# Курчиков Константин Алексеевич

# МОДИФИКАЦИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С НИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ. КОНТРОЛЬ УРОВНЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАЗМЫ.

Специальность 01.04.08 – Физика плазмы

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук Работа выполнена в отделе микроэлектроники Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

#### Научный руководитель:

Ковалев Александр Сергеевич, доктор физико-математических наук, профессор.

#### Официальные оппоненты:

Филиппов Анатолий Васильевич, доктор физико-математических наук, начальник отдела Государственного научного центра Российской федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, г. Москва, г. Троицк

Кудрявцев Анатолий Анатольевич, кандидат физико-математических наук, доцент физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург

#### Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технологический институт Российской академии наук (ФТИАН), г. Москва

Защита состоится «16» декабря 2015 года в 15 часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 501.001.45 на базе Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр.5 (19-й корпус НИИЯФ имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова), аудитория 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, а также по адресам в интернете: http://istina.msu.ru/media/dissertations/dissertation/659/227/10714131/DISSERTATsIYa\_KUR ChIKOV.pdf и

http://www.sinp.msu.ru/ru/dissertation/24332.

Автореферат разослан «10» ноября 2015 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.001.045

к.ф.-м.н. О.М. Вохник

# Общая характеристика работы

#### Актуальность работы

С развитием микроэлектроники размеры элементов микрочипов постоянно уменьшаются. С ростом степени интеграции микроэлектронных устройств возникает ряд проблем, связанных с уменьшением расстояний между отдельными составляющими микрочипов. Например, уменьшение толщины межслойного диэлектрика может приводить к увеличению наводок между проводниками. Одной из основных проблем, тормозящих развитие микроэлектроники, является и увеличение времени RC-задержки управляющих сигналов микросхемы при уменьшении объемной плотности элементов. В последнее время эти проблемы частично удается решить благодаря использованию в качестве межслойных диэлектриков материалов с низкой диэлектрической константой (low-k материалы). Low-k материалы обладают более низкой диэлектрической константой по сравнению с традиционно использующимся в микроэлектронике диоксидом кремния SiO<sub>2</sub>. Снижения диэлектрической постоянной добиваются образованием пор и/или уменьшением количества поляризуемых связей в материале. Внедрение low-k материалов позволяет как уменьшить наводки между проводниками, так и увеличить скорость распространения управляющих сигналов (в результате уменьшения емкости межслойного диэлектрика). В то же время использование таких материалов позволяет снизить уровень паразитных потерь энергии.

Существующие технологические процессы изготовления микрочипов разработаны и хорошо изучены в основном для использующегося в качестве межслойного диэлектрика диоксида кремния SiO<sub>2</sub>. Поэтому актуален вопрос внедрения новых low-k материалов в уже существующие технологические процессы. Дело в том, что на различных этапах формирования микрочипа материалы, использующиеся в качестве межслойного диэлектрика, подвергаются воздействию плазмы различных газов и из-за этого могут существенно модифицироваться. В частности, под действием различных составляющих плазмы (ионов, радикалов и фотонов) химические связи в low-k диэлектрике могут быть разорваны, и диэлектрическая константа такого материала может существенное возрасти. Как следствие, low-k материалы могут потерять свое основное преимущество. В связи с этим, исследования, посвященные модификации материалов с низкой диэлектрической проницаемостью под действием плазмы, представляют собой важную задачу. В частности, приоритетную задачу представляет собой исследование воздействия ультрафиолетового (УФ) излучения на передовые low-k материалы, так как оно в том или ином виде присутствует практически на всех стадиях изготовления микрочипа, в том числе исследование влияния различных свойств этих материалов на характер и степень воздействия излучения. Данные исследования могут быть полезны при оценке возможности внедрения того или иного low-k материала в уже существующую технологическую цепочку.

Одна из главных целей таких исследований - поиск возможного пути для минимизации степени деградации low-k материала, который сводится к поиску оптимального режима горения разряда. Поэтому еще одной проблемой при внедрении новейших материалов в производство становится контроль плазменных параметров реакторов, используемых в технологических процессах. В частности, контроль спектрального состава и интенсивности УФ излучения. Одной из актуальных задач служит поиск способов контроля УФ излучения в плазме, содержащей аргон, который широко используется как буферный газ в газовых смесях, применяемых в технологии микроэлектроники. Прямые измерения УФ излучения внутри плазменного реактора затруднены, однако интенсивность УФ излучения может быть рассчитана из известных значений заселенностей определенных состояний. УФ излучение в плазме аргона возникает благодаря радиационным переходам с двух нижних резонансных 1s-уровней

(1s4 и 1s2 в обозначениях Пашена) на основное состояние, эти переходы соответствуют длинам волн 104.8 нм и 106.7 нм. Поэтому контроль населенностей резонансных уровней атомов аргона представляет значительный интерес. Таким образом возникает актуальная задача построения различных невозмущающих методов диагностики концентрации резонансных состояний в плазме аргона.

## Цель диссертационной работы

Целью диссертационной работы было исследование модификации новых, перспективных в технологии микроэлектроники материалов с ультранизкой диэлектрической проницаемостью (low-k материалов) под действием ультрафиолетового излучения в широком диапазоне длин волн. Ставилась задача проанализировать влияние отдельных свойств данных материалов на механизмы и степень взаимодействия с УФ излучением. Для исследования возможности минимизации степени воздействия УФ излучения на low-k материалы ставилась задача разработать метод контроля уровня интенсивности УФ излучения в плазме аргона. Еще одна задача состояла в поиске решений по уменьшению интенсивности УФ излучения в плазме аргона.

#### Научная новизна

Впервые проведены эксперименты по исследованию механизмов модификации передовых low-k материалов под действием УФ излучения в широком диапазоне длин волн. Исследовано воздействие излучения, соответствующего пяти различным длинам волн:  $\lambda = 13.5$  нм (излучение плазмы паров олова),  $\lambda = 58$  нм (излучение гелиевой плазмы),  $\lambda = 106$  нм (излучение плазмы аргона),  $\lambda = 147$  нм (излучение плазмы ксенона) и  $\lambda = 193$  нм (излучение ArF лазера). Получены зависимости относительных концентраций Si-CH3 связей в исследуемых low-k пленках от потока УФ излучения, которые позволяют оценивать степень деградации low-k материалов под действием излучения. Для интерпретации полученных результатов впервые предложена теоретическая модель, позволяющая описывать деградацию пористых low-k материалов под действием УФ излучения. Проведены исследования влияния пористости low-k материалов на степень их деградации под действием УФ излучения.

Реализованы два независимых оптических невозмущающих метода диагностики концентраций первых четырех возбужденных атомных состояний в плазме аргона. Концентрации измерялись методом самопоглощения линий излучения возбужденных атомов и методом, основанном на измерении отношений интенсивностей линий излучения. Впервые продемонстрировано преимущество метода самопоглощения излучения. Проведен анализ возможности использования различных линий излучения для диагностики в методе самопоглощения излучения. На основе реализованных оптических методов предложен механизм снижения интенсивности УФ излучения в высокочастотном емкостном разряде плазмы аргона, который основан на добавлении примесей молекулярных газов (кислород, водород и азот) в основной газ аргон.

#### Практическая значимость

Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что на основе результатов, полученных при исследовании взаимодействия новых low-k материалов с УФ излучением, можно делать выводы о возможности внедрения данных материалов в существующее технологическое производство микрочипов. Полученные в рамках теоретической модели взаимодействия образцов с УФ излучением, значения сечения фотопоглощения  $\sigma_{PA}$  и квантового выхода диссоциации  $\phi$ , позволяют в дальнейшем оценивать глубину проникновения излучения в образец, а также степень воздействия УФ излучения.

