

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 ☒ 成果報告
☐ 期中進度報告

超臨界 CO₂ 流體技術在極低介電常數材料與 Cu 導線製程整合之應用研究

“Study on the integration of ultra low k($k < 2.2$) and copper interconnect with Supercritical fluid CO₂”

計畫類別：☒ 個別型計畫 ☐ 整合型計畫

計畫編號：NSC94-2215-E-009-061-

執行期間：94 年 08 月 01 日至 95 年 07 月 31 日

計畫主持人：施敏 教授

共同主持人：

計畫參與人員：蔡佳州

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☐ 精簡報告 ☒ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- ☐ 赴國外出差或研習心得報告一份
- ☐ 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- ☐ 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- ☐ 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

☐ 涉及專利或其他智慧財產權，☐ 一年 ☐ 二年後可公開查詢

執行單位：交通大學電子工程所

中 華 民 國 95 年 10 月 14 日

中文摘要

當積體電路複雜性提高時，金屬與金屬的間距及金屬導線的長度也隨著變窄及增長，如此造成嚴重的訊號傳輸延遲(RC delay)，進而降低整個積體電路的操作速度。因此半導體製程技術開始利用銅金屬及低介電常數材料來代替傳統的鋁金屬及二氧化矽介電層以降低半導體積體電路的時間延遲。然而，根據 ITRS 里程碑進入 0.65 μm 以下後，低介電常數材料的介電常數必須小於 2.2，因此許多材料提供廠商開始針對一些多孔隙低介電常數材料(porous low-k)產生濃厚的興趣。而在製程整合中多孔隙低介電常數材料所面對最大的問題就是如何去除孔隙內水氣及在奈米線寬時的光阻去除技術。傳統光阻去除是用氧氣電漿(O_2 plasma)，這將會造成光阻殘餘和多孔隙性低介電常數材料的損害。而現在所研發出的一項最新技術可克服此問題，即用超流體二氧化碳(Supercritical fluid CO_2)來去除水氣及光阻。因為超流體二氧化碳有著極高的擴散力(diffusivity)和極低的黏滯力(viscosity)、張力(tension)，所以有著極佳的傳輸特性，所以不會有以往光阻殘留和傷害介電層之問題，避免傳統光阻去除過程對多孔隙極低介電層的劣化，同時可將多孔隙低介電常數材料中的水氣帶走以維持良好的介電特性。此外，無毒、不易燃、無腐蝕性、不污染環境以及便宜等特性都是此技術的優點。在半導體元件越趨於奈米線寬的未來，以超流體二氧化碳去除光阻的技術勢必將成為極需開發研究的一個方向。本計劃將針對傳統跟 SCCO₂ 技術做出詳細的系統研究。

關鍵詞：多孔隙極低介電材質、去除光阻、氧電漿、超流體二氧化碳

英文摘要

As the complexity of function of the integrated circuit increases, the space between metal line and metal line become more narrow. Also, the length of the metal line is increased with the increase of function block on a chip. The phenomenon will cause the serious RC time delay, then reduce the operation speed of whole integrated circuit. So the Cu metal and low k materials are utilized to replace the traditional Al metal and SiO₂ in semiconductor technology. However, according to ITRS roadmap, the dielectric constant must be small than 2.2 after the technology generation scale below 0.65 μm . Therefore, there are many material suppliers starting to have deep attractive for a few porous ultra low-k ($k < 2.2$) materials. However, the most serious problems for porous ultra low-k in process integration are the removal of moisture and photoresistor (PR). The traditional PR removal technology is to use O₂ plasma, but it will cause the PR residue and damage of low-k dielectric layer. Recently, the newest technology is supercritical carbon dioxide (SCCO₂) fluids which provide the enabling capabilities for overcoming these process barriers. SCCO₂ has higher diffusivity and lower viscosity, tension, allowing for rapid transport properties. Therefore, the problems about PR residue and damage of low-k dielectric layer are solved. Without the PR ashing step, we can avoid the degradation of porous low-k film. At the same time, the dielectric properties will be maintained because the moisture will be brought out by using SCCO₂. Additional benefits of using CO₂ come from the fact that it is non-toxic, non-flammable, non-corrosive, no pollution and inexpensive. As semiconductor device dimensions approach the nanoscale in the coming year, the technology of SCCO₂ will become the trend of investigation in semiconductor manufactory. This project will focus on the integration and comparison of traditional and SCCO₂ technologies and study the series integration.

