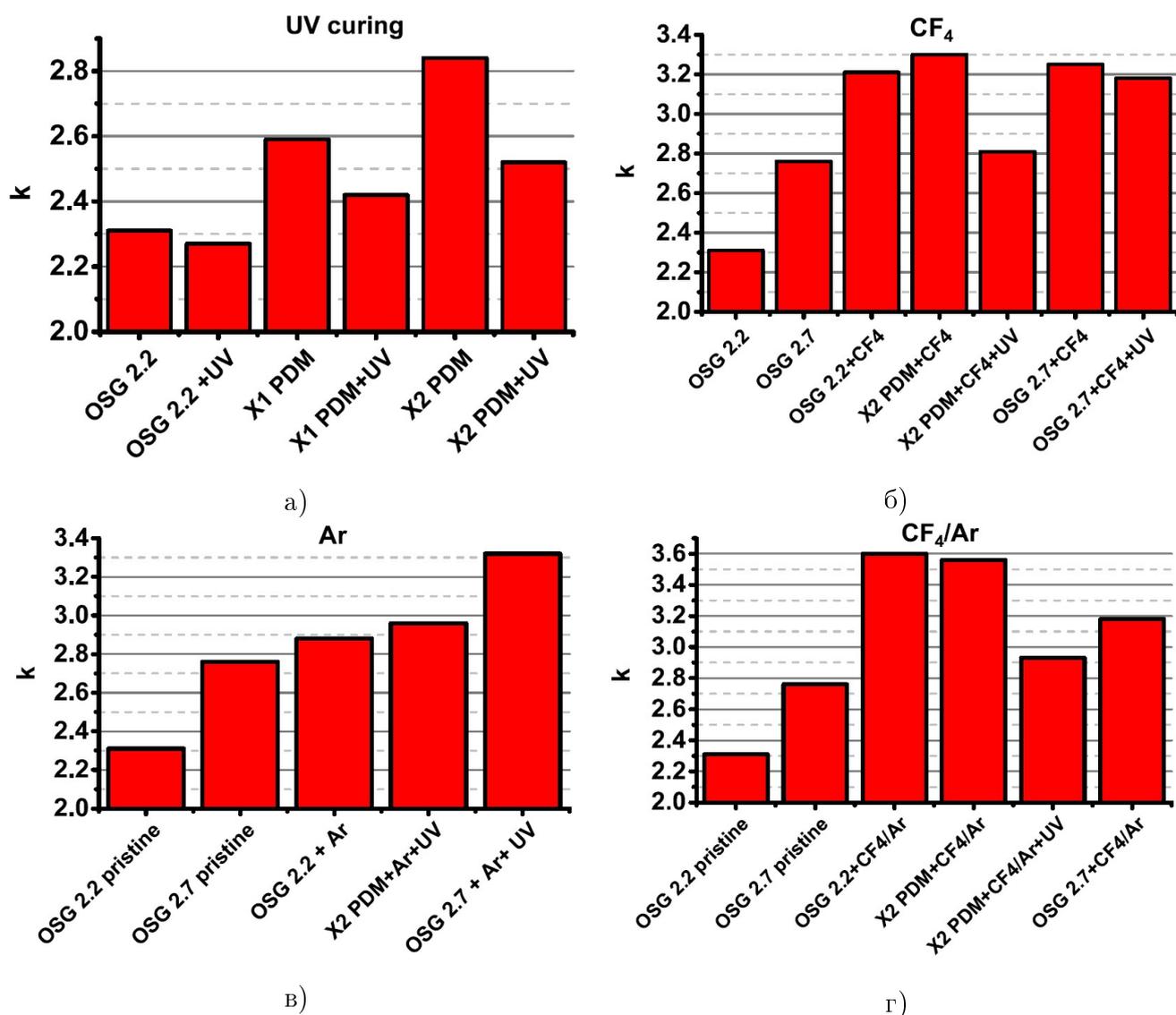


Рисунок 7.19 Значения диэлектрической константы для OSG 2.2 без полимера, OSG 2.2 после 1 и 2 циклов нанесения полимера и OSG 2.7 после а) 15 мин УФ отжига, б) травления в CF₄ плазме, в) обработки в Ar плазме, г) травления в CF₄/Ar плазме

На рис. 7.19 а) показано влияние УФ отжига на диэлектрическую константу. Из рисунка видно, что УФ отжиг уменьшает значение диэлектрической константы для материалов с нанесенным полимером. Тем не менее, диэлектрическая константа образцов с полимером не возвращается полностью к своему значению до нанесения полимера. Это вызвано теми остатками полимера после УФ отжига.

На рис. 7.19 б) показана диэлектрическая константа после травления в CF₄ плазме и УФ отжига. В данном случае деградация вызвана преимущественно атомами фтора. Все выбранные образцы имеют схожее значение диэлектрической константы после травления, $k \sim 3.2-3.3$. УФ отжиг образцов с полимером (2 слоя) позволяет снизить это значение до

$k = 2.8$, что лишь незначительно выше, чем начальное значение для OSG 2.7. Небольшое снижение диэлектрической константы для OSG 2.7 + CF_4 после УФ отжига может быть связано с частичным удалением адсорбированной воды и остатков фторуглеродов.