Предложенные методы диагностики концентраций возбужденных уровней в плазме аргона могут быть использованы для диагностики интенсивности УФ излучения. Данная диагностика является невозмущающей, что открывает возможность для ее внедрения в технологическую обработку low-k материалов. Контроль уровня УФ излучения позволяет подбирать режимы горения разряда, при которых происходит минимальная деградации обрабатываемых материалов. В работе исследован эффективный механизм снижения интенсивности УФ излучения в плазме аргона путем добавления примесей молекулярных газов. Данный метод может быть распространен и на разряды в других газах.

Разработанная в рамках работы столкновительно-радиационная модель может быть использована для объяснения зависимостей концентраций возбужденных уровней аргона от различных параметров плазмы.

#### Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов обусловлена согласием полученных в рамках разработанных в работе моделей расчетов с экспериментальными измерениями.

#### Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

- 1. Впервые исследованы механизмы модификации передовых пористых low-k материалов под воздействием УФ излучения, соответствующего пяти различным длинам волн:  $\lambda = 13.5$  нм (излучение плазмы паров олова),  $\lambda = 58$  нм (излучение гелиевой плазмы),  $\lambda = 106$  нм (излучение плазмы аргона),  $\lambda = 147$  нм (излучение плазмы ксенона) и  $\lambda = 193$  нм (излучение ArF лазера). Показано, что наибольшая деградация исследуемых low-k материалов происходит при их взаимодействии с УФ излучением плазмы ксенона,-  $\lambda = 147$  нм .
- 2. Впервые предложена теоретическая модель, позволяющая описать изменения концентрации  $Si\text{-}CH_3$  связей в low-k пленке под воздействием УФ излучения. В модели использованы понятия сечения фотопоглощения  $\sigma_{PA}$  и квантового выхода диссоциации  $\phi$ , которые были получены для каждой пленки при взаимодействии с УФ излучением пяти различных длин волн. Показана возможность использования данных параметров для оценки глубины проникновения УФ излучения в пленках, а также степени воздействия излучения на low-k материалы.
- 3. Проведено исследование влияния пористости на степень деградации low-k материалов под действием УФ излучения. В рамках данного исследования использовались три различные low-k пленки с разными значениями пористости, но со схожим химическим составом и одинаковой технологией производства (пленки SBA). Показано, что увеличение пористости приводит к существенному увеличению степени деградации low-k материалов.
- 4. Реализованы два независимых оптических метода диагностики концентраций первых четырех возбужденных состояний в высокочастотном емкостном разряде аргона. Концентрации измерялись методом самопоглощения линий излучения возбужденных атомов и методом, основанном на измерении отношений интенсивностей линий излучения. Продемонстрировано преимущество первого метода. Показана возможность использования реализованных методов для диагностики интенсивности УФ излучения.
- 5. Изучена возможность снижения уровня интенсивности УФ излучения в высокочастотном емкостном разряде плазмы аргона, которая основана на добавлении примесей молекулярных газов (кислород, водород и азот) в основной газ аргон. Показано, что добавление примесей молекулярных газов приводит к существенному уменьшению интенсивности УФ излучения.
- 6. Построена столкновительно-радиационная модель, на основе которой

интерпретированы полученные результаты. Показано, что различное поведение метастабильных и резонансных уровней связано с различными преобладающими каналами их дезактивации. Основной канал опустошения резонансных уровней - радиационный распад, в то время как метастабильные уровни расселяются в основном благодаря девозбуждению электронным ударом. На основе построенной модели, совместно с использованием зондовых измерений, получена возможность анализа функции распределения электронов по энергиям, существенно отличающейся от максвелловской

#### Личный вклад

Автор принимал участие в экспериментах по воздействию УФ излучения на low-k материалы на всех экспериментальных установках. Автором проведена диагностика обработанных в плазме материалов методом Фурье ИК-спектроскопии (FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy), на основе результатов которой сделаны выводы о характере и степени деградации low-k пленок. Личный вклад автора состоит и в реализации двух независимых оптических методов диагностики концентрации возбужденных состояний в плазме аргона. На основе данных методов диагностики, автором исследован эффективный механизм снижения уровня интенсивности УФ излучения в плазме аргона путем добавления примесей молекулярных газов. Автором построена столкновительно-радиационная модель, позволяющая интерпретировать полученные в работе зависимости концентраций возбужденных состояний в аргоне от различных параметров плазмы.

#### Публикации

Основное содержание диссертационной работы отражено в пяти публикациях в реферируемых журналах [A1-A5].

#### Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на четырех международных конференциях [А6-А9]:

- 1) 66th Annual Gaseous Electronics Conference. 2013. Принстон, Нью-Джерси, США.
- 2) Joint ICTP-IAEA Advanced School and Workshop on Modern Methods in Plasma Spectroscopy. 2015. ICTP-Miramare, Триест, Италия.
- 3) Plasma Etch and Strip in Microtechnology (PESM). 2015. Левен, Бельгия.
- 4) ISPC 22nd International Symposium on Plasma Chemistry. 2015. Антверпен, Бельгия.

На конференциях 1) и 2) результаты работы докладывались лично автором.

## Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Главы распределены по двум частям. Список литературы включает в себя 165 наименований. Диссертация представлена на 130 страницах, содержит 5 таблиц и 40 рисунков.

# Содержание работы

**Введение** включает в себя описание практической значимости, а также актуальности проводимого в работе исследования. Также во введении представлена цель диссертационной работы и сформулированы задачи, выполненные в диссертационной работе. Кратко описаны содержание работы и ее структура.

**Первая часть** диссертационной работы состоит из двух глав и посвящена исследованию взаимодействия передовых low-k материалов с УФ излучением в широком диапазоне длин волн.

В первой главе представлен обзор по существующим передовым low-k материалам, - рассмотрены свойства различных материалов с низкой диэлектрической константой, способы их создания и диагностики, основные механизмы взаимодействия с плазмой в различных типах реакторов, кратко рассмотрены проблемы, возникающие при внедрении таких материалов в технологическое производство. Описаны материалы, исследуемые в представленной работе.

Low-k материалы различаются по способу технологического производства, по структуре исходного (составляющего) вещества, по различным электрическим и механическим характеристикам, характеристикам химических связей (одно из главных свойств, характеризующих low-k материалы - поляризуемость связей в молекулах вещества). Важнейшими характеристиками пористых low-k диэлектриков выступают пористость, средний размер пор, их форма (различают сферическую, цилиндрическую формы пор и более сложные структуры) и взаимосвязанность.

По методу производства low-k материалы можно разбить на две большие группы [1]. Первый метод производства - химическое осаждение из газовой фазы или CVD (chemical vapor deposition). Второй метод производства в литературе, посвященной low-k материалам, получил название Spin-on (метод центрифугирования). Для производства пористых low-k материалов на стадии формирования диэлектрического прекурсора в него добавляют специальные частицы - порогены. Они удаляются в дальнейшем в процессе термического отжига пленки. При их удалении в пленке на месте порогенов возникают пустые участки - поры. Состав и структура порогенов в прекурсоре определяют пористость, размеры и форму пор, а также их взаимосвязанность.

По типу исходного вещества low-k материалы можно разделить на три группы: органические полимеры, материалы на основе кварца и материалы, основанные на силсесквиоксане (SSQ) [1].

