Гибридные органосиликатные low-*k*-диэлектрики с бензольными мостиковыми группами с повышенной механической прочностью и малым размером пор для современной BEOL металлизации*

А.А. Резванов, А.С. Вишневский, Д.С. Серегин, А.А. Ломов, К.А. Воротилов, М.Р. Бакланов

В данной работе исследованы критические свойства периодического мезопористого органосиликатного диэлектрика с различным соотношением бензольных мостиковых и метильных групп с использованием современных методов, таких, как эллипсометрическая порозиметрия, спектроскопия поверхностных акустических волн, рентгеновская рефлектометрия и другие. Показано, что размер пор и шероховатость поверхности пленок уменьшаются с увеличением концентрации бензольных групп, хотя при концентрации >25 мол.% размер пор резко уменьшается и мало меняется при дальнейшем увеличении. С ростом концентрации бензольных групп также увеличивается диэлектрическая проницаемость и улучшаются механические свойства. Увеличение модуля Юнга носит перколяционный характер и резко возрастает при концентрации, близкой к 50 мол.%. Было обнаружено, что введение 30 мас.% пористости в пленки с бензольными группами, в которых отсутствуют метильные группы, ведет к увеличению модуля Юнга. Такое поведение связано с формированием кристаллоподобной структуры на каркасе пленки. Увеличение диэлектрической проницаемости связано с большей поляризуемостью бензольных групп по сравнению с метильными группами, а также с их большей гидрофильностью и наличием адсорбированной воды.

Ключевые слова: low-*k*-диэлектрики, порозиметрия, ИК-фурье, поверхностные акустические волны, механические свойства.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№18-29-27024 и 18-29-27022).*

Введение

Пористые материалы на основе кремния имеют множество различных и постоянно расширяющихся областей применения [1]. Они используются в гетерогенном катализе, в хроматографии, в качестве адсорбентов в экологических приложениях (например, токсичные металлы, газы, пестициды и т. д.), матрицы для ферментов и белков (биокатализаторы), в качестве каркаса для синтеза костной ткани или системы контролируемой доставки лекарств или даже в качестве тонкослойных диэлектриков в микроэлектронных устройствах [2–4].

Одним из наиболее экономически значимых приложений являются современные интегральные схемы (ИС), где пористые диэлектрики с низкой диэлектрической проницаемостью (low-*k*) на основе оксида кремния используются вместе с металлами с низким удельным сопротивлением для формирования межсоединений для уменьшения *RC*-задержек, динамической мощности, перекрестных помех [4, 5].

Современные ИС включают в себя несколько миллиардов транзисторов и других электронных компонентов на площади около 1 см^2. Компоненты ИС должны быть электрически соединены между собой, чтобы обеспе-

РЕЗВАНОВ
Аскар Анварович
Научно-исследовательский институт молекулярной электроники

ВИШНЕВСКИЙ
Алексей Сергеевич
МИРЭА – Российский технологический университет

СЕРЕГИН
Дмитрий Сергеевич
МИРЭА – Российский технологический университет

ЛОМОВ
Андрей Александрович
Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН

ВОРОТИЛОВ
Константин Анатольевич
МИРЭА – Российский технологический университет

БАКЛАНОВ
Михаил Родионович
МИРЭА – Российский технологический университет

чить их надлежащее функционирование. С 1990-х годов задержка распространения сигнала в межсоединениях становится все более важным фактором, ограничивающим производительность ИС. Общее сопротивление (*R*) проводников в структуре межсоединений и емкость (*C*) между проводниками увеличивают *RC*-задержку при распространении сигнала в цепях ИС. Необходимость снижения *RC*-задержки, динамического энергопотребления и перекрестных помех была основной движущей силой внедрения новых материалов в структуру межсоединений. Медная система металлизации была реализована в качестве замены алюминиевых проводников из-за более низкого объемного сопротивления и более высокой устойчивости к электромиграции [6, 7], а традиционный SiO_2 был заменен материалами с низкой диэлектрической проницаемостью (low-*k*) на основе органосиликатного стекла (OSG). Полупроводниковая промышленность в основном использует пленки OSG low-*k*, нанесенные методом плазменно-стимулированного осаждения из газовой фазы (PECVD), из-за их лучшей совместимости с существующим оборудованием, используемым для осаждения SiO_2, и с технологией интеграции дамасцен, разработанной для межсоединений на основе меди [4, 6]. Однако недавнее развитие субтрактивной интеграции на основе паттернированных металлов, таких как Ru, Mo, W, требует разработки новых технологий осаждения low-*k* с возможностью заполнения зазоров между металлическими проводниками [8]. Хорошо известно, что PECVD плохо заполняет узкие промежутки, и исследовательский интерес сместился в сторону использования золь-гель-технологии с центрифугированием. Золь-гель-технология с центрифугированием обеспечивает превосходную способность заполнения зазоров, улучшенные механические свойства и химическую стойкость, а также широкий спектр целенаправленных модификаций.

Одной из важных проблем low-*k*-диэлектриков является ухудшение их электрофизических характеристик по сравнению с традиционным диоксидом кремния. Было показано, что это может быть связано с присутствием кислородных вакансий, которые могут образовываться в результате отрыва метильных терминальных групп в процессе УФ-отжига. Хотя исследования электрофизических характеристик и их моделирование показывают, что кривые ВАХ действительно могут быть описаны моделью с кислородными вакансиями, остается не совсем ясным, как можно исключить подобное влияние остатков порообразователя, которые ведут себя как аморфный кремний и тоже могут увеличивать токи утечки. Кислородные вакансии (oxygen-deficient centers (ODCs), ODC(I) (-Si–Si-) и ODC(II) (=Si:) centers) являются диамагнитными и поэтому не могут быть зарегистрированы методом электронного-парамагнитного резонанса (ЭПР), и их можно рекогносцировать только с помощью фотолюминисценции (ФЛ). Поэтому мы выполнили исследование фотолюминесценции в пленках, содержащих бензольные мостиковые и метильные терминальные группы.

Ожидалось, что OSG-материалы, нанесенные как методом PECVD, так и методом центрифугирования, будут иметь свойства, очень близкие к SiO_2, но частичная замена мостиковых атомов кислорода в матрице SiO_2 (≡Si–O–Si≡) на терминальные органические (≡Si–O–Si≡) ≡Si–CH_3…H_3C–Si≡) группы снижает степень сшивки матрицы диэлектрика и резко ухудшает механические свойства. Были оценены различные подходы к улучшению механических свойств, и одним из наиболее популярных в настоящее время является замена метильных концевых групп различными типами органических мостиковых групп. В качестве первых достижений в этом направлении можно назвать работы, созданные в группах Бринкера [9], Озина [10] и Влассака [11]. Было показано, что процесс самосборки (EISA) с использованием прекурсоров алкоксисилана с углеродными мостиками приводит к образованию периодического мезопористого органосиликатного стекла (PMO) с упорядоченной пористостью и углеводородными мостиками, внедренными в матрицу пленки [4]. Показано, что материалы OSG low-*k* с углеродными мостиками обладают лучшими механическими свойствами. Позже Влассак и соавторы [11] теоретически определили, что при замещении половины атомов кислорода мостиковыми углеродными группами объемный модуль постепенно увеличивается от значения 39.5 ГПа (классический SiO_2) до 59.3 ГПа. Недавно сообщалось о гиперсвязанной сетевой архитектуре с использованием прекурсоров 1,3,5-силилбензола, где каждый атом кремния может быть соединен с пятью другими ближайшими атомами кремния [12]. Другая интересная идея может быть связана с возможностью получения упорядоченного мезопористого кремнийорганического материала с кристаллоподобной

структурой стенок [13, 14]. В этих исследованиях гибридный материал бензол–оксид кремния был приготовлен с использованием органосиланового мономера с бензольным мостиком $(C_2H_5O)_3SiC_6H_4Si(OC_2H_5)_3$ (1,4-бис(триэтоксисилил)бензол, BTESB). При использовании данных, полученных с помощью ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), рентгеновской дифракции, электронной дифракции и наблюдения с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), был сделан вывод о формировании кристаллоподобной структуры стенок пор.

Следовательно, материалы с бензольными мостиковыми группами открывают возможности для дальнейшего улучшения свойств пленок low-*k*. Они позволяют значительно улучшить механические свойства за счет возможности осаждения материалов со сверхсвязанной структурой [12] и кристаллоподобной структурой стенки пор [13, 14]. Другие преимущества связаны с очень малым размером пор и хорошей термической стабильностью [1], что соответствует строгим требованиям технологии межсоединений ИС. Однако материалы с бензольными мостиковыми группами имеют некоторые проблемы, которые могут помешать их практическому применению. Они менее устойчивы к ультрафиолетовому излучению, и самый негативный эффект заключается в том, что бензольные мостиковые группы не обеспечивают полной гидрофобизации low-*k*-диэлектрика. С учетом этого целью настоящей работы было достижение понимания роли бензольных мостиковых и концевых метильных групп в критических свойствах гибридных пленок OSG, в особенности их роль в улучшении механических свойств.

Материалы и методы диагностики

PMO low-k-диэлектрики (прекурсоры и осаждение)

Прекурсоры для нанесения low-*k*-диэлектриков получали золь-гель-методом путем смешивания метилтриметоксисилана (MTMS, >98%, Fluka) и 1,4-бис(триэтоксисилил)бензола (BTESB, 95%, abcr) в различном мольном соотношении в тетрагидрофуране (THF, безводный, 99.9%, Sigma-Aldrich) в присутствии деионизированной воды. BTESB / (MTMS + BTESB), равные 0, 25, 45, 60 и 100 мол.%. Количество –OH на метокси (–OMe) – и этокси (–OEt) – группы в растворе составляло 0.4. Исключение составляли 100 мол.% растворы MTMS, где для обеспечения однородности формируемых пленок использовали OH/(OEt + OMe) = 0.8. HCl (37%, Sigma-Aldrich) использовали в качестве катализатора. Мольное соотношение (MTMS + BTESB)/HCl составляло 1:0.002. Конечное эквивалентное содержание Si в растворах составило ~ 6.5 мас.%.

