

技術報告

次世代 Si デバイス向け PECVD 低誘電率層間絶縁膜用プレカーサーの開発

Development of New PECVD Precursors for Low-*k* Films with High Mechanical Strength for Next Generation Silicon Devices

田島 暢夫*	神力 学**	宮澤 和浩**	濱田 智之***
TAJIMA Nobuo	SHINRIKI Manabu	MIYAZAWA Kazuhiro	HAMADA Tomoyuki
大野 隆央*	米田 克己****	小林 伸好****	迫田 薫**
OHNO Takahisa	YONEDA Katsumi	KOBAYASHI Nobuyoshi	SAKODA Kaoru
羽坂 智**	井上 實**		
HASAKA Satoshi	INOUE Minoru		

近年のシリコンデバイスの微細化・高速化に伴い、多層配線間の絶縁膜に対して、低誘電率のみならず高い膜強度が求められている。我々はこれらの要求を満足できる絶縁膜を得るために、PECVD 成膜に使用する新規原料分子の開発に取り組んでいる。今回開発した理論計算を用いた結果、SiOCH 膜の炭化水素をより嵩高なものに置換することができれば、誘電率が減少し強度が増加することが予測された。この知見に基づき、現行 Low-*k* 膜の原料分子 Dimethyldimethoxysilane (DMDMOS) の CH₃ 基を *i*-C₃H₇ に置換・導入した原料分子 Diisopropyldimethoxysilane (DiPDMOS) を合成し、これを原料として PECVD 成膜した。DMDMOS を原料に成膜したものより誘電率が低く強度が大きい膜を得ることができ、理論計算の有用性を確認した。

The interlayer dielectrics of high-performance silicon devices are required to have low dielectric constant (low-*k*) and high mechanical strength. To satisfy these stringent requirements, we are developing new PECVD precursors. Based on our originally developed theoretical molecular modeling, calculations have simulated that the properties of SiOCH low-*k* films may be improved when the hydrocarbon groups in the film are substituted by high volume ones. Then, we have synthesized a new Diisopropyldimethoxysilane (DiPDMOS) precursor by substituting CH₃ in commercially available Dimethyldimethoxysilane (DMDMOS) to *i*-C₃H₇. Electrical and mechanical properties of deposited films with DiPDMOS precursor have improved remarkably than that with DMDMOS.

1. はじめに

シリコンデバイスの微細化・高速化に伴って、配線微細化の影響がますます深刻になっている。中でも配線間隔が近接することによる信号歪の問題や配線寄生容量増加による信号遅延の問題が重要で、これらの問題軽減のために配線間の絶縁物質の低誘電率化 (Low-*k* 化) が求められている。現在、量産中の最先端のデバイスでは SiO₂ に炭化水素をドーブした

* 物質・材料研究機構計算材料科学研究センター
 ** 電子機材事業本部マーケティング統括部
 *** 東京大学生産技術研究所
 **** (株) 半導体先端テクノロジーズ

SiOCH 系の絶縁膜 (比誘電率 $k=2.9$) が使用されていて¹⁾、次世代デバイスに対しては、炭化水素のドーブ量を増やす、あるいは膜をポーラス化する (密度を下げる) ことにより *k* 値を 2.4 程度に下げるアプローチが検討されている²⁾。しかしながら、炭化水素ドーブもポーラス化も SiOCH 膜の機械強度を損なうという問題を持つため、成膜後の CMP プロセスなどでの剥離や、ボンディング不良などの問題を起こしやすく、実用に耐える Low-*k* 膜はこれまでのところ得られていない。

我々は、次世代デバイスで適用可能な層間絶縁膜を得るために、PECVD 成膜に使用する新規原料分子の

開発に取り組んでいる。本稿では、我々の取り組みを報告する。

2. 理論計算

本稿では、新規 Low-k 材の範囲を SiOCH 系の物質に絞っている。上に述べたように、炭化水素量や空隙体積といったマクロな量をたよりに SiOCH 膜の物性を調整しようとする、誘電率と機械強度はトレードオフの関係になるので、原子分子の微細なレベルに遡ってどのような構造の膜を作れば機械強度を損なわずに誘電率を低下させることができるのかを検討している。残念ながら SiOCH 系の膜はアモルファスであるため、X 線構造解析が困難であり、微細構造と物性の対応を十分に調べることができない。そこで、我々は膜構造と物性の関係を理論計算で調べている。

