

纳电子器件中的超低介电常数材料与多孔 SiCOH 薄膜研究*

叶超[†] 宁兆元

(苏州大学物理科学与技术学院 江苏省薄膜材料重点实验室 苏州 215006)

摘要 65 nm 以下线宽的纳电子器件要求采用介电常数 k 小于 2 的超低介电常数材料作为层间和线间绝缘介质,等离子体增强的化学气相沉积技术制备的硅基纳米多孔薄膜,提供了实现 $k < 2$ 的可能性,多孔 SiCOH 薄膜成为最具希望的候选材料,但是,纳米孔的引入带来了材料其他性能恶化、集成工艺困难、薄膜微结构分析等许多新问题.文章介绍了多孔 SiCOH(超)低 k 薄膜研究的主要进展及面临的挑战.

关键词 超低介电常数材料,多孔 SiCOH 薄膜

Ultra-low dielectric constant materials and porous SiCOH film for nano-electronic devices

YE Chao[†] NING Zhao-Yuan

(School of Physics Science and Technology, Key Laboratory of Thin Films, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

Abstract For sub 65nm nano-electronic devices, a continuous shrinking of dielectric constant is needed and the k -value below 2.0 should be achieved for the insulator between interconnect. The k -value for silicon-based nano-porous films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition can be reduced to below 2.0. The porous SiCOH film becomes the most promising candidate in the many ultra-low- k materials. However, the formation of nano-pores in the films also brings many problems, such as the deterioration of mechanical and thermal stability, the difficulty in integration, and the difficulty in microstructures analysis. This paper presents a review of advances in SiCOH ultra-low- k film and interconnect challenges for sub 65nm generation.

Keywords ultra-low dielectric constant materials, porous SiCOH ultra-low- k film

1 引言

我们进入了信息时代,信息技术的发展使我们的世界发生着深刻的变化,从因特网到移动通信,从数字电视到移动电脑等等,作为信息技术的基础与核心,微电子技术的快速发展正影响着我们生活的方方面面.

根据国际半导体技术发展规划(ITRS2001、ITRS2003)的预言,在未来的15年内,微电子器件将继续按照摩尔定律快速发展,器件性能不断完善,集成度不断提高,在2007—2010年以后,进入线宽

为65—45 nm以下的纳电子器件时代^[1].由于高性能的单片芯片上将集成500M个晶体管,同时芯片内部器件之间以及芯片与外部的连线将长达上万公里^[2],器件密度和连线密度将极大增加.但是,由于器件尺寸减小,线宽变窄,导致互连线之间阻容耦合增大,从而使信号传送延时、干扰噪声增强和功率耗散增大^[3],器件频率受到抑制^[4].为了解决这些问题,采用新的工艺来取代目前的Al/SiO₂技术已迫

* 国家自然科学基金(批准号:10575074)资助项目

2005-05-18收到初稿 2005-06-18修回

[†] 通讯联系人. Email: zyc@suda.edu.cn

在眉睫^[5]。

自 20 世纪 90 年代中期,用于替代 Al/SiO₂ 的 Cu/低 k 介质技术的研究开发受到人们极大的关注。随着纯 Cu 替代 Al(Cu) 用作连线的开发成功, 连线电阻率降低了 40%, 使得低介电常数介质(即低 k 材料)成为研究开发的焦点^[2]。从对现有 SiO₂ 的氟化(FSG), 到开发有机薄膜^[6]、碳基薄膜(a-C:F, DLC, FDLC, a-CN_x, BCN)^[7-11] 和硅基薄膜(SiOH, SiCOH, p-Si, p-SiO₂)^[12-14], 还没有明确的能够真正替代 SiO₂ 的低 k 材料出现, 因此在 ITRS2001 中, 替换 SiO₂ 的时间表被再度推迟^[6], 同时在 ITRS2003 中, 金属互连线/超低 k 介质再次被列为纳电子器件中在互连技术方面面临的头号挑战^[1]。对于纳电子器件, 要求层间介质的 k 值必须在 2.0 以下。根据目前的研究结果, k 值在 2.0 以下的超低 k 材料只有氟化的有机薄膜。由于有机薄膜力学性能差、在 400°C 以上的热稳定性不好、制备工艺难于与目前的微电子工艺兼容, 无法在微电子器件中获得应用, 因此超低 k 材料的研究给化学家、物理学家、材料科学家和集成电路工程师们带来了艰难的挑战, 成为近年来关注的焦点。

根据电介质理论^[15], 介质的极化不仅与偶极子取向极化、离子极化和电子极化等极化过程有关, 还与介质中极化分子的密度有关。由于通过降低分子极化能力来降低介质的介电常数非常有限, 降低极化分子密度成为获得低介电常数的重要途径。为了减小介质密度, 通常在介质中引入孔隙形成双相材料, 其中一相是介电常数 ϵ_1 与基质相同的骨架, 另一相是介电常数 ϵ_2 为 1 的空气隙。这样形成的多孔介质, 其介电常数 ϵ_r 直接取决于孔隙率 P 和骨架的介电常数 ϵ_1 ,

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = (1 - P) \cdot \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2}, \quad (1)$$

