

УДК 533.924

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ НИЗКОЙ ЭНЕРГИИ С МЕТИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ С УЛЬТРАНИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

© 2023 г. А. А. Соловых^a, А. А. Сычева^{b, *}, Е. Н. Воронина^{a, b}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Физический факультет, Москва, 119991 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: sycheva.phys@gmail.com

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 25.07.2022 г.

Принята к публикации 25.07.2022 г.

В настоящей работе с помощью компьютерного моделирования исследована возможность функционализации поверхности материалов с ультранизкой диэлектрической проницаемостью под действием атомов инертных газов низкой энергии. Моделирование проводили квантовомеханическим методом теории функционала плотности с использованием алгоритмов молекулярной динамики в программном пакете VASP. Детальный анализ рассчитанных траекторий позволил выявить условия, при которых воздействие налетающих атомов He, Ne, Ar, Xe с энергией до 30 эВ может приводить к удалению поверхностных метильных групп, обеспечивающих гидрофобные свойства поверхности таких диэлектриков. На основании полученных данных сделана оценка пороговой энергии (минимальной энергии атомов, при которой возможно образование CH_3 -радикала), и исследованы особенности механизма такого процесса при воздействии легких и тяжелых атомов. Показано, что в рассматриваемом диапазоне энергий взаимодействие Ne, Ar и Xe с метильными группами имеет преимущественно столкновительный характер, поэтому с ростом массы налетающей частицы пороговая энергия возрастает. В противоположность этому, воздействие атома He способно вызывать возмущение пространственного распределения электронной плотности вблизи метильной группы, которое инициирует интенсивные колебания атомов и в итоге приводит к отрыву метильной группы.

Ключевые слова: материалы с ультранизкой диэлектрической проницаемостью, функционализация поверхности, компьютерное моделирование, метильные группы.

DOI: 10.31857/S1028096023020127, **EDN:** DSWOES

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из приоритетных направлений современной микро- и нанoeлектроники является повышение производительности сверхбольших интегральных схем, которое осуществляют путем увеличения плотности компоновки и уменьшения характерных размеров входящих в их состав транзисторов. При реализации данной задачи для изоляции медных проводников, соединяющих элементы сверхбольших интегральных схем было предложено использовать нанопористые органосиликатные материалы с ультранизкой диэлектрической проницаемостью — так называемые *low-K*-материалы [1, 2].

Применяемые в производстве *low-K*-пленки представляют собой пористую структуру на осно-

ве аморфной SiO_x матрицы, вся поверхность которой покрыта гидрофобными CH_3 -группами. Предотвращение диффузии атомов Cu вглубь диэлектрика осуществляют нанесением на поверхность диэлектрика ультратонких (~2–5 нм) барьерных слоев из тугоплавких материалов (Ti/TiN, Ta/TaN) [1, 3, 4]. Однако гидрофобные свойства поверхности *low-K*-материала существенно затрудняют адсорбцию на ней напыляемых атомов металла, что препятствует получению плотного тонкого покрытия. Для усиления адгезии атомов металла с диэлектриком необходимо провести предварительную обработку *low-K*-пленки с целью удаления поверхностных CH_3 -групп, т.е. функционализацию ее поверхности.

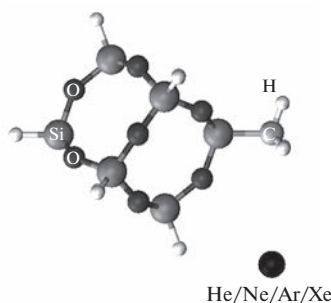


Рис. 1. Вид сбоку на молекулу ПОСС.

Для определения оптимального режима проведения поверхностной функционализации материала с использованием низкотемпературной плазмы необходимо проанализировать механизмы ее воздействия на *low-K*-диэлектрик. Как известно, совместное воздействие активных радикалов и вакуумного ультрафиолетового излучения плазмы приводит к изменениям в химическом составе материала не только на его поверхности, но и в более глубоких слоях, что является причиной нежелательных изменений в структуре *low-K*-диэлектрика [2, 5, 6]. Под действием ионов низкой энергии (менее 30 эВ) происходит модификация только верхнего слоя материала [7], что указывает на возможность их использования для удаления метильных групп из тонкого приповерхностного слоя *low-K*-пленок. В работах [8, 9] методом теории функционала плотности [10] возможность данного процесса модификации была исследована на примере атомов и ионов Ag. Было показано, что воздействие атомов и ионов Ag с энергией до 20 эВ на поверхность *low-K*-диэлектрика может приводить к разрыву Si—C связи и последующему удалению метильных групп. Следует отметить, что наличие положительного заряда у налетающих ионов снижает пороговую энергию E_{th} , т.е. минимальную начальную энергию налетающей частицы, при которой после попадания частицы на обрабатываемую поверхность можно наблюдать вылет CH_3 -радикала.