物性の理論計算を良い精度で行うためには SiOCH 膜としてリアルな分子構造モデルを使用しなければならない。特に、SiOCH 膜は架橋度の大きな高分子膜(有機ポリシロキサン)で架橋のネットワークが機械強度の特性を決めているので、この特徴をうまく取り込んだモデルが必要である。鎖状高分子と違って、架橋高分子の場合は分子構造モデルを作成するための方法が未だ考案されていないので、我々は SiOCH 膜の分子構造モデルの作成方法をはじめに開発した。

2.1 SiOCH 膜の分子構造モデル作成法

実測の原子組成と化学種とを持つ系で複数の試行構造を生成し、化学構造的に適切なものを選択するという方法で、分子構造モデルの作成を行う。物性計算の計算負荷を考慮して、SiOCH 膜を表現するための分子構造モデルとして単位格子に 50-100 個程度の原子を持つ周期境界条件系を使用する。分子構造モデルの構造式を明確にするために、膜の構造が Fig. 1 のようなものであることを仮定した。即ち、SiOCH 膜は基本的に SiO₂ の 3 次元ネットワークでところどころの酸素原子がアルキル基や水素原子に置換されている³⁾。この仮定を用いれば、膜の構造は 3 種類の Si サイト RR' SiO₂, RSiO₃, SiO₄ が連結したものと見ることが出来るので、分子構造モデルを作成するには Si サイトの連結の仕方と位置座標を決めればよいことになる。それぞれの Si サイトの種類と個数は、実験の原子組成をもとに適当に決定することができる。

Si サイトの連結の仕方と位置座標を次 3 つのステップで決定する。1) 分子動力学法を用いて Si サイトの不規則な配置を生成する。2) Si サイトを連結し、歪みのないネットワーク(結合が絡んだり入り組んだりしないネットワーク)を作成する。3) 分子動力学計

算を再度用いて作成したネットワークの安定構造を決定する。この方法のポイントの一つは、Si サイトの配置に応じてネットワークを決定していることで、これは架橋高分子が剛直なために一旦ネットワークを与えると分子動力学法を使っても十分に構造緩和させられないからである。化学的に適当な構造が作れるかどうかは 1) のステップで作成した Si サイトの配置に依存する。従って、複数の異なる配置を 1) で用意して、3) までの処理を行い、結合長・結合角等が適当な値を持つ構造だけを取り出して分子構造モデルとする。

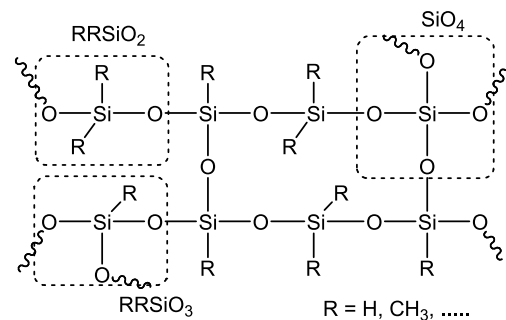


Fig. 1 Chemical structure of SiOCH films.