因此, 通过提高介质孔隙率, 可以将多孔介质的介电常数降低到接近 1 的甚低值, 从而获得超低介电常数介质。

1997 年, Miller(IBM) 提出采用相分离的无机-有机混合介质制备低 k 材料的设想^[16], 并采用甩胶技术(SOD)及适当的后处理工艺, 实现了多孔低 k 介质的制备, 从而有效地降低了材料的介电常数, 获得了 $k < 2$ 的超低 k 材料, 成为解决低 k 问题的可能途径^[2]。2001 年, Grill(IBM) 采用等离子体增强的化学气相沉积(PECVD)技术, 成功地制备了 $k = 2.1$ 的 SiCOH 薄膜, 并提出了超低 k 介质(ULK)的

概念^[17]。2002 年, Lubguban(Texas) 采用环结构有机硅(TVTMCTS)源成功地制备了 $k = 2.65$ 的 SiCOH 薄膜^[18]。随着 CVD 技术在多孔超低 k 薄膜制备上的突破^[19], 人们已迫不及待地断言, 多孔介质是唯一的可以将 k 值扩展到超低 k 领域的新一代低 k 材料, 并将在纳电子器件中成为主流的层间绝缘介质(IMD)。

在关注国际科技发展的进程中, 我国的科研人员于 20 世纪 90 年代后期加入到了低 k 材料的研究行列, 早期的工作主要集中在 FSG^[20]、a-C:F^[21] 低 k 材料的研究, 近两年则更多地关注多孔低 k 材料的研究, 主要包括采用甩胶技术(SOD)研制的多孔 SiO₂ 薄膜^[22]、多孔高聚物和电子回旋共振(ECR)等离子体制备的 SiCOH 薄膜^[23]。

2 多孔超低介电常数材料

2.1 多孔介质的基本概念^[6]

多孔介质是一种含有空气隙的介质材料, 从不同的角度, 多孔介质具有不同的定义和分类。目前, 多孔(超)低 k 介质的定义和分类主要依据如下: (1)基本的成分与结构; (2)主要的沉积技术; (3)产生和控制孔隙率的途径。

根据国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)的定义, 依据孔径的差异, 多孔介质分为微孔、介孔两类, 微孔的孔径小于 2 nm, 而介孔的孔径在 2—50 nm 之间。相应地, 在形成的多孔介质中, 由微孔组成的连接称为微连接, 由介孔组成的连接称为介连接。根据产生孔隙的方法, 多孔介质分为本构的和致生的多孔介质。对于本构的多孔介质, 其最终结构主要取决于原始的、新鲜沉积的排列状态。对于致生的多孔介质, 孔隙是通过选择性地去除部分原始结构(如致孔剂)而形成。根据制备技术的差异, 多孔介质目前主要采用甩胶技术和化学气相沉积技术制备, 通过汽化或溶解后处理工艺形成孔隙。根据采用的材料, 目前的多孔介质分为 Si 基、C 基和有机聚合物三类。

多孔介质的孔结构极其复杂, 主要有以下几种: (a)圆柱状孔、(b)堆积球之间的空隙和边界、(c)封闭孔、(d)瓶颈孔、(e)漏斗孔、(f)开放孔, 如图 1 所示。对于实验手段可探测的孔, 称为开孔; 对于不可探测的孔, 则称为闭孔。从理想的角度考虑, 多孔介质中的孔应是封闭的、均匀分布的, 可以控制在纳米

量级的自由空间.

表征孔结构的一个重要物理量定义为孔隙率, 即

$$p = V_p/V, \quad (2)$$

其中 V_p 为孔的体积, V 为介质的总体积.

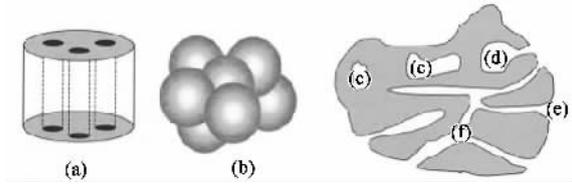


图1 多孔介质中的孔结构示意图^[6](a)柱状孔 (b)堆积球之间的空隙和边界 (c)封闭孔 (d)瓶颈孔 (e)漏斗孔; (f)开放孔

2.2 多孔(超)低 k 介质分类与结构性质

2.2.1 Si 基多孔介质

(1) 二硅氧烷基(SSQ)多孔薄膜^[6]

二硅氧烷基多孔材料的基本结构单元是二硅氧烷 $(R - SiO_{3/2})_n$ (如图2所示), 典型结构为梯形结构和鼠笼结构. 在鼠笼结构中, 立方体的顶点为8个硅原子(T_8 立方体). 硅原子上的取代物 R 包括烷基、链基、烷氧基和芳基. 这些取代物提供了低密度、低介电常数的基质材料. 在微电子应用中, 二硅氧烷基多孔薄膜主要是 $H - SiO_{3/2}$ (HSQ) 和 $CH_3 - SiO_{3/2}$ (MSQ), HSQ 的介电常数为 3.0—3.2, MSQ 的介电常数为 2.8.

