低誘電率膜中の炭素種に対するプラズマプロセスの影響

栗原一彰・中崎 靖

(株)東芝研究開発センター LSI 基盤技術ラボラトリー ☎ 235-8522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8

(2009 年 11 月 27 日受理)

Surface Reactions of Low-k Material during Plasma Processing

Kazuaki KURIHARA and Yasushi NAKASAKI

Advanced LSI Technology Laboratory, Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation
8 Shinsugita-cho, Isogo-ku, Yokohama, Kanagawa 235-8522

(Received November 27, 2009)

A carbon-loss-damage in a low-dielectric-constant film (porous SiOCH) for the silicon LSI devices was qualitatively investigated. It was found that the damage induced by plasma processes was dependent not only on the kinds of incident reactive species in plasmas, but also on the carbon bonding structure in the porous SiOCH film. Ion species in Ar and He plasmas and oxygen atoms induced sever damage on the film. Nitrogen and hydrogen atoms induced the damage relatively near the surface region of the film. Metastable-state atoms of Ar and He also induced the damage only the surface of the film. As a result of the comparison between methyl groups and methylene bridges in the film, the bonding state of methylene-bridge had larger resistance to the plasma damage than that of methyl group.

KEYWORDS : plasma damage, plasma ashing, low-k film, porous SiOCH film, hydrophobicity

1. は じ め に

シリコン ULSI デバイスの高性能化は素子の微細化を軸に進められてきた。デバイスの心臓部である金属酸化物半導体電界効果トランジスタ (Metal-oxide-semiconductor field-effect-transistor : MOSFET) は微細化により集積度が上がり動作速度も増大するメリットがある。しかしながら周辺回路部では微細化に伴う配線容量の増大は信号遅延や動作消費電力増大の影響をもたらす問題となってきた。そこで、それらの解消には配線の低抵抗化と配線層間膜の低誘電率化がシリコンデバイス高性能化のための重要な要素技術課題となり検討が進められてきた。配線の低抵抗化には従来使われてきたアルミ配線に対して 1998 年から銅配線の導入が行われ始めた。Fig. 1 に 2008 年度版の ITRS (International technology roadmap for semiconductor) による年代ごとに要求される配線層間膜の比誘電率と配線のピッチサイズを示

す。層間膜への要求基準は厳しく、その技術の難しさから 2001 年度の ITRS と比較して 2 世代ほど後ろ伸ばしになっているのが現状である。層間膜材料としては当初の化学気相堆積法 (Chemical Vapor Deposition : CVD) シリコン酸化膜 (比誘電率 $k=4.2$) に対してフッ素を添加した酸化膜 ($k=3.7$) が 130 nm 世代から使用されている。その後銅配線が導入され 65 nm 世代くらいからは一部有機低誘電率膜と膜中にカーボンが添加された低誘電率層間膜 (SiOCH 膜) が使われ始めた。さらなる低誘電率層間膜材料の開発としては大きく分けて 2 種類に分けられる。一つは膜の構成材料自体が低誘電率である炭化水素やフロロカーボンからなり密度的に均一な膜である。他方がシリコン酸化膜の組成からなり膜中に空孔を含む膜 (ポーラス SiOCH 膜) である。本報告では精力的に開発が進められている後者のポーラス SiOCH 膜を取り扱う。ポーラス SiOCH 材料の製造方法としてはスピン塗布法 (SOG) や CVD 法があり、材料に関しては秘密の部分が大きく、膜の元素組成や構造自体も種々あるが、基本的には空孔を持ったシリコン酸化膜で

