

УДК 541.27:546.224:621.315

ЗАВИСИМОСТЬ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛКИЛ-ДОПИРОВАННЫХ СЛОЕВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ОТ ХАРАКТЕРА СВЯЗЫВАНИЯ Si—O—Si

© 2009 Ф.Н. Дульцев*

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 10 апреля 2008 г.*

При помощи моделирования методом молекулярной механики ММ2 и полуэмпирическими методами MNDO/PM3 показано, что наиболее вероятный механизм модифицирования поверхности алкил-допированных слоев диоксида кремния в плазме — взаимодействие с группами CH_3 . Отрыв атома водорода вызывает изменение характера связывания Si—O—Si, что приводит к увеличению числа групп Si—O—Si с углом в области $144\text{—}146^\circ$. Последующая обработка в плазме аммиака приводит к закупориванию пор, происходящему через образование цепей — $\text{CH—Si—O—Si—O—Si—O—Si—}$. Предложенный механизм хорошо объясняет экспериментальные спектры FTIR и изменение реакционной способности пористых слоев после проведения обработки в гелиевой плазме.

Ключевые слова: реконструкция поверхности, пористый диоксид кремния, молекулярная механика.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы, протекающие на поверхности, важны в катализе, при разработке газовых сенсоров, а также при синтезе или при сухом травлении тонких слоев. Известно, что реакционная способность тонких пленок сильно зависит от их пористой структуры. Резкое изменение реакционной способности пленок на основе диоксида кремния, когда пористость превышает порог протекания, является фундаментальным свойством таких пленок. С появлением нового класса диэлектриков с низкой диэлектрической постоянной (k) [1—3], где низкое значение k достигнуто благодаря высокой пористости пленок (пористость выше 25 %), превышающей порог протекания, возникают проблемы с обработкой, травлением таких слоев. При использовании таких пористых материалов необходимо принимать во внимание высокую химическую активность их поверхности. Понимание зависимости химических свойств от структуры пленки позволит нам модифицировать поверхность в нужном направлении. Ключом к такому пониманию служит изучение изменений в электронном строении поверхностных атомов при разных воздействиях.

Влияние пористости на химическую активность можно рассматривать в двух аспектах: во-первых, за счет развитой поверхности, где реакция идет не по границе, а по объему — назовем это макроструктурным эффектом; во-вторых, за счет изменения электронной структуры поверхностных атомов, что приводит к изменению их химических свойств, — назовем это микроструктурным эффектом. Уменьшение радиуса пор (меньше 1 нм) приводит к изменению электронной структуры поверхностных атомов, что вызывает изменение химических свойств, и здесь уже должно учитываться электронное строение поверхностных атомов. В последнее время появляются методы стабилизации и пассивации пористых слоев. Так, обработка в плазме [4, 5] приводит к закрытию пор, что снижает химическую активность метил-допированных слоев. В работах [6, 7] было показано, что после обработки пленок SiO_2 в плазме инертных газов увеличивалась скорость травления этих пленок в 1%-м растворе HF. Меняя инертный газ

* E-mail: fdultsev@thermo.isp.nsc.ru

и исключая ионную составляющую при обработке поверхности, авторы показали, что реакционная способность пленки меняется под действием УФ излучения плазмы.

В работе [8] было показано, что на дегидроксилированной поверхности кремния наблюдается необычная адсорбция: при повышении температуры эллипсометрические измерения фиксировали увеличение поляризационных углов при адсорбции газов, молекулы которых имеют неспаренные электроны. Чтобы исключить всевозможные артефакты, были проведены дополнительные эксперименты, в результате которых мы пришли к выводу, что имеем дело с эндотермическим типом адсорбции.

Экспериментальные результаты показывают, что при температуре около 200—250 °С в слоях диоксида кремния происходит структурная перестройка, причем такая перестройка стимулируется адсорбцией.

