



МГУ имени М.В. Ломоносова

НИИЯФ имени Д.В. Скобельцына

Особенности моделирования физического распыления нанопористых Si-содержащих материалов ионами инертных газов низких энергий

А. Сычева, Рахимов А.Т., Рахимова Т.В.,

Е.Н. Воронина, Палов А.П.

Ноябрь 2019



Содержание доклада

1. Применение ионов низкой энергии при плазменном травлении *low-k* диэлектриков.
2. Разработка МД моделей и алгоритма моделирования
 - существующие подходы к моделированию физического распыления;
 - разработанная методика моделирования;
 - влияние выбора потенциала на результаты моделирования;
3. Влияние размера пор и пористости на процесс физического распыления нанопористых материалов.
 - особенности процесса физического распыления нанопористого кремния;
 - влияние параметров пористого материала на механизм его структурных изменений;
4. Воздействие легких и тяжелых ионов инертных газов на нанопористые материалы



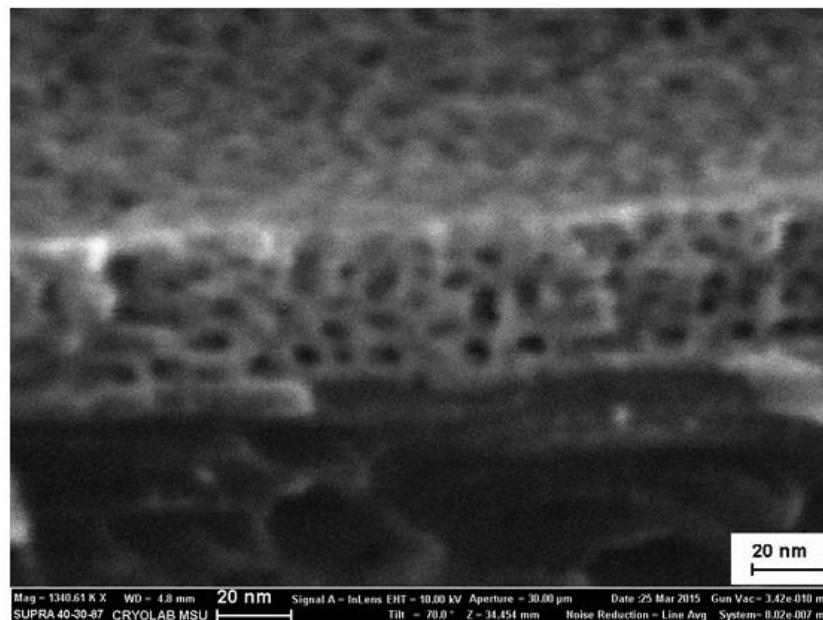
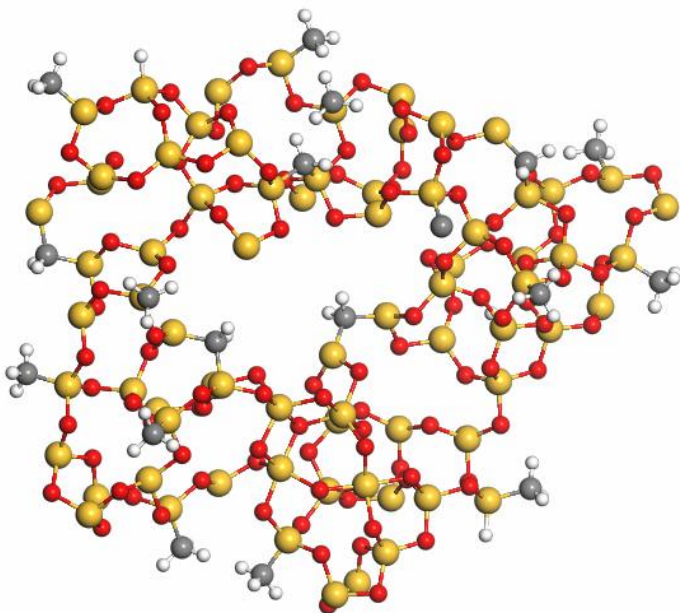
Содержание доклада

1. **Применение ионов низкой энергии при плазменном травлении *low-k* диэлектриков.**
2. Разработка МД моделей и алгоритма моделирования
 - существующие подходы к моделированию физического распыления;
 - разработанная методика моделирования;
 - влияние выбора потенциала на результаты моделирования;
3. Влияние размера пор и пористости на процесс физического распыления нанопористых материалов.
 - особенности процесса физического распыления нанопористого кремния;
 - влияние параметров пористого материала на механизм его структурных изменений;
4. Воздействие легких и тяжелых ионов инертных газов на нанопористые материалы.



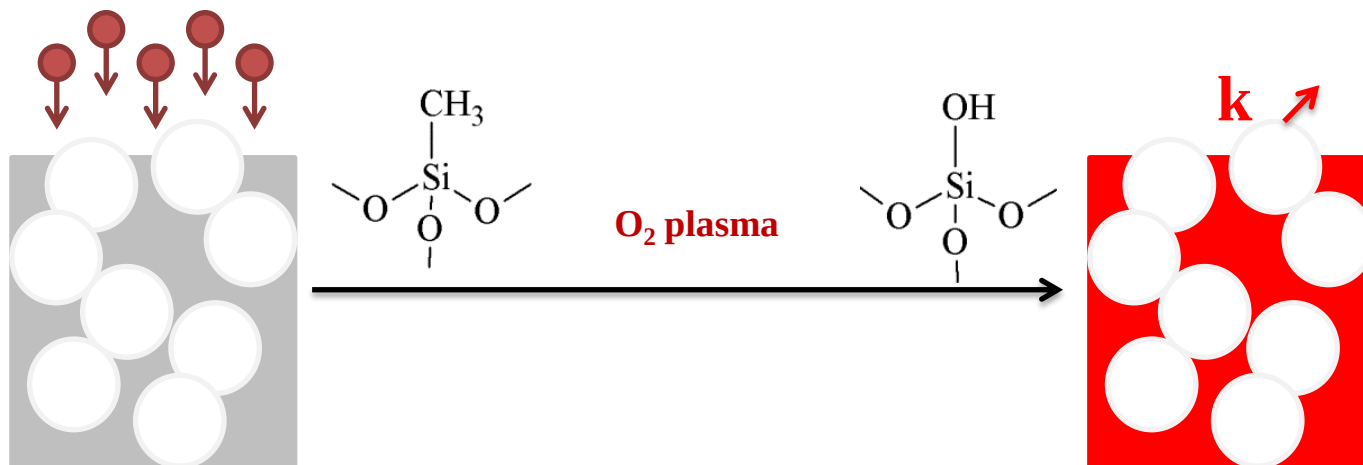
Нанопористые *low-k* диэлектрики

- ❑ Нанопористые органосиликатные SiOCH пленки рассматриваются как наиболее перспективные межслойные изоляторы в СБИС
- ❑ Низкая диэлектрическая проницаемость k – до 1.8
- ❑ Наноразмерные поры – радиус 0.8-3.5 нм, пористость 20-50%

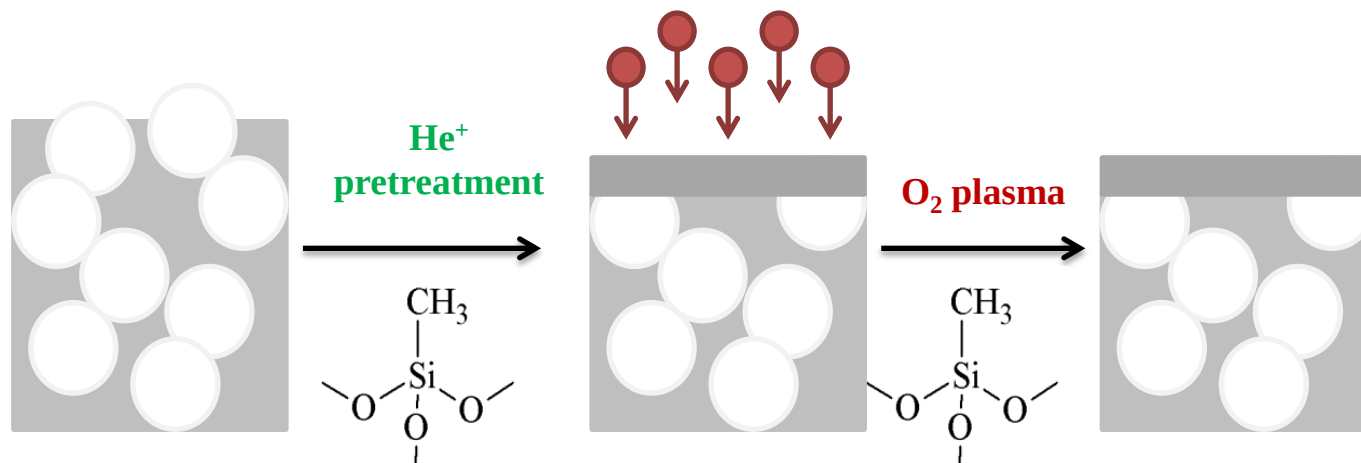
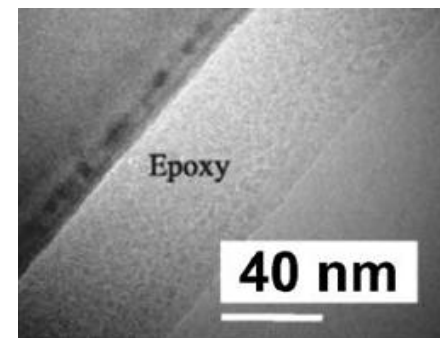




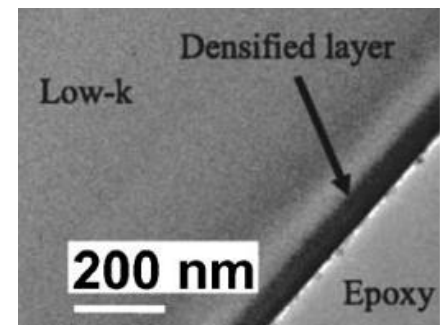
Плазменное травление *low-k* диэлектриков



Деградация пористых *low-k* материалов при обработке плазмой



Запечатывание пор в *low-k* пленках ионами низкой энергии





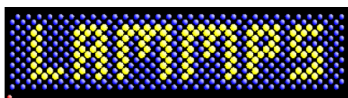
Содержание доклада

1. Применение ионов низкой энергии при плазменном травлении *low-k* диэлектриков.
2. **Разработка МД моделей и алгоритма моделирования**
 - **существующие подходы к моделированию физического распыления;**
 - разработанная методика моделирования;
 - влияние выбора потенциала на результаты моделирования;
3. Влияние размера пор и пористости на процесс физического распыления нанопористых материалов.
 - особенности процесса физического распыления нанопористого кремния;
 - влияние параметров пористого материала на механизм его структурных изменений;
4. Воздействие легких и тяжелых ионов инертных газов на нанопористые материалы.



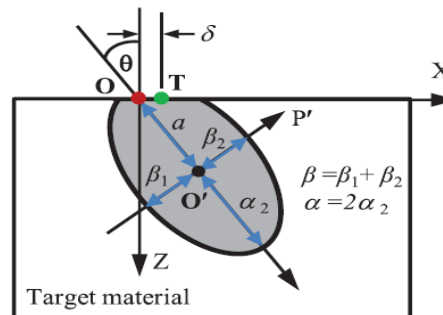
Подходы к моделированию физического распыления

Энергии ионов вблизи порогового значения; приближение линейного каскада не выполняется



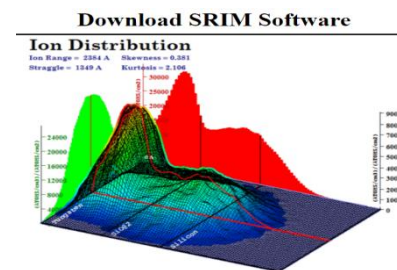
Метод молекулярной динамики

- ☐ Учет многочастичного взаимодействия
- ☐ Ионизационные потери учитываются введением дополнительного силового поля
- ☐ Возможность моделирования процессов с накоплением повреждений



Метод Монте-Карло

- ☐ Приближение независимых парных соударений
- ☐ Учет ионизационных потерь
- ☐ Моделирование с накоплением повреждений можно не всегда





Содержание доклада

1. Применение ионов низкой энергии при плазменном травлении *low-k* диэлектриков.
2. **Разработка МД моделей и алгоритма моделирования**
 - существующие подходы к моделированию физического распыления;
 - **разработанная методика моделирования;**
 - влияние выбора потенциала на результаты моделирования;
3. Влияние размера пор и пористости на процесс физического распыления нанопористых материалов.
4. Воздействие легких и тяжелых ионов инертных газов на нанопористые материалы.



Методика моделирования

Моделирование физического распыления осуществлялось с накоплением повреждений.