Keywords: porous ultra low-k, photoresistor removal, O₂ plasma, supercritical fluid CO₂

計畫的緣由與目的

隨著積體電路的功能複雜性增加，使得元件的密度也倍數成長，因此多層導體連線已成為必須採用的方式。在性能上來說，由導線電阻與導線-介電層之電容值所形成之連接延遲(RC delay)和基本的閘極延遲比較起來，已不可忽略。因此為了增加積體電路的速度，降低元件中多層導體連線之電阻及電容質，是最有效的方法。

降低導線電阻值方面，以金屬銅代替鋁是必要的趨勢。銅導線具有先天的優良條件[5-15]，例如：(1)低電阻特性，其阻值為 $1.7 \mu\Omega\text{-cm}$ ，而鋁則為 $2.7 \mu\Omega\text{-cm}$ ；(2)良好的抗電致遷移特性，比鋁高了四個數量級(order)；(3)良好的抗應力導致的空洞形成性質等等。至於降低電容方面，選用低介電常數的新材料也是最佳選擇。在最近已有許多材料被研發出來，如實心的低介電常數材料，如 HSQ、MSQ 及 HOSP 等。我們在低介電材料方面已有不錯的研究結果[A1-A19]。但是為了使積體電路能達到 Giga Hz 以上的整體操作速度，繼續降低多層導體連線間的寄生電容是一個主要的方法。因此金屬之間的介電層已經開始由實心的低介電常數材質逐漸的往多孔隙低介電常數材料(porous low-k)發展。如果把介電質的介電常數降到 2.2 以下，則跟傳統金屬連線技術(Al/SiO₂)比起來整體的時間延遲可以降低 40~50%。

而在半導體製程中，光阻去除是必要且不可避免的步驟，製程上常使用氧電漿(O₂ plasma)與光阻去除液去除光阻。由於含有甲基(methyl)的多孔隙低介電常數薄膜(porous low-k)對氧電漿極度敏感，氧電漿極易與存在薄膜中的甲基反應，進而形成 Si-OH 的原子團；另一方面，鹼性的光阻去除液也會水解多孔隙低介電常數薄膜，在薄膜表面形成不穩定的懸鍵。水解的過程中，位於薄膜表面的懸鍵極易轉變成 Si-OH 的原子團。這些親水性 Si-OH 的原子團，不論由氧電漿或光阻去除液所引發，都將使受損介電質吸收更多外界環境水氣，因而造成介電質的劣化使得漏電流上升、介電常數升高，這也是奈米多孔隙材料應用的一大挑戰；此外，對於進入奈米線寬的元件而言，光阻去除液的表面張力也會造成光阻崩塌與變形，而這更是目前奈米製程技術所急迫於解決的問題。

因此有項新的技術被應用到奈米線寬的光阻去除上，即利用超流體二氧化碳(supercritical fluid CO₂)去除光阻。SCCO₂ 在臨界溫度及壓力下同時具備著跟氣體相似的傳輸特性和跟液體相似的溶解特性，以及非常低的表面張力；因此可以有效的達到光阻去除的目的並且不會產生光阻因表面張力而崩塌變形的問題，同時也可避免對多孔隙低介電常數薄膜產生與氧電漿(or 光阻去除液)去除光阻時相同的破壞。

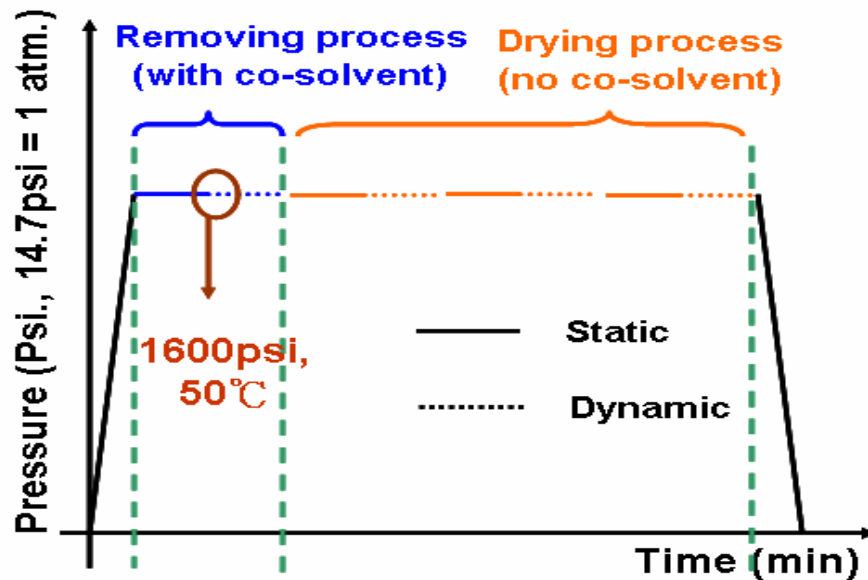
超流體二氧化碳不但在擴散性方面比液體高出了 100 倍以上，其黏滯力也非常接近於氣體，所以在傳輸特性上具備著極佳的優點。在溶解度方面，可藉由添加其他的修試劑(co-solvent)來增加 SCCO₂ 對不同物質的溶解度。而 SCCO₂ 具低表面張力更是一項非常重