В настоящей работе с использованием метода теории функционала плотности проведено исследование воздействия атомов He, Ne, Ar, Xe низких энергий (до 30 эВ) на поверхность *low-K*-материала с целью определить различия в механизмах взаимодействия легких и тяжелых частиц с CH_3 -группами и провести оценку пороговой энергии их удаления.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Исследование механизмов удаления метильных групп с поверхности *low-K*-материалов атомами инертных газов низких энергий (до 30 эВ)

осуществляли методом теории функционала плотности с использованием пакета VASP [11, 12], установленного на суперкомпьютере МГУ “Ломоносов 2” [13]. При расчетах применяли обменно-корреляционный функционал Пердью—Бурке—Эрнцсхофа в рамках обобщенного градиентного приближения [14]. Динамические расчеты эволюции системы методом теории функционала плотности выполняли с использованием алгоритмов молекулярной динамики.

С целью снижения вычислительных затрат в качестве модели *low-K*-диэлектрика была выбрана молекула ПОСС (полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны) с присоединенной к ней метильной группой; такую систему можно описать химической формулой $Si_8O_{12}H_7-CH_3$ (рис. 1). Следует отметить, что подобные упрощенные молекулярные модели, содержащие характерные для *low-K*-диэлектриков связи Si—O и Si—C, активно применяют для изучения реакций на поверхности этих материалов [15–17].

В динамических расчетах варьируемыми параметрами являлись начальная энергия налетающих частиц $E_0 = 5–30$ эВ и углы между направлением начальной скорости налетающей частицы и линией связи Si—C, а также различные прицельные расстояния до атома C. Нижняя граница диапазона энергий была определена на основании предварительного статического расчета энергии связи Si—C в молекуле ПОСС, полученное значение — 4.4 эВ — хорошо согласуется с существующими экспериментальными данными [18]. Временной шаг варьировали от 0.01 до 0.10 фс в зависимости от типа налетающей частицы при длительности пролета частицы 0.5–1.0 пс. Для визуализации и анализа расчетных данных использовали пакет VMD [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [9], что под воздействием атомов Ag низкой энергии с поверхности материала может происходить вылет CH_3 -радикала. Однако исходная энергия налетающей частицы должна превышать пороговое значение E_{th} , которое оказалось минимальным (~11 эВ) при подлете атома Ag непосредственно к атому C под углом 90° к связи Si—C (рис. 1). По этой причине в настоящей работе представлены результаты моделирования воздействия He, Ne, Ar и Xe на молекулу ПОСС при аналогичных условиях. С целью определения величины E_{th} для рассматриваемых атомов в указанном диапазоне начальных энергий E_0 (5–30 эВ) была проведена серия расчетов с шагом 2 эВ; всего было получено более 100 траекторий.