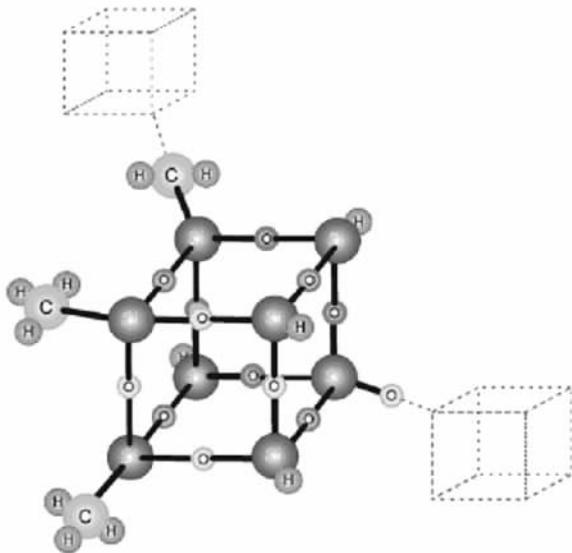


图2 二硅三氧烷基多孔材料的基本结构单元^[4]

(2) 二氧化硅基多孔薄膜^[6,13]

二氧化硅基多孔薄膜的基本结构为 SiO_2 四面体, 即每个硅原子与4个氧原子成键、每个氧原子结合两个硅原子, 如图3所示.

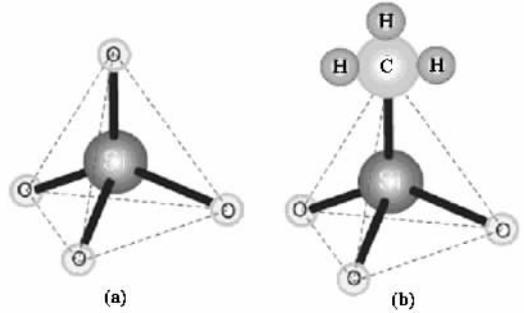


图3 二氧化硅基多孔薄膜的结构(a)基本结构单元 (b)掺C的基本结构单元^[4]

在二氧化硅基多孔薄膜中, 用低极化的 Si - F 键取代 Si - O 键, 形成掺 F 的二氧化硅玻璃, 或者引入 CH_3 基团形成掺 C 的二氧化硅玻璃, 增大原子间距或二氧化硅的“自由空间”, 均可以降低薄膜的 k 值. 掺 C 的二氧化硅玻璃的介电常数为 2.6—3.0.

(3) 多孔硅薄膜^[14]

采用电化学技术制备的未氧化的多孔硅薄膜作为多孔低 k 介质, 近来也得到关注. 将薄膜的孔隙率提高到 78%, 可以将介电常数减小到 3.

(4) 多孔 SiCOH 薄膜^[6,12]

采用 PECVD 技术制备的由 Si, C, O 和 H 组成的掺 C 非晶玻璃材料(即 SiCOH)是目前低 k 介质中最有希望的竞争者. 以环形结构有机硅作为前驱分子, 采用多相沉积技术, 在适当的等离子体条件下, 可以获得平均孔尺寸小于 2.5nm、孔隙率为 30%、 $k = 1.95$ 的超低纳米多孔介质薄膜.

2.2.2 C 基多孔介质

(1) 多孔 a-C:F 薄膜^[7]

采用 C_4F_8 和 PECVD 沉积包裹未交联基团的 a-C:F 薄膜, 经四氢呋喃(THF)溶液处理去除未交联基团而形成的多孔 a-C:F 薄膜, 介电常数小于 1.9.

(2) 多孔金刚石薄膜^[9]

采用甩胶技术和 5% 金刚石纳米颗粒(4 nm)的胶体制备的多孔金刚石薄膜, 经适当的后处理, 介电常数可以降到 1.63.

2.2.3 有机聚合物多孔介质^[6]

有机聚合物多孔介质作为超低 k 材料, 在低 k 材料的发展过程中, 得到过人们的关注, 包括由纯共价键分子组成的非极化有机聚合物和含有大量不同

电负性原子的极化有机聚合物两类。

2.3 多孔(超)低介质的制备技术^[6]

多孔介质主要采用甩胶技术和化学气相沉积技术制备。本构多孔介质的制备主要决定于制备工艺和参数,致生多孔介质是通过选择性地去除双相薄膜中致孔剂而形成,因此致生多孔介质的制备更多地取决于致孔剂的选择和后处理工艺。本构的和致生的多孔介质均可以采用甩胶技术和化学气相沉积技术制备,甩胶技术特别适合于沉积平面度好、需充填孔隙的介质薄膜,但是形成的孔隙尺寸较大,工艺与现有的微电子工艺难兼容;化学气相沉积技术可以制备孔隙较小的多孔薄膜,工艺与微电子工艺的兼容性好,更适于未来的层间绝缘介质应用。

3 SiCOH 多孔(超)低 k 材料

SiCOH 多孔薄膜作为可延展到超低 k 值($k < 2$)的新一代低 k 材料,近年来得到极大关注,从溶胶—凝胶技术发展到了 PECVD 技术,从链结构源发展到环结构源,从物性分析技术到机理分析, SiCOH 多孔(超)低 k 材料的研究工作在加工技术、分析测试技术、结构与性能分析及相关的理论研究中已取得了一定进展,同时面临着一系列新问题、新方法的探索。