Таблица 1. *Аббревиатура образцов и состав пленок-прекурсоров, использованных в данном исследовании*

Sample ID	MTMS/BTESB отношение	Концентрация порообразователя, вес. %
100MS	100/0	0
100MS-P	100/0	30
25SB-P	75/25	30
45SB-P	55/45	30
60SB-P	40/60	30
100SB-P	0/100	30
100SB	0/100	0

BTESB представляет собой прекурсор с бензольными мостиковыми группами, который может улучшить механические свойства пленок. MTMS делает low-*k*-диэлектрик достаточно гидрофобным, но ухудшает механические свойства из-за введения концевых метильных групп $Si–CH_3$, снижающих степень сшивки матрицы. Серии образцов low-*k* с различными концентрациями MTMS и BTESB были приготовлены методом самосборки (EISA) [4]. Смешанный прекурсор нагревали при 60 °C в течение 3 часов при постоянном перемешивании. После охлаждения добавляли 30 мас.% поверхностно-активного вещества Brij®30 $(C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$ с молярной массой 362 г/моль, Sigma-Aldrich) в качестве порообразователя для получения пористой структуры. Все образцы были нанесены на пластины Si (100) с использованием технологии центрифугирования и прошли двухступенчатую процедуру отжига: 1) мягкий отжиг при 200 °C в течение 30 мин на горячей плите для удаления растворителя; 2) высокотемпературный отжиг при 430 °C в течение 30 мин в печи с азотной средой. Описание образцов приведено в *таблице 1*.

ИК-фурье-спектроскопия (FTIR)

Химический состав исследуемых образцов после осаждения анализировали методом FTIR на приборе Nicolet 6700 (Thermo Electron Corporation) в диапазоне

4000–400 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$ (64 скана) в режиме пропускания. При необходимости образцы отжигали при 200 °C в течение 30 мин перед измерением в воздушной среде для восстановления пористости и удаления H_2O/органических остатков.

Спектральная эллипсометрия (SE) и эллипсометрическая порозиметрия (EP)

Оптические характеристики пленки измерялись спектроскопическим эллипсометром SE850 (Sentech) (λ=300–800 нм). Толщина пленки и показатель преломления рассчитывались по измеренным углам поляризации ψ и δ с использованием полиномиальной функции Коши. Пористость пленок low-*k* и распределение пор по размерам характеризовали с помощью эллипсометрической порозиметрии при атмосферном давлении, оснащенной тем же эллипсометром. В качестве адсорбента использовали пары изопропилового спирта (ИПС), разбавленного сухим азотом. Открытая пористость пленок рассчитывается как объем адсорбированной жидкости (адсорбата) по значениям показателей преломления (*RI*), измеренных при адсорбции ИПС по уравнению Лоренца – Лоренца:

$$\frac{n_{eff}^2-1}{n_{eff}^2+2}=V\frac{n_{ads}^2-1}{n_{ads}^2+2}+(1-V)\frac{n_S^2-1}{n_S^2+2}\ , \qquad (1)$$

где n_{eff} – измеряемый *RI* пористой пленки при частичном или полном заполнении пор адсорбатом, n_{ads} – *RI* жидкого адсорбата, n_s – *RI* матрицы и *V* – объем конденсированного адсорбата.

Спектроскопия поверхностных акустических волн (SAW)

Спектроскопия поверхностных акустических волн (SAW) [15] или спектроскопия лазерно-индуцированных акустических волн (Lawave), разработанная Fraunhofer IWS, является одним из наиболее популярных методов оценки механических свойств. Lawave измеряет частотную зависимость фазовой скорости, которая зависит от упругих свойств исследуемой пленки.

Атомно-силовая микроскопия и рентгеновская рефлектометрия

Оценку шероховатости и визуализацию топографии поверхности проводили с помощью атомно-силового микроскопа Dimension Icon (Bruker). Сигнал датчика высоты был зафиксирован в процессе сканирования. Сканирование осуществлялось растровым методом с частотой 1 Гц. Размер области сканирования 1×1 $мкм^2$. Для измерений в контактном режиме был выбран AFM-датчик DNP-S10, номинальная константа жесткости *k*=200 Н/м и номинальный радиус кончика зонда *R*=10 нм. Измерения плотности и толщины исследуемых образцов проводились на рентгеновском рефлектометре SmartLab (Rigaku), оснащенного рентгеновской трубкой с мощностью 9 кВт.

Измерение диэлектрической проницаемости

Кривые *C–V* были получены с использованием измерения *C(f)* зависимости в диапазоне частот 1–100 кГц с использованием измерителя Agilent 4284A LCR и ртутной зондовой станции MDC 825–150. Результаты этих измерений позволили оценить зависимость диэлектрической проницаемости от состава материала.

Люминесценция

Подготовленные образцы измеряли при энергиях возбуждения от 6 до 10 эВ с использованием различных систем. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции измерялись с помощью FinEstBeAMS на накопителе 1.5 ГэВ синхротронной установки MAX IV. Спектры возбуждения люминесценции измерялись со спектральным разрешением не менее 4 мэВ с использованием оптических фильтров из плавленого кварца и MgF_2 в диапазоне энергий 4.5–7.0 эВ и 6.5–11 эВ соответственно. Образцы помещали в гелиевый криостат замкнутого цикла ARS, оснащенный регулятором температуры LakeShore 325, температура измерения равнялась 7 K. Спектры люминесценции регистрировали с помощью оптоволоконного спектрометра Andor Shamrock SR-303i (Andor Technology Ltd., Белфаст, Великобритания), оснащенного счетной головкой Hamamatsu H8259-01.

Результаты и обсуждение

Химический состав

Приготовление OSG-материалов золь-гель-методом включает гидролиз и поликонденсацию алкокси- и/или галогенсиланов в присутствии воды и подходящего катализатора (*рис. 1*). Соляная кислота (HCl) использовалась в качестве катализатора в этом исследовании для ускорения реакции гидро-

лиза. Силанольные функциональные группы реагируют сами с собой или с алкоксигруппой на стадии конденсации с выделением воды или спирта. Наконец, после полной конденсации образуется сильно сшитая матрица. Золь-гель представляет собой сложный процесс, зависящий от многих переменных, таких, как природа катализатора, количество воды по отношению к алкоксидным группам и температура реакции. Основными факторами, влияющими на процессы гидролиза и конденсации алкоксида кремния в растворе, являются молярное соотношение катализатора и алкоксида (*K1*), молярное соотношение воды и алкоксида (*K2*), природа растворителя, температура и продолжительность синтеза, а также концентрация алкоксидов кремния [16, 17]. *K1* оказывает наиболее сильное влияние на скорость гидролиза. Значения *K1*, превышающие их оптимальный уровень (в случае кислотного гидролиза), ускоряют конденсацию и, как правило, приводят к гелеобразованию. Из-за этого при отклонении *K1* от своего оптимального значения могут быть получены неустойчивые растворы, которые будут иметь тенденцию к выпадению осадка. Содержание воды (*K2*) также является важным параметром для управления процессом EISA и обеспечения однородности формируемых пленок.

Метильные группы в основном расположены на поверхности стенок поры. В случае изготовления пленок OSG с прекурсорами с углеродными мостиками, такими как 1,4-бис (триэтоксисилил) бензол (BTESB), механизм реакции принципиально остается тем же, но углеродный мостик сохраняется в структуре матрицы. Использование технологии EISA позволяет формировать упорядоченную пористую структуру (Periodic Mesoporous Organosilica, PMO) и углеродный мостик, расположенный в стенке поры.

Наиболее важные компоненты для поддержания низкой диэлектрической проницаемости связаны с концевыми метильными группами, сопряженными с атомами Si. На *рис. 2* показана

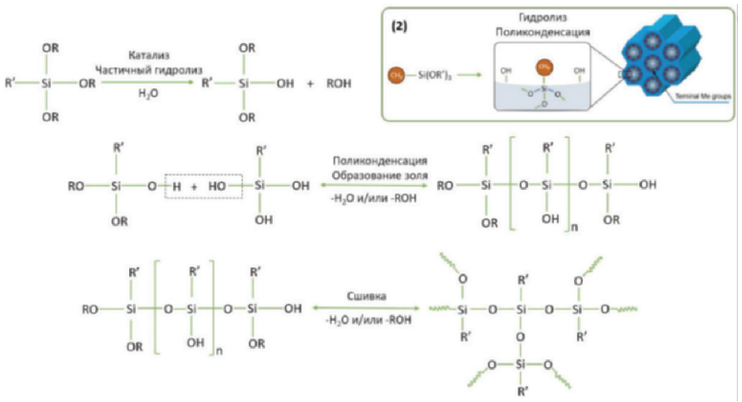

Рис. 1. *Схема реакции образования пленок OSG из прекурсоров алкоксисилана; на вставке 2 показаны образование и структура OSG-пленки с концевыми метильными группами из MTMS-подобных прекурсоров. R' и R представляют собой алкильные группы (в случае MTMS обе представляют собой CH_3). Метильные концевые группы в осаждаемых пленках располагаются на поверхности стенок пор.*

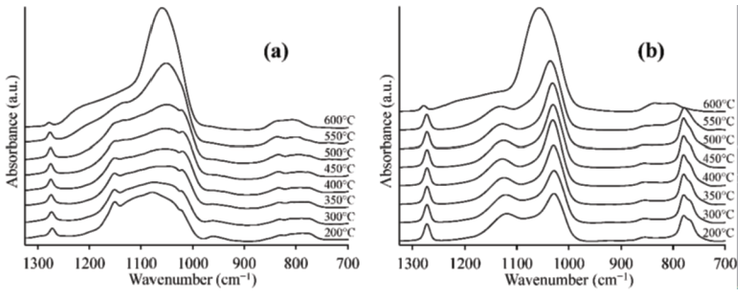

Рис. 2. *Температурная эволюция пиков Si-O-Si и Si-CH_3 в материалах PMO, осажденных из смеси MTMS/BTESB (a), и материалах OSG, осажденных без BTESB (пленки low-k с концевыми метильными группами) (b).*

температурная эволюция FTIR-спектров с основным вниманием к группам Si–O–Si и Si–CH_3. Видно, что как в пленках MTMS/BTESB (SB), содержащих бензольные мостиковые группы, так и в пленках MTMS интенсивность групп Si–CH_3 стабильна до 550 °C. Лишь при 600 °C интенсивность этого пика значительно снижается. Если сравнить его с интенсивностью связей C=C (*рис. 2*, 1 500 $см^{-1}$ и 1 600 $см^{-1}$), связанных с наличием бензольных мостиков, то видно, что эти пики снижают свою интенсивность уже при 550 °C. Следовательно, бензольные мостиковые группы имеют более низкую термическую стабильность, чем группы CH_3, связанные с Si. В целом этот факт неудивителен, поскольку в нескольких публикациях уже сообщалось о более низкой термической и УФ-стойкости углеродных мостиков, хотя бензольные мостики являются наиболее устойчивыми, за ними следуют метиленовые мостики [1, 13, 18, 19]. Разницу в термостойкости групп Si–CH_3 и Si–Ph–Si можно понять по прочности связей. Энергия разрыва групп Si–CH_3 в пленках OSG low-*k* анализировалась с помощью квантово-химических расчетов на типичных для модельных OSG веществах. При анализе нескольких молекулярных фрагментов (октаметил- и тетраметилци-

