

УДК 533.924

МЕХАНИЗМЫ УДАЛЕНИЯ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП С ПОВЕРХНОСТИ LOW- k ДИЭЛЕКТРИКОВ ПЛАЗМОЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

© 2025 г. А. А. Сычева^a, А. А. Соловых^{a, b, *}, Е. Н. Воронина^{a, b}

^aНаучно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*e-mail: solovykh.aa19@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 29.06.2024 г.

После доработки 22.08.2024 г.

Принята к публикации 22.08.2024 г.

Диэлектрики с ультранизкой диэлектрической проницаемостью (так называемые low- k материалы) используют в качестве межслойных изоляторов медных проводников в сверхбольших интегральных схемах. Диффузия атомов Си может приводить к деградации их свойств, и наиболее эффективным способом решения этой проблемы является создание на их поверхности ультратонких барьерных металлических слоев. Однако этот процесс затруднен сложным рельефом поверхности low- k пленок и наличием на ней гидрофобных CH_3 -групп, препятствующих осаждению металла. Поэтому перед нанесением слоев необходимо провести предварительную функционализацию поверхности, основной целью которой является удаление метильных групп. В настоящей работе выполнено динамическое моделирование методом теории функционала плотности воздействия радикалов и ионов плазмы различного состава (инертных газов, молекулярного азота и кислорода) на поверхность low- k диэлектрика с целью исследования механизмов удаления указанных частицами метильных групп. Полученные результаты продемонстрировали возможность осуществления этого процесса при достаточно низкой (10–15 эВ) энергии воздействующих частиц. В работе представлен подробный анализ рассчитанных траекторий частиц, выполнено сравнение взаимодействия с CH_3 -группами атомов инертных газов Ne и He и более химически активных атомов N и O, описаны особенности удаления групп под действием молекул и молекулярных ионов.

Ключевые слова: low- k материалы, плазма, ионы, радикалы, функционализация поверхности, компьютерное моделирование, метод теории функционала плотности.

DOI: 10.31857/S1028096025020054, **EDN:** ENGQNG

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование процесса производства сверхбольших интегральных схем (СБИС) с технологическими размерами менее 100 нм является одной из основных задач современной микро- и нанoeлектроники. Использование нанопористых органосиликатных материалов, обладающих низкой диэлектрической проницаемостью k (так называемых low- k диэлектриков), в качестве межслойных изоляторов медных проводников в СБИС позволяет увеличить скорость распространения управляющих сигналов, снизить диссипацию энергии и повысить быстродействие

интегральных схем [1–3]. Низких значений k (менее 2.5) достигают за счет сложной морфологии аморфных SiO_x low- k диэлектриков, имеющих нанопоры, поверхность которых покрыта гидрофобными CH_3 -группами.

Наличие нанопор и сложный химический состав рассматриваемых материалов снижают их устойчивость к различным видам обработки, применяемым на разных этапах производства СБИС [4]. Воздействие свободных радикалов [5–7] и вакуумного ультрафиолетового излучения [8] низкотемпературной плазмы вызывают повреждения в глубоких слоях low- k пленок, которые

приводят к заметному увеличению их диэлектрической проницаемости, в то время как обработка ионами с низкой (до 100 эВ) энергией затрагивает только приповерхностный слой толщиной несколько нанометров и может сопровождаться образованием сплошного слоя (эффект “запечатывания” пор) [1, 9, 10]. Деградация пленок также может происходить вследствие диффузии атомов Si вглубь материала. Для предотвращения этого на дно и стенки канавок, которые протравливают в пленке для размещения медных проводников, наносят ультратонкие ($\sim 2\text{--}5\text{ нм}$) барьерные слои из тугоплавких материалов (Ta, W, Ru и т. д.) [1, 11, 12]. Для усиления адгезии напыляемых атомов металла к поверхности low- k материала необходимо провести ее предварительную обработку с целью удаления гидрофобных CH_3 -групп в тонком верхнем слое материала, т.е. поверхностную функционализацию. Отметим, что особую сложность представляет собой обработка вертикальных стенок глубоких и узких канавок, поскольку ионы движутся практически параллельно их стенкам (рис. 1а).

Одним из наиболее перспективных методов для осуществления поверхностной функционализации low- k материалов является использование плазмы несамостоятельного высокочастотного разряда, поддерживаемой высокоэнергетическим (1–2 кэВ) пучком электронов (ВЧНР-плазмы) [13]. Основным преимуществом подобной плазмы является то, что в ней возможно получить потоки ионов с очень низкой энергией (вплоть до нескольких эВ) при независимом управлении параметрами плазмы. Наличие внешнего источника ионизации обуславливает более низкую температуру электронов, что позволяет значительно уменьшить поток вакуумных ультрафиолетовых фотонов и радикалов плазмы на поверхность low- k материалов, а следовательно, снизить деградацию данных материалов и обеспечить более точный контроль над процессом функционализации. Однако для определения оптимального режима обработки необходимо детальное понимание механизмов воздействия радикалов и ионов низкотемпературной плазмы на low- k материалы.

Компьютерное моделирование является достаточно надежным инструментом для исследования возможности применения ВЧНР-плазмы для функционализации low- k диэлектриков. Однако в рамках данной задачи необходимо применять многомасштабный подход с использованием методов и моделей, который позволяет описывать целый комплекс процессов, происходящих как в самой плазме, так и вблизи поверхности обрабатываемого материала и относящихся к разным

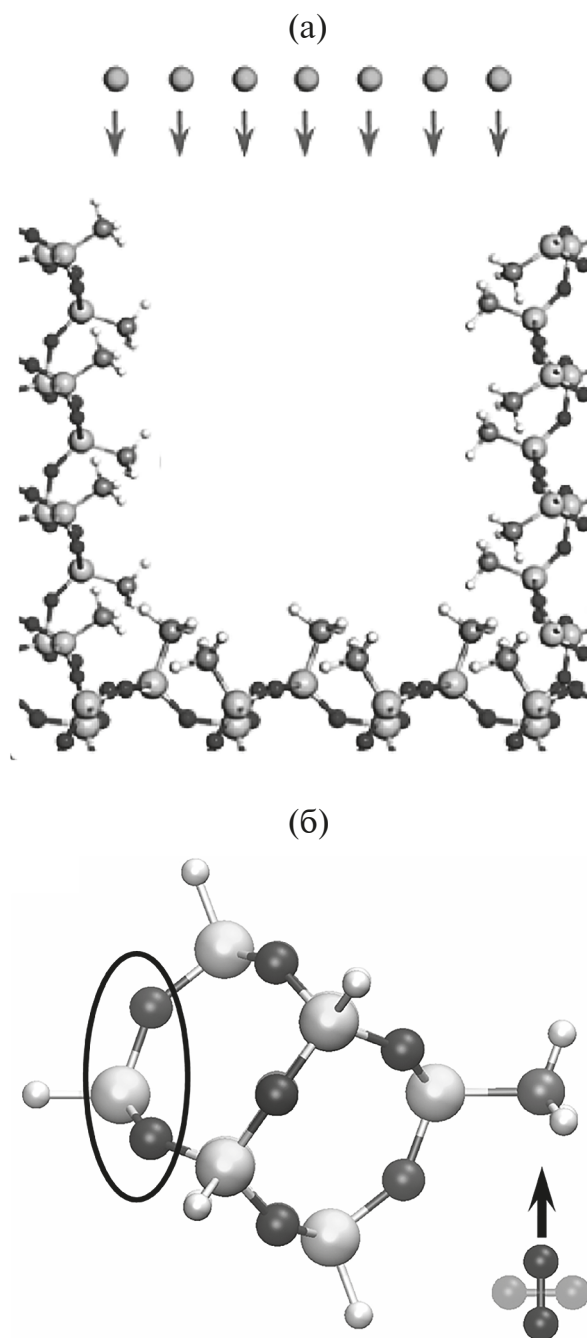


Рис. 1. Схематичное изображение канавки и воздействию ионов (а); модель молекулы POSS для случая перпендикулярной и параллельной ориентаций налетающей молекулы N_2 (б): черными большими кружками отмечены атомы O; светлыми большими — Si; малыми — H; серым кружком представлен атом C. Стрелка показывает направление движения налетающей молекулы, а овалом отмечены зафиксированные при моделировании атомы.