3.1 SiCOH 多孔(超)低 k 材料的加工技术

3.1.1 制备技术

在 SiCOH 多孔(超)低 k 材料研究的早期,甩胶技术曾是主要的制备技术。虽然这种技术易于获得多孔材料,并且采用模板可以控制孔的定向生长^[24],但是制备的多孔材料由于力学性能差、热稳定性差,尤其是工艺与微电子工艺不兼容,在材料的集成时面临着巨大的困难。

随着与微电子工艺的兼容性极好的 PECVD 技术在制备 SiCOH 多孔超低 k 材料方面的突破^[17,18], CVD 技术受到人们青睐。目前等离子体增强的化学气相沉积技术(PECVD)^[18,19,25]、电感耦合等离子体化学气相沉积技术(ICP-CVD)^[26]及电子回旋共振等离子体化学气相沉积技术(ECR-CVD)^[23]相继在 SiCOH 多孔超低 k 材料的制备中获得应用,但是 PECVD 技术中高能量粒子对薄膜沉积的影响及对源的过度分解成为获得高孔隙率的障碍。

3.1.2 源气体

源气体的合理选择是获得性能优良的 SiCOH 低 k 薄膜前提。目前采用有机硅作为源气体,包括链结构源、环结构源两大类,添加的气体包括致孔剂和氧化剂。

链结构源是早期 CVD 技术制备 SiCOH 低 k 薄膜主要采用的源,包括:四甲基硅烷(TMS)、三甲基硅烷(3MS)、双三甲基硅甲烷(BTMSM)^[26-28]。

为了更好地形成孔隙,采用环结构源,并通过保存环结构,形成立体鼠笼结构,成为近期的探索,包括:四甲基环四硅氧烷(TMCTS)^[17]、四乙基四甲基环四硅氧烷(TVTMCTS)^[18]、三甲基三乙基环三硅氧烷(V_3D_3)^[25]、十甲基环五硅氧烷(D5)^[23,29]。

采用碳氢气体作为致孔剂是提高薄膜孔隙率的一种有效手段^[12]。薄膜中吸附的碳氢气体热稳定性较差,在热处理过程中易于挥发而形成孔隙。

采用氧化剂形成更高密度的 Si—O 网络结构^[30]、或者通过 Si—H、Si—CH₃ 在氧气氛中的竞争氧化而形成高密度的 Si—CH₃ 结构以降低薄膜密度^[31],是提高薄膜孔隙率的另一种有效手段。目前采用的氧化剂主要为 O₂、N₂O、CO₂^[30,31]。

采用 F 对 SiCOH 低 k 薄膜氟化,形成低极化的 Si—F 键,可以进一步降低薄膜介电常数,并改善薄膜吸湿性能。在目前的研究中,氟化剂主要采用 SiF₄、C₂F₆、CF₄、NF₃^[32-35]。

3.1.3 后处理

为了改善薄膜的表面性能,合理的后处理工艺是必需的。对 SiCOH 低 k 薄膜进行氧等离子体处理,可以使薄膜表面层被氧化,提高薄膜的抗氧化能力^[6]。

3.2 SiCOH 多孔(超)低 k 材料的结构

3.2.1 键结构性质

多孔 SiCOH 薄膜的键结构依源气体的不同而有别,主要的键结构是形成网络结构和鼠笼结构的 Si—O—Si 键结构,与致孔剂相关联的 C—H 键结构、鼠笼结构和 C—H 键结构与孔隙的形成密切相关。

3.2.2 微结构性质

多孔 SiCOH 薄膜的微结构特征主要包括孔隙率和孔尺寸。目前采用 PECVD 技术、TMCTS 源制备的多孔 SiCOH 薄膜,孔径尺寸小于 5nm,绝大部分孔径在 2.5nm 以下,孔隙率可以达到 30%—39%

($k = 2.05$)^[12]. 热处理可以使纳米孔数目增多,分布更均匀,孔径达到 2nm 左右^[26].

3.3 SiCOH 多孔(超)低 k 材料的物性

作为层间绝缘介质应用, SiCOH 多孔超低 k 薄膜应具有优良的介电性能、电学性能,同时由于纳米微孔的存在,其力学性能、抗湿性能、防 Cu 离子向孔内扩散等性能也倍受关注.

3.3.1 介电性能

介电性能是 SiCOH 多孔薄膜最重要的物性,追求极低的介电常数是 SiCOH 多孔薄膜研究的目标. Grill 等采用环结构有机硅中添加碳氢基团的方法,获得了 CVD 技术目前所能达到的最低值 $k = 1.95$ 的 SiCOH 薄膜^[12]. Gonon 等采用 3MS + N₂O 获得了低损耗的 SiCOH 薄膜 $\tan\delta = 0.002$ ^[36].