2.2 SiOCH 膜のモデリング

2.1 で述べた SiOCH 膜の分子構造モデル作成法を実際に評価するために、まず Tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCTS) を原料として PECVD 法によって作成された SiOCH Low-k 膜の分子構造モデルを作成し、物性値を計算した。その SiOCH Low-k 膜の実測した物性値は、密度 $\rho = 1.38 \text{ g/cm}^3$ 、比誘電率 $k = 2.9$ 、ヤング率 $E_Y = 12-17 \text{ GPa}$ である(ヤング率は機械強度の尺度になる重要な物性値で、 $E_Y \sim 10 \text{ GPa}$ の値が必要と言われている)。我々は実測の原子組成 Si : O : C : H = 1 : 1.54 : 0.67 : 2.14 を再現するようにモデル構造の Si サイトの構成を 7 個の CH₃SiO₃、3 個の HSiO₃、1 個の SiO₂ とした。この構成は Si : O : C : H = 1 : 1.55 : 0.64 : 2.18 を与える。

分子構造モデル作成における分子動力学計算では分子力場 MM3⁴⁾ を使用した。ヤング率もこの力場を用いた分子動力学計算によって見積もった。誘電物性に関しては PBE 交換相関汎関数⁵⁾ を用いた第一原理計算を行った。第一原理計算にはプログラム PHASE⁶⁾ を使用した。計算の詳細は参考文献⁷⁾ を参照されたい。

Table 1 に得られたモデル構造を示す。これらは ~ 500 個の生成構造のうち結合長・結合角が標準的な値から大きく外れないものを選んだ結果であるが、その判断基準として Si-O 結合長の偏差(最大値と最小値の差)を用いた。

Table 1 List of the modeled structures.^a

Structure	ρ (gcm ⁻³)	Δr (Si-O) (nm)	E_Y (GPa)	k
Exptl.	1.38		12-17	2.9
1	1.323	0.0044	10.2	3.00
2	1.360	0.0039	11.7	3.12
3	1.368	0.0044	9.4	3.02
4	1.414	0.0046	16.4	3.15
5	1.434	0.0033	20.8	3.25
6	1.570	0.0044	26.6	3.51

^a Δr (Si-O) : Deviations of Si-O bond lengths (difference between maximum and minimum) .

モデル構造は、1.32-1.57 g/cm³の密度を持つ構造であった。モデル構造の生成ではプラズマ CVD の反応過程が考慮されていないために、このように密度値が実測値から外れる構造も作成される。実測の密度を参考にすると、実物の膜を単独で最も良く表現しているのは構造2あるいは構造3ということになる。

構造2 (Fig. 2) に対して計算した IR 曲線を Fig. 3 に示す。計算の曲線は、実測のスペクトルの概形 (ピーク位置と面積比) をよく再現している。他の5個の構造も構造2と同程度に実測のスペクトルを再現しており妥当な構造を作成できたことが確認できた。

“はじめに” で述べたようにヤング率も k 値も密度に応じて変化するはずなので、これらの物性値を密度に対してプロットした (Fig. 4)。この密度範囲ではそれぞれの密度依存性は単調増加の直線で比較的よく表現される。実験密度値 1.38 g/cm³ における物性値を読んでみると、 $k \sim 3.1$, $E_Y \sim 13$ GPa の値となる。それぞれの実験値 ($k=2.9$, $E_Y=12-17$ GPa) に近い値が算出されていることがわかった。

2.3 Low- k 膜中化学結合の変更

Low- k 膜の物性値計算のモデルとして妥当なものが得られたので、このモデルで膜中の化学構造を変更す

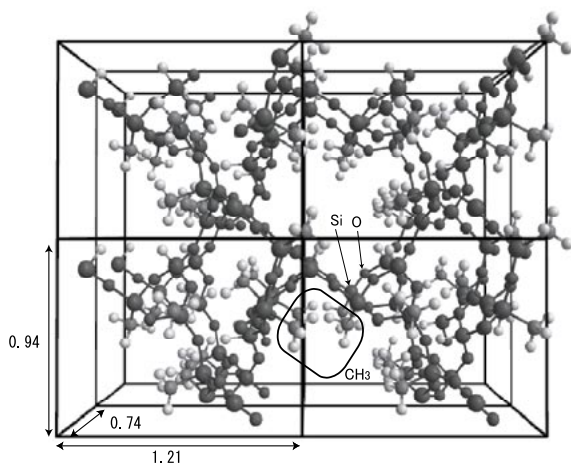


Fig. 2 View of model structure 2 (eight unit cells). Lattice constants are in nm.