ある。空孔を導入することで材料の密度を低下させて誘電率を下げています。しかしながら空孔があると水分が吸着して誘電率を上昇させてしまう。水の比誘電率は約79（室温）と高いので非常に問題となる。そこで、空孔の内壁のヒドロキシ基を疎水基で置換することにより水分の吸着を阻止している。Fig. 2 に典型的な配線構造であるデュアルダマシン構造を示す。これは銅配線の導入に伴い取り入れられたもので配線をプラズマエッチングで削るのではなくて化学的機械研磨（Chemical mechanical polishing : CMP）で加工するための構造である。ここで用いられる低誘電率層間膜に対してビアプラグやトレンチを加工するためにプラズマエッチングが行われたり、マスクのレジストを除去するためにアッシング処理が施されたりする。プラズマプロセス中には図中に示すように側壁へはラジカルなどの中性粒子や光など、穴底へはイオン、中性粒子や光などの全てが層間膜へ照射される。これらのプラズマ処理の際に層間膜へのダメージを入れずに加工する技術が求められている。このデュアルダマシン構造形成に関する課題はいくつかある¹⁾が本報告ではプラズマと低誘電率材料との相互作用に関する現象に絞る。

プラズマプロセスにおいてはイオンや中性の活性種や紫外・真空紫外光などが基板表面へ照射されて表面反応を生じさせ、ダメージの要因となっていると考えられて

いる。特にアッシングプロセスではカーボンからなるレジストを除去する行為はポーラス SiOCH 中の疎水基であるメチル基を除去する効果もあり、この反応が低誘電率層間膜へダメージを生じさせる。つまりここでダメージとはポーラス SiOCH 膜から疎水基が取り除かれた結果、水分が吸着して誘電率の上昇が生じることを主に指している。アッシングプロセスでは酸素を使用するとダメージが大きいので現在までに代替プロセスとして He/H₂²⁾、N₂/H₂、CO₂³⁾ など様々なガスが検討されている。しかしながら、これらのガス系において試行錯誤的な取り組みにより結果の良否の判断が進められており、ダメージがどのように発生しどのような活性種が影響を与えているのか等の情報は余り検討されておらずプロセス技術の建設的な進展には課題が多い状況である。本報告の前半ではプラズマ中の各種活性種が SOG ポーラス SiOCH 膜と相互作用することによりポーラス SiOCH 表面や膜中でどのような現象が生じているのかを中心に調べた結果を紹介する。後半では SOG ポーラス SiOCH 膜中のカーボンの結合構造が異なる場合におけるプラズマとの相互作用の影響を紹介する。具体的にはシリコンに対してメチル基としてカーボンが結合している膜とシリコンとシリコンの間にメチレンブリッジ (Si-CH₂-Si) として結合した膜を対象にした。

2. プラズマプロセスダメージ評価実験

2.1 実験装置および評価手法

プラズマからの影響因子を選別して実験をするために Fig. 3 に示すプラズマビーム照射実験装置⁴⁾を利用した。本装置はプラズマ生成室と基板処理する散乱室とがオリフィスを介して分けられている。プラズマ室では ECR

Fig. 1. Requirements for interconnection.

Fig. 2. Dual Damascene structure.

Fig. 3. Plasma beam irradiation apparatus.

放電によりプラズマが生成され、散乱室へ引き込まれた各種活性種が基板へと照射される。引き出し電極に負バイアスを印加しイオン種を引き込み、更にフォーカス電極に正バイアスを印加することでイオン電流密度を変化させる。またフォーカス電極をプラズマ電位よりも正バイアスにすることでイオンを除去して中性の活性種のみを基板へ照射することも可能である。どのような活性種が照射されているかは質量分析器 (QMS) にて測定している。また、オリフィスが二重になっているのでプラズマからの光の影響はほとんどない。散乱室にて処理された基板は真空搬送系を通して X 線光電子分析装置 (XPS) へ導入され、表面状態の観察が行われる。大気中に晒すことがないので酸化や水分吸着などの影響がなく、プロセス後の表面状態の情報を得ることができる。その他に膜の評価には二次イオン質量分析法 (SIMS)、フーリエ変換型赤外線分光法 (FT-IR) を利用した。

