

Характеризация микро- и мезопористых пленок с помощью метода адсорбционной эллипсометрической порометрии

Д.А. Воротынцев, А.С. Вишневский

МИРЭА – Российский технологический университет, г. Москва, techcenter@mirea.ru

Аннотация — В настоящей работе исследована характеристика структуры пористых пленок с помощью метода адсорбционной эллипсометрической порометрии. Основными преимуществами данного метода являются его относительная простота, а также возможность оценивать не только пористость и размеры пор, но еще и механические свойства пленок. Для автоматизации измерений и расчета параметров пористой структуры пленок было разработано несколько программ для ЭВМ. С их помощью реализуется более точный и простой анализ основных параметров пористых пленок с получением данных не только об открытой пористости и распределении пор по размерам, но также о среднем значении размера пор, полуширине распределения мезопор по размерам, показателе преломления скелетона и доле микропор. При всех своих преимуществах метод адсорбционной эллипсометрической порометрии имеет некоторые ограничения, которые являются важными условиями корректной его работы. Показано, что особую важность имеет термостабилизация подложкодержателя, т.к. это напрямую влияет на точность результатов оценки модуля Юнга. Предложена методика оценки содержания остаточной влаги в газе по наклону моделирующей прямой, аппроксимирующей зависимость показателя преломления от времени.

Ключевые слова — адсорбционная эллипсометрическая порометрия, открытая пористость, размер пор, распределение пор по размерам, модуль Юнга, термостабилизация.

I. ВВЕДЕНИЕ

Для современного микроэлектронного производства важными материалами являются сегнетоэлектрики, а также материалы с малым показателем диэлектрической проницаемости – low- k диэлектрики. Если при разработке low- k пленок необходимо снижать толщину и уменьшать диэлектрическую проницаемость, чтобы сократить RC-задержки межсоединений металлизационной системы, то для применения сегнетоэлектрических пленок, напротив, необходимо увеличивать ее толщину, так, например, при использовании в пьезоэлектрических микроэлектромеханических системах (МЭМС) и некоторых датчиках требуются толщины более 1 мкм. Увеличение толщины пленочных сегнетоэлектриков и снижение диэлектрической проницаемости low- k пленок осуществляется путем включения в материал пор, что реализуется посредством введения в пленкообразующий раствор органических полимеров – порогенов. Выбор порогена и его молекулярного веса существенно влияет на пористую и кристаллическую

структуру, механические и электрофизические свойства формируемой пленки. Контроль таких параметров пленок как толщины, показателя преломления, модуля Юнга и т.д. осуществляется с помощью регулирования относительной пористости [1]. Так, например, при чрезмерном введении порогена в пористом сегнетоэлектрике имеет место образование пор увеличенного размера, что вызывает сильную усадку пленки в процессе кристаллизации, в результате чего толщина и относительная пористость пленки снижаются, вместе с этим деградируют и сегнетоэлектрические свойства [2]. Аналогичные проблемы существуют и в low- k материалах. Широко используемые пористые органо-силикатные пленки обычно имеют мезопористую (диаметр более 2 нм) структуру [3], тогда как современная электронная индустрия весьма критична к размеру пустот в диэлектрическом материале и все острее нуждается в так называемых микропорах, диаметр которых не превышает 2 нм [4] при этом материал должен выдерживать высокие напряжения сдвига на этапе корпусирования и препятствовать возникновению дефектов, вызванных воздействием агрессивной среды в процессе химико-механической полировки [3]. Таким образом, определение пористости, контроль распределения пор по размерам и оценка модуля Юнга являются актуальной и важной задачей при разработке материалов для перспективных микро- и нанoeлектронных систем.

II. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ПОРИСТОСТИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР

Общую или полную пористость V_{full} можно приблизительно оценить с помощью уравнения Лоренца-Лоренца (1) по результатам эллипсометрии, допуская, что показатель преломления матрицы n_s соответствует плотной пленке.

$$V_{full} = 1 - \left(\frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \right) / \left(\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} \right), \quad (1)$$

где n_p – показатель преломления пористой пленки, n_s – показатель преломления плотной пленки (так называемый скелетон).

Однако для точной оценки распределения пор по размерам необходимо применение более сложных подходов. Одним из таких методов является временная спектроскопия аннигиляции позитронов (positron annihilation lifetime spectroscopy – PALS). Этот метод требует применения ускорителя высоких энергий и