SiCOH 薄膜介电极化的起源探索是介电性质研究的核心,对降低材料的 k 值具有指导作用. 从分子极化能力角度,人们将偶极子取向极化、离子极化和电子极化相分离,计算了这三种极化过程对介电常数的贡献. Kim 等认为,离子极化是决定介质介电常数大小的主要因素,以 Si—CH_n 取代 Si—O 来降低薄膜密度是降低介电常数的可能途径^[37]. 但是, Gonon 等发现薄膜介电常数并不完全与 C/O 比相关,认为电子极化为主要因素,决定于基团中硅原子密度^[36]. 而 Zenasni 等认为,来自 Si—O 和 Si—C 极化基团的偶极子取向极化是决定介电常数的主要因素^[38].

从降低极化分子密度的角度, Grill 等从实验上建立了 SiCOH 薄膜的介电常数与孔隙率的关系,结果符合 Bruggemann 有效介质理论模型,证实提高孔隙率和降低 SiCOH 薄膜中极化分子的密度,有利于获得低介电常数^[12].

3.3.2 电学性能

SiCOH 薄膜作为绝缘介质,漏电流和耐压是其重要的性能. Grill 采用 PECVD, TMCTS 制备的多孔 SiCOH 薄膜 ($k = 2.1$) 具有优良的电学性能,漏电流极低 ($I < 2 \times 10^{-9}$ A/cm², 1MV/cm)^[12].

3.3.3 力学性能

作为层间绝缘介质应用,要求 SiCOH 薄膜具有优越的防开裂性能、优越的弹性模量、高硬度和与其他材料相匹配的热膨胀系数. PECVD 沉积的 SiCOH 薄膜具有更多的无规三维共价键结构,薄膜的防开裂性能更强,其裂缝发展速度远小于 SOD 制备的 HSQ 和 MSQ 薄膜^[37]. 用环结构源比链结构源沉积

的 SiCOH 薄膜具有更优良的弹性模量、硬度. 但是孔隙的形成会导致弹性模量和硬度的降低^[26]. 用环结构源沉积的 SiCOH 薄膜具有较低的热膨胀系数 (CTE)^[12], 比聚合物薄膜低 5 倍. $k = 2.8$ 的 SiCOH 薄膜,热膨胀系数与 Cu 接近,有利于两者的集成.

3.3.4 Cu 扩散行为的控制

尽管 Cu 替代 Al 可以有效地降低互连线的电阻率,但是 Cu 应用于器件加工技术时又带来了一些缺点,例如 Cu 膜易于氧化, Cu 原子或离子在热处理或电场作用下易于向低 k 层间介质膜中扩散,导致互连失效,因此,必须在 Cu 互连线与低 k 层间介质之间沉积一层阻挡层,以防止 Cu 扩散. 目前采用的方法是沉积 a-SiOC:H, TaN, SiC, SiN, WC_{0.7}N_{0.3}, SiOCNH 薄阻挡层^[39-43], 并在 Ta 上沉积 a-SiC:H 层,形成 a-SiC:H/Ta 双层结构改善表面粗糙度,从而进一步降低 Cu 扩散^[44]. 由于所需阻挡层较薄 (~ 10 nm), 原子层沉积技术 (ALD) 成为制备阻挡层的优选技术^[42]. 由于 Cu 离子扩散会改变平带电压,因此采用 C-V 技术测量平带电压的移动成为分析 Cu 离子扩散程度的有效手段^[45].

3.4 SiCOH 多孔(超)低 k 材料的微结构表征

孔隙率、孔尺寸是 SiCOH 多孔超低 k 薄膜主要的微结构特性,由于薄膜中微孔的平均尺寸在 2nm 左右, SiCOH 多孔超低 k 薄膜材料的发展促进了纳米微孔结构表征技术的发展. 目前已发展了 PAS/PALS、SAXS 和 EP 等多种实验手段^[46, 47].

3.4.1 吸附技术——椭偏法 (EP)^[46, 47]

椭偏法是一种评价多孔低 k 薄膜微结构特性极有希望的技术,它是基于孔中气相吸附过程中光学特性的变化.

薄膜的光学性能与孔结构性质之间的关联可以采用洛伦兹 - 洛伦茨 (Lorentz - Lorenz) 方程表述:

$$B_p = \sum N_i \alpha_i = \frac{3}{4\pi} \left[V \cdot \frac{(n_p^2 - 1)}{(n_p^2 + 2)} + (1 - V) \frac{(n_s^2 - 1)}{(n_s^2 + 2)} \right], \quad (3)$$

其中 $B_p = (n_p^2 - 1)/(n_p^2 + 2)$ 为多孔薄膜单位体积的有效极化率, N_i 和 α_i 为材料中各自组分的分子数和分子极化率, n_p , n_s , n_1 分别为多孔薄膜、膜骨架和孔内材料的折射率, V 为孔的相对体积 (孔隙率). 在孔为空气隙的条件下 ($n_1 = 1$), 薄膜的孔隙率为

$$V = 1 \times \frac{B_p}{B_s} = 1 - \left[\frac{(n_p^2 - 1)}{(n_p^2 + 2)} \right] / \left[\frac{(n_s^2 - 1)}{(n_s^2 + 2)} \right]. \quad (4)$$

在孔中充填了已知折射率 n_{liq} 的液体的情形下 ($n_1 = n_{liq}$) (3) 式仍然有效. 根据折射率和吸附液体的密度可以计算孔中吸附的量. 采用椭圆仪测量折射率和薄膜厚度 d , 可以计算出吸附体积 (即开口孔的体积) 通过比较吸附前后的结果, 可以计算开口孔和闭孔的相对体积, 获得孔连通性信息.