Инструмент вычислений

- Метод молекулярной динамики (LAMMPS)

Граничные условия

- (100), (010) – периодические
- (001) – неперiodические: атомы в нижнем слое зафиксированы; при прохождении верхней границы ячейки атомы удаляются

Силовые поля

- Потенциал Stillinger-Weber для кремния
- Потенциал Tersoff для SiO_2
- Потенциалы Molière, ZBL, DFT для описания взаимодействия ионов с атомами материала

Термостат

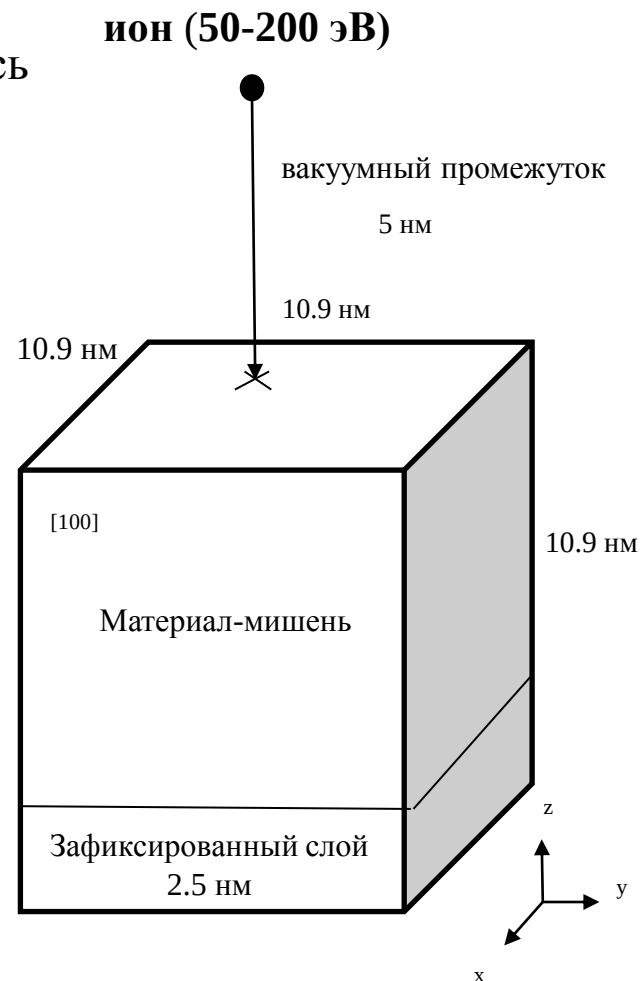
- первые 3.5 пс с момента генерации иона термостат не использовался, а во второй половине цикла к системе применялся термостат Берендсена при температуре 300 К для того, чтобы охладить материал до указанной температуры

Временной шаг

- Первая часть цикла (3.5 пкс) – 0.1 фс для ионов Ag и Xe; 0.5 фс для ионов He
- Вторая часть цикла (17.5 пкс) – 0.5 фс

Время моделирования

- > 210 нс (более 10 000 ударов)





Силовые поля

Выбор межатомного потенциала взаимодействия может оказывать существенное влияние на результаты расчетов.

Инструмент вычислений

- Метод молекулярной динамики (LAMMPS)

Граничные условия

- (100), (010) – периодические
- (001) – неперiodические: атомы в нижнем слое зафиксированы; при прохождении верхней границы ячейки атомы удаляются

Силовые поля

- Потенциал Stillinger-Weber для кремния
- Потенциал Tersoff для SiO_2
- Потенциалы Molière, ZBL, DFT для описания взаимодействия ионов с атомами материала

Термостат

- первые 3.5 пс с момента генерации иона термостат не использовался, а во второй половине цикла к системе применялся термостат Берендсена при температуре 300 К для того, чтобы охладить материал до указанной температуры

Временной шаг

- Первая часть цикла (3.5 пкс) – 0.1 фс для ионов Ag и Xe; 0.5 фс для ионов He
- Вторая часть цикла (17.5 пкс) – 0.5 фс

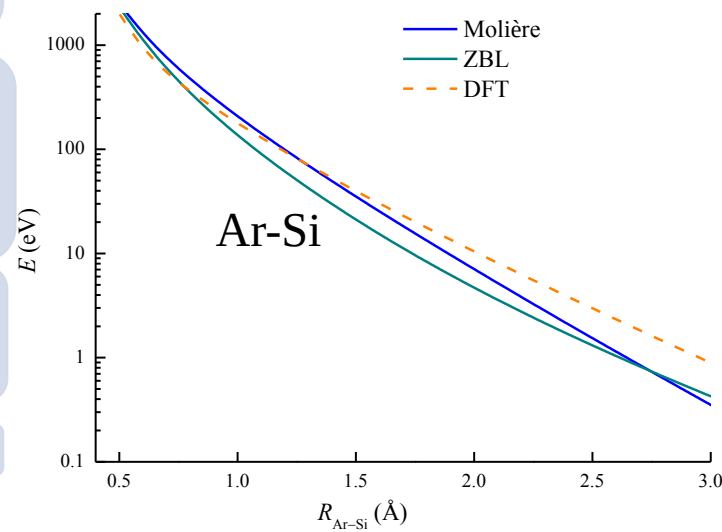
Время моделирования

- > 210 нс (более 10 000 ударов)

Molière ZBL
$$E(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \Phi(R/a),$$

$$\Phi(x) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i x},$$

$$a = \frac{0.8853 a_0}{(Z_1^{c_1} + Z_2^{c_2})^{c_3}},$$





Контроль температуры

Использование термостата позволяет корректно учесть перераспределение энергии между налетающим ионом и атомами материала.

Инструмент вычислений

- Метод молекулярной динамики (LAMMPS)

Граничные условия

- (100), (010) – периодические
- (001) – неперiodические: атомы в нижнем слое зафиксированы; при прохождении верхней границы ячейки атомы удаляются

Силовые поля

- Потенциал Stillinger-Weber для кремния
- Потенциал Tersoff для SiO_2
- Потенциалы Molière, ZBL, DFT для описания взаимодействия ионов с атомами материала

Термостат

- первые 3.5 пс с момента генерации иона термостат не использовался, а во второй половине цикла к системе применялся термостат Берендсена при температуре 300 К для того, чтобы охладить материал до указанной температуры

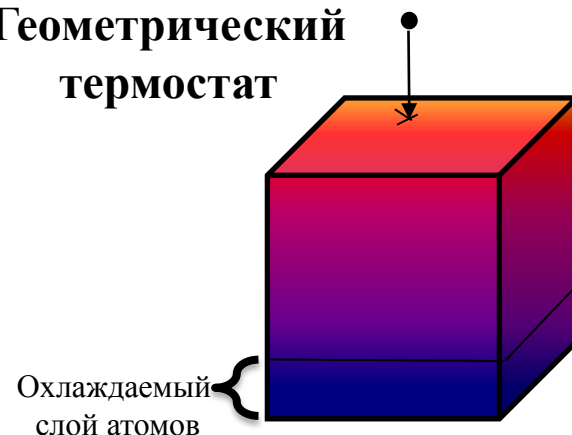
Временной шаг

- Первая часть цикла (3.5 пкс) – 0.1 фс для ионов Ag и Xe; 0.5 фс для ионов He
- Вторая часть цикла (17.5 пкс) – 0.5 фс

Время моделирования

- > 210 нс (более 10 000 ударов)

Геометрический термостат



Периодическое воздействие на систему

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \sum_j^N (F_{ij}|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) - \frac{\mathbf{p}_i}{\tau_T} \left[\frac{T_0}{T} - 1 \right]$$

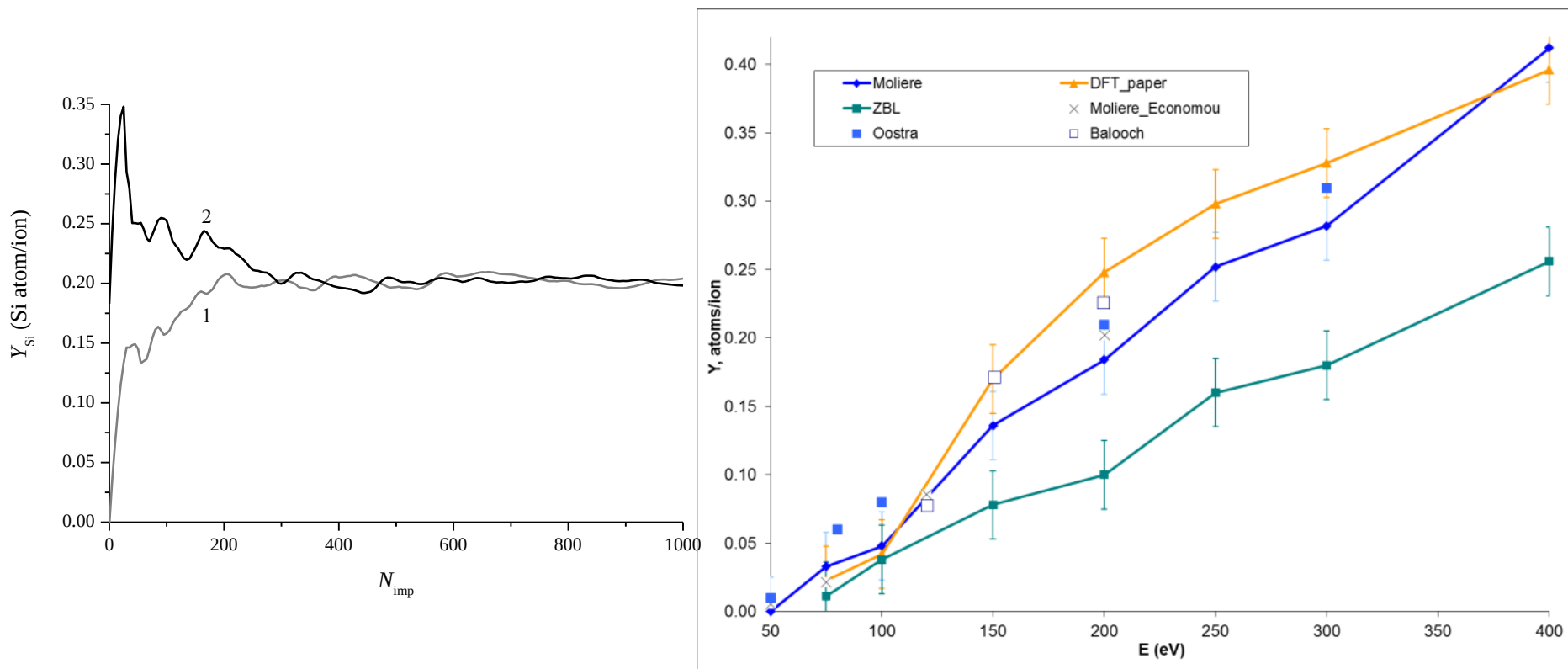


Содержание доклада

1. Применение ионов низкой энергии при плазменном травлении *low-k* диэлектриков.
2. **Разработка МД моделей и алгоритма моделирования**
 - существующие подходы к моделированию физического распыления;
 - разработанная методика моделирования;
 - **влияние выбора потенциала на результаты моделирования;**
3. Влияние размера пор и пористости на процесс физического распыления нанопористых материалов.
 - особенности процесса физического распыления нанопористого кремния;
 - влияние параметров пористого материала на механизм его структурных изменений;
4. Воздействие легких и тяжелых ионов инертных газов на нанопористые материалы.



Коэффициент распыления. Ионы Ar



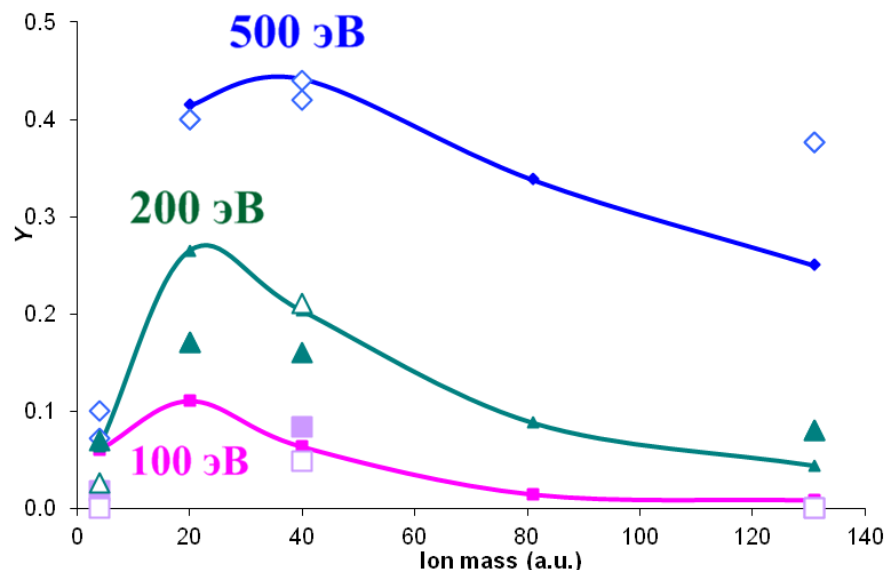
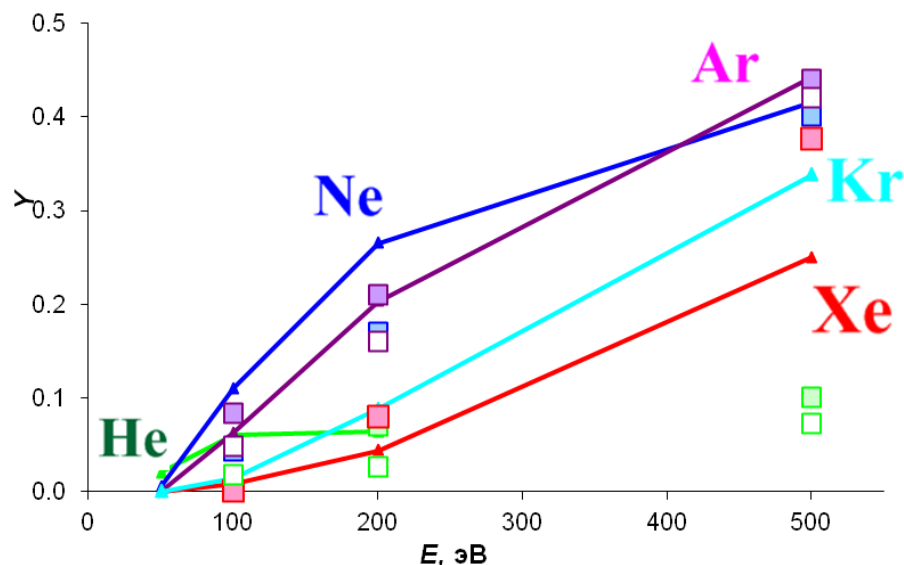
❑ Выбор потенциала для описания взаимодействия Ar–Si намного сильнее влияет на результаты расчетов, чем вид потенциала Ar–Ar.