является очень сложным в расчетах и не позволяет оценивать размер пор с радиусом, превышающим ~5 нм. Другим методом является азотная порометрия, которая требует весьма больших объемов исследуемого материала. Относительно простым и неразрушающим методом, позволяющим пролить свет на параметры пористой структуры тонких пленок, является адсорбционная эллипсометрическая порометрия (ellipsometric porosimetry – EP). В настоящей работе исследован этот метод применительно к характеристике микро- и мезопористых пленок. Для этого использовалась специально разработанная в РТУ МИРЭА порометрическая приставка к эллипсометру Sentech SE850, выполненная на базе 2-х высокоточных расходомеров Horiba D512MG, которые отличаются высокой точностью и позволяют задавать минимальный расход газа от 0.06% относительно полного диапазона измерения при управлении по цифровому сигналу. С помощью расходомеров осуществляется прецизионное управление составом парогазовой смеси, подаваемой на образец через сопло, которое также было специально спроектировано в РТУ МИРЭА для работы при атмосферном давлении. Первый компонент парогазовой смеси – сухой азот. Второй компонент – газ-носитель (тот же азот), который пробулькивается через термостабилизированный барботер с жидким адсорбатом. В качестве адсорбата использовали изопропиловый спирт. Схема установки и принципы работы метода адсорбционной порометрии отражены на рис. 1. Данный метод основан на методе эллипсометрии, где измеряются такие параметры как Ψ и Δ , отражающие изменения пористой структуры пленки, которая постепенно заполняется молекулами адсорбата из парогазовой смеси. Пропорции данной смеси постепенно меняются, и можно составить зависимости адсорбции и десорбции от парциального давления P/P_0 . Для расчета парциального давления P/P_0 используется следующая формула:

$$P/P_0 = Q_{ads} / (Q_{ads} + Q_{N_2} \cdot (1 - P_{sva} / P_{atm})),$$

где Q_{ads} – расход паров адсорбата, Q_{N_2} – расход газ-носителя (азота), P_{sva} – давление насыщенных паров адсорбата (для изопропилового спирта равно 33 мм рт. ст.), P_{atm} – атмосферное давление (составляет около 750 мм рт. ст.).

Открытую (доступную для адсорбата) пористость V_{open} рассчитывали с помощью модифицированного для порометрии уравнения Лоренца-Лоренца:

$$V_{open} = 100\% \cdot \left(\frac{n_{eff}^2 - 1}{n_{eff}^2 + 2} - \frac{n_{pp}^2 - 1}{n_{pp}^2 + 2} \right) / \left(\frac{n_{ads}^2 - 1}{n_{ads}^2 + 2} \right),$$

где n_{eff} – показатель преломления пористой пленки, частично или полностью заполненной молекулами адсорбата; n_{pp} – показатель преломления пленки до адсорбции (пустые поры); n_{ads} – показатель преломления жидкого адсорбата (1.377 для изопропилового спирта).

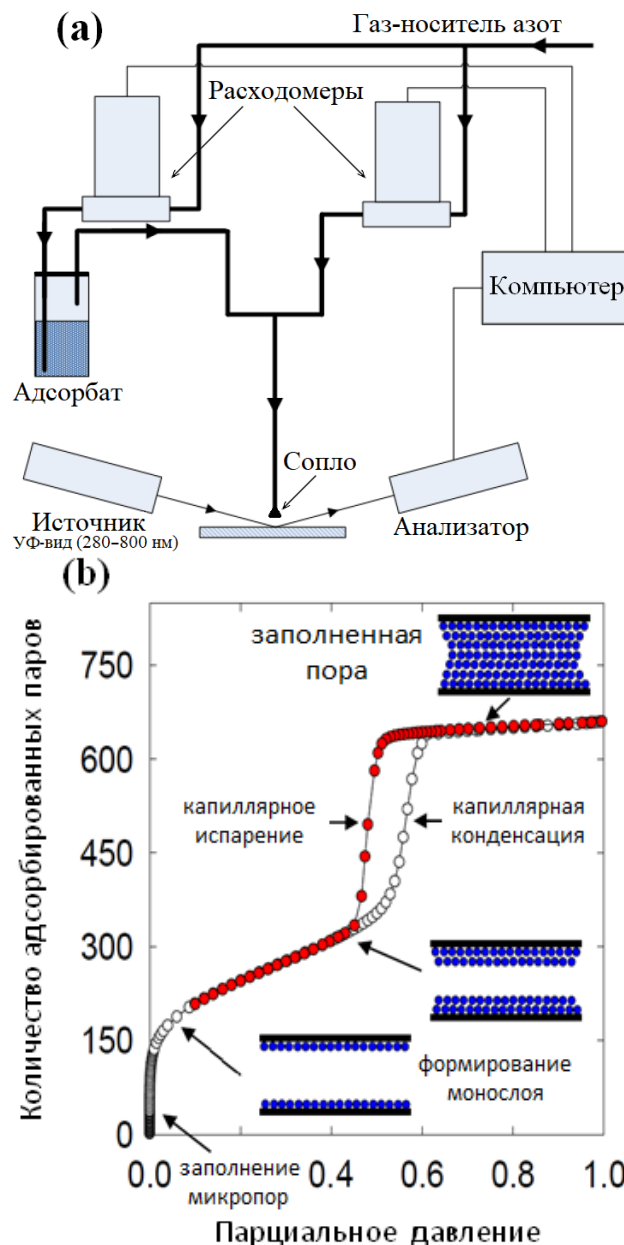


Рис. 1. Схема установки эллипсометрической порометрии (а) и принципы работы адсорбционного метода (б)

Размер (радиус) пор рассчитывали по кривой постепенного заполнения (адсорбции) и опустошения (десорбции) пористой структуры. Расчет основан на уравнении Кельвина [5]:

$$\ln(P/P_0) = \frac{-2\gamma_L \cos \theta}{RT(r_p - t_c)},$$

где P/P_0 – парциальное давление паров адсорбата, γ – поверхностное натяжение адсорбата, V_L – молярный объем адсорбата, Θ – краевой угол при смачивании плотной пленки адсорбатом (в идеальном случае он равен 0°), R – универсальная газовая постоянная, T – температура в Кельвинах, r_p – радиус поры, t_c – толщина слоя, уже адсорбированного на поверхности.

