——— ФИЗИКА ——

УДК 538.958

ТЕРАГЕРЦОВАЯ И ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТОНКИХ ПЛОТНЫХ И ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ОРГАНОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

© 2020 г. Г. А. Командин¹, В. С. Ноздрин^{1,*}, Г. А. Орлов², Д. С. Серегин², В. Н. Курлов³, К. А. Воротилов², академик РАН А. С. Сигов²

Поступило 13.11.2019 г. После доработки 13.11.2019 г. Принято к публикации 28.11.2019 г.

Выполнены широкодиапазонные измерения в ТГц–ИК (5–5000 см⁻¹) диапазоне тонких пленок органосиликатных стекол SiC_xO_yH_z, как плотных, так и пористых, нанесенных на диэлектрические сапфировые подложки и проводящие слои из платины и алюминия. Показано, что данный метод может быть использован не только для анализа эволюции полос поглощения в аморфных диэлектрических пленках, но и для оценки статической проводимости в рамках друдевской модели проводящих слоев и определения электродинамических характеристик органосиликатных пленок с низкими величинами диэлектрической проницаемости. Оригинальность предложенного подхода заключается в комплексном анализе широкополосных экспериментальных данных с целью определения не только лараметров индивидуальных полос решеточных и молекулярных колебаний, но и интегральных электродинамических характеристик образцов.

Ключевые слова: материалы с низкой диэлектрической проницаемостью, тонкие пленки, терагерцовая и инфракрасная спектроскопия, моделирование спектров диэлектрического отклика

DOI: 10.31857/S2686740020010149

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид кремния (SiO₂) – доступный и технологичный материал, нашедший широкое практическое применение, включая такие области, как фотоника, оптика и электроника. Он имеет большое число структурных модификаций: структурно упорядоченный α-кварц или, например, аморфное кварцевое стекло, при этом его физико-химические свойства тщательно изучены и подробно представлены в многочисленных справочниках. Диоксид кремния широко используется в технологии производства интегральных схем (ИС) в качестве изолирующего и подзатворного диэлектрика, масок и других функциональных слоев. До недавнего времени SiO₂ служил изолирующим диэлектриком в системах многоуровне-

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия вой металлизации, однако в связи со значительным ростом времени задержек сигнала при уменьшении размеров элементов ИС для изоляции медных проводников в индустрии стали применять диэлектрики с низкой диэлектрической проницаемостью (low-k), величина диэлектрической проницаемости k которых меньше, чем у SiO₂ (k = 3.9) [1]. Наибольшее применение получили органосиликатные стекла (OSG), в которых часть Si-O связей заменена на терминальные органические (метильные) группы, что обеспечивает гидрофобность и меньшее k [2, 3]. Начиная с технологии 90 нм и по настоящее время для дальнейшего снижения диэлектрической проницаемости в отрасли используют пористые органосиликатные стекла [1].

Решение задачи по снижению диэлектрической проницаемости новых материалов включает в себя также и развитие методов контроля их электродинамических параметров в широком диапазоне частот. В радиочастотном диапазоне величина диэлектрической проницаемости является суммой всех элементарных механизмов, формирующих электродинамический отклик системы. Эволюция диэлектрического отклика, связанная со структурными и морфологическими изменениями, проявляется в основном в инфракрасном и терагерцовом

²МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

³Институт физики твердого тела

Российской академии наук,

Черноголовка, Московская обл., Россия

^{*}E-mail: no315@yandex.ru

диапазонах. В силу аддитивности вкладов полярных механизмов формирования диэлектрической проницаемости, снижение ее величины включает уменьшение полярности валентных связей, что ведет к снижению диэлектрических вкладов фундаментальных колебаний и электронной компоненты проницаемости [1].

Для колебательных спектров стекол характерно размытие линий поглощения и асимметрия полос в силу роста разупорядочения структуры. Уширение полос поглощения и их перекрытие приводит к взаимодействию различных типов колебаний и росту вклада ангармоничных процессов в поглощение.

