

ULSI 用超高速ワイヤレス配線システム (4)

—Low-k/Cu 配線—

吉川 公磨 (ナノデバイス・システム研究センター教授, 先端研半導体集積科学専攻),
坂本 亨 (先端研量子物質科学専攻 M2)

1. 研究目的

ULSI はスケーリング則 [1] に則って縮小化されるが、このスケーリング則に従うと ULSI 配線技術は配線層増加という壁に阻まれる。これは ULSI 配線の RC 遅延によるものであり、RC 遅延克服には低抵抗金属配線と低誘電率 (Low-k) の配線層間絶縁膜の採用が必須である。更に ULSI 消費電力削減という観点でも Low-k 膜の配線絶縁膜への適用が必要となる。本研究は比誘電率 3 以下の Low-k 膜を開発し、さらに多層プロセスの低コスト化の方法としてドライエッチングを省略するプロセスを開発する。

2. これまでの研究成果概要

Methylsilsequioxane (MSQ) は低誘電率をもち、低誘電率層間絶縁膜として用いることができる。Methylsilsequiazane (MSZ) は MSQ の前駆体ポリマーであり、これに光酸発生剤 (PAG, Photoacid generator) を添加することで MSZ ポリマーに感光性をもたせることができる。この感光性 MSZ は紫外光 (例えば i 線) や電子線ビーム等により露光を行うことができる。実際に感光性 MSZ のリソグラフィは紫外光、KrF エキシマレーザ、電子線ビーム、SOR X 線などで行われている [3-5]。これらの感光性 MSZ リソグラフィにおいてはビアやトレンチ・パターンを、ドライエッチング工程を使うことなく直接形成することができる。感光性 MSZ を用いるプロセスはドライエッチレス・プロセスであり、よってレジスト塗布工程やアッシング工程も使う必要はない。それゆえドライエッチレス・プロセスにより工程数削減を行うことができる。またドライエッチングやアッシングは Low-k 層間絶縁膜の信頼性を落とすことが知られる。例えば NH₃ アッシング・プロセスにおける Low-k 膜中のボイド形成等である [6]。ドライエッチレス・プロセスの導入は Low-k 膜の信頼性問題の根本解決になるが、同時にハードマスクやエッチストップ層が不必要であるので結果的に ULSI 多層配線における実効誘電率低減を行うことができる。図 1 に MSQ と MSZ の化学式を示す。Si ウェハに感光性 MSZ をスピコートし、感光性 MSZ 膜を成膜した後、電子線ビーム露光装置により直接パターンニングを行うことができる。この一連の化学反応を図 2 に示す。感光性 MSZ の直接パターンニングにおける露光プロファイルを計算するため、露光における化学反応を速度反応式に書き直した。この速度反応式を図 3 に示す。この速度反応微分方程式群を解くことで

露光パターンニング確率を与える式として次式を与えた。

$$P(t) = 1 - \exp(-\gamma t) \quad (1)$$

ここで γ は次式で与えられる。

$$\gamma = \left(1 - \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_2 [H_2O]} \right) k_1 [H^+] \quad (2)$$

ここで k_{-1} と k_1 と k_2 はそれぞれの反応における速度定数であり、 $[H_2O]$ と $[H^+]$ はそれぞれ MSZ 膜中の H₂O モル濃度と H⁺ モル濃度である。H₂O モル濃度と H⁺ モル濃度はプロセスパラメータに依存し、またそれぞれ拡散方程式を解くことで挙動を与えることができる。図 4 に感光性 MSZ の露光プロファイルの SEM (走査型電子顕微鏡) 写真を載せる。このプロファイルは露光後 25°C、80% 相対湿度 (Relative Humidity, RH) で 3 分間加湿処理をしたものである。この露光プロファイルを上記パターンニング確率式でフィッティングしたものが、図 5 である。このパターンニング確率式を用いた定性的議論により、感光性 MSZ 露光プロセスにおいて、H⁺ モル濃度の増加させ、かつ H₂O モル濃度を可能な限り低くする必要があることが分かった。これを感光性 MSZ 露光プロセスに応用した結果が図 6 であり、アスペクト比 3.9、最小実寸法 90nm の直接パターンニングを行うことができた。