3.4.2 红外技术^[29]

Favennec 发展了用红外技术确定 CH_n 作为致孔剂的 SiCOH 薄膜中孔比例的方法. 首先获得纯 D5 源制备的 SiCOH 薄膜在 $2700-3200\text{ cm}^{-1}$ 区间的红外谱, 再将 D5 源/致孔剂混合制备的 SiCOH 薄膜的红外谱进行高斯分解, 使用线性叠加方法, 扣除纯 D5 制备的 SiCOH 薄膜的红外谱, 得到致孔相, 根据两者的键密度, 获得孔与骨架之比.

3.4.3 有效介质近似法^[26]

Yang 等发展了根据已知多孔骨架的介电常数和实测多孔薄膜的介电常数确定孔隙率的方法. 首先根据 Bruggeman 有效介质近似, 获得介电常数与孔隙率的关系曲线 (线性关系), 然后根据实际测量的介电常数, 从曲线推知相应孔隙率.

3.4.4 散射技术^[6,46]

散射技术主要采用结合镜面 X 射线反射 (XRR) 的小角中子散射 (SANS)、小角 X 射线散射 (SAXS) 技术, 获得孔尺寸和孔隙率信息. 在 SANS 中, 将中子的绝对散射强度 I 与散射矢量 $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ (其中 θ 为散射束与入射束的夹角, λ 为中子波长 6 \AA) 绘制成关系图, I 与 q 关系为孔隙率和壁密度的函数. 函数形式的确定是基于无规两相结构 (空隙 + 实体) 的假定. 通过 XRR 测量, 并结合 RBS 和 FRES 获得的薄膜成分数据、薄膜厚度和总的电子密度, 从而得到总的薄膜密度. 因为薄膜密度是孔隙率和骨架密度的函数, 通过解 SANS 和 XRR 方程中的未知数, 便可以获得孔隙率信息.

小角 X 射线散射 (SAXS) 技术是一种不考虑更多细节而获得一般信息的便利方法. 在 SAXS 中, 通过比较散射强度分布与模拟结果来计算孔的尺寸, 通过 XRR 测量膜密度, 对骨架密度归一, 计算薄膜孔隙率. 前提是理想的骨架, 即致密、无孔. 这种方法不适用连通的孔, 不能辨认孔和粒子.

3.4.5 正电子湮灭寿命谱^[6,48]

正电子湮灭寿命谱 (PALS) 在研究薄膜的孔信息中得到发展. PALS 通过测量电子偶素 P_s 的寿命提供孔尺寸和结构的信息, 而正电子湮灭谱 (PAS) 通过电子偶素 P_s 的湮灭反应来获取信息, 提供孔隙

率信息. 在 PALS 和 PAS 中, 用几个 keV 的正电子照射薄膜, 正电子与电子相互作用而湮灭或形成一个电子偶素 P_s , 即电子-正电子束缚态. 俘获在孔中的电子偶素 P_s 自然寿命为 142 ns , 在与孔壁的碰撞过程中, 寿命缩短, 缩短的寿命 $\tau(P_s)$ 与孔尺寸相关. 记录 P_s 的寿命直方图, 采用专用拟合程序获得寿命分布曲线, 根据孔的几何特性将分布曲线转变为孔尺寸数据. 通过比较所测得的 P_s 原子 (3γ PAS) 中 2 光子与 3 光子的湮灭比, 计算薄膜孔隙率.

4 存在的主要问题^[1,4,5]

对于 65 nm 及其以下节点的超大规模集成电路 (ULSI), 制备结构均匀的多孔低 k 薄膜只是众多挑战中的第一步. 由于纳米孔的引入, 虽然 k 值可以降低到超低 k 范围, 但是较高的孔隙率 ($\sim 45\%$) 也带来了许多问题, 例如, ULK 材料较差的力学性能, 不良的热稳定性, 与其他材料的相容性差, 化学污染物吸附, 以及对工艺条件 (刻蚀、光刻胶剥离、清洗、化学机械抛光、金属沉积等) 的敏感性, 使得 IC 制造过程中薄膜的集成成为 ULK 材料研究的最大挑战.

4.1 ULK 集成过程中的力学问题

由于在 Cu 化学机械抛光过程中的机械应力和封装过程中的热膨胀系数失配, 层间粘附力、附着力、材料形变、开裂是低 k 材料在材料集成、化学机械抛光 (CMP)、封装过程中易于出现的涉及材料力学性能的问题. 在通用的 CMP 工艺中, 要求材料的杨氏模量 (E) 大于 4 GPa , 硬度 (H) 大于 0.5 GPa , 附着能大于 5 J/m^2 . 但是目前的多孔材料的力学性能并不能完全达到要求.