На рис. 7.19 в) показано влияние на диэлектрическую константу обработки в Ar плазме. В данном случае деградация диэлектриков обусловлена исключительно ВУФ фотонами. Значения константы для образца без полимера и с полимером после УФ отжига довольно близки и равны $k \sim 2.8-2.9$. Это значение также чуть выше, чем начальное значение для OSG 2.7, и значительно ниже чем для OSG 2.7 после Ar плазмы ~ 3.3 . В данном случае защита полимером не столь существенна (как и было показано в подпункте 7.3.4) и положительный эффект сбалансирован неполным удалением полимера. Конечно, в реальных условиях результат будет зависеть от конкретного времени экспозиции (скорости травления), что обычно в пределах 30 с - 2 мин, но качественно результат останется тем же.

На рис. 7.19 г) показана диэлектрическая константа после травления в CF_4/Ar плазме и УФ отжига. В данном случае деградация диэлектрика обусловлена как атомами фтора, так и ВУФ фотонами. Пленки OSG 2.2 и OSG 2.2 с полимером имеют схожее значение константы после травления, $k \sim 3.5-3.6$. УФ отжиг образцов с полимером позволяет значительно снизить это значение, до $k = 2.9$. Это значение меньше того, которое показал OSG 2.7 материал после травления ($k = 3.2$).

Измерения диэлектрической константы после травления и УФ отжига подтвердили выводы о существенной степени защиты диэлектрика полимером в условиях CF_4 плазмы. В случае ВУФ фотонов (Ar плазма) положительный эффект полимерной защиты сбалансирован неполным удалением полимера в процессе УФ отжига. Наибольший положительный эффект данного метода на значение диэлектрической константы наблюдается для случая совместного воздействия ВУФ фотонов и атомов F (CF_4/Ar). Стоит отметить, что из выбранных типов плазмы, последняя является наиболее приближенной к технологии. Также, для всех выбранных типов плазмы OSG 2.2 материал с полимером и последующим УФ отжигом показал значение диэлектрической константы меньше, чем референсный OSG 2.7, а в случае CF_4 содержащих плазм это значение было меньше, чем у чистого OSG 2.2.

7.3.6 Основные выводы

Кратко перечислим основные выводы эксперимента по защите диэлектриков покрытием стенок пор PDM полимером:

- В эксперименте был протестирован метод защиты диэлектриков покрытием стенок пор PDM полимером.
- Как было показано ранее, степень защиты диэлектрика зависит от толщины слоя полимера на стенках пор. Для нанесения полимера был применен многоступенчатый подход, когда один и тот же цикл нанесения повторялся несколько раз. Этот метод позволял аккуратно контролировать толщину полимера на стенках пор, сохраняя равномерность нанесения по глубине образца и избегая излишков полимера на поверхности пленки.
- Для изучения защиты полимером, образцы OSG 2.2 материала экспонировались атомами фтора, ВУФ фотонами и совместно атомами фтора и ВУФ фотонами при температурах от $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Была показана хорошая защита диэлектрика от радикалов фтора, тогда как защита от ВУФ фотонов была найдена не существенной. Из-за синергетического эффекта ВУФ фотонов и радикалов фтора деградация материала и скорость травления при совместном воздействии фтора и ВУФ фотонов была больше, чем их сумма по отдельности. Как и в случае с атомами фтора была показана значительная защита полимером при совместном воздействии атомов фтора и ВУФ фотонов.
- В работе [120] было показано, что положительный эффект защиты диэлектрика нивелируется как наличием полимера в порах (ниже пористость), так и гидрофилизацией самого полимера. В данной работе была показана возможность удаления полимера из пор с помощью УФ отжига. После 15 мин УФ отжига полимер практически полностью удалялся из материала, а пористость материала отличалась от начальной на 1–2%.
- Для того, чтобы проанализировать влияние данного метода защиты на значение диэлектрической константы, образцы были протравлены в емкостной ВЧ (40 МГц) плазме в CF_4 (радикалы фтора), Ar (ВУФ фотоны), CF_4/Ar (радикалы фтора и ВУФ фотоны). В качестве референсного материала в таких же условиях травилась пленки OSG 2.7 материала с меньшей пористостью, который уже применяется в

технологии. После травления образцы проходили УФ отжиг. Было показано, что для всех выбранных типов плазмы OSG 2.2 материал с полимером и последующим УФ отжигом дает после травления значение диэлектрической константы меньше, чем референсный OSG 2.7 (после травления), а в случае с CF_4 -содержащих плазм это значение было меньше, чем у чистого OSG 2.2.

Заключение

Целью данной работы было исследование деградации пористых диэлектриков с низким показателем преломления (low-k диэлектрики) в процессе травления в ВЧ плазме, а так же изучение методов уменьшения деградации диэлектриков в процессе травления с помощью выбора газовой смеси для травления и частичного или полного заполнения пор специальным полимером. Приведем основные выводы 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 Монте-Карло модели таких разрядов. Данная модель ВЧ разряда в $\text{Ar}/\text{CF}_4/\text{CHF}_3$ 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 . Продемонстрировано заметное снижение деградации диэлектриков при понижении температуры подложки, а также при исключении аргона из травильной смеси.
- Показано существенное уменьшение деградации low-k диэлектриков в процессе травления методом заполнения пор полимером с последующей очисткой диэлектрика от полимера.
- Показано сильное снижение деградации low-k диэлектриков в процессе травления с помощью покрытия стенок пор тонким слоем полимера. Продемонстрирована 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.

Результаты, полученные в данной диссертационной работе, могут быть непосредственно применены как для дальнейшего исследования травления и деградации нанопористых low-k диэлектриков, так и для разработки способов бездефектного травления диэлектриков. Поскольку на данный момент проблема интеграции low-k диэлектриков стоит довольно остро, результаты исследования могут быть применены в настоящее время.