пространственно-временным масштабам. В работах [14, 15] подобный подход был применен для поиска оптимальных условий проведения

поверхностной функционализации в ВЧНР-плазме He и Ar. Возможность удаления метильных групп с поверхности low- k диэлектрика атомами и ионами He и Ar исследована с применением квантовомеханического метода теории функционала плотности (density functional theory, DFT) [16, 17]. Влияние давления газа, напряжения смещения и рабочего диапазона частот на функции распределения ионов по углам и энергиям было проанализировано на основе расчетов с использованием самосогласованной кинетической модели “частица в ячейке” (particle-in-cell) с использованием метода Монте-Карло, разработанной в НИИЯФ МГУ [18, 19]. Расчет потоков ионов на стенки и дно канавки произвольной глубины осуществляли с помощью разработанной аналитической модели. Полученные в [14, 15] результаты показали эффективность применения выбранного подхода и позволили получить количественные оценки параметров ВЧНР-плазмы, оптимальные для проведения функционализации поверхности low- k диэлектриков. Эти данные предполагается использовать для планирования экспериментальных исследований.

Для обработки low- k материалов может также быть использована плазма молекулярных газов, например O_2 , N_2 , H_2 , C_xH_y и др. Разработка моделей ВЧНР-плазмы в этом случае является весьма сложной задачей, поэтому на начальном этапе необходимо выяснить, возможно ли удаление метильных групп низкоэнергетическими ионами такой плазмы, а также оценить эффективность этого процесса по сравнению с ионами инертных газов. С этой целью в настоящей работе методом теории функционала плотности проведено моделирование воздействия радикалов и ионов плазмы различного состава (He, Ne, Ar, Xe, N_2 и O_2) на поверхность low- k диэлектрика с целью исследования механизмов удаления метильных групп с вертикальных стенок канавки ионами с низкой энергией и “быстрыми” атомами.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование воздействия налетающих частиц на метильные группы проводили методом теории функционала плотности с применением алгоритмов молекулярной динамики в программном пакете VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) с использованием графических процессоров (graphics processing units, GPU) [20]. В расчетах применяли обменно-корреляционный функционал Пердю–Бурке–Эрнзерхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof, PBE) [21] в рамках обобщенного градиентного приближения (generalized gradient approximation, GGA) в базе

плоских волн с псевдопотенциалами (projector-augmented-wave, PAW) [22, 23].

Основной задачей работы являлось выявление возможности удаления метильных групп с вертикальных стенок тренчей (рис. 1а) и анализ механизмов этого процесса под действием различных нейтральных и заряженных частиц. В расчетах была использована упрощенная молекулярная модель low- k диэлектрика — молекула полиэдрического олигомерного силсесквиоксана (ПОСС) с присоединенной к ней метильной группой (химическая формула — $Si_8O_{12}H_7-CH_3$) (рис. 1б). Данная модель содержит характерные для low- k диэлектриков связи Si–O и Si–C и наряду с еще более простыми молекулами часто используется для изучения реакций на поверхности этих материалов с целью экономии вычислительных затрат [24–26]. Для предотвращения вращения молекулы после удара, атомы, отмеченные на рис. 1а овалом, были зафиксированы.

Расчеты проводили при начальной кинетической энергии налетающих частиц $E_0 = 5–25$ эВ (атомы инертных газов), 0.05–10 эВ (атом N), 5–20 эВ (молекулы N_2 и O_2). Ранее [27] было показано, что величина пороговой энергии налетающей частицы E_{th} , при которой происходит удаление CH_3 -группы из молекулы, существенно зависит от взаимного расположения частиц и достигает минимального значения, когда налетающая частица приближается к атому C перпендикулярно линии связи Si–C. Поэтому в настоящей работе рассматривалась именно такая геометрия соударения. Также отметим, что в связи с особенностями реализации метода теории функционала плотности в VASP при исследовании воздействия положительно заряженных ионов заряд задавали всей системе. Моделирование воздействия молекул проводили при ориентации молекулы перпендикулярно и параллельно связи Si–C, как показано на рис. 1б (далее “перпендикулярная” и “параллельная” ориентации соответственно). Следует отметить, что динамическое моделирование методом теории функционала плотности в VASP не учитывает эффектов квантования движения ядер, поэтому детальный анализ возбужденных колебательных и вращательных состояний молекул после удара не выполняли.

Расчеты проводили с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютера “Ломоносов-2” [28]. В зависимости от типа налетающей частицы временной шаг между последовательными положениями частиц варьировали от 0.01 до 0.10 фс, при общем времени моделирования 0.1–1.0 пс. Максимальное количество шагов для отдельной рассчитанной траектории составило

порядка 30000 при среднем времени расчета 50 ч. Анализ рассчитанных траекторий проводили с помощью программы VaspReader, разработанной А.А. Соловых, а для визуализации использовался программный пакет VMD [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В этом разделе сначала мы кратко опишем механизмы удаления метильных групп в плазме инертных газов, а затем проанализируем особенности данного процесса при воздействии частиц азотной и кислородной плазмы (эффекты, вызываемые вакуумным ультрафиолетовым излучением, в настоящей работе не рассмотрены).

Плазма инертных газов

В плазме инертных газов воздействие на поверхность low- k диэлектриков осуществляют в основном положительно заряженными ионами, энергия которых определяется приложенным напряжением. В работе [15] также было показано, что доля “быстрых” атомов в потоке такой плазмы — с энергией более 10 эВ — составляет до 30% в зависимости от условий генерации. Поэтому ниже, на примере Ne, мы рассмотрим процесс удаления метильных групп как нейтральными атомами, так и положительно заряженными ионами инертных газов. Нижняя граница начальной энергии налетающих частиц E_0 (5 эВ) была выбрана на основании предварительных статических расчетов энергии связи Si—C в модели ПОСС (~4.4 эВ), что хорошо совпадает с экспериментальными данными [30].

В [31] на основании динамического моделирования методом теории функционала плотности было показано, что минимальное значение пороговой энергии E_{th} ~7.5 эВ достигается при воздействии атома Ne, масса которого (~20 а. е. м.) близка к массе атома C (~12 а. е. м.). С увеличением массы и зарядового числа налетающей частицы E_{th} возрастает: ~11 эВ для Ag и свыше 25 эВ для Xe, однако для самого легкого атома Ne E_{th} ~11 эВ.

На рис. 2 представлены последовательные изменения положений атомов модели под воздействием атомов Ne (рис. 2а) и He (рис. 2б) с $E_0 = 15$ эВ; на рис. 2в приведены характерные временные зависимости кинетической энергии налетающего атома (кривые 3, 4), энергии поступательного движения E_{cm} метильной группы (кривые 1, 2, штрихованные линии) и суммарной кинетической энергии E_{tot} атомов C и H, образующих метильную группу (кривые 1, 2, сплошные линии). Хорошо видно, что в случае воздействия атома Ne налетающий атом теряет значительную часть своей исход-

ной энергии (до 95%) и рассеивается на угол ~75°. Часть его энергии передается метильной группе, что приводит к резкому увеличению ее полной кинетической энергии (т. е. суммарной кинетической энергии входящих в нее атомов) до некоторой максимальной величины (рис. 2в, сплошная кривая 1), поскольку поступательному движению образующегося CH_3 -радикала препятствует притяжение со стороны атома Si молекулы ПОСС. В результате итоговая кинетическая энергия радикала оказывается заметно ниже той, которая была передана группе в момент удара (рис. 2в). Отметим, что с ростом E_0 уменьшаются энергия, затрачиваемая CH_3 -группой на разрыв связи Si—C и угол отклонения метильного радикала, а угол рассеяния налетающего атома практически не изменяется, поскольку для выбранной геометрии удара этот угол наиболее сильно зависит от отношения масс сталкивающихся частиц [32].

В случае воздействия He картина взаимодействия в существенной степени изменяется (рис. 2б, 2в). Легкий атом He рассеивается на ~180°, что проявляется в ином поведении зависимости его кинетической энергии от времени, которая показана на рис. 2в (кривая 4). Кроме того, в результате удара происходит возбуждение колебательно-вращательных степеней свободы CH_3 -группы, о чем свидетельствует значительное расхождение между энергией E_{cm} поступательного движения вылетающего радикала (штриховая кривая 2 на рис. 2в) и его суммарной кинетической энергией E_{tot} (сплошная кривая 2), которая включает также вклад за счет вращательно-колебательного движения. На рис. 2в хорошо видны осцилляции E_{tot} , причем их амплитуда весьма значительна и составляет ~34% от суммарной кинетической энергии CH_3 -группы, в то время как в случае атома Ne данная величина существенно ниже (~4%).

Для объяснения столь заметных различий во взаимодействии атомов He и Ne с метильными группами были проанализированы временные зависимости расстояний d между налетающей частицей и атомом C метильной группы, показанные на рис. 2г. Видно, что легкие атомы He с низким зарядовым числом ($Z=2$) способны приближаться к атому C на расстояние ~1 Å (кривая 1), сопоставимое с длиной связи C—H (1.1 Å), в то время как для более тяжелых атомов Ne с $Z=10$ это расстояние равно ~1.5 Å (кривая 2). По этой причине воздействие атома He может вызывать возмущение пространственного распределения электронной плотности вблизи группы, которое инициирует интенсивные колебания ее атомов (рис. 2г, кривая 3) и в итоге приводит к вылету CH_3 -радикала.