感光性 Low-k 膜の更なる低誘電率化を行う為、空孔化 (ポーラス化) を行い、実際にリソグラフィを行った。空孔径分布は X 線散乱測定 (XRS, X-ray scattering measurement) により求めた。この XRS 測定にはリガク ATX-E X 線回折装置を用いた。結果は図 7 に示す。空孔径最大分布径は 10 wt% ポロジェン添加、20 wt% ポロジェン添加 MSQ においてそれぞれ 1.37 nm、2.03 nm であり、平均分布径はそれぞれ 2.30 nm、3.72 nm であった。感光性ポーラス MSQ の誘電率は誘電率-電圧測定 (CV 測定) を用いて測定し、比誘電率はポロジェンなし、ポロジェン 10 wt% 添加、20 wt% 添加それぞれにおいて 3.25、3.05、2.73 であった (図 8 参照)。ポロジェン添加による誘電率低減は有効媒質近似 (EMA) による計算値とよい相関が得られた。ここで EMA による誘電率式として次式を用いた [7]。

$$k_p = \frac{(k_s + 2) + 2(1-x)(k_s - 1)}{(k_s + 2) - (1-x)(k_s - 1)} \quad (3)$$

ここで k_p はポーラス Low-k 膜の比誘電率であり、 k_s は Low-k 膜の骨格部分の比誘電率である。計算値と実測値の違いは感光性ポーラス MSQ 膜に水分の吸

着等が起こったためと考えられる[8]。感光性 MSZ の電子顕微鏡写真を図 9 に示す。図 9(b) は感光性ポーラス MSZ の現像後の SEM 写真であるが、トレンチパターン側面に残渣物が確認される。これはポロジェン添加物であり、ポロジェンが TMAH 現像液に可溶でないために残渣物が残る。しかしポロジェンは 400 °C キュアを行うと揮発するので、キュア後の SEM 写真である図 9(c) においてはこのような残渣は確認されない。それゆえに電子線ビーム・リソグラフィにより感光性ポーラス MSQ のライン・アンド・スペースパターンを形成することができた。

3. まとめと今後の展望

感光性 Low-k ULSI 層間絶縁膜を開発し、露光パターンニングプロセスについて成膜プロセス評価と化学速度論考察を行い、それを再びプロセスにフィードバックすることで高アスペクト比 (3.9) を有する感光性 Low-k 膜の直接パターンニングを行うことができた。最小実露光パターンは L&S パターンにおいて 90 nm であった。また感光性 Low-k 膜の更なる低誘電率化を行う為に空孔化 (ポーラス化) を行い、感光性ポーラス MSQ 層間絶縁膜を開発した。感光性ポーラス MSQ (20wt%ポロジェン濃度) ではポロシティは 17% であり、空孔半径は 2.2 nm であり、また誘電率は 2.73 であった。感光性ポーラス MSQ 膜において電子線ビーム・リソグラフィを行い、ドライエッチングなしで 5~200 nm のライン・アンド・スペースパターンを形成することができた。

感光性 Low-k 膜は次世代 ULSI 配線材料として、信頼性、コスト低減などのメリットがある。またこれまでの研究から研究段階における加工面の信頼性も得られ、多彩な応用を考えることができる。一例としてはフォトリソグラフィ等の光学機能性材料として応用することができる。

4. 参考文献

- [1]. R.H. Dennard, F.H. Gaensslen, H-N. Yu, V.L. Rideout, E. Bassous and A.R. LeBlanc: IEEE J. Solid-State Circuits 9 (1974) 6.
- [2]. S. Mukaigawa, T. Aoki, Y. Shimizu and T. Kikkawa: Jpn. J. Appl. Phys. 39(2000) 2189.
- [3]. T. Kikkawa, T. Nagahara and H. Matsuo: Appl. Phys. Lett. 78 (2001)2557.
- [4]. M. Tada, T. Ogura, and Y. Hayashi: Extended Abstracts of the 2002 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, (2002) 44.
- [5]. S. Kuroki, T. Kikkawa, H. Kochiya and S. Shishiguchi: Jpn. J. Appl. Phys. 42(2003) 1907.
- [6]. A. Matsushita, N. Ohashi, K. Inukai, H. J. Shin, S. Sone, K. Sudou, K. Misawa, I. Matsumoto and N. Kobayashi: Proc. ITC (2003) 147.
- [7]. N. Hata, C. Negoro, K. Yamada, H. S. Zhou, Y. Oku and T. Kikkawa: Extended Abstracts of the 2002 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, (2002) 496.
- [8]. S. Sakamoto, S. Kuroki and T. Kikkawa: Extended Abstracts of the 2003 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, (2003) 478-479.