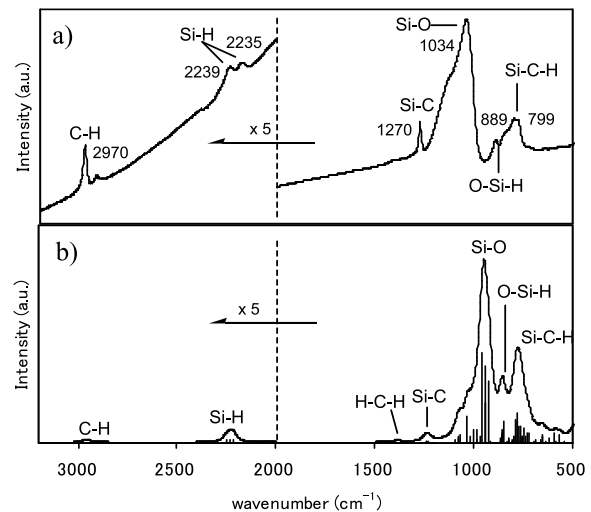


Fig. 3 a) Experimentally observed FTIR spectrum for the SiOCH film (TMCTS precursor) and b) calculated IR curve for model structure 2. Vertical lines under the IR curve in b) represent IR intensities of individual normal modes. The IR curve b) is obtained by broadening each black line to a Gaussian function with half-value-width of 50 cm⁻¹.

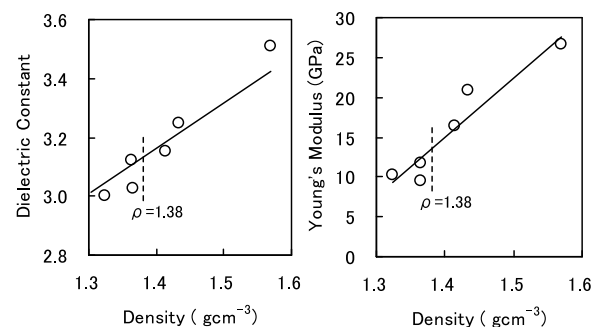


Fig. 4 Plots of calculated dielectric constants (left) and Young's moduli (right) for the modeled structures.

ることにより、物性値を改善する (例えば、ヤング率を高く保ったまま、誘電率を減少させる) 方法を検討することができる。まずはじめに、置換基効果を調べてみた。誘電率を低下させるには、炭化水素量を増やせば良いので、モデル構造の CH₃ 基をより大きな炭化水素置換基に取り替えてみた。具体的には TMCTS 膜の Si サイトの構成において、CH₃ 基の 1 個を *i*-C₃H₇ 基に取り替えてモデル構造を改めて作成し物性値を算出した。

Fig. 5 に計算結果を示した。置換モデル構造の k 値は TMCTS 原料膜のデータと殆ど同じ直線に沿って分布しているが、回帰曲線で判断すると等密度でも置換モデルの方が僅かに低い k 値を与える。この置換モデルに対応する実物膜の密度値が与えられないと k 値は分からないが、一般に SiOCH 膜の炭化水素成分を増やせば密度が低下するはずで、置換膜は TMCTS 膜

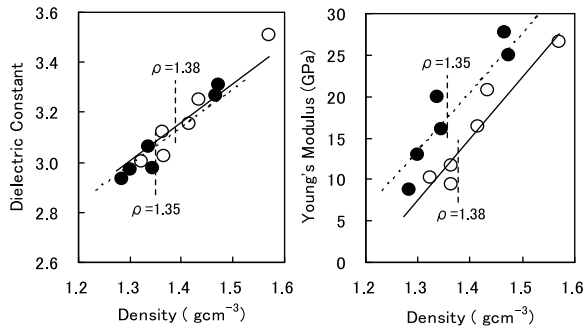


Fig. 5 Plots of calculated dielectric constants (left) and Young's moduli (right), for the modeled structures of TMCTS film (open circle, solid line) and modeled structures with $\text{CH}_3 \rightarrow i\text{-C}_3\text{H}_7$ substitution (filled circle, dotted line).