2.2 活性種の種別に起因するダメージ評価⁹⁾

まず始めにイオン単独の影響を調べるために希ガスの Ar プラズマによる結果を Fig. 4 に示す。縦軸に XPS で測定したカーボンとシリコンの組成比 (C/Si) を入射イオンのドーズ量に対して示した。ここではプラズマアッシングプロセス中のポーラス SiOCH 膜 ($k \sim 2.0$) へのダメージ評価としてカーボン (メチル基) の減少量を指標として用いた。カーボンの減少は吸湿を招き誘電率の上昇と相関があることはわかっている。イオンのエネルギーを 130 から 530 eV で変化させたところ、イオンのドーズ量の増加により C/Si 比が減少することがわかるが、エネルギーによる依存性は見られていない。これはポーラス SiOCH 膜中からカーボンを取り除くのにイオンのエネルギーとしては 130 eV という低エネルギーでも十分ということを示している。エッチングという工程を考えるとこのエネルギーは避けることが難しいほどの十分低い値である。Fig. 5 に SIMS 分析による膜中のカーボン濃度の深さ分布結果を示す。ピーク位置付近が

ポーラス SiOCH 膜と基板の Si との界面に相当する。ただ、ピーク状の分布は SIMS 分析に起因するマトリックス効果により現れるもので真の分布とは異なる。またピーク位置が異なるのはアルゴンプラズマ照射によるスパッタリングで膜厚が薄くなったことによる。イオンエネルギーの影響は最表面では見られないが、膜中ではエネルギーが高い時にカーボンの減少が進行していることがわかる。次にスパッタリングの影響を低下させた条件下での状況を見るために He プラズマによる結果を Fig. 6 に示す。この場合でもアルゴンプラズマと同様な C/Si 比の減少が最表面において見られた。以上の結果からイオンが照射される領域では化学的な反応がなくてもポーラス SiOCH 膜からカーボンの脱離が生じるので、本質的にダメージをなくすることはできない。イオン照射が生じる箇所における対策としては誘電率が高くなるが材質の異なるエッチストップ層を設ける方法か、あるいはイオンエネルギーをできるだけ低下させてダメージ層を表面近傍に限定させてウェット処理などでそのダメージ層を除去する方法が考えられる。ただしこの場合はダメー

Fig. 5. Carbon depth profiles in the SiOCH film. The dosages were 0.053 (C/cm²) and 0.056 (C/cm²) at the ion energy of 280 and 530 eV, respectively.

Fig. 4. Normalized C/Si ratio vs. ion dosage.

Fig. 6. Normalized C/Si ratio vs. ion dosage.

ジ層を除去することを前提とした加工および面内均一性などの精度をより高める必要が生じる。

次に側壁へのダメージを想定して中性の化学種による影響を調べる。まずは酸素原子である。Fig. 7 に酸素原子のドーズ量に対する規格化した C/Si 比の変化を示す。ドーズ量の増加に伴い表面からカーボンが減少する。Fig. 8 に SIMS 分析による膜中カーボン分布を示す。これから表面だけでなく膜の中ほどまでカーボンが減少していることがわかる。ここには示さないが酸素イオンの照射では表面のみならず膜中全体からカーボンが減少してしまうことがわかっており、酸素原子でも膜の中までダメージを与えることになる。次に窒素原子の影響を調べた。窒素原子の照射ドーズ量は 10^{16} (cm^{-2}) 台である。C1s の XPS スペクトル結果から初期膜に対して高エネルギー側へとピーク幅が広がっており、C-N や C=N などの結合が形成されたことがわかった。また、窒素原子照射により C/Si 比や O/Si 比はドーズ量に対してほぼ変化していない。これはカーボンや酸素が窒素原子により脱離することよりもむしろ窒化されていることを示している。窒素原子照射によりカーボン自体の減

Fig. 7. Normalized C/Si ratio vs. oxygen atom dosage.

Fig. 8. Carbon depth profiles in the SiOCH film.