Значения t_c получены из данных адсорбции одного и того же адсорбата на непористом образце, имеющем химически подобную поверхность, и определяются с помощью метода Brunauer–Emmet–Teller (BET):

$$t_c = \frac{d_0 CK(P/P_0)}{[1 - K(P/P_0)][1 + K(C-1)(P/P_0)]},$$

где d_0 – толщина одного монослоя, C – константа BET, K – коэффициент, удовлетворяющий требованию, что $t_c \leq 5 \dots 6$ монослоев при $P = P_0$.

Радиусы пор, вычисленные из изотермы адсорбции, обычно соотносят с размером полостей, а радиус пор, вычисленный из изотермы десорбции, – с размером перешейков, соединяющих эти полости [6].

Для микропор, ширина которых несколько молекулярных диаметров, использование уравнения Кельвина для расчета распределения радиусов пор не корректно, поэтому следует использовать формулу Дубинина-Радушкевича:

$$W = W_0 \exp\left[-(A/E)^n\right]; E = \beta E_0; A = RT \ln(P_0/P)$$

где $n = 2$, W – количество адсорбированных молекул адсорбата при парциальном давлении P/P_0 , W_0 – объем микропор, β – коэффициент сродства, E_0 – характеристическая энергия адсорбции, R – газовая постоянная, T – температура в Кельвинах.

III. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ МОДУЛЯ ЮНГА

Большим преимуществом метода адсорбционной эллипсометрической порометрии является то, что он помимо параметров пористой структуры позволяет оценивать механические свойства. В частности, контроль модуля упругости Юнга является актуальным и очень важным вопросом при разработке новых low- k материалов пригодных для интеграции в перспективных системах металлизации. Модуль Юнга является основной механической характеристикой для оценки прочности пленки. Важность данного параметра обусловлена необходимостью совместимости с технологическими операциями в микроэлектронном производстве. Существует множество методов оценки механических свойств тонких пленок. Основными методами являются: наноидентирование, атомно-силовая микроскопия, спектроскопия поверхностных акустических волн, а также упомянутая выше адсорбционная эллипсометрическая порометрия [3, 7]. Важным преимуществом эллипсометрической порометрии, в отличие от других методов оценки модуля Юнга, является, то, что данный метод неразрушающий и позволяет исследовать очень тонкие пленки. Однако он не применим для плотных материалов. Значения модуля Юнга исследуемых пленок определяются на основе деформаций, вызванных адсорбцией или десорбцией, причем при десорбции обычно зависимость является более выраженной из-за эффекта блокирования пор типа «чернильница» и эффекта кавитации в порах с очень

тонкими перешейками [8]. Поэтому для определения значений модуля Юнга используются экспериментальные изотермы деформации, измеренные с помощью эллипсометрической порометрии при десорбции. Чтобы определить значение модуля Юнга E необходимо аппроксимировать экспериментальную кривую, описывающую изменение толщины пленки d в зависимости от парциального давления паров адсорбата P/P_0 по формуле:

$$d = d_0 + k \cdot \ln(P/P_0), \quad (2)$$

где d_0 – начальная толщина пленки (до начала процесса десорбции, т.е. при $P/P_0 = 1$).

Метод оценки модуля Юнга с помощью аппроксимации изотерм деформации представлен на рис. 2, где верхняя часть иллюстрирует деформацию пленки при опустошении (справа налево) пор от сконденсированного в них жидкого адсорбата, а график показывает аппроксимацию участка полученных экспериментальных данных.

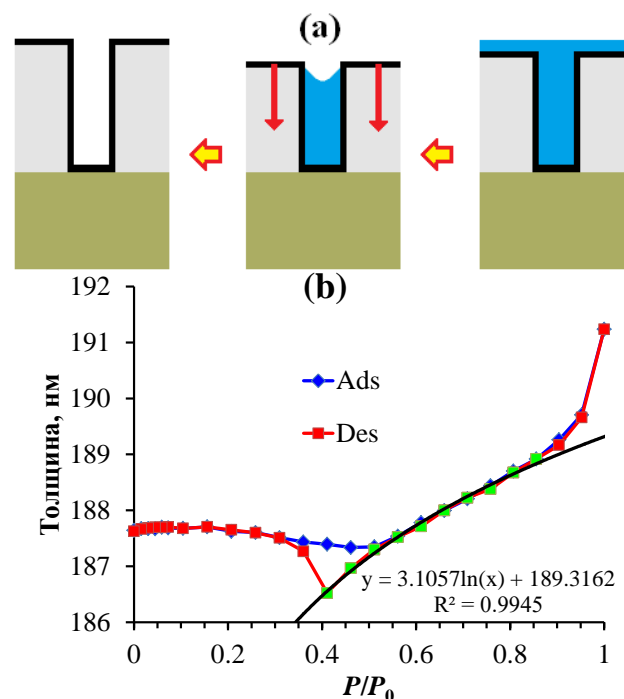


Рис. 2. Деформация пленки при опустошении пор от сконденсированного в них жидкого адсорбата (а) и расчет модуля Юнга с помощью аппроксимации участка десорбционной (кривая Des) изотермы деформации (б)

Аппроксимирующая кривая и уравнение (2) позволяют получить коэффициент k , который затем используется для вычисления модуля Юнга по следующей формуле:

$$E = \frac{d_0 RT}{k V_L},$$

где R – газовая постоянная, T – температура в Кельвинах, V_L – молярный объем адсорбата. Как видно из уравнения, молярный объем адсорбата – это

единственная молекулярная характеристика, необходимая для расчета модуля Юнга по экспериментальным данным эллипсометрической порометрии.

