

「トライアルユース課題実施報告書」

- ①実施課題番号：2003B0390-NI-np-TU
- ②実施課題名：微小角入射 X 線散乱による、ポーラス低誘電率材料の構造解析
- ③使用ビームライン：BL19B2
- ④実験責任者所属機関及び氏名：株式会社 富士通研究所 鈴木貴志
- ⑤実験結果報告：

1. はじめに

Si-LSI の開発では、高速化を図るために年々微細化と集積度が進んでいる。かつては LSI の速度はトランジスタの動作速度で律速されていたが、集積度の上昇に伴って信号を伝送する配線の遅延が重要な要因となってきた。配線材料が Al から低抵抗の Cu に移行してもなお、これまでの集積度の傾向から見て LSI の動作速度が配線の遅延で律速される状況になりつつある。この対策として配線周囲の絶縁膜を低誘電率化して高速化する必要がある、実用化に向けて世界の多くの研究機関で開発競争が行われている。

図 1 に示す ITRS ロードマップによると、2007 年に出荷を迎える 65nm 世代では、配線間の実効誘電率は 2.7~3 であり、さらに次の 45nm 世代では 2.5 を切る必要がある。このような低誘電率を実現するには、Low-k 膜にナノスケールサイズの空孔 (Pore) を導入する方法 (ポーラス化) が有力視されている。この場合、層間材料の誘電率は空孔の量の増減によって変えることができるが、一方で低誘電率化は機械的強度を低下させ、また空孔のサイズや不均一分布は電気的特性を劣化させる。そのため早急に低誘電率膜の構造解析手法を開発して、基礎物性を解明することが次世代の Cu/Low-k 配線の実用化に不可欠である。しかしながらこれらの構造解析の対象となる低誘電率膜は、Si、O、C、H といった軽元素からなる膜で、厚さは数 100nm しかない。本研究の目的は、SPring-8 の強力な X 線源と高精度な光学系を用い、次世代の LSI 用低誘電率薄膜の構造を調べて明らかにすることである。

ここで本課題では、以下の 2 点について着目して測定実験を行った。

- (1) 反射 X 線小角散乱法により、低誘電率膜に含まれるナノスケール空孔のサイズ・分布の評価を行った。特に各種の低誘電率膜の中でも集積化の点で理想的と考えられている NCS(Nano-clustering Silica ; $k=2.25$)膜と一般的な MSQ(methyl silsesquioxane ; $k=2.4$)膜との比較を行い、両者の構造的な相違を調べた。
- (2) Low-k 膜の物性と骨格構造との相関関係を明らかにするため、微小角入射 X 線法を用いた動径分布測定によりアモルファス構造解析を試みた。

以下にこれらの結果を記す。

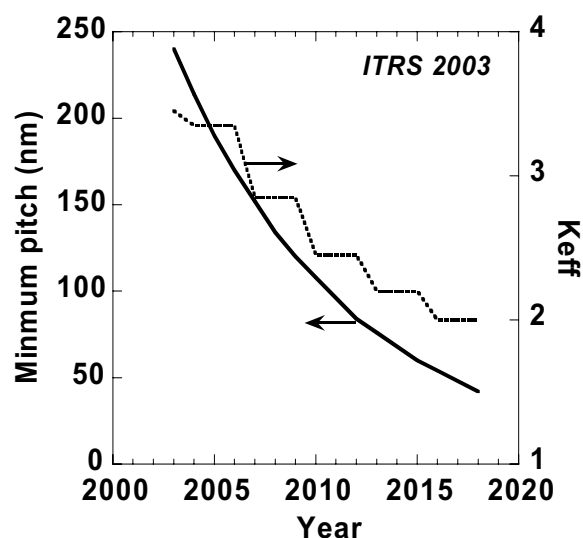


図 1. ITRS2003 ロードマップ。配線最小ピッチと実効誘電率(K_{eff})の指標を示す。

2. 実験方法

試料は Si(100) 基板上に直接成膜された低誘電率膜で、用いた試料の厚さは NCS 膜は約 170nm、MSQ 膜は約 250nm である。以下の測定において、X 線のエネルギーは 10keV に固定して行った。試料は BL19B2 ビームラインに設置されてある多軸回折計の ϕ 軸と試料面法線を一致させてセッティングした。

