

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОЛИЗА В ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРАХ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ МЕТИЛ-МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАТНЫХ ПЛЕНОК

© 2016 г. А.С. ВИШНЕВСКИЙ, Д.С. СЕРЕГИН, К.А. ВОРОТИЛОВ, А.Н. ЛАНЦЕВ*

Московский технологический университет (МИРЭА),
*ЗАО «СКАН», г. Москва
e-mail: d_seregin@mirea.ru

Введение

Пористые органически-модифицированные силикатные пленки представляют большой интерес для технологии микроэлектроники в качестве изолирующих ultra low-*k* материалов для снижения перекрестных помех в системах металлизации интегральных схем (ИС) с высокой плотностью элементов [1-4].

Растворы для формирования ultra low-*k* материалов представляют собой золи силикатного полимера с порогеном, за счет термодеструкции которого в пленках достигаются значения диэлектрической проницаемости менее 2,7. На сегодняшний день поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются одними из наиболее перспективных порогенов, что связано с их способностью формировать упорядоченную пористую структуру в пленках, которая улучшает механические свойства изолирующего материала [5, 6].

Вода играет крайне важную роль в процессах синтеза пленкообразующих растворов, определяя степень гидролиза исходных алкоксидов кремния и, соответственно, структуру формируемых изолирующих слоев [7-9]. Также благодаря силанольным группам, образующимся при гидролизе алкоксида кремния, происходит присоединение органических макромолекул ПАВ за счет образования водородных связей [10]. В результате термодеструкции молекул ПАВ формируются поры в процессе темплатного синтеза [11]. Несмотря на большое количество работ, посвященных получению и свойствам пористых spin-on ultra low-*k* диэлектриков из растворов, содержащих в качестве порогена ПАВ, мало изученным остается вопрос влияния концентрации воды на пористую структуру таких материалов.

В данной работе представлены результаты эллипсометрических и спектроскопических исследований пористых пленок, сформированных из пленкообразующих (ПО) растворов с 42 вес. % ПАВ, приготовленных с использованием 2, 4 и 8 молей воды. Были исследованы 2 серии образцов, отличающиеся концентрацией алкоксидов кремния: в первой ПО растворы синтезировали с концентрацией Si 2,1%, а во второй изначально приготавливали более концентрированный раствор (Si 6,5%), который затем разбавляли до 2,1% перед нанесением.

Экспериментальная часть

Приготовление образцов

Приготовление ПО растворов проводили путем согидролиза и поликонденсации смеси алкоксисиланов: метилтриэтоксисилана (МТЭОС, 99%) и тетраэтоксисилана (ТЭОС, 99%) в мольном соотношении 3 к 2, в среде органических растворителей (изопропанола) и воды в присутствии 0,002 моль HNO₃ с последующим добавлением 42 вес. % ПАВ (Brij® L4, C₁₂H₂₅(OCH₂OCH₂)₄OH, молярная масса 362 г/моль).

Для формирования пористых пленок толщиной 150–300 нм было приготовлено 6 ПО растворов, половина из которых получена путем разбавления «густых» растворов (6,5% по Si) до концентрации 2,1% по кремнию, а другая половина изначально готовилась с концентрацией 2,1% по кремнию. Растворы каждой серии отличались по содержанию воды: 2 моля (недостаток воды), 4 моля (количество воды достаточное для полного гидролиза) и 8 молей (избыток воды). Также был приготовлен раствор с очень низким содержанием воды 1 моль, однако толщина пленок из данного раствора оказалась более чем в 10 раз тоньше остальных образцов (около 17 нм), поэтому данные образцы в дальнейшем не исследовались.

Для нанесения пленок использовали кремниевые подложки марки КДБ80 (100) диаметром 150 мм. Термообработка пленок проводилась в несколько этапов. Сначала пленки подвергали сушке в ИК печи (около 150°C), затем – изотермической сушке (пиролизу) при температуре от 200°C до 500°C с шагом 100°C в воздушной среде в течение 30 минут.

Буквы “MD” в номере соответствующего образца означают, что раствор, из которого нанесена пленка, изначально имел концентрацию по кремнию 2,1%, а буква “M” указывает на то, что раствор приготовлен с концентрацией по кремнию 6,5% и затем разбавлен до 2,1%. Цифра перед буквами соответствует количеству молей воды.

Оборудование и методики

Толщину d и показатель преломления n пленок измеряли методом спектральной эллипсометрии с помощью эллипсометра SE 850 (Sentech). Значения показателя преломления пленок соответствуют длине волны 632,8 нм. По известным значениям толщины рассчитана усадка пленки Δd в процессе термообработки. По показателю преломления выполнен расчет относительной пористости $V_{\text{пор}}$:

$$V_{\text{пор}} = 1 - \frac{(n_{\text{эфф}}^2 - 1) \cdot (n_{\text{матр}}^2 + 2)}{(n_{\text{матр}}^2 - 1) \cdot (n_{\text{эфф}}^2 + 2)}, \quad (1)$$

где $n_{\text{эфф}}$ – показатель преломления пористой пленки; $n_{\text{матр}}$ – показатель преломления пленки, полученной из ПО растворов, не содержащих пороген.