Этот метод позволяет оценивать значения модуля Юнга микро- и мезопористых пленок до 5–8 ГПа [9]. Следует отметить, что в микропористых материалах этот метод работает хуже, т.к. в таких порах нет жидкого мениска (см. рис. 2 а), а протекает объемная конденсация по Дубинину-Радушкевичу, поэтому физика капиллярного сжатия иная [10].

IV. АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Для автоматизации измерений, анализа и расчета параметров пористой структуры микро- и мезопористых пленок методом адсорбционной эллипсометрической порометрии были написаны 2 специальные программы для ЭВМ.

А. «Автоматизация метода эллипсометрической порозиметрии» (свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2020667755 от 29.12.2020)

Данная программа предназначена для автоматизированного измерения изотерм адсорбции и/или десорбции, осуществляемого на эллипсометрах Sentech под управлением приложения SpectraRay II (версия 5680 и выше), с одновременным экспресс-анализом получаемых результатов. Автоматизированный сбор экспериментальных данных осуществляется методом спектральной эллипсометрии путем последовательного измерения эллипсометрических параметров в заданном диапазоне длин волн при одновременном изменении состава подаваемой на образец двухкомпонентной парогазовой смеси сухого инертного газа: чистого и пропущенного через барботер с жидким адсорбатом. Парциальное давление паров адсорбата регулируется изменяемыми потоками инертного газа, пропускаемыми через соответствующие расходомеры, управляемые программой в пределах 0–100%. Затем программа инициирует аппроксимацию полученных спектральных кривых и определяет значения показателя преломления и толщины. По значению показателя преломления на каждом шаге автоматизированного измерения вычисляется относительный объем адсорбата, поглощенного пористой структурой. Из полученных таким образом изотерм программа производит оценку параметров исследуемого пористого материала: значений открытой пористости и преимущественного размера (радиуса) пор при адсорбции и/или десорбции. Результатом работы программы также является визуализация распределения пор по их размерам в виде графика. Все полученные экспериментальные порометрические данные автоматически сохраняются в ехр-файл приложения SpectraRay II. Также автоматически генерируется и сохраняется dat-файл результатов в числовом виде, допускающем их

обработку сторонними приложениями для дальнейшего подробного анализа.

В. «Расчет параметров пористой структуры и модуля Юнга по результатам измерений методом эллипсометрической порометрии» (подана заявка на официальную регистрацию программы для ЭВМ)

Программа предназначена для расчета параметров пористой структуры и модуля Юнга по результатам измерений методом адсорбционной эллипсометрической порометрии. Автоматизированный анализ и расчет параметров пористой структуры микро- и мезопористых пленок осуществляется непосредственно на рабочем листе книги Excel – интерактивном шаблоне, включающем таблицы измерений и результатов, используемые константы, формулы, изотермы и диаграммы, с автоматическим либо ручным вводом значений входных данных (таблица измерений и температура). Для удобства пользования программой реализована автоматизированная загрузка и выгрузки данных, в частности, для обработки в специальном программном обеспечении, позволяющем проводить более глубокий анализ микропористой структуры. Результатом работы программы являются автоматически созданные на листе с данными интерактивные: сводная таблица, изотермы и диаграммы, отражающие все изменения, в том числе при ручном варьировании входных параметров. Также в программе реализована удобная в использовании методика оценки модуля Юнга. Настоящая программа позволяет получать уточненный и расширенный набор данных не только об открытой пористости и распределении пор по размерам (преимущественный размер пор, а также размер перешейков, соединяющих поры, если пористая структура содержит поры типа «чернильница»), но также данные о среднем значении размера пор, полуширине распределения мезопор по размерам и показателе преломления скелетона. При наличии микропор программа позволяет оценить их долю, выраженную в процентах.

Также готовится к подаче заявка на официальную регистрацию программы для ЭВМ, которая моделирует изотермы адсорбции и десорбции. С ее помощью можно эффективно увеличить дискретность экспериментальных точек, а значит получить более гладкое распределение пор по размерам. Работа данного программного модуля заключается в разбиении экспериментальной кривой на 3 участка с последующей их аппроксимацией с использованием полиномиальной функции до 20-го порядка, отдельной для каждого из участков. Затем полученные полиномы (на заданных участках) соединяются в одну моделирующую кривую с минимальной нелинейностью стыковки участков друг с другом, т.к. даже небольшая нелинейность дает ощутимый всплеск производной. Работа данной программы проиллюстрирована на рис. 3, где помимо изотермы (рис. 3 а) приведен результат и его сопоставление с распределением, рассчитанным по экспериментальным данным (рис. 3б).