要的特性，當進入奈米尺寸後光阻會在使用光阻去除液去除光阻時因表面張力而造成光阻崩塌變形，而 SCCO₂ 的低表面張力特性正切合解決這個問題。此外，SCCO₂ 還具有去除奈米孔隙內水氣的功用；由於 SCCO₂ 在臨界溫度及壓力下同時具備著跟氣體相似的傳輸特性和跟液體相似的溶解特性，所以可應用 SCCO₂ 跟氣體相似的傳輸特性深入到奈米多孔隙低介電常數薄膜的孔隙內，其後再利用 SCCO₂ 跟液體相似的溶解特性將孔隙內所吸附的水氣溶解出來並帶走。由上敘可推測 SCCO₂ 能在不破壞奈米多孔隙低介電常數薄膜的條件下去除光阻，更可在光阻去除的過程同時去除孔隙內的水氣以避免介電薄膜裂化；同時 SCCO₂ 的低表面張力特性更可以避免光阻崩塌變形的情況，因此 SCCO₂ 對於元件步入奈米領域更是不可或缺的一項技術。除此之外，SCCO₂ 還具有其他的優點，諸如：無毒、不可燃、無腐蝕性、不造成環境污染以及價格便宜等，都是這項技術值得發展的原因。

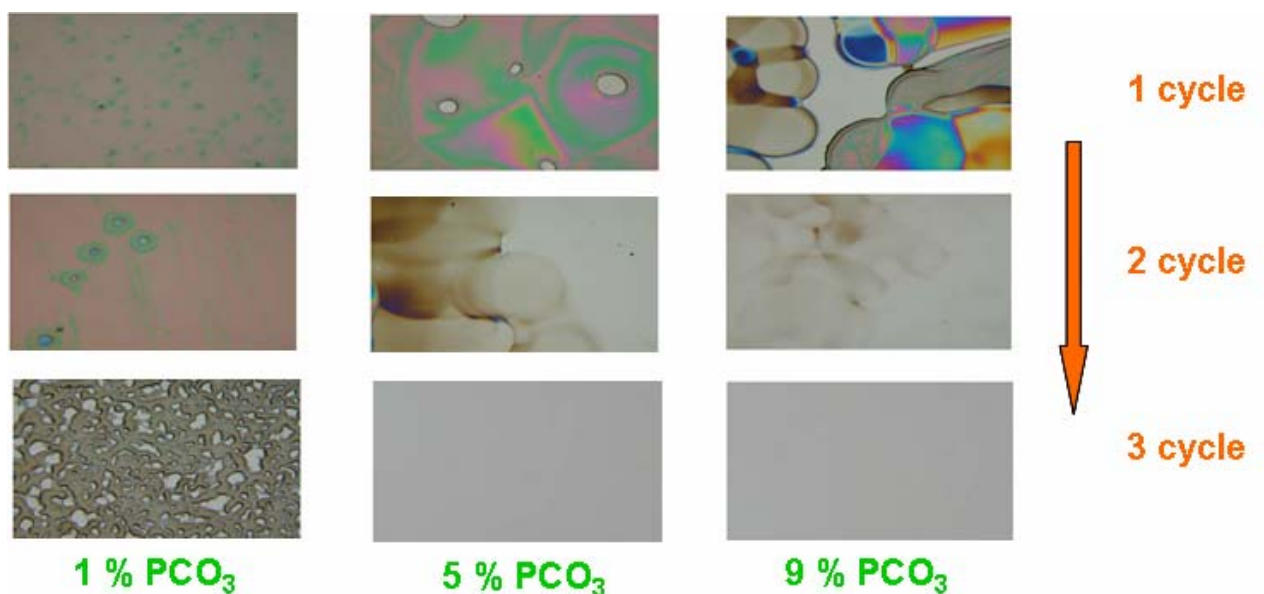
在本研究計畫中，主要的研究方向將分為兩個方面進行：(1) 研究 SCCO₂ 對於光阻在矽晶圓上的去除技術及研發，其後再研究光阻在多孔隙低介電常數材料上的去除效果，並以 FTIR 輔助量測光阻去除的成果以及 porous low-k 是否在去除光阻時受到 SCCO₂ 的破壞。(2) 研究 SCCO₂ 對多孔隙低介電常數材料孔隙內水氣的去除效果並利用 I-V、C-V 電性量測儀器對去水氣後的 porous low-k 做電性分析，同時搭配 TDS(熱脫附常壓游離質譜儀)作為輔助量測水氣含量。最終預期除了能使用 SCCO₂ 完全去除光阻以因應目前產業界發展奈米尺寸的需求以及符合環境保護的理念，同時還能在光阻去除的過程中去除孔隙內的水氣以避免介電薄膜裂化以及漏電流上升、介電常數升高等等的問題。

