

## 22 nm 世代 ULSI 配線用キャップ層をターゲットとした Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si 豊富な PECVD-SiCH 膜形成のための新規原料設計

### Design of Novel Precursor for Development of Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si Networks in SiCH for Application as a Low-*k* Cap Layer beyond 22 nm Nodes

清水 秀治*	永野 修次*	田島 暢夫**	加田 武史***
SHIMIZU Hideharu	NAGANO Shuji	TAJIMA Nobuo	KADA Takeshi
迫田 薫*	藤居 勤二*		
SAKODA Kaoru	FUJII Kinji		

ULSI 配線の銅トレンチ上部に形成される Low-*k* キャップ材料として、SiCH 膜が有望視されている。Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si 構造からなる SiCH 膜を形成するために、量子化学計算に基づいて 1,1-ジビニルシラシクロペンタン (DVScP) と 5-シラスピロ-[4,4]-ノナン (SSN) を設計・合成した。また、Si-CH<sub>2</sub>-Si 構造からなる SiCH 膜を形成するためにイソブチルトリメチルシラン (iBTMS) とジイソブチルジメチルシラン (DiBDMS) を設計・合成した。これらの材料を用いて、プラズマ CVD (PECVD) により SiCH 膜を形成し、比誘電率および銅拡散速度を評価した。その中で、Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si からなる SiCH 膜が銅の拡散防止性を保ちつつ、比誘電率を 3.1 まで低減できることを確認した。

SiCH films are a potentially very useful low-*k* cap layer for covering Cu trenches in ultralarge-scale integration (ULSI) devices. To induce Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si networks in SiCH film structures, 1,1-divinyl silacyclopentane (DVScP) and 5-silaspiro-[4,4]-nonane (SSN) were designed and prepared, which was based on quantum chemical calculation. Isobutyl trimethyl silane (iBTMS) and diisobutyl dimethyl silane (DiBDMS) were also designed to form Si-CH<sub>2</sub>-Si networks in the SiCH molecular structure. SiCH films were formed by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD), for use as a low-*k* cap layer and a Cu diffusion barrier on top of the Cu trenches. We demonstrated additional Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si networks that can effectively suppress Cu diffusion in SiCH low-*k* barrier films with a reduced *k*-value of 3.1.

#### 1. はじめに

超大規模集積回路 (ULSI) の微細化進展にともなって、層間絶縁膜には低誘電率の材料 (Low-*k*) が導入されてきた。とりわけ 90 nm 世代以降は SiOCH と Cu 配線が RC 遅延低減のために用いられてきた。現在、材料選定段階にある 22 nm では、更に低誘電率 (比誘電率 2.4) の絶縁膜が求められている。しかしながら、銅は容易に SiOCH 膜中を拡散するために、それによる信頼性の低下が問題視されている<sup>1)</sup>。そのため、配線形成過程において、銅配線上部には SiN (比誘電率

7.0) や SiCN (比誘電率 4.8) からなるキャップ層、側面には TaN からなるバリアメタルが銅拡散防止の用途で導入されている<sup>2)</sup>。ULSI の更なる微細化のためには、より薄く、かつ、より低誘電率 (比誘電率 4.0 以下) の Low-*k* キャップ層により、絶縁膜全体の比誘電率 ( $k_{\text{eff}}$ ) を低減することが求められている<sup>3-6)</sup>。

最近の研究により、Si-C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-Si 構造を豊富に含む SiCH 膜 (比誘電率 2.8~3.6) がキャップ層材料に適した特性を備えていることが確認された。絶縁膜材料の低誘電率化は、一般的に材料中に空隙を設けるなどの低密度化によって実現される。そのため、低誘電率化と拡散防止性はトレードオフの関係にある<sup>5-7)</sup>。しかしながら、Si-C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-Si のネットワーク構造を多く含むことによって、より密な SiCH 形成が可能になると

\* 電子機材事業本部 事業戦略推進部 先端技術開発部

\*\* 独立行政法人物質材料研究機構

\*\*\* 株式会社トリケミカル研究所

考えられる。とりわけ、 $n=2$  の場合には、炭素量の多い SiCH 膜が形成できるので、低誘電率化が可能になると考えられる<sup>7,8)</sup>。このため、Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si 構造からなる SiCH 膜は低誘電率化と銅拡散防止性保持の両立が可能になると期待される。