Долгое время в микроэлектронике основным веществом, игравшем роль межслойного диэлектрика, был диоксид кремния  $SiO_2$ . Внедрение новых low-k материалов в существующие технологические процессы, разработанные для  $SiO_2$ , влечет за собой определенные трудности. Эти процессы включают в себя различные виды плазменной обработки, которые могут существенно изменять свойства low-k диэлектриков [2]. В результате модификаций, происходящих в процессе формирования микрочипов, low-k диэлектрики могут терять свои основные преимущества. Деградация пористых low-k материалов на различных стадиях технологического процесса связана как с проникновением в поры активных радикалов, так и с воздействием УФ излучения, которое может приводить к разрыву  $Si-CH_3$  связей, в результате чего материал может становиться гидрофильным.

В данной работе для диагностики материалов использовались методы Фурье ИКспектроскопия (FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy) и рентгенофлюоресцентный анализ (XRF - x-ray fluorescence). Полученные с помощью этих методов ИК-спектры пропускания и XRF-спектры флюоресценции исследуемых low-k пленок позволяют контролировать изменения, произошедшие в исследуемых образцах в результате того или иного воздействия, в данной работе такое воздействие представляло собой УФ излучение.

В данной работе предметом исследования было изучение модификации различных передовых пористых low-k пленок под действием УФ излучения в широком диапазоне длин волн. Исследуемые в работе пленки представлены в таблице 1.

Обозначение	CVD1	CVD3	NCS	ALK B	SBA 1.8	SBA 2.0	SBA 2.2
Способ							
технологического	PECVD	PECVD	Spin-on	PECVD	Spin-on	Spin-on	Spin-on
производства							
Пористость, %	24	28	35	46	51	44	40
Средний радиус пор, нм	0.8	0.8	1.2	2	3.2	2.8	3.6
Толщина, нм	500	185	200	85	214	217	218
Значение ε (k)	2.5	2.3	2.2	2.1	1.8	2.0	2.2
[Si]/10 <sup>22</sup> , см <sup>-3</sup>	1.10	0.93	1.08	0.90	0.81	0.93	1.00
[Si-CH₃]/10 <sup>22</sup> , cм <sup>-3</sup>	0.34	0.30	0.50	0.41	0.41	0.41	0.41

Таблица 1. Low-k пленки, исследуемые в работе.

Вторая глава посвящена исследованию механизмов воздействия УФ излучения на передовые low-k материалы (таблица 1). Описаны используемые в работе экспериментальные установки. Во второй главе представлены исследования модификации пористых диэлектрических пленок под действием излучения со следующими длинами волн: 13.5 нм (плазма паров олова), 58 нм (гелиевая плазма), 106 нм (плазма аргона), 147 нм (плазма ксенона) и 193 нм (излучение аргон-фторового лазера). Описана теоретическая модель, позволяющая интерпретировать полученные экспериментальные результаты. Также во второй главе представлено исследование влияния пористости на механизмы воздействия УФ излучения на low-k материалы.

Показано, что под воздействием УФ излучения всех используемых источников, за исключением излучения аргон-фторового лазера, происходит деградация low-k материалов, выражающаяся в гидрофилизации пленки. Для примера на рисунке 1 представлены зависимости относительных концентраций связей О-Н и Si-CH<sub>3</sub> от потока УФ излучения плазмы ксенона ( $\lambda = 147$  нм) для CVD 1 low-k пленки. Следует отметить, что различные значения плотности потока УФ излучения получаются при различных значениях времени воздействия УФ излучения на исследуемые low-k пленки. Поэтому зависимости различных величин, характеризующих образцы, от плотности потока УФ излучения, можно интерпретировать как зависимости от времени воздействия излучения. Видно, что с течением времени взаимодействия с УФ излучением плазмы ксенона и концентрация Si-CH<sub>3</sub> связей, и концентрация О-Н связей, постепенно выходят на насыщение, причем выход для обеих концентраций происходит при близких значениях плотности потока падающего излучения. То есть поведение концентрации связей Si-CH<sub>3</sub> увеличение гидрофильности пленки, И, соответственно, отражает диэлектрической константы, что, в нашем случае, и понимается как деградация материала.

Таким образом, анализ степени деградации исследуемых low-k пленок под действием УФ излучения, соответствующего различным длинам волн, был проведен с помощью исследования поведения концентраций  $Si\text{-}CH_3$  связей в образце с течением времени. Были получены зависимости относительных концентраций  $Si\text{-}CH_3$  связей от значения потока УФ излучения, соответствующего пяти различным длинам волн, для всех семи пленок, представленных в таблице 1. На рисунке 2 представлены эти зависимости для пленки CVD 1. Аналогичные зависимости получены и для других пленок.

Уменьшения концентраций Si-CH<sub>3</sub> связей под действием излучения ArF лазера ( $\lambda$  = 193 нм) практически не происходит. Это может быть связано с тем, что энергии фотонов не хватает для разрыва этих химических соединений. То есть, под воздействием такого излучения деградации пленки практически не происходит. Под действием УФ излучения, соответствующего более коротким длинам волн, происходит истощение Si-CH<sub>3</sub> связей, причем их концентрация с течением времени выходит на насыщение. Такое насыщение связано с конечным значением глубины проникновения УФ излучения в образец, причем для различных длин волн насыщение происходит при различных значениях времени воздействия УФ излучения. Как видно, поглощение УФ излучения гелиевой плазмы ( $\lambda$  = 58 нм) и плазмы аргона ( $\lambda$  = 106 нм) существенно, и, как следствие, такое излучение не проникает глубоко в пленку. Однако такое излучение может существенно модифицировать верхние слои исследуемой low-k пленки.

Обратный эффект наблюдается при воздействии на образец УФ излучения оловянной плазмы ( $\lambda=13.5$  нм) и плазмы ксенона ( $\lambda=147$ нм), - данное излучение поглощается в образце не так сильно, и поэтому такое излучение проникает глубоко внутрь low-k пленки. Именно такое излучение может привести к наиболее нежелательным последствиям, - пленка может деградировать по всему объему, и значение диэлектрической константы может увеличиться в несколько раз. Показано, что в пленках с большими значениями пористости и среднего размера пор, истощение Si-CH $_3$  связей происходит более эффективно по сравнению с пленками с меньшими значениями этих параметров.

В главе 2 также представлена теоретическая модель описания воздействия УФ излучения на low-k материалы. Модель основана на предположении, что в пленке присутствует один тип поглотителя УФ излучения, который можно представить в следующем виде:  $O_x SiC_y H_{3y}$ , в этой формуле у принимает значения либо 0, либо 1, а x=4 - у. Концентрация этого поглотителя предполагается равной концентрации атомов кремния в пленке (таблица 1). Этот подход был основан на результатах, полученных в работах [3, 4], в которых была разработана теоретическая модель с двумя типами поглотителей: к первому были отнесены поглотители, содержащие Si-O связи, ко второму, - содержащие Si-C связи.

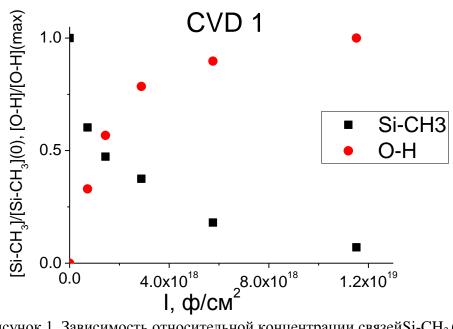


Рисунок 1. Зависимость относительной концентрации связей Si-CH<sub>3</sub> ( $\blacksquare$ ) и связей O-H ( $\bullet$ ) в образце CVD 1 от потока УФ излучения плазмы ксенона -  $\lambda$  = 147 нм ([Si-CH<sub>3</sub>](0) - концентрация связей в образце до воздействия излучения, [O-H](max) - максимальное значение концентрации связей, которое было получено при максимальном значении потока УФ излучения).

