

X線小角散乱による 多孔質層間絶縁膜の評価

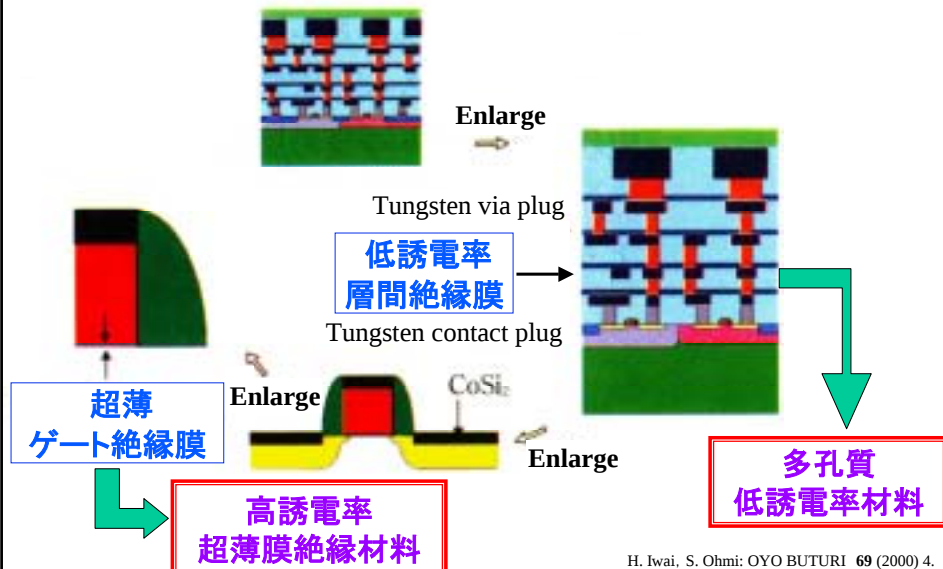
表 和彦・伊藤 義泰
理学電機(株)X線研究所

Contents

1. はじめに: 低誘電率層間絶縁膜の開発課題とX線による評価
2. X線反射率とX線小角散乱による薄膜構造の評価
3. 多孔質MSQ膜の空孔径分布
4. 表面が硬化した低誘電率層間絶縁膜の評価
5. まとめ

SPring-8 ワークショップ「放射光によるLSI新材料評価技術」2004/02/13

はじめに: 次世代超 LSI の開発課題



SPring-8 ワークショップ「放射光によるLSI新材料評価技術」2004/02/13

X線による多孔質低誘電率層間絶縁膜の評価

★ 低誘電率化 :

line width $< 0.1 \mu\text{m} \rightarrow k < 2$

相反

★ 機械的・物理的強度の確保

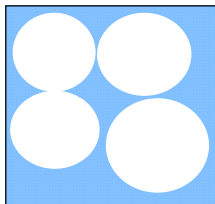
★ 空孔率の増加

→ X線反射率法

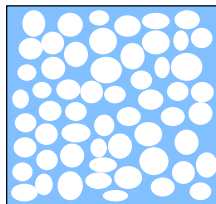
★ 小さくて均一な空孔

→ X線小角散乱法

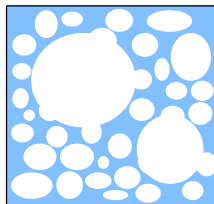
• Large Pore



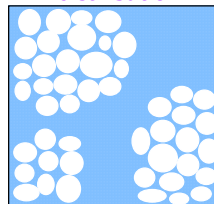
• Small Pore



• Large dispersion



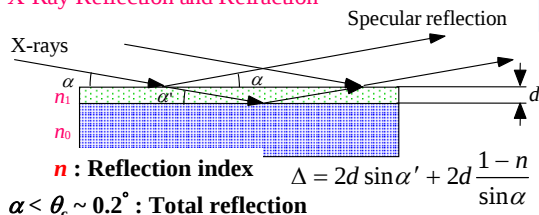
• Nonuniform distribution



SPring-8 ワークショップ「放射光によるLSI新材料評価技術」2004/02/13

X線反射率による薄膜構造評価

X-Ray Reflection and Refraction



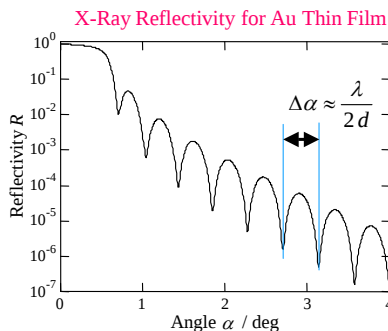
$1-n \approx \delta \propto \rho_e$: Electron density

$$n = 1 - \delta - i\beta,$$

$$\theta_c = \sqrt{2\delta},$$

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 N_A \rho^{-1} \frac{\sum c_l \text{Re}[f_j]}{\sum c_l M_l},$$

$$\beta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 N_A \rho^{-1} \frac{\sum c_l \text{Im}[f_j]}{\sum c_l M_l}.$$