より密度が低いはずである。 $\text{CH}_3 \rightarrow i\text{-C}_3\text{H}_7$ 置換による体積増加を炭化水素液体の実験値から算出し置換膜の密度を見積もってみると $\rho = 1.35 \text{ g/cm}^3$ と予測された。この値に相当する k 値は $k = 3.05$ で、置換のないモデルの値 $k = 3.1$ 比べて確かに減少している。炭化水素増加によって誘電率が低下するのは、炭化水素の誘電率が SiOCH 膜より低いからで、遡って炭化水素が SiOCH 膜より誘電率が低いのは、主として、C原子・H原子の有効電荷がSi原子やO原子より小さいために電場への応答が弱いからである。

一方、ヤング率 (Fig. 5) はTMCTS原料膜のモデルのデータ点より全般に高い値に分布する。 $\rho = 1.35 \text{ g/cm}^3$ の値を使うとヤング率は16.5 GPaと見積もられる。ヤング率が増加するのは、ネットワークの空隙を占有する炭化水素の割合が増えたのでつぶれ難くなったものと考えられる。また、置換基が嵩高くなったためにSi-O結合周りの振れによる変形が抑制された効果も考えられる。

以上の結果は、単純に $\text{CH}_3 \rightarrow i\text{-C}_3\text{H}_7$ の置換をすることができるならば、誘電率が低下して機械強度が大きくなることを示す。データは掲載しないが、 $\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$ 置換についても同様の結果が得られているので、このことは炭化水素サイズを大きくする場合の一般的な傾向と考えられる。これらの結果は“はじめに”で述べた炭化水素量と機械強度の経験則 (炭化水素成分増加による誘電率低下にはヤング率の低下が伴うこと) に矛盾するよう見えるが、経験則の機械強度低下はSi原子に結合する CH_3 基の個数の増加に伴ってSi-O結合のネットワークが疎になったことによるもので (Fig. 1 参照), 炭化水素サイズの増加とは別の効果によるものであろう。

3. 実験

上述の理論計算より、Low- k 膜中の炭化水素基を変化させることで高強度低誘電率化する指針を得た。そこで、検討結果に基づき、炭化水素基を $\text{CH}_3 \rightarrow i\text{-C}_3\text{H}_7$ に置換したLow- k 膜用新規原料を合成し、プラズマCVD装置を用いて成膜を実施した。Low- k 膜の誘電率は成膜条件に依存することが知られているため⁸⁾, はじめに個々の材料における誘電率の成膜条件依存性を把握した。その後、誘電率と機械強度を両者で比較して炭化水素基の違いによる影響を考察した。

3.1 実験方法

3.1.1 成膜原料

実験で用いた成膜原料は既存の原料のDimethyldimethoxysilane (DMDMOS) と新規原料のDiisopropyldimethoxysilane (DiPDMOS) である。Fig. 6に各原料の化学構造式を示す。DiPDMOSはDMDMOS分子中のSiに直接結合しているメチル基(CH_3 基)をイソプロピル基($i\text{-C}_3\text{H}_7$ 基)に置換した化合物である。

各原料の蒸気圧データをTable 2に示す。DiPDMOSの蒸気圧は $i\text{-C}_3\text{H}_7$ 基の導入によりDMDMOSより大幅に低下した。炭化水素基を重くすると蒸気圧が大幅に低下することから、Oに結合している炭化水素基は両原料とも CH_3 基とし、Siに結合している炭化水素基のみを $i\text{-C}_3\text{H}_7$ に変更して置換基効果を確認した。

3.1.2 原料供給

成膜原料はダイレクトインジェクションシステムを用いて供給した。Fig. 7に供給ライン図を示す。この供給システムは液体状態で輸送した原料をチャンバ手前に設置した気化器で蒸発させるシステムであり、

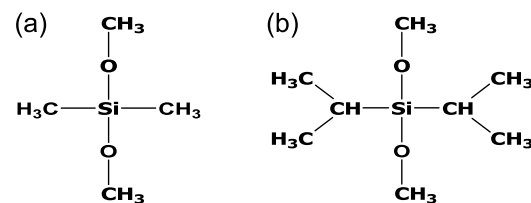


Fig. 6 Chemical structure of (a) Dimethyldimethoxysilane (DMDMOS) precursor and (b) Diisopropyldimethoxysilane (DiPDMOS) precursor.