5. 研究業績

掲載論文

1. S. Kuroki, T. Kikkawa, H. Kochiya and S. Shishiguchi, "Low-k Dielectric Film Patterning by X-Ray Lithography", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003), pp. 1907-1910.

2. S. Kuroki, S. Sakamoto and T. Kikkawa, "A Novel Photosensitive Porous Low-k Interlayer Dielectric Film", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2004), pp 1820-1824.

プロシーディング

3. S. Kuroki, T. Kikkawa, H. Kochiya and S. Shishiguchi, "Direct Patterning of Low-k Dielectric Films using X-ray Lithography", Extended Abstracts of the 2004 International Conference on Solid State Devices and Materials, pp.464-465

4. S. Kuroki, T. Hirota and T. Kikkawa, "A Novel Photosensitive Porous Low-k Interlayer Dielectric Film", Extended Abstracts of the 2003 International Conference on Solid State Devices and Materials, pp.468-469.

5. S. Sakamoto, S. Kuroki and T. Kikkawa, "Influence of Humidity on Electrical Characteristics of Porous Silica Films", Extended Abstracts of the 2003 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, (2003) 478-479.

6. S. Kuroki, S. Sakamoto and T. Kikkawa, "Direct Patterning of Photosensitive Porous Low-k Film and Its Electrical Characteristics", Proceedings of The 65th Symposium on Semiconductors and Integrated Circuits Technology, pp.468-469.

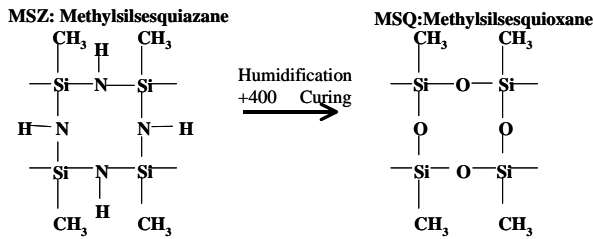


Fig. 1. The chemical structure of MSZ-MSQ

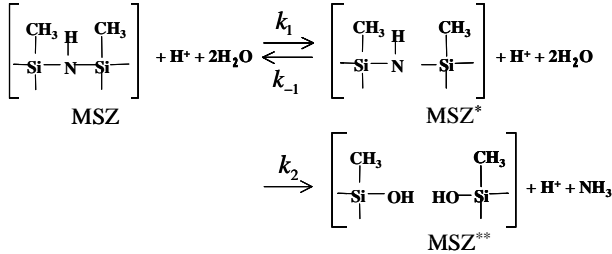


Fig. 3. Reaction path for photosensitive MSZ: MSZ* shows mol concentration of the activated Si-N-Si bond. MSZ** is mol concentration of broken Si-N-Si bond. , and are the reaction rates for each reaction.

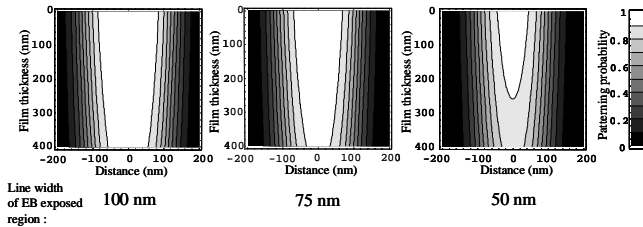


Fig. 5. Reaction probability as a function of EB exposed line width in the post-humidification process: it is found that the exposed pattern form is dependent on the line width. (H⁺ diffusion time: 1420 sec, H₂O diffusion time: 180 sec)

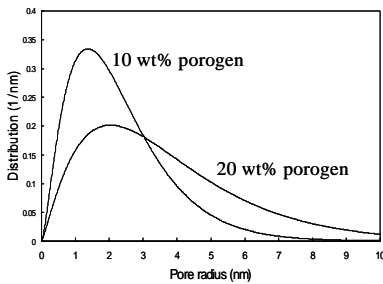


Fig. 7. Pore radius distribution of photosensitive porous MSQ: peak pore radii of photosensitive porous MSQ with 10 wt% porogen and 20 wt% porogen were 1.37 nm and 2.03 nm, respectively.