Roughness

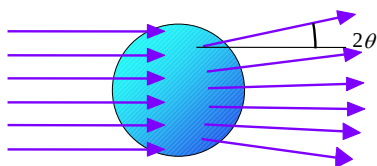


Thickness

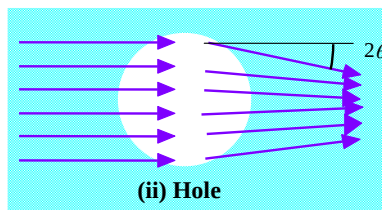
Density

SPring-8 ワークショップ「放射光によるLSI新材料評価技術」2004/02/13

粒子や空孔(密度揺らぎ)によるX線の散乱



(i) Particle

Density deviation : $\Delta\rho(r) > 0$ 

(ii) Hole

Density deviation : $\Delta\rho(r) < 0$

$$I(q) = |F(q)|^2, \quad F(q) = \int \Delta\rho(r) \cdot \exp[iq \cdot r] dr, \quad |q| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

$$F_s(q, R_0) = \frac{4\pi R_0^3}{(qR_0)^3} (\sin qR_0 - qR_0 \cos qR_0) \quad P_{R_0}^M(R) = \frac{1}{\Gamma(M)} \left(\frac{M}{R_0} \right)^M e^{-\frac{M \cdot R}{R_0}} R^{-1+M}$$

$$\left\langle |F(q; R_0, M)|^2 \right\rangle = \int_0^\infty |F_s(q, R_0)|^2 P_{R_0}^M(R) \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 dR$$

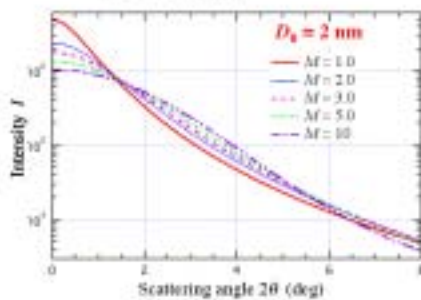
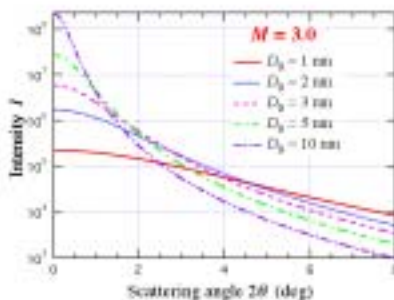
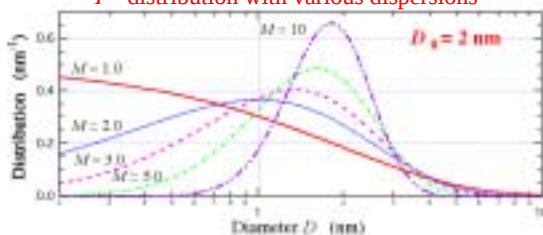
SPRING-8 ワークショップ「放射光によるLSI新材料評価技術」2004/02/13