Table 2 Vapor pressure of the precursor.

Precursor	DMDMOS	DiPDMOS
Vapor pressure* (kPa)	10	0.36

* Extrapolated data at 25°C from actual measuring data between 60°C and 110°C.

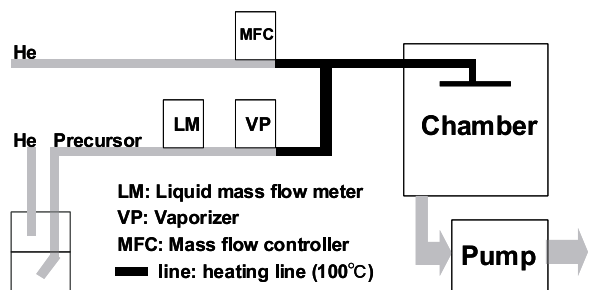


Fig. 7 Precursor supply system.

蒸気圧の低い DiPDMOS 原料の供給に最適なシステムである。

3.1.3 成膜条件

成膜装置は 13.56 MHz アノードカップル平行平板式プラズマ CVD 装置を用いた。成膜はチャンバー内に原料ガスとヘリウム 100 cm³/min を導入し、上部電極に印加した RF 電力 (Max. 1 kW) でプラズマを発生させて、原料ガスを分解した。成膜温度は 350 °C、電極間距離は 50 mm に固定し、チャンバー内圧力、原料ガス流量、RF パワーをパラメータとして、誘電率の条件依存性を調べた。主要な成膜条件を Table 3 に示す。

Precursor	DMDMOS	DiPDMOS
Pressure (Pa)	133-665	133-931
Flow rate (cm ³ /min)	50	25, 50, 75
R.F.power (W)	562	338, 562, 675

3.1.4 膜物性評価

Low-*k* 膜の物性評価は以下の方法で行った。比誘電率 *k* は 8inch ウエハー (p 型, 抵抗値 0.01-0.02 Ω・cm) に成膜したサンプルを Hg プロープによる C V 測定 (SSM 製 495 CV System) により算出した。機械強度はナノインデンテーション測定 (エリオニクス製 ENT-2100) でヤング率を測定した。膜の化学構造は IR スペクトル測定 (日本分光製), ラザフォード後方/水素前方散乱分光法 (RBS/HFS) による原子組成測定 (NEC, CE&A 社製) を実施し考察した。

3.2 実験結果

3.2.1 誘電率の成膜条件依存性

DiPDMOS 原料における誘電率の成膜条件依存性を評価した。Fig. 8 に結果を示す。膜の誘電率は主に圧力に依存し、圧力を高くすると誘電率は低下した。しかし、圧力を増加し続けると膜が白濁した。膜が白濁した条件は図中から省いてある。圧力が高くなるとチャンバー内における原料ガスの滞在時間が長くなるが、滞在時間の増加により誘電率が低下することは良

く知られており⁸⁾, DiPDMOS 原料についても同様の傾向を示した。一方で、流量に対する誘電率変化を同一圧力で比較すると、高流量条件で誘電率が低下する傾向を示した。これは、誘電率が原料ガスの滞在時間以外に原料投入量にも依存することを示している。今回行った実験条件では、流量 75 cm³/min, 圧力 400 Pa, RF 562 W で *k*=2.79 となり、*k* 値が最小となった。DMDMOS 原料での結果を Fig. 8 に破線で示す。誘電率の圧力依存性は DiPDMOS と同様の傾向を示すことがわかった。