Автор благодарит своего научного руководителя **Рахимова А.Т.**, а также **Рахимову Т.В.** за неоценимую помощь и поддержку как в проведении самих исследований, организации полезного и интересного сотрудничества с ведущим мировым центром микроэлектроники IMEC, так и в решении всевозможных организационных и бюрократических проблем. Автор хотел бы отдельно поблагодарить **Лопаяева Д.В.**, который, фактически, осуществлял непосредственное научное руководство, а также был

незаменимым наставником, как в области научных, так и жизненных вопросов. Автор также хотел бы поблагодарить своих коллег из экспериментальной группы: **Зырянова С.М., Богданову М.А. и Волынца А.В.** Также стоит отметить теоретическую группу, в частности **Рахимову Т.В., Прошину О.В. и Маленкелевича Ю.А.** за совместные работы. Автор также хотел бы отметить **Бакланова М.Р.** за научное руководство и организацию работы в ИМЕС.

Отдельно автор выражает **БОЛЬШУЮ** благодарность своим **родителям** и **родственникам** за непрерывную помощь и поддержку во всех жизненных ситуациях.

Публикации автора по теме диссертации

В рецензируемых журналах, индексируемых Scopus и Web of Science

- A1 D. V. Lopaev, S. M. Zyryanov, A. I. Zotovich, T. V. Rakhimova, Y. A. Mankelevich, A. T. Rakhimov, M. R. Baklanov. 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
- A2 O. Proshina, T. Rakhimova, A. Zotovich, D. Lopaev, S. Zyryanov, A. Rakhimov. Multifold study of volume plasma chemistry in Ar/CF₄ and Ar/CHF₃ CCP discharges // Plasma Sources Science and Technology, 2017. Т. 26, N^o 7. с. 075005
- A3 D. V. Lopaev, A. V. Volynets, S. M. Zyryanov, A. I. Zotovich, A. T. Rakhimov. Actinometry of O, N and F atoms // Journal of Physics D - Applied Physics. United Kingdom, 2017. Т. 50. с. 075202
- A4 Z. el Otel, V. Šamara, A. Zotovich, T. Hansen, J.F. de Marneffe, M.R. Baklanov. Vacuum ultra-violet emission of CF₄ and CF₃I 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
- A5 A. Zotovich, O. Proshina, Z. el Otel, D. Lopaev, T. Rakhimova, A. Rakhimov, J.F. de Marneffe, M. R. Baklanov. Comparison of vacuum ultra-violet emission of Ar/CF₄ and Ar/CF₃I capacitively coupled plasmas // Plasma Sources Science and Technology, 2016. Т. 25, N^o 5. с. 055001
- A6 D. Lopaev, Y. A. Mankelevich, T. V. Rakhimova, A. Zotovich, S. M. Zyryanov, M. R. Baklanov. Damage and etching of ultra low-k materials in fluorocarbon plasma at lowered temperatures // Journal of Physics D: Applied Physics. 2017. Т. 50, N^o 48. с. 485202
- A7 Z.Liping, J.-F. de Marneffe, M. H. Heyne, N. Sergej, S. Yiting, A. Zotovich, Z. e. Otel, V.Felim, D. G. Stefan, M. R. Baklanov. Improved Plasma Resistance for Porous Low-k Dielectrics by Pore Stuffing Approach // ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2014. Т. 4, N^o 1. с. 3098–3107

- A8 E. N. Voronina, Y. A. Mankelevich, T. V. Rakhimova, A. P. Palov, D. V. Lopaev, S. M. Zyryanov, A. I. Zotovich, M. R. Baklanov. Experimental and DFT study of nitrogen atoms interactions with SiOCH low-k films // European Physical Journal D., 2017. T. 71. c. 111
- A9 D. V. Lopaev, T. V. Rakhimova, A. T. Rakhimov, A. I. Zotovich, S. M. Zyryanov, M. R. Baklanov. 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. T. 51, N⁰ 2. c. 02LT02

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, № 5. — с. 33–35.
3. Wikipedia.org. — URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Moore%27s_law.
4. *Donnelly V. M., Kornblit A.* Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. — 2013. — Т. 31, № 5. — с. 050825.
5. *Mack C.* Fundamental Principles of Optical Lithography: The Science of Microfabrication. — WILEY, 2007.
6. *Jeng S., Chang M., Kroger T., [и др.]*. 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.
7. *Bohr M.* Interconnect scaling—the real limiter to high-performance ULSI // Int. Elect. Dev. Meet. Т. 241. — 1995. — с. 214–244.
8. *Maex K., Baklanov M.R., Shamiryan D., Jacopi F., [и др.]*. Low dielectric constant materials for microelectronics // Journal of Applied Physics. — 2003. — Т. 93, № 11. — с. 8793–8841.
9. *Dubois G., Volksen W., Magbitang T., [и др.]*. Molecular Network Reinforcement of Sol–Gel Glasses // Advanced Materials. — 2007. — Т. 19, № 22. — с. 3989–3994.
10. *Hatton B. D., Landskron K., Whitnall W., [и др.]*. Spin-Coated Periodic Mesoporous Organosilica Thin Films—Towards a New Generation of Low-Dielectric-Constant Materials // Advanced Functional Materials. — 2005. — Т. 15, № 5. — с. 823–829.
11. *Flamm D. L., Donnelly V. M., Mucha J. A.* The reaction of fluorine atoms with silicon // Journal of Applied Physics. — 1981. — Т. 52, № 5. — с. 3633–3639.