研究方法及成果

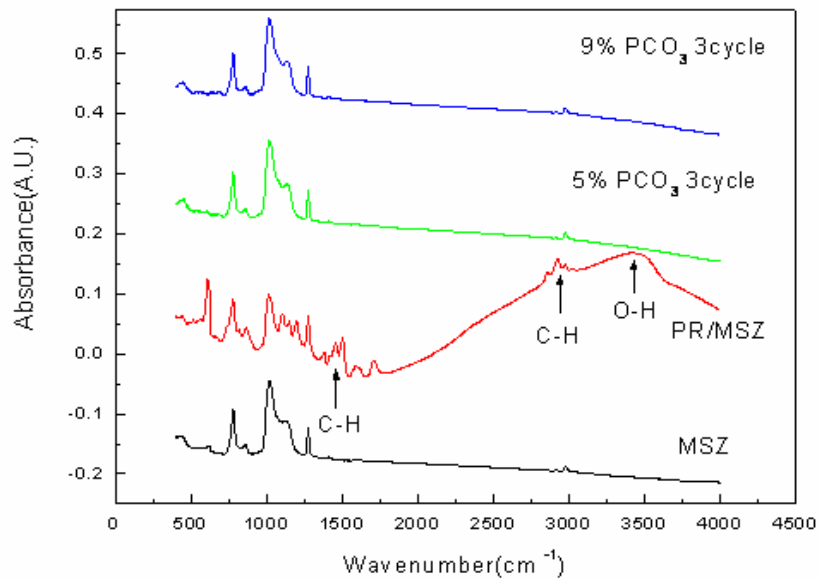
本計畫研究的主軸，在於探討如何利用超臨界 CO₂ 流體去除低介電常數薄膜上的光阻以及吸附於薄膜內之水氣；在此研究中，我們首先在晶圓上旋塗低介電常數溶液(MSZ)，此後經由爐管 400°C 退火 30 分鐘以形成低介電常數薄膜，其後再旋塗上光阻，且利用如圖(一)所示的超臨界流體清洗條件來去除光阻；其中為了有效的去除光阻，因此在超臨界 CO₂ 流體中添加修飾劑 PCO₃。由圖(二)中的高倍率顯微鏡照片中可發現添加過低濃度的修飾劑將會造成光阻殘留的情況，而多重的超臨界流體浸泡與沖洗可更有效的去除光阻。此外，為了探討超臨界流體是否對低介電常數薄膜產生破壞以及是否有光阻的殘留，因此利用 FTIR 對去除光阻後的試片做光譜的量測，如圖(三)所示；由圖中可發現經過超臨界 CO₂ 流體處理後的低介電常數薄膜並沒有任何的變化，此外，經過處理後的薄膜上也無光阻的光譜訊號出現，藉此也驗證光阻可經由此處理方式而有效的被去除。