粒径(空孔径)と小角X線散乱プロファイルの関係

I- distribution with various dispersions

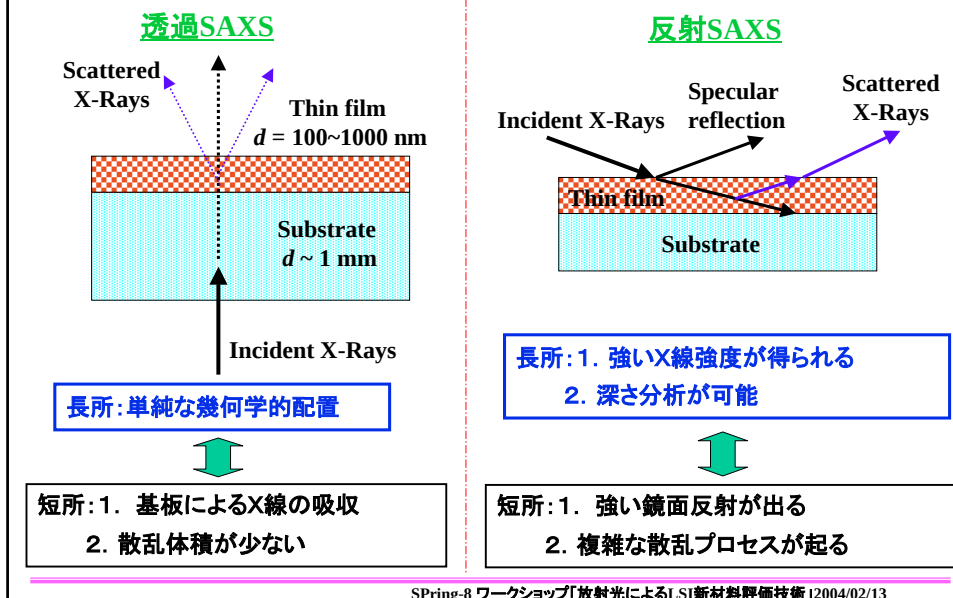
I- distribution
with average diameter D_0 :

$$P_{D_0}^M(D) = \frac{1}{\Gamma(M)} \left(\frac{M}{D_0} \right)^M e^{-\frac{M \cdot D}{D_0}} D^{-1+M}$$



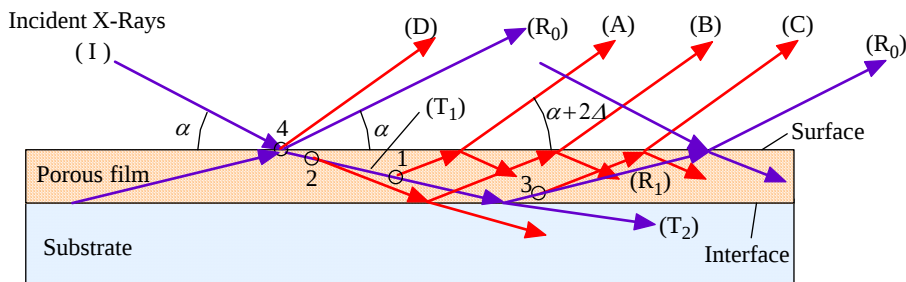
SPRING-8 ワークショップ「放射光によるLSI新材料評価技術」2004/02/13