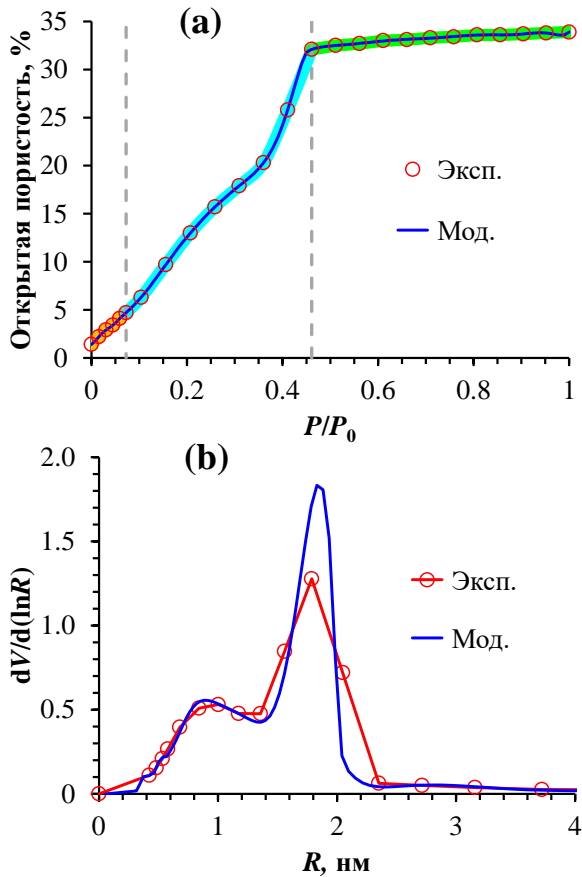


Рис. 3. Изотерма (а) и соответствующие ей распределения пор по размерам (б): построенные/рассчитанные по экспериментальным данным (Эксп.) и по моделирующей кривой (Мод.)

В качестве примера взята пленка с бимодальным распределением пор по размерам для более наглядной демонстрации работы программы. Коэффициент корреляции $R^2 \approx 0.99999$.

V. ОГРАНИЧЕНИЯ МЕТОДА АДсорбЦИОННОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЙ ПОРОМЕТРИИ

Важными условиями корректной работы метода являются:

A. Прозрачность пленки в исследуемом диапазоне длин волн

Обычно в эллипсометрии используют диапазон УФ–видимого света с длинами волн $\lambda = 300 \dots 800$ нм. Таким образом, для успешного измерения пленки она должна быть прозрачна в этом диапазоне. Следует отметить, что при увеличении толщины (более ~ 1 мкм) пористая пленка ЦТС становится менее прозрачной, а значит, экспериментальные результаты будут хуже аппроксимироваться, что не позволит достоверно оценить параметры пористой структуры.

B. Параметры оптической модели исследуемого образца должны обеспечивать стабильный результат подгонки

Для пористых low- k материалов хороший результат дает трехслойная (воздух/пленка/кремний) модель Коши для термического SiO_2 при подгонке толщины d и показателя преломления n в диапазоне $\lambda = 300 \dots 800$ нм. Результат обычно приводится для длины волны красного лазера $\lambda = 632.8$ нм.

В случае пористых сегнетоэлектрических материалов трехслойная (воздух/пленка/платина) модель Коши также хорошо работает, но аппроксимируемый диапазон приходится ограничивать слева ($\lambda \geq 400$ нм), что немного снижает число экспериментальных точек. Также при характеристике пленок пористых сегнетоэлектриков необходимо учитывать, что их поверхность может быть шероховатой, т.е. коэффициент поглощения $k \neq 0$, поэтому результаты подгонок становятся более вариативными: зависят от начальных значений и не повторяются. Это существенное ограничение приводит к тому, что в таких пленках для получения достоверных результатов приходится фиксировать толщину d и подгонять только n и k (в некоторых случаях целесообразно фиксировать также k). Конечно, при этом не получится оценить модуль Юнга E таких пленок, т.к. $d = \text{const}$. Однако значение E этих пленок в любом случае находится за пределами возможностей метода.

C. Адсорбат должен соответствовать специфике исследуемого материала

Некоторые адсорбаты могут плохо смачивать поверхность исследуемой пленки (краевой угол $\Theta \gg 0^\circ$), что не позволит получить достоверные результаты. Свойства используемого адсорбата также влияют на предельный размер анализируемых пор, который прямо пропорционален поверхностному натяжению адсорбата γ , т.е. чем выше γ , тем больше размер регистрируемых пор. Так, например, использование изопропилового спирта ($\gamma = 0.022$ Н/м) не позволит оценить пористость и распределение пор в материале с относительно большими мезопорами ($R_{\text{ads}} > 32$ нм, см рис. 4, который показывает, что изотермы не достигают насыщения). Увеличенный диапазон размера пор можно достичь, например, с помощью толуола ($\gamma = 0.029$ Н/м), однако общим ограничением метода является радиус пор более 50 нм.