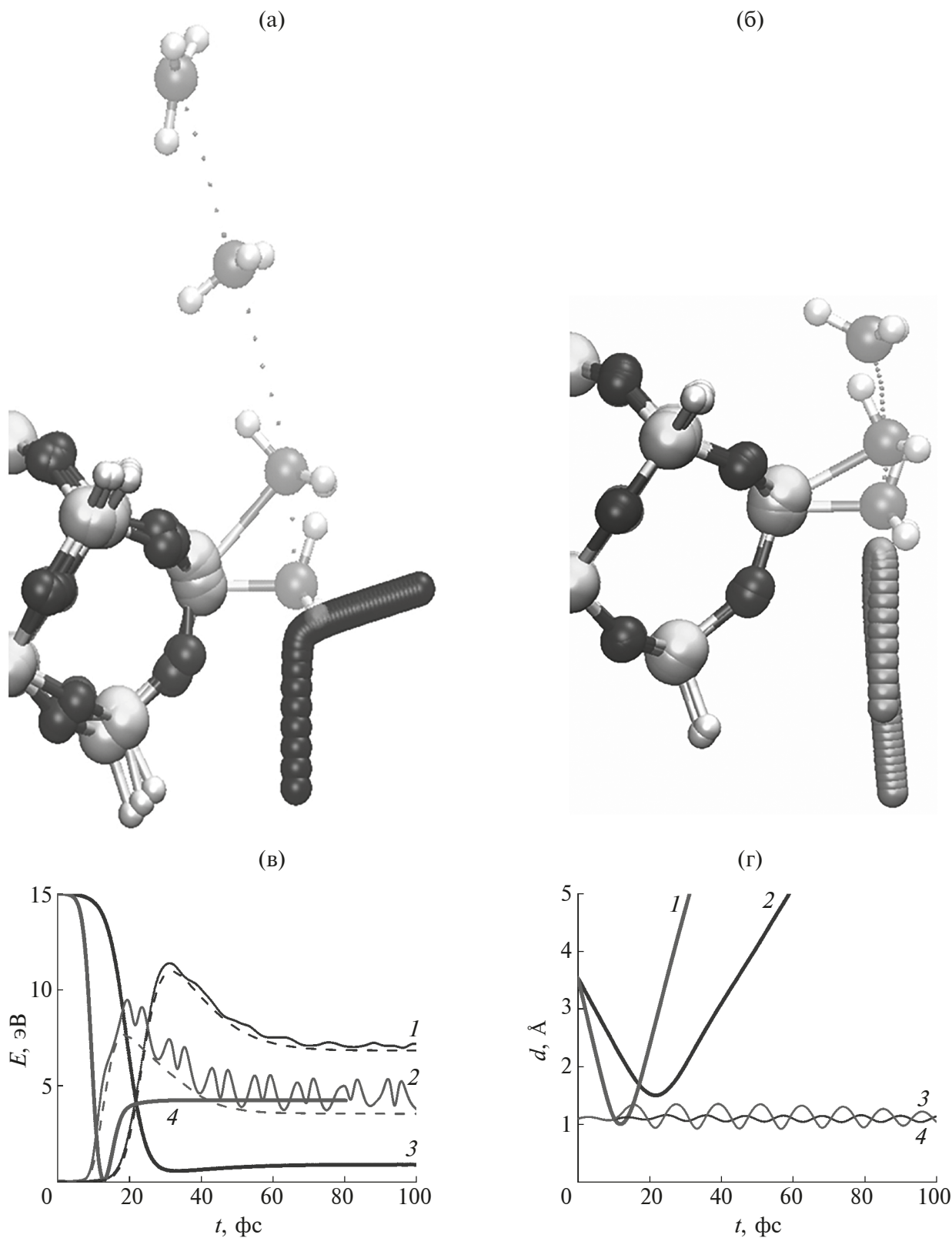


Рис. 2. Рассчитанные последовательные положения атомов при воздействии атомов Ne (а) и He (б) с $E_0 = 15$ эВ в течение первых ~ 100 фс процесса взаимодействия. Точками отмечены траектории движения атомов C. Временные зависимости (в) энергии движения центра масс $E_{\text{см}}$ (пунктирная линия), полной кинетической энергии метильной группы E_{tot} (сплошная линия) и кинетической энергии налетающего атома: Ne (1, 3) He (2, 4). Изменение расстояний C–N (1, 2) и C–H (3, 4) в зависимости от времени (г) при воздействии атомами Ne (1, 3) и He (2, 4) с $E_0 = 15$ эВ.

Анализ данных, полученных для более тяжелых атомов Ag и Xe, показал, что в процессе их воздействия на метильную группу кинетическая энергия взаимодействующих атомов, а также расстояния между ними меняются аналогично рассмотренному ранее случаю воздействия атомов Ne. С увеличением зарядового числа и массы налетающего атома наблюдаются уменьшение угла рассеяния, снижение величины, передаваемой CH_3 -группе энергии, и рост потерь энергии, вызванных взаимодействием налетающей частицы с молекулой ПОСС, что приводит к повышению пороговой энергии E_{th} . Таким образом, особенности механизма взаимодействия атомов Ne, Ag и Xe можно объяснить в рамках столкновительных моделей, в которых ключевую роль играет отношение масс налетающей частицы и атомов мишени.

Особенности процесса удаления метильной группы из молекулы положительно заряженным ионом хорошо видны из рис. 3а, на котором представлены последовательные изменения положений атомов модели под воздействием атома и иона Ne с $E_0 = 15$ эВ. При наличии у налетающей частицы заряда угол ее рассеяния меньше, чем в случае нейтрального атома, а образующийся CH_3 -радикал практически не отклоняется в сторону молекулы ПОСС. Расчеты также показали, что кинетическая энергия радикала достигает максимального значения и далее не уменьшается, что указывает на отсутствие притяжения со стороны молекулы ПОСС. Кроме того, хорошо видно, воздействие иона Ne приводит к изменению структуры ПОСС вблизи атома Si, с которым была изначально связана метильная группа (рис. 3б).

Для рассматриваемого случая изменение геометрии связей вблизи атома Si было проанализировано на основе сравнения представленных на рис. 3б временных зависимостей расстояний между атомом Si и центром масс молекулы ПОСС (кривые 3, 4), между атомом Si и ближайшим к нему атомом O (кривые 5, 6), а также валентного угла O–Si–O (кривые 1, 2). Хорошо видно, что в результате воздействия иона и вылета CH_3 -радикала происходит смещение атома Si вглубь молекулы ПОСС, уменьшение длины связи Si–O и увеличение угла O–Si–O [27]. Расчет электронной плотности и частичных зарядов системы показал, что на рассматриваемом дефекте локализован избыточный положительный заряд. Таким образом, при воздействии иона на поверхность low- k диэлектрика происходит его нейтрализация и образование дефекта вблизи атома Si с локализованным на нем избыточным положительным зарядом. Вследствие этого вылетающий CH_3 -ра-