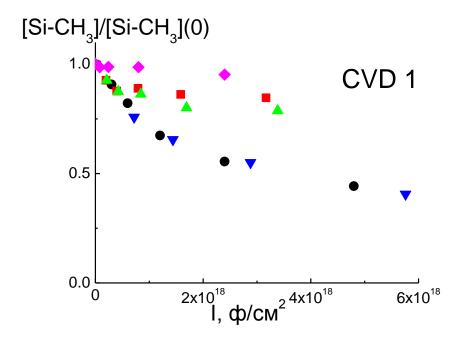


Рисунок 2. Зависимость относительной концентрации связей Si-CH<sub>3</sub> в low-k пленке CVD 1 от потока УФ излучения, соответствующего 5 различным длинам волн ([Si-CH<sub>3</sub>](0) - концентрация связей в образце до воздействия излучения), - • -  $\lambda$  = 13.5 нм (плазма паров олова), • -  $\lambda$  = 58 нм (гелиевая плазма), • -  $\lambda$  = 106 нм (плазма аргона), • -  $\lambda$  = 147 нм (плазма ксенона) и • -  $\lambda$  = 193нм (ArF лазер).

Обозначим сечение поглощения УФ излучения комплексом  $O_xSiC_yH_{3y}$  как  $\sigma_{PA}$ . При воздействии УФ излучения на пористую low-k пленку, возможно образование возбужденного электронного состояния комплекса  $(O_xSiC_yH_{3y})^*$ . В дальнейшем, это возбужденное состояние может распасться на несколько составляющих, причем такой распад может сопровождаться разрывом Si-CH<sub>3</sub> связей. Таким образом, процесс разрыва интересующих нас связей можно представить в следующем виде:

$$O_x SiCH_3 + h\nu \rightarrow (O_x SiCH_3)^* \rightarrow SiO_x + CH_3$$
 (1).

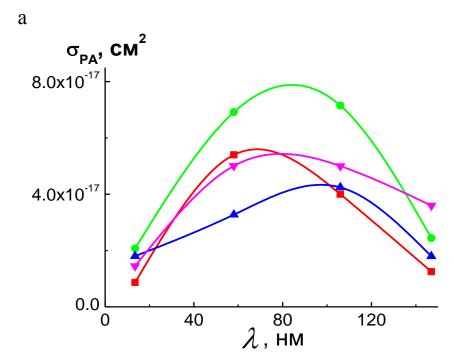
Вероятность процесса распада возбужденного электронного состояния  $(O_xSiCH_3)^*$  характеризуется квантовым выходом диссоциации  $\phi$  ( $\lambda$ ), который может принимать значения от нуля до единицы. Полное сечение процесса распада Si-CH<sub>3</sub> связей можно представить в следующем виде:

$$\sigma_{SiCH_2}(\lambda) = \sigma_{PA}(\lambda) * \varphi(\lambda) \tag{2}.$$

Из анализа полученных зависимостей концентраций Si-CH<sub>3</sub> связей от потока УФ излучения были получены значения сечения фотопоглощения  $\sigma_{PA}(\lambda)$  и квантового выхода диссоциации  $\phi(\lambda)$ . Полученные значения этих величин для четырех длин волн для пленок CVD 1, CVD 3, ALK В и пленки NCS представлены на рисунке 3. Наибольшие значения  $\sigma_{PA}$  были получены в случаях воздействия на исследуемые пленки УФ излучения плазмы гелия ( $\lambda = 58$  нм) и плазмы аргона ( $\lambda = 106$  нм). Значения квантового выхода диссоциации изменялись в диапазоне (0.15 - 0.4). Наблюдалась общая тенденция роста значения  $\phi$  с увеличением длины волны УФ излучения. Различие между значениями квантового выхода диссоциации для различных пористых low-k пленок связано с зависимостью  $\phi$  от характеристик исследуемых пленок.

С помощью полученных значений сечений фотопоглощения и квантового выхода диссоциации можно в дальнейшем рассчитывать профили интенсивности падающего УФ излучения в low-k материалах, а также делать предположения о возможной деградации этих материалов под воздействием этого излучения. Наибольшая деградация low-k пленок происходит при воздействии УФ излучения плазмы ксенона ( $\lambda = 147$ нм), которое проникает глубоко внутрь плазмы и имеет высокие значения квантового выхода диссоциации  $\varphi(\lambda)$ , обеспечивающих эффективный разрыв Si-CH<sub>3</sub> связей. Излучение оловянной плазмы ( $\lambda = 13.5$  нм) также проникает глубоко внутрь пленки, однако имеет значительно более низкие значения  $\varphi(\lambda)$ . УФ излучение гелиевой плазмы ( $\lambda = 58$  нм) и плазмы аргона ( $\lambda = 106$  нм) проникает относительно неглубоко внутрь пленки и существенно модифицирует только верхние ее слои.

Для изучения влияния пористости на механизмы воздействия УФ излучения на low-k материалы в работе были исследованы три различных low-k пленки с разными значениями пористости, но со схожим химическим составом и одинаковой технологией производства (пленки SBA, таблица 1). Показано, что увеличение пористости приводит к увеличению значения квантового выхода диссоциации ф. При увеличении пористости летучим соединениям CH<sub>3</sub>, диффундирующим по порам пленки, становится проще ее покинуть, так как взаимодействие со стенками пор уменьшается. Поэтому вероятность вторичного образования Si-CH<sub>3</sub> связей уменьшается. Продемонстрировано, что увеличение пористости приводит к существенному увеличению степени деградации low-k материалов.



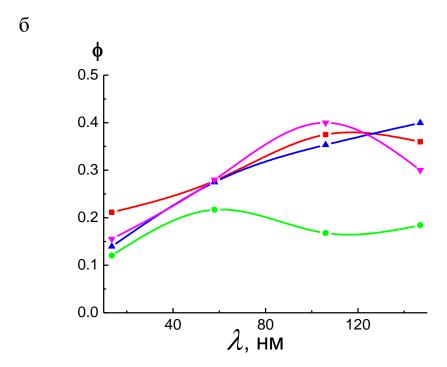


Рисунок 3. а) Зависимость сечения фотопоглощения от длины волны УФ излучения для четырех типов low-k пленок. б) Зависимость квантового выхода диссоциации от длины волны УФ излучения для четырех типов пленок. Типы пленок:  $\blacksquare$  - CVD 1,  $\bullet$  - CVD 3,  $\blacktriangle$  - NCS,  $\blacktriangledown$  - ALK B.

Во второй части диссертационной работы представлено исследование способов контроля УФ излучения в плазме аргона. Выбор аргона обусловлен тем, что он присутствует во многих газовых смесях в плазменных реакторах, использующихся на различных стадиях технологических процессов в микроэлектронике. УФ излучение в аргоне возникает благодаря радиационным переходам с двух нижних резонансных 1s-состояний на основное состояние. Прямые измерения УФ излучения внутри плазменного реактора затруднены, однако, интенсивность УФ излучения может быть рассчитана из

известных значений заселенностей нижних резонансных уровней [5]. Таким образом, контроль интенсивности УФ излучения аргона сводится к диагностике концентрации первых двух возбужденных резонансных состояний. Вторая часть диссертации состоит из трех глав (главы 3-5).

В третьей главе проведен литературный обзор существующих оптических эмиссионных методов диагностики возбужденных атомных состояний, а также диагностики других плазменных параметров, в частности, концентрации электронов и функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). В данной главе показана основная идея оптического эмиссионного метода диагностики, а также кратко представлены альтернативные методы плазменной диагностики.