圖(一) 超臨界 CO₂ 流體清洗條件

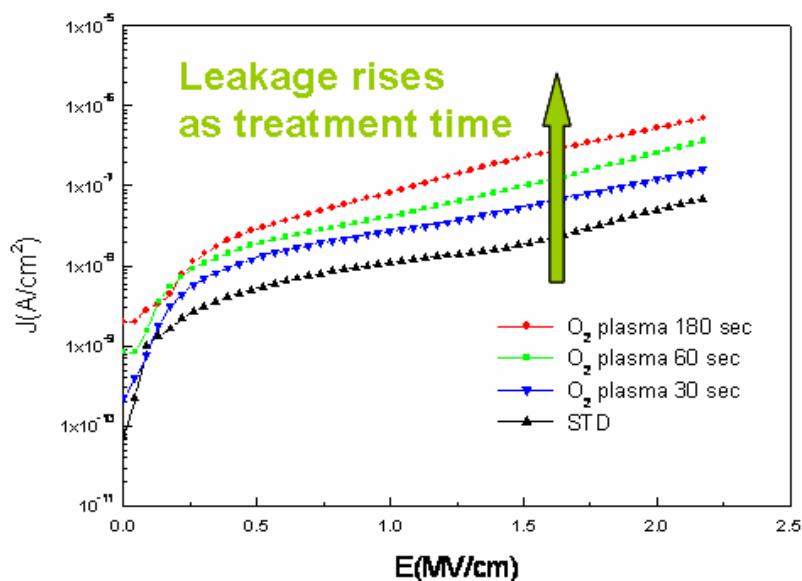


圖(二) 不同清洗條件下的光阻去效果

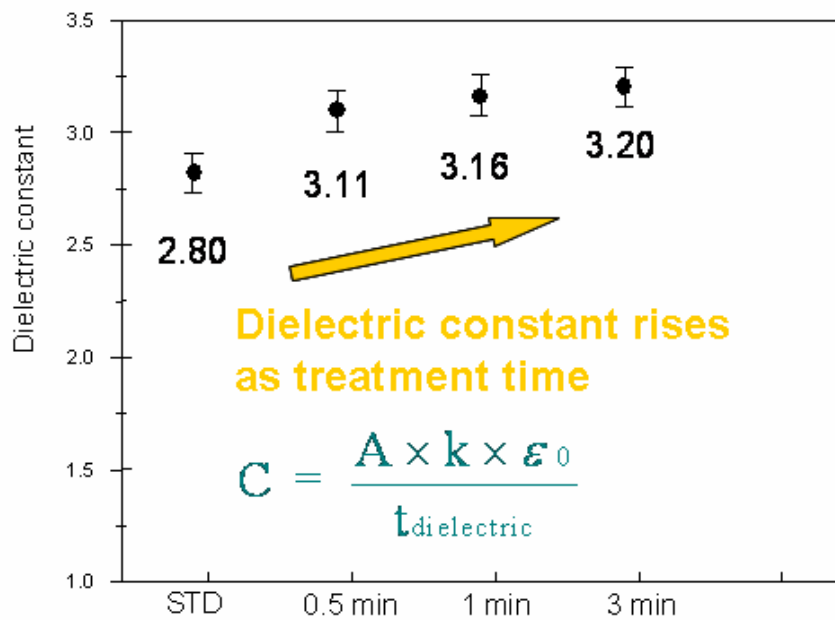


圖(三) 光阻去除前/後的 FTIR 光譜

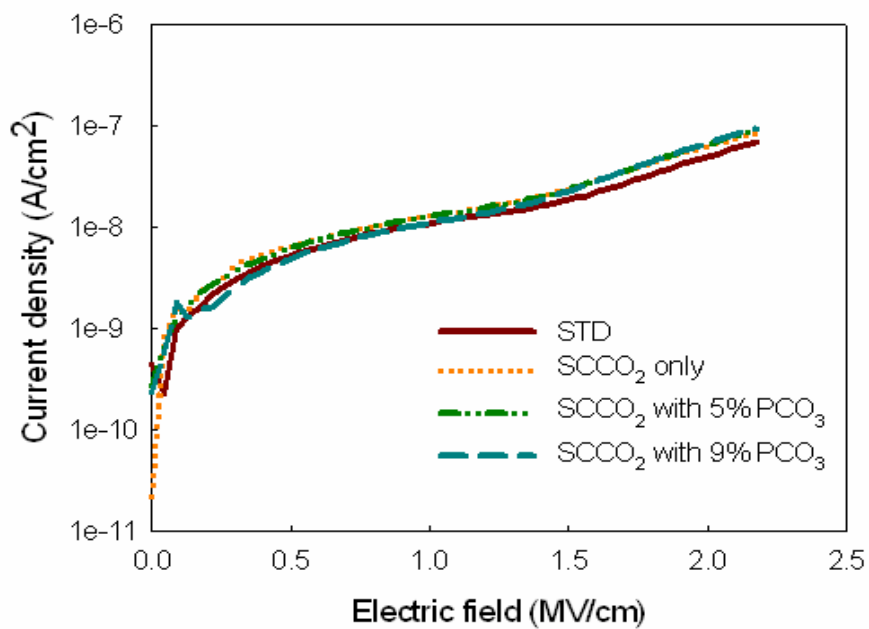
為了更進一步的探討超臨界 CO₂ 流體對低介電常數薄膜的影響，因此對經過超臨界 CO₂ 流體處理過之薄膜做 I-V、C-V 及 TDS 等電性分析與材料分析；此外並與經過氧電漿處理過後的薄膜對照。圖(四)、圖(五)為氧電漿處理過後之薄膜的介電特性，由圖中可明顯發現低介電常數薄膜經過氧電漿處理後具有較差的介電特性，如：較高的漏電流與較高的介電常數；而造成此現象的主因在於氧電漿處理會破壞有機的低介電常數薄膜而造成漏電中心(leakage sites)，此外也將使薄膜產生極性官能基 Si-OH 而吸附高極性水氣且造成介電常數的提升。圖(六)、(七)、(八)為低介電常數薄膜個別經由超臨界 CO₂ 流體與氧電漿處理後的介電特性比較與 TDS 質譜儀分析，由圖(六)、(七)中可得知在經過超臨界 CO₂ 流體處理過之薄膜仍可維持其原本的介電特性，並沒有像氧電漿處理後的薄膜一般造成漏電中心與薄膜破壞；除此，圖(八)所示為水氣含量之量測，在圖中很明顯的發現經過氧電漿處理之薄膜會由於 Si-OH 的產生而吸附大量水氣，然而經過超臨界 CO₂ 流體處理過之薄膜並不會有明顯的水氣附著，由此可再次驗證此處理過程並不會破壞有機的低介電常數薄膜而形成 Si-OH 官能基。