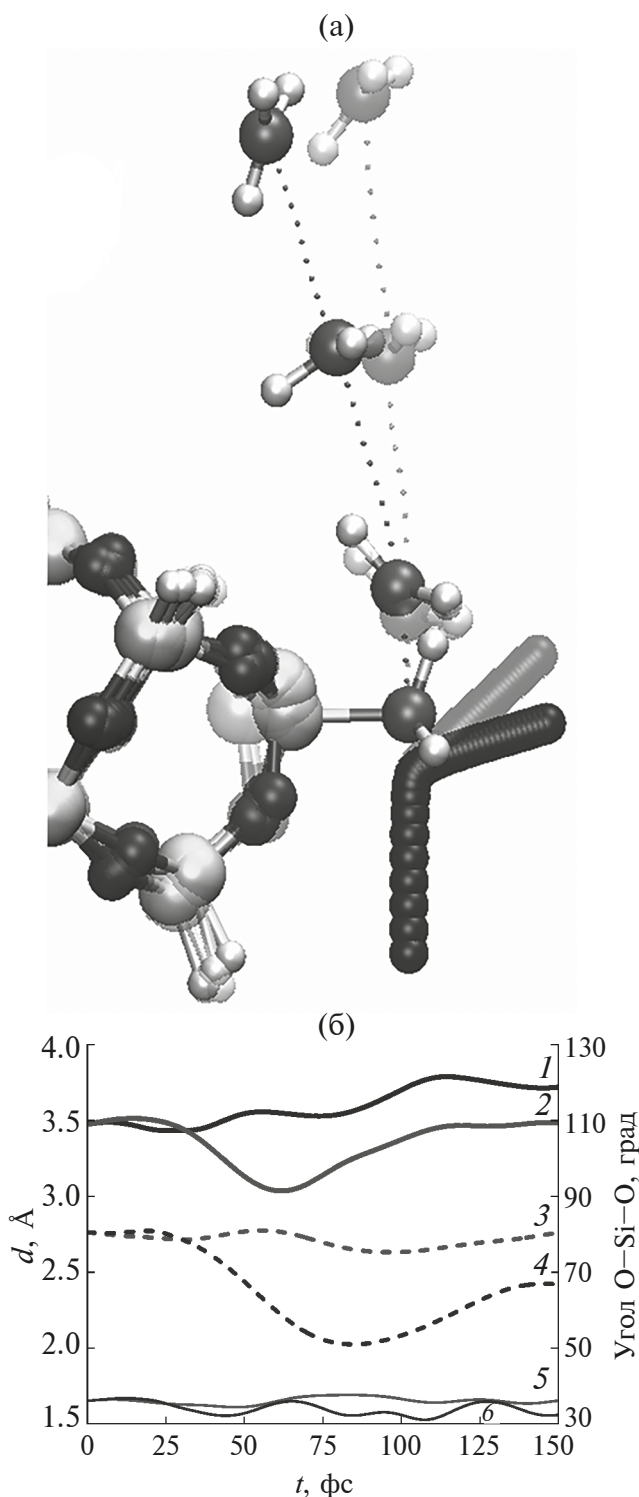


Рис. 3. Рассчитанные последовательные положения атомов под воздействием атома (непрозрачные атомы) и иона (прозрачные атомы) Ne в течение первых ~140 фс процесса взаимодействия (а). Временные зависимости (б) величины валентного угла O–Si–O (1, 2); расстояний между атомами Si и центром масс молекулы ПОСС (3, 4); Si и ближайшего атома O (5, 6) при взаимодействии с атомом (2, 3, 5) и ионом (1, 4, 6) Ne с $E_0 = 15$ эВ.

дический практически не испытывает притяжения к поверхности материала, благодаря чему пороговая энергия E_{th} существенно снижается.

Азотная и кислородная плазма

В данном разделе представлены результаты моделирования с помощью теории функционала плотности процесса удаления метильных групп под действием частиц азотной и кислородной плазмы, в которой основными радикалами являются атомы N и O, а ионами — молекулярные ионы N_2^+ и O_2^+ .

Тепловые и “горячие” атомы N и O. К настоящему времени известно, что атомы N в основном состоянии $N(2s^22p^3, ^4S)$ практически не взаимодействуют с метильными группами [33, 34], поэтому потоки таких атомов, налетающих на поверхность low- k диэлектрика, в основном испытывают неупругое рассеивание. Для осуществления реакции атом N должен иметь высокую энергию (более 1 эВ) или быть в электронно-возбужденном состоянии: например, в одном из нижних метастабильных состояний $N(^2D)$ или $N(^2P)$ с энергией возбуждения ~ 2.4 эВ и ~ 3.6 эВ [35] соответственно, причем концентрация таких возбужденных атомов как минимум на порядок ниже концентрации атомов N в основном состоянии [34]. На основании расчетов с помощью теории функционала плотности было показано, что основным механизмом взаимодействия метастабильных тепловых атомов с метильными группами является встраивание азота в связь C—N [34], т. е. модификация группы. Чтобы выявить дополнительные каналы реакций, при динамическом моделировании подобных процессов часто рассматривают воздействие налетающих частиц с повышенной кинетической энергией. В связи с этим, чтобы выяснить, способны ли атомы N вызывать удаление метильных групп с поверхности low- k диэлектриков, в настоящей работе мы выполнили серию расчетов для “тепловых” и “горячих” атомов N с начальной энергией E_0 в диапазоне 0.05–10 эВ при геометрии соударения, показанной на рис. 16.

Результаты моделирования показали, что при E_0 менее 5 эВ воздействие атома N не приводило к модификации молекулы или отрыву метильной группы, а сам налетающий атом рассеивался, передавая часть своей энергии молекуле. Минимальное расстояние N—C и угол рассеяния снижались, а доля переданной энергии возрастала с ростом E_0 . При $E_0 = 5$ эВ и более под действием налетающего атома N связь Si—C разрывалась, и наблюдали отрыв метастабильной молекулы NCH_3 , которая затем могла распадаться на более стабильные

фрагменты. Особо выделим случай $E_0 = 4$ эВ, когда воздействие атома N не привело к отрыву CH_3 -радикала, но процесс рассеяния оказался значительно более длительным (~ 250 фс) из-за более интенсивного взаимодействия с метильной группой и атомом Si, обусловленного изменением электронного состояния атома N. На рис. 4 приведены временные зависимости кинетической энергии атома N (рис. 4а) и расстояний между атомами N, C и Si для $E_0 = 1$ и $E_0 = 4$ эВ (рис. 4б), которые наглядно демонстрируют особенности процесса рассеяния при более высокой энергии.

Атомы O даже в основном состоянии $O(2s^22p^4, ^3P)$ обладают значительно более высокой химической активностью, чем атомы N. Воздей-

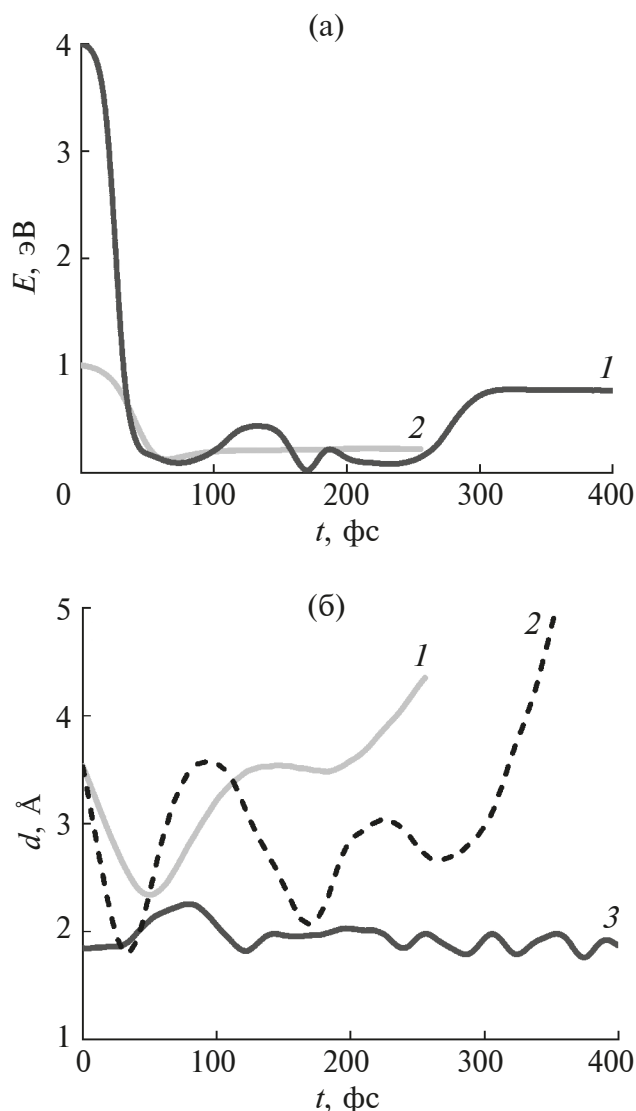


Рис. 4. Временные зависимости (а) кинетической энергии налетающего атома N с $E_0 = 4$ (1); 1 эВ (2). Изменение расстояний C—N при $E_0 = 1$ (1); 4 эВ (2); Si—C при $E_0 = 4$ эВ (3) в зависимости от времени.

ствие атомов О с начальной энергией 0.1–5 эВ на метильные группы в упрощенной молекулярной модели low- k диэлектрика было подробно исследовано в [24]. Как показали расчеты методом теории функционала плотности, выполненные в этой работе, вероятность неупругого рассеяния атомов $O(^3P)$ при $E_0 \sim 0.1$ эВ является высокой, однако при движении налетающего атома О перпендикулярно связи Si–C или под углом к ней может происходить отрыв метильной группы от молекулы. Эти результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными исследований повреждений low- k диэлектриков потоками тепловых атомов О (в плазме O_2 “вниз по потоку”), которые демонстрируют быстрое снижение концентрации метильных групп при такой обработке [6, 36].