12. *Coburn J. W.* In situ Auger electron spectroscopy of Si and SiO₂ surfaces plasma etched in CF₄H₂ glow discharges // *Journal of Applied Physics*. — 1979. — Т. 50, N^o 8. — с. 5210–5213.
13. *Eon D., Raballand V., Cartry G.*, [и др.]. High density fluorocarbon plasma etching of methylsilsesquioxane SiOC(H) low-k material and SiC(H) etch stop layer: surface analyses and investigation of etch mechanisms // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2007. — Т. 40, N^o 13. — с. 3951.
14. *Posseme N., Chevolleau T., Joubert O.*, [и др.]. Etching mechanisms of low-k SiOCH and selectivity to SiCH and SiO₂ in fluorocarbon based plasmas // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. — 2003. — Т. 21, N^o 6. — с. 2432–2440.
15. *Sankaran A., Kushner M. J.* Etching of porous and solid SiO₂ in ArC₄F₈, O₂C₄F₈ and ArO₂C₄F₈ plasmas // *Journal of Applied Physics*. — 2005. — Т. 97, N^o 2. — с. 023307.
16. *Rakhimova T. V., Lopaev D. V., Mankelevich Y. A.*, [и др.]. Interaction of F atoms with SiOCH ultra-low- k films: I. Fluorination and damage // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2015. — Т. 48, N^o 17. — с. 175203.
17. *Rakhimova T. V., Lopaev D. V., Mankelevich Y. A.*, [и др.]. Interaction of F atoms with SiOCH ultra low-k films. Part II: etching // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2015. — Т. 48, N^o 17. — с. 175204.
18. *Voronina E. N., Mankelevich Y. A., Rakhimova T. V.* Reactive pathways of hydrogen and carbon removal from organosilicate glass low- κ films by F atoms // *The European Physical Journal D*. — 2017. — July. — Т. 71, N^o 7. — с. 184.
19. *Mankelevich Y. A., Voronina E. N., Rakhimova T. V.*, [и др.]. Fluorine atoms interaction with the nanoporous materials: experiment and DFT simulation // *The European Physical Journal D*. — 2017. — May. — Т. 71, N^o 5. — с. 126.
20. *Mankelevich Y. A., Voronina E. N., Rakhimova T. V.*, [и др.]. Multi-step reaction mechanism for F atom interactions with organosilicate glass and SiO_x films // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2016. — Т. 49, N^o 34. — с. 345203.
21. *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. — Т. 31, N^o 4. — с. 041302.

22. *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. — Т. 44, N^o 32. — с. 325203.
23. *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. — Т. 43, N^o 42. — с. 425201.
24. *Shoeb J., Wang M. M., Kushner M. J.* Damage by radicals and photons during plasma cleaning of porous low-k SiOCH. I. Ar/O₂ and He/H₂ plasmas // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 2012. — Т. 30, N^o 4. — с. 041303.
25. *Rakhimova T. V., Rakhimov A. T., Mankelevich Y. A., [и др.]*. Modification of organosilicate glasses low-k films under extreme and vacuum ultraviolet radiation // *Applied Physics Letters*. — 2013. — Т. 102, N^o 11. — с. 111902.
26. *Rakhimova T. V., Rakhimov A. T., Mankelevich Y. A., [и др.]*. Low- k films modification under EUV and VUV radiation // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2014. — Т. 47, N^o 2. — с. 025102.
27. *Dolgov A., Yakushev O., Abrikosov A., [и др.]*. Extreme ultraviolet (EUV) source and ultra-high vacuum chamber for studying EUV-induced processes // *Plasma Sources Science and Technology*. — 2015. — Т. 24, N^o 3. — с. 035003.
28. *Palik E.* Handbook of Optical Constants of Solids. — Academic Press, 2012.
29. *Liszkay L., Corbel C., Raboin L., [и др.]*. Mesoporous silica films with varying porous volume fraction: Direct correlation between ortho-positronium annihilation decay and escape yield into vacuum // *Applied Physics Letters*. — 2009. — Т. 95, N^o 12. — с. 124103.
30. *Dull T. L., Frieze W. E., Gidley D. W., [и др.]*. Determination of Pore Size in Mesoporous Thin Films from the Annihilation Lifetime of Positronium // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2001. — Т. 105, N^o 20. — с. 4657–4662.
31. *Gidley D. W., Frieze W. E., Dull T. L., [и др.]*. Positronium annihilation in mesoporous thin films // *Phys. Rev. B*. — 1999. — Aug. — Т. 60, в. 8. — с. R5157–R5160.
32. *Lopaev D. V., Rakhlin V. V., Zyryanov S. M., [и др.]*. Photoabsorption and damage of OSG low-k films by VUV emission at 140–160nm // *Plasma Processes and Polymers*. — — с. e1700166–n/a. — e1700166.