Чтобы понять, как и почему происходит изменение реакционной способности поверхности диоксида кремния, обратимся к его электронному строению. Большой заряд ядра атома Si понижает энергию незаполненных *3d*-орбиталей, и энергетически они оказываются близки к *2p*-орбиталям атома кислорода. Таким образом, появляется возможность дополнительного перекрывания *3d*-орбиталей атомов Si и *2p*-орбиталей атомов O, что укрепляет связь между кремнием и кислородом. Использование Оже-спектроскопии показало, что с увеличением температуры меняется сдвиг, который можно соотнести с увеличением электронной плотности [9]. Таким образом, разнообразие химических свойств диоксида кремния связано с лабильностью фрагмента Si—O—Si, подвижность этих связей и определяет химические свойства диоксида кремния.

При моделировании адсорбции на термическом SiO₂ в работе [8] брали структуру кристобалита, поскольку она наиболее близка к структуре термического SiO₂. Моделирование показало, что при адсорбции молекул с неподеленной парой электронов происходит увеличение угла Si—O—Si, а полученные значения теплоты адсорбции подтверждают эндотермический характер адсорбции.

В данной работе было смоделировано влияние обработки пористых пленок в плазме на их реакционную способность. Теоретическое рассмотрение полезно также и потому, что инструментальный анализ таких систем затруднен, поскольку концентрация поверхностных групп может быть небольшой, зачастую ниже предела обнаружения прямыми спектроскопическими методами. И тогда моделирование может быть основным методом для прогнозирования свойств обработанных таким образом поверхностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структура молекулы. Для моделирования использовали структуру, которая образована кольцами, состоящими из атомов —Si—O—Si—O—. Каждое кольцо содержит 6 атомов кремния. Эти кольца образуют структуру в виде цилиндра, внутренний диаметр которого соответствует размеру поры. Количество колец, слагающих структуру, подбирается таким образом, чтобы получилась пора радиусом 1 нм. Свободные валентности поверхностных атомов кремния считались заполненными атомами водорода, при этом часть атомов H внутри поры заменяли на метильные группы, количество которых соответствовало способу получения реальных пленок. Доля метильных групп составляла 20—25 % от числа атомов кремния. Эта цифра соответствует пленкам с пористостью примерно 25 % и радиусом пор 1 нм [10, 11]. Полученная структура показана на рис. 1.

Моделирование. Квантово-химические и полуэмпирические методы в определенных случаях могут хорошо предсказать или подтвердить структуру таких слоев [12—14]. Предложенный в работе [15] подход, при котором расчет проводили с использованием адсорбционного комплекса, позволяет дополнительно получить сведения о реакционной способности таких слоев. Идея предлагаемого подхода заключается в том, что реакцию рассматриваем через образование промежуточного состояния. При моделировании рассчитывается структура некоторого промежуточного состояния, которое мы условно называем адсорбционным комплексом (АК).