Плазменная диагностика оптическим эмиссионным методом сводится к минимизации различий экспериментального и теоретического спектров плазменного излучения в широком диапазоне длин волн путем подбора совокупности плазменных параметров. Часто этот процесс сводится к поиску отдельных пар линий, отношения интенсивностей которых наиболее чувствительны к определенному параметру в условиях конкретного эксперимента. В реальности же относительные интенсивности линий зависят в совокупности от большого числа плазменных параметров, - концентрации электронов, функции распределения электронов по энергиям, концентраций возбужденных атомных состояний, температуры атомов и др. Причем разделение влияния различных параметров представляет собой достаточно сложную, а порой и невыполнимую задачу. Диагностика оптическим эмиссионным методом становится наиболее эффективной в случае, если часть параметров известна заранее, например, измерена с помощью другого метода диагностики.

В четвертой главе описаны два оптических эмиссионных метода, используемых для диагностики концентраций первых четырех возбужденных атомных состояний в высокочастотном емкостном разряде плазмы аргона. Представлены экспериментальные установки и полученные результаты. Обсуждается возможность получения интенсивности УФ излучения из известных значений концентраций резонансных состояний. Также в главе 4 предложены механизмы снижения интенсивности УФ излучения путем добавления примесей молекулярных газов.

Для диагностики концентраций возбужденных атомных состояний в высокочастотном емкостном разряде плазмы аргона (двух метастабильных и двух резонансных уровней) были использованы два независимых оптических эмиссионных метода диагностики: метод самопоглощения излучения (первый метод) и метод, основанный на измерении отношений интенсивностей линий излучения (второй метод). Основное преимущество обоих методов состоит в том, что в них не требуются априорные знания концентрации электронов и ФРЭЭ.

Для оптически тонкой плазмы интенсивность линии излучения, измеряемая вдоль оси разряда, линейно зависит от длины разряда и не зависит от населенности нижнего состояния. В случае поглощающей плазмы возникает более сложная зависимость от толщины плазмы вдоль оси разряда и появляется зависимость интенсивности линии от населенности соответствующего нижнего уровня. Метод самопоглощения излучения плазмы основан на сравнении спектров излучения, полученных при различных эффективных размерах плазмы [6]. В данной работе эффективный размер плазмы изменялся с помощью зеркала, - исходный размер разряда можно было увеличивать в два раза. Исследования проводились в высокочастотном емкостном разряде плазмы аргона. Были произведены измерения концентраций 1s-уровней. Поэтому для измерений

использовались линии, оканчивающиеся на 1s-состояния. В работе использовались линии из группы переходов 2p-1s.

Рассмотрим произвольную линию, соответствующую переходу  $2p \rightarrow 1s$  (верхний уровень обозначим j, нижний -i). Отношение интенсивности этой линии, измеренной с эффективной длиной разряда 2l, к интенсивности этой же линии, измеренной с эффективной длиной l, можно представить в следующем виде:

$$\frac{I_{m}}{I_{nm}} = r * (\frac{\int_{-\infty}^{\infty} (1 - \exp(-k_{ij}(\Delta \nu) * 2l)) d(\Delta \nu)}{\int_{-\infty}^{\infty} (1 - \exp(-k_{ij}(\Delta \nu) * l)) d(\Delta \nu)} - 1) + 1$$
(3),

где  $I_m$  — интенсивность линии при открытом положении зеркала (эффективная длина 21),  $I_{nm}$  — интенсивность линии при закрытом положении зеркала (эффективная длина 1),  $k_{ij}(\Delta v)$  — коэффициент поглощения излучения,  $\Delta v$  — отстройка от центральной частоты, а  $r^*$  - эффективный коэффициент отражения зеркала. Значение  $r^*$  определялось как отношение интенсивностей  $I_m$  и  $I_{nm}$  для оптически тонкой в условиях эксперимента линии. Зная зависимость  $k_{ij}(\Delta v)$ , в которой содержится концентрация соответствующего нижнего состояния  $n_i$ , можно разрешить уравнение (3) относительно этой концентрации.

Для измерения населенностей четырех нижних возбужденных уровней в аргоне, - двух метастабильных ( $1s_5$  и  $1s_3$ ) и двух резонансных ( $1s_4$  и  $1s_2$ ), - были использованы линии излучения, представленные в таблице 2. Одно из главных достоинств данного метода состоит в том, что населенность одного и того же уровня можно независимо получить, используя различные линии, нижним уровнем которых он является.

N	$\lambda_{ij}$ , нм	$\mathbf{A_{ij}}, \mathbf{c}^{-1}$	<b>E</b> <sub>i</sub> , 3B	<b>E</b> <sub>j</sub> , эВ	$\mathbf{g}_{\mathbf{i}}$	gj
1s <sub>5</sub>	696.5	6.39E+6		13.33		3
	706.7	3.80E+6	11.55	13.30	5	5
135	763.5	2.45E+7	11.33	13.17		5
	811.5	3.31E+7		13.07		7
10	738.4	8.47E+6		13.30		5
	751.5	4.90E+6	11.62	13.27	3	1
$1s_4$	810.4	2.50E+7	11.02	13.15		3
	842.5	2.15E+7		13.09		5
1s <sub>3</sub>	794.8	1.86E+7	11.72	13.28	1	3
1s <sub>2</sub>	750.4	4.45E+7		13.48		1
	826.4	1.53E+7	11.83	13.33	3	3
	840.8	2.23E+7	11.03	13.30		5
	852.1	1.39E+7		13.28		3

Таблица 2. Линии, используемые для получения концентраций четырех нижних возбужденных состояний аргона.

Второй метод основан на измерении отношения интенсивностей спектральных линий, соответствующих различным переходам, оканчивающимся на первых четырех возбужденных атомных уровнях аргона [7, 8]. В оптически тонкой плазме отношение интенсивностей двух линий c одинаковым верхним уровнем определяется коэффициентами Эйнштейна и не зависит от населенностей нижних состояний. В условиях, когда необходимо принимать во внимание резонансное поглощение излучения на этих переходах, отношение интенсивностей линий начинает зависеть от населенностей нижних уровней. Численно второй метод сводится к построению и решению системы уравнений, каждое из которых представляет собой отношение интенсивностей различных линий с одинаковым верхним уровнем. В условиях эксперимента были выбраны хорошо разрешаемые линии с наибольшими возможными значениями соответствующих коэффициентов Эйнштейна.

Диагностика концентраций проводилась на двух плазменных реакторах. Главное отличие реакторов состояло в том, что во втором реакторе была возможность проводить диагностику плазмы не только вышеописанными оптическими методами, но также и зондом Ленгмюра. Измеренные с помощью ленгмюровского зонда значения концентрации электронов  $n_e$  позволили построить зависимости диагностируемых концентраций возбужденных атомных состояний от  $n_e$ .

С помощью измерений, проведенных в первом реакторе, было продемонстрировано преимущество первого метода диагностики концентраций (метода самопоглощения) над вторым (метод, основанный на измерении отношений интенсивностей линий излучения). Показано, что во втором методе возникает система четырех нелинейных уравнений с сильной зависимостью результатов от погрешности измерений на отдельных линиях.

Во втором реакторе концентрации возбужденных атомных уровней были получены методом самопоглощения излучения (первый метод). На рисунке 4 представлены зависимости концентраций первых четырех уровней аргона от концентрации электронов при давлении 50 мТорр. Стоит отметить, что на рисунке 4 приведены значения концентрации метастабильного уровня 1s5, уменьшенные в 10 раз.