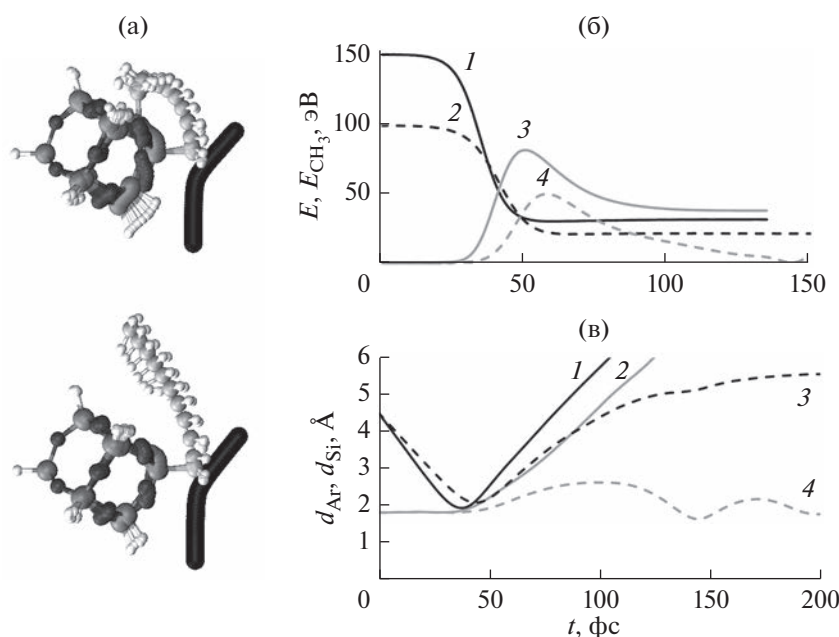


Рис. 2. а — Последовательные изменения положений атомов молекулы ПОСС и налетающего атома Ag с исходной энергией $E_0 = 10$ эВ (сверху), 15 эВ (снизу), отмеченные каждые 10 фс в течение первых 150 фс моделирования; б — временные зависимости кинетической энергии E атома Ag (черные кривые) и E_{CH_3} CH_3 -группы (серые кривые) для случаев: $E_0 = 10$ эВ (кривые 2, 4), 15 эВ (кривые 1, 3); в — временные зависимости расстояний d_{Ar} (черные кривые) и d_{Si} (серые кривые) для случаев: $E_0 = 10$ эВ (кривые 3, 4), 15 эВ (кривые 1, 2).

Воздействие атомов Ar на метильную группу

На рис. 2а изображен процесс взаимодействия атома Ag с молекулой ПОСС при воздействии налетающей частицы с энергией E_0 ниже и выше порогового значения — 10 и 15 эВ соответственно. Характерные временные зависимости кинетической энергии атома Ag E и CH_3 -группы E_{CH_3} представлены на рис. 2б; величина E_{CH_3} соответствует энергии поступательного движения центра масс метильной группы. Как видно из представленных данных, взаимодействие атома Ag с молекулой ПОСС приводит к снижению его кинетической энергии на ~75–80% по сравнению с исходным значением E_0 (рис. 2б, кривые 1, 2). Налетающая частица отклоняется от первоначальной траектории на угол $\theta \sim 35^\circ$, величина которого незначительно увеличивается с ростом E_0 .

Анализ зависимостей E_{CH_3} от времени, представленных на рис. 2б (кривые 3, 4), показал, что в результате воздействия атома Ag ~ 50–55% его исходной энергии E_0 передается метильной группе, которая далее расходуется на разрыв Si–C связи. Поведение кривой 3 показывает, что в случае $E_0 = 15$ эВ $> E_{\text{th}}$ после достижения максимума E_{peak} энергия E_{CH_3} снижается на величину, примерно соответствующую энергии Si–C связи, что сопровождается вылетом CH_3 -радикала, траектория которого отклоняется в сторону от направления вектора исходной скорости налетающего

атома под воздействием притяжения со стороны атома Si с разорванной связью (рис. 2а). В случае $E_0 = 10$ эВ $< E_{\text{th}}$ энергии, переданной метильной группе, недостаточно для разрыва Si–C связи, что приводит прекращению поступательного движения CH_3 -фрагмента (рис. 2б, кривая 4).

Дополнительный анализ механизмов рассматриваемого процесса можно провести на основе временных зависимостей расстояний между парами атомов Ar–C (d_{Ar}) и Si–C (d_{Si}), которые приведены на рис. 2в при $E_0 = 10, 15$ эВ. Хорошо видно, что налетающая частица быстро (в течение первых ~40–50 фс) приближается к атому C на минимальное расстояние $d_{\text{min}} \sim 2.0\text{--}2.1$ Å, а сразу после удара начинает удаляться от CH_3 -группы (кривые 1 и 2). В результате удара расстояние d_{Si} между атомами Si и C возрастает, и в случае $E_0 = 15$ эВ (кривая 3) происходит разрыв Si–C связи и отрыв метильной группы, а при $E_0 = 10$ эВ (кривая 4) колебания d_{Si} постепенно затухают.

Анализ изменений в электронном строении системы до взаимодействия и после вылета CH_3 -радикала, проведенный в [9], позволил сделать вывод, что в результате отрыва метильной группы спиновая электронная плотность оказывается локализованной вблизи CH_3 -радикала и атома Si с разорванной связью, частичный заряд которого снижается с $+1.77e$ до $+1.35e$ (где e — заряд электрона). Расчет длин связей и валентных