клотетрасилоксан, а также на гексаметил- и тетраметилдисилоксане) показано, что энергия диссоциации связи Si–CH_3 составляет около 85–92 ккал/моль. Эти значения близки к энергии диссоциации связи Si–C, приведенной в [4, с. 35–78]. При анализе четырех возможных реакций разрыва связи методом DFT было установлено, что энергия диссоциации Si–Ph может варьироваться в диапазоне 70–82 ккал/моль. Эти данные ясно показывают, что для диссоциации связи Si–Ph в Si–Ph–Si требуется меньше энергии по сравнению со связью Si–CH_3. Положение и форма пиков Si–O–Si также дает представление об изменениях, происходящих при разрушении связей Si–CH_3. В случае пленки с концевыми метильными группами (*рис. 3b*) положение пика Si–O–Si изменяется в сторону больших волновых чисел (синее смещение), что свидетельствует о том, что матрица пленки становится более похожей на оксид кремния. Спектры PMO с бензольными мостиковыми группами начинают изменяться раньше, чем начинает снижаться концентрация Si–CH_3 (550 °C). Свободное плечо спектров при волновых числах >1100 $см^{-1}$ связано с наличием бензольных мостиковых групп, затем также становится подобным SiO_2 при 600 °C.

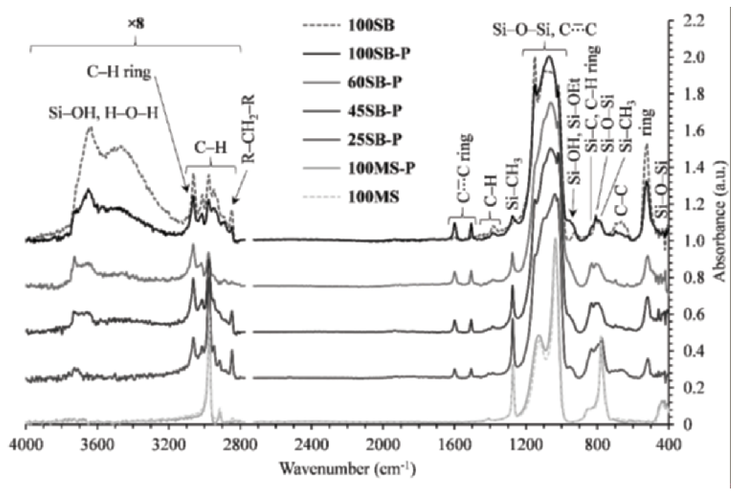

Рис. 3. *FTIR-спектры пористых и непористых образцов MTMS/BTESB, отожженных при температуре 430 °C. Интенсивность пиков поглощения в области 4 000–2 800 $см^{-1}$ увеличена в 8 раз для лучшей видимости.*

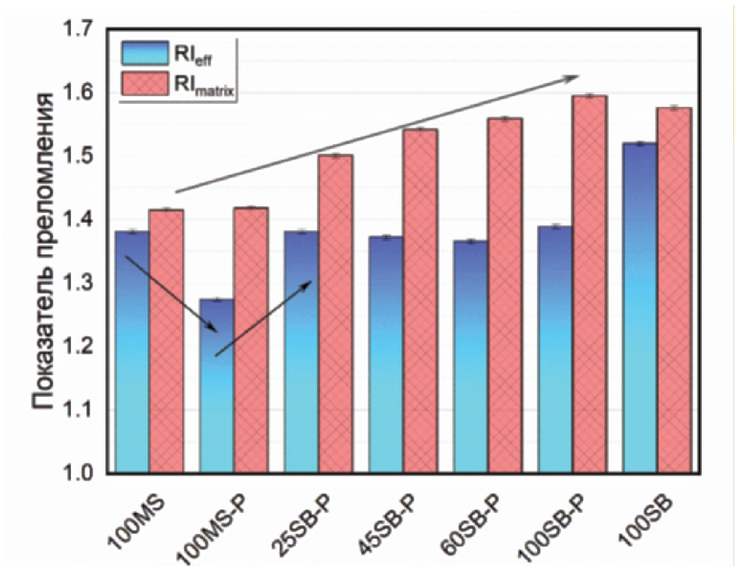

Рис. 4. *Показатель преломления RI_{eff}, измеренный методом SE, и показатель преломления матрицы RI_{matrix} (оцененный методом EP) для пленок, нанесенных из смеси MTMS/BTESB с содержанием порообразователя 30 мас.% после дополнительного (перед измерением) отжига при 430 °C. Данные также сведены в Таблицу 2.*

На *рис. 3* показаны FTIR-спектры образцов, осажденных из смесей MTMS/BTESB различной концентрации. Следует еще раз подчеркнуть, что именно эти образцы были приготовлены для оценки механических свойств в зависимости от концентрации включенных концевых метильных групп в PMO с бензольными мостиковыми группами. Максимальная интенсивность пика ≡Si–CH_3 наблюдается в чистой пленке на основе MTMS. Наличие небольшого сигнала ≡Si–CH_3 в неметилированном образце (100SB) можно объяснить частичной деструкцией ароматического кольца остаточным кислородом, что может привести к образованию концевых групп ≡Si–CH_3. Два пика при 1 600–1 500 $см^{-1}$ относятся к валентному C=C колебанию бензольного кольца (мостик). Важно, что пленки с бензольными мостиковыми группами не гидрофобные (пик адсорбированной воды при 3 800–3 200 $см^{-1}$). Интересно, что введение пористости делает пленки более гидрофобными (100SB-P по сравнению с 100SB) несмотря на большую площадь поверхности.

Данные эллипсометрии

На *рис. 4* показано изменение показателя преломления (при 632.8 нм) в образцах с различной концентрацией бензольных мостиковых групп. Плотный 100MS, содержащий только концевые метильные группы, имеет *RI*=1.381, что близко к ≈30-процентному пористому образцу с бензольными мостиковыми группами, в то время как плотный образец с бензольными мостиковыми группами без групп ≡Si–CH_3 имеет *RI*=1.52 (100SB). Вве-

дение пористости (30 мас.%) снижает *RI* пленки 100MS до 1.274. Добавление 25 мол.% прекурсора BTESB с бензольными мостиковыми группами в смешанный прекурсор с 30 мас.% порообразователя увеличивает показатель преломления до 1.381, который затем несколько снижается при снижении концентрации BTESB, достигая 1.366 при концентрации BTESB 60 мол.%. Образец 100SB-P имеет более высокий показатель преломления, равный 1.389.

В *таблице 2* также приведены значения измеренной диэлектрической проницаемости (100 кГц) для образцов MTMS/BTESB различной концентрации. Добавление порообразователя к 100MS приводит к резкому падению диэлектрической проницаемости с 2.77 до 2.23, и этот эффект количественно описывается уравнением Клаузиуса – Моссотти, так как эти пленки гидрофобные (отсутствует адсорбированная влага) и изменение диэлектрической проницаемости связанно только с их пористостью. Включение BTESB в прекурсор с низким значением диэлектрической проницаемости увеличивает это значение. Величина диэлектрической проницаемости практически одинакова в материалах, осажденных с 25, 45 и 60 мол.% BTESB, и в 1.5 раза увеличивается в 100SB-P, нанесенном с порообразователем, но без MTMS. Гораздо более значительное увеличение диэлектрической проницаемости наблюдается в непористом материале с бензольными мостиковыми группами 100SB. Разница в диэлектрической проницаемости между 100SB-P и 100SB не может быть точно описана уравнением Клаузиуса – Моссотти и определяется не только высокой поляризуемостью бензольного кольца по сравнению с группами CH_3, но и более высокой гидрофильностью бензольных мостиковых групп, содержащихся в low-*k*-диэлектрике.

Морфология поверхности low-k-диэлектрика

На *рис. 5* представлены данные AFM по измерению шероховатости поверхности образцов. Наибольшая шероховатость поверхности наблюдалась у образцов, осажденных с использованием чистого MTMS без порообразователя (100MS). Шероховатость снижается при добавлении в прекурсор порообразователя. Это же наблюдается на кривых рентгеновской рефлектометрии (не показано здесь). Дальнейшее уменьшение шероховатости поверхности связано с внедрением бензольных мостиковых групп в пористые пленки. Можно отметить четкую корреляцию с концентрацией бензольных мостиковых групп. Корреляции с показателем преломления не наблюдается.

Данные порозиметрии

Пленки 100MS и 100SB, нанесенные без использования порообразователя, имеют собственную открытую пористость (доступную для адсорбции молекул ИПС), равную 7.5% и 10.2% от объема пленки *(рис. 6)*. Введение порообразователя (30 мас.%) в раствор для синтеза диэлектрика увеличивает пористость. Наибольшую пористость (33%) демонстрирует пленка 100MS-P. Добавление BTESB в раствор снижает пористость по сравнению с пленкой 100MS-P. Пленки с 45, 60 мол.% и чистый SB (100SB-P) имеют практически одинаковую пористость, близкую к 30%. Наименьшую пористость (21%) имеет пленка, нанесенная с 25 мол.% BTESB.

