

Исследование уменьшения деградации low-k диэлектрика путем селективного осаждения защитного полимера на стенки порА. Резванов^{1,2}, Л. Чанг³, Ж.-Ф. де Марнефф³, М. Криштаб³, Н. Хакер⁴, Л. Чанг⁴, М. Р. Бакланов³¹ Московский физико-технический институт (ГУ)² НИИ молекулярной электроники³ Imec⁴ SBA Materials

Пористые органо-силикатные low-k диэлектрики с диэлектрической проницаемостью ниже 2.5 широко исследуются для будущего применения в межсоединениях. Однако их интеграция в технологический процесс на стадии BEOL встречается с множеством сложностей, среди которых деградация в процессе травления в плазме [1]. ВУФ фотоны, ионы и активные радикалы, генерируемые в плазменном реакторе, глубоко проникают вглубь пор и модифицируют состав стенок пор ($\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$). Материал становится гидрофильным, что ведет к существенному росту диэлектрической проницаемости и к снижению производительности будущих микропроцессоров [2]. На сегодняшний день было анонсировано несколько подходов для уменьшения деградации диэлектрика, среди которых, заполнение пор полимером (метод P4) [3] и криогенное травление [4]. В работе [5] так же писалось, что уменьшить степень деградации возможно путем повышения концентрации углерода в матрице диэлектрика. В данном случае углерод играет роль ловушек для активных радикалов. Однако высокая концентрация углерода в матрице low-k может привести к значительному росту коэффициента термического расширения (КТР). Альтернативный подход, основан на идее пассивации стенок пор диэлектрика полимером. Этот полимерный слой должен быть достаточно тонким, чтобы избежать значительного повышения диэлектрической проницаемости материала, с другой стороны, он также должен обеспечивать эффективную защиту от активных радикалов плазмы.

В данной работе изучаются базовые требования для пассивации стенок пор диэлектрика полимером путем вариации потенциальных наполнителей: полиметилметакрилат (PMMA), полистирол (Ps-рго) и запатентованного мономера (PDM SHIELDTM UT002). Описано влияние пассивации пор PDM на пористость и размер пор, на изменение электрофизических параметров и механические свойства low-k диэлектрика. Так же изучено влияние пассивации пор полимером на химическую стабильность материала, путем погружения диэлектрика в 0.5% раствор плавиковой кислоты. Эффективность пассивации пор мономером от деградации в процессе травления исследовалось с использованием TSP (O_2 , Ag, CF_4) и CCP (Ag/ CF_4) разрядов для получения информации о деградации стенок (TSP камера) и дна (CCP камера) будущих линий под металлизацию.

В экспериментах использовался 200 нм пористый диэлектрик SOG 2.2 с диэлектрической проницаемостью $k=2.2$ и пористостью около 40%. Менее пористый диэлектрик OSG 2.55 ($k=2.55$) без пассивации пор, использовался в качестве образца для сравнения. Полимер наносился из раствора (разной концентрации) на поверхность диэлектрика методом центрифугирования с последующим отжигом для улетучивания растворителя. После диффузии PDM в поры, толщина диэлектрика оставалась неизменной в зависимости от концентрации полимера, однако, показатель преломления возрастал как функция концентрации. Профиль углерода на СИМС указывает на то, что полимер проникает вглубь пор, а не формирует плотный слой на поверхности диэлектрика, по сравнению с PMMA (Рис. 1). Рост диэлектрической проницаемости после нанесения PDM коррелирует с понижением пористости, так как SOG 2.2 после нанесения 2% раствора полимера имеет тоже значение диэлектрической проницаемости, что и OSG 2.55 с низкой пористостью.

Изменение свойств пленки после травления производились с помощью эллипсометра, FTIR, СИМС, HF теста и эллипсометрического порозиметра (EP). Результаты травления в TSP реакторе показывают, что скорость травления не зависит от концентрации полимера. На Рис. 2 видно, что толщина поврежденного слоя (EDL), посчитанная из усадки $\text{Si}-\text{CH}_3$ пика ($\approx 1275\text{cm}^{-1}$) на FTIR спектре, уменьшается с повышением концентрации PDM. Наибольшее повреждение пленки было после экспонирования в кислородной плазме. В разряде Ag/ CF_4 в CCP реакторе была получена большая скорость травления, за счет присутствия высокоэнергичных ионов. Все образцы

после травления имели приблизительно одинаковую толщину (около 80 нм). Наименьший EDL был получен для наибольшей концентрации полимера (2%) (Рис. 3). Однако, диэлектрическая проницаемость пленки, после нанесения PDM 2%, так же очень высокая. Изменение диэлектрической константы до и после травления (Δk) не меняется с повышением концентрации полимера. Это указывает на то, что связь между EDL и Δk не прямая и то, что после травления полимер все еще присутствует на стенках пор. На Рис. 4 приведен ИК-спектр пленки после погружения в 0.5% раствор HF. Из рисунка видно, что даже при продолжительном погружении пики, соответствующие Si-O-Si связям и Si-CH₃ связи, остаются неизменными, то есть, PDM не реагирует с плавиковой кислотой, как ожидалось для органических соединений.