Таким образом, результаты моделирования показывают, что механизмы удаления метильных групп из молекулы нейтральными атомами N и О и атомами инертных газов (как для более тяжелых атомов Ne, Ar и Xe, так и для легкого атома He [31]) кардинально различаются. Выявленные отличия обусловлены значительно более высокой химической активностью атомов О и N, благодаря которой при взаимодействии этих частиц с метильными группами инициируются различные химические реакции. Удаление метильных групп атомами N возможно при наличии избыточной энергии ~ 5 эВ и выше, в то время как для атомов О пороговая энергия практически отсутствует.

Отметим, что в традиционной высокочастотной плазме самостоятельного разряда в газах N_2 и O_2 потоки тепловых радикалов обычно значительно превышают потоки ионов и вызывают интенсивную деградацию low- k диэлектриков, поскольку легко проникают вглубь материала через систему связанных пор [36]. Однако, как было отмечено выше, в ВЧНР-плазме можно резко снизить потоки радикалов на поверхность образцов [13] и создать условия, когда основную роль во взаимодействии с поверхностью материала будут играть ионы N_2^+ и O_2^+ . Поэтому далее рассмотрим воздействие молекул и молекулярных ионов.

Молекулы N_2 и O_2 . Сначала мы выполнили моделирование воздействия молекул N_2 и O_2 с энергией 5–20 эВ на метильную группу в молекуле ПОСС. Молекулы N_2 и O_2 в основных электронных состояниях обладают более низкой химической активностью по сравнению с атомами N и О, а их массы (~ 28 и ~ 32 а. е. м. соответственно) лежат между массами атомов Ne (20 а. е. м.) и Ar (40 а. е. м.). Поэтому можно ожидать, что в случае столкновительного механизма пороговая энергия E_{th} отрыва метильной группы от частицы

ПОСС в результате воздействия этих молекул будут равны ~ 9.0 эВ (для N_2) и ~ 9.5 эВ (для O_2). Найденное в результате динамического моделирования с помощью теории функционала плотности значение E_{th} для молекулы N_2 при перпендикулярной ориентации составило ~ 10 эВ, однако для молекулы O_2 оно оказалось меньше (9 эВ), что свидетельствует о необходимости рассмотрения более сложных процессов взаимодействия.

По аналогии с рис. 2а, 2б на рис. 5 показаны последовательные положения молекулы N_2 при ударе с энергиями $E_0 = 10$ эВ (рис. 5а, 5б) и 20 эВ (рис. 5в) при параллельной (а) и перпендикулярной (б) ориентации. Хорошо видно, что в первом случае (рис. 5а) отрыва метильной группы от частицы ПОСС не происходит, что можно объяснить более интенсивным взаимодействием налетающей молекулы N_2 с ближайшим к ней атомом О в частице, в результате чего она частично теряет свою энергию, что, в свою очередь, приводит к снижению доли энергии, передаваемой при столкновении (50% от величины E_0). При перпендикулярной ориентации (рис. 5б) подобное взаимодействие является значительно более слабым, и доли энергии, которую налетающая молекула N_2 с такой же начальной энергией ($E_0 = 10$ эВ) передает метильной группе (60% от величины E_0), оказывается достаточно для разрыва связи Si–C и отрыва CH_3 -радикала от молекулы ПОСС.

Аналогично атомам инертных газов угол рассеяния молекулы N_2 слабо увеличивается с ростом E_0 с 10 до 20 эВ: для перпендикулярной ориентации N_2 — диапазон изменения данной величины $\sim 45^\circ$ – 55° , а для параллельной — $\sim 40^\circ$ – 55° , в то время как изменение угла отклонения вылетающего CH_3 -радикала значительное — он уменьшается в ~ 2 – 3 раза (рис. 5б, 5в).

Далее проанализируем влияние структуры налетающей частицы (в данном случае — наличие в молекуле двух атомов, связанных друг с другом) на процесс удаления метильной группы. Из сравнения рис. 2а и 5б можно увидеть сходство траекторий движения ближайшего к метильной группе атома N (выделен более темным цветом) и атома Ne, что с учетом близких значений масс этих атомов (~ 14 и ~ 20 а. е. м.) свидетельствует о доминировании в обоих случаях столкновительного механизма взаимодействия. Это предположение было подтверждено анализом временных зависимостей кинетической энергии молекулы N_2 , которые приведены на рис. 6. Как видно из рис. 6а, после удара (при $t > 30$ фс) полная кинетическая энергия частицы E_{tot} и энергия ее поступательного движения E_{cm} перестают совпадать за счет возбуждения внутренних сте-

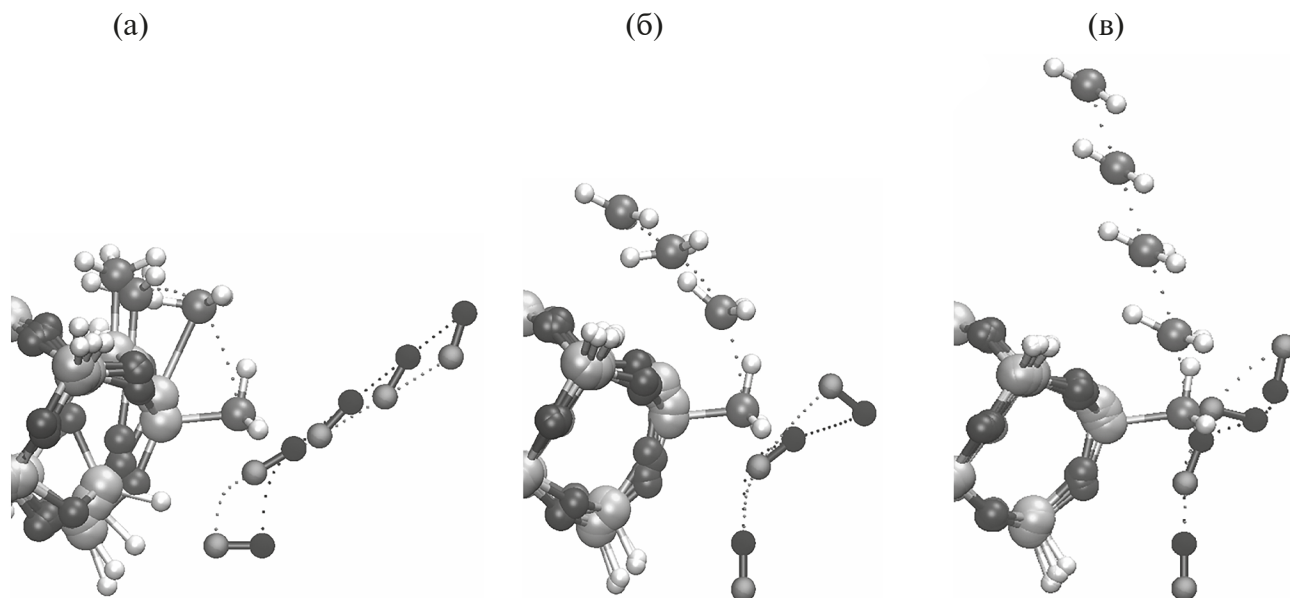


Рис. 5. Рассчитанные последовательные положения атомов под воздействием молекулы N_2 при $E_0 = 10$ (а, б) и 20 эВ (в) для параллельной (а) и перпендикулярной (б, в) ориентации налетающей молекулы в течение первых ~ 160 фс процесса взаимодействия. Точками отмечены траектории движения атомов N и C.

пений свободы молекулы. Подробный анализ полученных зависимостей кинетической энергии колебательно-вращательного движения E_{vr} частицы (рис. 6б) показал, что основной вклад в эту энергию дает вращение молекулы как единого целого, а колебания в рассматриваемом диапазоне энергий практически отсутствуют, поэтому при описании отрыва метильной группы молекулу N_2 приближенно можно считать жестким ротатором, как, например, в [37]. Рис. 6в показывает, что вклад E_{vr} колебательно-вращательного движения в полную кинетическую энергию молекулы E_{tot} увеличивается с ростом E_0 . Отметим, что из-за

выбранной геометрии системы (рис. 1б) наиболее интенсивное возбуждение вращательных степеней свободы молекулы после удара происходит в случае перпендикулярной ориентации (рис. 5б и 5в).