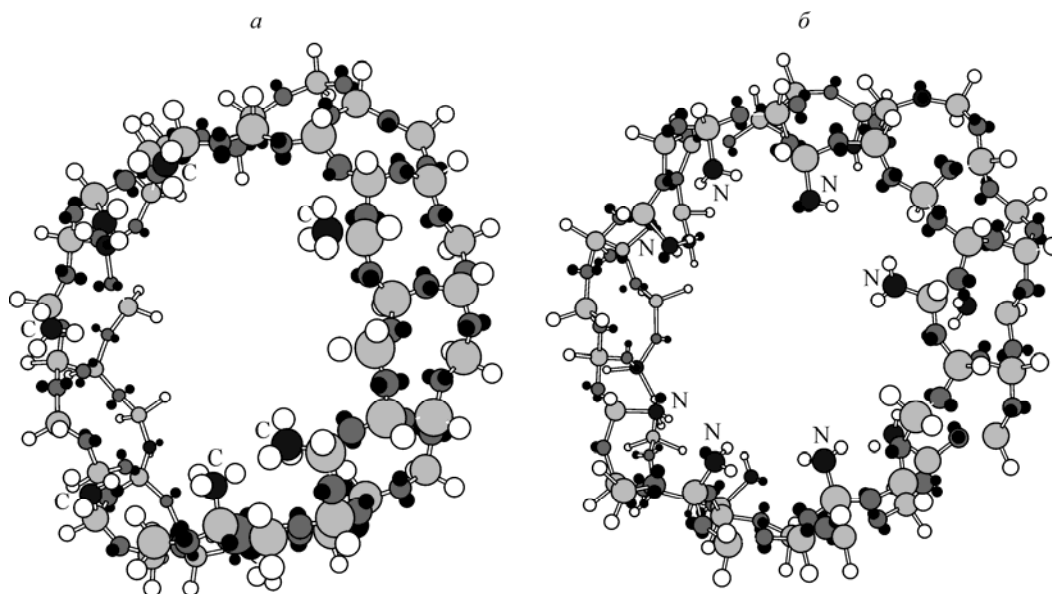


Рис. 1. Структура поры, используемая в расчетах: *a* — начальная структура с метильными заместителями, *б* — структура поры после взаимодействия с NH₃

Это состояние находим по минимуму энергии, затем по результатам расчета делаем вывод о существовании такого адсорбционного комплекса и о направлениях его дальнейшего превращения.

Расчет АК проводили методом молекулярной механики (ММ2), а оптимизацию структуры фрагмента, показанного на рис. 1, проводили методами MNDO/PM3. При моделировании использовали следующую процедуру. Структуру оптимизировали по минимуму общей энергии и при этом следили за изменением углов Si—O—Si; строили распределение по значениям этого угла. Для этого диапазон 135—153° был разбит на 10 интервалов. Всего в расчетной структуре было 58 значений угла Si—O—Si. Рассчитанное таким образом распределение углов напрямую связано с частотами колебания связей Si—O—Si в диапазоне 1000—1200 см⁻¹ ИК спектра. Рассчитанное таким образом распределение углов напрямую связано с частотами колебания связей Si—O—Si в диапазоне 1000—1200 см⁻¹ ИК спектра. Экспериментально определенные значения частот колебаний связи Si—O [4] в зависимости от угла приведены далее.

Угол Si—O—Si, град.	<140	144	155
Частота, см ⁻¹	1000	1070	1150

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные замечания. В данной работе мы рассматриваем влияние обработки в плазме на свойства пористых слоев. В эксперименте предусмотрены условия для минимизации ионной и электронной составляющих, поэтому мы рассматриваем воздействие плазмы на пленку в основном как УФ облучение. Величина энергии УФ излучения в плазме He составляет около 23 эВ (2219 кДж/моль), в аргоне 10 эВ (963 кДж/моль) [7]. Таким образом, энергии УФ излучения в плазме He достаточно для разрыва не только связи C—H, но и других связей. Возможно, что УФ излучение в плазме гелия приводит к разрыву связей Si—O в объеме, но при этом не может происходить заметного удаления образовавшихся фрагментов, и наиболее вероятным процессом поэтому можно считать рекомбинацию с распределением избыточной энергии по решетке. Можно предположить, что прямого влияния на изменение пористости этот процесс не окажет. Поэтому в описанном нами подходе мы не рассматриваем влияние УФ излучения плазмы, приводящее к разрыву более сильных связей, таких как Si—O—Si, но мы не ис-

ключаем, что такая возможность тоже существует. Также следует отметить, что дополнительное появляющееся перекрытие $d\pi-p\pi$ укрепляет связь между кремнием и кислородом, это приводит к увеличению устойчивости этой связи и к уменьшению ее реакционной способности.

Что касается связи C—H, то ее энергия сильно зависит от окружения, например, в пентане это около 395 кДж/моль, в толуоле — уже 359 кДж/моль [16]. Кислотность атома H зависит от того, как смещена электронная плотность: чем выше кислотность, тем меньше энергия связи. Поскольку атом кремния имеет заряд ядра больше, чем атом C, это еще больше увеличивает кислотность атома H, и энергия понижается (по нашим расчетам, на величину около 20 кДж/моль). Но не надо забывать, что энергия связи Si—C может увеличиваться за счет дополнительного π -сопряжения. Поэтому энергии связей Si—C и C—H сравнимы.

Моделирование. Обработка в плазме He. При моделировании действие плазмы He на диоксид кремния рассматривали в основном как взаимодействие с CH_3 -группой, поскольку по энергии и стехиометрии эта группа является наиболее доступной. Мы не рассматривали образование так называемого субоксида, как это предполагалось в работах [4, 17], так как считаем: даже если такое соединение и образуется, то концентрация его будет незначительна. При расчетах предполагалось, что происходит отрыв атома водорода либо отрыв CH_3 -группы целиком. Расчет, проведенный через АК, позволил нам определить наиболее вероятный путь реакции.