そこで我々は、量子化学計算に基づき Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si からなる SiCH 膜を形成するためのプリカーサとして、1,1-ジビニルシラシクロペンタン (DVScP) および 5-シラスピロ-[4,4]-ノナン (SSN) を設計・合成した。また、Si-CH<sub>2</sub>-Si 構造からなる SiCH 膜を形成するためのプリカーサであるイソブチルトリメチルシラン (iBTMS) およびジイソブチルジメチルシラン (DiBDMS) と比較した<sup>9,10)</sup>。本報では、Si-C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-Si 構造構築のための分子設計に用いた量子化学計算結果を報告するとともに、iBTMS, DiBDMS, DVScP および SSN を用いて、プラズマ誘起気相化学成長法 (PE-CVD) 成膜した SiCH 膜の物性および構造について紹介する。

## 2. 分子設計

### 2.1 プリカーサ

本研究で用いた4種のプリカーサは量子化学計算に基づいて設計した。4種のプリカーサの分子構造を Fig. 1 に示した。DVScP と SSN は Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si 構造を形成するために設計されたプリカーサである。iBTMS と DiBDMS は Si-CH<sub>2</sub>-Si 構造を形成するために設計されたプリカーサである。4種のプリカーサの蒸気圧を Fig. 2 に示した。4種のプリカーサ全てについて、PE-CVD の原料として十分な蒸気圧を保持していた。

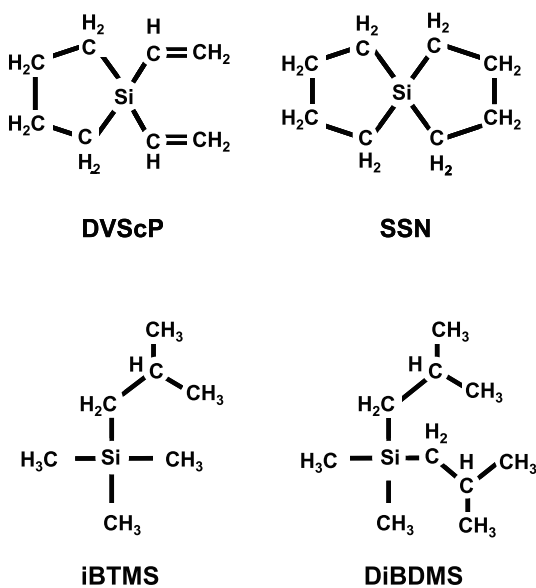


Fig. 1 Chemical structure of precursors for cap layer which consists of SiCH

## 2.2 量子化学計算

### 2.2.1 計算条件

PE-CVD における成膜過程では、以下の2段階の化学反応によってポリマー化が起きていると想定した。

- (1) プラズマ気相中における結合解離
- (2) 結合解離種-未反応種間での結合生成

この中で、プリカーサの各結合における (1) の結合解離エネルギー、および、(2) の結合生成過程における遷移状態を調査することで、化学反応論的に起きやすいポリマー化反応を推測した。

結合解離エネルギーおよび遷移状態は、混成密度汎関数法 (B3LYP<sup>11)</sup> 汎関数) を用いて計算した。基底関数には cc-PVDZ を使用した<sup>12,13)</sup>。プログラムとしては、Gaussian 03 を使用した<sup>14)</sup>。

### 2.2.2 結合解離エネルギーの計算結果

本研究で用いたプリカーサにおいて、特徴的な構造であるシラシクロペンタン部位、ビニル基およびイソブチル基の各結合の結合解離エネルギーを Fig. 3 にまとめた。結合解離エネルギーの低い結合ほど、プラズマ気相中において解離しやすいと予測される。したがって、DVScP や SSN では、Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> ラジカルが生成しやすく、iBTMS では、Si-CH<sub>2</sub> ラジカルが生成しやすい。また、イソブチル基を2つ持つ DiBDMS については、iBTMS における結果からの類推により、iBTMS 同様 Si-CH<sub>2</sub> ラジカルが生成しやすいと考えられる。