なぜ微小角入射散乱(GIXS)か？



SPRING-8 ワークショップ「放射光によるLSI新材料評価技術」2004/02/13

多孔質膜内におけるX線の散乱



$(R_0), (R_1)$: 表面と界面における鏡面反射

(A) : 薄膜内空孔による散乱X線

(B), (C) : 薄膜内空孔による散乱と界面における鏡面反射の組み合わせ

(D) : 表面や界面における散漫散乱

SPRING-8 ワークショップ「放射光によるLSI新材料評価技術」2004/02/13

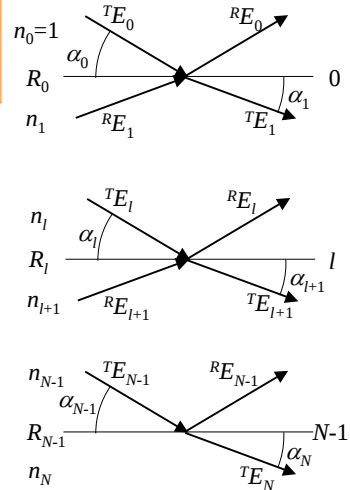
多層膜中の入射波によるX線電磁場

$$\begin{aligned}
 R_N &= 0 \\
 R_{N-1} &= \gamma_{N-1} \\
 &\vdots \\
 R_l &= \frac{R_{l+1} \varphi_{l+1}^2 + \gamma_l}{R_{l+1} \varphi_{l+1}^2 \gamma_l + 1} \\
 &\vdots \\
 R_0 &= \frac{R_1 \varphi_1^2 + \gamma_0}{R_1 \varphi_1^2 \gamma_0 + 1} \\
 R &= \left| \frac{R E_0}{T E_0} \right|^2 = |R_0|^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 {}^T E_l(z_l) &= \prod_{j=1}^{l-1} (t_j \varphi_j) e^{ik_0 \eta_l z_l} \\
 {}^R E_l(z_l) &= \prod_{j=1}^{l-1} (t_j \varphi_j) (R_l \varphi_l) e^{-ik_0 \eta_l z_l}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \eta_l &= \sqrt{n_l^2 - \cos^2 \alpha_0} \\
 \gamma_l &= \frac{\eta_l - \eta_{l+1}}{\eta_l + \eta_{l+1}} \\
 \tau_l &= \frac{2\eta_{l+1}}{\eta_l + \eta_{l+1}} \\
 \varphi_l &= e^{ik_0 \eta_l d_l} \\
 t_l &= \frac{1 - \gamma_l R_l}{\tau_l}
 \end{aligned}$$

N-Layer Film



SPRing-8 ワークショップ「放射光によるLSI新材料評価技術」2004/02/13

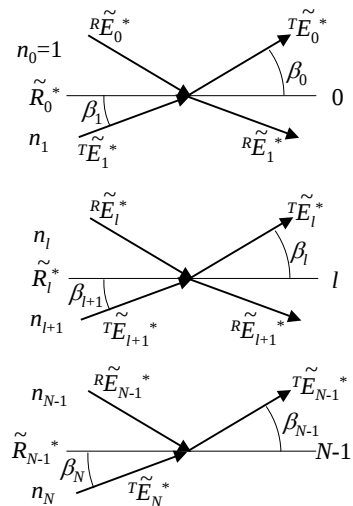
多層膜中の散乱波によるX線電磁場

$$\begin{aligned}
 \tilde{R}_N^* &= 0 \\
 \tilde{R}_{N-1}^* &= \tilde{\gamma}_{N-1}^* \\
 &\vdots \\
 \tilde{R}_l^* &= \frac{\tilde{R}_{l+1}^* \tilde{\varphi}_{l+1}^{*2} + \tilde{\gamma}_l^*}{\tilde{R}_{l+1}^* \tilde{\varphi}_{l+1}^{*2} \tilde{\gamma}_l^* + 1} \\
 &\vdots \\
 \tilde{R}_0^* &= \frac{\tilde{R}_1^* \tilde{\varphi}_1^{*2} + \tilde{\gamma}_0^*}{\tilde{R}_1^* \tilde{\varphi}_1^{*2} \tilde{\gamma}_0^* + 1} \\
 \tilde{R} &= \left| \frac{{}^R \tilde{E}_0}{{}^T \tilde{E}_0} \right|^2 = |\tilde{R}_0^*|^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 {}^T \tilde{E}_l^*(z_l) &= \prod_{j=1}^{l-1} (\tilde{t}_j \tilde{\varphi}_j)^* e^{-ik_0 \zeta_l^* z_l} \\
 {}^R \tilde{E}_l^*(z_l) &= \prod_{j=1}^{l-1} (\tilde{t}_j \tilde{\varphi}_j)^* (\tilde{R}_l \tilde{\varphi}_l)^* e^{ik_0 \zeta_l^* z_l}
 \end{aligned}$$

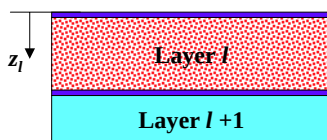
$$\begin{aligned}
 \zeta_l &= \sqrt{n_l^2 - \cos^2 \beta_0} \\
 \tilde{\gamma}_l^* &= -\frac{\zeta_l^* - \zeta_{l+1}^*}{\zeta_l^* + \zeta_{l+1}^*} \\
 \tilde{\tau}_l^* &= -\frac{2\zeta_{l+1}^*}{\zeta_l^* + \zeta_{l+1}^*} \\
 \tilde{\varphi}_l^* &= e^{-ik_0 \zeta_l^* d_l} \\
 \tilde{t}_l^* &= \frac{1 - \tilde{\gamma}_l^* \tilde{R}_l^*}{\tilde{\tau}_l^*}
 \end{aligned}$$