На рис. 2, 1 и 2 показано, как меняется расчетное распределение углов Si—O—Si в зависимости от количества вводимых групп CH_2^* (CH_x). Из этого распределения видно, что при введении этих групп в пленку происходит увеличение количества связей, имеющих угол 144—146°.

Рассматривая такую поверхность, обрабатываемую в плазме аммиака, можно предположить, что NH_2^* взаимодействует с группой CH_2^* , давая цепочку Si—CH₂—NH₂. После выключения плазмы неподеленная пара на атоме азота за счет ван-дер-ваальсовых сил образует связь с атомом кремния внутри поры. Вероятность образования такой связи в поре больше, чем на открытой поверхности. Наиболее вероятно, что NH_2^* связывает CH_x -группы с Si примерно по такой цепочке: —CH—Si—O—Si—O—Si—O—Si—, причем конец этой цепочки замыкается на начало через NH_2 . Изменение распределения углов Si—O—Si при этом показано на рис. 2, 3.

Чтобы объяснить ИК спектр [4], наблюдаемый после обработки в плазме аммиака без предварительной обработки в He, было просчитано несколько разумных моделей-реакций. Наблюдаемые в эксперименте изменения наилучшим образом описывает следующая модель: отрыв групп CH_3 и образование связей как Si—NH₂, так и Si—CH₂—NH₂. На рис. 3 показано, как меняется распределение углов Si—O—Si по мере взаимодействия с аммиаком. Из этого рисунка хорошо видно, что наиболее вероятный угол — в диапазоне 144—146°. Необходимо заметить, что количество углов, равных 142° и меньше, уменьшилось.

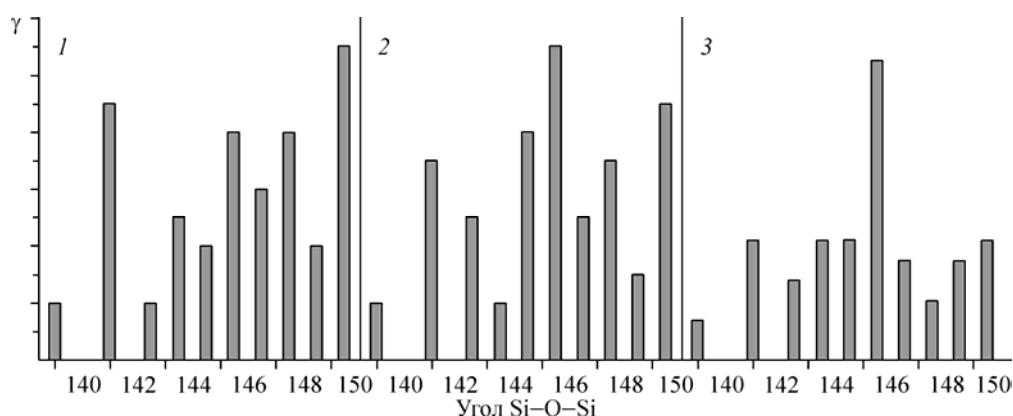
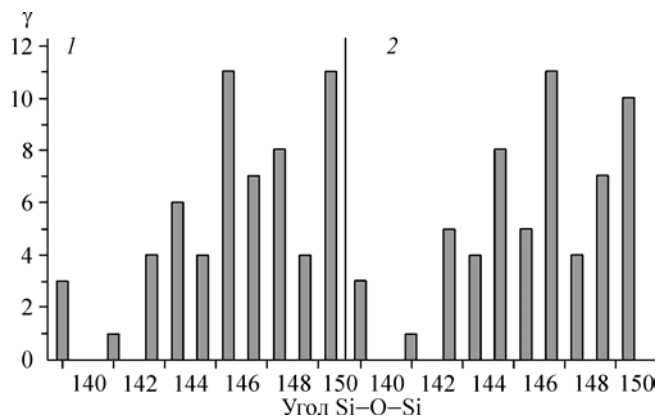