### 2.2.3 結合生成における遷移状態のエネルギー

次に解離種と未反応種間での結合生成における遷移

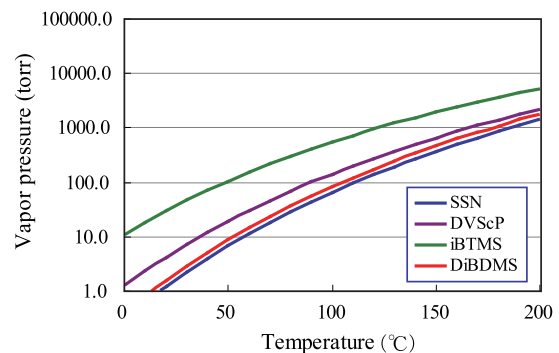


Fig. 2 Vapor pressure of precursors

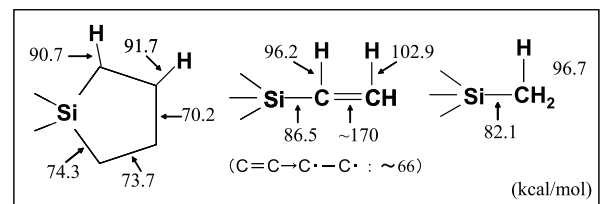


Fig. 3 Dissociation energies in each bond

状態を計算により調べた。ここでは、SSN と iBTMS におけるラジカル解離を経由したポリマー化反応について遷移状態のエネルギーを計算し、起きやすい反応過程を検討した結果について紹介する。Table 1 および Table 2 には、SSN および iBTMS の原系を基準として、Step 2 に解離エネルギー、Step 3 には引き続くポリマー化反応の遷移状態のエネルギー、Step 4 にポリマー化の反応熱の計算結果を示した。Step 3 の遷移状態のエネルギーが低いほど、反応が進行しやすいことを示している。SSN においては、70.2 kcal/mol の解離エネルギーをもつ C-C 結合が解離して Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> ラジカルが発生しやすい。発生したラジカルが Si を攻撃して、Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si を形成する過程の遷移状態が 94.9 kcal/mol であり、最も低エネルギーであった。DVScP においても Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> ラジカルや Si-CH-CH ジラジカルなどの解離種が生じやすいことから、同様の反応過程により、Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si が形成すると考えられる。また、iBTMS においては、Si-CH<sub>2</sub> ラジカルが Si を攻撃して、Si-CH<sub>2</sub>-Si を形成する反応の遷移状態が、最も低エネルギーであった。DiBDMS においても同様の反応過程により Si-CH<sub>2</sub>-Si が形成すると考えられる。

以上の計算結果に基づいて、Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si 形成用のプリカーサとして、DVScP, SSN を合成した。また、Si-CH<sub>2</sub>-Si 形成用のプリカーサである iBTMS および DiBDMS と比較した。

### 3. 実験

SiCH 膜は DVScP, SSN, iBTMS および DiBDMS を原料として用いて、容量結合 (アノードカップル) 平行平板型 PE-CVD により Si 基板上に 100 nm 成膜した。Table 3 に示した様々な成膜条件下において成膜した SiCH 膜について、比誘電率および構造を評価した。また、Table 4 の条件において成膜した比誘電率 3.1 の SiCH 膜について、銅の拡散防止性を評価した。

比誘電率は水銀プローブを用いて、容量-電圧測定を実施して求めた。バリア性の評価は銅拡散速度を電流-電圧特性によって算出して評価した。電流-電圧特性は銅およびアルミニウムの電極を SiCH 膜上にそれぞれ形成し、140℃、窒素雰囲気下にて測定した。銅拡散速度  $D$  (atoms·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>) は、銅電極におけるリーク電流  $I_{Cu}$  (A·cm<sup>-2</sup>) とアルミニウム電極におけるリーク電流  $I_{Al}$  (A·cm<sup>-2</sup>) の差を用いて式 (1) により評価した<sup>15)</sup>。

Table 1 Activation energy of elementary reaction in possible reaction path in SSN

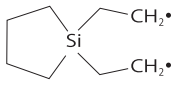
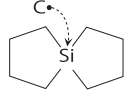
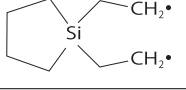
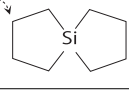
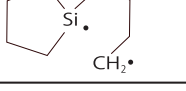
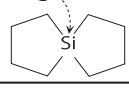
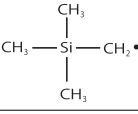
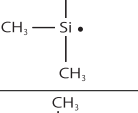
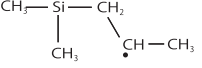
Dissociated fragment	Reactant precursors	Reaction site	Relative energy of reaction step (kcal/mol)			
			Step 1: Original	Step 2: Bond dissociation	Step 3: Transition state of bond	Step 4: Product
	SSN		0	70.2	94.9	72.8
	SSN		0	70.2	120.9	65.9
	SSN		0	74.3	95.2	72.9

Table 2 Activation energy of elementary reaction in possible reaction path in iBTMS