❑ Использование ZBL снижает Y_{Si} в 1.8 раза, DFT потенциал увеличивает интенсивность распыления на 10–15% по сравнению с Molière.



Коэффициент распыления. Разные типы ионов

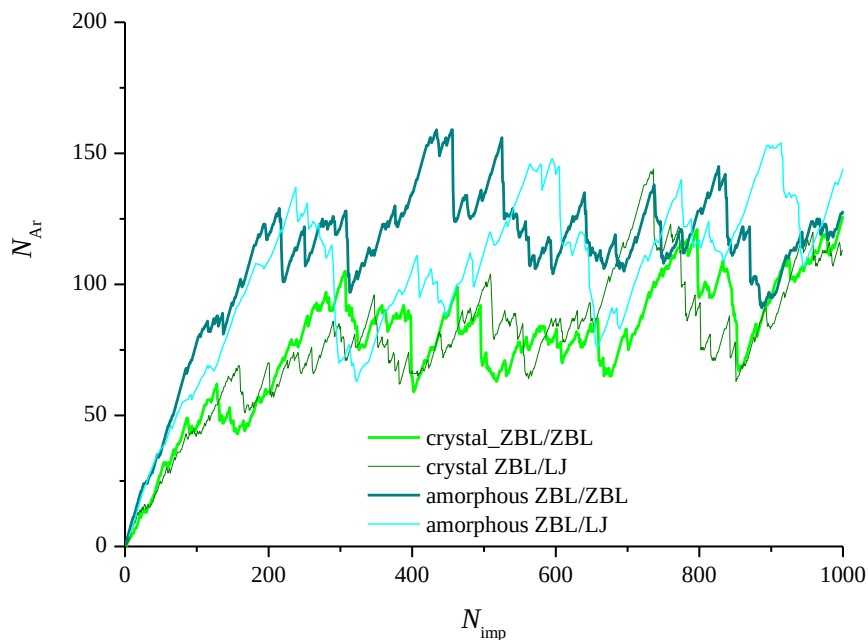
Moliere



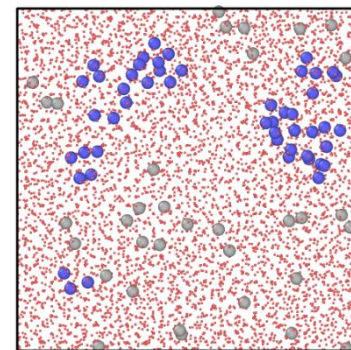
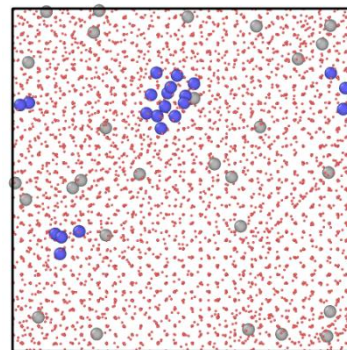
- ☐ Пороговая энергия физического распыления для кремния – 45-50 эВ
- ☐ Коэффициент распыления увеличивается с ростом энергии налетающих частиц
- ☐ Интенсивность распыления определяется соотношением масс налетающего иона и атомов мишени



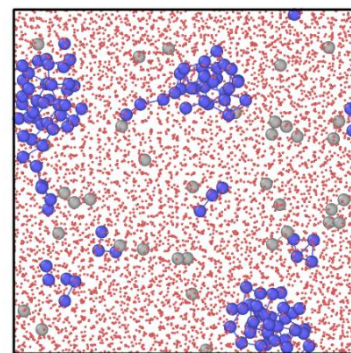
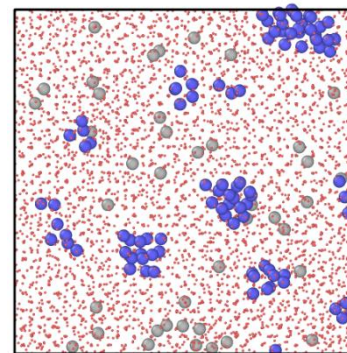
Модификация материала. Эффекты кластеризации



Molière



ZBL



**Кристаллический
кремний**

**Аморфный
кремний**

❑ Наибольшее число кластеров Ag наблюдалось при МД-расчетах с использованием потенциала ZBL (> Molière > DFT)

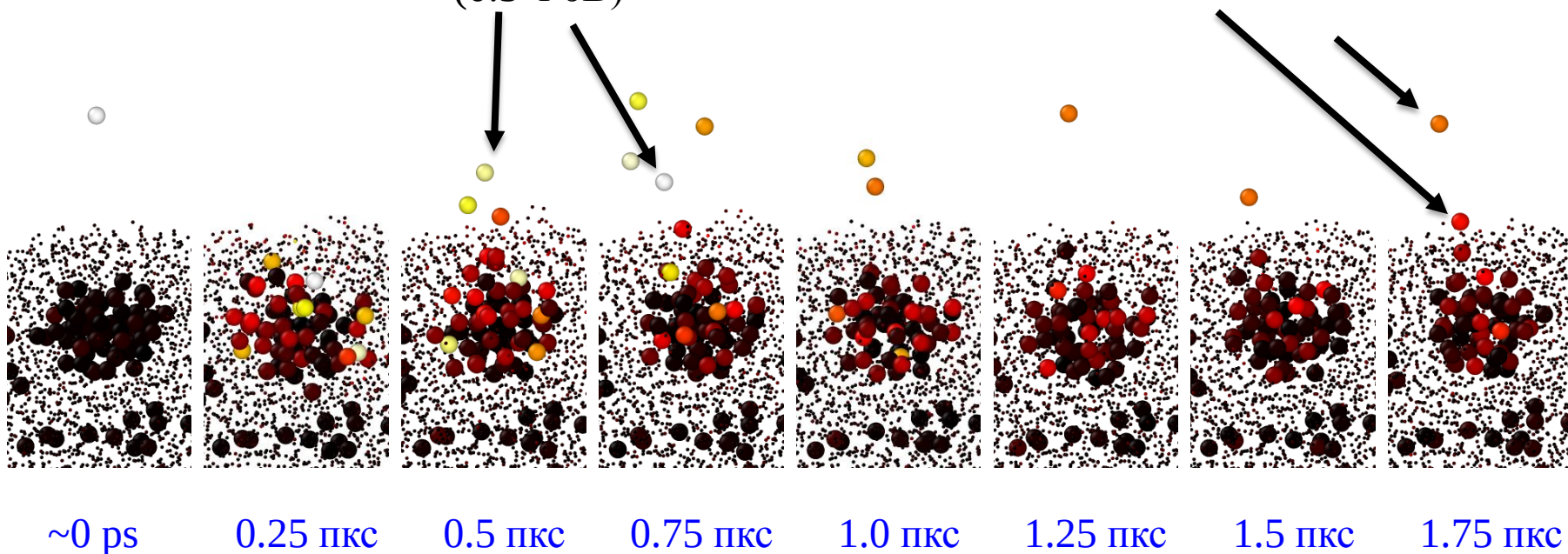
❑ В аморфном кремнии эффект кластеризации проявился сильнее, чем при распылении кристаллического материала



Вылет атомов Ar из кластеров

При попадании иона в кластер из него происходит быстрый вылет атомов Ar с максимальной энергией (0.5-1 эВ)

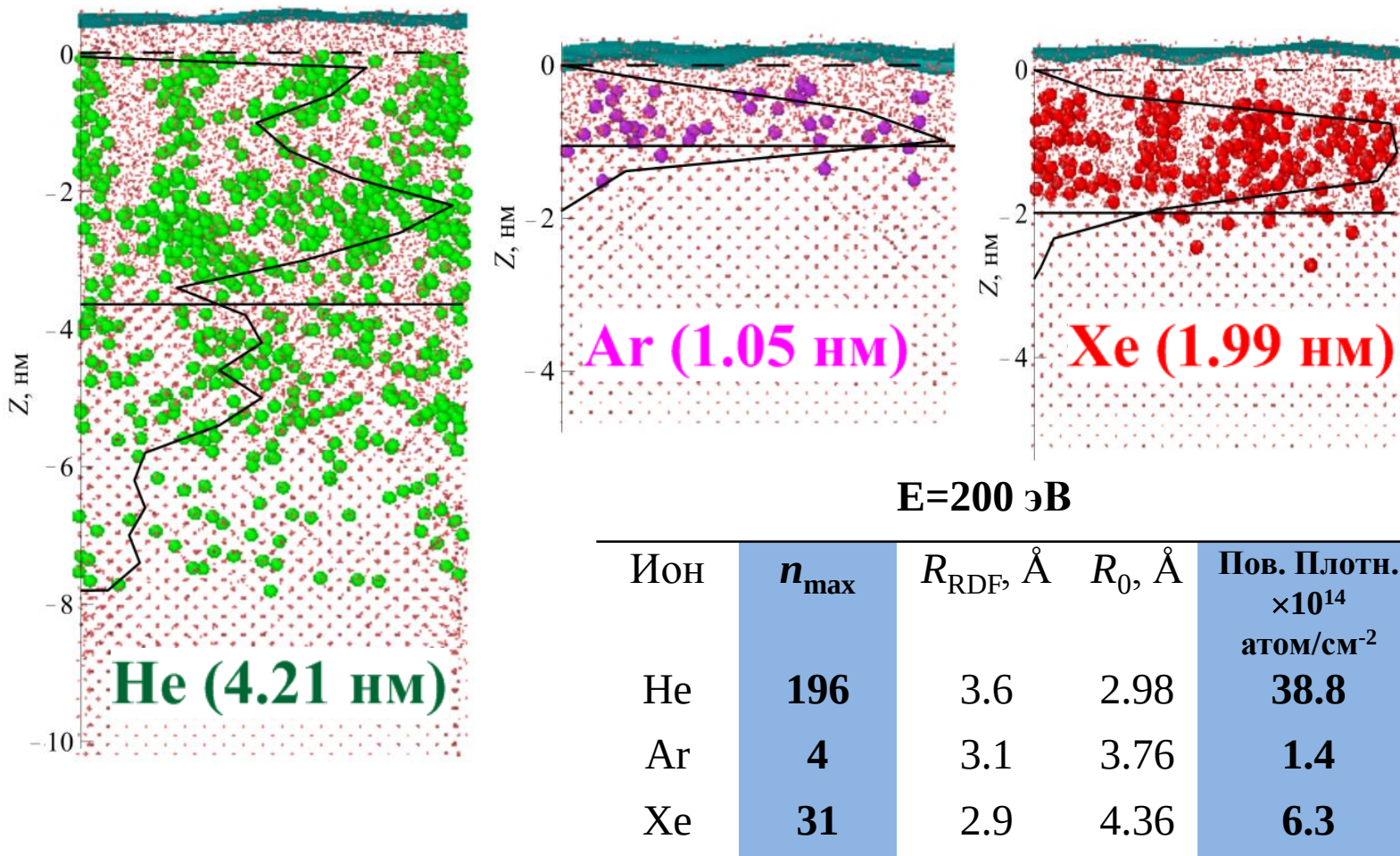
По прошествии времени возможен вылет 1-2 атомов с низкой энергией





Образование кластеров атомов He и Xe

Для ионов He и Xe процессы кластеризации протекают более активно причем средний размер кластеров He примерно в 2 раза превышает размер кластеров Xe,





Содержание доклада

1. Применение ионов низкой энергии при плазменном травлении *low-k* диэлектриков.
2. Разработка МД моделей и алгоритма моделирования
 - существующие подходы к моделированию физического распыления;
 - разработанная методика моделирования;
 - влияние выбора потенциала на результаты моделирования;
3. **Влияние размера пор и пористости на процесс физического распыления нанопористых материалов.**
 - особенности процесса физического распыления нанопористого кремния;
 - влияние параметров пористого материала на механизм его структурных изменений;
4. Воздействие легких и тяжелых ионов инертных газов на нанопористые материалы.



