

УДК 532.783

А. А. Сонин

**НОВЫЕ ПОРИСТЫЕ ПЛЁНКИ С НИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

**NOVEL POROUS FILMS WITH LOW DIELECTRIC CONSTANT,
PREPARED USING LYOTROPIC LIQUID CRYSTALS**

Московский государственный технический университет «МАМИ»,
кафедра физики
107023 Москва, ул. Б. Семёновская, 38. E-mail: soninaa@mami.ru

На базе оригинальных прекурсионных растворов ЦТАБ/NaSal/ТЭОС и ЦТАБ/ТКС-2/ТЭОС изготовлены твёрдые пористые плёнки с низкой диэлектрической проницаемостью. Данные электронной микроскопии показали, что плёнки ЦТАБ/NaSal/ТЭОС содержат частично упорядоченные длинные цилиндрические поры, а плёнки ЦТАБ/ТКС-2/ТЭОС – неупорядоченные сферические микропоры. Для увеличения механических модулей плёнок ЦТАБ/NaSal/ТЭОС предложен новый метод ориентации пор электрическим полем. Для понижения диэлектрической проницаемости плёнки нагревались и обрабатывались гидрофобизирующими веществами и их растворами в сверхкритическом CO₂. Показано, что плёнки ЦТАБ/NaSal/ТЭОС имеют большие значения механических модулей, тогда как плёнки ЦТАБ/ТКС-2/ТЭОС – более низкие значения диэлектрической проницаемости.

Ключевые слова: прекурсионный раствор, пористая плёнка с низкой диэлектрической проницаемостью, лиотропный жидкий кристалл, метод жидкокристаллической «затравки», переход Фредерикса.

Solid porous low dielectric constant films were fabricated using original precursor solutions of CTAB/NaSal/TEOS and CTAB/TCS-2/TEOS. The electron microscopy data showed that the CTAB/NaSal/TEOS films contained spatially ordered elongated cylindrical pores, while the CTAB/TCS-2/TEOS films – spacially disordered spherical micropores. In order to increase the CTAB/NaSal/TEOS film mechanical moduli, a novel method of orientation of pores by an external electric field was proposed. Both the film heating and its treatment with hydrophobizing agents and their solutions in supercritical CO₂ were used to decrease the film dielectric constants. It was shown that the CTAB/TEOS/NaSal films exhibited greater mechanical moduli, while the CTAB/TCS-2/TEOS films – lower values of dielectric constant.

Keywords: precursor solution, porous low dielectric constant film, lyotropic liquid crystal, liquid crystalline «template» method, Fredericks transition.

Введение

Твёрдые материалы с низкими значениями диэлектрической проницаемости (обозначаемой как k в англоязычной материаловедческой литературе) перспективны для применения в нанoeлектронике (например, [1]). Использование этих материалов в качестве изоляционных прослоек в наносхемах позволяет заметно повышать скорость распространения электрических сигналов и снижать диэлектрические потери.

Для эффективного применения в нанoeлектронике, такие материалы, помимо низких значений k , должны быть механически прочными. Это необходимо для использования электронных приборов в различных (порой агрессивных) внешних условиях.

Низкие значения k обычно получают внедрением в твёрдые диэлектрические материалы воздуха ($k = 1$) в виде пор. Механическая прочность материала чаще всего достигается путём пространственного упорядочения таких пор.

Заметим, что геометрические размеры пор не должны превосходить 10 нм. Это связано с тем, что минимальные размеры деталей современных наносхем имеют порядок 10 нм. Очевидно, что поры с размерами большими 10 нм могут разрушать микросхемы. В специальной литературе такие поры принято называть «порами-убийцами».

Традиционная процедура получения диэлектрических материалов с пространственно-упорядоченными микропорами основывается на так называемом методе жидкокристаллической «затравки», предложенном исследователями компании Мобил в 1992 г. (например, [2, 3]). Этот метод базируется на использовании лиотропного жидкого кристалла как «затравки» для получения твёрдого диэлектрического материала. Лиотропные мезофазы, обычно применяемые в качестве «затравок», состоят из упорядоченных сферических (цилиндрических) мицелл или полимерных цепей. В мезофазу примешивается кремнийсодержащее неорганическое соединение. Жидкий неорганический материал играет роль растворителя, в котором «растворены» мицеллы или полимерные цепи. Полученный раствор часто называют прекурсионным.