ИК спектры пленок регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific). Обработку спектров проводили в программе OMNIC Spectra Software 8.2 (Thermo Fisher Scientific).

Результаты и обсуждение

Эллипсометрические исследования проводили на 6 образцах пленок, сформированных из описанных выше ПО растворов. Измерения выполняли после температурной обработки пленок в муфельной печи при температурах, °C: 200, 300, 400 и 500.

При дефиците воды пленки оказались тоньше, что указывает на неполный гидролиз кремниевых алкоксидов и снижение количества активных –ОН групп, за счет которых происходит адгезия пленки к подложке, конденсация и формирование Si–O–Si связей. Особенно тонкой оказалась пленка образца “2MD”, раствор для формирования которой изначально готовился с концентрацией по кремнию 2,1%. Таким образом, низкая концентрация слабо гидролизованных алкоксидов кремния, очевидно, приводит к затруднению поликонденсационных процессов.

Обозначения образцов и рассчитанные значения d , n , Δd и $V_{\text{пор}}$ от температуры обработки пленок представлены в табл. 1. Как видно из табл. 1, характер изменения исследуемых параметров с увеличением температуры отжига схож для всех образцов: n уменьшается, а в значениях Δd наблюдается максимальный рост в области температур 300–400°C (кроме образца “2MD”), что свидетельствует о завершении конденсационных процессов, связанных с формированием полимерного каркаса пленок и термодеструкции ПАВ. Увеличение температуры отжига выше 400°C приводит к разрушению силиката за счет деструкции органических групп –CH₃ и схлопывания пор, о чем свидетельствует рост усадки, увеличение значений показателя преломления и снижение пористости всех образцов. Существенных отличий пленок из растворов с концентрацией воды 4 и 8 моль не наблюдается, в частности, показатели преломления данных образ-

цов почти совпадают как в серии “М”, так и в “MD”. При недостатке воды значения усадки и показателя преломления оказались выше, особенно для растворов, изначально приготовленных с концентрацией 2,1% (серия “MD”).

Таблица 1

Результаты эллипсометрических исследований

№	T = 200°C		T = 300°C				T = 400°C				T = 500°C			
	d, нм	n	d, нм	Δd, %	n	V _{пор} , %	d, нм	Δd, %	n	V _{пор} , %	d, нм	Δd, %	n	V _{пор} , %
2M	236	1,367	220	7	1,295	23	195	17	1,284	22	185	22	1,290	18
4M	288	1,326	282	2	1,271	29	258	10	1,269	26	243	16	1,277	21
8M	246	1,318	236	4	1,267	30	219	11	1,263	27	209	15	1,269	24
2MD	151	1,421	128	15	1,300	22	114	25	1,293	20	106	30	1,306	14
4MD	256	1,344	238	7	1,257	32	221	14	1,252	30	209	18	1,259	26
8MD	300	1,344	289	4	1,259	32	273	9	1,254	30	254	15	1,260	26

Характер изменения ИК спектров с увеличением температуры отжига схож для всех образцов. Валентные антисимметричные колебания связи C–H метиленовой группы CH₂ на 2930 см⁻¹ и плохо разрешенные валентные симметричные колебания связи C–H групп CH₃ и CH₂ на 2900-2850 см⁻¹ наблюдаются лишь при T = 200°C. Колебания свободных и связанных гидроксильных и силанольных групп (на 3700-3200 и 970-900 см⁻¹) полностью исчезают лишь при T = 400°C. Метильные группы CH₃ четко идентифицируются во всем температурном диапазоне, лишь при T = 500°C наблюдается небольшое уменьшение их числа, вызванное деструкцией (оценка произведена по площади под пиком колебаний связи Si–CH₃ на 1276 см⁻¹).

Для спектров образцов серии “MD”, полученных из неразбавленных ПО растворов, характерно менее выраженное плечо около 1130 см⁻¹ широкой интенсивной полосы поглощения Si–O–Si на 1250-980 см⁻¹ с пиком 1045 см⁻¹. Пики связей Si–CH₃ на 1276 и 778 см⁻¹ для пленки “2MD” имеют более низкие интенсивности.

В спектрах образцов, сформированных из ПО растворов с недостатком воды, снятых на ранних этапах термообработки (T = 200°C) присутствуют характерные пики Si–O–C на 1076 см⁻¹ и –O–C– на 1103 см⁻¹ [12]. Это указывает на то, что в пленках имеются негидролизированные функциональные этоксигруппы. Также на их наличие указывает соответствующая широкая полоса на 930-980 см⁻¹ [12].

Характер трансформации ИК спектров с увеличением температуры отжига оценивался по изменению отношения площади (A) под пиком Si–CH₃ на 1276 см⁻¹ к площади под пиком Si–O–Si и по изменению отношения сеть/клетка [13].