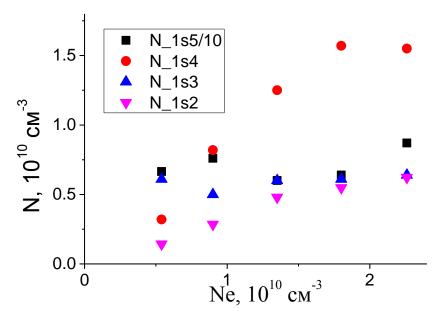


Рисунок 4. Зависимости концентраций 1s-уровней (метастабильных 1s5 и 1s3 уровней и резонансных уровней 1s4 и 1s2) от концентрации электронов при давлении 50 мТорр (второй реактор). На графике приведены значения концентрации метастабильного уровня 1s5, уменьшенные в 10 раз. Обозначения:

— Концентрация 1s5/10, • — 1s4, ▲ — 1s3, ▼— 1s2.

Как видно из рисунка 4, населенности метастабильных состояний 1s5 и 1s3 практически не зависят от концентрации электронов. Это связано с тем, что в заселении и опустошении этих уровней преобладают процессы возбуждения и девозбуждения электронным ударом. Заселение пропорционально концентрации электронов, аналогично зависит от концентрации электронов и опустошение, поэтому населенности метастабильных уровней мало меняются с изменением концентрации электронов. В расселении же резонансных уровней 1s4 и 1s2 процесс радиационного распада в наших условиях преобладает над процессом девозбуждения электронным ударом, в связи с этим населенности этих уровней растут с увеличением концентрации электронов. Небольшой рост концентраций метастабильных состояний может быть связан с ростом температуры электронов, а также с уходом метастабильных состояний на стенки камеры.

Практическая польза получения концентраций двух нижних резонансных состояний в плазме аргона состоит в том, что, зная их значения, можно получить интенсивность УФ излучения, падающую на low-k материал при различных технологических процессах на различных этапах изготовлении микрочипов. Интенсивность УФ излучения в плазме аргона пропорциональна концентрациям первых двух возбужденных резонансных атомных состояний [5].

Проведено исследование возможного снижения интенсивности УФ излучения в плазме аргона путем добавления примесей молекулярных газов. В данной работе было проведено исследование влияния добавления различных примесей в высокочастотный емкостный разряд аргона на концентрации резонансных уровней аргона 1s4 и 1s2. Концентрации резонансных уровней аргона были получены в смесях аргона с тремя различными газами: водородом, кислородом и азотом. Важно отметить, что при добавлении примеси параметры плазмы могли существенно изменяться, в частности, могли изменяться концентрация и температура электронов. То есть, изменение

концентрации резонансных уровней могло произойти не благодаря добавлению примесей, а из-за изменения плазменных параметров.

Чтобы выделить эффект от добавления примесей, параллельно с оптическими резонансных уровней, были измерениями концентраций проведены температуры электронов ленгмюровским концентраций зондом. температура электронов оказалось практически не зависящей от доли примеси в каждой из трех смесей. В то же время концентрация электронов уменьшалась при увеличении доли каждого из газов (водород, кислород и азот) в разряде аргона. Концентрации резонансных уровней 1s4 и 1s2 также уменьшались с добавлением примесей в каждом из трех случаев. Вывод об эффективном канале тушения резонансных уровней можно было бы сделать, если бы концентрации резонансных уровней с ростом долей примесей падали бы сильнее, чем концентрации электронов. Поэтому для анализа полученных результатов были построена графики зависимостей от примесей отношения  $n_r/n_e$ , где  $n_r$  - концентрация резонансного уровня, а n<sub>e</sub> - концентрация электронов. На рисунке 5 представлена полученная зависимость для резонансного уровня 1s4, аналогичная зависимость получена для уровня 1s2.

Концентрации резонансных уровней с ростом доли примеси в каждой из трех смесей аргона уменьшаются сильнее, чем концентрация электронов. Поэтому во всех этих случаях можно говорить о том, что добавлении примеси в аргон приводит у уменьшению концентрации резонансных состояний, и, таким образом, к уменьшению интенсивности УФ излучения. Наибольший эффект достигается при добавлении в аргон небольшого количества водорода. Таким образом, предложен один из путей минимизации степени деградации исследуемых low-k образцов в плазме аргона, - добавление примесей молекулярных газов. Стоит отметить, что анализ возможности добавления примесей в плазму на разных стадиях плазменной обработки используемых в изготовлении микросхем low-k материалов, представляет отдельную технологическую задачу.

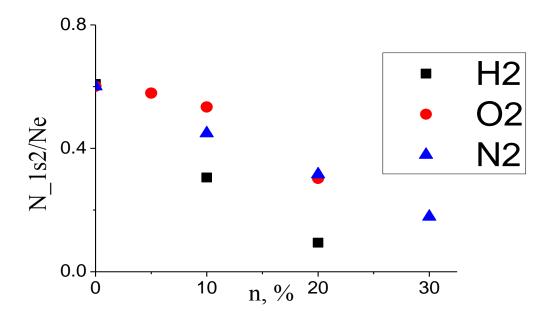


Рисунок 5. Зависимость отношения концентрации резонансного уровня 1s4 к концентрации электронов  $n_e$ , от доли примесей в разряде смеси аргона и одного из трех газов (водород —  $\blacksquare$ , кислород —  $\bullet$  и азот —  $\blacktriangle$ ). Давление смеси газов составляло 50 мТорр (второй реактор).

В пятой главе представлена построенная в рамках диссертационной работы столкновительно-радиационная модель, позволяющая интерпретировать полученные в четвертой главе результаты.

В данной модели по известным значениям концентрации электронов, ФРЭЭ, давлении и температуре газа вычислялись концентрации первых четырнадцати возбужденных уровней в аргоне, а именно четырех 1s-уровней и десяти 2p-уровней. Также модель позволяла решать и обратную задачу, - по известным значениям концентраций 1s-уровней, полученных с использованием методов, не требующих априорных знаний концентрации электронов и ФРЭЭ (например, с помощью методов, описанных в главе 4), получить значения этих величин.

Построенная модель включала в себя основной и первые четырнадцать возбужденных уровней аргона. Модель включала в себя следующие процессы: возбуждение и девозбуждение электронным ударом, радиационные переходы, атоматомные столкновения, процессы гибели метастабильных уровней на стенках камеры, а также процесс самопоглощения излучения. В построенной столкновительнорадиационной модели решались пятнадцать кинетических уравнений для основного и первых четырнадцати (по энергии) возбужденных уровней в аргоне относительно концентраций этих уровней. Каждое уравнение представляло собой изменение концентрации уровня в единицу времени вследствие различных процессов, включенных в модель.

 $\Phi$ РЭЭ f(E) в столкновительно-радиационной модели была представлена в следующем виде:

$$f(E) = A_{low} * [(T_e^{low})^{-\frac{3}{2}} \sqrt{E} \exp(-E/T_e^{low})] + + A_{high} * [C_1(T_e^{high})^{-\frac{3}{2}} \sqrt{E} \exp(-C_2(E/T_e^{high})^x)]$$
(4),

в котором коэффициенты  $A_{low}$  и  $A_{high}$  определяются нормировкой ФРЭЭ и соотношением между количеством холодных и горячих электронов (причем соотношение горячих и холодных электронов при давлениях газа в пределах (50-200) мТорр в высокочастотном емкостном разряде плазмы аргона практически не меняется и составляет приблизительно 1 к 8 [9]),  $T_e^{low}$  и  $T_e^{high}$  - эффективные температуры холодных и горячих электронов, коэффициенты  $C_1$ и  $C_2$  определяются следующими выражениями:

$$C_{1} = x \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\left[\Gamma(5/2x)\right]^{\frac{3}{2}}}{\left[\Gamma(3/2x)\right]^{\frac{5}{2}}}$$

$$C_{2} = \left(\frac{2}{3}\right)^{x} \left[\frac{\Gamma(5/2x)}{\Gamma(3/2x)}\right]^{x}$$
(5).