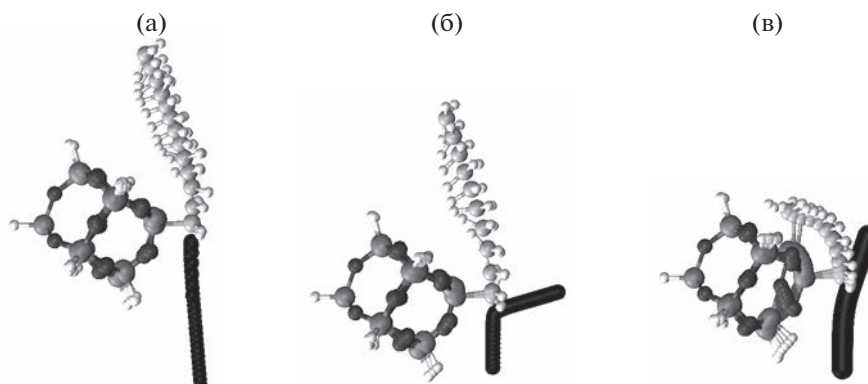


Рис. 3. Последовательные изменения положений атомов молекулы ПОСС и налетающего атома He (а), Ne (б) и Xe (в) с исходной энергией $E_0 = 15$ эВ, отмеченные каждые 10 фс в течение первых 150 фс моделирования.

углов показал, что взаимное расположение атомов молекулы ПОСС после воздействия практически не изменилось. Таким образом, процесс удаления метильных групп с поверхности материала под воздействием атомов Ag низкой энергии имеет преимущественно столкновительный характер и не сопровождается возмущениями электронной плотности в рассматриваемой системе, в этом случае структурные изменения в молекуле ПОСС оказываются незначительными.

Сравнение механизмов воздействия атомов He, Ne, Ar и Xe на метильную группу

Для изучения влияния массы m налетающей частицы и ее зарядового числа Z (а, следовательно, и размера) на механизмы удаления метильных групп с поверхности *low-K*-диэлектрика было проведено сравнение результатов моделирования воздействия атомов He, Ne и Xe на молекулу ПОСС с данными для атомов Ag, представленными в предыдущем разделе.

Последовательные изменения положений атомов в молекуле ПОСС и налетающих частиц при воздействии атомами He, Ne и Xe с $E_0 = 15$ эВ приведены на рис. 3. В табл. 1 указаны некоторые важные параметры, характеризующие особенности изучаемого процесса для рассматриваемых атомов инертных газов: пороговая энергия E_{th} отрыва метильной группы; доля энергии, потерянной

налетающим атомом при взаимодействии, E_{dep}/E_0 ; доля энергии, передаваемой CH_3 -группе, E_{peak}/E_0 ; угол рассеяния θ , т.е. угол отклонения движения налетающей частицы после удара по отношению к начальной траектории, и др. Важно отметить, что данные, представленные в табл. 1, были получены на основании расчетов во всем рассматриваемом диапазоне энергий $E_0 = 5–30$ эВ.

Сопоставление данных табл. 1 с рис. 2а и 3 позволяет оценить влияние массы атома на процесс его взаимодействия с молекулой ПОСС. Хорошо видно, что с увеличением массы налетающего атома m уменьшается угол рассеяния и возрастает количество атомов молекулы ПОСС, вовлеченных во взаимодействие. Легкий атом He после воздействия на метильную группу меняет направление своего движения на $\sim 180^\circ$, почти не вызывая смещения атомов молекулы ПОСС. В случае атомов Ne и Ag величина θ составляет $\sim 50^\circ$ и 35° , соответственно, а возникающие в материале деформации более существенны, чем в случае атомов He. Воздействие наиболее тяжелого атома Xe сопровождается минимальным отклонением налетающего атома от первоначальной траектории ($\theta \sim 15^\circ$), в этом случае в молекуле ПОСС происходят наиболее заметные смещения атомов. Однако зависимость других величин, приведенных в табл. 1, от массы m является немонотонной: например, наиболее низкое значение пороговой энергии E_{th} (~ 7.5 эВ) было получено для атома Ne,

Таблица 1. Параметры процесса взаимодействия налетающих атомов He, Ne, Ar и Xe с начальными энергиями $E_0 = 5–30$ эВ с молекулой ПОСС

	m , а.е.м.	Z	m/m_C	E_{th} , эВ	E_{dep}/E_0 , %	E_{peak}/E_0 , %	θ , град
He	4.0	2	0.3	11	70–75	50–55	~ 180
Ne	20.2	10	1.7	7	85–90	70–75	50–55
Ar	39.9	18	3.3	11	75–80	50–55	35–40
Xe	131.3	54	10.9	25	50–55	20–25	10–15