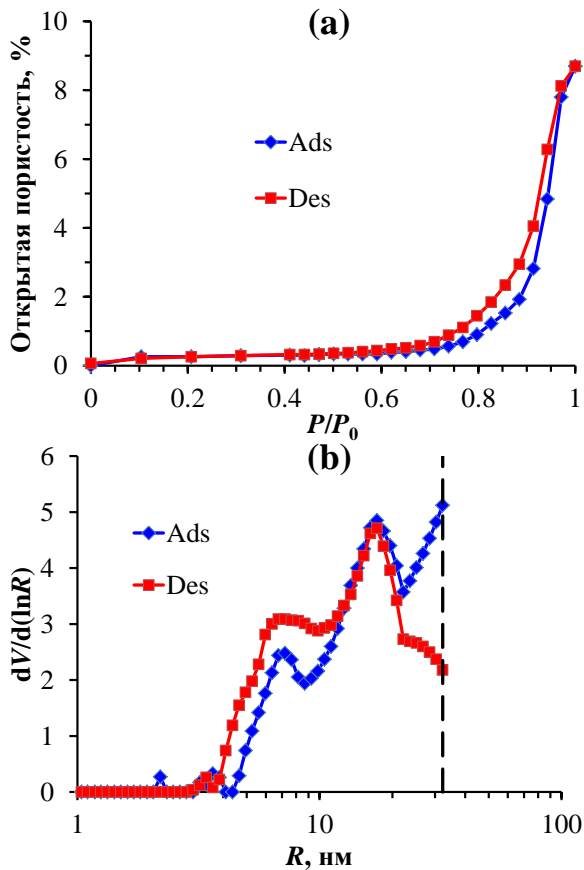


Рис. 4. Изотермы (а) и соответствующие им распределения пор по размерам (б) мезопористых пленок цирконата-титаната свинца (пороген поливинилпирролидон 360 000, концентрация 6.6 вес.%, полная пористость ~31%)

D. Стабилизация и идентичность температуры адсорбата, подложкодержателя и воздуха

Из-за нестабильной и/или неодинаковой температуры адсорбата, подложкодержателя и воздуха усиливаются процессы нестационарной конденсации паров адсорбата, в частности на стенках трубопроводной арматуры и сопла. Таким образом, в процессе итерационного измерения, которое длится не менее 30 минут, непосредственно на поверхность исследуемой пленки может попадать то меньше, то больше паров адсорбата относительно расчетного количества. В этом случае могут быть получены недостаточно точные экспериментальные данные d и n , что впоследствии приведет к провалам/завалам значений некоторых или всех точек на изотермах. Термостабилизация особенно критична для достоверной оценки механических свойств. На рис. 5 приведены примеры двух изотерм, полученных при различных условиях. Следует отметить, что для исследования был использован образец с высоким модулем Юнга, значения которого находятся на пределе возможностей метода, что накладывает дополнительные требования к качеству эксперимента, т.к. изменение толщины мезопористого образца не превышает 2 нм.

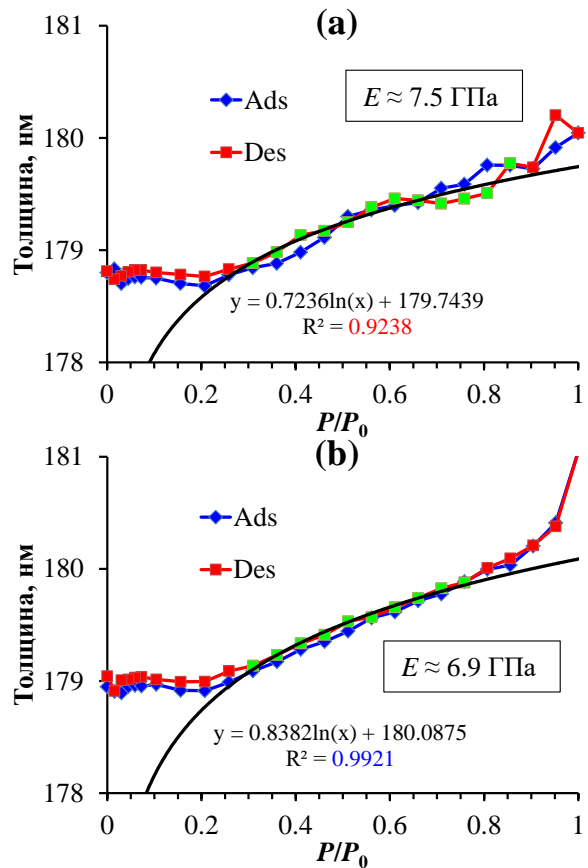


Рис. 5. Изотермы деформации при отсутствии (а) и при наличии (б) термостабилизации подложкодержателя на примере мезопористого образца с высоким модулем Юнга

E. Минимизация влажности газа-носителя (азота)

Высокое содержание влаги в газе-носителе приводит к увеличению показателя преломления начальной точки, а значит снижению регистрируемой пористости, которая оказывается ниже действительной. Чем больше влаги в газе, тем сильнее эта точка смещается, особенно критично для гидрофильных образцов. Несмотря на то, что порометрическая приставка снабжена тремя фильтрами-осушителями адсорбционного типа, обнаружено, что после больших расходов газа (например, для продувки трубопроводной арматуры) наблюдается повышение его остаточной влажности. К сожалению, датчики измерения влажности на низких уровнях (точка росы ниже минус 100°C) отличаются высокой ценой, поэтому была произведена попытка оценки остаточной влажности азота с помощью одной из имеющихся в наличии гидрофильных мезопористых органосиликатных пленок. Как видно из рис. 6, относительную оценку содержания остаточной влаги в газе отражает наклон моделирующей прямой, проходящей через экспериментальные точки показателя преломления пленки от времени нахождения под соплом с газом.