Для молекул O_2 картина взаимодействия оказывается иной. На рис. 7 показаны последовательные положения этой молекулы при начальной энергии $E_0 = 10$ и 15 эВ для случая перпендикулярной ориентации. Из рис. 7а видно, что траектория движения ближайшего к метильной группе атома O заметно искривляется вблизи атома Si с разорванной связью, которая

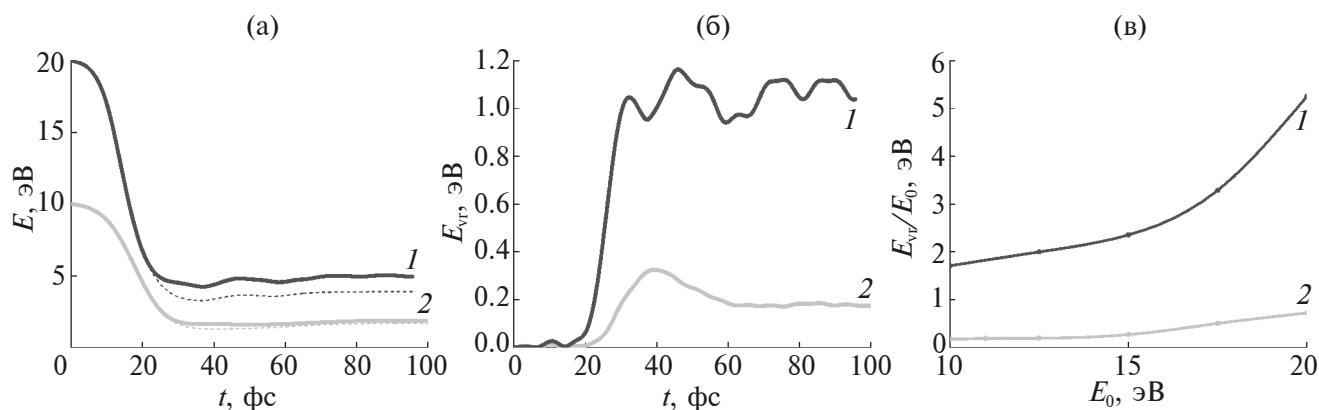


Рис. 6. Временные зависимости энергии поступательного движения E_{cm} (пунктирные линии) и полной кинетической энергии E_{tot} (сплошные линии) (а); кинетической энергии вращательно-колебательного движения E_{vr} (б) молекулы N_2 при $E_0 = 20$ (1); 10 эВ (2). Отношение E_{vr}/E_{tot} в зависимости от E_0 при перпендикулярной (1) и параллельной (2) ориентации налетающего иона.

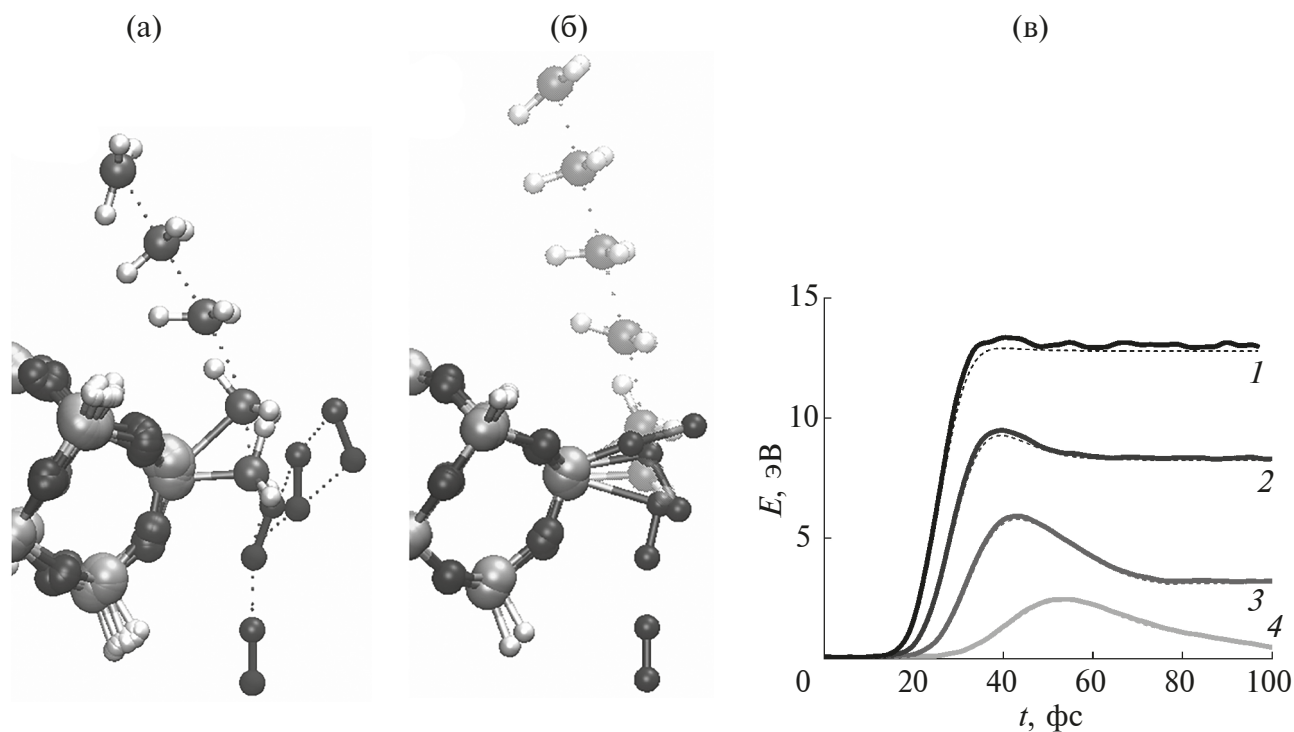


Рис. 7. Рассчитанные последовательные положения атомов под воздействием молекулы O_2 при перпендикулярной ориентации налетающей молекулы при $E_0 = 10$ (а) и 15 эВ (б) в течение первых ~ 140 фс процесса взаимодействия. Точками отмечены траектории движения атомов О и С. Временные зависимости (в) E_{tot} (сплошные линии) и E_{cm} (пунктирные линии) CH_3 -радикала после удара молекулы O_2 с энергией $E_0 = 20$ (1); 15 (2); 10 (3); 5 эВ (4) при перпендикулярной ориентации налетающей молекулы.

возникла в результате разрыва связи Si–C и отрыва CH_3 -радикала от частицы ПОСС. Важно, что подобный эффект не наблюдали ни для атомов инертных газов (рис. 2), для которых потенциал взаимодействия с молекулой ПОСС является чисто отталкивающим [31], ни для молекулы N_2 при такой же энергии и ориентации (рис. 5б). Скорее всего, в указанной области атом О начинает испытывать притяжение к атому Si, что и вызывает изменение его траектории по сравнению с другими частицами. Это предположение подтверждается результатами моделирования для более высокой начальной энергии молекулы O_2 . Так, при $E_0 = 15$ эВ после вылета CH_3 -радикала молекула O_2 присоединилась к атому Si, образуя группу Si–O–O (рис. 7б). Аналогичная конфигурация возникала и при $E_0 = 20$ эВ. “Залечивание” разорванной связи приводит к прекращению притяжения молекулой ПОСС вылетевшего CH_3 -радикала, что наглядно проявляется во временных зависимостях кинетической энергии радикала на рис. 7в подобно рис. 2.

Для объяснения описанных выше результатов были выполнены расчеты пространственного распределения электронной плотности в различные моменты времени для траектории на рис. 7б

и потенциалов взаимодействия молекулы O_2 в основном (триплет $^3\Sigma_g^-$) и возбужденном (синглет $^1\Delta_g$, энергия возбуждения ~ 0.98 эВ [38]) состояниях с радикальной молекулой ПОСС без метильной группы. Анализ полученных данных показал, что присоединение молекулы O_2 к атому Si оказалось возможным благодаря ее переходу в синглетное возбужденное состояние $^1\Delta_g$, которое характеризуется более высокой химической активностью по сравнению с основным состоянием.

Выполненный анализ объясняет обнаруженные различия в механизмах взаимодействия молекул N_2 и O_2 с метильными группами и более низкую пороговую энергию E_{th} для тяжелой молекулы O_2 . Молекула N_2 является очень прочной и стабильной молекулой, в которой атомы N соединены тройной связью [38]. Ее основное состояние $^1\Sigma_g^+$ является синглетным, а для перехода в нижнее электронно-возбужденное (триплетное) состояние $^3\Sigma_u^+$, в котором она характеризуется высокой химической активностью, необходима энергия ~ 6.2 эВ [38]. Молекула O_2 в основном состоянии $^3\Sigma_g^-$ имеет неспаренные электроны и значительно более активно вступает в химические реакции, а для

ее перехода в нижнее возбужденное состояние ${}^1\Delta_g$, как было отмечено выше, требуется значительно более низкая энергия. Таким образом, взаимодействие нейтральной молекулы N_2 с энергией E_0 до 20 эВ можно приближенно описать с рамках столкновительной модели, подобной использованной в [37], однако для молекулы O_2 такой подход не представляется корректным и при анализе необходимо учитывать электронные степени свободы. Также отметим, что в традиционной высокочастотной азотной плазме может наблюдаться достаточно высокая концентрация тепловых молекул N_2 в нижнем электронно-возбужденном состоянии ${}^3\Sigma_u^+$ [39], которые способны вызывать отрыв метильной группы [34]. Поскольку данные о наличии электронно-возбужденных молекул в азотной ВНЧР-плазме отсутствуют, в настоящей работе моделирование воздействия таких молекул не производилось.

