

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 （ 工 学 ）	氏名	佐 藤 旦
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論 文 題 目			
Precursor Synthesis and Film Formation of Mesoporous Pure Silica Zeolite Low-k Films for ULSI Interconnections (ULSI 配線のためのゼオライト含有メソポーラス・ピュアシリカ低誘電率膜の前駆体合成と膜形成)			
論文審査担当者			
主 査	准 教 授	黒 木 伸 一 郎	
審査委員	教 授	横 山 新	
審査委員	教 授	東 清 一 郎	
審査委員	教 授	岩 坂 正 和	
審査委員	ナノデバイス・バイオ融合科学研究所特任教授 吉 川 公 麿		
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文は半導体集積回路多層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に関する研究成果をまとめた論文である。</p> <p>大規模集積回路 (Ultra-Large Scale Integration、ULSI) の多数の素子を高密度化・高速化するためにトランジスタは微細化され続けている。しかし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、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配線の導入に加えて、低誘電率絶縁膜の形成技術の確立が求められている。しかし低誘電率絶縁膜形成には多くの課題が存在している。特に化学的機械的平坦化プロセスの耐性のために、低誘電率絶縁膜は十分な機械的強度を持つことが求められる。絶縁膜の機械的強度の指標となるのが弾性率であり、ULSI 多層配線への応用のためには低誘電率化と高弾性率化の要求を同時に満たす必要がある。</p> <p>著者は、この問題を解決するために膜中にゼオライトを含有させたメソポーラス・ピュアシリカ低誘電率膜の研究を行った。研究の目標値は 2.4 以下の比誘電率、5 GPa 以上の弾性率、また膜の電氣的信頼性のために <math>10^{-8}</math> A/cm<sup>2</sup> 以下のリーク電流としている。高弾性率化のためにゼオライト前駆体合成方法を検討・実験し、さらに電氣的信頼性向上のために遠心分離処理を導入し、さらに 1、3、5、7-tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCTS) 疎水化処理と UV 処理の組み合わせをゼオライト含有メソポーラス・ピュアシリカ低誘電率膜に導入することで更なる高弾性率化を達成した。本論文はこれらの研究成果をまとめたもの</p>			

であり、各章の構成は以下のとおりである。

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、条件について説明している。

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 TMCTS 疎水化処理と UV 処理等の原理を説明している。

第3章ではゼオライト前駆体の水熱合成の温度依存性と、メソポーラス・ピュアシリカ低誘電率膜への効果を示している。ゼオライト前駆体の粒度分布は、10 nm 近傍と 100 nm 近傍に2つのピークをもち、合成温度を 80°C から 95°C に変化させるにつれて、100 nm 近傍ピークの強度が増大する。この粒度分布とメソポーラス・ピュアシリカ低誘電率膜の弾性率の相関を示し、2つの分布が混在した 85°C での合成時にもっとも弾性率が高くなることを示した。

第4章ではゼオライト前駆体への遠心分離処理効果を示している。遠心分離処理を施した前駆体液において、低遠心加速度領域である上澄み部を実験では用いた。前駆体の粒度分布やメソポーラス・ピュアシリカ低誘電率膜成膜後のゼオライトの分子構造には遠心分離処理による効果はないが、遠心分離処理を行った前駆体を用いて形成したメソポーラス・ピュアシリカ低誘電率膜では破壊電界強度が向上していることを示した。またこれが Si-OH 結合や膜中の水分子が低減によるものであることを示した。

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ている。TMCTS 疎水化処理と UV 処理の組み合わせは、メソポーラス・ピュアシリカ低誘電率膜内の空孔の表面に対する処理であり、この処理により TMCTS が持つシリカ構造が重合し、空孔表面のシリカ構造が緻密化していることを示した。これらの処理を組み合わせることにより、比誘電率が 2.32 から 2.4 と 0.08 上昇したのに対し、弾性率は 9.0 GPa から 11.7 GPa と 30% 向上した。

第6章では全体をまとめている。

上記の要約通り、著者はゼオライト前駆体の合成温度を変化させ、前駆体粒径を制御することで比誘電率 2.1 以下において弾性率 5.7 GPa を実現し、またゼオライト前駆体に遠心分離を行うことで、メソポーラス・ピュアシリカ低誘電率膜の低誘電率化および破壊電界強度の向上を実現し、工学的寄与を示している。

学術的には、これらの方法により前駆体液の粒度分布と低誘電率絶縁膜の比誘電率・弾性率の相関から、低誘電率かつ高弾性率達成にはゼオライト微粒子と結晶粒子の比率の制御が重要であることを見出し、また TMCTS 処理と UV 処理を用いたプロセスにより、空孔表面の強度向上が高弾性率化に重要であることを明らかにした。これらの成果は半導体プロセス工学における知見と、これら物性と電気特性の相関という電子工学的知見を示しており、半導体集積回路多層配線の発展に貢献できると考えられ、高く評価できる。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。

試験の結果の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 （ 工 学 ）	氏名	佐 藤 旦	
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当			
論 文 題 目				
Precursor Synthesis and Film Formation of Mesoporous Pure Silica Zeolite Low-k Films for ULSI Interconnections (ULSI 配線のためのゼオライト含有メソポーラス・ピュアシリ カ低誘電率膜の前駆体合成と膜形成)				
試験担当者				
主 査	准 教 授	黒 木 伸 一 郎		印
審査委員	教 授	横 山 新		印
審査委員	教 授	東 清 一 郎		印
審査委員	教 授	岩 坂 正 和		印
審査委員	ナノデバイス・バイオ融合科学研究所特任教授			
		吉 川 公 麿		印
〔試験の結果の要旨〕				
判定 合格				
<p>学位請求論文の内容および関連する事項として、ゼオライト前駆体の粒度分布と成膜後のゼオライト含有メソポーラス・ピュアシリカ低誘電率膜の弾性率との相関に関する理解、遠心分離処理によるゼオライト含有メソポーラス・ピュアシリカ低誘電率膜の電気的信頼性向上のメカニズム、実用化に向けた課題などに関する口頭試験を行ったところ、本申請者は、いずれの設問に対しても論理的で明快な説明ができ、また半導体プロセスインテグレーション、デバイス化技術に関する十分な基礎知識と見識を有していることが示された。</p> <p>従って、本申請者は、博士（工学）の学位を授与するに値する学識を有する者であることを審査員全員の一致により認めた。</p>				

備考 要旨は、400字程度とし、試験の方法も記載すること。