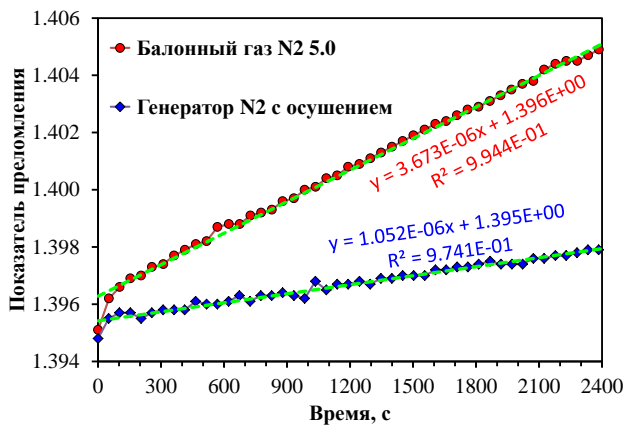


Рис. 6. Оценка содержания остаточной влаги в газе по наклону моделирующей прямой, аппроксимирующей зависимость показателя преломления от времени

F. Используемое эллипсометрическое приложение

В настоящем исследовании было выявлено, что при подгонке одних и тех же эллипсометрических экспериментальных зависимостей в программах SpectraRay версий II и III могут быть получены немного различающиеся данные. Так, например, показатель преломления может отличаться на несколько сотых (напр., $n = 1.3046$ при $MSE = 0.62$ и $n = 1.3053$ при $MSE = 0.81$, соответственно), что является достаточно большой погрешностью в эллипсометрии. Вероятно, это связано с изменением алгоритма подгонки. Так же выявлено, что в приложении SpectraRay III изотермы деформации получаются немного более гладкие, соответственно они лучше аппроксимируются (выше коэффициент корреляции R^2), следовательно, удается получить более достоверные и повторяемые результаты.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы и предложены усовершенствованные подходы к характеристике пористых пленок с помощью метода адсорбционной эллипсометрической порометрии, позволяющие выполнять более точную оценку модуля Юнга, пористости и распределения пор по размерам – ключевых параметров для разработки материалов для перспективных микро- и нанoeлектронных систем. Разработанные программы для автоматизации измерений и расчета параметров пористой структуры и модуля Юнга позволяют проводить более глубокий анализ пористых пленок с получением данных не только об открытой пористости и распределении пор по размерам, но также о среднем значении размера пор, полуширине распределения мезопор по размерам, показателе преломления скелетона и доле микропор. Показано, что при всех своих преимуществах у метода эллипсометрической порометрии существуют некоторые ограничения, которые могут влиять на его корректную работу. Обнаружено, что особую важность имеет термостабилизация подложкодержателя, т.к. это напрямую влияет на точность результатов оценки

модуля Юнга. Предложена и апробирована методика оценки содержания остаточной влаги в газе по наклону моделирующей прямой, аппроксимирующей зависимость показателя преломления от времени. Основными ограничениями метода являются толщина пленок более ~ 1 мкм и радиус пор более ~ 50 нм, однако имеют влияние и прочие факторы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность М.Р. Бакланову и К.П. Могильникову за обсуждения и консультации.

ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 18-29-27022 и 19-29-03058.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nenashev R.N., Vishnevskiy A.S., Kotova N.M., Vorotilov K.A. Properties of Sol-Gel Derived Thin Organoalkylenesiloxane Films // *Inorganic Materials*. – 2018. V. 54. № 4. P. 405–411.
- [2] Stancu V., Lisca M., Boerasu I., Pintilie L., Kosec M. Effects of porosity on ferroelectric properties of $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ films // *Thin Solid Films*. 2007. V. 515. № 16. P. 6557–6561.
- [3] Ovchinnikov I.S., Vishnevskiy A.S., Seregin D.S., Rezvanov A.A., Schneider D., Sigov A.S., Vorotilov K.A., Baklanov M.R. // Evaluation of Mechanical Properties of Porous OSG Films by PFQNM AFM and Benchmarking with Traditional Instrumentation, *Langmuir*. 2020. V. 36. № 32. P. 9377–9387.
- [4] Sing K.S.W. Characterization Of Porous Solids: An Introductory Survey // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991. V. 62. P. 1–9.
- [5] Baklanov M.R., Mogilnikov K.P., Polovinkin V.G., Dultsev F.N. Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. 2000. V. 18. № 3. P. 1385.
- [6] Ravikovitch P.I., Neimark A.V. Density Functional Theory of Adsorption in Spherical Cavities and Pore Size Characterization of Templated Nanoporous Silicas with Cubic and Three-Dimensional Hexagonal Structures // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 5. P. 1550–1560.
- [7] Ovchinnikov I., Orlov G., Seregin D., Vishnevskiy A., Vorotilov K., Sigov A. Mechanical properties of nanoporous organo silicate glass films for the use in integrated circuits interconnects // *AIP Conference Proceedings*. 2020. V. 2308. P. 050003.
- [8] Baklanov M., Green M., Maex K., Dielectric Films for Advanced Microelectronics // *John Wiley & Sons, Ltd, Chichester*. 2007. P. 508.
- [9] Rasadujaman M., Wang Y., Zhang L., Naumov S., Attallah A.G., Liedke M.O., Koehler N., Redzheb M., Vishnevskiy A.S., Seregin D.S., Wu Y., Zhang J., Leu J., Wagner A., Vorotilov K.A., Schulz S.E., Baklanov M.R. A detailed ellipsometric porosimetry and positron annihilation spectroscopy study of porous organosilicate-glass films with various ratios of methyl terminal and ethylene bridging groups // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. V. 306. P. 110434.
- [10] Coudert F.X., Fuchs A.H., Neimark A.V. Comment on Volume shrinkage of a metal-organic framework host induced by the dispersive attraction of guest gas molecules // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014. V. 16. № 9. P. 4394–4395.