(1) 反射 X 線小角散乱法

入射側のビーム形状は 4 象限スリットにより、縦制限 0.1mm、横制限 10mm に形成した。反射小角散乱法による測定では、各試料について以下の一連の測定を行った。

- (a) 反射率測定
- (b) $\Delta\theta$ オフセット θ スキャン
- (c) $\Delta\theta$ オフセット $2\theta/\theta$ スキャン

(a) の反射率測定によって低誘電率膜の密度と膜厚の精密な測定を行った。(b)、(c) では強い鏡面反射を避けつつ空孔からの小角散乱成分を効率よく観測するため、 $2\theta/\theta$ 対称位置から試料にオフセット角 ($\Delta\theta$) をつけてスキャンし、波形の形状解析から空孔のサイズと分布を求める。この反射法を用いた小角散乱から空孔を評価する手法は表ら (理学電機) によって開発され[1]、本課題実験でも彼らの支援のもとで測定・解析を行った。

(2) 動径分布測定

入射側のスリットは反射 X 線小角散乱と同じ配置とし、出射側にはソーラスリットを配置した。入射角度は薄膜からの散乱に敏感にしつつ、基板からの散乱を抑えるため、Si の全反射臨界角以下で薄膜の臨界角以上となる角度を選択して行った。また空気による散乱を抑えるため、試料の周囲を He 雰囲気にし、それ以外の X 線パス (入射・出射側) は真空に保った。

3. 測定結果

(1) 反射 X 線小角散乱測定

図 2 に NCS 膜について測定した反射率測定結果を示す。低誘電率膜の密度は Si よりも小さいので、Si の臨界角よりも小さい約 0.24° から X 線が低誘電率膜中に侵入し、膜厚に対応した振動が生じていることがわかる。同様の測定を MSQ 膜についても行い、この強度振動と反射率計算とのフィッティングから密度・膜厚は表 1 のように求まった。一般に低誘電率膜は密度が小さいほど誘電率が小さいことが知られているが、NCS 膜の密度は MSQ 膜と比較して小さい値となっていて、誘電率と同じ傾向であることがわかる。