Электродинамический отклик тонких пленок в составе многослойных структур обогащен вкладом дополнительных механизмов, например, за счет возникновения гетероэпитаксиальных напряжений. Понижение размерности может привести к уменьшению времени жизни объемных фонон-поляритонов и росту вклада поверхностных фонон-поляритонов. Это приводит к изменению характера дисперсии диэлектрического отклика в широком частотном диапазоне и, как следствие, к увеличению суммарной диэлектрической проницаемости. Учитывая тот факт, что большая часть перечисленных процессов наблюдается в ТГц–ИК-диапазоне, мы поставили цель исследовать методами широкополосной TDS-ИК-спектроскопии особенности формирования дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости тонких пленок OSG. Мы рассмотрим отклик тонких пленок с толщинами порядка сотен нанометров, нанесенных на диэлектрическую подложку из с-ориентированного монокристаллического сапфира и на металлизированные кремниевые пластины.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве подложек использованы кремниевые пластины с нанесенными слоями алюминия (Si КДБ12(100)/SiO₂ 450 нм/Аl 200 нм) и платины (Si КДБ12(100)/SiO₂ 300нм/TiO₂ 10 нм/ Pt 150 нм). Монокристалл сапфира для изготовления подложек выращен из расплава с использованием метода некапиллярного формообразования [4, 5]. Система весового контроля была использована для выращивания кристалла заданной формы и предотвращения образования дефектов, связанных с переохлажлением фронта кристаллизации [6]. Последующей механической обработкой были изготовлены полированные плоскопараллельные пластины размером $12 \times 12 \times 0.55$ мм с осью *c*, нормальной к плоскости подложки — оптически изотропный с-срез. Отклонение плоскости подложки от с-плоскости не превышало 3 угловых минут.

Плотные и пористые OSG-пленки были сформированы методом химического осаждения из растворов, при этом для формирования регулярной пористой структуры был использован метод молекулярной самосборки, индуцированный испарением (подробности см. [7, 8]). Пленкообразующие растворы для формирования пленок OSG приготовлены путем согидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) - Si(OCH₂CH₃)₄ и метилтриэтоксисилана (МТЭОС) – CH₃Si(OCH₂CH₃)₃ в кислой среле в смеси растворителей (30% этанол. 70% изопропанол). Конденсация ТЭОС ведет к образованию только кремний-кислородных цепей, в то время как конденсация МТЭОС обеспечивает формирование как Si–O–Si цепей, так и Si–CH₃ концевых групп. Мольное соотношение компонентов: $[TЭОС + MTЭОС]/H_2O/HCl = 1/4/0.04. От$ ношение числа метильных групп к числу атомов кремния Me/Si составляло 0.6 (т.е. на каждые 10 атомов Si приходится 6 атомов Si с Si-CH₃ терминальной группой). Для формирования пористых OSG в ПО-растворы добавляли структурообразующий агент - поверхностно-активное веще-Brij L4 (полиоксиэтиленовый эфир с ство молекулярной массой 363 г/моль, концентрация 42 вес. %), которое при испарении растворителя образует регулярную жидкокристаллическую фазу, служащую шаблоном для формирования пористой пленки. Нанесение пленок проводили при скорости вращения центрифуги 2500 об./мин (установка Laurell, США), после чего пленки подвергали термообработке при 200°С 5 мин для удаления растворителя, затем при 400°С 30 мин на воздухе для удаления органических остатков и окончательного завершения процессов поликонденсации. Величины низкочастотной (100 кГц) диэлектрической проницаемости определены с использованием ртутного зонда 802-150 MCD и LCR-метра Agilent 4284 A.

