

2005年1月27日  
富士通研究所 淡路直樹

## トライアルユース実施報告書

課題番号: 2004B0364-NI-np-TU

実験課題名: 斜入射X線小角散乱による、Nano-Clustering Silica 膜の空孔評価

実験責任者: 富士通研究所 淡路直樹

使用ビームライン: BL19B2

### 実験結果:

#### 1. 目的

先端 LSI では、微細化による配線遅延に対応するため、従来より比誘電率の低い層間絶縁膜が求められており、種々の材料が開発されている。半導体のトレンドからは、2007 年に製品出荷を迎える 65nm 世代で層間膜の実効誘電率 $k_{eff}$  は 2.3~2.7 となり、主要構成絶縁膜の誘電率  $k$  は 2.3 以下であることが要求されている。さらに次の 40nm 世代では  $k$  値は 2.0 を切る必要がある。このような低誘電率膜を得るには、膜中に微小空孔を導入するポーラス化が必須となる。しかしポーラス化により機械的強度を含む加工特性が著しく劣化するため、Cu/Low- $k$  配線の開発は難しいものになっている。これまでに、CVD(Chemical Vapor Deposition)法によるポーラス SiOC 膜や有機樹脂であるポーラス SiLK 膜、さらに塗布型ポーラス SiO<sub>2</sub> 膜などが開発されている。これらの材料では、作製方法の違いにより平均空孔サイズやサイズ分布に違いがあり、それが膜の機械的強度や Cu 配線との反応性に大きく影響するため、X線による評価技術を開発する。

#### 2. 課題

X線小角散乱法は、nm レベルの粒や空孔が評価できる手法として透過配置においてコロイドなどの評価に使われてきたが、層間絶縁膜のように基板上に形成された薄膜の場合、反射配置での測定が必要になる。しかし、これまでに、反射率測定配置において鏡面反射を避けた角度でのX線小角散乱測定法による空孔サイズと分布解析の報告はあるが、これらの方法では試料表面からの散漫散乱が空孔からの小角散乱と重なってしまうため、その成分を分離する必要がある。しかし、薄膜試料においては小角散乱の寄与が小さいため、この分離は難しく、信頼性のある結果が得られなかった。本研究では、1  $\mu$ m 以下の Low- $k$  薄膜の評価のために、膜構造の違いが明確に把握でき、信頼性のある空孔分布測定技術を開発することを課題とした。

#### 3. 実験

本研究では、入射X線を試料に浅く入射する、微小角入射X線小角散乱(GISAXS)測定配置を取ることで、実効膜厚を増やし、さらに散乱X線をイメージングプレートなどの二次元検出器で計測することにより散乱の全体像を把握し、散漫散乱の影響の小さい角度領域での空孔評価技術

を開発した。BL19B2 において、X線波長を  $1.4 \text{ \AA}$ 、モノクロ結晶面は(111)とし、ミラーの角度を  $4\text{mrad}$  とした。試料は多軸回折計の  $\phi$  ステージ上に  $\phi$  軸と試料面法線が一致するように設置した。測定配置の調整過程で、スリットによる散乱および空気の吸収、散乱による減衰及びバックグラウンドを低減することが必須であることが分かり、その対策として、図.1 のように、入射光、散乱光の光路には He パスを入れ、試料周りは He ドームで蔽った。またX線コリメータにより上流からのスリット散乱などのバックグラウンドを落とした。入射X線サイズは  $0.3\text{mm} \times 0.3\text{mm}$  である。測定では、X線の入射角を全反射臨界角の 1.5 倍に固定することにより、X線はSi基板中には侵入せず、基板からの散乱は低減した。散乱X線は、大型 He パスの下流のダイレクトビームストップ後方のイメージングプレートによりY(水平)、Z(垂直)方向の2次元面で計測された。

試料は、標準サンプルとして準備した Pt ナノパーティクルと、富士通(株)と触媒化成工業(株)が共同で開発した低誘電率絶縁膜である NCS(Nano-Clustering Silica)[1][2]であり、膜厚は  $170\text{nm}$  である。図.2 は測定結果である。露光時間は 30 分である。Pt ナノパーティクルでは、鏡面散乱などがある中央部の左右に、粒間の干渉効果によるサブピークが明確に見られる。一方、二種類の Low-k 膜の測定結果では、どちらも干渉効果は弱い、強度分布の広がりに違いが見られ、1に比べ2の試料のほうが空孔サイズが大きいことが明確に分かる。基板境界において散乱強度が左右にストリーク状に広がっているのは、X線の Low-k 膜中の導波管効果と考えられる。

#### 4. まとめ

以上から、微小角入射X線小角散乱(GISAXS)測定配置において、スリット及び空気散乱のバックグラウンドを極力低減させることにより、Pt ナノパーティクル試料と膜厚  $170\text{nm}$  の Low-k 薄膜の小角散乱の二次元分布を測定することに成功した。Pt ナノパーティクル試料においては、基板面内での粒間の干渉効果が明瞭に見られた。また、Low-k 膜については、試料作成条件の違いによる空孔サイズ分布の違いが明確に見られた。今回の測定では、集光無しの偏向ビームラインにおいて、ビームサイズを  $0.3\text{mm} \times 0.3\text{mm}$  に切り出したため、測定時間は比較的長くなっているが、集光ビームラインやアンジュレータビームラインを利用すれば、測定の時間は大きく短縮されることが考えられる。