В процессе затвердевания неорганического материала, в результате реакции гидролиза (например, [4]), он образует твёрдые стенки, разделяющие органические мицеллы или полимерные цепи. Это – так называемый процесс самосборки неорганического материала и мицелл (полимерных цепей) (например, [5]).

Тонкие твёрдые плёнки диэлектрического материала, необходимые для применений в нанoeлектронике, чаще всего получают центрифугированием прекурсионного раствора на кремниевые подложки.

После затвердевания прекурсионного раствора, присутствующие в нём органические внедрения (мицеллы, полимерные цепи) удаляются путём кальцинирования (вакуумного отжига). В результате получается твёрдый материал, содержащий пространственно-упорядоченные поры (на месте выжженной органической «затравки»).

Целью настоящей работы явилась разработка технологий получения и исследование физических свойств новых механически прочных пористых плёнок с низкой диэлектрической проницаемостью.

Экспериментальная часть

Методика приготовления диэлектрических плёнок

Для изготовления диэлектрических плёнок нами использовались прекурсионные растворы на базе ЦТАБ/NaSal/ТЭОС (раствор 1) и ЦТАБ/TCS-2/ТЭОС (раствор 2). Были найдены следующие оптимальные композиции прекурсионных растворов.

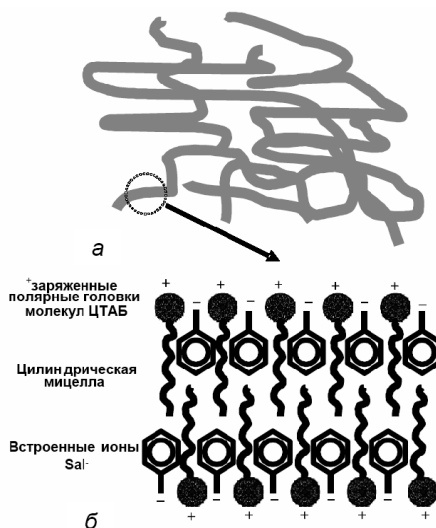


Рис. 1. Схематическое изображение цилиндрической мицеллы (а) и её внутреннего строения (б) для системы ЦТАБ/NaSal

Раствор 1:

В качестве растворителя использовалась деионизированная вода.

1. 5 – 50 ммоль/л катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{Br}^-$;
2. 5 – 50 ммоль/л соли салицилата натрия (NaSal), орто-ОН-С₆Н₄-COO⁻-Na⁺;
3. 1 моль/л кремнийсодержащего материала тетраэтил ортосиликата (ТЭОС), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$;
4. 0,1 моль/л соляной кислоты, HCl.

Полученный прекурсионный раствор содержал хаотически-распределённые в объёме цилиндрические (червовидные) мицеллы, диаметр которых составлял приблизительно 5 нм, а длина – несколько мкм. Строение такой мицеллы схематически показано на рис. 1 (см., например, [6]).

Раствор 2:

Прекурсионный раствор 2 готовился согласно методике, описанной в [7], где был получен порошкообразный диэлектрический материал на базе прекурсионных водных растворов. Для изготовления тонких диэлектрических плёнок мы использовали другой растворитель: смесь (22:5 в молярном отношении) бутанола и воды.

1. 25 ммоль/л ЦТАБ;
2. 50 ммоль/л TCS-2 (с этиловыми концевыми группами), см. рис. 2;
3. 1 моль/л ТЭОС;

4. 0,1 моль/л HCl.

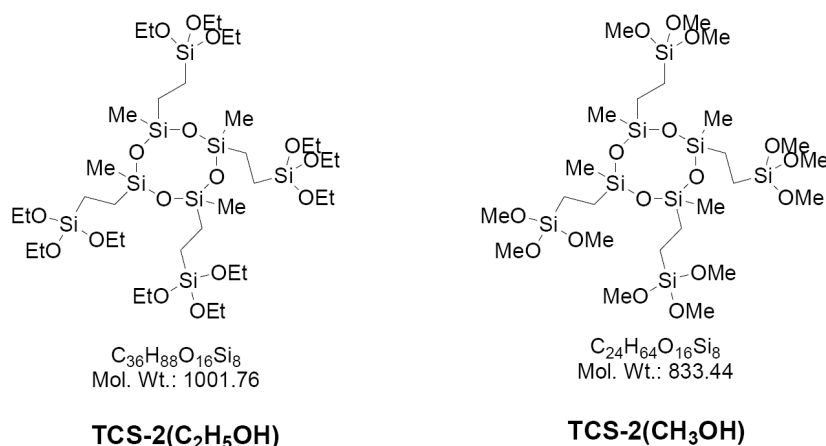


Рис. 2. Структурные химические формулы соединений TCS-2.
Me и Et – соответственно, метиловые и этиловые концевые группы

Твёрдые диэлектрические плёнки изготавливались методом центрифугирования (скорость вращения центрифуги составляла 3000 оборотов в минуту) прекурсионных растворов на Si подложки (или на Si подложки с Ti + Al электродами) с последующим мягким (в течение 1 минуты при температуре 150 °С) и жёстким (в течение 1 минуты при температуре 250 °С) обжигом и финальным кальцинированием – обжигом в вакуумной печи при температуре 450 °С в течение нескольких часов.