33. *Woodworth J. R., Riley M. E., Amatucci V. A.*, [и др.]. Absolute intensities of the vacuum ultraviolet spectra in oxide etch plasma processing discharges // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. — 2001. — Т. 19, N^o 1. — с. 45–55.
34. *Tatsumi T., Fukuda S., Kadomura S.* Radiation Damage of SiO₂ Surface Induced by Vacuum Ultraviolet Photons of High-Density Plasma // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1994. — Т. 33, N^o 4S. — с. 2175.
35. *Lopaev D. V., Volynets A. V., Zyryanov S. M.*, [и др.]. Actinometry of O, N and F atoms // *Journal of Physics D - Applied Physics*. — United Kingdom, 2017. — Т. 50. — с. 075202.
36. *Godyak V. A., Demidov V. I.* Probe measurements of electron-energy distributions in plasmas: what can we measure and how can we achieve reliable results? // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2011. — Т. 44, N^o 26. — с. 269501.
37. *Godyak V. A.* *Measuring EEDF in Gas Discharge Plasmas* / ed. by O. Auciello, A. Grass-Marti, J. A. Valles-Abarca, [и др.]. — Dordrecht :Springer Netherlands, 1990. — с. 95–134. — URL: http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-1946-4_4.
38. *Godyak V. A., Piejak R. B., Alexandrovich B. M.* Measurement of electron energy distribution in low-pressure RF discharges // *Plasma Sources Science and Technology*. — 1992. — Т. 1, N^o 1. — с. 36.
39. *Biondi M. A.* Measurement of the Electron Density in Ionized Gases by Microwave Techniques // *Review of Scientific Instruments*. — 1951. — Т. 22, N^o 7. — с. 500–502.
40. *Stenzel R. L.* Microwave resonator probe for localized density measurements in weakly magnetized plasmas // *Review of Scientific Instruments*. — 1976. — Т. 47, N^o 5. — с. 603–607.
41. *Piejak R. B., Godyak V. A., Garner R.*, [и др.]. The hairpin resonator: A plasma density measuring technique revisited // *Journal of Applied Physics*. — 2004. — Т. 95, N^o 7. — с. 3785–3791.
42. *Piejak R. B., Al-Kuzee J., Braithwaite N. S. J.* Hairpin resonator probe measurements in RF plasmas // *Plasma Sources Science and Technology*. — 2005. — Т. 14, N^o 4. — с. 734.
43. *Kechkar S., Babu S. K., Swift P.*, [и др.]. Investigation of absolute atomic fluorine density in a capacitively coupled SF₆/O₂/Ar and SF₆/Ar discharge // *Plasma Sources Science and Technology*. — 2014. — Т. 23, N^o 6. — с. 065029.

44. *Singh H., Coburn J. W., Graves D. B.* Appearance potential mass spectrometry: Discrimination of dissociative ionization products // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. — 2000. — T. 18, N^o 2. — c. 299–305.
45. *Schwarzenbach W., Tserepi A., Derouard J., [и др.]*. Mass Spectrometric Detection of F Atoms and CF_x Radicals in CF₄ Plasmas // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1997. — T. 36, N^o 7S. — c. 4644.
46. *Pulpytel J., Arefi-Khonsari F., Morscheidt W.* Threshold ionization mass spectrometry study of singlet molecular oxygen in the deposition of SnO₂ by PACVD // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2005. — T. 38, N^o 9. — c. 1390.
47. *Kawai Y., Sasaki K., Kadota K.* Comparison of the Fluorine Atom Density Measured by Actinometry and Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1997. — T. 36, N^o 9A. — c. L1261.
48. *Vacquié S., Gleizes A., Sabsabi M.* Measurement of the photodetachment cross section of the negative ion of fluorine // *Phys. Rev. A*. — 1987. — Feb. — T. 35, B. 4. — c. 1615–1620.
49. *www.nist.gov*. — URL: <https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/calibrations/sp250-3.pdf>.
50. *Allison R., Burns J., Tuzzolino A.* Absolute Fluorescent Quantum Efficiency of Sodium Salicylate // *Jornal of the Optical Society Of America*. — 1964. — T. 54, N^o 6. — c. 747–751.
51. *Rakhimova T. V., Braginsky O. V., Klopovskiy K. S., [и др.]*. Experimental and Theoretical Studies of Radical Production in RF CCP Discharge at 81-MHz Frequency in Ar/CF₄ and Ar/CHF₃ Mixtures // *IEEE Transactions on Plasma Science*. — 2009. — Sept. — T. 37, N^o 9. — c. 1683–1696.
52. *Proshina O. V., Rakhimova T. V., Rakhimov A. T.* A particle-in-cell Monte Carlo simulation of an rf discharge in methane: frequency and pressure features of the ion energy distribution function // *Plasma Sources Science and Technology*. — 2006. — T. 15, N^o 3. — c. 402.
53. *Proshina O. V., Rakhimova T. V., Lopaev D. V., [и др.]*. Experimental and theoretical study of RF capacitively coupled plasma in Ar–CF₄–CF₃I mixtures // *Plasma Sources Science and Technology*. — 2015. — T. 24, N^o 5. — c. 055006.
54. *Zimenok A., Slovetskii D.* A plausible mechanism for gas discharge polymerization of perfluorocyclobutane // *High Energy Chem*. — 1996. — T. 30, N^o 68. — c. 68–75.