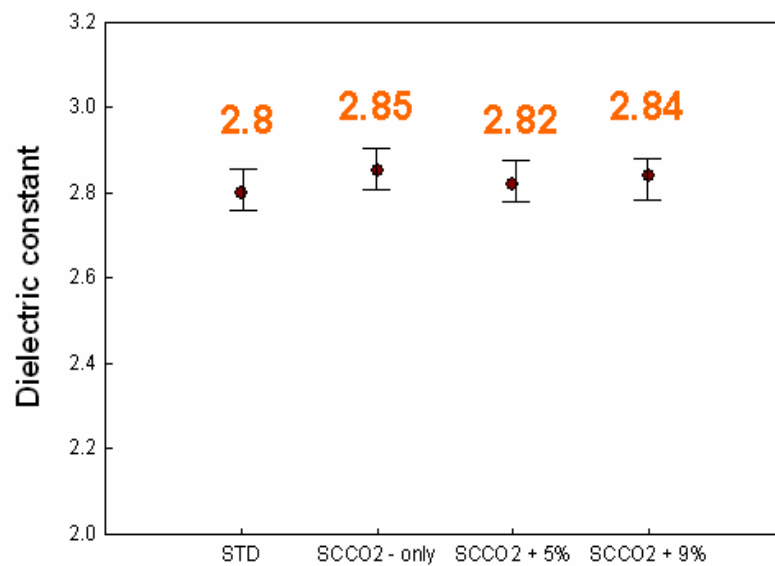
圖(四) 氧電漿處理過後之薄膜的 I-V 特性



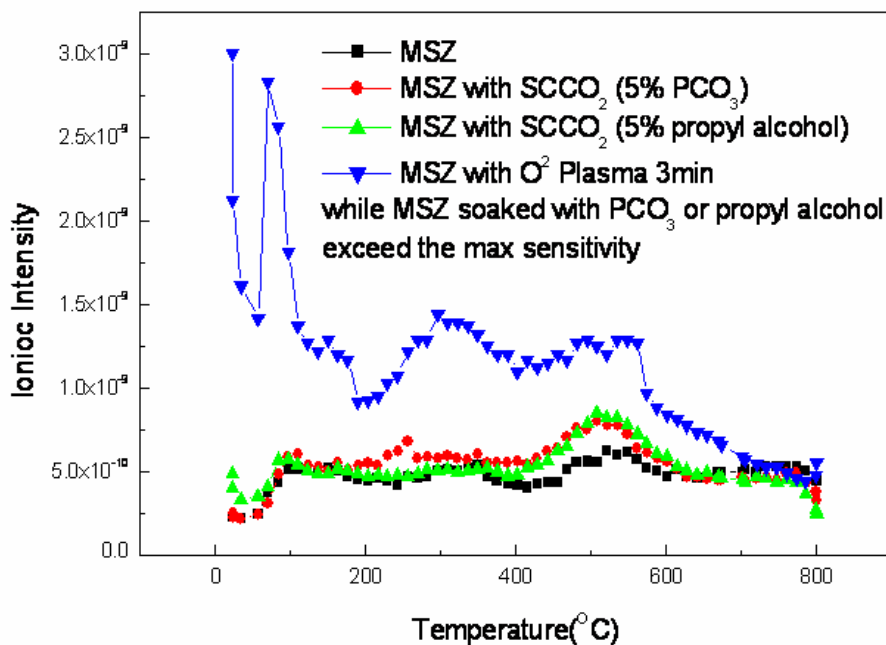
圖(五) 氧電漿處理過後之薄膜的介電常數



圖(六) 超臨界 CO₂ 流體處理過後之薄膜的 I-V 特性

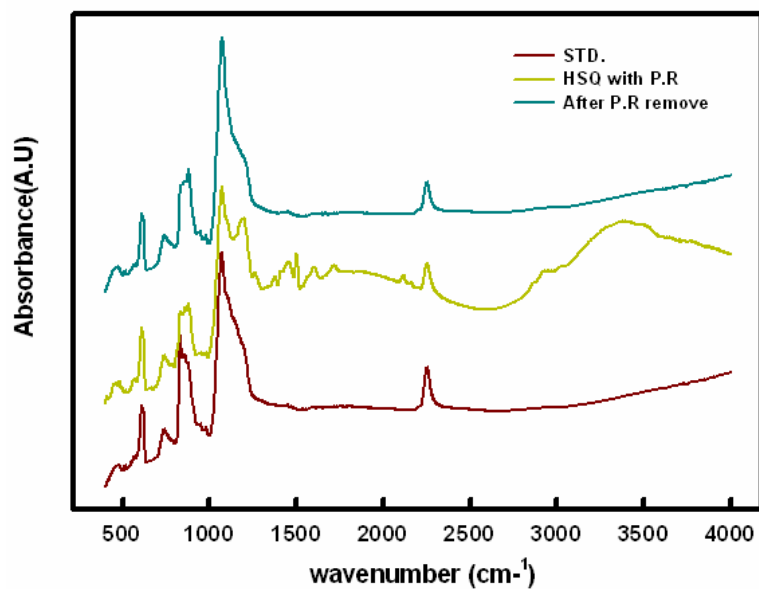


圖(七) 超臨界 CO₂ 流體處理過後之薄膜的介電常數

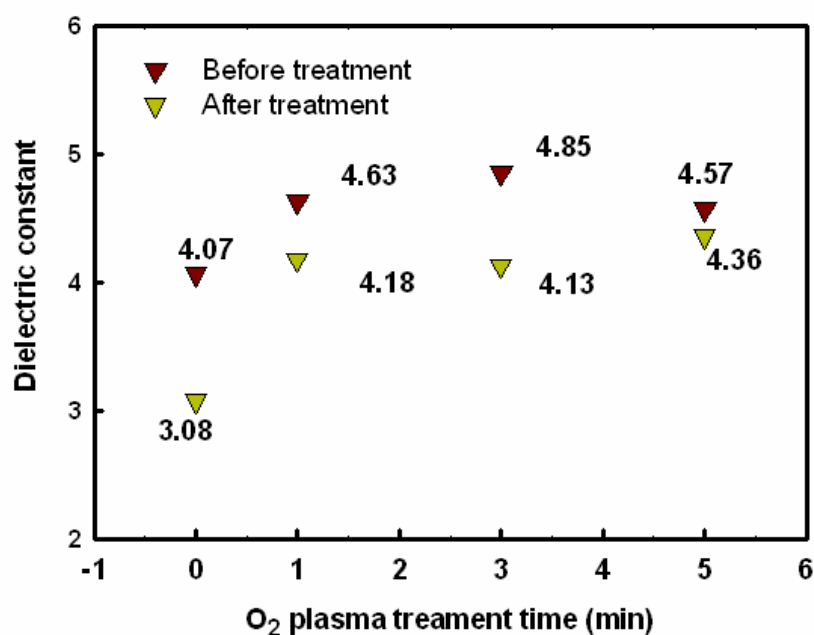


圖(八) 薄膜水氣含量之量測

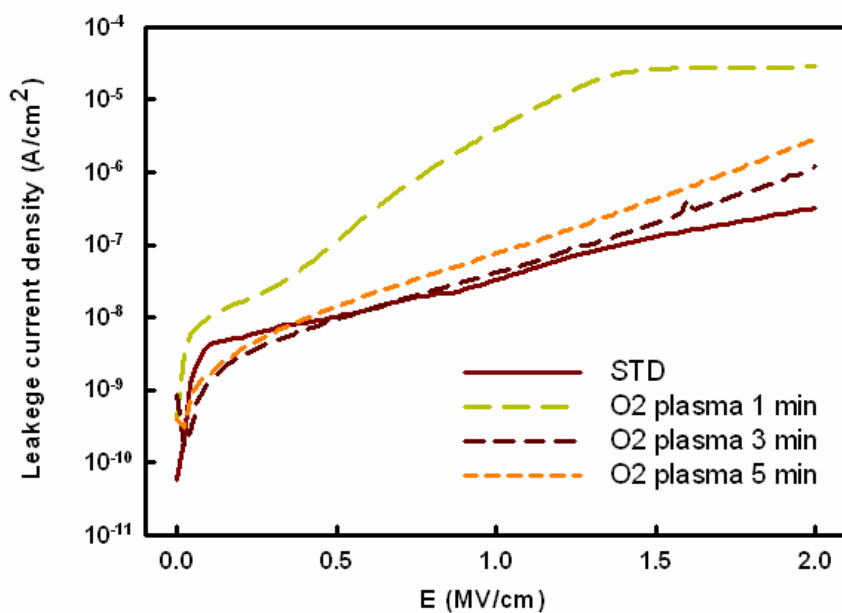
本計劃中除了探討超臨界 CO₂ 流體在去除光阻過程中對於低介電常數薄膜之影響外，另一主要探討的主軸為低介電常數薄膜內之水氣的去除。在此研究中，為了探討超臨界 CO₂ 流體去除光阻技術亦可應用於其他低介電常數薄膜上，因此將低介電常數薄膜改為 HSQ，而圖(九)為 HSQ 薄膜在經過超臨界 CO₂ 流體去除光阻前後的 FTIR 光譜圖，由圖中結果可得知光阻仍可藉由此技術去除且不破壞 HSQ 薄膜。