Процедуры приготовления описанных выше прекурсионных растворов и диэлектрических плёнок на их базе подробнее описаны в [8 – 10].

Полученные диэлектрические кремнийсодержащие плёнки абсорбировали воду из воздуха. Это приводило к постепенному повышению их диэлектрической проницаемости. Для уменьшения абсорбции влаги плёнки обрабатывались гидрофобизирующим веществом гексаметилдисилазаном $(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$ (ГМДС).

В результате реакции взаимодействия ГМДС с кремнийсодержащим материалом плёнок, гидрофильные Si-OH связи в них заменялись более прочными гидрофобными Si-O-Si(CH₃)₃. Это делало плёнки гидрофобными, понижало их диэлектрическую проницаемость и увеличивало механические модули.

Диэлектрические плёнки обрабатывались ГМДС тремя различными способами.

1. Слой ГМДС наносился на диэлектрическую плёнку методом центрифугирования.
2. Диэлектрическая плёнка выдерживалась в течение 24 часов в перемешивающемся объёме ГМДС, а затем обжигалась в течение 1 часа в вакуумной печи при температуре 420 °С.
3. Диэлектрическая плёнка обрабатывалась в течение 3 минут 1 % раствором ГМДС в сверхкритическом CO₂ (подробнее см. [11, 12]). (Для сравнения производилась также обработка плёнок очищающими поры растворами этанола и гексана в сверхкритическом CO₂, см. таблицу).

Для увеличения механической прочности диэлектрических плёнок, прекурсионные растворы которых содержат агрегаты удлинённой формы (мицеллы или полимерные цепи), уже использовалась ориентация таких агрегатов гидродина-

мическим потоком [13 – 15], а также постоянными магнитным [16, 17] и электрическим [18, 19] полями.

Нами впервые была применена ориентация цилиндрических мицелл в прекурсионном растворе 1 переменным электрическим полем синусоидальной формы с частотой $f = 1$ кГц. Использование переменного электрического поля позволило существенно уменьшить эффекты переноса заряда.

Под действием электрического поля наблюдался переход Фредерикса: мицеллы ориентировались своими длинными осями вдоль вектора напряжённости поля, E . Процесс ориентации визуализировался с помощью поляризационно-оптического метода. Реакция гидролиза проводилась в электрическом поле, а вакуумный отжиг – после затвердевания плёнки и выключения поля.

Ожидается, что полученные таким образом диэлектрические плёнки имеют упорядоченную пористую структуру и улучшенные механические характеристики (см. подробнее [20]).

Нами были исследованы структура, а также диэлектрические (диэлектрическая проницаемость) и механические (жёсткость и модуль Юнга) свойства диэлектрических плёнок, приготовленных на базе прекурсионных растворов 1 и 2.

Структура плёнок

Структура полученных плёнок изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии.

Плёнки, приготовленные на базе прекурсионного раствора 1 (без приложения электрического поля), имели полидоменную структуру. Размеры доменов составляли примерно несколько сотен нм. Внутри доменов находились частично-упорядоченные цилиндрические полости, длиной в несколько мкм и диаметром – примерно 5 нм (см. рис. 3). Форма и размеры этих полостей соответствовали формам и размерам червовидных мицелл прекурсионного раствора 1.

Плёнки, приготовленные на базе прекурсионного раствора 2, имели неупорядоченную пористую структуру. Диаметр сферических пор составлял примерно 1–2 нм, что согласуется с данными [7]. На некоторых плёнках также наблюдались участки с периодической нитевидной структурой (по-видимому, углеродные включения), см. рис. 4.

Механические свойства

Жёсткость и модуль Юнга диэлектрических плёнок определялись методом нановдавливания. Изменялись зависимости механической силы, действующей на индентор (аналог кантеливера атомно-силового микроскопа) от глубины его проникновения в плёнку – см. типичные экспериментальные кривые на рис. 5. При этом определялись минимальные значения упругих характеристик. Полученные данные о жёсткости и модулях Юнга суммированы в таблице.