Экспериментальные спектры отражения на всех образцах получены на ИК Фурье спектрометре Bruker IFS113v в диапазоне волновых чисел $20-4500 \text{ см}^{-1}$. Спектры измерены при комнатной температуре при остаточном давлении 3–5 мбар. Время измерения, включая предварительную откачку оптической камеры спектрометра, было не менее 30 мин. Разрешение полученных спектров составило 2 см⁻¹. Для пленок OSG на сапфировых подложках измерены спектры пропускания в диапазоне от 700 до 5000 см⁻¹.

Для образцов тонких пленок, нанесенных на подложки из *с*-ориентированного сапфира, измерены спектры пропускания в диапазоне $10-100 \text{ см}^{-1}$ с использованием импульсного спектрометра терагерцового диапазона с временным разрешением (TDS). Описание данного лабораторного спектрометра приведено в работе [9]. Измерения проведены при остаточном давлении 10^{-1} мбар с раз-



Рис. 1. Спектры отражения образцов пористых и плотной пленок органосиликатного стекла на платиновом и алюминиевом слоях. Подложка — высокоомный кремний. На вставке показаны расчетные спектры: полученный только по модели Друде (линия *I*) и с учетом вкладов полос поглощения (линия *2*).

решением 0.2 см⁻¹. При таком разрешении длина сканирования оптической линии задержки позволила зарегистрировать как первый баллистический импульс, прошедший через образец, так и сателлиты, вызванные многократным переотражением ТГц-сигнала от его граней. В результате фурье-преобразования исходных временных зависимостей ТГц импульсов и расчета отношения форм ТГц-сигналов с образцом в оптическом тракте к аппаратной функции спектрометра восстановлен спектр пропускания плоскопараллельного образца, содержащий интерференционную картину.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Подложки платинированного и алюминизированного кремния не прозрачны в ТГц- и ИКдиапазоне. Для этих образцов измерены только спектры отражения, показанные на рис. 1. Они представляют собой обогащенные полосами поглощения OSG спектры отражения от металлического слоя. Описание и соответствие полос поглощения в OSG по типам колебаний приведено в работах [10, 11].

Как видно из рис. 1, спектры отражения всех образцов имеют две характерные особенности. Помимо наличия очевидных полос поглощения,

определенных полярными колебаниями [12], коэффициент отражения в целом снижается по мере увеличения частоты. В данном случае этот наклон нельзя однозначно трактовать как аппаратные искажения и корректировать его с использованием стандартных процедур коррекции базовой линии спектра, поскольку эта особенность может быть определена свойствами образца. На такое поведение спектра отражения может повлиять интерференция в тонкой пленке с малым показателем преломления и большим периодом интерференции, а также вклад проводимости в тонкой металлической пленке. Два этих обстоятельства рассмотрены подробнее. Влияние проводимости металлического подслоя оценивается в рамках проводимости Друде. Для длин волн менее 10 мкм (1000 см^{-1}) для большинства металлов в виде объемных образцов достаточным является приближение Хагена-Рубенса. Для более высоких частот следует учитывать дисперсию спектра проводимости и, соответственно, коэффициента отражения. Для разных металлов, в данном случае платины и алюминия, частотные зависимости проводимости различны. Размерность образца оказывает заметное влияние на величину проводимости. В работе [13] показано, что проводимость тонких пленок в ТГц-диапазоне, где выполняется соотношение Хагена-Рубенса

Осциллятор	v_j , см ⁻¹	$\Delta \epsilon_{j}$	γ _j , см ^{−1}
1	425	1.22	160
2	615	0.33	170
3	780	0.094	85
4	850	0.027	65
5	1036	0.16	85
6	1137	0.056	100
7	1273	0.006	21
8	2856	0.9×10^{-4}	25
9	2878	$0.5 imes 10^{-4}$	21
10	2926	3.2×10^{-4}	35
11	2970	3.4×10^{-4}	28

Таблица 1. Параметры дисперсионного моделирования полос поглощения плотной пленки OSG

Высокочастотный диэлектрический вклад $\varepsilon_{\infty} = 1.35$.