Dissociated fragment	Reactant precursor	Reaction site	Relative energy of reaction step (kcal/mol)			
			Step 1: Original	Step 2: Bond dissociation	Step 3: Transition state of bond	Step 4: Product
	iBTMS	C· ...> Si-C	0	72.1	107.3	69.7
	iBTMS	Si· ...> Si-C	0	75.6	109.2	82.7
	iBTMS	C· ...> Si-C	0	75.7	116.6	84.2

Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si 構造や Si-CH<sub>2</sub>-Si 構造など, SiCH 膜の分子構造はフーリエ変換赤外分光計 (FT-IR) を用いて評価した。

$$D = (I_{Cu} - I_{Al}) \times e \quad (1)$$

4. 結果と考察

各材料について, 比誘電率3.1の SiCH 膜を成膜するための条件を Table 4にまとめた。これらの比誘電率3.1の SiCH 膜に対し, 銅拡散速度を評価し, その結果を Fig. 4に示した。Fig. 4の中で, 低拡散速度の SiCH 膜は拡散防止性において優れていることを示している。本報の4つのプリカーサにより成膜した SiCH 膜は, いずれも Low-k バルク膜である比誘電率2.5の SiOCH 膜よりも拡散防止性において優れていた。また, DVScP および SSN により成膜した SiCH 膜は, iBTMS や DiBDMS により成膜した SiCH 膜よりも拡散防止性において優れており, 従来のキャップ層である比誘電率4.8の SiCN 膜と同等であった。

これらの SiCH 膜について, 構造の差異を調べるために測定した FT-IR の結果を Fig. 5に示した。FT-IR のピークの帰属を Table 5にまとめた<sup>16, 17)</sup>。スペクトルのピーク面積から, 以下に述べる方法により, Si-

Table 3 Experimental condition to form the SiCH films

Deposition condition	iBTMS	DiBDMS	SSN	DVScP
SiCH Temperature (°C)	350	350	350	350
Pressure (torr)	1-5	1-5	0.5-2	0.5-2
Flow rate (sccm)	15-45	15-45	20-40	17-40
RF Power (W)	350-750	350-750	100-400	100-400

Table 4 Experimental condition to form the SiCH films with k=3.1

Deposition condition	iBTMS	DiBDMS	SSN	DVScP
SiCH Temperature (°C)	350	350	350	350
(k=3.1) Pressure (torr)	5	5	1	1
Flow rate (sccm)	30	15	20	17
RF Power (W)	650	700	120	220

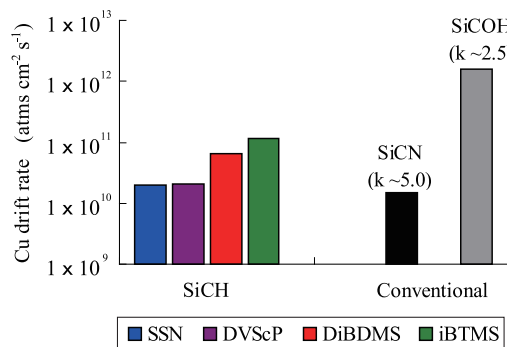


Fig. 4 Copper drift rate in SiCH film with k=3.1 made from each precursor under each condition

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si 量および Si-CH<sub>2</sub>-Si 量を評価した。FT-IR の 1410cm<sup>-1</sup>に現れるピークは Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si, Si-CH<sub>3</sub>および Si-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>に由来する。一方, 1250cm<sup>-1</sup>に現れるピークは Si-CH<sub>3</sub>および Si-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>に由来する。このため, 1410cm<sup>-1</sup>のピーク面積を1250cm<sup>-1</sup>のピーク面積で除すことで, Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si 量を評価した。

一方, Si-CH<sub>2</sub>-Si に由来するピークが1350cm<sup>-1</sup>に現れるため, このピーク面積により Si-CH<sub>2</sub>-Si 量を評価した。

Table 4に示した条件により成膜したさまざまな SiCH 膜について, 比誘電率に対し Si-CH<sub>2</sub>-Si 量をプロットした結果を Fig. 6に示した。また, Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si 量をプロットした結果を Fig. 7に示した。同一誘電率であっても, iBTMS, DiBDMS は Si-CH<sub>2</sub>-Si 量が多く, DVScP, SSN は Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si 量が多かった。量子化学計算を用いて設計したとおりに SiCH 膜を成膜できることを確認した。