Модели нанопористых материалов

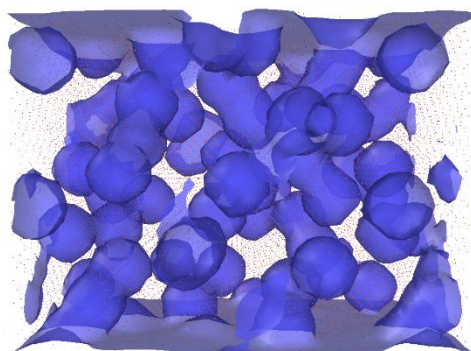
Моделирование осуществлялось для морфологических аналогов *low-k* пленок с различными степенями пористости и радиусами пор.

□ Si и SiO₂ модели

- Радиус пор: 0.8–2.8 нм (0.8, 1.1, 1.5, 2.1, 2.8 нм)
- Степень пористости: 22% ; 44%
- Размер моделей: 11 x 11 x 11 нм
- Потенциалы Stillinger-Weber для Si и Tersoff для SiO₂

□ Релаксация:

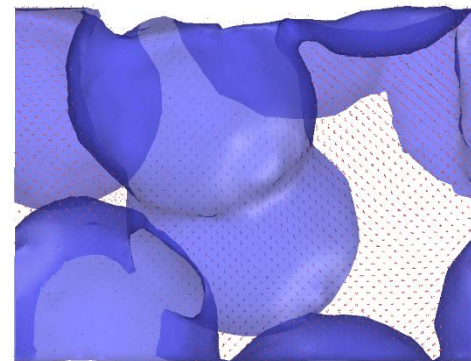
- время: 20 ps
- температура: 300 K
- термостат Nosé-Hoover



Степень пористости 22 %

Радиус пор 0.8 нм

CVD 2.5



Степень пористости 44 %

Радиус пор 2.8 нм

SOG 2.0

low-k / type	k	Степень пористости, %	Радиус пор, нм	Толщина, нм
CVD / PECVD	2.3	28	~0.8	185
NCS / Spin-on	2.2	35	~1.2	200
SOG 2.0	2.0	44	~2.8	217
ALK / PECVD	2.1	40	~1.5	270
SBA / Spin-on	2.2	39	~2.1	218

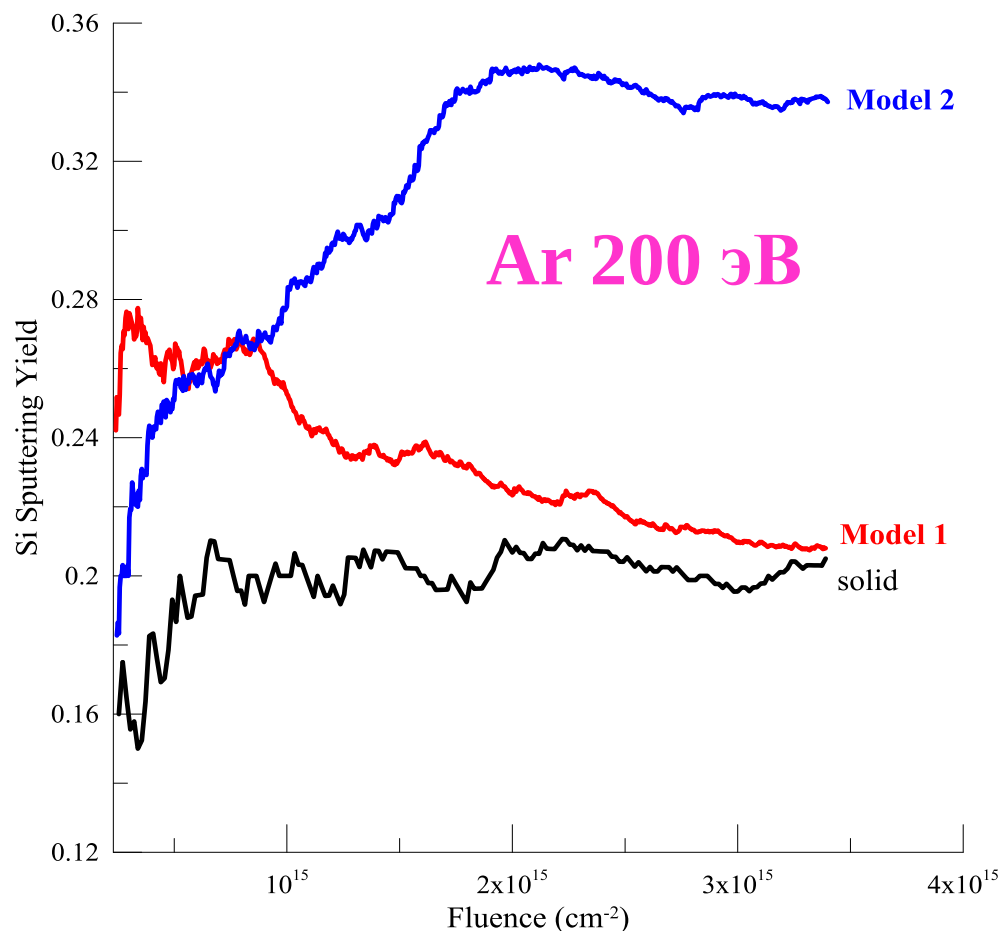


Особенности процесса физического распыления нанопористого кремния

Наличие пор в материале увеличивает интенсивность его распыления по сравнению со сплошным

□ Интенсивность распыления **Модели 1** зависит от времени воздействия на нее ионами Ar: на малых флюенсах коэффициент распыления растет; далее происходит снижение до Y_0

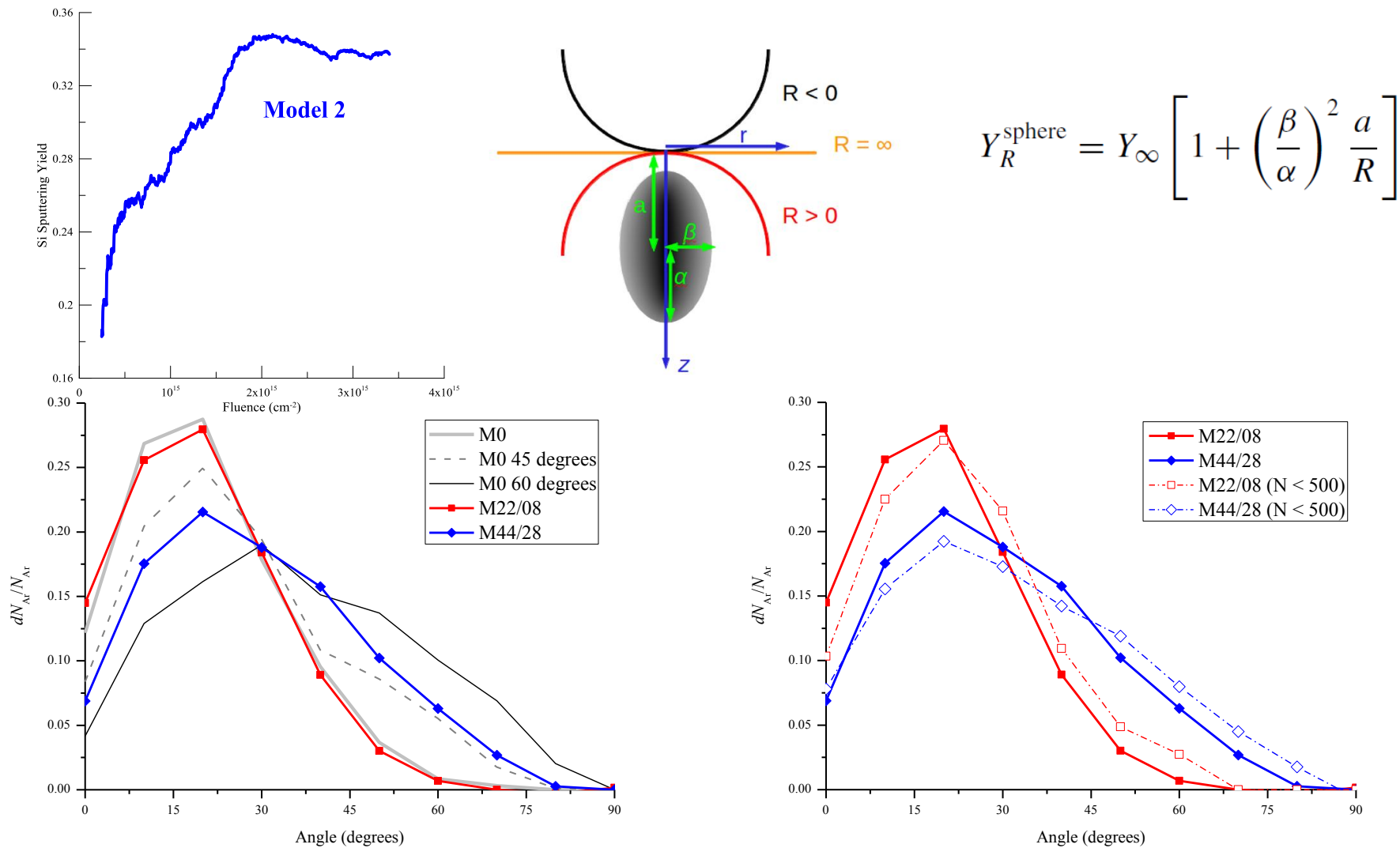
□ Коэффициент распыления **Модели 2** растет на малых флюенсах, а затем достигает насыщения

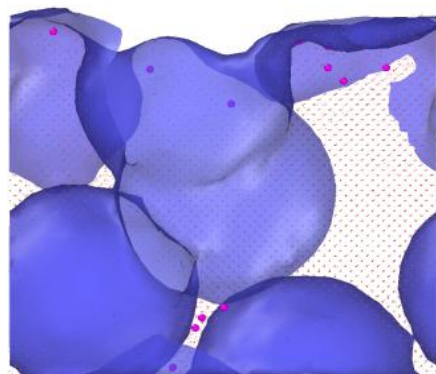




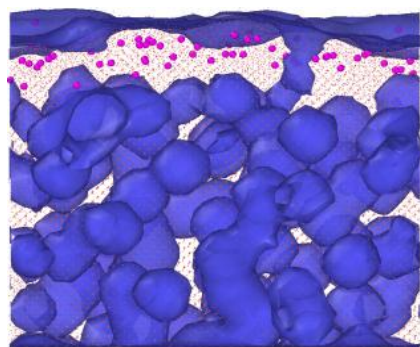
Роль кривизны поверхности

При нормальном падении ионов на выпуклую поверхность коэффициент распыления выше, чем в случае плоской или вогнутой поверхности.

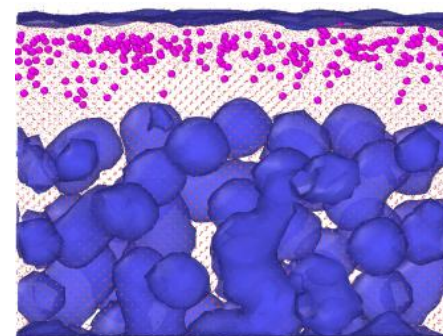
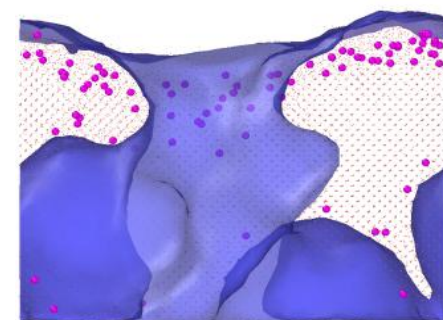
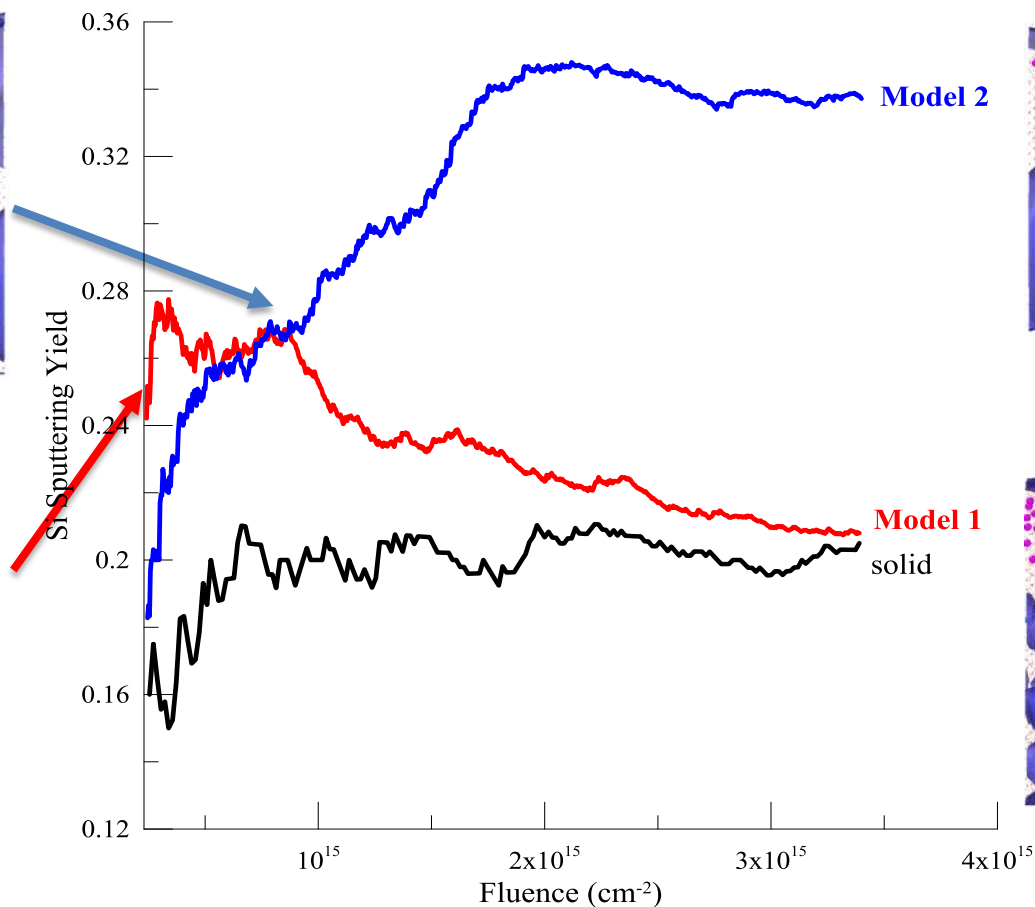