4.2 ULK 集成过程中的工艺与 ULK 化学相互作用问题

由于孔的存在, 在工艺过程中形成的化学基团易于向 ULK 材料中扩散, 导致污染物的吸附或者材料的改性. 工艺条件和 ULK 结构 (孔尺寸、孔连通性、孔隙率) 直接影响材料的改性 (化学基团与 ULK 材料间的反应、分子尺寸、处理温度等), 光刻胶剥离和金属沉积工艺也可能分别与 ULK 材料发生相互作用. 产生的主要问题包括: 光刻工艺中的感光胶中毒, 刻蚀工艺中的氟污染与材料改性, 感光胶剥离工艺中的材料改性, 清洗工艺中的潮气吸附与相容

性,金属沉积工艺中的 CVD 壁垒扩散,CMP 工艺中的潮气吸附、力学性能及化学相互作用。

4.3 双重镶嵌设计的复杂性和有效介电常数的上升问题

为了克服光刻过程中存在的剥离和光刻胶中毒问题,人们提出采用双重硬质掩膜设计。但是,这同时带来了硬质掩膜材料的选择、刻蚀复杂性等困难,并导致了有效介电常数的增大。

4.4 可靠性问题

铜互连线是一种新技术,其可靠性和失效机制仍在研究之中。由于 ULK 材料具有较差的热力学性能,其寿命比 SiO_2/Cu 结构更短。ULK 材料的孔中如果吸附了污染物,其可靠性也将是一个挑战。

4.5 特征尺寸效应

对于 65nm 节点及其以下的 ULSI,在较窄的铜线中,由于微结构和界面处电子散射,互连线电阻急剧增大,因此要求铜的微结构和沟槽表面的粗糙度能够很好地控制。

5 结束语

多孔超低 k 介质作为具有明确应用目标的新材料,应具备以下两个条件(1)除了介电常数的有效降低,其他性能必须与现有材料相同或优于现有材料(2)由于未来的 15 年内微电子器件的发展将继续以硅材料为基础,因此多孔介质的制备工艺必须与硅微电子器件工艺相兼容。对于 Si 基、C 基和有机聚合物三类多孔介质,有机聚合物多孔介质的力学性能和热稳定性较差,与 SiO_2 工艺不兼容,应用受到较大限制,C 基多孔介质虽然介电常数较低,同样由于较差的热稳定性或工艺不兼容,目前尚处于探索之中,Si 基多孔介质与硅微电子器件工艺兼容性好,但是二氧化硅基多孔薄膜较高的介电常数以及多孔硅薄膜的高孔隙率均限制了其应用,多孔 SiCOH 薄膜具有潜在的可延展性,可以满足下一代芯片进一步降低 k 值的需求,作为最具希望的新一代低 k 材料,已成为人们关注的热点。高孔隙率是获得低介电常数的前提,但是高孔隙率使孔尺寸增大、孔连通性增强,导致 SiCOH 多孔薄膜的其他性能变差,因此,在获得较低介电常数的前提下,改善薄膜

的其他性能已经成为 SiCOH 多孔薄膜研究的主要目标。为了实现这个目标,采用环结构有机硅源并结合 F, CH_x 掺杂,成为获得性能优良的超低 k 多孔 SiCOH 薄膜的新探索。为了使实验室研究更好地与工业化生产相衔接,PECVD(包括 ECR-CVD、ICP-CVD)技术成为 SiCOH 多孔薄膜研制的首选技术。同时为了满足工业化生产的需求,椭圆技术因其方法简单,计算简洁,有望成为微电子学中用来评价多孔材料结构性能的一种标准方法。尽管 SiCOH 多孔薄膜的研究工作已取得了一定进展,但是人们发现,在 ULSI 制造过程中,薄膜的集成将面临更大的挑战,由于这些挑战与超低 k 材料的孔结构密切相关,因此孔结构(平均孔尺寸与分布、孔连通性、孔隙率)的控制将成为 SiCOH 多孔薄膜研究的关键。

参 考 文 献

- [1] Semiconductor Industry Association, International technology roadmap for semiconductors, 2003 edition, International SEMATECH, Austin, TX (2003)
- [2] Miller R D. Science, 1999, 286 : 421
- [3] Lee W W, Ho P S. MRS Bull., 1997, 10 : 19
- [4] Shamiryani D, Abell T, Iacopi F et al. Materialstoday, 2004, 7 : 34
- [5] Arden W M. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2002, 6 : 371
- [6] Maex K, Baklanov M R, Shamiryani D et al. J. Appl. Phys., 2003, 93 : 8793
- [7] Takahashi K, Mitamura T, Ono K et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 82 : 2476
- [8] Grill A. Diamond Relat. Mater., 2001, 10 : 234
- [9] Sakaue H, Yoshimura N, Shingubara S et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 83 : 2226
- [10] Aono M, Nitta S. Diamond Relat. Mater., 2002, 11 : 1219
- [11] Sugiyama T, Tai T, Sugino T. Appl. Phys. Lett., 2002, 80 : 4214
- [12] Grill A. J. Appl. Phys., 2003, 93 : 1785
- [13] Yu S, Wong T K S, Pita K et al. J. Appl. Phys., 2002, 92 : 3338
- [14] Kim H S, Xie Y H, DeVincentis M et al. J. Appl. Phys., 2003, 93 : 4226
- [15] 雷清泉编著. 工程电介质的最新进展. 北京: 科学出版社, 1999 [Lei Q Q. Updated advancement of engineering dielectrics. Beijing : Science Press, 1999 (in Chinese)]
- [16] Miller R D, Hedrick J L, Yoon D Y et al. MRS Bull., 1997, 10 : 44
- [17] Grill A, Patel V et al. Appl. Phys. Lett., 2001, 79 : 803
- [18] Lubguban J, Rajagopalan T, Mehta N et al. J. Appl. Phys., 2002, 92 : 1033
- [19] Shamiryani D, Weidner K, Gray W D et al. Microelectron. Eng., 2002, 64 : 361