次に拡散防止性と構造の関係について考察した。Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si からなる SiCH 膜は Si-CH<sub>2</sub>-Si からなる SiCH 膜よりも二倍の炭素量を含む。これが, 比誘電率3.1における拡散防止性の差異を引き起こしたと考えられる。すなわち, Si-CH<sub>2</sub>-Si 構造からなる SiCH 膜は, 膜中に空隙を多く含むことにより低誘電率化できたと考えられる。一方, Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si 構造からなる SiCH 膜は, 炭素量が豊富であるため, 空隙を設けずに低誘電率化ができたと考えられる。空隙率の差が, iBTMS, DiBDMS による SiCH 膜と DVScP, SSN による SiCH 膜における拡散防止性の差の原因であると考えられる。

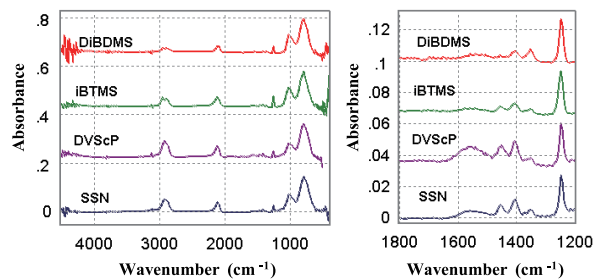


Fig. 5 FT-IR spectra of SiCH films made from each precursor under k=3.1 condition

Table 5 Assignment of main peaks in FT-IR spectra

wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	assignment
2940	C-H stretching of CH <sub>3</sub>
2900	C-H stretching of CH <sub>2</sub>
2100	Si-H stretching
1550	C=C stretching
1410	CH <sub>2</sub> bending of Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> , Si-CH <sub>3</sub> and Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Si
1350	CH <sub>2</sub> bending of Si-CH <sub>2</sub> -Si
1250	CH <sub>2</sub> wagging of Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> and Si-CH <sub>3</sub>

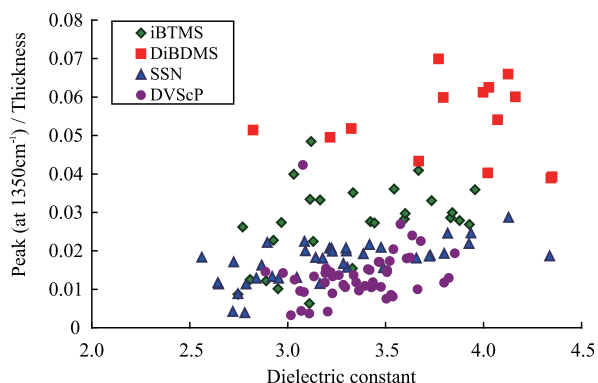


Fig. 6 Relation between the quantity of Si-CH<sub>2</sub>-Si (vertical) and dielectric constant (horizontal) in SiCH film

## 5. まとめ

量子化学計算に基づいて、Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si 構造を形成するためのプリカーサとして DVScP と SSN を設計し、PE-CVD により SiCH 膜を成膜した。SiCH 膜中には Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si が多く含まれており、比誘電率 3.1 で従来材料と同等の拡散防止性を備えた SiCH 膜であることを確認した。

### 参考文献

- Chen, F.; Bravo, O.; Chanda, K.; McLauqhlin, P.; Sullivan, T.; Gill, J.; Lloyd, J.; Kontra, R.; Aitken, J. "A Comprehensive Study of Low-k SiCOH TDDB Phenomena and Its Reliability Lifetime Model Development". Proc. 44th IEEE Reliability Physics Symp., San Jose, US, 2006-3-26/30, IEEE, p.46.
- Takeo, O.; Kawakami, E.; Uekubo, M.; Takahiro, K.; Yamaguchi, S.; Murakami, M. Diffusion barrier property of TaN between Si and Cu. Appl. Surf. Sci. 1996, 99 (4), p.265-272.
- Lee, S.G.; Kim, Y.J.; Lee, S.P.; Oh, H.S.; Lee, S.J.; Kim, M.; Kim, I.-G.; Kim, J.-H.; Shin, H.-J.; Hong, J.-G.; Lee, H.-D.; Kang, H.-K. Low Dielectric Constant 3MS  $\alpha$  -SiC:H as Cu Diffusion Barrier Layer in Cu Dual Damascene Process. Jpn. J. Appl. Phys. 2001, 40 (4B), p.2663-2668.
- Nakahira, J.; Inaishi, Y.; Nakao, S.; Shinriki, M.; Soda, E.; Tomioka, K.; Chikaki, S.; Oda, N.; Hasaka, S.; Kondo, S. "Novel oxygen-free barrier SiC film ( $k < 3.5$ ) with high etching selectivity". Proc. 18th Advanced Metallization Conf., Tokyo, Japan, 2008-10-9/10, ADMETA committee, p.551.
- Lanckmans, F.; Brijs, B.; Maex, K. The role of H in the Cu<sup>+</sup> drift diffusion in plasma-deposited  $\alpha$ -SiC:H. J. Phys.: Condens. Matter 2002, 14 (13), p.3565-3574.
- Chiang, C.-C.; Chen, M.-C.; Ko, C.-C.; Wu, Z.-C.; Jang, S.-M.; Liang, M.-S. Physical and Barrier Properties of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposited  $\alpha$  -SiC:H Films from Trimethylsilane and Tetramethylsilane. Jpn. J. Appl. Phys. 2003, 42 (7A), p.4273-4277.
- C.-A. Cedric, J. Vincent, G. Agnes, and J.-P. Barnes: Proc. Advanced Metallization Conf., San Diego, US, 2008-10-23/25, Material Research Society, p.381.