此外，本研究中預計利用超臨界 CO₂ 流體可將氧電漿處理過之低介電常數薄膜內的水氣去除，因此將 HSQ 薄膜以氧電漿處理且擺置兩週以模擬水氣的吸附，其後再利用超臨界 CO₂ 流體進行水氣去除，其中所使用之修飾劑為丙醇；圖(十)、(十一)、(十二)即為利用超臨界 CO₂ 流體去除水氣前後之電性分析結果。在圖中可明顯發現未經過氧電漿處理的標準試片在經過超臨界 CO₂ 流體處理前/後有明顯的電性變化，這主要是由於長時間的擺放而使 HSQ 薄膜吸附大量水氣所造成，並在去水氣處理後明顯提高其介電特性。然而對於有經過氧電漿處理之 HSQ 薄膜則無明顯之效果，造成此現象的緣由可歸咎於氧電漿對 HSQ 薄膜的破壞。由於氧電漿處理會使有機的低介電常數薄膜產生極性官能基 Si-OH，因此與極性水分子間有較大的作用力，所以無法利用超臨界 CO₂ 流體技術就達到水氣去除的目的。然而，對於未經過氧電漿破壞之 HSQ 薄膜表面雖然也會吸附水氣，但由於其薄膜表面為 Si-CH₃ 的非極性分子，因此與水分子間之作用力較小而使其吸附的水氣可藉由超臨界 CO₂ 流體技術所去除。