 $R(v) = 1 - 2\sqrt{\frac{2\varepsilon_V v}{\sigma(v)}}$, меньше, чем для объемных об-

разцов, по всей видимости, по технологическим причинам.

Для проверки этих предположений мы выполнили моделирование двухслойного образца, состоящего из диэлектрической и проводящей пленок. В начальном приближении для слоя платины использована модель Друде $\sigma^*(v) = \frac{\sigma_{DC}}{1 - iv\tau}$ с полгоношными параметрами σ — статической

подгоночными параметрами σ_{DC} – статической проводимости и затухания $\gamma = (2\pi c\tau)^{-1}$, где τ – среднее время между соударениями, c – электродинамическая константа, равная скорости света в вакууме. При оценочных расчетах не учитывалась дисперсия коэффициента отражения тонкой пленки платины выше 3000 см⁻¹ [14]. Оптические характеристики тонкой пленки OSG на первом этапе моделирования полагались без дисперсионных особенностей, определяемых полосами поглощения.

На вставке рис. 1 приведен спектр плотной пленки OSG на слое платины. Модельный спектр отражения, рассчитанный без учета полос поглощения, показан линией 1. Диэлектрическая проницаемость плотной OSG пленки, полученной PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) методом, согласно литературным данным [15], составляет 3.0. Измерения, проведенные в диапазоне от 1 до 100 кГц для данных образцов, дали величины 2.3 и 3.6 для пористой и плотной пленок соответственно. Эти значения использованы для оценки вида интерференционной картины. В данном приближении период интерференции, расстояние между соседними максимумами, составляет 4600 см⁻¹. Поэтому в частотном диапазоне ниже 5000 см⁻¹ регистрируются нулевой и первый интерференционные максимумы. Хотя модельный спектр недостаточно строго соответствует экспериментальным данным, очевидно, что общая тенденция снижения коэффициента отражения по мере роста частоты присуща свойствам данного образца.

Более корректный расчет интерференции в пленке требует учета вкладов полос поглощения в суммарную диэлектрическую проницаемость. Для описания полос поглощения и определения их параметров мы использовали аддитивную модель классического осциллятора:

$$\varepsilon^*(\mathbf{v}) = \varepsilon'(\mathbf{v}) + i\varepsilon''(\mathbf{v}) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^N \frac{\Delta \varepsilon_j v_{jTO}^2}{v_{jTO}^2 - \mathbf{v}^2 + i\mathbf{v}\gamma_{jTO}},$$

где $\Delta \varepsilon_j$ — диэлектрический вклад, v_j — частота и γ_j — константа затухания *j*-го осциллятора.

Полосы поглощения плотной пленки могут быть описаны суммой 11 осцилляторов, параметры которых приведены в табл. 1. Между модельным спектром, показанным на вставке рис. 1 линией 2 и экспериментальными данными, остались существенные различия на частотах 1000—2000 см⁻¹ и выше 3000 см⁻¹. В первом диапазоне различия могут быть вызваны влиянием рассеяния или дополнительным диффузным вкладом. На высокочастотном участке спектра заметное влияние в дополнение к вышеперечисленным оказывает дисперсия спектра отражения платинового подслоя, проявляющаяся при сравнении с референтным спектром серебряного зеркала.

Таким образом, низкочастотная диэлектрическая проницаемость, определенная как сумма всех вкладов $\Sigma\Delta\varepsilon_j + \varepsilon_{\infty} = 3.245$, что на 0.355 меньше величины $\varepsilon_{LF} = 3.6$, измеренной на частоте 100 кГц. Различие величин низкочастотных данных, измеренных импедансометрическим методом и определенных из анализа ТГц–ИК-спектров, составило 10%. В эту разность входит как точность проведения измерений, так и неучтенные при моделировании дополнительные релаксационные механизмы поглощения в микроволновой области спектра.