Молекулярные ионы N_2^+ и O_2^+ . Воздействие молекулярных ионов N_2^+ и O_2^+ с низкой энергией (близкой к E_{th} для нейтральных молекул) во многом похоже на воздействие атомарных ионов инертных газов (рис. 3): при ударе происходит нейтрализация налетающего иона и разрыв связи Si—C с последующим образованием зарядового дефекта на атоме Si (рис. 8а). Благодаря изменению структуры молекулы ПОСС при появлении избыточного положительного заряда, нейтральные молекулы N_2 и O_2 , как и CH_3 -радикал, удаляются от нее, практически не испытывая притяжения (рис. 8а).

С увеличением начальной энергии E_0 возрастает разность между полной кинетической энергией отлетающей молекулы и энергией ее поступательного движения. Например, для иона O_2^+ с $E_0 = 20$ эВ энергия колебательно-вращательного движения достигает ~ 1.4 эВ, в этом случае колебания вносят существенный вклад в эту величину (рис. 8г, 8д). Несколько неожиданные результаты были получены для молекулярного иона N_2^+ при $E_0 = 15$ и 20 эВ: его соударение с метильной группой вызывает образование нестабильного комплекса CH_3N_2 (рис. 8в), который практически сразу же распадается на молекулу диазометана CH_2N_2 и атом Н. Можно предложить следующее объяснение такого процесса: за счет энергии, выделяющейся при нейтрализации иона, молекула N_2 переходит в электронно-возбужденное состояние и начинает активно взаимодействовать с CH_3 -радикалом, что и приводит к образованию указанного выше комплекса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненного динамического моделирования методом теории функционала плотности продемонстрировали возможность удаления метильных групп с поверхности low- k диэлектриков частицами (нейтральными атомами и молекулами и положительно заряженными ионами с энергией до 20 эВ) плазмы разного состава и позволили выявить основные механизмы этого процесса.

Для относительно тяжелых атомов инертных газов (Ne, Ar и Xe) процесс удаления метильных групп носит преимущественно столкновительный характер. С ростом массы и зарядового числа воздействующей частицы возрастают величина пороговой энергии и число дефектов в верхнем слое материала, т. е. эффективность осуществления поверхностной функционализации снижается. Удаление метильных групп под воздействием более легкого атома Ne с малым зарядовым числом сопровождается возмущением пространственного распределения электронной плотности в метильной группе, которое приводит к интенсивным колебаниям связей C—H и отрыву метильной группы от молекулы ПОСС.

Атомы N и O, которые являются основными радикалами в плазме N_2 и O_2 , за счет высокой химической активности оказывают более разрушительное воздействие на low- k диэлектрики. Однако в плазме несамостоятельного разряда в газах N_2 и O_2 концентрации радикалов могут быть существенно снижены, и основную роль при взаимодействии с поверхностью диэлектрика будут играть молекулы и молекулярные ионы. Расчеты показали, что указанные частицы с энергией ~ 10 эВ способны удалять метильные группы. Важно отметить, что взаимодействие нейтральной молекулы N_2 с энергией E_0 до 20 эВ можно приближенно описать с рамках столкновительной модели, но для молекулы O_2 такой подход не представляется корректным и необходимо учитывать электронные степени свободы.

Воздействие ионов инертных газов на метильную группу приводит к возникновению в молекуле ПОСС дефекта с локализованным на нем избыточным положительным зарядом. Воздействие молекулярных ионов N_2^+ и O_2^+ с энергией, близкой к E_{th} для нейтральных молекул (~ 10 эВ), во многом похоже на воздействие атомарных ионов инертных газов. Однако с ростом начальной кинетической энергии молекулы и молекулярные ионы азота и кислорода проявляют высокую химическую активность, что может приводить к изменению механизма удаления

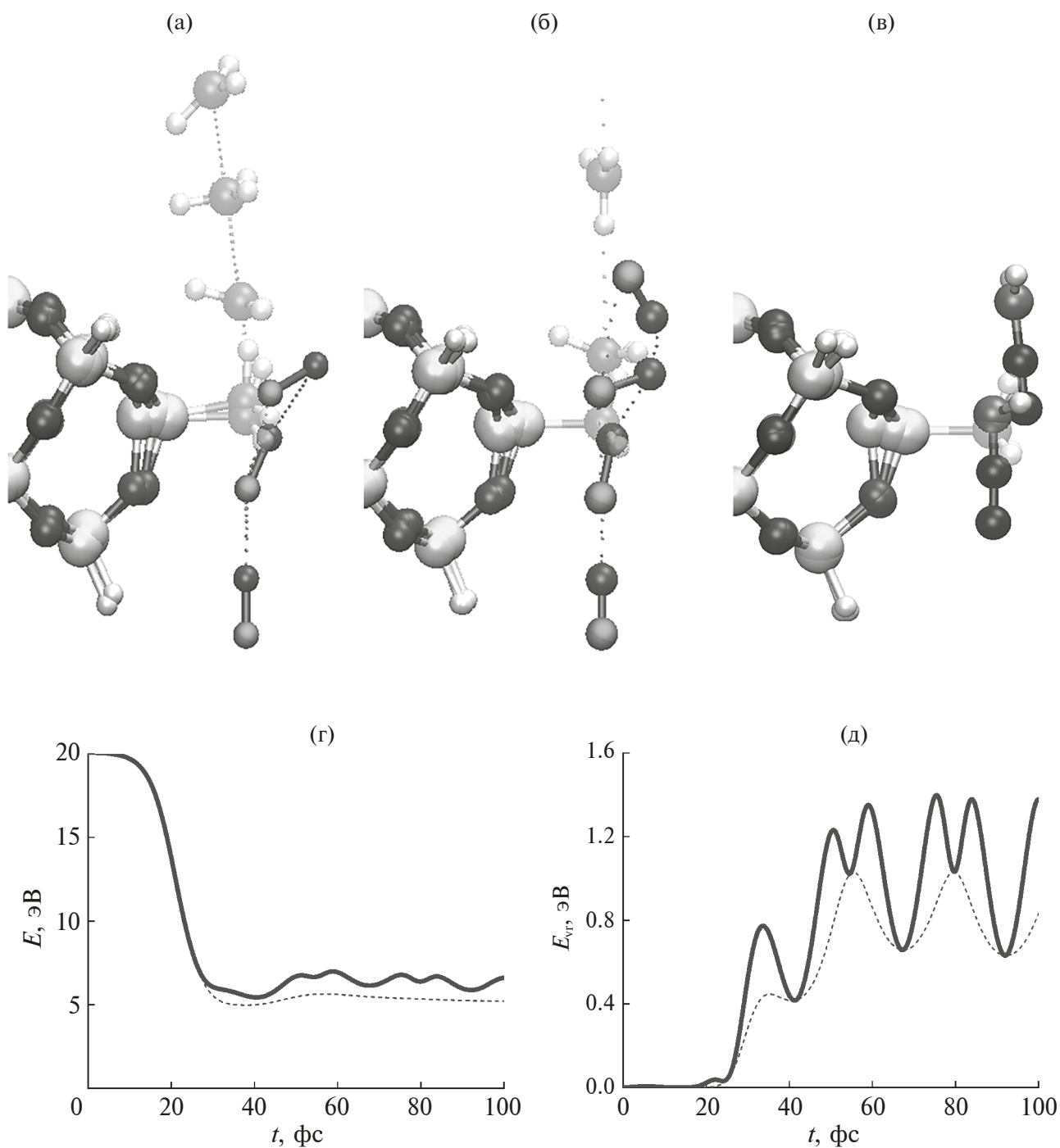


Рис. 8. Рассчитанные последовательные положения атомов под воздействием иона O_2^+ с $E_0 = 10$ (а) и 20 эВ (б) и N_2^+ с $E_0 = 20$ эВ (в) при перпендикулярной ориентации налетающей молекулы в течение первых ~130 фс процесса взаимодействия. Временные зависимости кинетической энергии отлетающей молекулы O_2 при начальной энергии иона O_2^+ $E_0 = 20$ эВ (в); энергии E_{cm} (пунктирная линия), E_{tot} (сплошная линия) (г); энергии вращательного движения (пунктирная линия) и вращательно-колебательного движения (сплошная линия) (д).