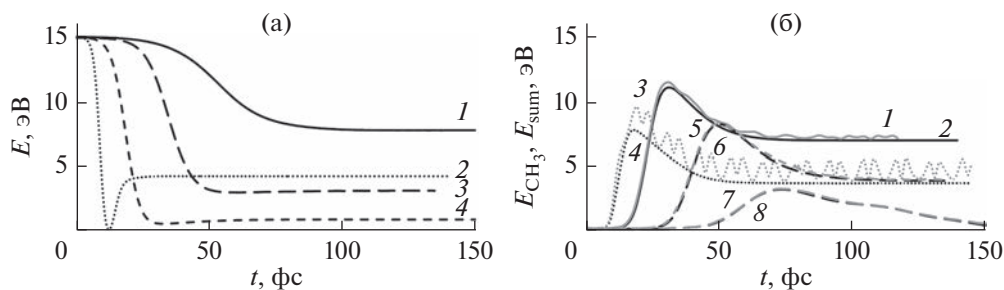


Рис. 4. а – Временные зависимости кинетической энергии E атомов Xe (1), Ne (2), Ar (3) и Ne (4) с исходной энергией $E_0 = 15$ эВ; б – временные зависимости кинетической энергии E_{CH_3} CH_3 -группы (черные кривые) и суммарной энергии атомов C и H, образующих метильную группу, E_{sumCH_3} (серые кривые) для случаев воздействия атомов Ne (1, 2), Ne (3, 4), Ar (5, 6) и Xe (7, 8) с исходной энергией $E_0 = 15$ эВ.

масса которого наиболее близка к массе атома C ($m/m_C = 1.7$), в то время как для легкого Ne она составила ~ 11 эВ, а для самого тяжелого Xe – около 25 эВ.

Для более детального анализа механизмов исследуемого процесса были построены временные зависимости кинетической энергии атомов Ne, Ne, Ar и Xe для $E_0 = 15$ эВ (рис. 4а). Хорошо видно сходство зависимостей для атомов Ne, Ar и Xe (кривые 1, 3 и 4 соответственно), масса которых превышает массу атома C ($m/m_C > 1$). Следует отметить, что время взаимодействия, при котором происходит передача энергии от налетающей частицы к молекуле, для Xe (кривая 4) существенно больше по сравнению с Ne и Ar, а доля потерянной при этом энергии E_{dep}/E_0 заметно ниже – 50% (табл. 1). Из рассматриваемых атомов быстрее всего взаимодействие происходит в случае атомов Ne (кривая 1), для которых величина E_{dep}/E_0 максимальна и составляет $\sim 85\%$. Таким образом, при воздействии атомов Ne, Ar, Xe с ростом массы налетающей частицы наблюдается увеличение времени ее взаимодействия с атомами материала и снижение доли энергии, передаваемой при ударе.

Зависимость кинетической энергии E атома Ne от времени (рис. 4а, кривая 2) наглядно демонстрирует особенности взаимодействия более легкого атома ($m/m_C = 0.3$) с метильной группой. Хорошо видно, что в течение первых 10–15 фс происходит резкое снижение E до нуля, а затем ее более медленный рост до некоторого фиксированного значения. Из сопоставления этой зависимости с рис. 3а и табл. 1 становится очевидно, что при столкновении с более тяжелым атомом C налетающий атом Ne останавливается, а затем начинает двигаться практически в противоположном направлении ($\theta \approx 180^\circ$), передав метильной группе значительную часть своей начальной энергии ($E_{\text{dep}}/E_0 \sim 75\%$).

Различия в механизмах воздействия атомов инертных газов еще более наглядно проявляются при рассмотрении представленных на рис. 4б

временных зависимостей энергии поступательного движения метильной группы E_{CH_3} , а также суммарной кинетической энергии E_{sum} атомов C и H, образующих метильную группу (черные и серые линии соответственно). Кривые E_{CH_3} для разных налетающих атомов имеют одинаковый вид: быстрый рост энергии E_{CH_3} до максимального значения E_{pike} и последующее медленное снижение до некоторой фиксированной величины, которая примерно равна разности E_{peak} и энергии Si–C связи. Однако, в зависимости от массы налетающего атома, отношение E_{peak}/E_0 существенно различается (табл. 1): для атома Xe оно равно 20% ($E_{\text{peak}} \sim 3$ эВ, кривая 8); для Ar – $\sim 55\%$ (кривая 6); для атома Ne (кривая 2), для которого было получено наиболее низкое значение пороговой энергии $E_{\text{th}} = 7$ эВ, E_{peak}/E_0 максимально ($\sim 73\%$) (табл. 1, рис. 4б). Как видно из рис. 4б, кривые, соответствующие энергии поступательного движения метильной группы E_{CH_3} и суммарной кинетической энергии E_{sum} входящих в нее атомов C и H, практически совпадают при воздействии тяжелых атомов (для Ne различия более заметны, но не превышают 5% от E_{CH_3}).