Несмотря на оставшиеся расхождения между экспериментом и расчетным спектром, можно утверждать, что зарегистрированное снижение коэффициента отражения является свойством самого образца и дает дополнительный критерий для дальнейшего анализа электродинамических параметров таких систем.

Сопоставляя спектры отражения образцов с различными металлическими слоями, видно, что отражение образца с алюминиевым подслоем имеет меньший наклон в области высоких частот в сравнении со спектром образца с платиновым подслоем. В отличие от платины, для алюминия величина статической проводимости больше и нет сильной дисперсии спектра отражения на частотах



Рис. 2. Спектры отражения и пропускания пористого и плотного образцов тонких пленок OSG на сапфировой подложке. Линия *1* – спектр отражения сапфировой подложки (*c*-срез), *2* – спектры отражения и пропускания образца с пористой пленкой OSG, *3* – спектры отражения и пропускания образца с плотной пленкой OSG.

порядка 3000 см⁻¹ и выше. Можно сделать вывод, что широкополосные спектры отражения структуры диэлектрическая пленка на металле чувствительны не только к полосам поглощения фундаментальных колебаний диэлектрической пленки, но также и к ее оптической толщине. Помимо этого, спектры таких структур чувствительны и к дисперсии коэффициента отражения проводящего подслоя.

На рис. 2 приведены результаты измерений пористой и плотной пленок OSG на диэлектрической подложке. Для изготовления этих образцов были использованы ориентированные пластины, изготовленные из монокристаллического сапфира. Подложки, для которых ось *с* перпендикулярна плоскости среза, оптически изотропны. В этом случае не требуется линейно поляризованного излучения и строгой ориентации кристаллографических осей относительно векторов поля излучения, что упрощает многостадийный процесс получения данных, необходимых для сравнения спектров подложки и структур с нанесенными пленками.

Исходный спектр подложки отражения показан толстой линией *1*. В спектрах образцов с нанесенными плотным и пористым слоями OSG пленки зарегистрированы отличия как в ТГц-спектрах пропускания, так и спектрах ИК-отражения и пропускания. На частотах выше фононных мод сапфировой подложки проявляются полосы поглощения колебаний Si–OH, O–H, C–H и C–O [10] и вклад интерференционных эффектов в тонкой пленке и рассеяния в пористой пленке на высоких частотах. Наиболее отчетливо различие между пористой и плотной пленками зарегистрировано в спектрах отражения в области 400–500 см⁻¹. В ТГц-диапазоне наблюдается незначительное различие в амплитуде интерференции для спектров исходной сапфировой подложки и образцов с пленками. Размытый по частоте характер полосы в ТГц-диапазоне и незначительная величина диэлектрического вклада указывают, что она сформирована откликом релаксационного типа.

В заключение следует отметить, что применение методов ТГц-ИК-спектроскопии к исследованию двухслойных структур с пленкой из органосиликатного стекла позволяет не только определять параметры резонансных и релаксационных полос поглощения и связь их параметров с пористостью пленки, но также проводить оценку вклада металлического подслоя с использованием модели проводимости Друде в общий отклик образца. Для тонких пленок органосиликатных стекол с толщинами в сотни нанометров общий наклон спектра отражения в ТГц-ИК-диапазоне связан также и с интерференционными эффектами, чувствительными к их пористости. Данный подход позволяет проводить анализ взаимосвязи морфологических и электродинамических параметров пленок органосиликатного стекла с низкими статическими величинами диэлектрической проницаемости.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18–29–27010 МК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Maex K., Baklanov M.R., Shamiryan D., et al. Low Dielectric Constant Materials for Microelectronics // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 8793–8841.
- Shamiryan D., Abell T., Iacopi F., et al. Low-k Dielectric Materials // Materials Today. 2004. V. 7. № 1. P. 34–39.
- 3. *Grill A., Gates S.M., Ryan T.E., et al.* Progress in the Development and Understanding of Advanced Low k and Ultra Low k Dielectrics for Very Large Scale Integrated Interconnects State of the Art // Appl. Phys. Rev. 2014. V. 1. 011306.
- 4. *Kurlov V.N.* The Noncapillary Shaping (NCS) Method a New Method of the Crystal Growth // J. Crystal Growth. 1997. V. 179. № 1/2. P. 168–174.
- Kurlov V.N., Rossolenko S.N., Abrosimov N.V., et al. Shaped Crystal Growth / In: Duffar Th. editors. Crystal Growth Processes Based on Capillarity: Czochralski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques. John Wiley & Sons; 2010. P. 277–354.
- Abrosimov N.V., Kurlov V.N., Rossolenko S.N. Automated Control of Czochralski and Shaped Crystal Growth Processes Using Weighing Techniques // Progress in