#### 5. 謝辞

BL19B2 における小角散乱実験に関して、ご協力いただきました利用促進部門の佐藤真直様、広沢一郎様、産業利用促進コーディネーターの古宮聡様、並びに実験に関係された方々に深く感謝いたします。

#### 6. 参考文献

[1] I. Sugiura et. al., Material Research Society (Spring Meeting 2003)

[2] M. Ikeda et. al, Proc. of IEEE International Interconnects Technology Conference(2003)

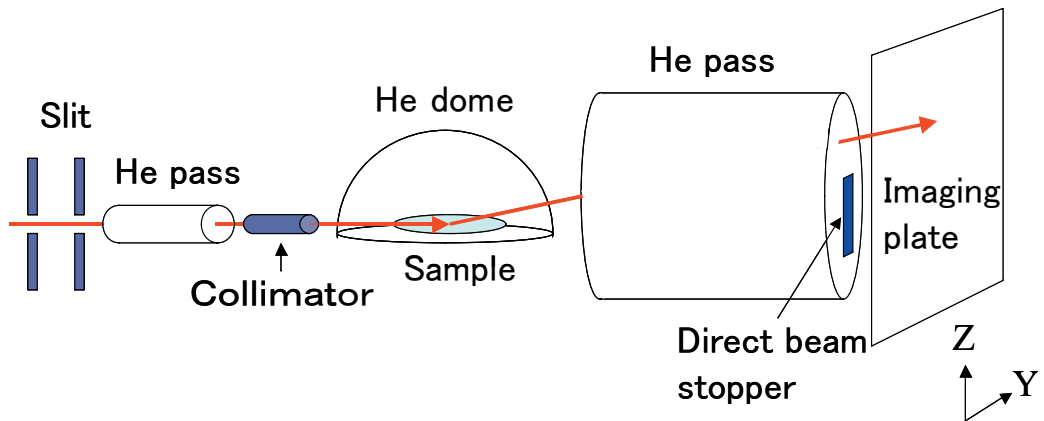


図.1 微小角入射X線小角散乱(GISAXS)測定配置

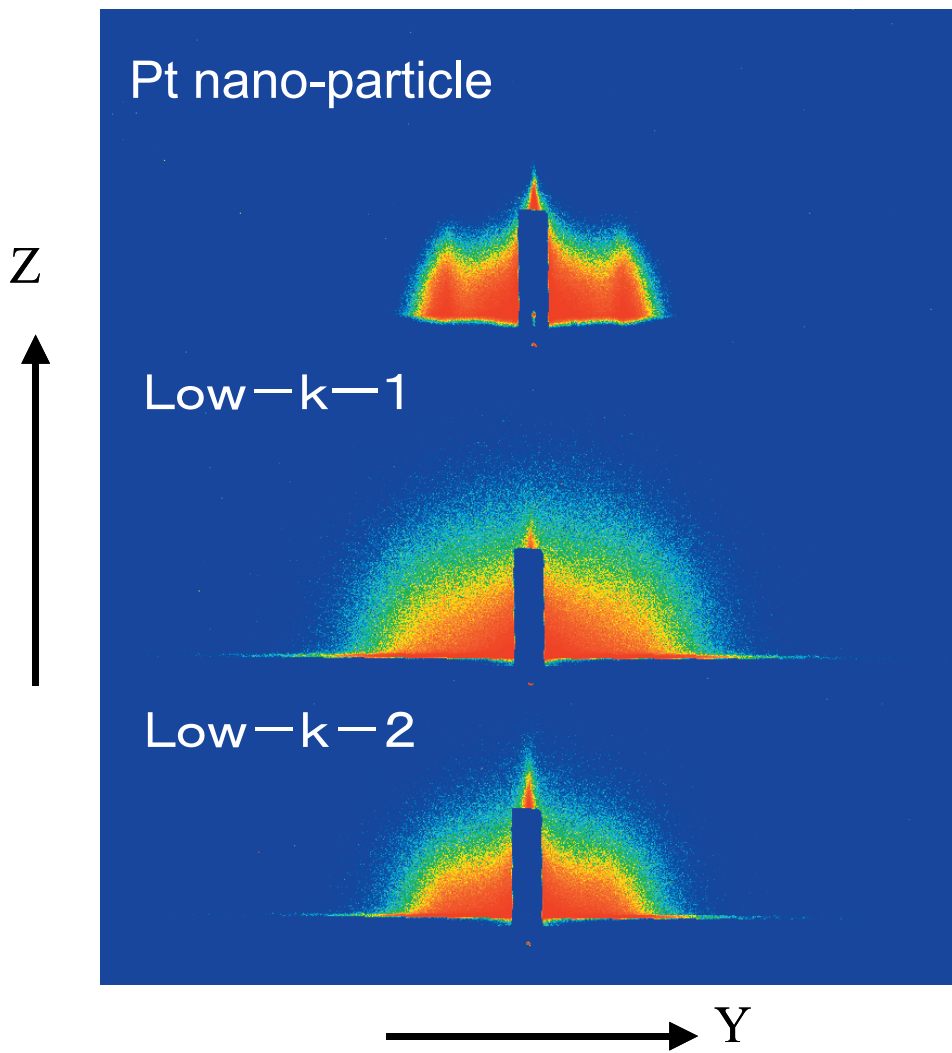


図.2 Pt ナノ粒子と Low-k 膜2サンプルの二次元測定結果