少は余り見られないが、カーボンが窒化されることにより疎水性から親水性に変化してしまうと考えられ、ダメージが生じない訳ではなく問題になる場合も存在することがわかってきている⁵⁾。次に水素原子による影響を調べた。水素原子を 4×10^{19} (cm^{-2}) 程度のドーズ量の照射することで表面からはカーボンが3割ほど減少するもののその後のドーズ量の増加に対して減少量は飽和傾向にある。また、SIMS 分析結果からも膜中への影響もあまりないことがわかっている。以上の結果から中性粒子によるダメージとしては酸素原子の影響が大きく、水素原子の影響は小さい。窒素原子によるカーボンの脱離は少ないが窒化による影響が生じると考えられる。更に希ガスプラズマ中の準安定状態粒子による影響も調べた。その結果を Fig. 9 に示す。照射時間の増加に伴い Ar と He プラズマの両方でカーボンが減少し、He プラズマの方が減少量は大きかった。これは準安定状態粒子のエネルギーが Ar ($^3\text{P}_0$) 11.7eV, He (2^1S) 20.6 eV と He の方が高く、この高いエネルギーを持った粒子がメチル基の脱離に影響を与えていると考えられる。ただし、SIMS 分析によると準安定状態粒子によるダメージは最表面のみにとどまり膜中まで影響は見られなかった。これは表面において準安定状態粒子は脱励起して基底状態に戻るからであると考えられる。また、最近ではプラズマ中の反応性粒子の影響以外に紫外、真空紫外光などの光によるダメージの研究が行われ始めており、特に真空紫外光だけでもダメージが発生することがわかってきている^{3,7)}。更に同じボラス SiOCH 膜でも誘電率の低い膜ほど一般的なプラズマダメージには弱い傾向が見られることを付け加える。

2.3 膜構造に起因するダメージ評価

ここまでプラズマアッシングにおいてプラズマ側を主体に現象を調べてきたが、次にボラス SiOCH 膜の構造の違いがもたらすアッシングダメージとの関係を紹介する。ここで使用する塗布型ボラス SiOCH 膜の構造

Fig. 9. Normalized C/Si ratio vs. plasma irradiation time.

はXPSの元素組成分析やFTIR分析から推測した。一つはSi-O骨格の中でメチル基がシリコンについているものである(Film A)。他方はSi-O-Si骨格の一部がSi-C-Siと酸素の変わりにカーボンが置き換わったメチレンブリッジ構造⁸⁾である(Film B)。ここでは膜中のカーボンの結合状態を変えることでカーボンの脱離が起これなくなることを期待している。第一原理計算によりSi-CH₃の結合エネルギーは4.38 eVでSi-CH₂-SiのSi-CH₂結合エネルギーは4.65 eVと推定できた。したがってメチレンブリッジ構造中のカーボンは結合エネルギーが若干高い上にシリコンと二つの手で結合してより安定と考えられる。元々のSi-O-Siの結合エネルギーは6.59 eVと高いので、メチレンブリッジよりは結合が強く材料の強度には影響してくると思われるが、カーボンに着目すれば脱離し難いと考えられる。これらの膜に対してここではN₂/H₂混合ガスプラズマ(混合比1対1)を用いたアッシングによる影響を評価する。特にアッシング条件では反応性イオンエッチング(Reactive ion etching: RIE)モードとラジカルモードの二つの手法において影響の違いを調べた。

まず、RIEアッシングによるダメージの結果としてFig. 10に規格化したC/Si比のイオンの各種イオン(NH_x⁺, N₂H⁺, H⁺など)の総和のドーズ量依存性を示す。ドーズ量の増加に伴いどちらの膜もカーボンは減少し、差が見られない。これはイオンの入射エネルギー(330 eV)が大きいために構造が多少異なっても結合エネルギーの差は見られず両者とも破壊されてしまったと考えられる。また、入射する窒化活性種(NH_x⁺, N₂H_x⁺)によりカーボンの窒化が生じていることが確認された。FTIR分析によると膜Aではアッシング処理後に残ったSi-CH₃結合は33%であるのに対して膜Bでは62.1%と大きな差が現れた。一方で膜BのSi-CH₂-Si結合は残りが33.2%と大きく減少していることが判明した。同じSi-CH₃結合でも膜によりその変化がかなり異