Воздействие атома Ne на метильную группу существенно отличается от остальных рассматриваемых случаев. На рис. 4б кривая 3 для E_{sum} с ярко выраженными осцилляциями лежит заметно выше кривой 4 для E_{CH_3} . Подобное поведение E_{sum} указывает на то, что воздействие налетающего атома Ne вызывает возбуждение его внутренних степеней свободы, которое проявляется в интенсивных колебаниях C–H связей, а также вращении образующегося CH_3 -радикала. Важно, что при воздействии атомов Ar и Xe с $E_0 = 15$ эВ колебательно-вращательное движение атомов в CH_3 -группе практически отсутствует.

Следует также отметить, что в результате воздействия наиболее тяжелого атома Xe ($m/m_C = 10.9$), происходит значительное смещение бли-

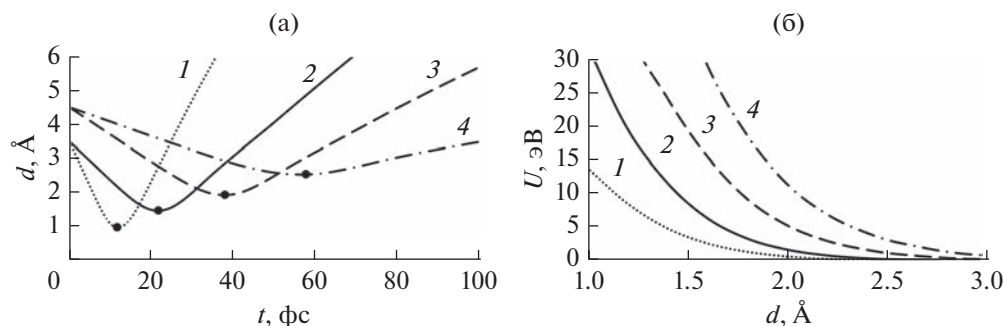


Рис. 5. а – временные зависимости расстояния d между атомом He (1), Ne (2), Ar (3) и Xe (4) с исходной энергией $E_0 = 15$ эВ и атомом С молекулы ПОСС; б – потенциальная энергия взаимодействия атома He (1), Ne (2), Ar (3) и Xe (4) с CH_3 -группой.

жайшего к метильной группе атома Si (рис. 3в), что вызывает заметную деформацию молекулы ПОСС. Поскольку при ударе атом Хе теряет $\sim 50\%$ своей исходной энергии $E_0 = 15$ эВ, энергия поступательного движения метильной группы составляет не более 20% от E_0 , а колебательно-вращательное движение практически отсутствует, то атом Хе передает молекуле ПОСС довольно большую ($\sim 30\%$) долю своей энергии. С ростом начальной энергии E_0 указанные соотношения могут несколько измениться (в первую очередь за счет возбуждения внутренних степеней свободы метильной группы), но степень повреждения SiO_x структуры молекулы ПОСС возрастает.

Таким образом, на основании выполненного анализа можно сделать вывод, что механизм взаимодействия атомов тяжелых Ne, Ar и Хе с метильной группой имеет в основном столкновительный характер и многие из рассмотренных выше особенностей механизма можно объяснить в рамках столкновительных моделей, в которых основным параметром является отношение масс налетающей частицы и мишени [20]. Увеличение массы налетающей частицы приводит к возрастанию величины E_{th} , так как доля энергии, передаваемой воздействующим атомом CH_3 -группе, снижается, а потери энергии, вызванные связанными с взаимодействием налетающей частицы с молекулой ПОСС, возрастают. Однако при воздействии атома He, несмотря на его малую массу, пороговая энергия отрыва метильной группы является относительно небольшой ($E_{\text{th}} \approx 11$ эВ) и наблюдаются интенсивные колебания С–Н связей, что свидетельствует об ином, нестолкновительном механизме взаимодействия.