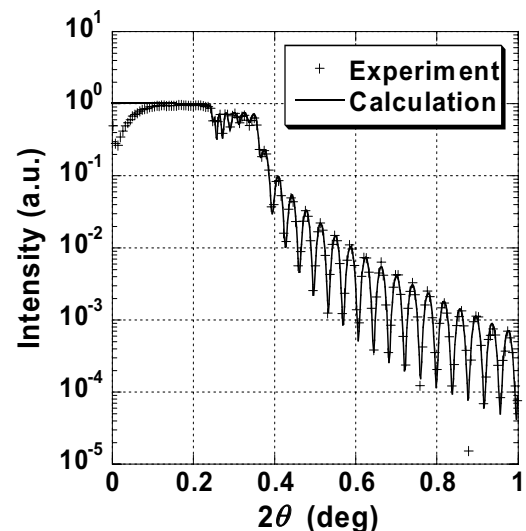


図 2. NCS 膜の反射率測定結果とフィッティングカーブ。

Sample	密度 [g/cm ³]	膜厚 [nm]
NCS	1.068	173.02
MSQ	1.173	252.71

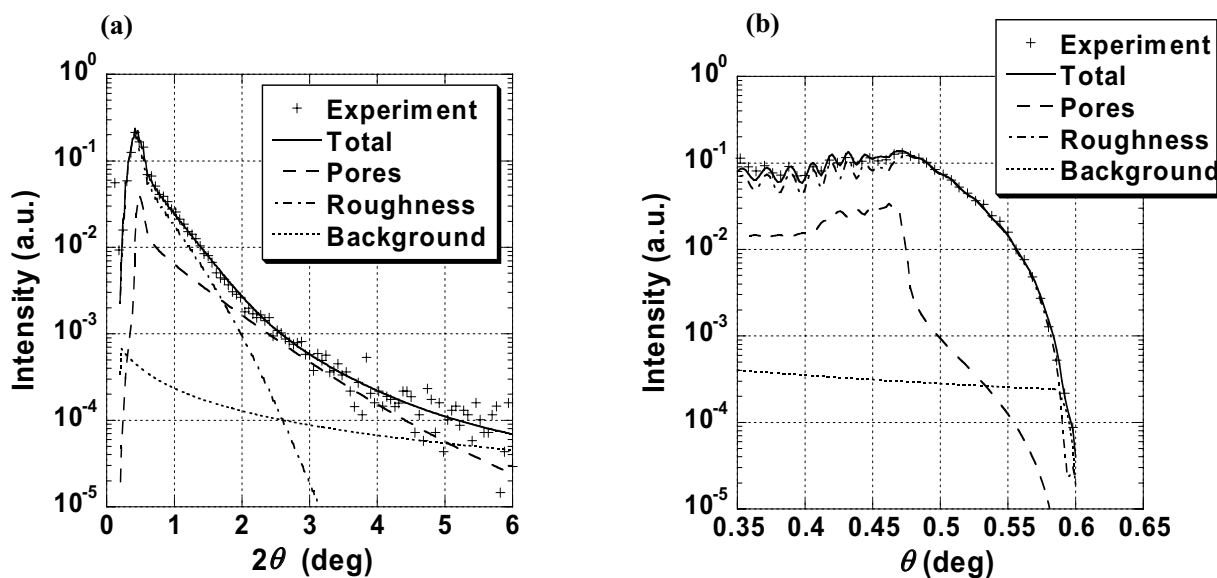


図3. NCS 膜の反射小角プロファイル。

(a) オフセット $2\theta/\theta$ スキャン (b) オフセット θ スキャン

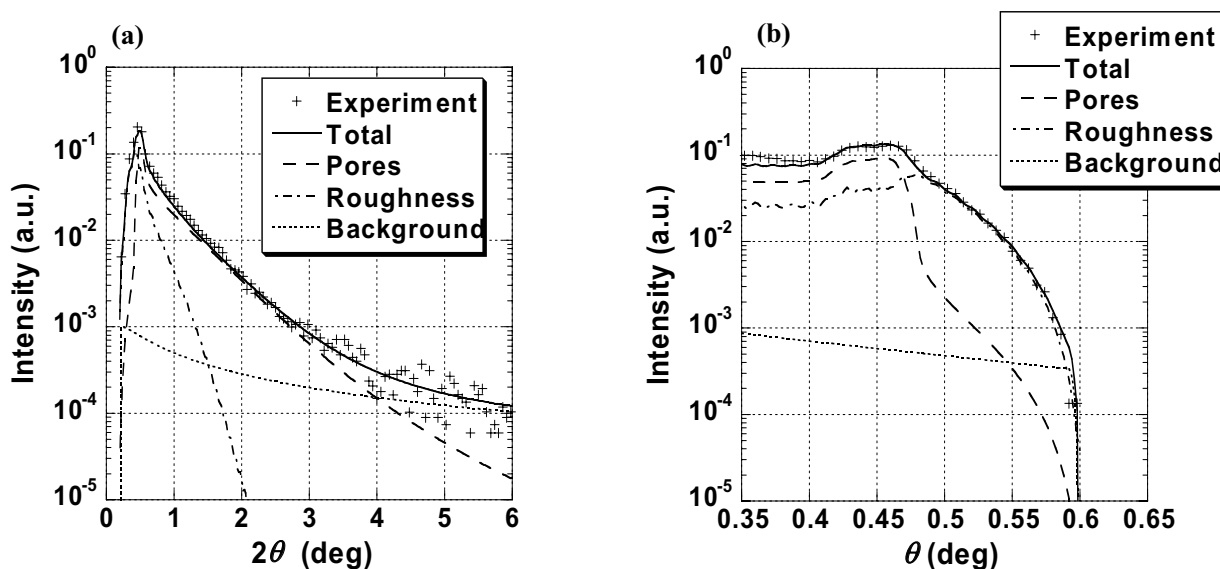


図4. MSQ 膜の反射小角プロファイル。

(a) オフセット $2\theta/\theta$ スキャン (b) オフセット θ スキャン

図3、4にそれぞれNCS膜、MSQ膜のオフセット付き θ スキャン、 $2\theta/\theta$ スキャン測定とそれぞれのフィッティングカーブを示す。ここでオフセット角として $\Delta\theta=0.6^\circ$ (θ スキャン)、 $\Delta\theta=0.1^\circ$ ($2\theta/\theta$ スキャン)とした。フィッティングカーブの計算に考慮したのは次の3因子である。

(a) 空孔による散乱効果

空孔の形状は球体モデルで近似し、ここからの散乱形状因子を考慮する。さらにより実体を反映させるため、その直径は Γ 分布を持つものとして小角散乱プロファイルを算出した。