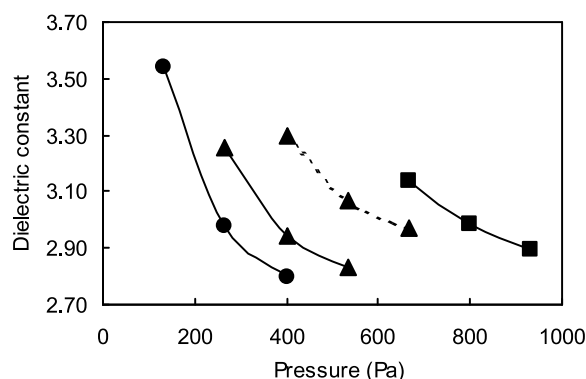


Fig. 8 Relationship between dielectric constant and chamber pressure for various precursor flow rate (● :75 cm³/min, ▲ :50 cm³/min, ■ :25 cm³/min) and each precursor (solid line : DiPDMOS, dotted line: DMDMOS) RF power was fixed at 562 W.

3.2.2 Low-*k* 膜物性に対する *i*-C₃H₇ 置換効果

Low-*k* 膜における炭化水素置換効果を調べるために、上述の DiPDMOS 原料と DMDMOS 原料 (流量 50 cm³/min, 圧力 266-667 Pa, RF 562 W) で成膜したサンプルの誘電率とヤング率の関係を Fig. 9 に示す。結果、DiPDMOS 膜は同 *k* 値で比較した場合 DMDMOS 膜よりも機械強度が向上することがわかった。膜構造についての考察は後述するが、DiPDMOS 膜の機械強度の向上は、炭化水素基として *i*-C₃H₇ 基を置換・導入した効果と考えられる。また、誘電率に関しても DiPDMOS 膜の方が約 0.1 低下した。これらの結果は理論計算によって予想された結果と良く合致しており、高強度低誘電率膜を得るためには CH₃ 基を *i*-C₃H₇ に置換した原料が有効であることが実証できた。

3.3 膜構造に対する考察

DMDMOS 膜と DiPDMOS 膜の IR スペクトルを測定し、膜の化学結合状態を同膜厚条件で比較した。Fig. 10 に結果を示す。DiPDMOS 膜 (b) と DMDMOS 膜 (c) の Si-O 結合に関しては大きな違いはないが、C-Hx 結合 (3000 cm⁻¹ 付近) に由来するピークが大き

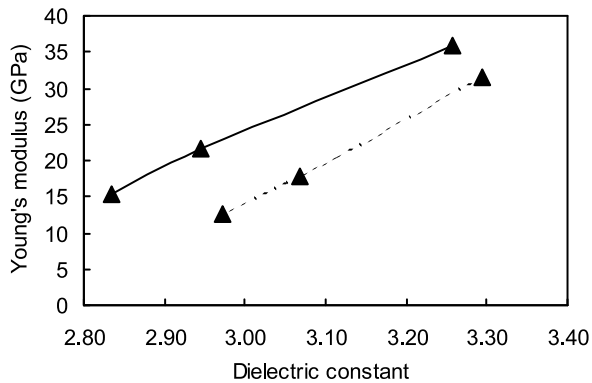


Fig. 9 Relationship between dielectric constant and Young's modulus for each precursor's film (solid line : DiPDMOS film , dotted line: DMDMOS film) .Precursor flow rate was fixed 50 cm³/min. RF power was fixed 562 W.