Модель 2



Модель 1



❑ **Модель 1:** Наличие аморфного слоя, образовавшегося в результате схлопывания пор в приповерхностных слоях снижает интенсивность распыления.

❑ **Модель 2:** На больших флюенсах структура модели не меняется; при этом интенсивность распыления постоянна и высока вследствие наличия у модели развитой поверхности.



Содержание доклада

1. Применение ионов низкой энергии при плазменном травлении *low-k* диэлектриков.
2. Разработка МД моделей и алгоритма моделирования
 - существующие подходы к моделированию физического распыления;
 - разработанная методика моделирования;
 - влияние выбора потенциала на результаты моделирования;
3. **Влияние размера пор и пористости на процесс физического распыления нанопористых материалов.**
 - особенности процесса физического распыления нанопористого кремния;
 - **влияние параметров пористого материала на механизм его структурных изменений;**
4. Воздействие легких и тяжелых ионов инертных газов на нанопористые материалы.

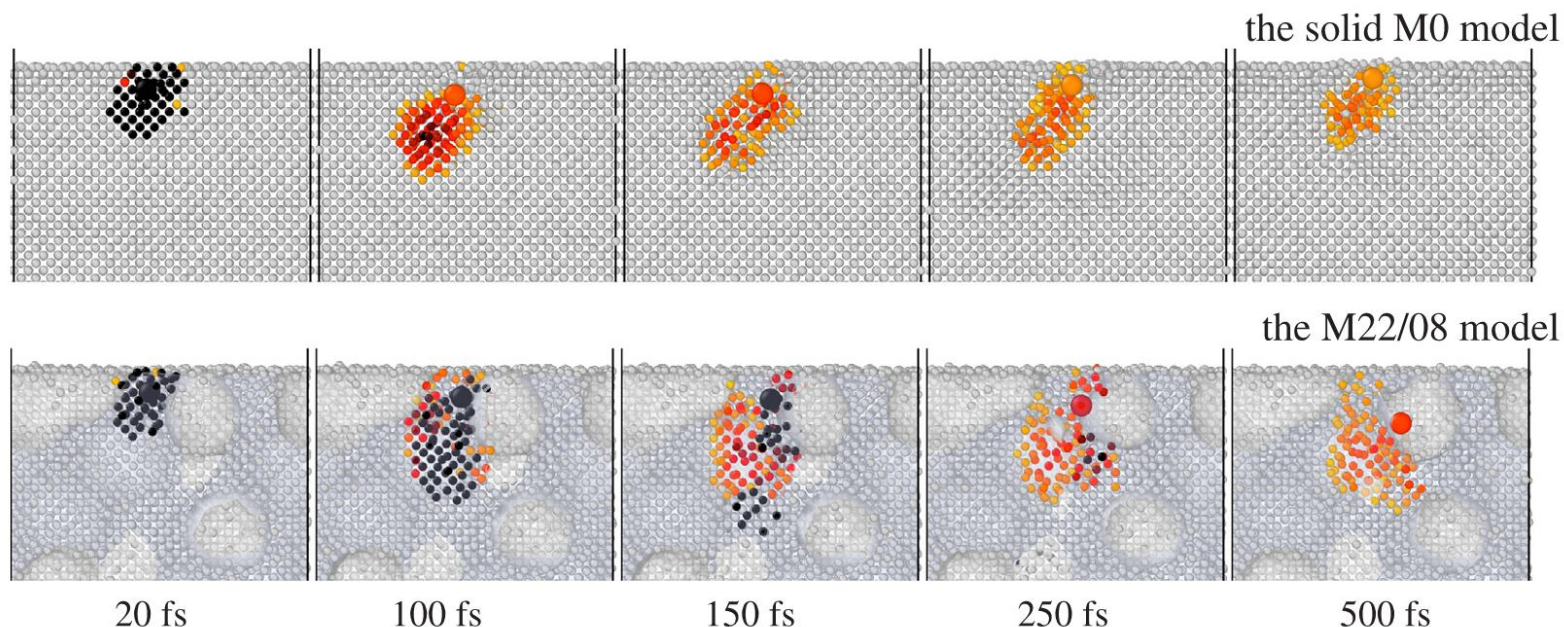


Локальный перегрев поверхности материала при ударе

Энергия, передаваемая налетающим ионом атомам в приповерхностных слоях материала, может приводить к локальному перегреву материала.

В нанопористых материалах число расплавленных атомов больше; они проникают в материал глубже.

Фаза локального плавления материала длится дольше благодаря сниженной теплопроводности.



Дополнительные модели пористого материала

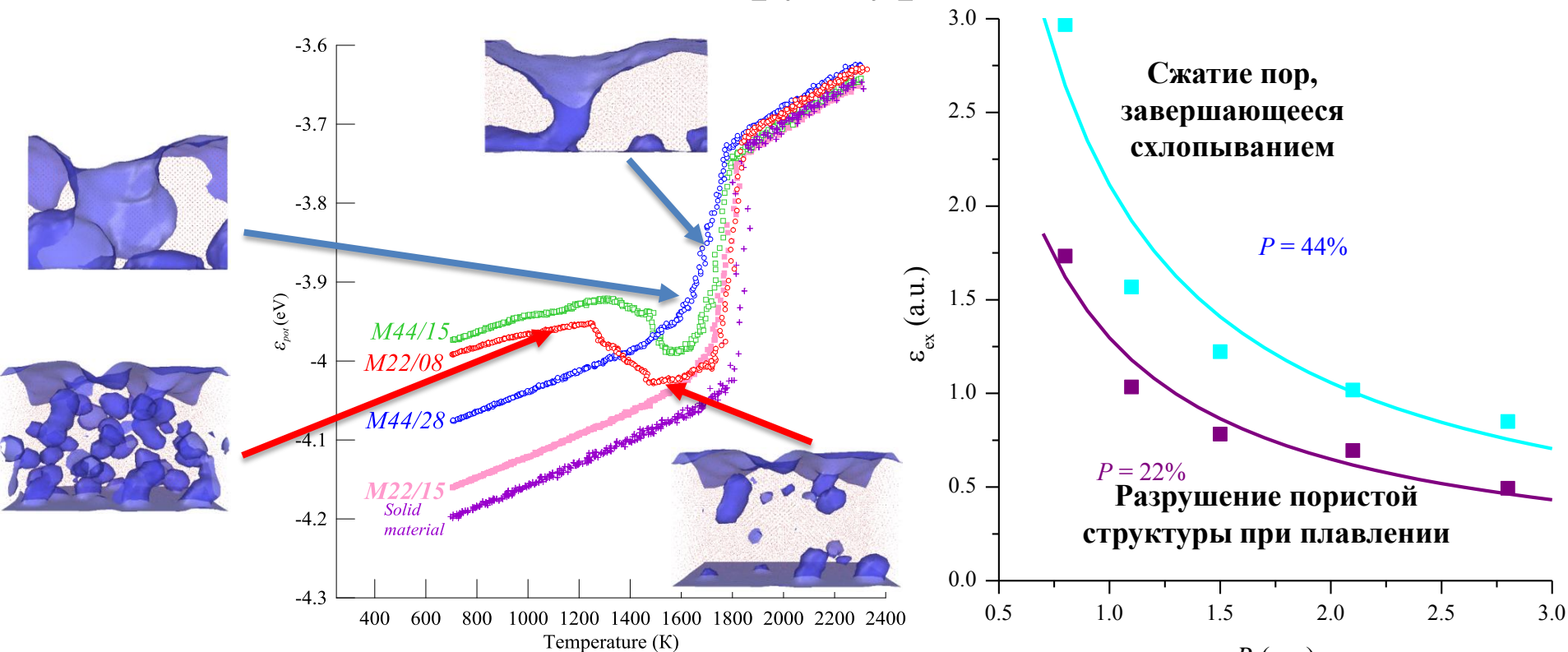
Радиус пор: 0.8–2.8 нм (0.8, 1.1, 1.5, 2.1, 2.8 нм)

Степень пористости: 22% ; 44%

Размер моделей: 11 x 11 x 11 нм



Влияние параметров пористого материала на механизм его структурных изменений



Характер изменений морфологии нанопористых материалов зависит от соотношения значений степени пористости и радиуса пор в исходных моделях

При фиксированном значении пористости устойчивость структуры к тепловому воздействию определяется радиусом пор.

Увеличение степени пористости снижает устойчивость материала к тепловому воздействию и может оказывать сильное влияние на процесс схлопывания пор.

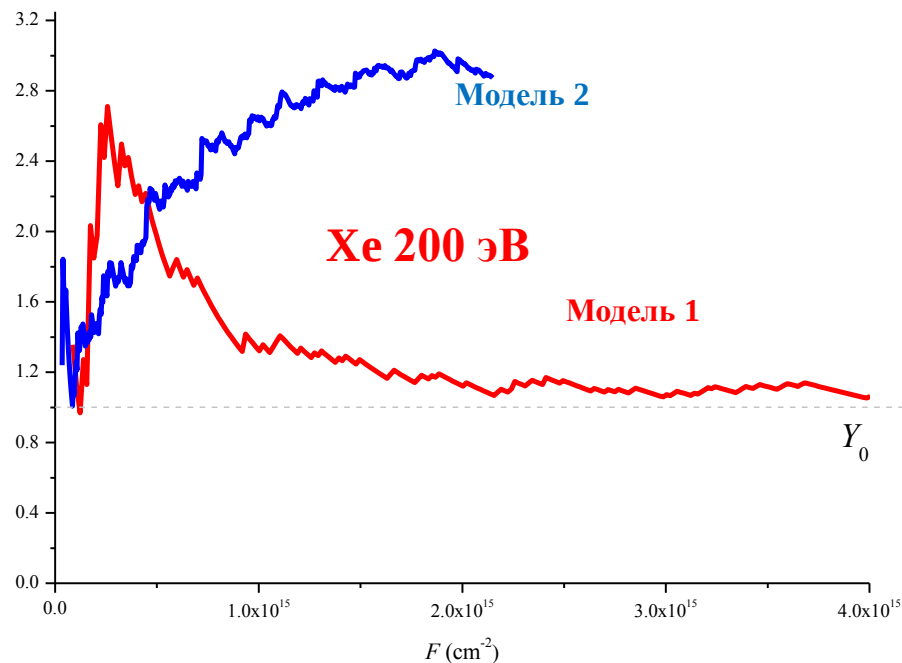
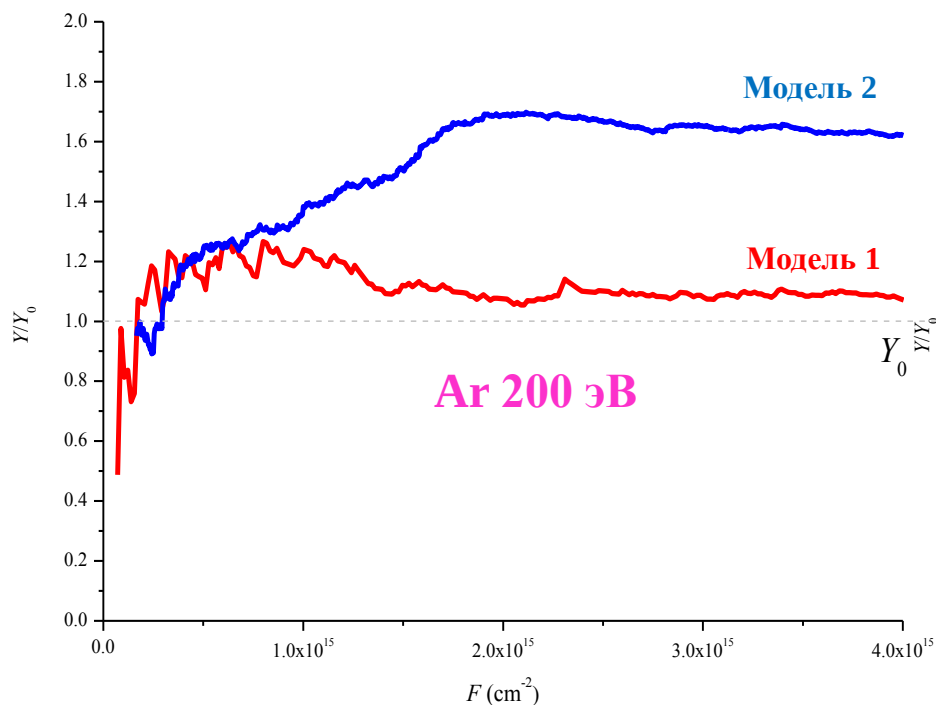