(b) 表面からの散漫散乱効果

表面とLow-k膜/Si界面におけるラフネスをモデル化し、そこからの散漫散乱強度を計算した。

(c) Background強度

上記の3因子を最小二乗法により実測プロファイルに対して最適化し、各パラメータを求めた。

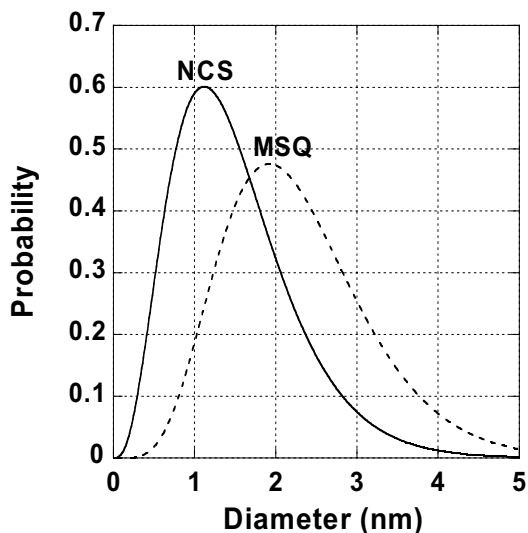


図 5. 算出された空孔径分布の比較

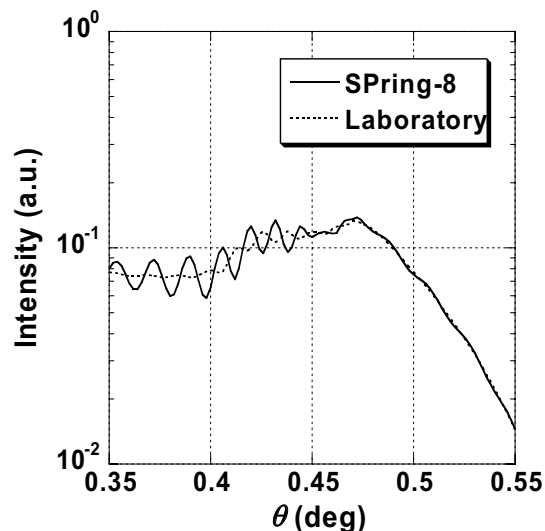


図 6. SPring-8 と実験室系で比較した、NCS 膜の θ スキャンプロファイル

図 5 に示すのは最適化されたパラメータから求めた空孔の確率密度分布である。MSQ 膜と比較して NCS 膜の空孔径が 35%ほど小さいことがわかった。このことは散乱プロファイル (図 3、4) に大きな相違があることに起因している。すなわち、MSQ 膜では散乱プロファイルは空孔による散乱が主要なプロファイルを決めているが、NCS 膜では $2\theta/\theta$ スキャンの 0° 付近を除いてむしろ空孔による散乱効果は小さく、散漫散乱が主たる散乱因子である。この相違は特に図 3(b)と図 4(b)の θ スキャンプロファイルにおいて最も顕著であり、NCS 膜では大きな振動成分が測定されているのに対し、MSQ 膜では全く振動が見られない。このような相違は従来の Low-k 膜では知られていない全く新しい知見である。