55. *Christophorou L. G., Olthoff J. K.* Electron Interactions With C_3F_8 // Journal of Physical and Chemical Reference Data. — 1998. — Т. 27, N^o 5. — с. 889–913.
56. *Spyrou S. M., Hunter S. R., Christophorou L. G.* A study of the isomeric dependence of lowenergy (<10 eV) electron attachment: Perfluoroalkanes // The Journal of Chemical Physics. — 1985. — Т. 83, N^o 2. — с. 641–654.
57. *Wang Z.-B., Li J.-T., Zhu X.-M., [и др.]*. Determination of the de-excitation probability of argon metastable ($1s_5$ and $1s_3$) atoms on aluminum, stainless steel, silicon, quartz and Pyrex surfaces // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2015. — Т. 48, N^o 10. — с. 105203.
58. *Phelps A. V.* Compilation of electron cross sections used by A. V. Phelps. — 1985. — URL: http://jila.colorado.edu/~avp/collision_data/electronneutral/ELECTRON.TXT.
59. *Mason N., Newell W.* Total cross sections for metastable excitation in the rare gases // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. — 1987. — Т. 20, N^o 6. — с. 1357.
60. *Hyman H. A.* Electron-impact ionization cross sections for excited states of the rare gases (Ne, Ar, Kr, Xe), cadmium, and mercury // Phys. Rev. A. — 1979. — Sept. — Т. 20, в. 3. — с. 855–859.
61. *Christophorou L. G., Olthoff J. K.* Electron Interactions With Plasma Processing Gases: An Update for CF_4 , CHF_3 , C_2F_6 , and C_3F_8 // Journal of Physical and Chemical Reference Data. — 1999. — Т. 28, N^o 4. — с. 967–982.
62. *Christophorou L. G., Olthoff J. K., Rao M. V. V. S.* Electron Interactions with CF_4 // Journal of Physical and Chemical Reference Data. — 1996. — Т. 25, N^o 5. — с. 1341–1388.
63. *Ivanov V. V., Klopovskii K. S., Lopaev D. V., [и др.]*. Production of CF_2 radicals in a gas-discharge plasma through the electron-impact dissociation of CF_4 molecules // Plasma Physics Reports. — Russian Federation, 1999. — Т. 25, N^o 8. — с. 657–665.
64. *Voloshin D. G., Klopovskiy K. S., Mankelevich Y. A., [и др.]*. Simulation of Gas-Phase Kinetics in $CHF_3:H_2:O_2$ Mixtures // IEEE Transactions on Plasma Science. — 2007. — Dec. — Т. 35, N^o 6. — с. 1691–1703.
65. *H O., Y N.* Yaposhki // NIST Special Publ. — 2007. — Т. 35, N^o 926. — с. 1691–1703.
66. *Rescigno T. N., Orel A. E., Hazi A. U., [и др.]*. *Ab initio* study of vibrational excitation of HF by low-energy electrons // Phys. Rev. A. — 1982. — July. — Т. 26, в. 1. — с. 690–693.

67. *Probst M., Deutsch H., Becker K.*, [и др.]. Calculations of absolute electron-impact ionization cross sections for molecules of technological relevance using the DM formalism // International Journal of Mass Spectrometry. — 2001. — Т. 206, N^o 1–2. — с. 13–25.
68. *Morgan W. L.* A critical evaluation of low-energy electron impact cross sections for plasma processing modeling. I: Cl₂, F₂, and HCl // Plasma Chemistry and Plasma Processing. — 1992. — Т. 12, N^o 4. — с. 449–476.
69. *Tarnovsky V., Becker K.* Absolute partial cross sections for the parent ionization of the CF_x (x=1–3) free radicals by electron impact // The Journal of Chemical Physics. — 1993. — Т. 98, N^o 10. — с. 7868–7874.
70. *Ehlerding A., Viggiano A. A., Hellberg F.*, [и др.]. The dissociative recombination of fluorocarbon ions III: CF₂⁺ and CF₃⁺ // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2006. — Т. 39, N^o 4. — с. 805.
71. *Phelps A. V.* The application of scattering cross sections to ion flux models in discharge sheaths // Journal of Applied Physics. — 1994. — Т. 76, N^o 2. — с. 747–753.
72. *Fisher E. R., Weber M. E., Armentrout P. B.* Dissociative charge transfer reactions of Ar⁺, Ne⁺, and He⁺ with CF₄ from thermal to 50 eV // The Journal of Chemical Physics. — 1990. — Т. 92, N^o 4. — с. 2296–2302.
73. *Tsuji M., Funatsu T., Kouno H.*, [и др.]. Dissociative charge transfer reactions of Ar⁺ with fluoromethanes at thermal energy // The Journal of Chemical Physics. — 1992. — Т. 97, N^o 11. — с. 8216–8222.
74. *Peko B. L., Dyakov I. V., Champion R. L.*, [и др.]. Ion-molecule reactions and ion energies in a CF₄ discharge // Phys. Rev. E. — 1999. — Dec. — Т. 60, в. 6. — с. 7449–7456.
75. *Huq M. S., Doverspike L. D., Champion R. L.*, [и др.]. Total electron detachment cross sections for collisions of H⁻ and He and F⁻ with atomic and molecular targets // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. — 1982. — Т. 15, N^o 6. — с. 951. — URL: <http://stacks.iop.org/0022-3700/15/i=6/a=020>.
76. *Edelson D., Flamm D. L.* Computer simulation of a CF₄ plasma etching silicon // Journal of Applied Physics. — 1984. — Т. 56, N^o 5. — с. 1522–1531.
77. *Peeters J., Van Hoeymissen J., Vanhaelemeersch S.*, [и др.]. Absolute rate constant measurements of fluoromethylidyne (X²) reactions. 1. Reactions with oxygen, fluorine, chlorine and nitric oxide // The Journal of Physical Chemistry. — 1992. — Т. 96, N^o 3. — с. 1257–1263.