Содержание доклада

1. Применение ионов низкой энергии при плазменном травлении *low-k* диэлектриков.
2. Разработка МД моделей и алгоритма моделирования
 - существующие подходы к моделированию физического распыления;
 - разработанная методика моделирования;
 - влияние выбора потенциала на результаты моделирования;
3. Влияние размера пор и пористости на процесс физического распыления нанопористых материалов.
 - особенности процесса физического распыления нанопористого кремния;
 - влияние параметров пористого материала на механизм его структурных изменений;
4. **Воздействие легких и тяжелых ионов инертных газов на нанопористые материалы.**

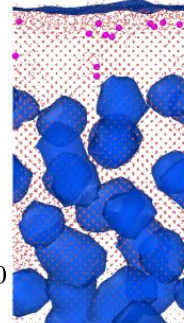
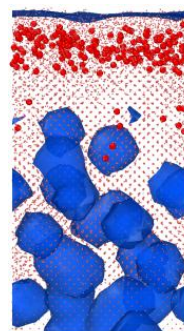
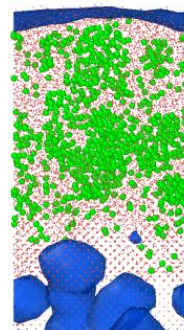
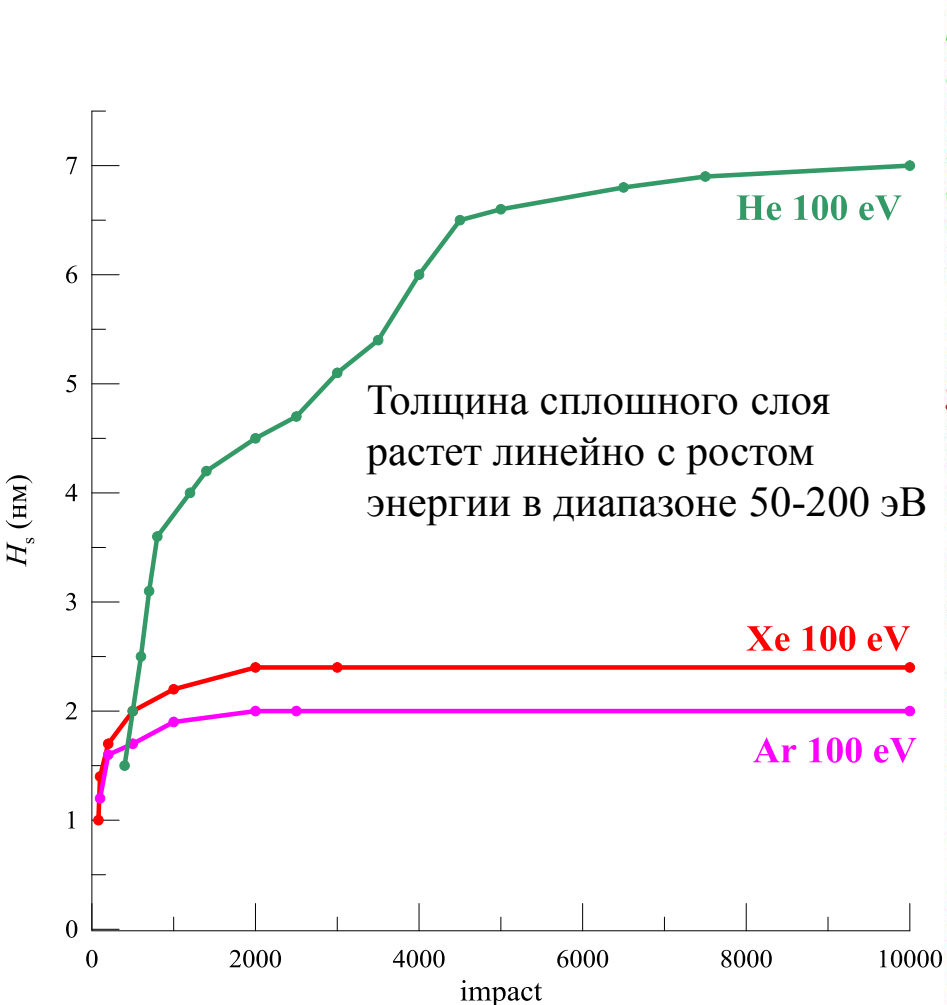


Распыление нанопористого кремния легкими и тяжелыми ионами





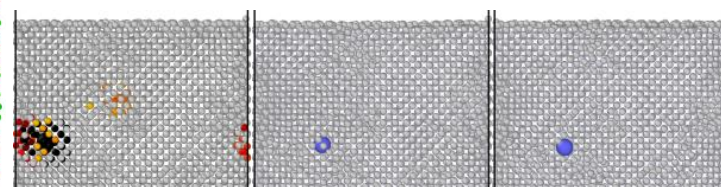
Формирование сплошного слоя под воздействием различных ионов



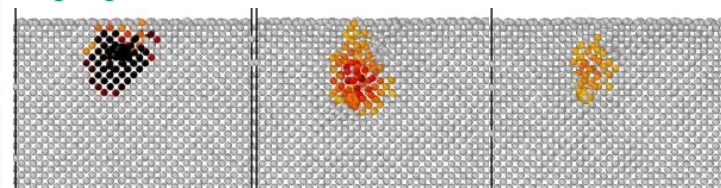
100 фс

500 фс

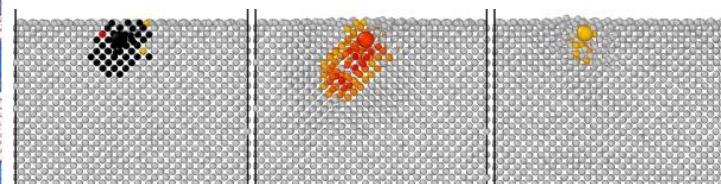
1000 фс



через 500 фс ион He практически полностью теряет свою энергию, а области “локального перегрева” исчезают



Образование обширной области “перегрева”, которая сохраняется в течение длительного промежутка времени.

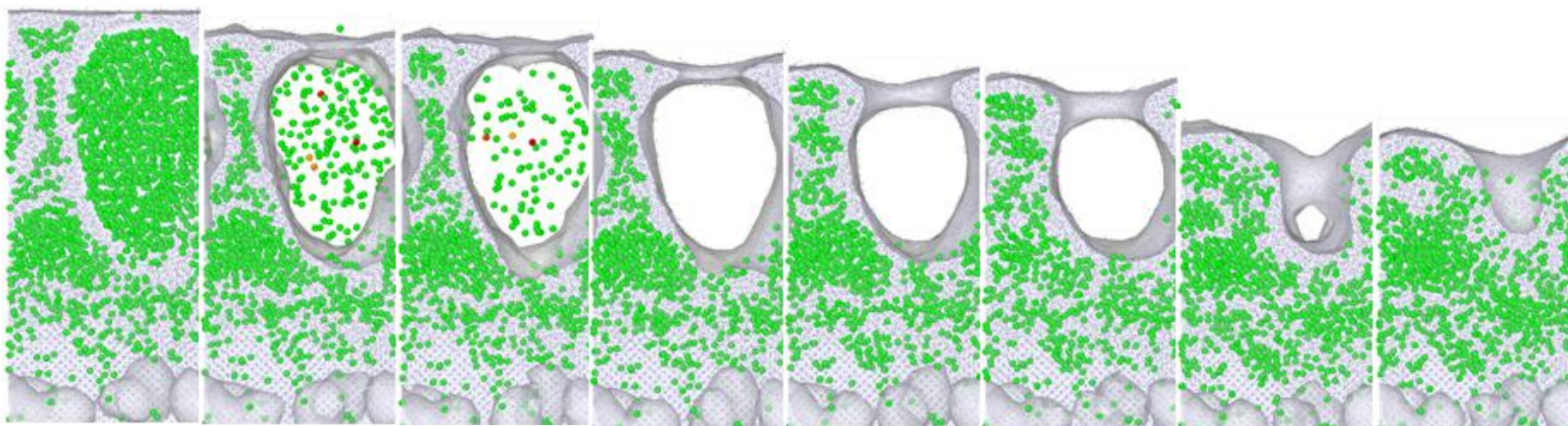




Вскрытие кластера атомов Не и эволюция ПОЛОСТИ

He 100 эВ

$4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$



Сформированная
кластерная
структура

Через
65 ударов

Через
70 ударов

Через
150 ударов

Через
300 ударов

Через
400 ударов

Через
1200 ударов

Через
1500 ударов

Увеличение толщины аморфного слоя вследствие активного накопления налетающих ионов Не в материале.

Вскрытие кластера и вылет атомов из кластеров приводит к понижению уровня поверхности и уменьшению толщины аморфного слоя

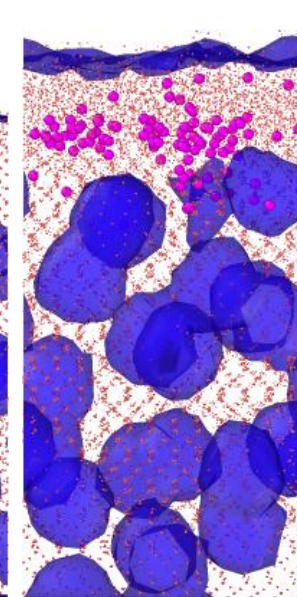
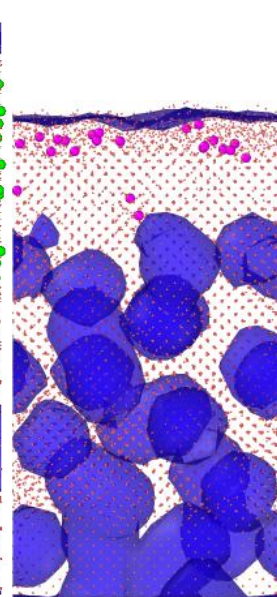
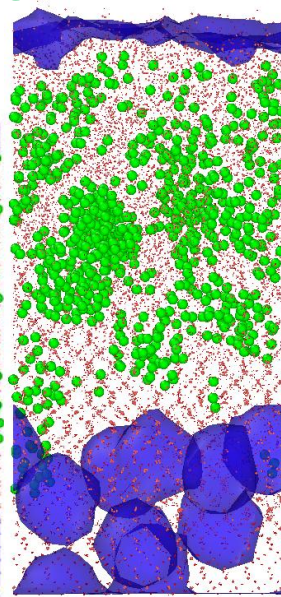
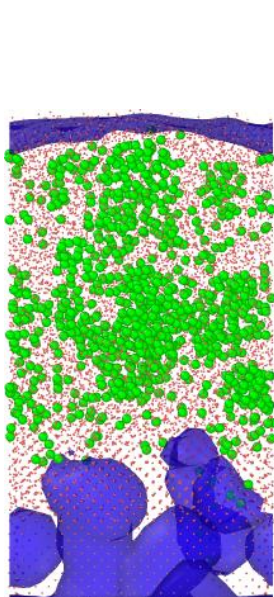


Схлопывание пор в нанопористых Si/SiO₂

He

100 эВ

Ar

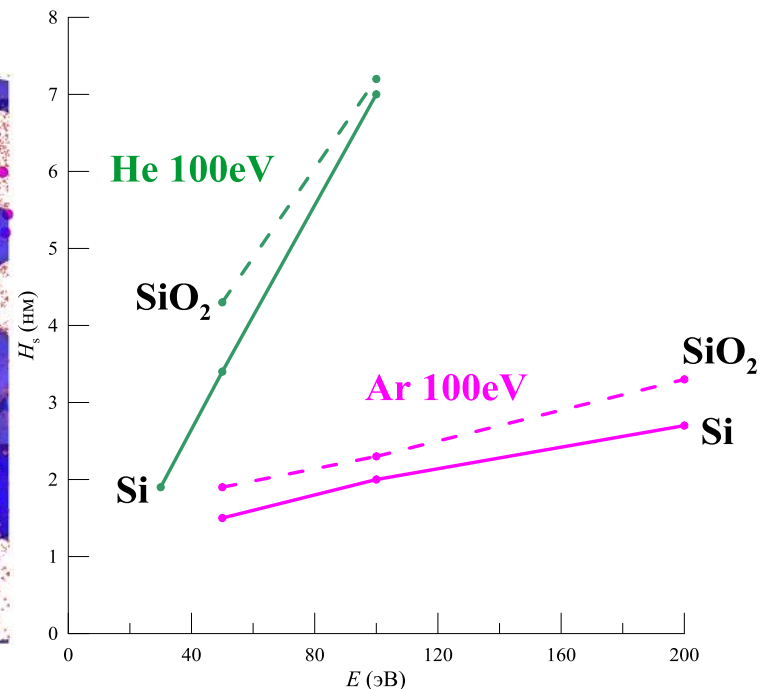


CVD
(Si)

