

СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ SICON ПЛЁНОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В ПЛЁНКООБРАЗУЮЩЕМ РАСТВОРЕ

© 2016 г. Р.Н. НЕНАШЕВ, Н.М. КОТОВА, А.С. ВИШНЕВСКИЙ, К.А. ВОРОТИЛОВ

Московский технологический университет (МИРЭА)
e-mail: nenashev@mirea.ru

Введение

Уменьшение топологических размеров элементов интегральных схем приводит к росту RC задержек и тепловыделений в системе металлизации. Поэтому важнейшей задачей является поиск диэлектрических материалов с низкой диэлектрической проницаемостью k (т.н. low- k диэлектрики) [1,2].

В настоящее время наиболее перспективными являются т.н. периодические мезопористые системы (Periodic Mesoporous Organosilica, PMO), формируемые методом молекулярной самосборки с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) [3-4], т.к. они обеспечивают контроль размера пор и лучшие механические свойства. В работах [5-6] нами были изучены процессы формирования золь-гель методом пленок полиметилсилсесквиоксана (ПМССК). Формирование лестнично-подобной структуры в таких материалах обеспечивает снижение k , а наличие метильных групп и низкое содержание силанолов дают малую усадку и хорошую гидрофобность. Однако, достижение высоких значений пористости ограничено малым содержанием силанольных групп, через которые идет присоединение молекул ПАВ [6], а малая плотность каркаса приводит к ухудшению механических свойств [7].

Одним из перспективных подходов к улучшению параметров диэлектрических плёнок является замена части кремний-кислородных связей на алкиленовые мостиковые группы (как правило, это метиленовые $-\text{CH}_2-$ или этиленовые $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), что должно обеспечить лучшие механические свойства и уменьшить k в силу меньшей поляризуемости углеродных цепей, как это было продемонстрировано на примере получения пористых органосиликатных и силоксановых пленок [8,9]. Однако по мере замещения части связей должны происходить структурные изменения, связанные с потерей регулярной микроструктуры сополимера и введением дополнительных силанольных групп сгидролизированных прекурсоров, что должно оказывать существенное влияние на свойства формируемых слоев. Важнейшим и неизученным является также вопрос о влиянии содержания воды в процессах согидролиза подобных систем.

В работе устанавливаются общие закономерности структурообразования и свойств сополимеров метилтриэтоксисилана (МТМС) и 1,2-бис-триметоксисилилэтана (БТМСЭ), полученных из пленкообразующих растворов с различным содержанием воды, при формировании слоев, пористость которых варьировалась в широких пределах путём введения ПАВ Brij® 30.

Методика эксперимента

Приготовление пленкообразующих растворов проводили путём кислотно-катализируемого согидролиза и соконденсации МТМС (98%, Fluka) и БТМСЭ (96%, Sigma-Aldrich) в тетрагидрофуране (ТГФ, безводный, 99.9%, Sigma-Aldrich) в присутствии соляной кислоты (37%, Sigma-Aldrich) и деионизованной воды [10].

В колбу с магнитной мешалкой последовательно помещали ТГФ, МТМС, БТМСЭ, воду и раствор кислоты в ТГФ. Мольное соотношение МТМС:БТМСЭ в рас-

творах составляло 47:53 ($v = 47$ мол. %). Содержание воды на метокси-группу (m) для раствора с $v = 47$ мол. % изменяли от 0.5 до 0.7. Мольное соотношение МТМС:НСI = 1:0.001. Эквивалентное содержание Si в растворе составляло 0.5-2 масс. %. В качестве порогена в плёнообразующий раствор добавляли ПАВ (Brij[®] 30, $C_{12}H_{25}(OCH_2OCH_2)_4OH$, молярная масса 362 г/моль, *Sigma-Aldrich*), содержание которого варьировали в диапазоне $\omega_{ПАВ} = 30 \dots 60$ масс. %.