なっていたものの、SIMS分析によるとRIEアッシングではカーボンの減少は膜全体で生じており、致命的なダメージとなっている。

次にラジカルアッシングによるダメージとしてプラズマからイオンを取り除いて中性の活性種のみを照射した場合を示す。全ての活性種のフラックスを測定することは不可能だが、測定できた主な活性種のフラックスはHが $2.8 \times 10^{16} \text{ (cm}^{-2} \text{ min}^{-1})$ でNH₃が $2.1 \times 10^{16} \text{ (cm}^{-2} \text{ min}^{-1})$ である。RIEモードでは基板温度が室温であったが、ラジカルアッシングモードではアッシング速度を稼ぐために温度を上げる必要があり基板温度を260℃に設定した。C/Si比の照射時間依存性をFig. 11に示す。膜A、Bとも時間と共に減少するものの、膜Bの方で減少割合が若干抑制されている。FTIR分析によると膜AではSi-CH₃結合が88.9%に減少した。膜BではSi-CH₃結合が93.7%に減少し、Si-CH₂-Si結合は83.7%とSi-CH₃結合よりも減少した。これはイオン照射の場合と同様の傾向である。SIMS分析の結果からどちらの膜ともカーボンの減少は膜表面の20-30 nm近傍で発生し、膜全体へは及んでいないことが確認された。

両条件においてメチレンブリッジを含んだ構造ではSi-CH₃結合の減少が少なかったが、これはSi-CH₂-Siの結合が切れてSi-CH₃+H-Siなどに変化し、結果としてSi-CH₃結合が生成されたために起きた現象と考えられる。したがって、膜BではSi-CH₂-Si結合が大きく減少している。以上の結果からSiOCH膜中でカーボンの結合構造による影響を考察するとRIEアッシングにおいてはイオンのエネルギーが結合エネルギーよりはるかに高いために構造による差は非常に僅かで余りメリットはなさそうである。一方、ラジカルアッシングモードでは膜Bの方が若干ダメージ耐性の強いことがわかった。当然ながら材料の選択に関してはプラズマ処理ダメージ以外の観点から検討することも重要である。

Fig. 10. Normalized C/Si ratio vs. ion dosage.

Fig. 11. Normalized C/Si ratio vs. radical irradiation time.

3. ま と め

シリコン LSI デバイスの配線部分に使われる低誘電率層間膜（ポーラス SiOCH）とアッシングプロセスにおけるプラズマ中の活性種との表面相互作用に関して報告した。ポーラス SiOCH 膜中のカーボンの減少量をダメージの指標として活性種の違いによる影響とポーラス SiOCH 膜構造の違いによる影響を調べた。殆どのデータは各種活性種ドーズ量を絶対値として示したので装置に寄らず比較可能である。これらの情報を元にプラズマアッシングプロセスの構築に際してどのような活性種がどのような影響を膜へ及ぼすのかを理解しておくことが効率的な開発と問題が発生した時の迅速な対策へと役立つことができれば幸いである。

謝 辞

本稿をまとめるに当たり実験に関する支援をして頂いた林久貴，渡邊桂各氏に感謝する。また，本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）から委託の下，MIRAI プロジェクトで実施した研究を含んでいる。

文 献

- 1) 林 喜宏 : 応用物理 **74**, 1178 (2005).
- 2) A. Matsushita, N. Ohashi, K. Inukai, H. Shin, J. S. Sone, K. Sudou, K. Misawa, I. Matsumoto and N. Kobayashi : Proc. of the IEEE 2003 International Interconnect Technology Conference (Cat. No. 03TH8695) (USA) 271 (2003) p. 147.
- 3) T. Imamura, K. Yamamoto, K. Sato, K. Kurihara, H. Hayashi and T. Ohiwa : Proc. of Symposium on Dry Process (2009) p. 127.
- 4) K. Kurihara, A. Egami and M. Nakamura : J. Appl. Phys. **98**, 084907 (2005).
- 5) K. Kurihara, T. Ono, K. Kohmura, H. Tanaka, N. Fujii, N. Hata and T. Kikkawa : J. Appl. Phys. **101**, 113301 (2007).
- 6) K. Kurihara : to be published.
- 7) S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata and T. Tatsumi : J. Appl. Phys. **103**, 073303 (2008).
- 8) H. Miyajima, K. Watanabe, M. Shimada, T. Sakanaka, N. Nakamura, T. Shimayama, Y. Enomoto, H. Yano and T. Yoda : Proc. of Advanced Metallization Conf. XXII (2007) p. 37.