В выражениях (5):  $\Gamma(y)$  - гамма функция. Таким образом, ФРЭЭ описывалась тремя параметрами, -  $T_e^{low}$ ,  $T_e^{high}$  и х.

В рамках теоретической модели был проведен анализ полученных экспериментальных результатов. Например, для интерпретации рисунка 4 были сделаны оценки относительных вкладов различных процессов в опустошении первых четырех возбужденных состояний в аргоне, представленные в таблице 3. Оценки делались в предположении максвелловского распределения электронов по энергиям, однако близкие

величины вкладов различных процессов получаются и в предположении ФРЭЭ, существенно отличающейся от максвелловской.

	Возбуждение/девозбуждение	Радиационный	Атом-атомные	Гибель	на
	электронным ударом	распад	столкновения	стенках	
1s5	91.06%	-	0.00%	8.93%	
1s4	19.12%	80.87%	0.02%	-	
1s3	92.68%	-	0.00%	7.31%	
1s2	3.68%	96.32%	0.00%	-	·

Таблица 3. Вклад различных процессов в опустошение первых четырех возбужденных уровней в аргоне. Расчеты проводились при  $n_e=10^{10}~{\rm cm}^{-3}$ , давлении 50мТорр, ФРЭЭ предполагалась Максвелловской с  $T_e=3~{\rm 3B}$ .

Как видно из таблицы 3, в расселении метастабильных уровней преобладают процессы, линейно зависящие от концентрации электронов, именно поэтому населенности данных уровней не зависят от  $n_e$ , - рисунок 4 (и заселение, и опустошение метастабильных уровней пропорционально концентрации электронов). Процессы, не зависящее от  $n_e$ , играют лишь небольшую роль (<10%) в опустошении уровней 1s5 и 1s3. Для резонансных уровней мы наблюдаем обратную ситуацию, - преобладание в опустошении процесса, не зависящего от концентрации электронов, а именно, радиационного распада на основной уровень. Поэтому на рисунке 4 населенности уровней 1s4 и 1s2 растут с ростом концентрации электронов.

В рамках столкновительно-радиационной модели было показано, что в случае максвелловской функции распределения электронов по энергии ни при каких температурах электронов мы не имеем удовлетворительного согласия рассчитанных и экспериментально измеренных населенностей 1s-уровней. Столкновительно-радиационная модель позволила получить ФРЭЭ. Однако, стоит отметить, что ФРЭЭ искалась в виде (4) с известным значением  $T_e^{high} = 39B$  (с помощью ленгмюровского зонда, вставляемого в плазму, была получена температура электронов  $\sim 3$  эВ). Таким образом, искалось значение параметра x, а также значение  $T_e^{low}$  из условия максимального соответствия измеренных и рассчитанных населенностей для всех четырех уровней.

Наилучшее согласие было получено в случае немаксвелловской функции распределения с  $T_e^{low}=19B$  и параметром х=1.3. Таким образом, совместное использование оптического эмиссионного метода и зонда Ленгмюра в эксперименте, а также построенная столкновительно-радиационной модель, позволили получить концентрацию электронов  $n_e$ , а также 3-х параметрическую ФРЭЭ. Величины  $n_e$ и  $T_e^{high}$  получены зондом Ленгмюра. Параметры хи  $T_e^{low}$  вычислены с помощью столкновительно-радиационной модели с использованием населенностей уровней, полученных с помощью оптического эмиссионного метода, а также величин  $n_e$  и  $T_e^{high}$ . Стоит отметить, что величины х и  $T_e^{low}$  оказались практически независимыми от концентрации электронов.

Основные результат и выводы диссертационной работы представлены в заключении.

## Основные результаты и выводы

- 1) В данной работе впервые исследованы механизмы модификации различных пористых low-k образцов под воздействием УФ излучения, соответствующего пяти различным длинам волн:  $\lambda = 13.5$  нм (излучение плазмы паров олова),  $\lambda = 58$  нм (излучение гелиевой плазмы),  $\lambda = 106$  нм (излучение плазмы аргона),  $\lambda = 147$  нм (излучение плазмы ксенона) и  $\lambda = 193$  нм (излучение ArF лазера). Показано, что под воздействием УФ излучения ArF лазера модификации пористых пленок практически не происходит. Под воздействием УФ излучения, соответствующего меньшим значениям длин волн, исследуемые образцы деградировали. Под действием излучения уменьшалась концентрация Si-CH<sub>3</sub> связей в пленке, вследствие чего она становилась гидрофильной и теряла свои основные преимущества перед традиционно использующимся В микроэлектронике диоксидом кремния SiO<sub>2</sub>.
- 2) Впервые предложена теоретическая модель, позволяющая описать изменение концентрации  $Si\text{-}CH_3$  связей в образце под воздействием УФ излучения. Для количественного описания этих изменений в модели использованы понятия сечения фотопоглощения  $\sigma_{PA}$  и квантового выхода диссоциации  $\phi$ . Данные параметры были получены для каждой из исследуемых пленок при воздействии УФ излучения пяти различных источников, путем сравнения экспериментальных и теоретических зависимостей. Показана возможность использования данных параметров для оценки глубины проникновения УФ излучения в пленки, а также степени воздействия излучения на образец.
- 3) Показано, что наибольшая деградация исследуемых low-k пленок происходит при их взаимодействии с УФ излучением плазмы ксенона, -  $\lambda = 147$  нм . Это связано с тем, что сечение фотопоглощение в этом случае относительно невелико, в результате чего излучение проникает глубоко внутрь пленки. В то же время, значение квантового выхода диссоциации в этом случае достаточное для эффективного разрыва Si-CH<sub>3</sub> связей. Таким образом, под воздействием УФ излучения с  $\lambda = 147$  нм происходит деградация по всему объему пленки. У $\Phi$ излучение плазмы паров олова ( $\lambda = 13.5$  нм) также проникает глубоко в образец. однако в этом случае деградация low-k пленок значительно меньше из-за меньших значений квантового выхода диссоциации. Принципиально иная картина наблюдается при воздействии на исследуемые образцы УФ излучения гелиевой плазмы и плазмы аргона. В этих случаях, из-за относительно большого значения сечения фотопоглощения, излучение не проникает глубоко в образец и серьезно модифицирует лишь верхние слои исследуемой пленки. Стоит отметить, что наибольшая деградация пористых пленок достигается в случае, когда УФ излучение проникает на всю глубину пленки.
- 4) Проведено исследование влияния пористости на степень деградации low-k материалов под действием УФ излучения. Установлено, что деградация low-k пленок существенным образом увеличивается при увеличении значения пористости. В рамках данного исследования использовались три различные low-k пленки с разными значениями пористости, но со схожим химическим составом и одинаковой технологией производства (пленки SBA).
- 5) Для возможности осуществления контроля интенсивности УФ излучения на примере плазмы аргона реализованы два независимых оптических метода диагностики концентраций первых четырех возбужденных состояний в высокочастотном емкостном разряде аргона. Концентрации измерялись методом самопоглощения линий излучения возбужденных атомов и методом, основанном на измерении отношений интенсивностей линий излучения. Измерения проведены при различных давлениях (от 10 мТорр до 150 мТорр), а также при различных