Показатель преломления матрицы (каркаса) образца 100MS равен 1.415. Образец 100MS-P имеет почти такое

Таблица 2. *Сводка основных физических свойств исследованных образцов*

Sample ID	100MS	100MS-P	25SB-P	45SB-P	60SB-P	100SB-P	100SB
RI_{eff}	1.38	1.27	1.38	1.37	1.37	1.40	1.51
RI_{matrix}	1.415	1,42	1.50	1.54	1.56	1.60	1.58
Открытая пористость, %	7.5	33.1	21.2	28.1	30.8	29.3	10.2
Диэлектрическая проницаемость (при 100 кГц)	2.77±0.05	2.23±0.05	2.69±0.05	2.71±0.05	2.92±0.05	4.48±0.05	7.69±0.2
Толщина (EP), нм	239	226	171	200	195	205	182
Толщина (XRR), нм	215	195	161	195	178	178	176
Плотность, г/см^3	1.19	0.86	1.14	1.10	1.19	1.28	1.43
Модуль Юнга, ГПа	5.94 ±0.09	0.36 ±0.01	0.88 ±0.02	1.12 ±0.02	5.55 ±0.08	10.86 ± 0.17	9.8 ±0.10

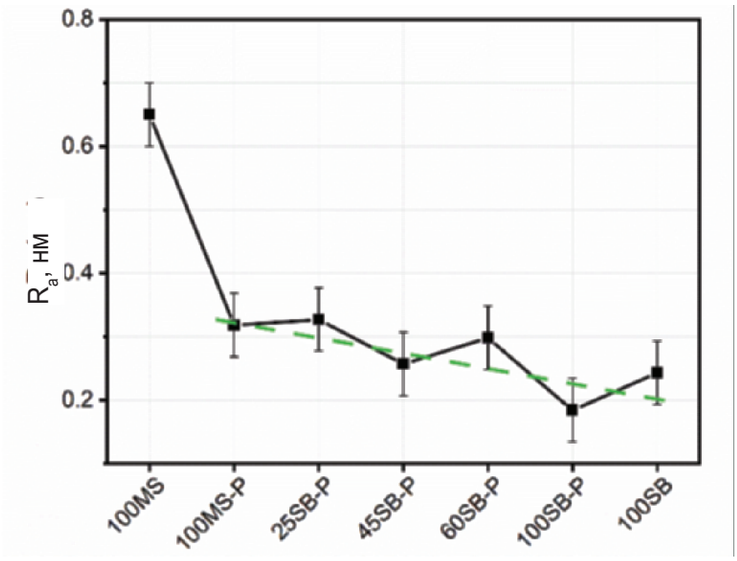

Рис. 5. *Шероховатость поверхности в зависимости от отношения MTSM/BTESB в составе диэлектрика. Наихудшую шероховатость имеет чистый образец 100MS. Добавление пористости и BTESB в состав low-k уменьшает шероховатость поверхности.*

же значение (1.418). Эти значения значительно ниже, чем указанные для пленок PECVD SiCOH, которые обычно демонстрируют показатель преломления матрицы, близкий к плотному SiO_2 (1.45-1.46) [20]. Этот факт свидетельствует о том, что в матрице чистых пленок на основе MTMS также присутствуют пустоты (свободный объем), недоступные для адсорбции молекул ИПС. Судя по изотермам адсорбции (*рис. 6a*), пленка 100MS имеет очень хаотичную структуру с широким распределением пор по размерам с расширением до 5-6 нм (*рис. 7a*). Хаотичная структура, вероятно, является причиной высокой шероховатости поверхности, наблюдаемой с помощью AFM. Введение порообразователя в прекурсор увеличивает открытую пористость на величину, несколько превышающую концентрацию порообразователя (33% пористости при концентрации порообразователя 30 мас.%). При этом резко меняется распределение пор по размерам. Изотерма адсорбции/десорбции имеет ярко выраженную петлю гистерезиса (*рис. 6b*) и может быть интерпретирована как образование пор сложной формы, включающих внутренние пустоты размером около 5 нм, которые соединяются между собой мелкими порами размером около 3 нм (*рис. 7b*).

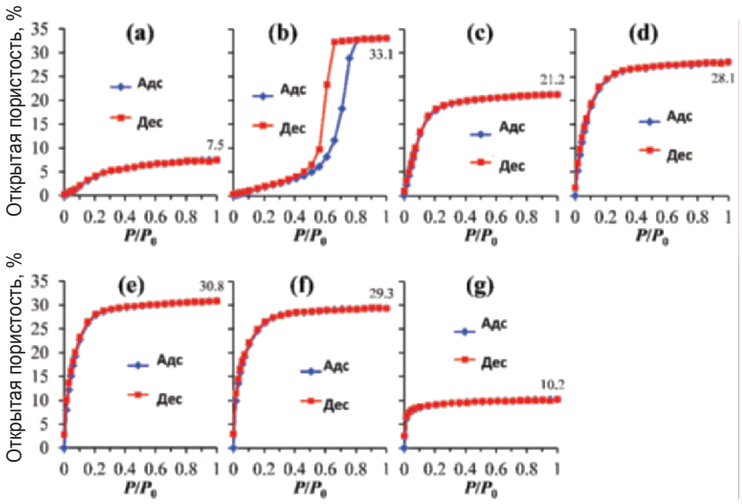

Рис. 6. *Рис. 6. Изотермы адсорбции/десорбции исследуемых пористых образцов: a – 100MS; b – 100MS-P; c – 25SB-P; d – 45SB-P; e – 60SB-P; f – 100SB-P; g – 100SB.*

Введение прекурсора, содержащего бензольные мостиковые группы (BTESB), увеличивает показатель преломления матрицы (*рис. 4*), уменьшает пористость и размер пор (*рис. 6c–e* и *рис. 7c–e*). Показатель преломления матрицы постепенно увеличивается с концентрацией BTESB и достигает 1.596 в пленке 100SB-P. Пленка 100SB, нанесенная без порообразователя, имеет RI_{matrix} = 1.577. Добавление всего 25 мол.% BTESB к раствору, содержащему MTMS, сильно изменяет вид изотермы адсорбции ИПС (*рис. 6c*): исчезает петля гистерезиса.

Следовательно, введение даже небольшого количества прекурсора, содержащего бензольные мостиковые группы, резко уменьшает размер пор. Пиковый размер пор медленно уменьшается с концентрацией BTESB от 0.63 нм в 25SB-P до 0.43 нм в 100SB-P и 0.34 нм в 100SB (*рис. 7c, f, g* соответственно). Следует упомянуть еще одну особенность: 100SB имеет очень узкое распределение пор по размерам (*рис. 7g*), в то время как все другие образцы, содержащие SB, имеют поры большего размера (до 3 нм). Поэтому введение пористости и прекурсора MTMS всегда увеличивает степень неупорядоченности структуры пленки. Данные, полученные методом EP, хорошо согласуются с измерениями PALS, представленными в [21].

Фотолюминесценция

Спектры ФЛ непористых пленок имеют четко выраженные полосы при 3.67 эВ (при возбуждении 5.6 эВ) и 3.69 эВ (при возбуждении 7.3 эВ) (*рис. 8a*). Порог УФ-повреждения в пленках OSG low-*k* близок к 6.0–6.2 эВ [22]. Результаты, представ-

ленные на *рис. 8a*, показывают, что интенсивность ФЛ уменьшается примерно в пять раз после воздействия 7.3 эВ по сравнению с образцом, облученным 5.6 эВ. Однако положение группы остается прежним. Возможное объяснение состоит в том, что фотоны с энергией 7.3 эВ удаляют (деструктируют) часть компонента, ответственного за эмиссию ФЛ с энергией 3.67 эВ. Аналогичные выводы можно сделать и о пористых пленках с бензольными мостиками 100SB-P (*рис. 8b*). Эти пленки облучались фотонами с энергией 5.6, 6.2 и 7.2 эВ, но разница в положении полос ФЛ не заметна. Однако интенсивность излучения очень сильно падает при сравнении интенсивности ФЛ после возбуждения 6.2 и 7.2 эВ по сравнению с 5.6 эВ. Деконволюция показывает наличие пика на 2.86 эВ, а также прослеживаемые эмиссии с длинами волн 2.24 и 4.2 эВ. Введение порообразователя изменяет основную эмиссию на 3.76–3.78 эВ, а наличие 4.20 эВ становится более выраженным (*рис. 8b*). Таким образом, эмиссия при 3.9–4.2 эВ связана с остатками углеводородов: удаление порообразователя всегда имеет тенденцию оставлять определенное количество остатков порообразователя [23]. Интересную информацию можно также получить из спектров PLE.

Измерения ФЛ для пленки 100MS и 100MS-P также проводились на системе, используемой для пленок 100SB. Пленки MTMS при возбуждении фотолюминесценции (ФЛ) 7.0 эВ показали только один пик с излучением при 2.83 эВ (*рис. 9*). Образцы, возбужденные УФ-светом с энергией 6.2 эВ, имеют дополнительный пик при 4.35 эВ. Последний пик гораздо более выражен в пленках, приготовленных с порообразователем, что также подтверждает наш предыдущий вывод о том, что этот пик может быть связан с наличием остатка порообразователя. 100MS-P также показывает наличие полос излучения при 4.95 и 5.16 эВ.

Плотные образцы MTMS, возбужденные фотонами с энергией 7.0 эВ, имеют гораздо меньшую интенсивность

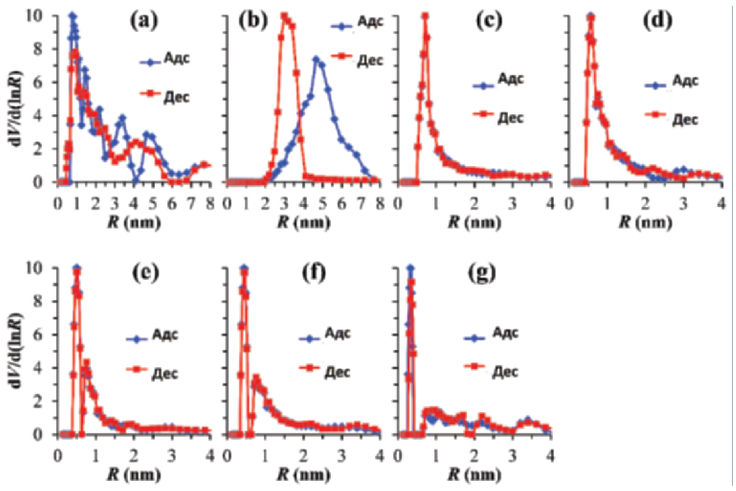

Рис. 7. *Распределение пор по размерам для всех исследованных образцов: a – 100MS; b – 100MS-P; c – 25SB-P; d – 45SB-P; e – 60SB-P; f – 100SB-P; g – 100SB.*

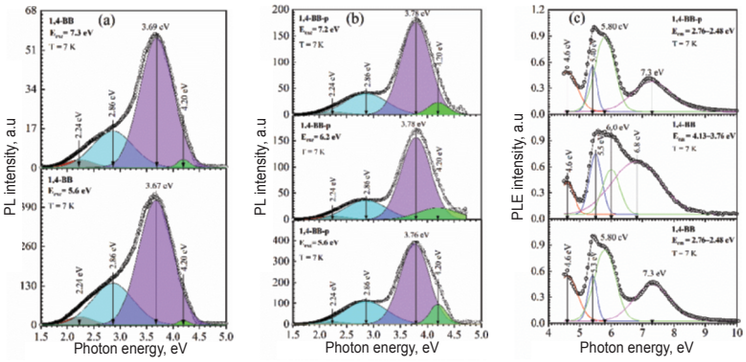

Рис. 8. *Спектры ФЛ (a) непористой пленки OSG 100SB при возбуждении фотонами 5.6 и 7.3 эВ (b) пористых пленок 100SB-P при возбуждении фотонами 5.6, 6.2 и 7.2 эВ (б) и (c) спектры возбуждения ФЛ (ФЛЭ) для пленки 100SB.*