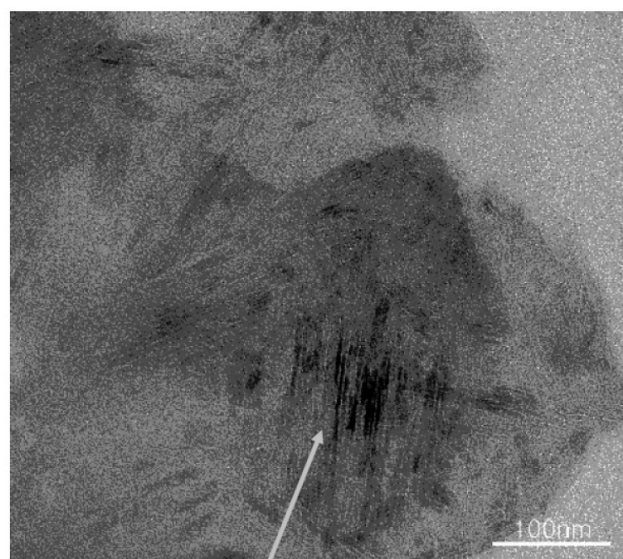
Диэлектрическая проницаемость

Диэлектрическая проницаемость плёнок определялась по измерению ёмкости. Для этого использовались диэлектрические плёнки, нанесённые на кремниевые подложки, покрытые Ti + Al электродами. Сверху на плёнки наносилась прямоугольная сетчатая решётка из Ti + Al электродов сферической формы (диаметр каждого

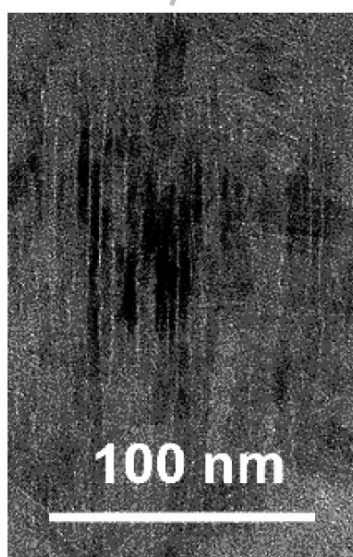
электрода составлял 1 мм). И верхние, и нижние электроды наносились методом напыления электронным пучком в вакууме. Измерения ёмкости диэлектрических плёнок осуществлялись на специальном манипуляционном столике в 3-х различных точках: произвольно выбирались 3 верхних электрода. Измерения проводились для различных частот опорного электрического сигнала и при разных температурах.

Толщины плёнок, необходимые для расчёта k , измерялись либо непосредственно механическим созданием надрезов в плёнках и их последующим сканированием (метод профилирования), либо оптическим интерференционным методом (при этом определялись и показатели преломления плёнок).

Полученные данные о толщинах плёнок и значения k (для частоты опорного сигнала $f = 100$ кГц) при разных температурах суммированы в таблице.



а



б

Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение однослойной ЦТАБ (25 ммоль/л)/ NaSal (25 ммоль/л)/ТЭОС (1 моль/л) диэлектрической плёнки, центрифугированной на Si подложку:
а – группа доменов с упорядоченной структурой;

б – увеличенное изображение домена, показанного стрелкой

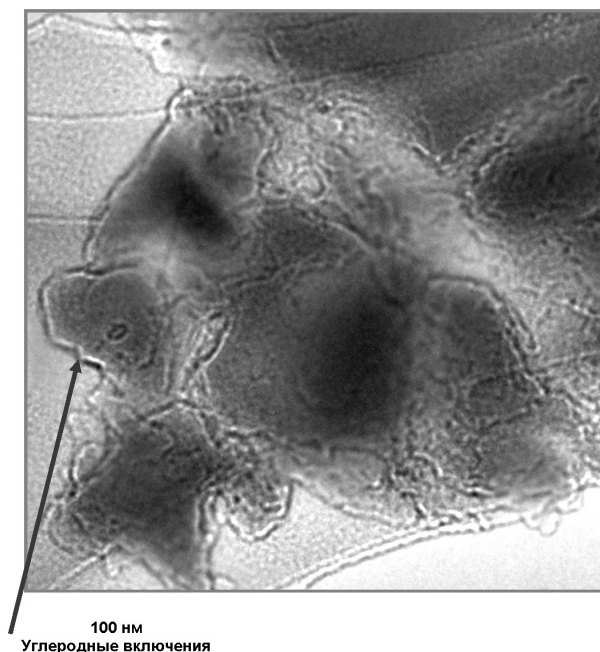


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение ЦТАБ/ТЭОС/ТКС-2 плёнки, центрифугированной на Si подложку. Твёрдая плёнка обрабатывалась в течение 3 минут 1 % ГМДС в сверхкритическом CO₂. Плёнка содержит хаотически-распределённые микропоры и нитевидные углеродные включения (одно из них показано стрелкой)