またこのようなきれいな振動プロファイルは測定系に大きく依存することがわかった。図 6 は実験室系を想定した X 線源でのプロファイルを計算したものである。この図からわかるように、本測定で初めて見出したきれいな振動成分は事実上、SPring-8 のような発散角が極めて小さい測定系でのみ観察されることがわかった。このような大きな相違は NCS 膜と MSQ 膜の成膜方法や原料構造に起因すると考えられるが、これまでに全く知られていない現象であるため、詳細については他の測定も含め解析を進めている。

(2) 動径分布関数測定

図 7 に NCS 膜について入射角 $\theta = 0.15^\circ$ で行った 2θ スキャンプロファイルを示す。散乱プロファイルには、アモルファスの構造を反映した弱い振動成分を測定できている。その他にも MSQ 膜を用いて測定も行った。しかしながら今回の結果を用いて明確な動径分布関数や膜による相違を導出することはできなかった。現在詳細な解析を進めているが、この理由として、振動成分が 3 周期しか観測されていないこと、また動

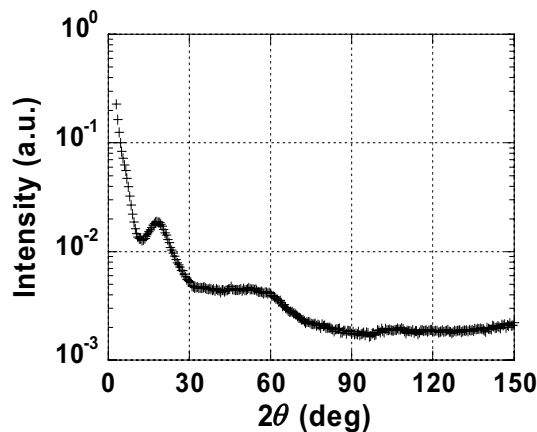


図 7. NCS 膜の動径分布関数測定

径分布関数の決定において最も重要な、高角での振動成分データが十分な S/N 比で得られていないことが原因と考えられる。また Low-k 膜の厚さはわずかに 100nm オーダーであり、構成元素が Si、O、C、H といった軽元素のみであることも解析を難しくしている。今回得られた知見をもとに、このような Low-k 膜の動径分布関数測定においてはさらに強いビームラインでの測定と、適切な X 線エネルギーを選択することにより、より多くの振動成分を測定することが最も重要であることがわかった。

4. まとめ

本課題実験において、微小角入射 X 線散乱法を用い、ポーラス低誘電率材料の構造解析を行った。

(1) 反射 X 線微小角散乱法によりポーラス低誘電率膜中の空孔サイズ・分布を見積もった。ポーラス低誘電率膜の中で現在有望とされる NCS 膜と一般的な MSQ 膜との比較では、NCS 膜の空孔径は MSQ 膜と比較して 35%小さく、また空孔からの散乱も小さい。このことがオフセットつきロッキングカーブの特異な振動を起こしている。このような振動は実験室系では観察できず、精度が高く発散角の小さい SPring-8 によって顕著であることがわかった。

(2) X 線散乱によるアモルファス構造評価を試みた。今回は振動成分が得られたものの、振動周期や散乱強度が、詳細な動径分布関数を抽出するには十分ではなかった。そのため、微妙な試料間の相違を見出すには至らなかった。

今後は今回得られた知見に基づき、より強力な X 線源を用いてデータの質の改善を試み、詳細な動径分布解析によるポーラス低誘電率膜の構造解析手法を、小角散乱法とも組み合わせて検討する。

参考文献

[1] K.Omote, Y.Ito and S.Kawamura, Appl. Phys. Lett. **82**(2003)544.

表 和彦、伊藤 義泰、X 線分析の進歩 **33**(2002)185.