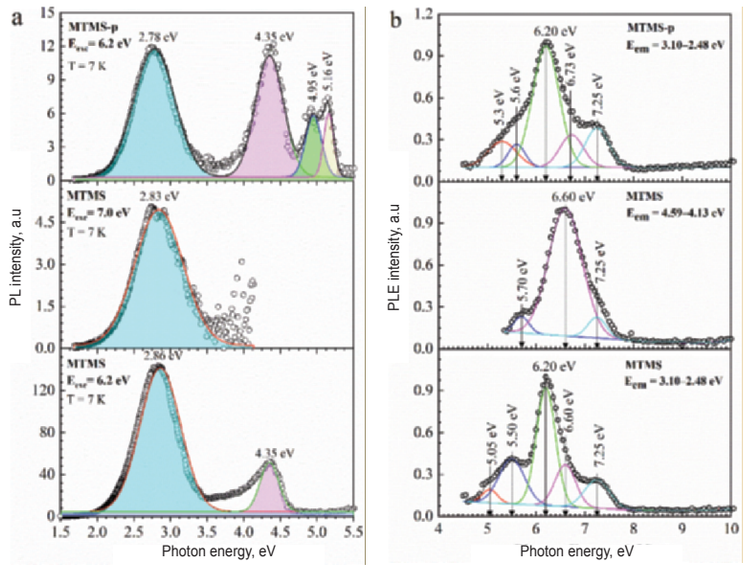

Рис. 9. *Спектры ФЛ (a) 100MS при возбуждении фотонами 6.2 и 7.0 эВ и 100MS-P при возбуждении 6.2 эВ и (b) возбуждении ФЛ спектры 100MS.*

ФЛ, чем образец, возбужденный фотонами с энергией 6.2 эВ. Следует отметить, что УФ-фотоны с энергией 6.2 эВ сильно снижают интенсивность ФЛ в пленках 100SB, но не в пленке 100MS. Наиболее вероятным объяснением является более высокая устойчивость к ультрафиолетовому излучению концевых метильных групп по сравнению с углеродными мостиками материалов PMO. Спектры возбуждения (PLE) показаны на *рис. 9b*. Фотолюминесценция при 3.10–2.48 эВ как в плотных, так и в пористых образцах имеет ярко выраженные полосы возбуждения при 6.2 эВ, а также плечи, соответствующие 5.5 и 7.25 эВ.

Механические свойства

Механические свойства (модуль Юнга) исследованных образцов оценивали методом спектроскопии поверхностных акустических волн (LAwave). Для измерений тонких пленок требуются высокочастотные волны с малой глубиной проникновения. Поверхностные акустические волны очень чувствительны к характеристикам поверхности материала, даже если толщина исследуемого материала намного меньше глубины проникновения волны. Скорость распространения SAW в образцах зависит от трех свойств: модуля Юнга, коэффициента Пуассона и плотности пленки [24]. Для правильного применения метода SAW мы использовали метод XRR для оценки плотности исследуемых пленок. Все рентгеновские кривые демонстрируют осцилляции Киссига и указывают на однородность толщины пленки, шероховатость ее нижней и верхней поверхностей.

В *таблице 2* показаны результаты измерений модуля Юнга с помощью SAW с использованием толщины и плотности, полученных с помощью XRR. Толщина, измеренная XRR и SE, показывает одинаковую тенденцию с небольшой систематической разницей. Введение порообразователя в материал 100MS снижает его плотность на 28%, что вполне согласуется с измеренной добавочной пористостью 100MS-P (V(100MS-P)–V(100MS)=26%). Однако с образцами 100SB и 100SB-P ситуация иная. При этом изменение плотности составило около 10%, а V(100SB-P)–V(100SB)=19%. Этот факт свидетельствует о том, что введение пористости в образец 100SB заметно увеличило плотность матрицы.

Из полученных результатов видно резкое падение модуля Юнга при добавлении порообразователя в 100MS (*рис. 10*). Эта тенденция обычно характерна для OSG-материалов с концевыми метильными группами [5]. Добавление BTESB в раствор прекурсора приводит к постепенному увеличению механической прочности материала. При этом при 25 мол.% и 45 мол.% модуль Юнга еще низок, но при увеличении содержания BTESB в материале до 60 мол.% модуль Юнга возрастает до 5.5 ГПа.

В случае рассматриваемых в данной работе материалов механические свойства гибридных материалов зависят от пористости и средней связанности $\langle r \rangle$ атомов, входящих в состав диэлектрика, с Si [25]. Таким образом, каждый атом кислорода в матрице SiO_2 может образовывать две связи, а среднее значение связанности можно рассчитать по уравнению (2):

$$\langle r \rangle = \frac{\sum_k n_k r_k}{\sum_k n_k}, \qquad (2)$$

где k соответствует атомам (Si или O), n_k – число атомов, способных образовывать цепочки связей, r_k – связанность атома данного типа. Например, для структуры T-типа (O_3≡Si-CH_3), которая, как ожидается, будет типичной частью наших образцов MTMS, значение $\langle r \rangle$=2.4, в то время как чистый SiO_2, где все атомы Si связаны между собой атомами кислорода, имеет $\langle r \rangle$=2.67.

$$example: \langle r \rangle_r = \frac{(1_{Si} \cdot 3_{bonds} + \frac{3}{2_O} \cdot 2_{bonds})}{(1_{Si} + \frac{3}{2_O})} = \frac{6}{2.5} = 2.4. \qquad (3)$$

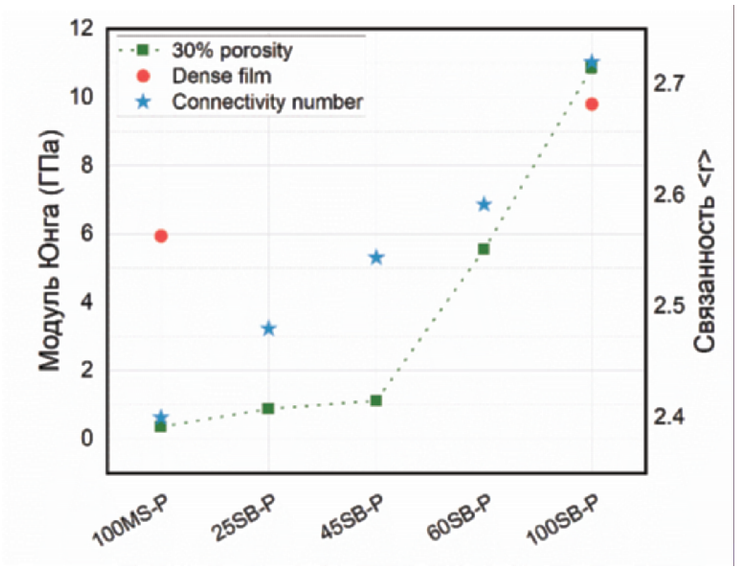

Рис. 10. Модуль Юнга в зависимости от концентрации бензольных мостиковых групп.

В образцах BTESB с бензольными мостиковыми группами 3 связи атома кремния соединены с мостиковыми атомами кислорода и одна связь связана с мостиковой молекулой бензола. Следовательно, все атомы Si связаны между собой и число взаимосвязей должно быть аналогично SiO_2, $\langle r \rangle$=2.67. Сравнивая пленки одинаковой пористости, но разного состава 100MS-P и 100SB-P *(рис. 10)*, можно увидеть, что разница в модуле Юнга объясняется разницей в числе связанности. Ожидается, что изменение связанности в пленках с постепенным увеличением концентрации BTESB будет плавным. Следовательно, наблюдаемое изменение модуля Юнга с порогом вблизи 50 мол.% концентрации SB связано не только с формально рассчитанным числом $\langle r \rangle$. Обычно жесткость материалов связана с топологической связанностью системы в целом. В наших образцах смешиваются два разных материала (MTMS и BTESB) с разными значениями связанности и модулем Юнга. Следовательно, разумное объяснение измеренных значений модулей Юнга может быть основано на модели, которая рассматривает наши пленки как композицию из двух разных материалов. В двухкомпонентной системе с очень разными характеристиками жесткости модуль Юнга должен увеличиваться от менее жесткого материала к более твердому, когда концентрация жесткого материала превышает определенную критическую концентрацию, называемую порогом перколяции.

Дополнительное необычное поведение наблюдается в случае пленок 100SB. При этом введение пористости не приводит к ухудшению механических свойств, наблюдается даже незначительное увеличение модуля Юнга (*рис. 10*). Разумное объяснение связано с самоорганизацией пленки на основе BTESB. Драл и др. [26] показали, используя ЯМР и ИК-Фурье, уменьшение напряжения связи и небольшое увеличение степени конденсации с увеличением длины мостиковых соединений из-за увеличения свободы вращения и достаточной микропористости, чтобы приспособиться к увеличению объема органических групп. Прекурсор чистой пленки SB (BTESB) довольно большой, и в отсутствие пористости пленка не может самособираться во время осаждения из-за стерических ограничений и ограниченной свободы вращения. Введение порообразователя делает матрицу пленки более эластичной (особенно при удалении порообразователя), и матрица приобретает возможность для более эффективной самосборки. Согласно Инагаки и соавторам [13], которые разработали материалы PMO с BTESB, бензольные кольца выровнены по кругу вокруг поры и закреплены с обеих сторон силикатными цепочками. Гидрофобные бензольные слои и гидрофильные силикатные слои располагаются попеременно вдоль направления поры. Это снижает концентрацию гидроксильных групп, приводит к образованию периодически упорядоченных мезопор, и наблюдается кристаллоподобная организация органических мостиковых групп внутри стенок пор. Наконец, сформированная матрица становится более плотной (она образует кристаллоподобные стенки пор, как показано Инагаки и др. [13] и полученная пористая пленка 100SB-P может иметь более высокую жесткость, чем плотная 100SB, как показано на *рис. 10*.

Заключение

Пористый диэлектрик PMO с различным соотношением метильных концевых групп и бензольных мостиковых групп наносился с использованием смеси метилтриметоксисилана (MTMS) и 1,4-бис(триэтоксисилил) бензола (BTESB) в различном мольном соотношении (0, 25, 45, 60, 100 мол.% BTESB). Пленки были нанесены на кремниевые пластины с использованием метода EISA, термически отожжены при 430 °C и исследованы с использованием различных современных инструментов.