78. *Ryan K. R., Plumb I. C.* A model for the etching of Si in CF₄ plasmas: Comparison with experimental measurements // Plasma Chemistry and Plasma Processing. — 1986. — Т. 6, N^o 3. — с. 231–246.
79. *Piper L. G., Velazco J. E., Setser D. W.* Quenching cross sections for electronic energy transfer reactions between metastable argon atoms and noble gases and small molecules // The Journal of Chemical Physics. — 1973. — Т. 59, N^o 6. — с. 3323–3340.
80. *Velazco J. E., Kolts J. H., Setser D. W.* Rate constants and quenching mechanisms for the metastable states of argon, krypton, and xenon // The Journal of Chemical Physics. — 1978. — Т. 69, N^o 10. — с. 4357–4373.
81. *Burgess D., Zachariah M., Tsang W., [и др.]*. Thermochemical and chemical kinetic data for fluorinated hydrocarbons // Progress in Energy and Combustion Science. — 1995. — Т. 21, N^o 6. — с. 453–529.
82. *Ryan K. R., Plumb I. C.* Gas-phase reactions of CF₃ and CF₂ with hydrogen atoms: Their significance in plasma processing // Plasma Chemistry and Plasma Processing. — 1984. — Т. 4, N^o 3. — с. 141–146.
83. *Plumb I. C., Ryan K. R.* Gas-phase reactions of CF₃ and CF₂ with atomic and molecular fluorine: Their significance in plasma etching // Plasma Chemistry and Plasma Processing. — 1986. — Т. 6, N^o 1. — с. 11–25.
84. *Denpoh K., Nanbu K.* Self-Consistent Particle Simulation of Radio Frequency CF₄ Discharge: Effect of Gas Pressure // Japanese Journal of Applied Physics. — 2000. — Т. 39, N^o 5R. — с. 2804.
85. *Proshina O. V., Rakhimova T. V., Rakhimov A. T., [и др.]*. Two modes of capacitively coupled rf discharge in CF₄ // Plasma Sources Science and Technology. — 2010. — Т. 19, N^o 6. — с. 065013.
86. *Rozum I., Limão-Vieira P., Eden S., [и др.]*. Electron Interaction Cross Sections for CF₃I, C₂F₄, and CF_x (x=1–3) Radicals // Journal of Physical and Chemical Reference Data. — 2006. — Т. 35, N^o 1. — с. 267–284.
87. *Booth J.-P.* Optical and electrical diagnostics of fluorocarbon plasma etching processes // Plasma Sources Science and Technology. — 1999. — Т. 8, N^o 2. — с. 249.
88. *Tsuji M., Funatsu T., Kouno H., [и др.]*. Dissociative charge transfer reactions of Ar⁺ with fluoromethanes at thermal energy // The Journal of Chemical Physics. — 1992. — Т. 97, N^o 11. — с. 8216–8222.

89. *Vogt J., Beauchamp J. L.* Reactions of difluoromethyl(1+) with n-donor bases by ion cyclotron resonance spectroscopy. Proton affinity of difluorocarbene // *Journal of the American Chemical Society*. — 1975. — T. 97, N^o 23. — c. 6682–6685.
90. *Schabel M. J., Peterson T. W., Muscat A. J.* Macromolecule formation in low density CF₄ plasmas: The influence of H₂ // *Journal of Applied Physics*. — 2003. — T. 93, N^o 3. — c. 1389–1402.
91. *Marotta E., Paradisi C., Cooks R. G.* Novel CFCs-Substitutes Recommended by EPA (Hydrofluorocarbon-245fa and Hydrofluoroether-7100): Ion Chemistry in Air Plasma and Reactions with Atmospheric Ions // *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. — 2005. — T. 16, N^o 7. — c. 1081–1092.
92. *Plumb I. C., Ryan K. R.* Gas-phase reactions of CF₃ and CF₂ with atomic and molecular fluorine: Their significance in plasma etching // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. — 1986. — Mar. — T. 6, N^o 1. — c. 11–25.
93. *Tsai C. P., McFadden D. L.* Gas-phase atom-radical kinetics of atomic hydrogen reactions with trifluoromethyl, difluoromethylene, and fluoromethylidyne radicals // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1989. — T. 93, N^o 6. — c. 2471–2474.
94. *Palov A. P., Rakhimova T. V., Voronina E. N., [и др.]*. Etching low-k films by F atoms : Inside view // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 2018. — T. 36, N^o 2. — c. 02C103.
95. *Stoffels W. W., Stoffels E., Tachibana K.* Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 1998. — T. 16, N^o 1. — c. 87–95.
96. *Soda E., Kondo S., Saito S., [и др.]*. Low-damage low-k etching with an environmentally friendly CF₃I plasma // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 2008. — T. 26, N^o 4. — c. 875–880.
97. *Samukawa S., Ichihashi Y., Ohtake H., [и др.]*. Environmentally harmonized CF₃I plasma for low-damage and highly selective low-k etching // *Journal of Applied Physics*. — 2008. — T. 103, N^o 5. — c. 053310.
98. *Jinnai B., Fukuda S., Ohtake H., [и др.]*. Prediction of UV spectra and UV-radiation damage in actual plasma etching processes using on-wafer monitoring technique // *Journal of Applied Physics*. — 2010. — T. 107, N^o 4. — c. 043302.