N-Layer Film



SPRing-8 ワークショップ「放射光によるLSI新材料評価技術」2004/02/13

薄膜内および界面のポテンシャル V_l による散乱振幅



Interface Potential: V_l^S

Inner Scatter Potential: $V_l^D(z_l)$

$$4\pi r_e (\rho_{l-1} - \rho_l) F_l^S(q_\perp, q_\parallel) = \int_{\text{Interface}} V_l^S(z, x) e^{-iq_\perp z - iq_\parallel \cdot x} dz dx$$

$$4\pi r_e \Delta \rho_l F_l(q) = \int_{\text{Layer } l} V_l^D(r) e^{-iq \cdot r} dr$$

$$\psi_l(\alpha)|_l = T_l e^{ik_0 \eta_l z_l} + T_l R_l \phi_l^2 e^{-ik_0 \eta_l z_l}, \quad T_l = \prod_{j=1}^{l-1} (t_j \phi_j)$$

$$\tilde{\psi}_f(\beta)|_l = \tilde{T}_l^* e^{-ik_0 \zeta_l^* z_l} + \tilde{T}_l^* \tilde{R}_l^* \tilde{\phi}_l^{*2} e^{ik_0 \zeta_l^* z_l}, \quad \tilde{T}_l^* = \prod_{j=1}^{l-1} (\tilde{t}_j^* \tilde{\phi}_j^*)$$

$$T_{fi} = \frac{1}{4\pi} \langle \tilde{\psi}_f | V | \psi_i \rangle$$

$$= \frac{1}{4\pi} \sum_l \left[\tilde{T}_l T_l \langle -\zeta_l^* | V_l^S + V_l^D | \eta_l \rangle + \tilde{T}_l \tilde{R}_l \tilde{\phi}_l^2 T_l \langle \zeta_l^* | V_l^S + V_l^D | \eta_l \rangle \right. \\ \left. + \tilde{T}_l T_l R_l \phi_l^2 \langle -\zeta_l^* | V_l^S + V_l^D | -\eta_l \rangle + \tilde{T}_l \tilde{R}_l \tilde{\phi}_l^2 T_l R_l \phi_l^2 \langle \zeta_l^* | V_l^S + V_l^D | -\eta_l \rangle \right]$$

SPRing-8 ワークショップ「放射光によるLSI新材料評価技術」2004/02/13

薄膜内および界面での散乱による遷移確率

V_l^D : 薄膜内密度揺らぎによる散乱ポテンシャル

$$|T_{fi}^D|^2 = r_e^2 \sum_l \Delta \rho_l^2 N_l |\tilde{T}_l T_l|^2 |F_l(q^+)|^2 \frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(\eta_l + \zeta_l) d_l}}{2k_0 \text{Im}(\eta_l + \zeta_l)} + |\tilde{T}_l \tilde{R}_l T_l|^2 |F_l(q^-)|^2 e^{-4k_0 \text{Im} \zeta_l d_l} \frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(\eta_l - \zeta_l) d_l}}{2k_0 \text{Im}(\eta_l - \zeta_l)} \\ + |\tilde{T}_l T_l R_l|^2 |F_l(q^-)|^2 e^{-4k_0 \text{Im} \eta_l d_l} \frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(\zeta_l - \eta_l) d_l}}{2k_0 \text{Im}(\zeta_l - \eta_l)} \\ + |\tilde{T}_l \tilde{R}_l T_l R_l|^2 |F_l(q^+)|^2 e^{-4k_0 \text{Im}(\zeta_l + \eta_l) d_l} \frac{e^{2k_0 \text{Im}(\eta_l + \zeta_l) d_l} - 1}{2k_0 \text{Im}(\eta_l + \zeta_l)}$$

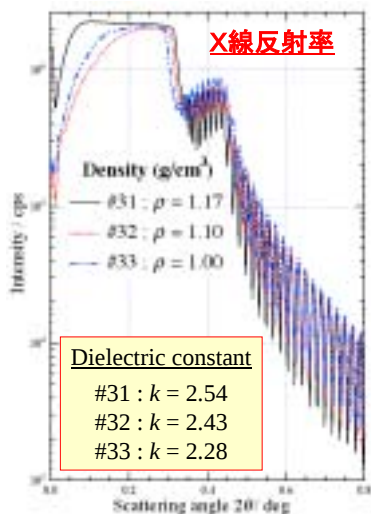
V_l^S : 界面粗さによる散乱ポテンシャル

$$|T_{fi}^S|^2 = r_e^2 \sum_l (\rho_{l-1} - \rho_l) \left[\tilde{T}_l T_l F_l^S(q_\perp^+, q_\parallel) + \tilde{T}_l \tilde{R}_l T_l F_l^S(q_\perp^-, q_\parallel) e^{-2k_0 \text{Im} \zeta_l d_l} \right. \\ \left. + \tilde{T}_l T_l R_l F_l^S(q_\perp^-, q_\parallel) e^{-2k_0 \text{Im} \eta_l d_l} + \tilde{T}_l \tilde{R}_l T_l R_l F_l^S(q_\perp^+, q_\parallel) e^{-2k_0 \text{Im}(\zeta_l + \eta_l) d_l} \right]^2$$