Показано, что размер пор и шероховатость поверхности пленок уменьшаются с увеличением концентрации бензольных мостиковых групп. Однако наиболее сильные изменения размера пор и шероховатости происходят при концентрации бензольных мостиковых групп менее 25 мол.%. Начиная с концентрации бензольных мостиковых групп 25 мол.% размер пор и шероховатость поверхности мало изменяются при дальнейшем увеличении концентрации мостиковых групп.

Тщательный подбор прекурсоров пленок и условий нанесения и отжига, исключающих разрыв химических связей, и анализ химических и структурных свойств позволили сделать вывод, что источники люминесценции не связаны с наличием кислорододефицитных центров, как в случае чистого SiO_2, что также предсказано для органосиликатных low-k-диэлектриков [27–29]. Показано, что источниками люминесценции являются

углеродсодержащие компоненты, входящие в состав low-*k*-матрицы, а также углеродные остатки, образующиеся при удалении порообразователя и разрушении органосиликатного диэлектрика, содержащих концевые метильные группы. Наблюдается достаточно хорошая корреляция между энергией пиков фотолюминесценции и химическим составом.

Концентрация бензольных мостиковых групп также увеличивает диэлектрическую проницаемость и улучшает механические свойства. Повышение диэлектрической проницаемости связано как с большей поляризуемостью бензольных мостиковых групп по сравнению с метильными группами, так и с большей гидрофильностью пленок, содержащих бензольные мостиковые группы. Увеличение модуля Юнга с концентрацией бензольных мостиковых групп носит перколяционный характер и резко возрастает при концентрации бензольных мостиковых групп, близкой к 50 мол.%. Также было обнаружено, что введение пористости около 30% в чистый BTESB (100SB-P) без концевых метильных групп увеличивает модуль Юнга. Предполагается, что такое необычное поведение связано с формированием кристаллоподобной структуры на каркасе пленки.

Авторы благодарят Ивана Овчинникова за проведение AFM-измерений. Работа частично поддержана грантами РФФИ №18-29-27024 и №18-29-27022, Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект FSFZ-2023-0005) и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ФТИ им. К.А. Валиева РАН (проект ФФНН-2022-0019), а также часть исследования выполнена за счет гранта Российского научного фонда №23-79-30016 (https://rscf.ru/project/23-79-30016).

Литература

1. ***P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F. J. Romero-Salguero***
Chem. Soc. Rev., 2013, **42**(9), 3913. DOI: 10.1039/C2CS35222B.
2. ***A.M. Kaczmarek, S. Abednatanzi, D. Esquivel, C. Krishnaraj, H.S. Jena, G. Wang, K. Leus, R. Van Deun, F.J. Romero-Salguero, P. Van Der Voort***
Micropor. Mesopor. Mat., 2020, **291**, 109687.
DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109687.
3. ***D. Arcos, M. Vallet-Regí***
Acta Biomater., 2010, **6**(8), 2874.
DOI: 10.1016/j.actbio.2010.02.012.
4. *Advanced Interconnects for ULSI Technology*, Eds M.R. Baklanov, P.S. Ho, E. Zschech, UK, Chichester, Wiley, 2012, 608 pp.
DOI: 10.1002/9781119963677.
5. ***V. Jousseaume, O. Gourhant, P. Gonon, A. Zenasni, L. Favennec***
J. Electrochem. Soc., 2012, **159**(5), G49. DOI: 10.1149/2.jes113605.
6. ***J. Li, T.E. Seidel and J.W. Mayer***
MRS Bulletin, 1994, **19**(8), 15.
DOI: 10.1557/S0883769400047692.
7. ***А.С. Валеев, Г.Я. Красников, В.А. Івоздев, П.И. Кузнецов***
Пат. РФ, 2548523, 2013.
8. ***L. Zhang, J.-F. de Marneffe, N. Heylen, G. Murdoch, Z. Tokei, J. Boemmels, S. De Gendt, M.R. Baklanov***
Appl. Phys. Lett., 2015, **107**, 092901. DOI: 10.1063/1.4930072.
9. ***K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S.H. Brongersma, Z.S. Yanovitskaya***
J. Appl. Phys., 2003, **93**, 8793. DOI: 10.1063/1.1567460.
10. ***B.D. Hatton, K. Landskron, W.J. Hunks, M.R. Bennett, D. Shukaris, D.D. Perovic, G.A. Ozin***
Mater. Today, 2006, **9**(3), 22. DOI: 10.1016/S1369-7021(06)71387-6.
11. ***H. Li, J.M. Knaup, E. Kaxiras, J.J. Vlassak***
Acta Mater., 2011, **59**, 44. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.08.015.
12. ***J.A. Burg, M.S. Oliver, T.J. Frot, M. Sherwood, V. Lee, G. Dubois, R.H. Dauskardt***
Nat. Commun., 2017, **8**(1), 1019. DOI: 10.1038/s41467-017-01305-w.
13. ***S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki***
Nature, 2002, **416**(6878), 304. DOI: 10.1038/416304a.
14. ***A. Rezvanov, A. Vishnevskiy, D. Seregin, D. Schneider, A.A. Lomov, K.A. Vorotilov, M.R. Baklanov***
Mater. Chem. Phys., 2022, **290**, 126571.
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126571.
15. ***A.A. Maznev, A. Mazurenko, L. Zhuoyun, M. Gostein***
Rev. Sci. Instrum., 2003, **74**, 667. DOI: 10.1063/1.1512680.
16. ***R.N. Nenashev, N.M. Kotova, A.S. Vishnevskii, K.A. Vorotilov***
Inorg. Mater., 2016, **52**(6), 625.
DOI: 10.1134/S0020168516060108.
17. ***A.S. Vishnevskiy, D.S. Seregin, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, K.P. Mogilnikov, M.R. Baklanov***
J. Solgel. Sci. Technol., 2019, **92**(4), 273.
DOI: 10.1007/s10971-019-05028-w.
18. ***E-B. Cho, K. Char***
Chem. Mater., 2003, **16**(2), 270. DOI: 10.1021/cm0346733.
19. ***Y. Goto, S. Inagaki***
Chem. Commun., 2002, **20**, 2410. DOI: 10.1039/B207825B.
20. ***M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov***
Microelectron. Eng., 2002, **64**(1), 335.
DOI: 10.1016/S0167-9317(02)00807-9.
21. ***A.G. Attallah, A.S. Vishnevskiy, M.O. Liedke, E. Hirschmann, M. Butterling, D.S. Seregin, A.A. Rezvanov, K.A. Vorotilov, M.R. Baklanov, A. Wagner***
В *Proc. 12.5th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry*, (Internet, 30 August – 3 September, 2021), 2021 (https://ppc12.5.umcs.pl/?page_id=502).
22. ***M.R. Baklanov, V. Jousseaume, T.V. Rakhimova, D.V. Lopaev, Yu.A. Mankelevich, V.V. Afanas'ev, J.L. Shohet, S.W. King, E.T. Ryan***
Appl. Phys. Rev., 2019, **6**(1), 011301. DOI: 10.1063/1.5054304.
23. ***P. Marsik, P. Verdonck, D. De Roest, M.R. Baklanov***
Thin Solid Films, 2010, **518**(15), 4266. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.12.110.
24. ***D.C. Hurley, V.K. Tewary, A.J. Richards***
Meas. Sci. Technol., 2001, **12**, 1486.
DOI: 10.1088/0957-0233/12/9/315.
25. ***A.D. Ross***
PhD Thes. in Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, USA, Boston, 2005, 119 pp.
26. ***A.P. Dral, C. Lievens, J.E. ten Elshof***
Langmuir, 2017, **33**(22), 5527. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00971.
27. ***V.A. Pustovarov, A.F. Zatsepin, D.Y. Biryukov, V.S. Aliev, R.M.K. Iskhakzay, V.A. Gritsenko***
J. Non-Cryst. Solids, 2023, **602**, 122077.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.122077.
28. ***L. Skuja***
J. Non-Cryst. Solids, 1998, **239**(1-3) 16.
DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00720-0.
29. ***R. Salh***
В *Crystalline Silicon – Properties and Uses,* USA, TX, Houston, IntechOpen Publ., 2011, pp. 135–172. DOI: 10.5772/22607.

English

Hybrid Organosilicate Low-*k* Dielectrics with Benzene Bridge Groups with Increased Mechanical Properties and Small Pore Size for Modern BEOL Metallization*

Askar A. Rezvanov
MERI
6/1 Akademika Valieva Str.,
Moscow, Zelenograd, 124460, Russia
arezvanov@niime.ru

Alexey S. Vishnevskiy
MIREA – Russian Technological University
78 Vernadsky Ave.,
Moscow, 119454, Russia
vishnevskiy@mirea.ru

Dmitry S. Seregin
MIREA – Russian Technological University
78 Vernadsky Ave.,
Moscow, 119454, Russia
d_seregin@mirea.ru

Andrey A. Lomov
Valiev Institute of Physics and Technology, RAS
36/1 Nakhimovsky Ave., Moscow,
117218, Russia
lomov@ftian.ru

Konstantin A. Vorotilov
MIREA – Russian Technological University
78 Vernadsky Ave.,
Moscow, 119454, Russia
vorotilov@mirea.ru

Mikhail R. Baklanov
MIREA – Russian Technological University
78 Vernadsky Ave.,
Moscow, 119454, Russia
baklanovmr@gmail.com

Abstract

In this work, the critical properties of a periodic mesoporous organosilicate dielectric with different ratios of benzene bridging and methyl groups are studied using various modern methods, such as ellipsometric porosimetry, surface acoustic wave spectroscopy, *X*-ray reflectometry, and others. It is shown that the pore size and surface roughness of the films decrease with an increase in the concentration of benzene groups, although at a concentration of >25 mol.%, the pore size sharply decreases and changes little with a further increase. With an increase in the concentration of benzene groups, the dielectric constant also increases and the mechanical properties improve. The increase in Young's modulus has a percolate behavior and increases sharply at a concentration close to 50 mol.%. It was found that the introduction of 30 wt.% porosity in films with benzene groups, in which there are no methyl groups, leads to an increase in Young's modulus. This behavior is associated with the formation of a crystal-like structure on the film framework. An increase in the dielectric constant is associated with the greater polarizability of benzene groups compared to methyl groups, as well as with their greater hydrophilicity and the presence of adsorbed water.

Keywords: low-*k* dielectrics, porosimetry, FT-IR, surface acoustic waves, mechanical properties.