CVD
(SiO₂)

CVD
(Si)

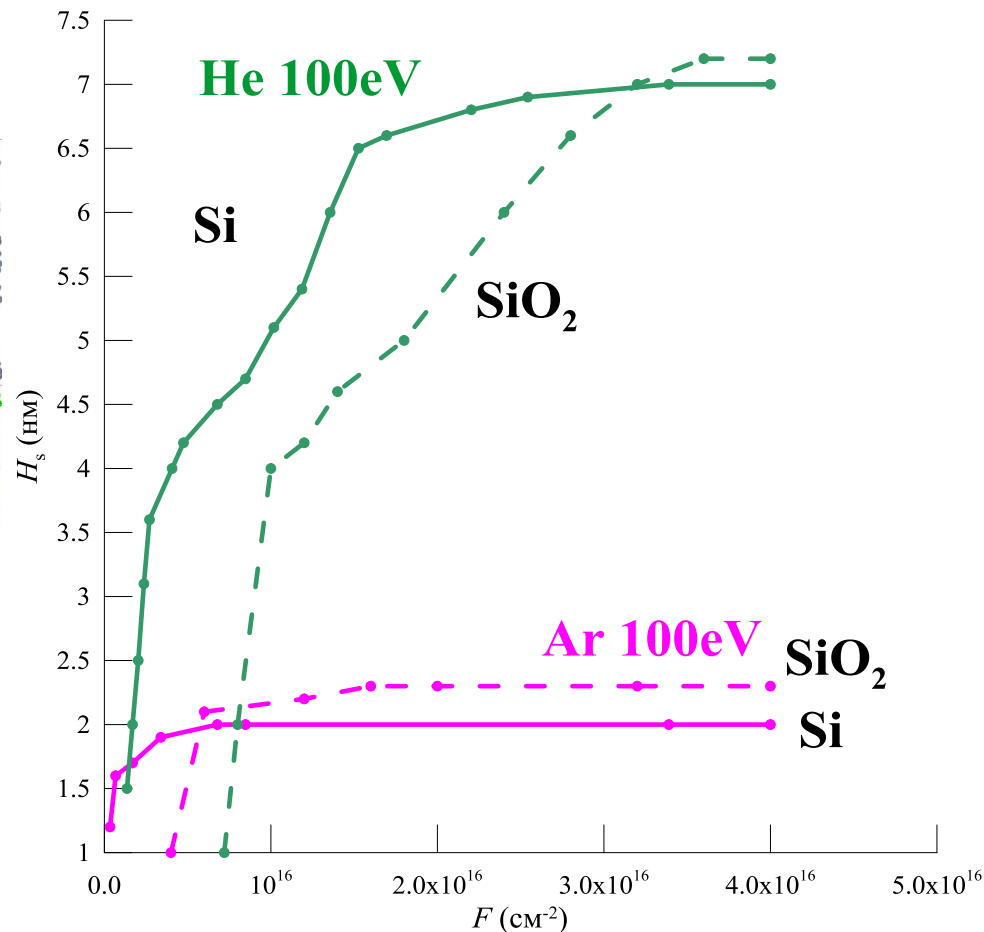
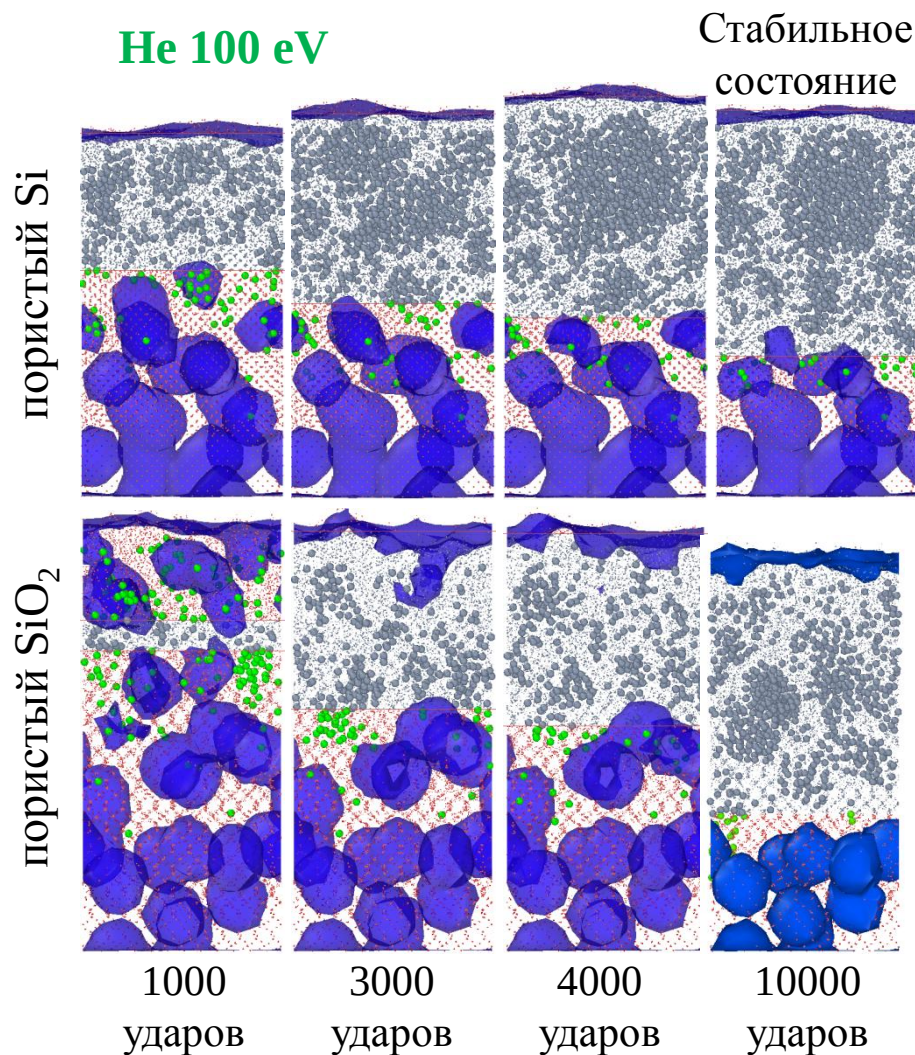
CVD
(SiO₂)



При достижении стабильного состояния толщина сплошного слоя в SiO₂ больше, чем в Si



Различия в формировании сплошного слоя



Модификация структуры приповерхностных слоев пористого SiO₂ происходит длительнее, чем в случае пористого кремния.



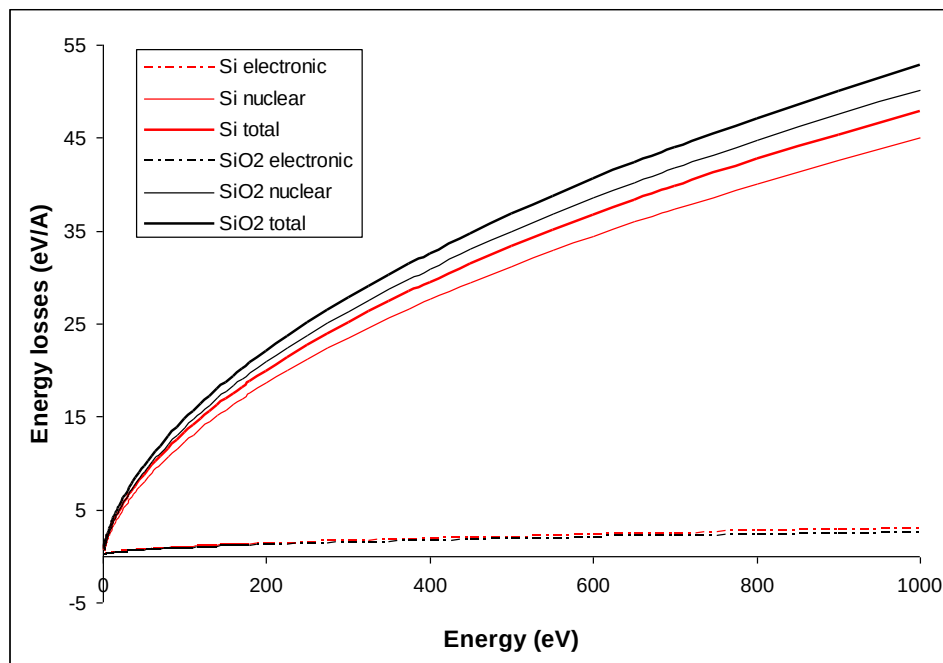
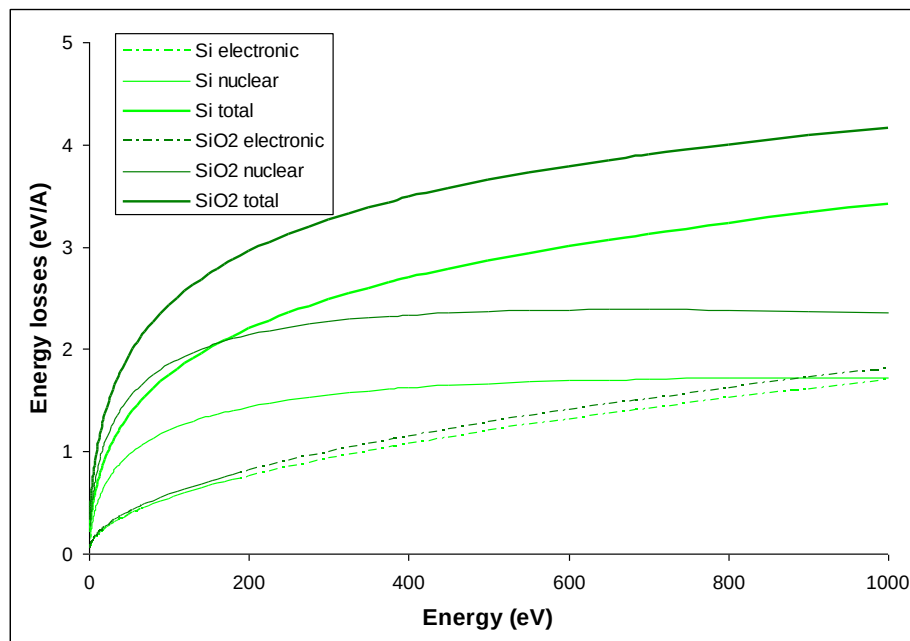
Основные результаты работы

1. Разработана методика моделирования процесса физического распыления методом молекулярной динамики.
2. Продemonстрировано существенное влияние выбора потенциала взаимодействия налетающих ионов с атомами материала на интенсивность распыления и структурные изменения приповерхностных слоев материала.
3. Показано, что воздействие ионов на нанопористые материалы может вызывать интенсивное схлопывание пор в приповерхностных слоях, в результате которого образуется непрерывный аморфный слой. Ключевым параметром, определяющим устойчивость нанопористого материала к такому воздействию, является избыточная поверхностная энергия в единице объема.
4. Выполнено моделирование воздействия ионов He, Ne, Ar, Kr и Xe на нанопористые Si и SiO₂. Показано, что интенсивность, характерные времена процесса схлопывания пор и толщина образующегося сплошного аморфного слоя зависят от массы налетающего иона.



Спасибо за внимание

Удельные потери энергии dE/dx ионов He и Xe в кремнии и диоксиде кремния, рассчитанные с помощью TRIM

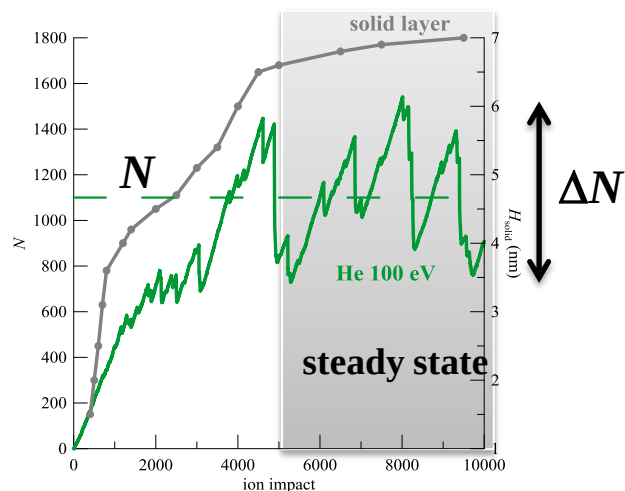


Потери на ионизацию атомов мишени существенно меньше (например, для Xe с $E = 200$ эВ упругие и ионизационные потери, рассчитанные с помощью SRIM, составляют 18.7 и 1.3 эВ/Å). Для ионов He доля неупругих потерь энергии заметно выше (~34% при 200 эВ), однако величина этих потерь весьма мала (на основании оценки SRIM – 2.2 эВ/Å).