Сделанный предварительный вывод подтверждается полученными зависимостями расстояний между налетающими атомами He/Ne/Ar/Xe и атомом С, а также рассчитанными потенциалами взаимодействия этих атомов с метильной группой (рис. 5). Хорошо видно, что минималь-

ное расстояние d_{min} , на которое сближаются атомы (отмечено точками на рис. 5а), возрастает с увеличением массы и зарядового числа Z воздействующего атома: при $E_0 = 15$ эВ для атома He оно составило 1.0 Å, для Ne – 1.5 Å, а для Хе – 2.5 Å. Этот результат хорошо согласуется с данными рис. 5б: все рассчитанные потенциалы взаимодействия атомов инертных газов в рассматриваемом диапазоне расстояний являются преимущественно отталкивающими, причем с ростом Z интенсивность отталкивания возрастает. Благодаря этому легкий и быстро движущийся атом He с малым $Z = 2$ способен приблизиться к атому С на расстояние ~ 1 Å, что сопоставимо с длиной С–Н связи в метильной группе (1.1 Å). По этой причине воздействие атома He способно вызывать возмущение электронной плотности вблизи метильной группы, которое инициирует возбуждение ее внутренних степеней свободы. И наоборот, для более тяжелого и медленного атома Хе с $Z = 54$ интенсивность отталкивания значительно выше, поэтому при его приближении более легкая метильная группа успевает отклониться от своего начального положения. В результате рассчитанное значение d_{min} оказалось довольно большим – ~ 2.5 Å, что объясняет практически полное отсутствие колебательно-вращательного возбуждения CH_3 -группы при воздействии атома Хе. Также очевидно, что увеличение d_{min} для более тяжелых атомов за счет отталкивания является дополнительным фактором, вызывающим возрастание пороговой энергии E_{th} .

При увеличении начальной энергии E_0 до 30 эВ параметры, характеризующие взаимодействие налетающих атомов с метильной группой, не выходят за диапазоны значений, указанных в табл. 1, поэтому основные особенности механизмов этого взаимодействия сохраняются. В то же время следует отметить, что с ростом E_0 увеличивается энергия, которая передается метильной группе и расходуется как на ее поступательное движение, так и колебательно-вращательное, что свидетель-

ствуется о возрастании роли процессов, связанных с возмущением электронной плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы методом теории функционала плотности было проведено моделирование воздействия атомов Ne, Ar и Xe с исходной энергией в диапазоне 5–30 эВ на поверхность *low-K*-материала, в качестве модели которого была выбрана молекула ПОСС с присоединенной к ней CH_3 -группой. Полученные результаты продемонстрировали возможность удаления метильных групп с поверхности материала в результате такого воздействия, выявили особенности механизма этого процесса и позволили сделать оценку пороговой энергии E_{th} налетающего атома, необходимой для отрыва метильной группы.

Анализ рассчитанных траекторий показал, что для Ne, Ar и Xe величина пороговой энергии возрастает с увеличением массы налетающей частицы: минимальное значение ~ 7.5 эВ получено для Ne, для Ar E_{th} несколько выше (~ 11 эВ), а для Xe превышает 25 эВ. Для рассматриваемого диапазона энергий атомов Ne, Ar и Xe процесс удаления метильных групп с поверхности материала имеет преимущественно столкновительный характер. С ростом массы воздействующего атома доля энергии, передаваемой CH_3 -группе, уменьшается и возрастает количество атомов молекулы ПОСС, вовлеченных во взаимодействие. Поэтому применение ионов Ne и Ar представляется более эффективным для удаления метильных групп с поверхности *low-K* диэлектриков по сравнению с более тяжелыми ионами Xe.

Для атома Ne пороговая энергия отрыва метильной группы составила 11 эВ, но механизм взаимодействия является иным, чем для более тяжелых атомов. Легкий и быстро движущийся атом Ne с малым зарядовым числом Z способен приблизиться к атому C на расстояние ~ 1 Å, что сопоставимо с длиной C–H связи в метильной группе (1.1 Å). Поэтому воздействие атома Ne способно вызывать возмущение пространственного распределения электронной плотности вблизи метильной группы, которое инициирует интенсивные колебания атомов и в итоге приводит к отрыву группы.

