

氏 名	やす はら しげ お
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成 22 年 9 月 8 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) ナノメカニクス専攻
学 位 論 文 題 目	半導体デバイスにおける超低誘電率層間絶縁膜形成 技術に関する研究
指 導 教 員	東北大学教授 寒川 誠二
論 文 審 査 委 員 主査	東北大学教授 寒川 誠二 東北大学教授 羽根 一博 東北大学教授 小野 崇人 東北大学教授 田中 徹

論 文 内 容 要 旨

【序論】

0.1 μm 以降のデザインルールでインテグレーションされた高集積回路では配線遅延や配線間のクロストークおよび電力消費を低減させる為に層間絶縁膜の低誘電率化が求められている。この低誘電率層間絶縁膜の研究初期段階においては既存層間絶縁膜である SiO_2 に対してフッ素をドーピングした SiOF 膜が導入された。この手法ではフッ素の極めて強い電気陰性度によりイオン分極を抑制し、低分極化を実現した。この SiOF 膜が数年間半導体製造の量産プロセスで用いられた後に、有機物と無機物を混合したハイブリッド化合物という革新的な材料が登場する。ここでは SiO_2 を形成する為のシリコンという無機元素に対して、メチル基という有機分子を結合させた化合物を原料として用いている。近年の一般的なプラズマ CVD 法においてはこのような有機シリコン化合物を用いてカーボンドープされた SiO_2 (SiOCH) を形成し、低誘電率層間絶縁膜として用いている。多種多様な有機官能基を用いた有機シリコン化合物 (プリカーサー) を用いて低誘電率 SiOCH 膜の堆積が試みられたが、実際にはその比誘電率は 2.6 から 3.0 程度であった。その理由として官能基の大きさや構造を活かそうとしたにもかかわらず、プラズマ中の紫外線や電子の照射によりプリカーサー分子は破壊され、プリカーサーの構造の違いによるカーボン濃度や SiO_2 密度を制御した SiOCH 膜の成膜は困難であった。更に一般的には SiOCH 膜の低誘電率化には膜中の SiO 密度を低減するのが最も論理的な方法であり、その為に高い空孔密度が必要になるが、多くの研究結果からこの低密度化による機械的強度の低下が知られている。よって高い機械的強度を維持しながら低誘電率化を得る方法として、理想的な SiOCH 構造を構築する為にプリカーサー分子の気相中および基板表面での分解、重合反応の制御が必要である。ここで成膜に用いるシリコン化合物は四価の化合物であり、4 種類の異なった有機官能基を選択することができる。本研究ではテトラエトキシシラン (TEOS) の様なアルコキシド官能基を SiO_2 構造の作製に用いた。このアルコキシド官能基を 4 価

全て持つ場合はSiO₂ ネットワーク構造の構築ができる。また二つの異なる有機官能基、つまりアルコキシド基とメチル基をそれぞれ2つずつ用いる場合では、SiO のリニア構造を構築し高粘性液体のシリコンオイルのようなものを得る事が出来る。しかし、このような理想的なプリカーサーの分解と重合反応は液相でのシロキサンポリマー合成でのみ可能であり、プラズマ CVD 法を用いた場合では紫外線や高エネルギー電子の照射によるプリカーサー分子の過剰な分解により、構造制御は困難である。

【中性粒子ビーム励起化学気相成長法の開発と理想的な低誘電率膜の作製】

本研究では全く新しい概念の中性粒子ビーム励起化学気相成長法を開発した。図1に示すようにこの手法では成膜過程においてプラズマからの紫外線照射や高エネルギー電子の衝突を排除し、プリカーサー分子の構造を維持することができる。理想的なアルコキシ官能基とアルキル官能基の組み合わせを持つ最適なシリコンプリカーサーを用いることにより、特定の化学結合を選択的に分解、重合させることが可能である。この様な条件において、DMDMOS(ジメチルジメトキシシラン)をプリカーサーとし

て用いて成膜を行うとジメチルシリル基により構成された SiO リニア構造を多く形成し、比誘電率 $k=2.2$ を得る事ができた。更には多層配線構造を構築する際にその誘電特性が低下することが知られているが、これはエッチングやアッシング工程のような多くのプラズマプロセスが用いられているために、プラズマによる低誘

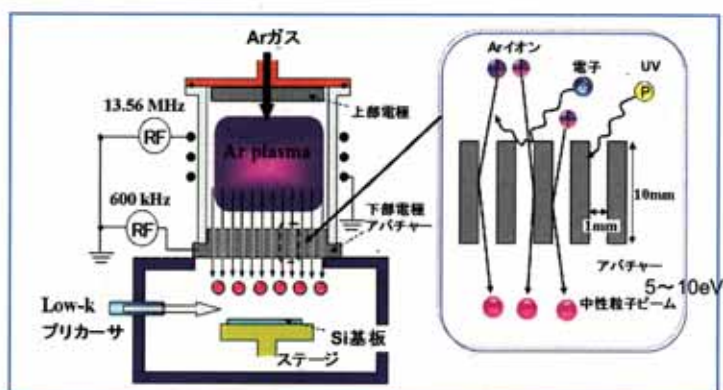


図-1 中性粒子ビーム励起化学気相成長法用成膜装置概略図

電率 SiOCH 膜の誘電率増加が原因である。特にプラズマからの真空紫外光照射は SiOCH 膜における低誘電率の主要因子である Si-CH₃ 結合を切断することが知られている。本研究の中性粒子ビーム励起 CVD 法により作製した