Characterization of Micro- and Mesoporous films with the Aid of Adsorption Ellipsometric Porosimetry Method

D.A. Vorotyntsev, A.S. Vishnevskiy

MIREA – Russian technology university, Moscow, techcenter@mirea.ru

Abstract — The study analyses structure parameters of thin porous films using a method of adsorption ellipsometric porosimetry. This method is based on the ellipsometry method, where parameters such as Ψ and Δ are measured, reflecting changes in the porous structure of the film, which is gradually filled with adsorbate molecules from the vapour-gas mixture. The advantages of this method are relative simplicity, the indestructibility of the film when studying its structure, as well as the ability to evaluate not only the porosity and pore size but also the mechanical properties of the films. However, this method does not apply to dense materials. Several computer programs have been developed to automate measurements and calculate the parameters of the porous structure of films. With their help, more accurate and simple analysis of the main parameters of porous films is realized by obtaining data not only on open porosity and pore size distribution, but also on the average pore size, the half-width of the mesopore size distribution, the refractive index of the skeleton, and the fraction of micropores. It was found that for all its advantages, the method of adsorption ellipsometric porosimetry has several limitations, which are important conditions for its correct operation. It is shown that thermal stabilization of the substrate holder is of particular importance since this directly affects the accuracy of the Young's modulus estimation results. Also, a technique was proposed for assessing the residual moisture in gas by the slope of the modelling straight line, which approximates the dependence of the refractive index on time, which should improve the accuracy of evaluating the porosity values.

Keywords — adsorption ellipsometric porosimetry, open porosity, pore size, pore size distribution, Young's modulus, thermal stabilization.

REFERENCES

- [1] Nenashev R.N., Vishnevskiy A.S., Kotova N.M., Vorotilov K.A. Properties of Sol–Gel Derived Thin Organoalkylenesiloxane Films // *Inorganic Materials*. – 2018. V. 54. № 4. P. 405–411.
- [2] Stancu V., Lisca M., Boerasu I., Pintilie L., Kosec M. Effects of porosity on ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ films // *Thin Solid Films*. 2007. V. 515. № 16. P. 6557–6561.
- [3] Ovchinnikov I.S., Vishnevskiy A.S., Seregin D.S., Rezmanov A.A., Schneider D., Sigov A.S., Vorotilov K.A., Baklanov M.R. // Evaluation of Mechanical Properties of Porous OSG Films by PFQNM AFM and Benchmarking with Traditional Instrumentation, *Langmuir*. 2020. V. 36. № 32. P. 9377–9387.
- [4] Sing K.S.W. Characterization Of Porous Solids: An Introductory Survey // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991. V. 62. P. 1–9.
- [5] Baklanov M.R., Mogilnikov K.P., Polovinkin V.G., Dultsev F.N. Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. 2000. V. 18. № 3. P. 1385.
- [6] Ravikovitch P.I., Neimark A.V. Density Functional Theory of Adsorption in Spherical Cavities and Pore Size Characterization of Templated Nanoporous Silicas with Cubic and Three-Dimensional Hexagonal Structures // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 5. P. 1550–1560.
- [7] Ovchinnikov I., Orlov G., Seregin D., Vishnevskiy A., Vorotilov K., Sigov A. Mechanical properties of nanoporous organo silicate glass films for the use in integrated circuits interconnects // *AIP Conference Proceedings*. 2020. V. 2308. P. 050003.
- [8] Baklanov M., Green M., Maex K., Dielectric Films for Advanced Microelectronics // John Wiley & Sons, Ltd, Chichester. 2007. P. 508.
- [9] Rasadujaman M., Wang Y., Zhang L., Naumov S., Attallah A.G., Liedke M.O., Koehler N., Redzheb M., Vishnevskiy A.S., Seregin D.S., Wu Y., Zhang J., Leu J., Wagner A., Vorotilov K.A., Schulz S.E., Baklanov M.R. A detailed ellipsometric porosimetry and positron annihilation spectroscopy study of porous organosilicate-glass films with various ratios of methyl terminal and ethylene bridging groups // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. V. 306. P. 110434.
- [10] Coudert F.X., Fuchs A.H., Neimark A.V. Comment on Volume shrinkage of a metal–organic framework host induced by the dispersive attraction of guest gas molecules // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014. V. 16. № 9. P. 4394–4395.