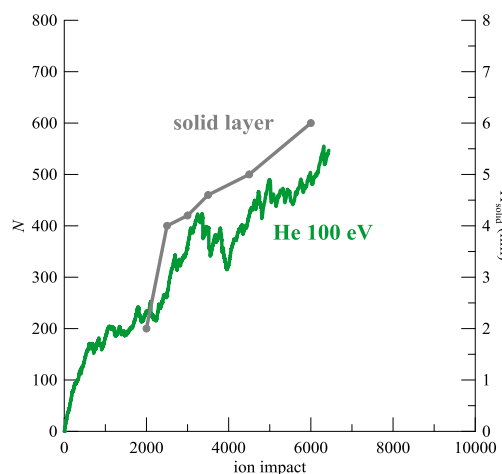
Потенциал	a_1	a_2	a_3	a_4	b_1	b_2	b_3	b_4	c_1	c_2	c_3
Мольер	0.35	0.55	0.10	0.0	0.30	1.20	6.00	0.0	0.5	0.5	0.67
ZBL	0.1818	0.5099	0.2802	0.0281	3.2000	0.9423	0.4029	0.2016	0.22	0.22	1.0
DFT	0.1962	1.3680	4.5126	0.0	0.2574	0.3222	0.2446	0.0	0.22	0.22	1.0



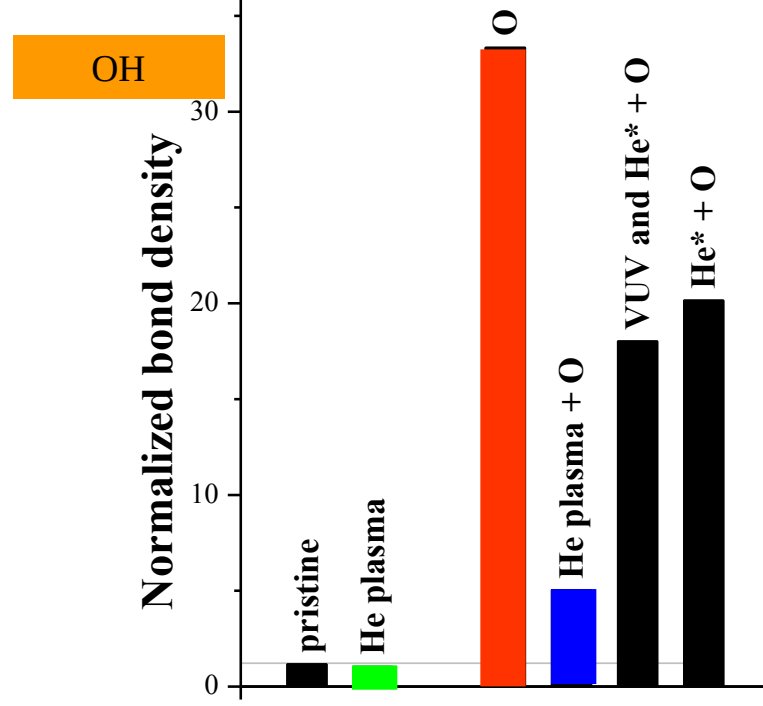
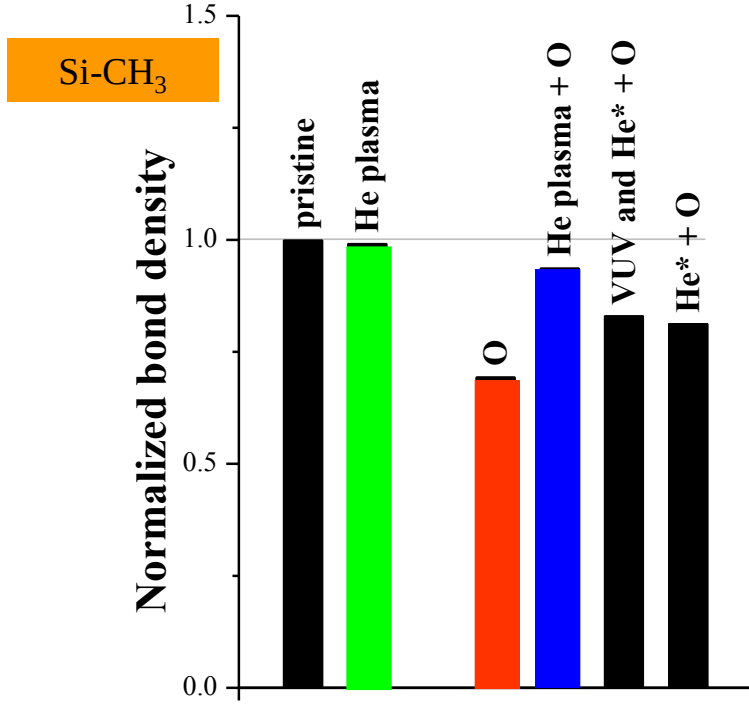
Ion accumulation in nanoporous Si and SiO₂



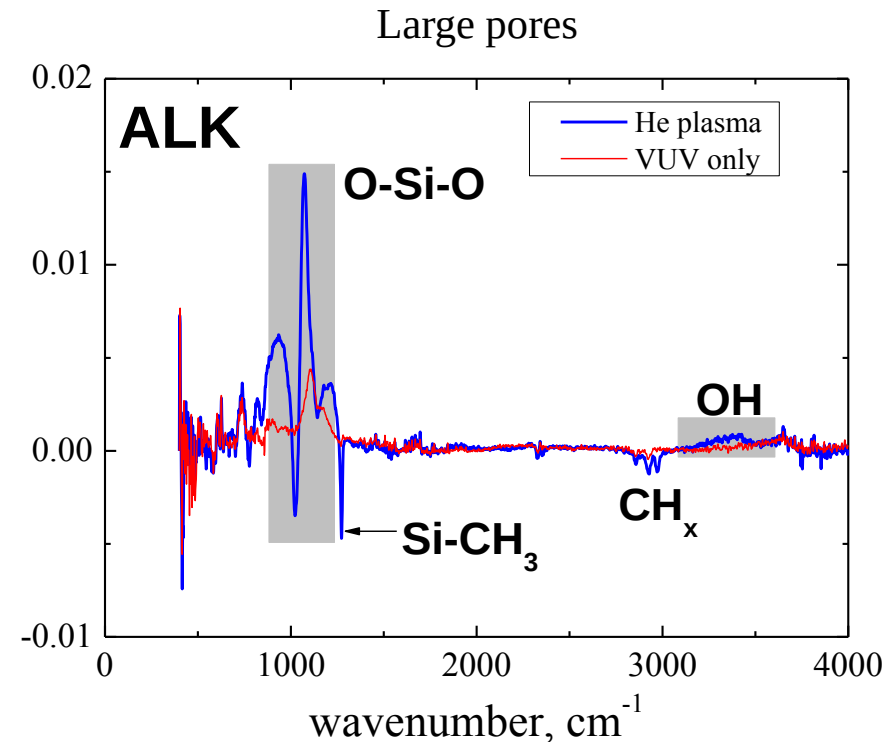
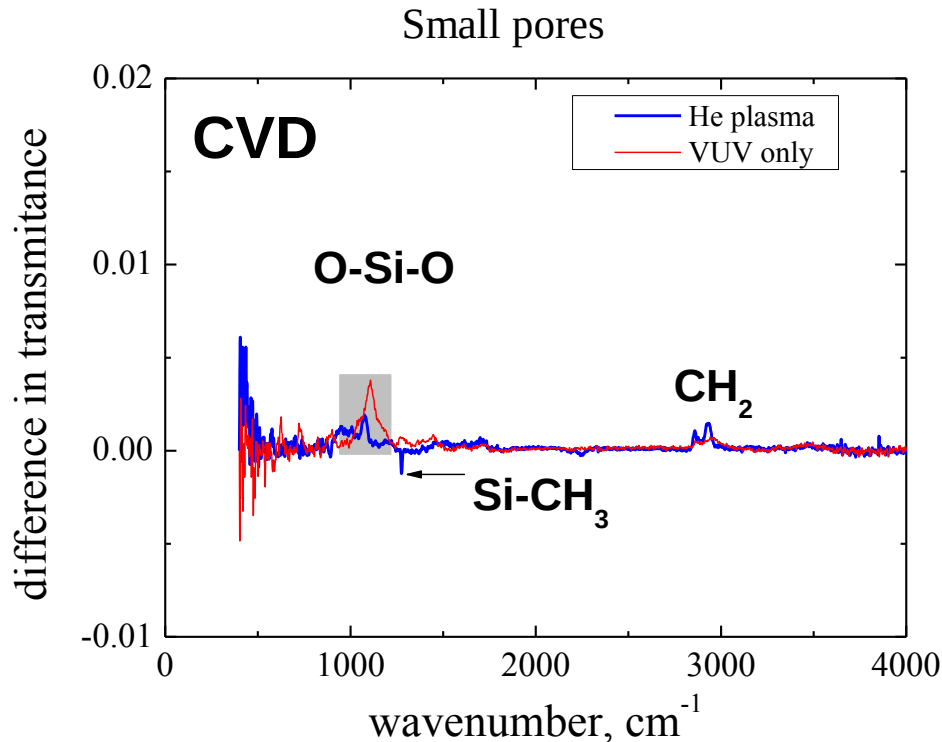
		$N \pm \Delta N$	Steady state
He	porous silicon	1100 ± 200	4500 imp
	porous SiO ₂		
Ar	porous silicon	23 ± 5	1000 imp
	porous SiO ₂	110 ± 10	4000 imp



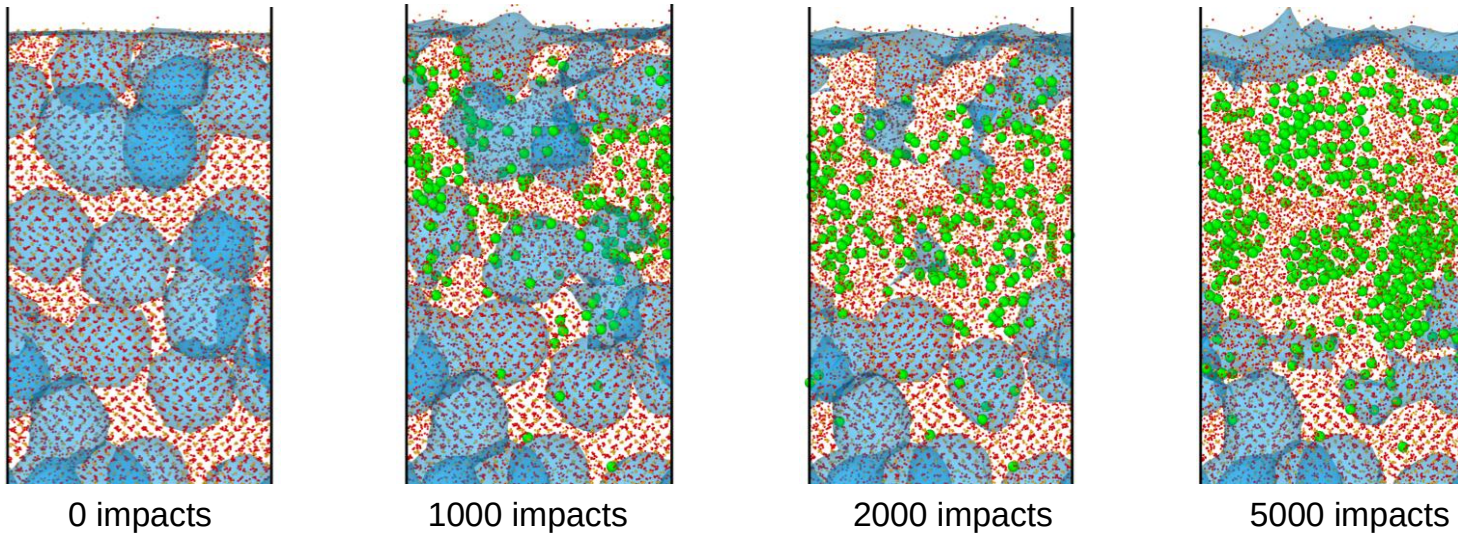
The formed solid layer prevents penetration of next incident ions into deeper regions thereby protecting underlying pores against collapsing.



- Changes in FTIR spectra caused only by VUV (red curves) are quite similar for all OSG films
- However, after He plasma (ions + VUV) treatment the differential FTIR spectra are completely different (blue curves)
- Thus, energetic ions can influence processes of OSG film degradation



- Model with small pores ($R = 0.8$ nm) – He 100 eV



- Model with large pores ($R = 2.8$ nm) – He 100 eV