Рис. 2. Рассчитанное распределение углов Si—O—Si: 1 — начальная структура, 2 — при образовании CH^* -групп, 3 — при взаимодействии с аммиаком после обработки плазмой He

Рис. 3. Распределение углов Si—O—Si: 1 — замена группы CH₃ на NH₂, 2 — с образованием связей CH₂—NH₂



Сравнение результатов моделирования с экспериментом. *Обработка в плазме гелия.*

Поскольку экспериментально не наблюдается увеличение интенсивности линии на 1000 см⁻¹, маловероятно, что при обработке в плазме He происходит отрыв атома кислорода и удаление его от атома кремния с образованием оборванной связи. Напротив, наблюдаемое уменьшение частоты колебаний группы CH₃ связано либо с отрывом водорода, либо с изменением перекрывания *dπ—pπ* при адсорбции по атому кремния, что увеличивает жесткость фрагмента Si—O—Si. Это, в свою очередь, вызывает ослабление связи CH₃ группы с Si, что приводит к уменьшению частоты колебаний CH₃. В пользу увеличения перекрывания свидетельствует тот факт, что возрастает интенсивность линии на частоте 1070 см⁻¹ и выше. Это как раз говорит об увеличении угла Si—O—Si. Таким образом, ИК спектры показывают, что обработка в He приводит к уменьшению интенсивности линии 1000 см⁻¹ и к увеличению интенсивностей линий в области 1070—1150 см⁻¹. Эти изменения происходят за счет групп CH₃. Именно эти группы способны подавать электронную плотность — при отрыве протона порядок связи Si—O возрастает, т.е. активный центр образуется на группе CH₃, например, CH₂^{*} или CH₂⁻. В обоих случаях электронная плотность сдвигается от группы CH_x, давая эффективный отрицательный заряд δ⁻ на атоме Si. Это приводит к изменению геометрии, а именно к увеличению угла Si—O—Si. Эта модель хорошо согласуется с выполненными нами расчетами. Из рис. 2, 1, 2 видно: если предположить, что в плазме He происходит отрыв протона от CH₃-группы, то происходит смещение распределения в сторону больших углов. Последующая обработка пленки в плазме NH₃ (после He) способствует сшиванию по этим CH_x^{*}-группам, а также атомам Si, причем NH_x^{*} может служить мостиком. Понятно, что при этом размер пор уменьшается или поры полностью закрываются, поскольку реакция пройдет у самого входа в пору. Поэтому, если определять общую пористость по показателю преломления, существенных изменений мы не увидим. Также тут необходимо сделать замечание, что количество встроенных NH₂-групп может быть небольшим, поскольку встраивание произойдет на поверхности, и это может быть причиной того, что их не видно в ИК спектрах. Проведенное моделирование показывает, что распределение не должно сильно отличаться от первоначального состояния. Можно отметить, что распределение углов стало более однородным с преобладанием одного значения угла (см. рис. 2, 3). Это также хорошо согласуется с описанными в литературе ИК спектрами, в которых действительно наблюдается небольшое сужение линий [4].

В случае *обработки плазмой* NH₃ (без предварительной обработки в плазме He) нет активных центров CH_x, и взаимодействие идет в основном за счет образования связи NH_x^{*} с атомом Si. При этом увеличивается угол Si—O—Si, что приводит к увеличению частот до 1070 и 1150 см⁻¹. По интенсивности этих полос можно судить о количестве адсорбированных молекул. Полоса CH₃-группы при этом смещается в сторону уменьшения частоты, что также говорит о сильном увеличении π-связывания в системе Si—O—Si. Поскольку при увеличении π-связывания угол Si—O—Si увеличивается, пора радиусом 1 нм может увеличиться на 0,4—0,5 Å (это около 2 %), что и наблюдается экспериментально. Экспериментальные данные хорошо подтверждаются моделированием. Так, из расчетных распределений, показанных на рис. 3, хорошо видно, что количество связей с углом 146—148° увеличивается и практически исчезают углы