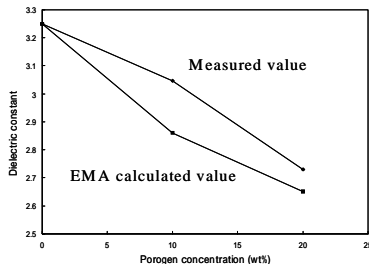


Fig. 8. Dielectric constants of photosensitive porous MSQ: the dielectric constant of photosensitive MSQ decreased with increasing porogen concentration.

Photosensitive-MSZ EB Exposure+Humidification Chemical Amplified Effect

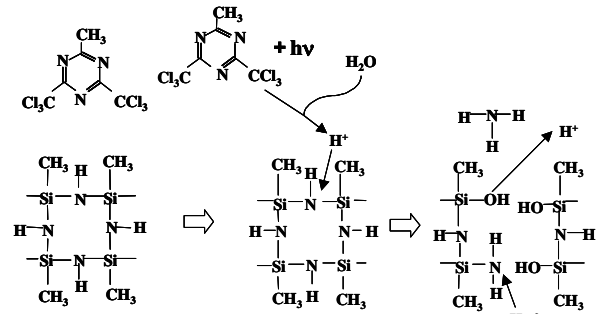


Fig. 2. Schematic diagram of photo-amplified reaction in photosensitive MSZ film.

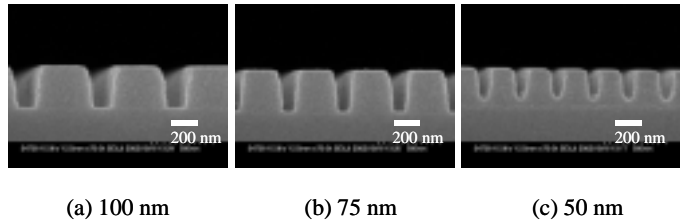


Fig. 4. SEM micrographs of photosensitive MSZ in an conventional process. The lengths given below the images are the design sizes.

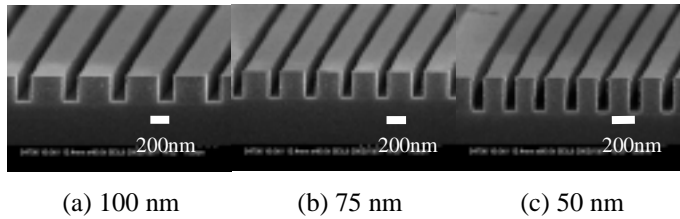
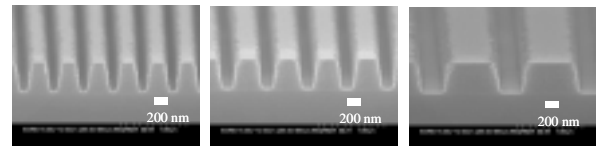


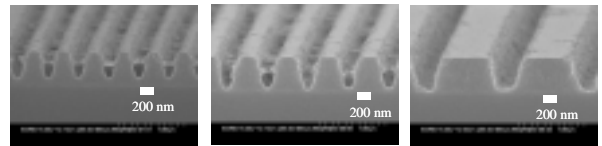
Fig. 6. SEM micrographs of photosensitive MSZ in an improved process (exposure dose: 111 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, L/S=1:5). The lengths given below the images are the design sizes.

(a) Photosensitive MSZ without porogen



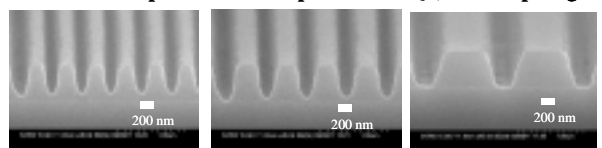
Design Size: 75 nm 100 nm 200 nm

(b) Photosensitive MSZ with porogen (10 wt% porogen)



Design Size: 75 nm 100 nm 200 nm

(c) 400 Cured photosensitive porous MSQ (10 wt% porogen)



Design Size: 75 nm 100 nm 200 nm

Fig. 9. SEM micrographs of photosensitive porous MSQ: (a) photosensitive MSZ without porogen, (b) photosensitive MSZ with 10 wt % porogen and (c) cured photosensitive porous MSQ (10 wt% porogen). The electron beam exposure dose was 9.0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.