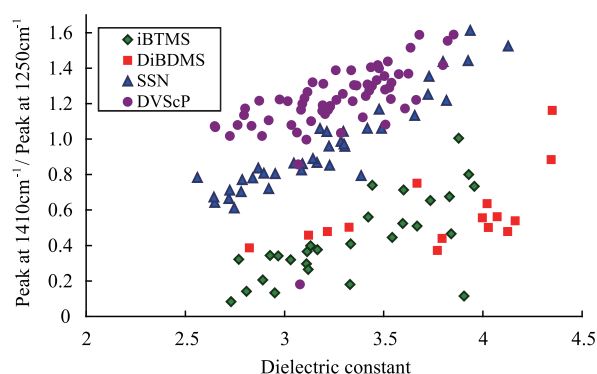


Fig. 7 Relation between the quantity of Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si (vertical) and dielectric constant (horizontal) in SiCH film

- Tajima, N.; Ohno, T.; Hamada, T.; Yoneda, K.; Kondo, S.; Kobayashi, N.; Shinriki, M.; Inaishi, Y.; Miyazawa, K.; Sakoda, K.; Hasaka, S.; Inoue, M. Carbon-Doped Silicon Oxide Films with Hydrocarbon Network Bonds for Low-k Dielectrics: Theoretical Investigations. Jpn. J. Appl. Phys. 2007, 46 (9A), p.5970.
- Tajima, N.; Ohashi, Y.; Nagano, S.; Xu, Y.; Matsumoto, S.; Kada, T.; Ohno, T. "Chemical Reactions of SiOCH Compounds in the PECVD Low-k Film Production: Theoretical Analyses of the Preference". Abstract of 12th IEEE Int. Interconnect Technology Conf., Sapporo, Japan, 2009-5-31, IEEE, p.116.
- Shimizu, H.; Tajima, N.; Kada, T.; Nagano, S.; Ohashi, Y.; Hasaka, S. Novel Precursor for Development of Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si Networks in SiCH for Application as a Low-k Cap Layer beyond 22nm Nodes. Jpn. J. Appl. Phys. 2010, 49 (5), p.05FF02.
- Beele, A.D. Density - functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys. 1993, 98 (7), p.5648-5652.
- Dunning Jr., T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. J. Chem. Phys. 1989, 90 (2), p.1007-1023.
- Woon D.E.; Dunning Jr., T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. J. Chem. Phys. 1993, 98 (2), p.1358-1371.
- Gaussian 03, Revision A.1 (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003).
- Loke, A.L.S.; Wetzel, J.T.; Townsend, P.H.; Tanabe, T.; Vrtis, R.N.; Zussman, M.P.; Kumar, D.; Ryu, C.; Wong, S.S. Kinetics of copper drift in low-  $\kappa$  polymer interlevel dielectrics. IEEE Trans. Electron Devices 1999, 46 (11), p.2178-2187.
- Grill, A.; Neumayer, D.A. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. J. Appl. Phys. 2003, 94 (10), p. 6697-6707.
- Tsyba, V.T.; Pushchevaya, K.S.; Vdovin, V.M. Infrared absorption spectra and structure of 1,1,4,4-tetrasubstituted 1, 4-disilacyclohexanes. Chem. Heterocycl. Compd. 1967, 3 (6), p.782-783.