Таким образом, было показано, что удаление гидрофобных CH_3 -групп в поверхностном слое *low-K*-пленок можно осуществлять воздействием ионов инертных газов низкой энергии. Полученные результаты могут быть использованы для разработки методики предварительной функционализации поверхности *low-K*-диэлектриков с целью последующего создания диффузионных барьеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящая работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-27001 и с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baklanov M.R., Ho P.S., Zschech E. Advanced Interconnects for ULSI Technology. N.Y.: Wiley & Sons, 2012. 596 p.
2. Baklanov M.R., de Marneffe J.-F., Shamiryan D., Urbanowicz A.M., Shi H., Rakhimova T.V., Huang H., Ho P.S. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 4. P. 041101. <https://www.doi.org/10.1063/1.4765297>
3. Xu H., Hu Zh.-J., Qu X.-P., Wan H., Yan Sh.-S., Li M., Chen Sh.-M., Zhao Yu.-H., Zhang J., Baklanov M.R. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 498. P. 143887. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143887>
4. Lioni K., Volksen W., Magbitang T., Darnon M., Dubois G. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2014. V. 4. № 1. P. N3071. <https://www.doi.org/10.1149/2.0081501jss>
5. Prager L., Marsik P., Wennrich L., Baklanov M.R., Naumov, Pistol S.L., Schneider D., Gerlach J.W., Verdonck P., Buchmeiser M.R. // Microelectron Eng. 2008. V. 85. № 10. P. 2094. <https://www.doi.org/10.1016/j.mee.2008.04.039>
6. Lee J., Graves D.B. // J. Phys. D Appl. Phys. 2010. V. 43. № 42. P. 425201. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/43/42/425201>
7. Sycheva A.A., Voronina E.N., Rakhimova T.V., Novikov L.S., Rakhimov A.T. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2020. V. 38. № 5. P. 053004. <https://www.doi.org/10.1116/6.0000389>
8. Palov A.P., Proshina O.V., Rakhimova T.V., Rakhimov A.T., Voronina E.N. // Plasma Process. Polym. 2021. V. 18. P. 2100007. <https://www.doi.org/10.1002/ppap.202100007>
9. Соловых А.А., Сычева А.А., Воронина Е.Н. // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 7. С. 16. <https://www.doi.org/10.21883/PJTF.2022.07.52286.19085>
10. Кон В. // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 336. <https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0172.200203e.0336>
11. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. 1999. V. 59. № 3. P. 1758. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
12. Blöchl P.E. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 24. P. 17953. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
13. Voevodin V.V., Antonov A.S., Nikitenko D.A., Shvets P.A., Sobolev S.I., Sidorov I. Yu., Stefanov K.S., Voevodin V.V., Zhumatiy S.A. // Supercomput. Frontiers Innovations. 2019. V. 6. № 2. P. 4. <https://www.doi.org/10.14529/jsfi190201>
14. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

15. Chaudhari M., Du J. // J. Vac. Sci. & Technol. A. 2011. V. 29. № 3. P. 031303.
<https://www.doi.org/10.1116/1.3568963>
16. Rimsza J.M., Kelber J.A., Du J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. № 33. P. 335204.
<https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/47/33/335204>
17. Kazi H., Rimsza J., Du J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2014. V. 32. № 5. P. 051301.
<https://www.doi.org/10.1116/1.4890119>
18. De Darwent B. Bond Dissociation Energies in Simple Molecules. Washington: Nat. Bur. Stand, 1970. 60 p.
19. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. // J. Molec. Graphics. 1996. V. 14. № 1. P. 33.
[https://www.doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://www.doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
20. Behrisch R., Eckstein W. Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies. Berlin: Springer-Verlag, 2007. 200 p.

Peculiarities of Interaction of Low-Energy Noble Gas Atoms with Methyl Groups on the *Low-K*-Surface

A. A. Solovykh¹, A. A. Sycheva^{2, *}, E. N. Voronina^{1, 2}

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: sycheva.phys@gmail.com*

In the current work the computer simulations were performed to study the possibility of surface functionalization of *low-K* materials that are used as interlayer insulators within ultralarge integration devices with low-energy (up to 30 eV) noble gas atoms. The simulations were carried out using the *ab initio* density functional theory method assisted with molecular dynamics algorithms implemented in VASP package. The detailed trajectory analysis revealed the conditions under which the irradiation of incident He, Ne, Ar, Xe atoms with the energy up to 30 eV may result in the illumination of near-surface methyl groups responsible for hydrophobic properties of dielectric surface. Based on the data obtained the threshold energy (the minimum atom energy for CH₃-radical formation) was evaluated, and the mechanism peculiarities of such a process under light and heavy atom irradiation were studied. It was shown that in the energy range under consideration the interaction Ne, Ar, and Xe with methyl groups has mainly collisional mechanism, therefore with increase in mass of the incident particle the threshold energy increases. He atom irradiation, on the contrary, is capable to induce the perturbations of the electronic density around the methyl group that stimulate fast atom vibrations and result in CH₃-detachment.

Keywords: *low-K*-dielectrics, surface functionalization, computer simulation, methyl groups.