**The work was financially supported by RFBR (projects 18-29-27024 and 18-29-27022).*

Images & Tables

Table 1. *Sample abbreviation and composition of precursor films used in this study*

Sample ID	MTMS/BTESB ratio	Concentration of pore former, wt.%
100MS	100/0	0
100MS-P	100/0	30
25SB-P	75/25	30
45SB-P	55/45	30
60SB-P	40/60	30
100SB-P	0/100	30
100SB	0/100	0

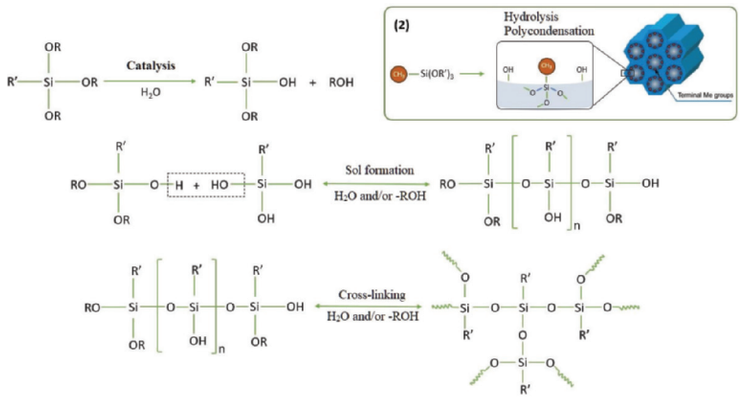

Fig. 1. *Scheme of the formation of OSG films from alkoxysilane precursors; inset 2 to the figure shows the formation and structure of a methyl-terminated OSG film from MTMS-like precursors. R′ and R are alkyl groups (in the case of MTMS both are CH3). The terminal methyl groups in the deposited films are located on the surface of the pore walls.*

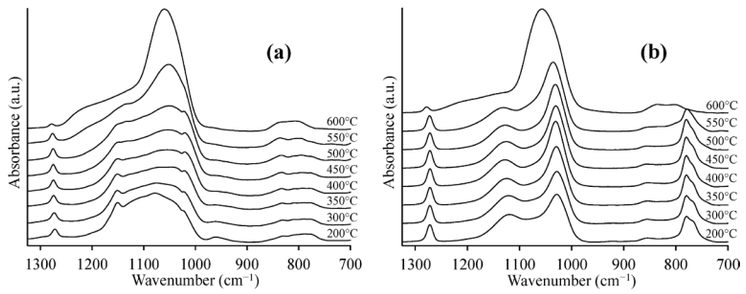

Fig. 2. *Temperature evolution of Si-O-Si and Si-CH_3 peaks in PMO materials deposited from MTMS/BTESB mixture (a) and OSG materials deposited without BTESB (low-k films with methyl groups) (b).*

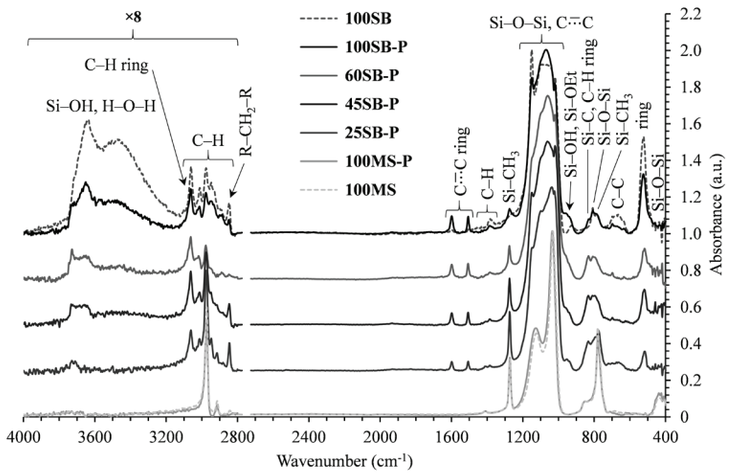

Fig. 3. *FTIR spectra of porous and non-porous MTMS/BTESB samples annealed at 430 °C. The intensity of absorption peaks in the region of 4 000–2 800 cm^{-1} is increased by 8 times for better visibility.*

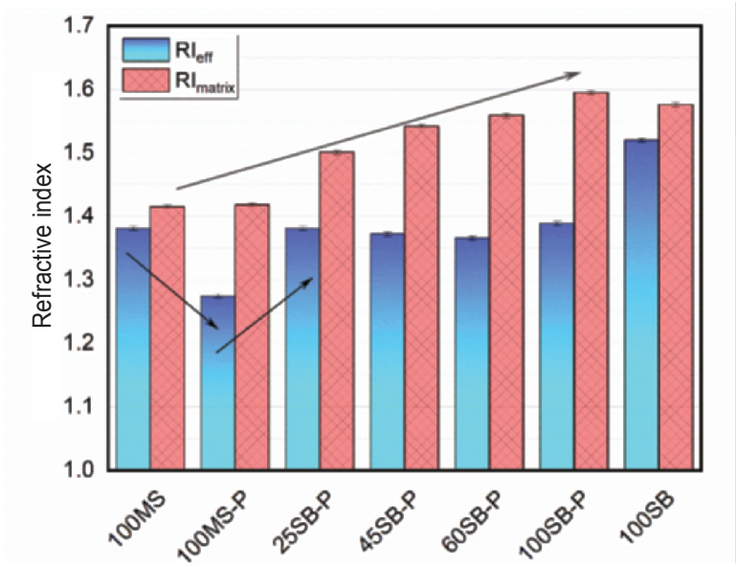

Fig. 4. Refractive index RI_{eff} measured by the SE method and matrix refractive index RI_{matrix} (estimated by the EP method) for films deposited from a mixture of MTMS/BTESB with a porogen content of 30 wt.% after additional (before measurement) annealing at 430°C. The data is also summarized in Table 2.

***Table 2.** Summary of the main physical properties of the studied samples*

Sample ID	100MS	100MS-P	25SB-P	45SB-P	60SB-P	100SB-P	100SB
RI_{eff}	1.38	1.27	1.38	1.37	1.37	1.40	1.51
RI_{matrix}	1.415	1,42	1.50	1.54	1.56	1.60	1.58
Open porosity, %	7.5	33.1	21.2	28.1	30.8	29.3	10.2
Dielecric constant (at 100 kHz)	2.77±0.05	2.23±0.05	2.69±0.05	2.71±0.05	2.92±0.05	4.48±0.05	7.69±0.2
Thickness (EP), nm	239	226	171	200	195	205	182
Thickness (XRR), nm	215	195	161	195	178	178	176
Density, g/cm^3	1.19	0.86	1.14	1.10	1.19	1.28	1.43
Young's modulus, GPa	5.94 ±0.09	0.36 ±0.01	0.88 ±0.02	1.12 ±0.02	5.55 ±0.08	10.86 ± 0.17	9.8 ±0.10

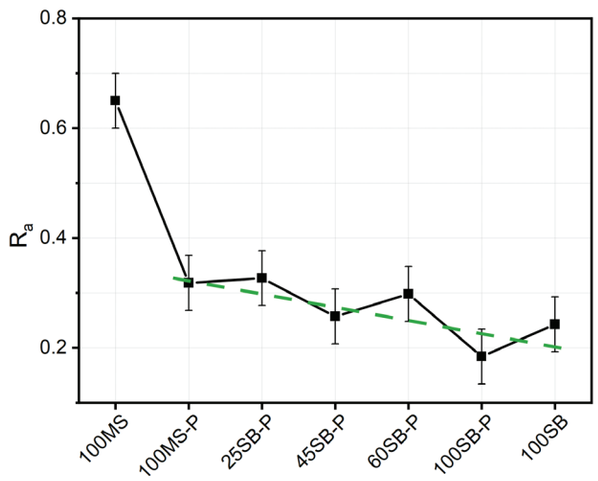

Fig. 5. Surface roughness as a function of the MTSM/BTESB ratio in the dielectric composition. The worst roughness has the pristine 100MS. Adding porosity and BTESB to the low-k composition reduces surface roughness.

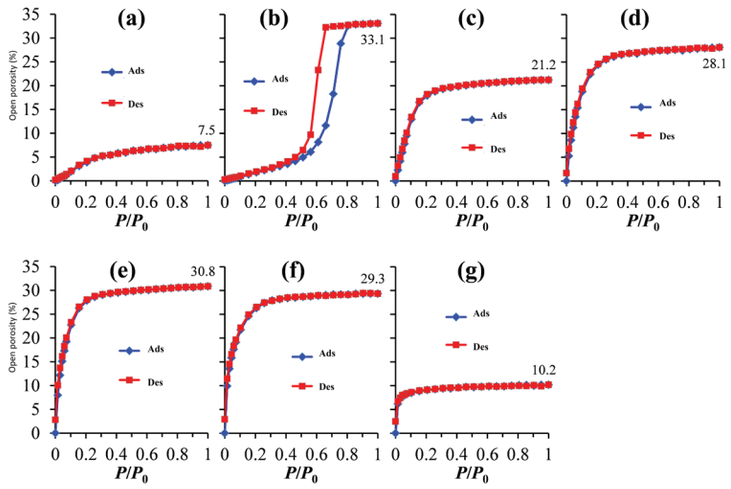

Fig. 6. Adsorption/desorption isotherms of the studied porous samples: a) 100MS; b) 100MS-P; c) 25SB-P; d) 45SB-P; e) 60SB-P; f) 100SB-P; g) 100SB.

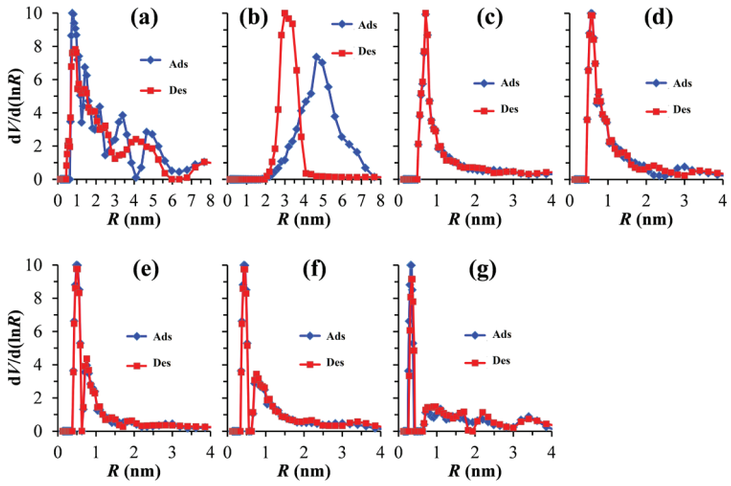

Fig. 7. Pore size distribution for all studied samples: a – 100MS; b – 100MS-P; c – 25SB-P; d – 45SB-P; e – 60SB-P; f – 100SB-P; g – 100SB.