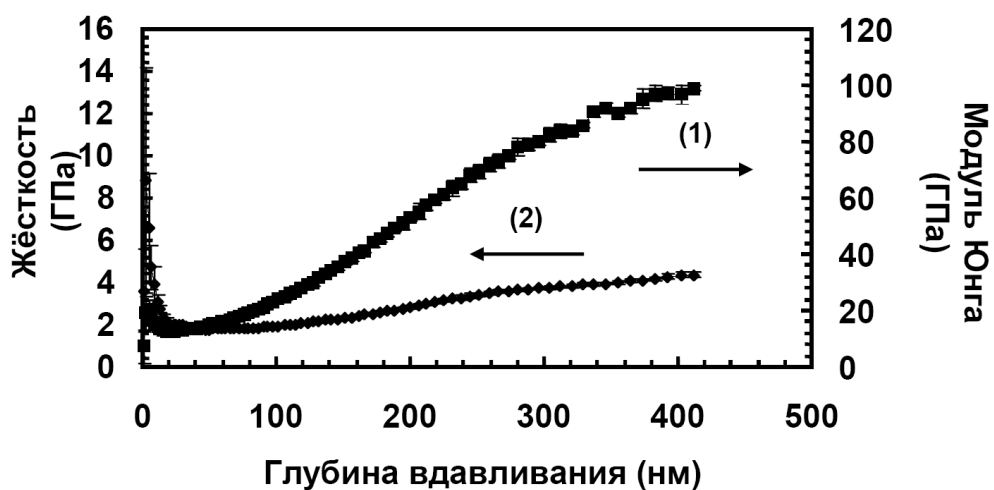


Рис. 5. Результаты измерения модуля Юнга (кривая 1) и жёсткости (кривая 2) для твёрдой ЦТАБ/ТКС-2/ТЭОС плёнки, центрифугированной на Si подложку. Плёнка обрабатывалась в течение 3 минут 1 % раствором ГМДС в сверхкритическом CO₂

**Физические свойства ЦТАБ/NaSal/ТЭОС и
ЦТАБ TCS-2/ТЭОС диэлектрических плёнок**

| Диэлектрическая плёнка | Толщина плёнки, нм | Жёсткость, ГПа | Модуль Юнга, ГПа | Диэлектрическая проницаемость ($f = 100$ кГц) |
|--|--------------------|----------------|------------------|--|
| Плёнка 1: ЦТАБ (25 ммоль/л)/NaSal (25 ммоль/л)/ТЭОС (1 моль/л)/HCl (0,1 моль/л)/вода | 705 (3 слоя) | 2,7 | 29,6 | 50,2 |
| Плёнка 1, нагретая до 200 °С | —”— | | | 4,9 |
| Плёнка 1, обработанная в течение 24 ч. ГМДС и выдержанная 1 ч. в вакуумной печи при $T = 420$ °С | —”— | | | 12,2 |
| Та же плёнка, нагретая до 200 °С | —”— | | | 4,9 |
| Плёнка 1, ГМДС центрифугирован | 623 (3 слоя) | | | 117,4 |
| Та же плёнка, нагретая до 200 °С | —”— | | | 4,0 |
| Плёнка 2: ЦТАБ (25 ммоль/л)/TCS-2 (50 ммоль/л)/ТЭОС (1 моль/л)/HCl (0,1 моль/л)/бутанол-вода (22:5) | 800 (2 слоя) | 0,9 | 7,2 | 6,6 |
| Плёнка 2, нагретая до 200 °С | —”— | | | 3,4 |
| Плёнка 2, обработанная в течение 24 ч. ГМДС и выдержанная 1 ч. в вакуумной печи при $T = 420$ °С | 813 (2 слоя) | 1,3–1,8 | 8–13 | 3,8 |
| Та же плёнка, нагретая до 200 °С | —”— | | | 3,1 |
| Плёнка 2, обработанная в течение 3 мин. 1 % раствором ГМДС в сверхкритическом CO ₂ | 790 (2 слоя) | 1,5–1,8 | 11–13 | 4,6 |
| Та же плёнка, нагретая до 150 °С | —”— | | | 3,8 |
| Плёнка 2, обработанная в течение 20 мин. 5 % раствором этанола в сверхкритическом CO ₂ | 770 (2 слоя) | ~ 1 | ~ 8 | 6,9 |
| Та же плёнка, нагретая до 150 °С | —”— | | | 4,1 |
| Плёнка 2, обработанная в течение 20 мин. 5 % раствором гексана в сверхкритическом CO ₂ | 780 (2 слоя) | 1–1,2 | 8–10 | 7,2 |
| Та же плёнка, нагретая до 150 °С | —”— | | | 4,2 |