Плёнки наносили методом центрифугирования на пластины монокристаллического кремния КДБ-0.005 и КДБ-80 при скорости вращения 2500 об/мин. Сушку плёнок осуществляли в импульсной инфракрасной (ИК) печи при температуре 230 °С в течение 5 минут, затем отжигали в изотермической печи на воздухе в течение 60 минут при $T_a = 430^\circ\text{C}$. После отжига проводили измерения ИК-спектров, толщины d , показателя преломления n и ёмкости C для расчета значений диэлектрической проницаемости k .

ИК-спектры плёнок, сформированных на пластинах высокоомного кремния, регистрировали на Фурье-спектрометре Nicolet 6700 (*Thermo Scientific*) в режиме пропускания с разрешением 2 см^{-1} в области $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ с обработкой в программе OMNIC Spectra Software (*Thermo Scientific*). Интенсивность поглощения плёнок нормирована по толщине.

Оценку d и n проводили на спектральном эллипсометре SE 850 (*SENTECH*) при угле падения луча 65° , используя модель Коши для диоксида кремния. Расчёт относительной пористости был выполнен в рамках модели эффективной среды в приближении Лорентца-Лоренца по значениям показателя преломления плотных (без добавления порогена) и исследуемых пористых плёнок.

Измерение ёмкости C осуществляли с помощью комплекса измерительного оборудования фирмы MDC, используя LCR-мост Agilent 4284A и ртутный манипулятор MDC 802B-150 с диаметром зонда 790 мкм. Методика измерений приведена в работе.

Обсуждение результатов

Влияние соотношения вода/метокси-группы было изучено на примере плёнок с $v = 47$ мол. % и $m = 0.5; 0.6; 0.7$. На рис. 1 приведены ИК-спектры плотных плёнок (без добавления ПАВ), приготовленные из пленкообразующих растворов с различным содержанием воды.

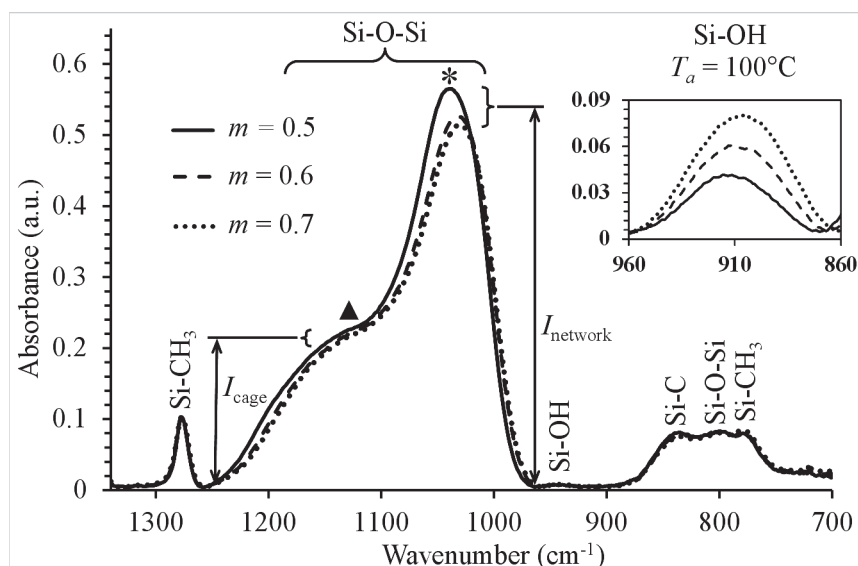


Рис. 1. ИК-спектры плотных плёнок с содержанием БТМСЭ $v = 47$ мол. % и соотношением вода/метокси-группы $m = 0.5; 0.6; 0.7$, термообратанных при $T_a = 430^\circ\text{C}$, на вставке – при $T_a = 100^\circ\text{C}$, где: \blacktriangle – Si-O-Si в составе клеточной структуры; * – Si-O-Si в составе сеточной структуры.