- значениях вкладываемой в разряд мощности (от 0 Вт до 40 Вт). Продемонстрировано преимущество метода самопоглощения над методом, основанным на измерении отношения интенсивностей спектральных линий. В методе самопоглощения возможно измерение населенности каждого уровня с использованием нескольких линий излучения, что позволяет получать более точные значения концентраций. Показана возможность использования реализованных методов для диагностики интенсивности УФ излучения.
- 6) Изучена возможность снижения уровня интенсивности УФ излучения в высокочастотном емкостном разряде плазмы аргона, которая основана на добавлении примесей молекулярных газов (кислород, водород и азот) в основной газ аргон. Показано, что добавление примесей молекулярных газов приводит к существенному уменьшению интенсивности УФ излучения.
- 7) Исследовано поведение населенностей двух метастабильных и двух нижних резонансных уровней атома аргона от концентрации электронов. Населенности резонансных уровней растут с ростом концентрации электронов, а населенности метастабильных уровней не зависят от n<sub>e</sub>.
- 8) Для интерпретации полученных экспериментальных зависимостей построена столкновительно-радиационная модель, на основе которой интерпретированы полученные результаты. Показано, что различное поведение метастабильных и резонансных уровней связано с различными преобладающими каналами их дезактивации. Основной канал опустошения резонансных уровней радиационный распад, в то время как метастабильные уровни расселяются в основном благодаря девозбуждению электронным ударом. На основе построенной модели, совместно с использованием зондовых измерений, получена возможность анализа функции распределения электронов по энергиям, существенно отличающейся от максвелловской.

## Список основных публикаций

- A1. T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, Y.A. Mankelevich, D.V. Lopaev, A.S. Kovalev, A.N. Vasilieva, O.V. Proshina, O.V. Braginsky, S.M. Zyryanov, K. Kurchikov, N.N. Novikova and M.R. Baklanov. "Modification of organosilicate glasses low-k films under extreme and vacuum ultraviolet radiation" // Appl. Phys. Lett. V. 102, P. 111902. 2013.
- A2. T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, Y.A. Mankelevich, D.V. Lopaev, A.S. Kovalev, A.N. Vasilieva, S.M. Zyryanov, K. Kurchikov, O.V. Proshina, D.G. Voloshin, N.N. Novikova, M.B. Krishtab and M.R. Baklanov. "Low-k films modification under EUV and VUV radiation" // J. Phys. D: Appl. Phys.V. 47, P. 025102. 2014.
- АЗ. А.Н. Васильева, Д.Г. Волошин, А.С. Ковалев, К.А. Курчиков. "Измерение населенностей метастабильных и резонансных уровней в плазме высокочастотного емкостного разряда в аргоне" // Физика плазмы. Т. 41, №5, С. 1-8. 2015.
- A4. T.V. Rakhimova, D.V. Lopaev, Y.A. Mankelevich, A.T. Rakhimov, S.M. Zyryanov, K.A. Kurchikov, N.N. Novikova and M.R. Baklanov. "Interaction of F atoms with SiOCH ultra-low-k films: I. Fluorination and damage" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 48, P. 175203. 2015.
- A5. T.V. Rakhimova, D.V. Lopaev, Y.A. Mankelevich, K.A. Kurchikov, S.M. Zyryanov, A.P. Palov, O.V. Proshina, K.I. Maslakov and M.R. Baklanov. "Interaction of F atoms with SiOCH ultra-low-k films. Part II: etching" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 48, P. 175204. 2015.
- A6. K. Kurchikov, A. Kovalev, A. Vasilieva, O. Braginsky. "Spectroscopic determination of excited atomic states populations in CCP Ar discharge" // Bulletin of the 66th Annual Gaseous Electronics Conference. 2013. Princeton, USA.
- A7. K.A. Kurchikov, A.S. Kovalev, A.N. Vasilieva. "Determination of the metastable and resonance excited atomic states populations in CCP Ar discharge using OES techniques" // Joint ICTP-IAEA Advanced School and Workshop on Modern Methods in Plasma Spectroscopy. 2015. ICTP-Miramare, Trieste, Italy.
- A8. D.V. Lopaev, T.V. Rakhimova, Y.A. Mankelevich, K.A. Kurchikov, S.M. Zyryanov, A.I. Zotovich, M.R. Baklanov. "Effect of VUV photons on low-k OSG damage and etching by F atoms at the lowered temperature" // Plasma Etch and Strip in Microtechnology. 2015. Leuven, Belgium.
- A9. M. Zyryanov, K.A. Kurchikov, D.V. Lopaev, Y.A. Mankelevich, A.P. Palov, T.V. Rakhimova, E.N. Voronina, N.N. Novikova and M.R. Baklanov. "Low-k OSG damage and etching by F atoms at lowered temperatures" // ISPC 22nd International Symposium on Plasma Chemistry. 2015. Antwerp, Belgium.

# Цитируемая литература

- K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S.H. Brongersma and Z.S. Yanovitskaya. "Low dielectric constant materials for microelectronics" // J. Appl. Phys. V. 93№11, P. 8793-8841. 2003.
- M.R. Baklanov, J.-F. de Marneffe, D. Shamiryan, A.M. Urbanowicz, H. Shi, T.V. Rakhimova, H. Huang and P.S. Ho. "Plasma processing of low-k dielectrics" // J. Appl. Phys. V. 113, P. 041101. 2013.
- 3. H. Yamamoto, K. Asano, K. Ishikawa, M. Sekine, H. Hayashi, I. Sakai, T. Ohiwa, K. Takeda, H. Kondo and M. Hori. "Chemical bond modification in porous SiOCH films by H2 and H2/N2 plasmas investigated by in situ infrared reflection absorption spectroscopy" // J. Appl. Phys. V. 110, №12, P. 123301. 2011.
- 4. K. Takeda, Y. Miyawaki, S. Takashima, M. Fukasawa, K. Oshima, K. Nagahata, T. Tatsumi and M. Hori. "Mechanism of plasma-induced damage to low-k SiOCH films during plasma ashing of organic resists" // J. Appl. Phys. V. 109, №3, P. 033303. 2011.
- 5. J. Boffard, C. Lin, C. Culver, S. Wang, A. Wendt, S. Radovanov and H. Persing. "Comparison of surface vacuum ultraviolet emissions with resonance level number densities. I. Argon plasmas" // J. Vac. Sci. Technol. A. V. 32, №2, P. 021304. 2014.
- 6. Z. Gavare, D. Gott, A.V. Pipa, J. Ropcke and A. Skudra. "Determination of the number densities of argon metastables in argon-hydrogen plasma by absorption and self-absorption methods" // Plasma Sources Sci. Technol. V. 15, №3, P. 391-395. 2006.
- 7. M. Schulze, A. Yanguas-Gil, A. von Keudel and P. Awakowicz. "A robust method to measure metastable and resonant state densities from emission spectra in argon and argon-diluted low pressure plasmas" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 41, P. 065206. 2008.
- 8. J. B. Boffard, R.O. Jung, C.C. Lin and A.E. Wendt. "Measurement of metastable and resonance level densities in rare-gas plasmas by optical emission spectroscopy" // Plasma Sources Sci. Technol. V. 18, №3, P. 035017. 2009.
- 9. V.A. Godyak, R.B. Piejak, B.M. Alexandrovich. "Measurements of electron distribution in low pressure RF discharges" // Plasma Sources Sci. Technol. V. 1, №1, P. 36-58. 1992.

Подписано в печать: 08.10.15 Объем 1,0 усл.п.л. Тираж: 100 экз. Заказ № 147 Отпечатано в типографии «Реглет» г. Москва, Ленинский проспект, д.2 +7(495)978-66-63, www.reglet.ru