

論文の要旨

氏名 佐藤 旦

論文題目 Precursor Synthesis and Film Formation of Mesoporous Pure Silica Zeolite Low-k Films for ULSI Interconnects

(ULSI 配線のためのゼオライト含有ポーラスシリカ低誘電率膜の前駆体合成と膜形成)

シリコン大規模集積回路に多数の素子を集積化し、かつ高速化するためにシリコン MOS トランジスタは微細化され続けている。しかしシリコン MOS トランジスタ間をつなぎ、回路としての機能をもたせる金属微細配線では、配線間遅延が顕在化し、全体の回路の高速動作を律速している。そのため、配線遅延の低減に向けて、低抵抗金属である銅 (Cu) 配線と、低誘電率絶縁膜(Low-k 絶縁膜)による Cu/Low-k 配線技術の確立が重要な課題である。Low-k 材料の観点から、22nm テクノロジー・ノード以下で求められる low-k の持つ誘電率は 2.1 以下であり、対応する構造はポーラス構造である。ただし、そこには多くの課題が生じる。加工に伴うプラズマ耐性や薬品耐性、密着性、絶縁膜としてのリーク電流の抑制であるが、特に問題視されるのが配線の化学的機械的平坦化プロセス **chemical mechanical Planarization (CMP)** での加工耐性である。CMP 加工の複雑な力の加わりに対し指標となるのが弾性率であるが、誘電率と弾性率との間にトレードオフの関係がある。低誘電率と高弾性率の要求を同時に満たすことは困難であることが知られている。現在のテクノロジー・ノードの要求において、Low-k 膜の技術的な確立ができていないのが現状である。

本研究では低誘電率および高弾性率の Low-k 膜を実現するために膜中にゼオライトを含有させたポーラスシリカ低誘電率膜の研究および開発を行った。ゼオライトは、標準的なシリカ(SiO₂)に対し高い弾性率かつ空孔を有する材料である。その中でも疎水性が高いとされる MEL (Zeolite-Socony-Mobil-Eleven)構造を採用した。Low-k 膜の技術動向として、誘電率 2.1 以下に対し高研磨耐性の弾性率 7 GPa 以上の値は理想ではあるものの、いまだ達成されていない。そのため本研究では、誘電率 2.4 以下かつ弾性率 5 GPa 以上を有する Low-k 膜の開発を目標とする。また絶縁膜の電氣的信頼性の確保のために 1×10^{-8} A/cm² 以下のリーク電流を実現することとした。目標を実現させるための処理として、1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCTS)疎水化処理と Ultra-Violet (UV)処理の組み合わせをゼオライト含有ポーラスシリカ低誘電率膜に導入した。ゼオライトの合成条件から追加処理の各プロセス条件を試験し、その結果を示し、考察した。また電氣的信頼性の確保に向け、ポーラスシリカ膜のベースとなるゼオライト合成前駆体へのアプローチとして遠心分離処理を導入した。それによるポーラスシリカ低誘電率膜の電氣的信頼性向上のプロセスを考察し、有効性を示す。

第1章では ULSI 多層配線技術における層間絶縁膜技術と、微細化に伴うテクノロジー・ノードにて求められる課題、それに対する本研究の目的、条件について述べる。

第2章では本研究を理解するための基本事項として、ポーラスシリカ低誘電率膜における水熱合成ゼオライトの経緯や追加処理である TMCTS 疎水化処理と UV 処理等の原理について説明する。

第3章～第5章において本研究成果を記載する。第3章ではゼオライト含有ポーラスシリカ低誘電率膜において、ゼオライト水熱合成の温度依存性と考察を述べる。ゼオライトは、合成温度により結晶成長速度が異なる。そのため合成温度はゼオライトの粒子径を決める重要なパラメーターである。弾性率の高いゼオライトの効果を期待し粒子径の選定を実施した。合成温度上昇と共に 10 nm および 100 nm の粒子径の成長が確認された。その前駆体溶液における粒度分布、膜形成後の誘電率、弾性率の結果から、ポーラスシリカ低誘電率膜形成のための最適な合成温度は 85°C であり、100 nm 粒子の含有率は 31.6% であった。ポーラスシリカ低誘電率膜において、異なる粒子径の含有割合が高弾性率化に影響する。(公表論文[1])

第4章では電氣的信頼性確保に向け、ゼオライト合成前駆体へのアプローチとして遠心分離処理を実施し、破壊電界強度の向上について述べる。異なる粒子の選定および割合の制御を目的としてゼオライト前駆体への遠心分離処理を行ったが、その効果は粒子の状態ではなく Low-k 膜の誘電率低下や破壊電界強度の向上として現れた。その理由としてゼオライトシリカ粒子の Si-OH や水起因の OH が考えられる。Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)測定にて、Si-OH のピーク低減や OH ピークの分離が認められたためである。(公表論文[2])

第5章では TMCTS 疎水化処理と UV 処理を用いた高弾性率化について述べる。TMCTS 疎水化処理と UV 処理の組み合わせは、ポーラスシリカ低誘電率膜が持つ空孔の表面に対する処理である。膜の材料としてゼオライトを採用し、空孔表面への処理としてこれらを採用した。UV 処理により、TMCTS が持つシリカ構造が重合するとともに Si-CH₃ を切断することによって再び TMCTS 処理を施すことができる。FTIR により、TMCTS が持つ Si-O-Si (シロキサン)結合のピーク上昇が確認された。元々のシリカ骨格に TMCTS ベースのシロキサン結合の向上による強度化を意味する。これにより、誘電率 0.08 の上昇に対し弾性率最大 30%の向上が認められた。ゼオライト導入のみでなく、弾性率向上には空孔表面のシリカ骨格の高強度化も有効であることを示した。(公表論文[3])

以上の研究より、ゼオライト含有ポーラスシリカ低誘電率膜において高信頼性を有し低誘電率かつ高弾性率を実現した。