Увеличение m приводит к ожидаемому возрастанию количества силанольных групп при $T = 100^\circ\text{C}$ (площадь под пиками повышается $1.6 \rightarrow 2.7 \rightarrow 3.8$ в ряду

$m = 0.5 \dots 0.7$) и к уменьшению интенсивности поглощения полос силоксановых связей, особенно на 1033 см^{-1} , при этом полосы поглощения, соответствующие колебаниям метильных групп и связи Si-CH_3 (780 см^{-1}), не изменяются (рис. 1). Такое поведение может быть объяснено тем, что при недостатке воды в первую очередь протекают процессы гидролиза и, соответственно, конденсации БТМСЭ с последующим образованием довольно крупных олигомерных фрагментов. Все это подтверждают полученные спектры, из которых видно, что полоса поглощения на 1127 см^{-1} заметно шире в случае $m = 0.5$. Вместе с этим полоса 1033 см^{-1} смещена в область высоких волновых чисел и имеет большую интенсивность, что связано с усилением сеточной структуры сополимера, т.н. "network structure" [11], более свойственной именно БТМСЭ.

Таким образом, количество силоксановых связей (1127 см^{-1} и 1033 см^{-1}) практически линейно понижается с увеличением количества введенной воды m , что позволяет сделать вывод о более эффективном протекании процесса полимеризации при $m = 0.5$.

Зависимости k и относительной пористости плёнок сополимера МТМС-БТМСЭ представлены на рис. 2 а, б соответственно.

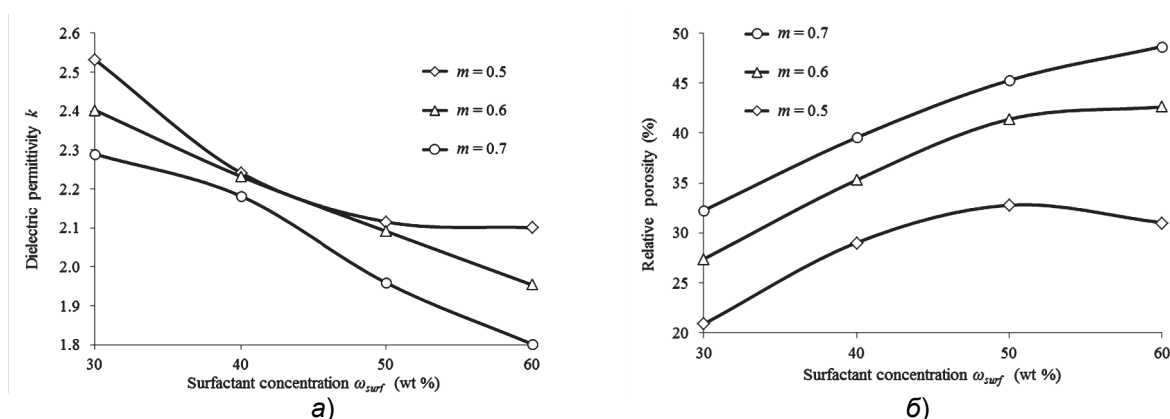


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости k (а) и относительной пористости (б) от содержания ПАВ $\omega_{ПАВ}$ для пористых плёнок с содержанием БТМСЭ $\nu = 47$ мол. % и соотношением вода/метокси-группы $m = 0.5; 0.6; 0.7$, отожжённых при $T_a = 430 \text{ }^\circ\text{C}$.

Увеличение m приводит к снижению величины k при всех значениях $\omega_{ПАВ}$ (рис. 2, а). При этом для плёнок с $m = 0.5$ и содержанием порогена $\omega_{ПАВ} \geq 50$ масс. % наблюдается постоянство значений k , в то время как для плёнок с $m = 0.7$ зависимость диэлектрической проницаемости от содержания порогена сохраняет линейный ниспадающий характер, не достигая насыщения даже при $\omega_{ПАВ} = 60$ масс. %. Причиной является недостаток «свободных» силанольных групп в сополимере МТМС-БТМСЭ (для $m = 0.5$ и $m = 0.6$), которые могут образовывать водородные связи с молекулами ПАВ и затем участвовать в формировании пор, поэтому дальнейшее увеличение $\omega_{ПАВ}$ не влияет на относительную пористость (рис. 2, б). Как видно из ИК-спектров (см. вставку на рис. 1), для плёнок с $m = 0.7$ силанольные группы (пик 905 см^{-1}) имеют максимальное значение и полностью вступают во взаимодействие с молекулами порогена, при этом количество введённого порогена и значение рассчитанной относительной пористости практически совпадают (рис. 2, б).