Метод анализа иерархий на основании глобальных приоритетов альтернатив $K = \sum k_i/6$, где $i = 1...6$ [14], показал, что лучшими результатами практически по всем параметрам обладает пленка, сформированная из ПО раствора с 8 молями воды, который изначально готовился с концентрацией по кремнию 2,1% (без разбавления). При ранжировании нормировочные значения $k_1...k_6$ были поставлены в соответствие значениям исследуемых параметров при 400°C: d, Δd, n, V_{пор}, A_{Si–CH₃}/A_{Si–O–Si}, сеть/клетка.

Таким образом, установлено, что в условиях недостаточного количества воды при гидролизе ПО растворов (2 моля на моль суммы алкоксидов кремния) формируются пленки меньшей толщины, обладающие большей усадкой и показателем преломления, что связано с неполным гидролизом этоксигрупп, приводящим к преимущественному формированию сеточной структуры. Малая плотность шивки стенок матричного каркаса ведет к его разрушению в ходе температурной обработки. В случае дефицита воды приготовление ПО растворов с низкой концентрацией алкоксидов кремния приводит к существенному затруднению поликонденсационных процессов, в результате чего формируются пленки меньшей толщины, уступающие по всем параметрам (высокие показатель преломления и усадка, низкая пористость, меньшее количество метильных групп). Увеличение содержания воды до 4-8 молей приводит к усилению про-

цесса формирования плотно сшитой клеточной структуры, при этом влияния воды и концентрации алкоксидов кремния на структурные параметры пленок становятся незначительными.

Работа выполнена в МИРЭА при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания № 11.28.2014К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baklanov M.R., Maex K.* Porous low dielectric constant materials for microelectronics // *Philosophical Transactions of the Royal Society A.* 2006. V. 364. P. 201-215.
2. *Вишневский А.С., Ивашов Е.Н., Лучников П.А.* Оптимизация технологических решений создания тонкопленочных слоистых структур // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения.* 2008. Т. 8. № 3. С. 200-205.
3. *Подгорный Ю.В., Серегин Д.С., Воротилов К.А.* Точные измерения диэлектрической проницаемости тонких изолирующих пленок на полупроводниковых подложках // *Приборы.* – 2011. № 7. С. 30-39.
4. *Подгорный Ю.В., Серегин Д.С., Путилин А.М., Лучников П.А., Воротилов К.А.* Методика измерения диэлектрической проницаемости изолирующих слоев на полупроводниковых подложках // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения.* – 2009. Т.9. № 1. С.231-234.
5. *Torres J.M., Bielefeld J., Blackwell J., Michalak D.J., Clarke J.S.* Ordered porosity for interconnect applications // *2016 IEEE International Interconnect Technology Conference / Advanced Metallization Conference (IITC/AMC), May 23-26, 2016, San Jose, CA.* P. 18-20.
6. *Вишневский А.С., Домась К.И., Туан Н.К.* Моделирование и алгоритмизация оптимального управления распределенными системами // *Системы управления и информационные технологии.* 2008. № 1.2(31). С. 291-295.
7. *Fardad M.A., Yeatman E.M., Dawnay E.J.C., Green M., Horowitz F.* Effects of H₂O on structure of acid-catalysed SiO₂ sol-gel films // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1995. V. 183. P. 260-267.
8. *Ненашев Р.Н., Котова Н.М., Вишневский А.С., Воротилов К.А.* Влияние условий гидролиза и конденсации метилтриметоксисилана на свойства тонких полиметилсилсесквиоксанных пленок // *Неорганические материалы.* 2016. Т. 52. № 6. С. 679-683.
9. *Васильев В.А., Серегин Д.С., Воротилов К.А.* Золь-гель метод формирования мезопористых силикатов для систем многоуровневой разводки СБИС и МЭМС-технологии // *Научно-технические технологии.* – 2009. №11. С. 37 – 43.
10. *Ненашев Р.Н., Котова Н.М., Вишневский А.С., Воротилов К.А.* Исследование влияния порогена Brij® 30 на свойства тонких полиметилсилсесквиоксанных пленок, полученных золь-гель-методом // *Неорганические материалы.* 2016. Т. 52. № 9. С. 1035-1039.
11. *Nguyen C.V., Carter K.R., Hawker C.J. et al.* Low-Dielectric, Nanoporous Organosilicate Films Prepared via Inorganic/Organic Polymer Hybrid Templates // *Chemistry of Materials.* 1999. V. 11. № 7. P. 3080-3085.
12. *Smith A.L.* Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds // *Spectrochimica Acta.* 1960. V. 16. P. 87-105.
13. *Grill A., Neumayer D.* Structure of Low Dielectric Constant to Extreme Low Dielectric Constant SiCOH Films: Fourier Transform Infrared Spectroscopy Characterization // *Journal of Applied Physics.* 2003. V. 94. P. 6697-6707.
14. *Вишневский А.С., Домась К.И., Тхань Н.Д., Бинь Л.Т.* Математическая модель и алгоритм принятия решения для недоминируемых альтернатив // *Системы управления и информационные технологии.* 2008. № 2.3(32). С. 336-339.