Обсуждение полученных результатов

Как видно из таблицы, диэлектрические плёнки, изготовленные на базе прекурсионного раствора 1, имеют лучшие механические свойства, чем плёнки, полученные с использованием прекурсионного раствора 2. Это связано с большей упорядоченностью структуры первых плёнок.

Однако плёнки 2 имеют меньшее значение диэлектрической проницаемости, что связано с гидрофобными свойствами компонента TCS-2.

Из таблицы также видно, что диэлектрические плёнки 2 с наилучшими гидрофобными свойствами (и, следовательно, наименьшими значениями k) получают при обработке ГМДС или раствором ГМДС в сверхкритическом CO₂.

Таким образом, нами разработаны и охарактеризованы новые диэлектрические плёнки на базе прекурсионных растворов ЦТАБ/NaSal/ТЭОС и ЦТАБ/TCS-2/ТЭОС. Эти плёнки достаточно прочны и обладают низкими значениями диэлектрической проницаемости. Полученные плёнки перспективны для применения в электронике.

Автор благодарит Институт передовых технологий фирмы Самсунг за финансовую поддержку во время его пребывания в Южной Корее.

Список литературы

1. *Maex K., Baklanov M. R., Shamiryana D. et al. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. P. 8793.*
2. *Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J. et al. // Lett. Nature. 1992. Vol. 359. P. 710.*
3. *Fan H., Reed S., Baer T. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. 2001. Vol. 44/45. P. 625.*
4. *Brinker C. J., Scherer J. W. Sol-Gel Science. Academic Press: Boston, 1990. 450 p.*
5. *Lvov Yu. M. // Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials: Nanostructured Materials, Micelles and Colloids / Ed. H. S. Nalwa. Academic Press: New York, 2001. Vol. 3. Chapter 4. P. 1.*
6. *Olsson U., Söderman O., Guéring P. // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. P. 5223.*
7. *Noble K., Seddon A. B., Turner M. L. et al. // J. Sol-Gel Sci. and Technol. 2001. Vol. 26. P. 419.*
8. *Сонин А. А., Лу К. -Х., Ким М. -Г. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 3/4 (13–14). С. 36.*
9. *Sonin A. A., Seon J. -B., Yang M. -H., Jeong H. -D. // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2006. Vol. 451. P. 33.*
10. *Sonin A. A., Seon J. -B., Yang M. -H. et al. // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2006. Vol. 451. P. 99.*
11. *Sonin A. A., Seon J. -B., Yang M. -H. et al. // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2006. Vol. 460. P. 75.*
12. *Сонин А. А., Сон Д. -Б., Янг М. -Х. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 2 (20). С. 74.*
13. *Kim W. -J., Yang S. -M. // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 4761.*

14. *Kim W. -J., Yang S. -M. // Adv. Mater. 2001. Vol. 13. P. 1191.*
15. *Chen Z. -R., Kornfield J. A., Smith S. D. et al. // Science. 1997. Vol. 277. P. 1248.*
16. *Tolbert S. H., Firouzi A., Stucky G. D., Chmelka B. F. // Science. 1997. Vol. 278. P. 264.*
17. *Firouzi A., Schaefer D. J., Tolbert S. H., et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1997. Vol. 119. P. 9466.*
18. *Thurn-Albrecht T., DeRouchey J., Russell T. P., Jaeger H. M. // Macromolecules. 2000. Vol. 33. P. 3250.*
19. *Thurn-Albrecht T., Schotter J., Kästle G. A. et al. // Science. 2000. Vol. 290. P. 2126.*
20. *Sonin A. A., Kim M. -G., Lee K. -H. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2006. Vol. 452. P. 25.*

Поступила в редакцию 13.04.2009 г.