く異なっている。DiPDMOS 原料分子の IR スペクトルも Fig. 10 に示した。DiPDMOS 原料分子 (a) に含まれる *i*-C₃H₇ 基は C-CH_x 結合 (1470 cm⁻¹) と C-H 結合 (2900, 2950 cm⁻¹) で帰属できる。DiPDMOS 膜中にも同波数のピークを確認できたことから、我々は原料分子を別の分子に置換した影響が膜特性に反映したと考えている。さらに、原子組成測定の結果、DMDMOS 膜が Si : O : C : H = 1 : 1.49 : 0.71 : 1.80 であるのに対し DiPDMOS 膜は Si : O : C : H = 1 : 1.55 : 1.00 : 1.77 となった。DiPDMOS 膜中には DMDMOS 膜より 1.4 倍程度炭素が多く含まれており、これらも *i*-C₃H₇ 基に由来するものと考えられる。

以上の結果から、サイズの大きい炭化水素基を有する原料を用いて膜中に炭化水素をドーピングすることにより、従来の経験則とは異なる高強度かつ低誘電率な膜構造が得られることが明らかとなった。

4. まとめ

Low-*k* 膜の物性を原子分子の微細なレベルで理論計算できる手法を開発し、それ応用することで大きな炭化水素基の置換により、Low-*k* 膜を高強度化、かつ、低誘電率化できることを予想した。さらに実験結果は、*i*-C₃H₇ 基を置換した DiPDMOS 原料が高強度低誘電率化に有効であること実証した。

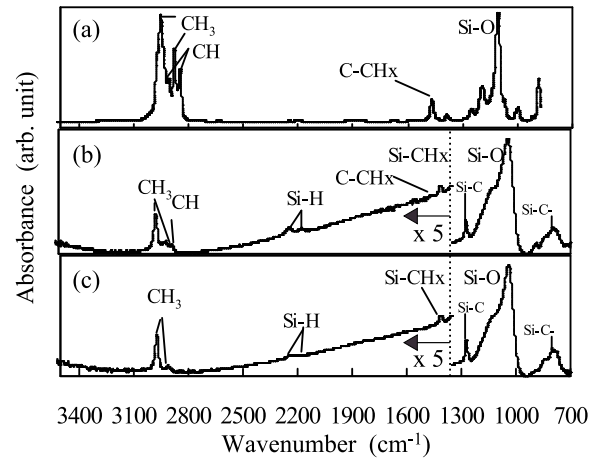


Fig. 10 FT-IR spectra of (a) DiPDMOS precursor (analyzed in gas cell), (b) DiPDMOS film (deposited at the following condition; F = 50 cm³/min, P = 532 Pa, RF = 562 W) and (c) DMDMOS film (deposited at the following condition; F = 50 cm³/min, P = 665 Pa, RF = 562 W) .

参考文献

- 1) Jan, C.-H. ; Anand, N. ; Allen, C. ; Bielefeld, J. ; Buehler, M. ; Chikamane, V. ; Fischer, K. ; Jain, A. ; Jeong, J. ; Klopčič, S. ; Marieb, T. ; Miner, B. ; Nguyen, P. ; Schmitz, A. ; Nashner, M. ; Scherban, T. ; Schroeder, B. ; Ward, C. ; Wu, R. ; Zawadzki, K. ; Thompson, S. ; Bohr, M. *Proc. IITC*. 205-207 (2004) .
- 2) Grill, A. ; Neumayer, D. A. *J. Appl. Phys.* 94 (10) , 6697-6707 (2003) .
- 3) Oneill, M. ; Lukas, A. ; Vrtis, R. ; Vincen, J. ; Peterson, B. ; Bitner, M. ; Karwacki, E. *Semiconductor International*, June, 1-7, (2002) .
- 4) Allinger, N. L. ; Yuh, Y. H. ; Lii, J.-H. *J. Am. Chem. Soc.* 111 (23) , 8551-8582 (1989) .
- 5) Perdew, J. P. ; Burke, K. ; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396-1396 (1997) .
- 6) Perdew, J. P. ; Burke, K. ; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868 (1997) .
- 7) PHASE: Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo, 2004.
- 8) Tajima, N. ; Hamada, T. ; Ohno, T. ; Yoneda, K. ; Kobayashi, N. ; Hasaka, S. ; Inoue, M. *Proc. IITC*. 66-68 (2004) .
- 9) 松本信雄 ; 李在植 ; 森貞佳紀 ; 内藤雄一 ; 松野下綾 . 半導体・集積回路技術第57回シンポジウム講演論文集 . 91-96 (1999) .