[20] 王鹏飞等. 微电子学, 2000, 30 : 347 [Wang P F *et al.* Microelectronics, 2000, 30 : 347 (in Chinese)]

[21] 叶超等. 物理学报, 2001, 50 : 784 [Ye C *et al.* Acta Phys. Sin, 2001, 50 : 784 (in Chinese)]

[22] 何志巍等. 物理学报, 2003, 52 : 3130 [He Z W *et al.* Acta Phys. Sin, 2003, 52 : 3130 (in Chinese)]

[23] 王婷婷等. 物理学报, 2005, 54 : 892 [Wang T T *et al.* Acta Phys. Sin, 2005, 54 : 892 (in Chinese)]

[24] Davis M K. Nature, 2002, 417 : 813

[25] Burkey D D, Gleason K K. J. Appl. Phys., 2003, 93 : 5143

[26] Yang C S, Yu Y H, Lee K M *et al.* Thin Solid Films, 2003, 435 : 165

[27] Grill A, Patel V. J. Appl. Phys., 1999, 85 : 3314

[28] Wang M R, Rusli, Yu M B *et al.* Thin Solid Films, 2004, 462—463 : 219

[29] Favennec L, Jousseameb V, Rouessacc V *et al.* Mater. Sci. Semicond. Proc., 2004, 7 : 277

[30] Widodo J, Lu W, Mhaisalkar S G *et al.* Thin Solid Films, 2005, 472 : 195

[31] Wang M R, Rusli, Xie J L *et al.* J. Appl. Phys., 2004, 96 : 829

[32] Jangjean S K, Liu C P, Wang Y L *et al.* Thin Solid Films, 2004, 447—448 : 674

[33] Kim Y H, Hwang M S, Kim H J *et al.* J. Appl. Phys., 2001, 90 : 3367

[34] Kim T H, Im Y H, Hahn Y B. Chem. Phys. Lett., 2003, 368 : 36

[35] Kim J H, Chung C O, Sheen D *et al.* J. Appl. Phys., 2004, 96 : 1435

[36] Gonon P, Sylvestre A, Meynen H *et al.* J. Electrochem. Soc., 2003, 150 : F47

[37] Kim J Y, Hwang M S, Kim Y H *et al.* J. Appl. Phys., 2001, 90 : 2469

[38] Zenasni A, Raynaud P, Sahli S *et al.* Surf. Coat. Technol., 2003, 174—175 : 162

[39] Koh Y W, Loh K P, Ong L R *et al.* J. Appl. Phys., 2003, 93 : 1241

[40] Fang K L, Tsui B Y. J. Appl. Phys., 2003, 93 : 5546

[41] Ngwan V C, Zhu C, Krishnamoorthy A. Appl. Phys. Lett., 2004, 84 : 2316

[42] Hoyas A M, Schuhmacher J, Shamiryan D *et al.* J. Appl. Phys., 2004, 95 : 381

[43] Shioya Y, Ishimaru T, Ikakura H *et al.* J. Electrochem. Soc., 2004, 151 : C56

[44] Chen Z, Prasad K, Li C Y *et al.* Appl. Phys. Lett., 2004, 84 : 2442

[45] Lanckmans F, Maex K. Microelectron. Eng., 2002, 60 : 125

[46] Baklanov M R, Mogilnikov K P. Microelectron. Eng., 2002, 64 : 335

[47] Grill A, Patel V, Rodbell K P *et al.* J. Appl. Phys., 2003, 94 : 3427

[48] Brusa R S, Spagolla M, Karwasz G P *et al.* J. Appl. Phys., 2004, 95 : 2348

· 招生招聘 ·



Rensselaer

美国伦斯勒理工学院招生信息

Troy, New York, U. S. A.

April, 2006

JOIN OUR GRADUATE SCHOOL IN PHYSICS

Ph. D. in Department of Physics, Applied Physics, and Astronomy

Areas of research : Terahertz Imaging and spectroscopy, Terascale Electronics, Photonic bandgap structures, nanoelectronic quantum structures, Bio-physics, Origins of Life, Astronomy, Elementary Particles Physics. Teaching, research assistantships, and fellowships are available.

Application : <http://www.rpi.edu/dept/grad-services/>

Information : <http://www.rpi.edu/dept/phys/>

Email : gradphysics@rpi.edu