метильных групп и образованию различных летучих соединений.

Полученные результаты могут быть использованы при выборе состава плазмы для осуществления поверхностной функционализации

low- k диэлектриков в плазме несамостоятельного разряда, а сделанные оценки пороговой энергии — при моделировании такой плазмы с помощью модели «частица в ячейке» на основе метода Монте-Карло.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова. Соловых А.А. является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики “БАЗИС”, грант № 23-2-9-53-1.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baklanov M.R., Ho P.S., Zschech E. Advanced Interconnects for ULSI Technology. Wiley & Sons, 2012. 596 p.
2. Jenkins M., Austin D.Z., Conley J.F., Fan J., de Groot C.H., Jiang L., Fan Ye, Ali R., Ghosh G., Orlowski M. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2019. V. 8. P. 159. <https://www.doi.org/10.1149/2.0161910jss>
3. Volksen W., Miller R.D., Dubois G. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 56. <https://www.doi.org/10.1021/cr9002819>
4. Baklanov M.R., de Marneffe J.-F., Shamiryan D., Urbanowicz A.M., Shi H., Rakhimova T.V., Huang H., Ho P.S. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 041101. <https://www.doi.org/10.1063/1.4765297>
5. Rakhimova T.V., Lopaev D.V., Mankelevich Yu.A., Kurchikov K.A., Zyryanov S.M., Palov A.P., Proshina O.V., Maslakov K.I., Baklanov M.R. // J. Phys. D. 2015. V. 48. P. 175204. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/48/17/175204>
6. Braginsky O.V., Kovalev A.S., Lopaev D.V., Malykhin E.M., Mankelevich Yu.A., Rakhimova T.V., Rakhimov A.T., Vasilieva A.N., Zyryanov S.M., Baklanov M.R. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 073303. <https://www.doi.org/10.1063/1.3486084>
7. Yamamoto H., Takeda K., Ishikawa K., Ito M., Sekine M., Hori M., Kaminatsui T., Hayashi H., Sakai I., Ohiwa T. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 084112. <https://www.doi.org/10.1063/1.3562161>
8. Matsunaga N., Okumura H., Jinnai B., Samukawa S. // Jpn. J. Appl. Phys. 2010. V. 49. <https://www.doi.org/10.1143/JJAP.49.04DB06>
9. Kunnen E., Baklanov M.R., Franquet A., Shamiryan D., Rakhimova T.V., Urbanowicz A.M., Struyf H., Boullart W. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2010. V. 28. № 3. P. 450. <https://www.doi.org/10.1116/1.3372838>
10. Sycheva A.A., Voronina E.N., Rakhimova T.V., Rakhimov A.T. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 475. P. 1021. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.078>
11. Xu H., Hu Zh.-J., Qu X.-P., Wan H., Yan Sh.-S., Li M., Chen Sh.-M., Zhao Y.-H., Zhang J., Baklanov M.R. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 498. P. 143887. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143887>
12. Lioni K., Volksen W., Magbitang T., Darnon M., Dubois G. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 3071. <https://www.doi.org/10.1149/2.0081501jss>
13. Walton S.G., Hernández S.C., Boris D.R., Petrova Tz.B., Petrov G.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 354001. <https://www.doi.org/10.1088/1361-6463/aa7d12>
14. Palov A.P., Proshina O.V., Rakhimova T.V., Rakhimov A.T., Voronina E.N. // Plasma Process. Polym. 2021. V. 18. P. 2100007. <https://www.doi.org/10.1002/ppap.202100007>
15. Voronina E.N., Sycheva A.A., Solovykh A.A., Proshina O.V., Rakhimova T.V., Palov A.P., Rakhimov A.T. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2022. V. 40. P. 062203. <https://www.doi.org/10.1116/6.0002006>
16. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. Wiley & Sons, 2007. 620. p.
17. Кон В., Попл Дж.А. // Усп. физ. наук. 2002. Т. 172. С. 335. <https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0172.200203d.0335>
18. Rakhimova T.V., Braginsky O.V., Ivanov V.V., Kovalev A.S., Lopaev D.V., Mankelevich Yu.A. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2007. V. 35. P. 1229. <https://www.doi.org/10.1109/TPS.2007.905201>
19. Kovalev A.S., Kurchikov K.A., Proshina O.V., Rakhimova T.V., Vasilieva A.N., Voloshin D.G. // Phys. Plasmas. 2019. V. 26. P. 123501. <https://www.doi.org/10.1063/1.5123989>
20. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
21. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Tao J. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 062201. <https://www.doi.org/10.1063/1.1904565>
22. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
23. Blöchl P.E. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 17953. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
24. Chaudhari M., Du J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2011. V. 29. P. 031303. <https://www.doi.org/10.1116/1.3568963>
25. Rimsza J.M., Kelber J.A., Du J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. P. 335204. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/47/33/335204>
26. Kazi H., Rimsza J., Du J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2014. V. 32. P. 051301. <https://www.doi.org/10.1116/1.4890119>
27. Соловых А.А., Сычева А.А., Воронина Е.Н. // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. С. 19. <https://www.doi.org/10.21883/PJTF.2022.07.52286.19085>
28. Voevodin V.V., Antonov A.S., Nikitenko D.A., Shvets P.A., Sobolev S.I., Sidorov I.Yu., Stefanov K.S., Voevodin V.V., Zhumatiy S.A. // Supercomput. Front. Innovations. 2019. V. 6. P. 4. <https://www.doi.org/10.14529/jsfi190201>

29. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // J. Mol. Graphics. 1996. V. 14. P. 33.
[https://www.doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://www.doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
30. *Darwent B.* // Nat. Stand. Ref. Data Ser. NSRDS-NBS 31. Nat. Bur. Stand. 1970. P. 52.
<https://www.doi.org/10.6028/NBS.NSRDS.31>
31. *Соловых А.А., Сычева А.А., Воронина Е.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 2. С. 63.
<https://www.doi.org/10.1134/S1027451023010391>
32. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика: Т. 1. Механика. М.: Наука. 1988, 224. с.
33. *Balucani N.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. Iss. 16. P. 5473.
<https://www.doi.org/10.1039/c2cs35113g>
34. *Voronina E.N., Mankelevich Yu.A., Rakhimova T.V., Lopaev D.V.* // J. Vacuum Sci. Technol. A. 2019. V. 37. Iss. 6. P. 061304.
<https://www.doi.org/10.1116/1.5122655>
35. *Balucani N., Bergeat A., Cartechini L., Volpi G.G., Casavecchia P., Skouteris D., Rosi M.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. Iss. 42. P. 11138.
<https://www.doi.org/10.1021/jp904302g>
36. *Lopaev D.V., Zyryanov S.M., Zotovich A.I., Rakhimova T.V., Mankelevich Yu.A., Voronina E.N.* // J. Physics D: Appl. Phys. 2020. V. 53. P. 175203.
<https://www.doi.org/10.1088/1361-6463/ab6e99>
37. *Tait K.S., Kolb C.E., Baum H.R.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. Iss. 6. P. 3128.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1680454>
38. *Герцберг Г.* Спектры и строение двухатомных молекул. Москва: Изд-во иностр. лит. 1949. 404. с.
39. *Sadeghi N., Foissac C., Supiot P.* // J. Phys. D Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 1779.
<https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/34/12/304>

Mechanisms of Methyl Group Elimination from Low-*k* Dielectric Surfaces by Plasma of Various Composition

A. A. Sycheva¹, A. A. Solovykh^{1, 2, *}, E. N. Voronina^{1, 2}

¹*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: solovykh.aa19@physics.msu.ru*

Low-*k* dielectrics are applied as interlayer isolators between metallic (cuprum) interconnects in very large integrated circuits. Diffusion of Cu atoms can lead to their degradation, and the most efficient way to solve this problem is the fabrication of ultra-thin metal barrier layers. However, this process is complicated by the non-flatness of low-*k* surface and the presence of hydrophobic CH₃-groups preventing the metal deposition. Therefore, before the barrier coating it is necessary to perform preliminary surface functionalization aimed at removing methyl groups. In this work the dynamic density functional theory-based simulation of radical and ion irradiation of low-*k* surface for plasma of various composition (noble gases, molecular nitrogen and oxygen) was carried out to study the mechanisms of methyl group removal. The results obtained showed the possibility of this process for low-energy range (10–15 eV) of incident particles. In this work the detailed analysis of the calculated trajectories is presented, the interactions of CH₃-groups with noble gas atoms (Ne, He) and with more chemically active N and O atoms were compared, the peculiarities of methyl group removal under molecule and molecular ion irradiation were described.

Keywords: low-*k* materials, plasma, ions, radicals, surface functionalization, computer simulations, density functional theory method.