$$\left\{ \begin{array}{l} q^+ = \sqrt{(q_\perp^+)^2 + (q_\parallel)^2} \\ q^- = \sqrt{(q_\perp^-)^2 + (q_\parallel)^2} \end{array} \right\}, \quad \left\{ \begin{array}{l} q_\perp^+ = \text{Re}[k_0(\eta_l + \zeta_l)] \\ q_\perp^- = \text{Re}[k_0(\eta_l - \zeta_l)] \end{array} \right\}, \quad q_\parallel = k_0(\cos \beta - \cos \alpha)$$

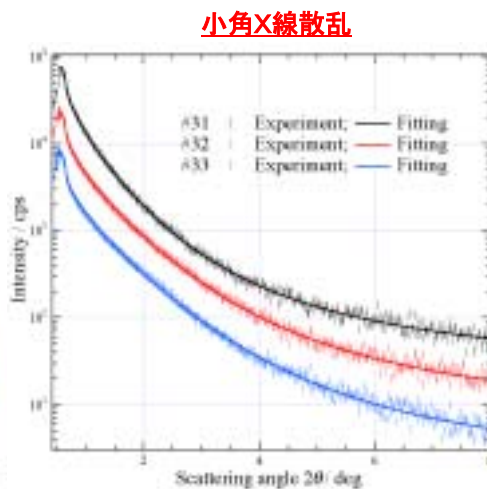
SPRing-8 ワークショップ「放射光によるLSI新材料評価技術」2004/02/13

多孔質 MSQ 薄膜の反射率と小角散乱



Dielectric constant

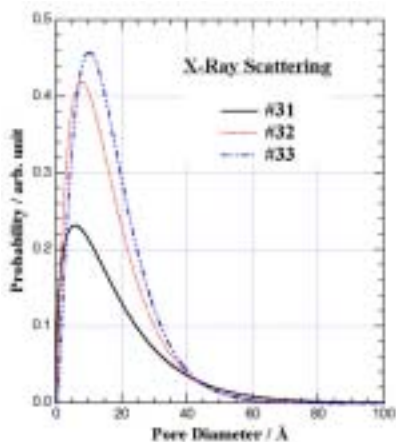
- #31 : $k = 2.54$
- #32 : $k = 2.43$
- #33 : $k = 2.28$



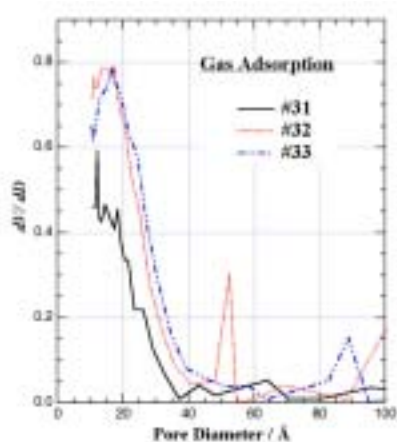
★膜密度と誘電率には良い相関(低密度ほど誘電率が低い)がある。

X線小角散乱法とガス吸着法の比較

X-Ray Scattering

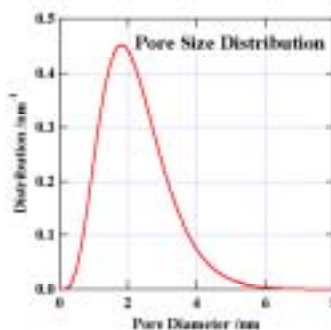
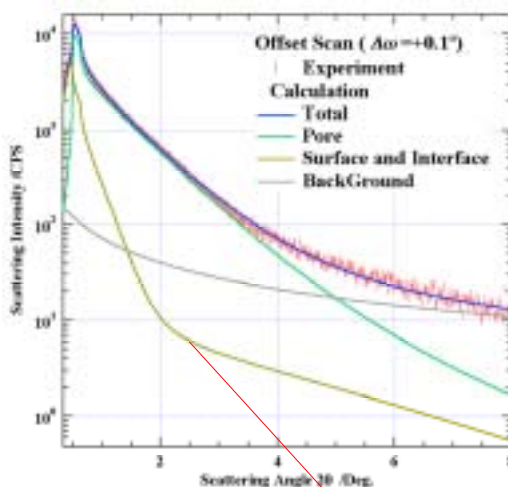