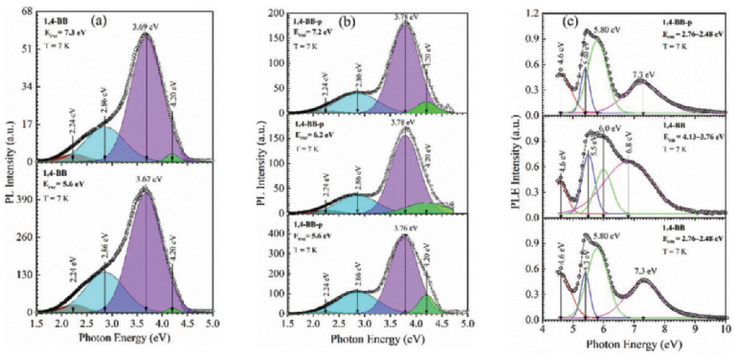

Fig. 8. PL spectra (a) of the nonporous OSG 100SB film upon excitation by photons of 5.6 and 7.3 eV (b) of porous 100SB-P films upon excitation by photons of 5.6, 6.2 and 7.2 eV (b) and (c) PL excitation spectra (PLE) for the film 100SB.

DOI: 10.22204/2410-4639-2023-118-02-13-30 № 2 (118) апрель–июнь 2023 г.

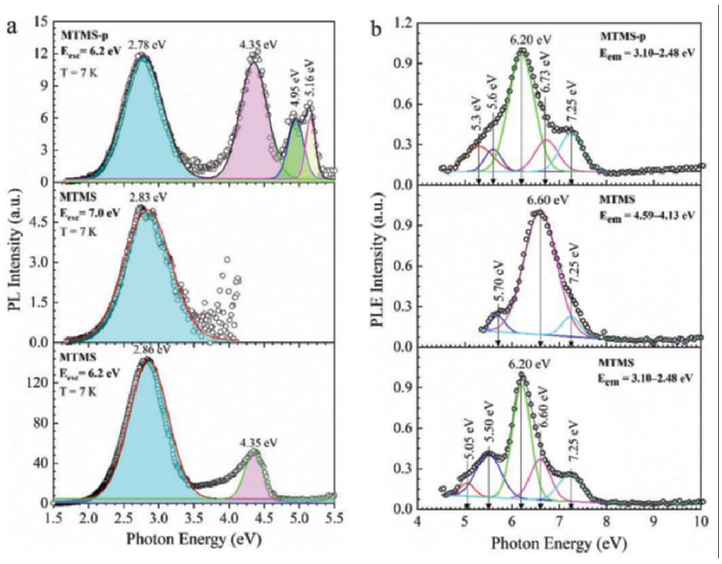

Fig. 9. *PL spectra of (a) 100MS upon excitation by photons of 6.2 and 7.0 eV and 100MS-P upon excitation of 6.2 eV and (b) PL spectra of 100MS excitation.*

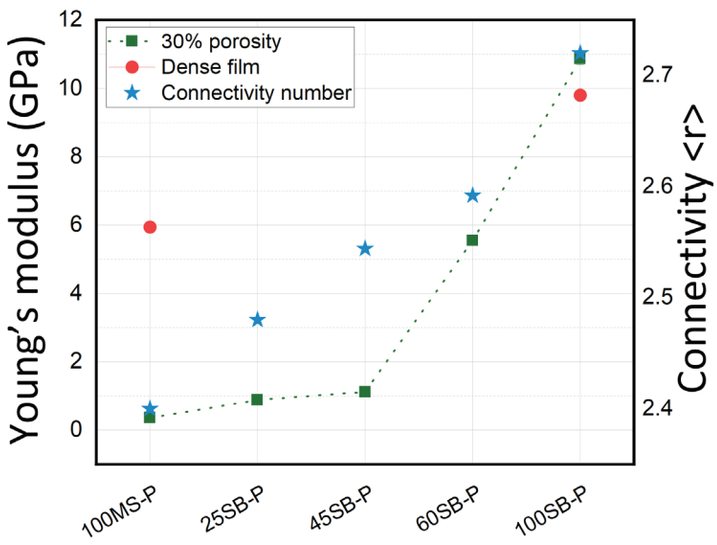

Fig. 10. Young's modulus as a function of the concentration of benzene bridging groups.

References

1. ***P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F. J. Romero-Salguero***
Chem. Soc. Rev., 2013, **42**(9), 3913. DOI: 10.1039/C2CS35222B.
2. ***A.M. Kaczmarek, S. Abednatanzi, D. Esquivel, C. Krishnaraj, H.S. Jena, G. Wang, K. Leus, R. Van Deun, F.J. Romero-Salguero, P. Van Der Voort***
Micropor. Mesopor. Mat., 2020, **291**, 109687.
DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109687.
3. ***D. Arcos, M. Vallet-Regí***
Acta Biomater., 2010, **6**(8), 2874.
DOI: 10.1016/j.actbio.2010.02.012.
4. *Advanced Interconnects for ULSI Technology*, Eds M.R. Baklanov, P.S. Ho, E. Zschech, UK, Chichester, Wiley, 2012, 608 pp.
DOI: 10.1002/9781119963677.
5. ***V. Jousseaume, O. Gourhant, P. Gonon, A. Zenasni, L. Favennec***
J. Electrochem. Soc., 2012, **159**(5), G49. DOI: 10.1149/2.jes113605.
6. ***J. Li, T.E. Seidel and J.W. Mayer***
MRS Bulletin, 1994, **19**(8), 15.
DOI: 10.1557/S0883769400047692.
7. ***A.S. Valeev, G.Ya. Krasnikov, V.A. Gvozdev, P.I. Kuznetsov***
Pat. Ru, 2548523, 2013.
8. ***L. Zhang, J.-F. de Marneffe, N. Heylen, G. Murdoch, Z. Tokei, J. Boemmels, S. De Gendt, M.R. Baklanov***
Appl. Phys. Lett., 2015, **107**, 092901. DOI: 10.1063/1.4930072.
9. ***K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S.H. Brongersma, Z.S. Yanovitskaya***
J. Appl. Phys., 2003, **93**, 8793. DOI: 10.1063/1.1567460.
10. ***B.D. Hatton, K. Landskron, W.J. Hunks, M.R. Bennett, D. Shukaris, D.D. Perovic, G.A. Ozin***
Mater. Today, 2006, **9**(3), 22. DOI: 10.1016/S1369-7021(06)71387-6.
11. ***H. Li, J.M. Knaup, E. Kaxiras, J.J. Vlassak***
Acta Mater., 2011, **59**, 44. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.08.015.
12. ***J.A. Burg, M.S. Oliver, T.J. Frot, M. Sherwood, V. Lee, G. Dubois, R.H. Dauskardt***
Nat. Commun., 2017, **8**(1), 1019. DOI: 10.1038/s41467-017-01305-w.
13. ***S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki***
Nature, 2002, **416**(6878), 304. DOI: 10.1038/416304a.
14. ***A. Rezvanov, A. Vishnevskiy, D. Seregin, D. Schneider, A.A. Lomov, K.A. Vorotilov, M.R. Baklanov***
Mater. Chem. Phys., 2022, **290**, 126571.
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126571.
15. ***A.A. Maznev, A. Mazurenko, L. Zhuoyun, M. Gostein***
Rev. Sci. Instrum., 2003, **74**, 667. DOI: 10.1063/1.1512680.
16. ***R.N. Nenashev, N.M. Kotova, A.S. Vishnevskii, K.A. Vorotilov***
Inorg. Mater., 2016, **52**(6), 625. DOI: 10.1134/S0020168516060108.
17. ***A.S. Vishnevskiy, D.S. Seregin, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, K.P. Mogilnikov, M.R. Baklanov***
J. Solgel. Sci. Technol., 2019, **92**(4), 273.
DOI: 10.1007/s10971-019-05028-w.
18. ***E-B. Cho, K. Char***
Chem. Mater., 2003, **16**(2), 270. DOI: 10.1021/cm0346733.
19. ***Y. Goto, S. Inagaki***
Chem. Commun., 2002, **20**, 2410. DOI: 10.1039/B207825B.
20. ***M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov***
Microelectron. Eng., 2002, **64**(1), 335.
DOI: 10.1016/S0167-9317(02)00807-9.
21. ***A.G. Attallah, A.S. Vishnevskiy, M.O. Liedke, E. Hirschmann, M. Butterling, D.S. Seregin, A.A. Rezvanov, K.A. Vorotilov, M.R. Baklanov, A. Wagner***
In *Proc. 12.5th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry*, (Internet, 30 August – 3 September, 2021), 2021 (https://ppc12.5.umcs.pl/?page_id=502).
22. ***M.R. Baklanov, V. Jousseaume, T.V. Rakhimova, D.V. Lopaev, Yu.A. Mankelevich, V.V. Afanas'ev, J.L. Shohet, S.W. King, E.T. Ryan***
Appl. Phys. Rev., 2019, **6**(1), 011301. DOI: 10.1063/1.5054304.
23. ***P. Marsik, P. Verdonck, D. De Roest, M.R. Baklanov***
Thin Solid Films, 2010, **518**(15), 4266. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.12.110.
24. ***D.C. Hurley, V.K. Tewary, A.J. Richards***
Meas. Sci. Technol., 2001, **12**, 1486.
DOI: 10.1088/0957-0233/12/9/315.
25. ***A.D. Ross***
PhD Thes. in Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, USA, Boston, 2005, 119 pp.
26. ***A.P. Dral, C. Lievens, J.E. ten Elshof***
Langmuir, 2017, **33**(22), 5527. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00971.
27. ***V.A. Pustovarov, A.F. Zatsepin, D.Y. Biryukov, V.S. Aliev, R.M.K. Iskhakzay, V.A. Gritsenko***
J. Non-Cryst. Solids, 2023, **602**, 122077.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.122077.
28. ***L. Skuja***
J. Non-Cryst. Solids, 1998, **239**(1-3) 16.
DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00720-0.
29. ***R. Salh***
In *Crystalline Silicon – Properties and Uses,* USA, TX, Houston, IntechOpen Publ., 2011, pp. 135–172.
DOI: 10.5772/22607.