Crystal Growth and Characterization of Materials. 2003. V. 46. N $_{2}$ 1/2. P. 1–57.

- Liu Ch., Qi Q., Seregin D.S., et al. Effect of Terminal Methyl Groups Concentration on Properties of Organosilicate Glass Low Dielectric Constant Films // Jpn. J. Appl. Phys. 2018. 57 07MC01.
- Nenasheva R., Wangb Y., Liub C., et al. Effect of Bridging and Terminal Alkyl Groups on Structural and Mechanical Properties of Porous Organosilicate Films // ECS J. Solid State Science and Technology. 2017. V. 6. № 10. P. 182–188.
- Komandin G.A., Gavdush A.A., Goncharov Yu.G., et al. Electrodynamical Characteristics of α-Lactose Monohydrate in the Terahertz Range // Optics and Spectroscopy. 2019. V. 126. № 5. P. 514–522.
- Grill A., Neumayer D.A. Structure of Low Dielectric Constant to Extreme Low Dielectric Constant SiCOH Films: Fourier Transform Infrared Spectroscopy Characterization // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. № 10. P. 6697–6707.
- Bell R.J., Dean P., Hibbins-Butler D.C. Normal Mode Assignments in Vitreous Silica, Germania and beRyllium Fluoride // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1971. V. 4. P. 1214–1220.
- 12. *Grill A., Patel V.* Ultralow-k Dielectrics Prepared By Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. № 6. P. 803–805.
- Gerasimov V.V., Knyazev B.A., Nikitin A.K., et al. A Way to Determine Permittivity of Metallized Surfaces at Terahertz Frequencies // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 171912.
- Komandin G.A., Porodinkov O.E., Spektor I.E., et al. Electrodynamic Properties of Porous PZT-Pt Films at Terahertz Frequency Range // Phys. Status Solidi C. 2017. № 14 (1/2). P. 1600211.
- Grill A. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited SiCOH Dielectrics: from Low-k to Extreme Low-k Interconnect Materials // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 3. P. 1785–1790.

TERAHERTZ AND INFRARED SPECTROSCOPY OF DENSE AND POROUS ORGANOSILICATE GLASS THIN FILMS

G. A. Komandin¹, V. S. Nozdrin¹, G. A. Orlov², D. S. Seregin², V. N. Kurlov³, K. A. Vorotilov², and Academician of the RAS A. S. Sigov²

¹Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
²MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation
³Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Received November 13, 2019

Wideband measurements in THz-IR (5–5000 cm⁻¹) range of organosilicate glass thin films $SiC_xO_yH_z$ both dense and porous deposited on the dielectric sapphire substrate and conducting Platinum and Aluminum layers were performed. It was shown, that the method can be applied not only absorption bands evolutions in amorphous films, but also for estimate value of DC conductivity conducting layers using Drude model and determination of electrodynamic characteristics of organosilicate glass low dielectric constant films.

Keywords: low-*k* dielectrics, thin films, terahertz and infrared spectroscopy, dielectric response spectra modeling