N₂ Gas Adsorption



★X線散乱法と窒素ガス吸着法の結果は良く一致している。

表面散乱の寄与 (I-1) : Offset scan

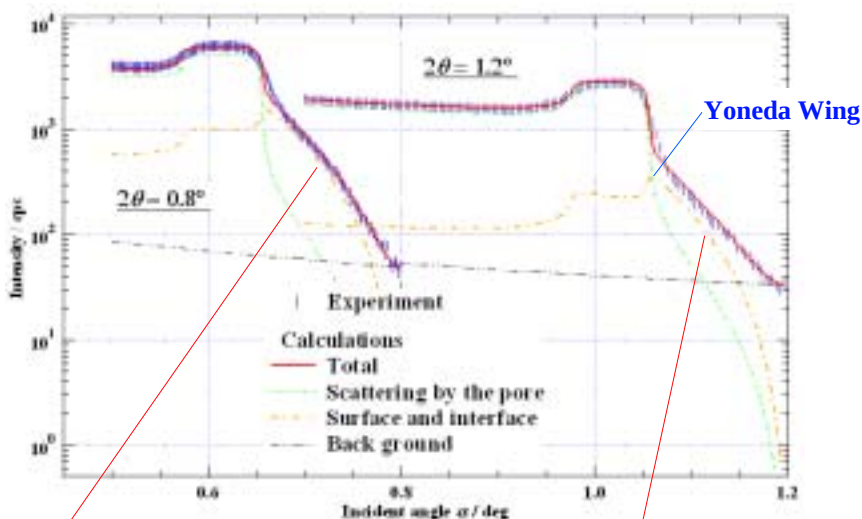


	Pore	Surface
Average	2.2 nm	Roughness 1.6 nm
Variance	43 %	ξ 15 nm
	-	h 0.3

★この場合、表面散乱の寄与はあまり大きくない

SPring-8 ワークショップ「放射光によるLSI新材料評価技術」2004/02/13

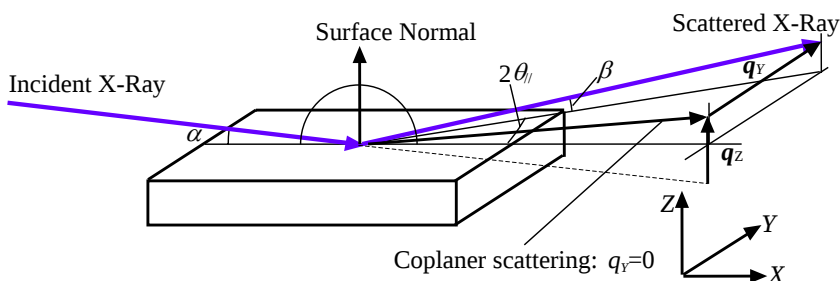
表面散乱の寄与 (I-2) : Rocking scan



★入射角or出射角の小さなところでは表面散乱の寄与が大きくなる

SPring-8 ワークショップ「放射光によるLSI新材料評価技術」2004/02/13

微小角入射X線小角散乱の測定配置



反射X線小角散乱
における散乱ベクトル:

$$\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$$

$$q_x = k_0 (\cos \beta - \cos \alpha)$$

$$q_y = 2k_0 \sin \left[\frac{2\theta_{\parallel}}{2} \right]$$

$$q_{z1} = \text{Re} [k_0 (\eta_l + \zeta_l)], \quad \eta_l = \sqrt{n_l - \cos^2 \alpha}, \quad \zeta_l = \sqrt{n_l - \cos^2 \beta}$$

まとめ

- ◆ 多孔質低誘電率層間絶縁膜を評価するためのX線反射率法と小角X線散乱法を紹介した。
- ◆ 反射小角散乱法では、全反射近傍における反射・屈折現象をDWBAにより考慮した。
- ◆ 以上の方法によって、多孔質層間絶縁膜の空孔径分布や膜の層構造を測定することができる。
- ◆ 縦横両方向とも発散の少ない放射光を用いた場合、微小角入射X線小角散乱の配置も有効である。