99. *Cai Z.* Ab initio study of several electronic states of the difluoromethylene radical // The Journal of Physical Chemistry. — 1993. — Т. 97, N⁰ 32. — с. 8399–8402.
100. *Proshina O. V., Rakhimova T. V., Lopaev D. V., [и др.]*. Experimental and theoretical study of RF capacitively coupled plasma in Ar-CF₄-CF₃I mixtures // Plasma Sources Science and Technology. — 2015. — Т. 24, N⁰ 5. — с. 055006.
101. NIST Atomic Spectra Database. — <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.
102. *Eden S., Limão-Vieira P., Hoffmann S., [и др.]*. VUV photoabsorption in CF₃X (X = Cl, Br, I) fluoro-alkanes // Chemical Physics. — 2006. — Т. 323, N⁰ 2–3. — с. 313–333.
103. *Cunge G., Booth J. P.* CF₂ production and loss mechanisms in fluorocarbon discharges: Fluorine-poor conditions and polymerization // Journal of Applied Physics. — 1999. — Т. 85, N⁰ 8. — с. 3952–3959.
104. *Zhu X.-M., Cheng Z.-W., Pu Y.-K., [и др.]*. Escape factors for Paschen 2p1s emission lines in low-temperature Ar, Kr, and Xe plasmas // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2016. — Т. 49, N⁰ 22. — с. 225204.
105. *Zhang L., Ljazouli R., Lefaucheur P., [и др.]*. Low Damage Cryogenic Etching of Porous Organosilicate Low-k Materials Using SF₆/O₂/SiF₄ // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2013. — Т. 2, N⁰ 6. — с. N131–N139.
106. *Zhang L., Ljazouli R., Lefaucheur P., [и др.]*. Damage Free Cryogenic Etching of a Porous Organosilica Ultralow-k Film // ECS Solid State Letters. — 2012. — Т. 2, N⁰ 2. — с. N5–N7.
107. *Zhang L., Marneffe J.-F. de, Leroy F., [и др.]*. Mitigation of plasma-induced damage in porous low-k dielectrics by cryogenic precursor condensation // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2016. — Т. 49, N⁰ 17. — с. 175203.
108. *Rezvanov A., Miakonkikh A. V., Vishnevskiy A. S., [и др.]*. Cryogenic etching of porous low-k dielectrics in CF₃Br and CF₄ plasmas // Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. — 2017. — Т. 35, N⁰ 2. — с. 021204.
109. *Durgapal P., Ehrstein J. R., Nguyen N. V.* Thin film ellipsometry metrology // AIP Conference Proceedings. — 1998. — Т. 449, N⁰ 1. — с. 121–131.
110. *Zhang L., Ljazouli R., Lefaucheur P., [и др.]*. Low Damage Cryogenic Etching of Porous Organosilicate Low-k Materials Using SF₆/O₂/SiF₄ // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2013. — Т. 2, N⁰ 6. — с. N131–N139.

111. *Zhang L., Ljazouli R., Lefaucheur P.*, [и др.]. Damage Free Cryogenic Etching of a Porous Organosilica Ultralow-k Film // *ECS Solid State Letters*. — 2012. — Т. 2, N⁰ 2. — с. N5–N7.
112. *Zhang L., Marneffe J.-F. de, Leroy F.*, [и др.]. Mitigation of plasma-induced damage in porous low-k dielectrics by cryogenic precursor condensation // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2016. — Т. 49, N⁰ 17. — с. 175203.
113. *Leroy F., Zhang L., Tillocher T.*, [и др.]. Cryogenic etching processes applied to porous low-k materials using SF₆/C₄F₈ plasmas // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2015. — Т. 48, N⁰ 43. — с. 435202.
114. *Zhang J., Fisher E. R.* Creation of SiOF films with SiF₄/O₂ plasmas: From gas-surface interactions to film formation // *Journal of Applied Physics*. — 2004. — Т. 96, N⁰ 2. — с. 1094–1103.
115. *Frot T., Volksen W., Purushothaman S.*, [и др.]. Application of the Protection/Deprotection Strategy to the Science of Porous Materials // *Advanced Materials*. — 2011. — Т. 23, N⁰ 25. — с. 2828–2832.
116. *Frot T., Volksen W., Purushothaman S.*, [и др.]. Post Porosity Plasma Protection: Scaling of Efficiency with Porosity // *Advanced Functional Materials*. — 2012. — Т. 22, N⁰ 14. — с. 3043–3050.
117. *Heyne M. H., Zhang L., Liu J.*, [и др.]. Quantitative characterization of pore stuffing and unstuffing for postporosity plasma protection of low-k materials // *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*. — 2014. — Т. 32, N⁰ 6. — с. 062202.
118. *Baklanov M. R., Ho P. S., Zschech E.* *Advanced Interconnects for ULSI Technology*. — John Wiley Sons, Ltd, 2012.
119. *Ciofi I., Baklanov M. R., Tokei Z.*, [и др.]. Capacitance measurements and k-value extractions of low-k films // *Microelectronic Engineering*. — 2010. — Т. 87, N⁰ 11. — с. 2391–2406.
120. *Rezvanov A., Zhang L., Watanabe M.*, [и др.]. Pore surface grafting of porous low-k dielectrics by selective polymers // *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*. — 2017. — Т. 35, N⁰ 2. — с. 021211.

121. *Zotovitch A., Rezvanov A., Chanson R., [и др.]*. Low-k protection from F radicals and VUV photons by multilayer pore grafting approach. Awaiting for referee reports // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2018.
122. *Förster A., Wagner C., Schuster J., [и др.]*. Theoretical investigation of in situ k-restore processes for damaged ultra-low-k materials // 2015 IEEE International Interconnect Technology Conference and 2015 IEEE Materials for Advanced Metallization Conference, IITC/MAM 2015. — 2015. — Т. 156. — с. 29–31.
123. *Lionti K., Volksen W., Magbitang T., [и др.]*. Toward Successful Integration of Porous Low-k Materials: Strategies Addressing Plasma Damage // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2014. — Т. 4, N^o 1. — с. N3071–N3083.
124. *Baklanov M., Maex K., Green M.* Dielectric films for Advanced Microelectronics. — WILEY, 2007.
125. *Grill A., Neumayer D. A.* Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization // Journal of Applied Physics. — 2003. — Т. 94, N^o 10. — с. 6697–6707.