Таким образом, для того чтобы улучшить преимущества защиты low-k от деградации в процессах ПХТ за счет пассивации стенок пор выбранными полимерами, необходимо модифицировать состав полимера для получения более низкой диэлектрической проницаемости и высокой стабильности к активным радикалам плазмы.

Один из со-авторов, представитель SBA Materials Лин Чанг, благодарит за финансовую поддержку разработки PDM материала Отдел науки и Отдел науки для энергии Отделения Энергии США (Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, of the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC02-05CH11231), контракт No. DE-AC02-05CH11231.

Рисунки

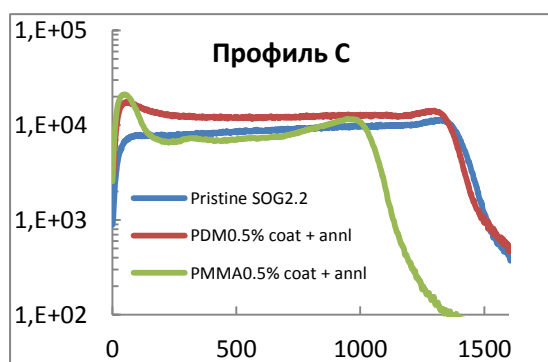


Рис. 1. СИМС профиль углерода.

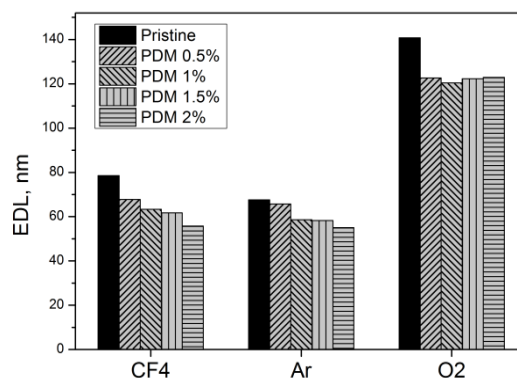


Рис. 2. EDL после травления в TCP реакторе.

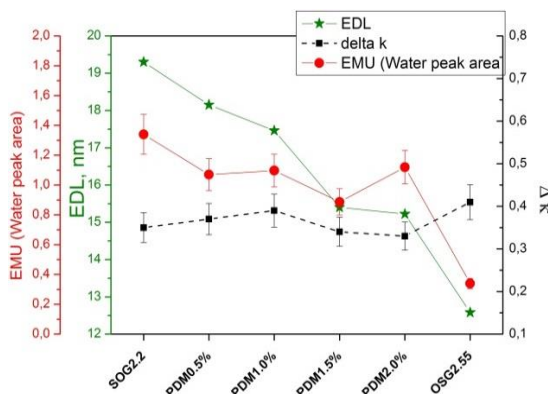


Рис. 3. EDL, EMU и значение k после травления в разряде Ar/CF₄ в CCP камере.

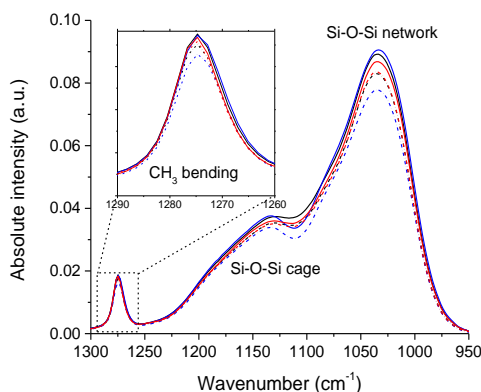


Рис. 4. FTIR спектр чистого SOG 2.2 (красный), после нанесения 0.5% (черный) и 1.5% (синий) PDM, для различного времени погружения (штрихованная линия-15 мин, сплошная линия-2 мин) в 0.5% раствор HF кислоты.

Список литературы

1. Валеев А.С., Красников Г.Я., Гвоздев В.А., Кузнецов П.И. // патент на изобретение RUS 2548523 17.12.2013
2. K. Maex *et al.* // *J. Appl. Phys.* 93, p. 8793 (2003).
3. T. Frot *et al.* // *Adv. Mater.* 23, p. 2828, (2011).
4. F. Iacopi *et al.* // *US Patent* 8 540 890 B2 (2013)
5. E. T. Ryan *et al.* // *J. Appl. Phys.* 104, p. 094109, (2008)