ВЫВОДЫ

Рассмотрены основные закономерности влияния содержания воды на процесс формирования пористых пленок сополимера МТМС-БТМСЭ. Пленки сформированы золь-гель методом в процессе согидролиза в кислой среде в апротонном растворителе (тетрагидрофуран) метилтриметоксисилана и 1,2-бис-(триметоксисилил)этана (содержание БТМСЭ $\nu = 47$ мол. %). В качестве порогена использован ПАВ Brij[®] 30 с концентрацией в растворе $\omega_{ПАВ} = 30 \dots 60$ масс. %.

Согласно данным ИК-спектроскопии и характерным изменениям зависимости k от концентрации порогена $\omega_{\text{ПЛАВ}}$ количество введённой воды в плёнообразующем растворе является одним из наиболее критических факторов, определяющих как электрофизические свойства и структуру самого сополимера, так и свойства пористого материала на его основе.

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., Green M.* Dielectric Films for Advanced Microelectronics. – Chichester: John Wiley & Sons, 2007. – 508 p.
2. *Grill A., Perraud L., Patel V. et al.* Low Dielectric Constant SiCOH Films As Potential Candidates for Interconnect Dielectrics // Materials Research Society Symposium Proceedings. 1999. V. 565. P. 107-116.
3. Comprehensive Guide for Mesoporous Materials, Volume 4: Application and Commercialization (Chapter 12: Making Periodic Mesoporous Organosilicas Functional Materials) / Ed. by M. Aliofkhazraei. – New York: Nova Science Publishers, 2015. 417 p.
4. *Brinker C.J.* Evaporation-Induced Self-Assembly: Functional Nanostructures Made Easy // MRS bulletin. 2004. V. 29. № 9. P. 630-640.
5. *Nenashev R.N., Kotova N.M., Vishnevskii A.S., and Vorotilov K.A.* Effect of Methyltrimethoxysilane Hydrolysis and Condensation Conditions on the Properties of Thin Polymethylsilsesquioxane Films // Inorganic Materials. 2016. V. 52. №. 6. p. 625-629.
6. *Nenashev R.N., Kotova N.M., Vishnevskii A.S., and Vorotilov K.A.* Effect of the Brij 30 Porogen on the Properties of Sol–Gel Derived Thin Polymethylsilsesquioxane Films // Inorganic Materials. 2016. V. 52. №. 9. p. 1035-1039.
7. *Volkens W., Lioni K., Magbitang T. and Dubois G.* Hybrid Low Dielectric Constant Thin Films for Microelectronics // Scripta Materialia. 2014. V. 74. P. 19-24.
8. *Kim B.R., Son J.M., Ko M.J.* The Effect of Porogen on Physical Properties in MTMS–BTMSE Spin-on Organosilicates // Journal of Materials Science. 2007. V. 42. P. 5381-5390.
9. *Kim B.R., Kang J.W., Lee K.Y.* Physical Properties of Low-k Films Based on the Co-Condensation of Methyltrimethoxysilane with a Bridged Silsesquioxane // Journal of Materials Science. 2007. V. 42. № 12. P. 4591-4602.
10. *Ненашев Р.Н., Котова Н.М.* Основные закономерности получения растворов для формирования нанопористых полиметилсилсесквиоксановых плёнок золь-гель методом // Наноматериалы и наноструктуры. 2016. №1. с. 27-35.
11. *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.