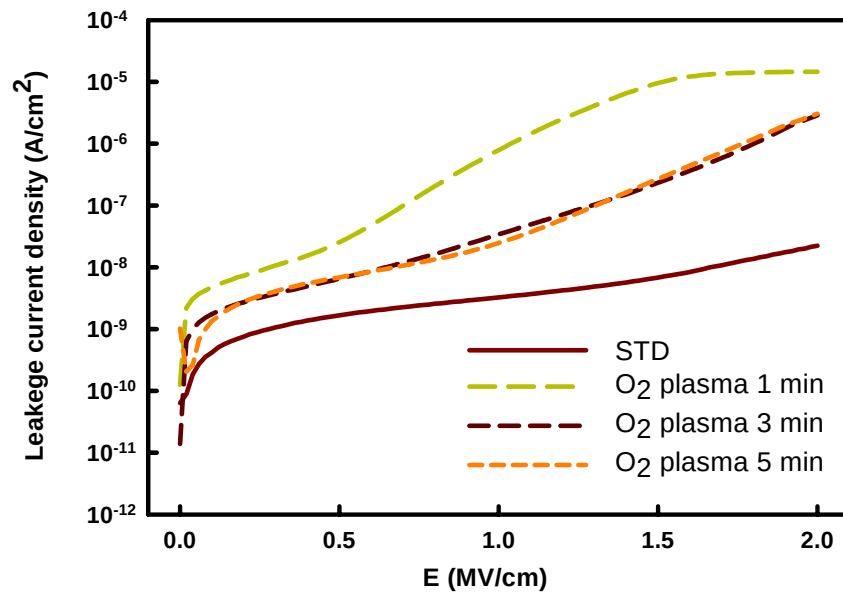
圖(九) 光阻去除前/後的 FTIR 光譜



圖(十) HSQ 薄膜經過超臨界 CO₂ 流體去除水氣前/後的介電常數



圖(十一) HSQ 薄膜經過超臨界 CO₂ 流體去除水氣前的介電常數



圖(十二) HSQ 薄膜經過超臨界 CO_2 流體去除水氣後的介電常數

結論與討論

本研究計畫擬藉由超臨界 CO₂ 流體在不破壞低介電常數薄膜的前提下除去其表面之光阻，此外也期待藉由此技術同時去除吸附於薄膜內之水氣；在此研究中確實驗證超臨界流體去除光阻之可行性，且在處理過程中也將不會對低介電常數薄膜造成介電特性的劣化。除此，研究中亦針對低介電常數薄膜經過破壞前/後之水氣去除效果，在實驗結果中指出未受破壞之薄膜可利用超臨界流體技術有效的去除吸附的水氣；而經過破壞後之薄膜由於與表面水分子間有較大之作用力，因此去除吸附於薄膜內之水氣的效果有限。

參考文獻

1. Po-Tsun Liu,a,*; T. C. Chang,a,b,** Y. S. Mor,c C. W. Chen,c T. M. Tsai,c C. J. Chu,d F. M. Pan,a,** and S. M. Sze,c ; Effective Strategy for Porous Organosilicate to Suppress Oxygen Ashing Damage , *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 ~3! G11-G14 ~2002
2. Changming Jin; Wetzel, Interconnect Technology Conference, 2000. Proceedings of the IEEE 2000 International , 2000 Page(s): 99 – 101
3. Hedrick, J.L.; Carter, K.R.; Cha, H.J.; Hawker, C.J.; DiPietro, R.A.; Labadie, J.W.; Miller, R.D.; et. Al. Reactive and Functional Polymers Volume: 30, Issue: 1-3, June, 1996, pp. 43-53
4. kim, jung-Ho; Jung, Sang-bae; park, Hyung-Ho; Hyun, Sang-Hoon, Thin solid films, Volume:377- 378, December 1,2000, pp. 467-472
5. D.H Kim, R.H. Wentorf and W.N. Gill, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 3267.
6. A.E. Kaloyeros, A.N. Saxena, K.C. Brooks, S.K. Ghosh and E. Eisenbraun, Pro. MRS Symp. on Advanced Metallization in Microelectronics, San Francisco, April, 1990, Vol. 181, MRS Pittsburgh, PA, 1990, p. 74.
7. R.L. Van hemert, L.B. Spendlove and R.E. Sievers, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 1123.
8. H.K. Shin, K-M. Chi, A. Jain, M-J. Hampden-Smith, T.T. Koads, J. Farkas, M.F. Paffett and J.D. Farr, in V.S. Rana, R.V. Joshi and I. Ohdomari (eds.), Advanced Metallization for ULSI Applications, MRS Pittsburgh, PA, 1992, p. 403.
9. S.K. Reynolds, C.J. Smart, E.F. Baran, T.H. Baum, C.E. Larson and P.J. Brock, Appl. Phys. Lett., 59 (1991) 2332.
10. A. Jain, K-M. Chi, T.T. Kodas and M.J. Hampden-Simth, J. Electrochem. Soc., 140 (5) (1993) 1434.
11. T.H. Baran and C.E. Larson, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 154.
12. S.L. Cohen, M. Lieher and S. Kasi, Appl. Phys. Lett., 60 (1990) 50.
13. A.E. Kaloyeros and M.A. Fury, MRS Bulletin, 18 (1993) 22.
14. J.A.T. Norman, D.A. Robrts, A.K. Hochberg, P. Smith, G.A. Petersen, J.E. Parmeter, C.A. Apblett and T.R. Omstead, Thin Solid Films, 262 (1995) 46.
15. K.V. Guinn, V.M. Donnelly, M.E. Gros, F.A. Baiocchi, I. Petrov and J.E. Greene, Surf. Sci., 295 (1993) 219.
16. International Technology Roadmap for Semiconductors, Semiconductor Industry Association, San Jose, CA, 1997.
17. P. A. Kohl, Q. Zhao, K. Patel, D. Schmidt, S. A. Bidstrup-Allen, R. Shick and S. Jayaraman: Proc. 3rd Int. Symp. Low and High Dielectric Constant Materials (Electrochem. Soc., Pennington, 1998) Electrochem. Soc. Pro. Vol. 98, p. 169.

18. M. Mrgen, J. H. Zhao, M. Hay, T. Cho and P. S. Ho: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 565, 1999,p.69