В случае *обработки плазмой* NH₃ (без предварительной обработки в плазме He) нет активных центров CH_x, и взаимодействие идет в основном за счет образования связи NH_x^{*} с атомом Si. При этом увеличивается угол Si—O—Si, что приводит к увеличению частот до 1070 и 1150 см⁻¹. По интенсивности этих полос можно судить о количестве адсорбированных молекул. Полоса CH₃-группы при этом смещается в сторону уменьшения частоты, что также говорит о сильном увеличении π-связывания в системе Si—O—Si. Поскольку при увеличении π-связывания угол Si—O—Si увеличивается, пора радиусом 1 нм может увеличиться на 0,4—0,5 Å (это около 2 %), что и наблюдается экспериментально. Экспериментальные данные хорошо подтверждаются моделированием. Так, из расчетных распределений, показанных на рис. 3, хорошо видно, что количество связей с углом 146—148° увеличивается и практически исчезают углы

меньше 142° . Такое поведение характерно как для случая замены групп CH_x на NH_2 (см. рис. 3, 1), так и для случая присоединения групп NH_2 по атому кремния (см. рис. 3, 2).

ВЫВОДЫ

Анализ модифицирования алкил-допированных пористых слоев в плазме, проведенный с помощью полуэмпирических методов, показал, что наиболее вероятный механизм модифицирования поверхности — взаимодействие с группами CH_3 , а именно удаление атома водорода из группы CH_3 . Отрыв атома водорода приводит к увеличению угла Si—O—Si , при этом возрастает количество групп Si—O—Si с углом в области $144\text{—}146^\circ$. Последующая обработка в плазме аммиака приводит к образованию цепей $\text{—CH—Si—O—Si—O—Si—O—Si—}$, что вызывает закупоривание пор. Предложенный механизм хорошо объясняет экспериментальные спектры FTIR и наблюдаемое изменение реакционной способности пористых слоев после проведения обработки в плазме.

Автор выражает благодарность д.х.н. М.Р. Бакланову за предоставление детальных ИК спектроскопических данных по алкил-допированному диоксиду кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aimadeddine M., Jousseume V., Arnal V. et al.* // IEEE International Interconnect Technology Conference, 2007. – Piscataway, NJ, 175.
2. *Arnal V., Farcy A., Aimadeddine M. et al.* // Ibid, 1.
3. *Dultsev F.N., Solowjev A.P.* // Thin Solid Films. – 2002. – **419**. – P. 27 – 33.
4. *Urbanowicz A.M., Baklanov M.R., Heijlen J. et al.* // Electrochem. Sol. State Lett. – 2007. – **10/10**. – P. G76 – G79.
5. *Peng H.G., Chi D.Z., Wang W.D. et al.* // J. Elect. Soc. – 2007. – **154**, N 4. – P. G85 – G94.
6. *Tatsumi T., Fukuda S., Kadomura S.* // Jpn. J. Appl. Phys. – 1993. – **32**. – P. 6114 – 6118.
7. *Tatsumi T., Fukuda S., Kadomura S.* // Ibid. – 1994. – **33**. – P. 2175 – 2178.
8. *Дульцев Ф.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 236 – 241.
9. *Dultsev F.N., Repinsky S.M., Kruchinin V.N. et al.* // Mater. Lett. – 1991. – **11**, N 3-4. – P. 119 – 123.
10. *Lee H.J., Soles C.L., Liu D.W. et al.* // IEEE. – 2003. – P. 103 – 105.
11. *Silverstein M.S., Bauer B.J., Hedden R.C. et al.* // Sci. Engin. – 2006. – **94**. – P. 829.
12. *Tajima N., Ohnob T., Hamada T. et al.* // Appl. Phys. Lett. – 2006. – 061907.
13. *Zagorodniy K., Hermann H., Taut M.* // Phys. Rev. – 2007. – **B 75**. – P. 245430.
14. *Zyubin A.S., Glinka Yu. D., Mebel A.M. et al.* // J. Chem. Phys. – 2002. – **116**, N 1. – P. 281 – 294.
15. *Dultsev F.N., Sveshnikova L.L.* // Sensors & Actuators, Chemical B. – 2007. – **120**. – P. 434 – 438.
16. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies.* – Yu-R Luo, CRC Press, Taylor & Francis Group Boca Raton, 2007.
17. *Kurihara K., Ono T., Kohmura K. et al.* // J. Appl. Phys. – 2007. – **101**. – P. 113301.