SiOCH 低誘電率膜は主にジメチルシリル基によるリニア SiO 構造により構築されており、この場合プラズマ照射により生じるメチル基の脱離とい

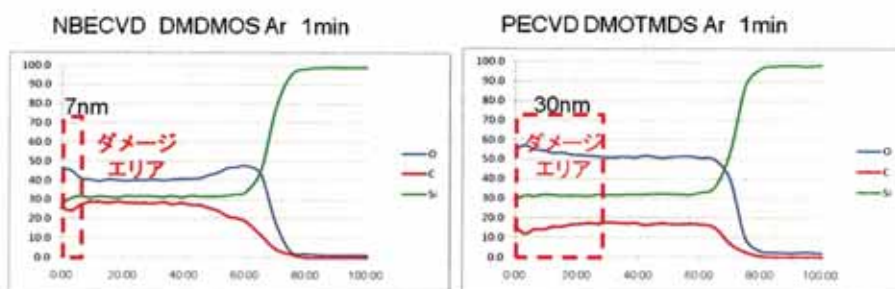


図-2 プラズマ照射によるメチル基脱離とその深度

うダメージは表層から 10nm 程度であった。これに対して一般的なプラズマ CVD により成膜された主にネットワークにより構築されている低誘電率膜では 30~50nm と深くまでダメージが入り比誘電率の増加も極めて大きい（図一2）。これは紫外線照射によるメチル基脱離により生成したダングリングボンドに対して水が吸着し、比誘電率が増加した結果である。対してジメチルシリル基により構成された SiO リニア構造を多く含む膜においては照射された紫外線は高密度なメチル基により表層のみで吸収された為、ダメージ層は極めて浅くなっている。

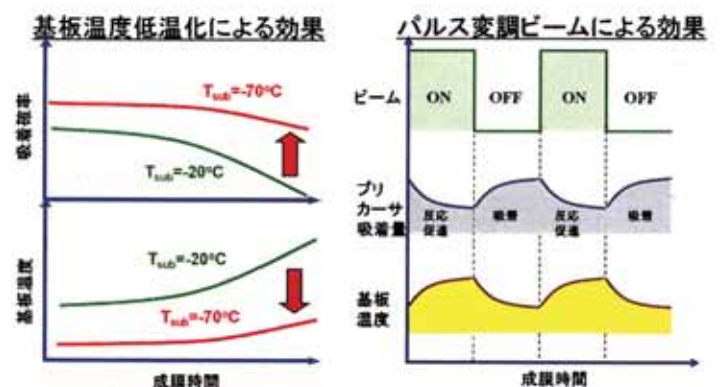
更なる低誘電率化と成膜速度向上のため、ジメトキシテトラメチルジシロキサン（DMOTMDS）およびオクタメチルシクロテトラシロキサン（OMCTS）のような高分子量シリコンプリカーサーについて研究を行った。このような高分子量プリカーサーにより成膜速度の向上のみならず、成膜の均一化および更に低い比誘電率を得た。特に DMOTMDS を用いた NBECVD による SiOCH 膜においては比誘電率 $k=1.9$ を得た。この低誘電率膜において SiO リニア構造およびジメチルシリル基の比率は 50% および 80% 以上まで増加した。成膜時のバイアスパワーを増加させ、プリカーサーの分解、重合を促進させた場合、これら二つのリニアパラメーターは減少し、比誘電率は増加した。このことから SiO リニア構造の比率は比誘電率低下の主要因子であることが分かる。また比誘電率 $k=1.9$ およびこの SiOCH 膜の高い疎水性の両立は SiO リニア構造が大量のメチル基を含有するからである。

高い構造制御特性およびダメージフリーな成膜という中性粒子ビーム CVD 法の大きな利点を低誘電率 SiOCH 膜の積層化に応用した。ここで比誘電率 $k=1.9$ 、機械的強度は 4 GPa の DMOTMDS を用いた低誘電率膜と比誘電率 $k=2.8$ 、機械的強度=10GPa のメチルトリメトキシシラン（MTMOS）を用いた低誘電率膜を組み合わせ積層化を行った。各膜厚は 10nm を交互に積層化し合計 9 層にした積層低誘電率膜は比誘電率 $k=1.8$ 、機械的強度=7GPa を得た。

SiOCH 膜において十分な機械的強度を維持しながらも超低誘電率化を行う為に、比誘電率と機械的強度に関するメカニズムについて研究を行った。

このメカニズムを解明する為に、プリカーサーが基板へ吸着する際の様式および中性粒子ビームにより分解、重合する際の様式について、基板の低温化および中性

粒子ビームのパルス化（TM-NBECVD）を検討した。これまで DMOTMDS を用いて中性粒子ビームを連続照射



図一3 吸着確率、分解・重合反応の効率化における基板温度およびTM-NBECVDの効果に関する概念

(C-NBECVD) し堆積していた低誘電率膜は多くのリニア構造と少量のネットワークおよびケージ構造を有しているが、熱的な安定性評価では 400℃でメチル基の脱離が多く、機械的強度も 4 GPa であり、半導体デバイスへの応用には十分ではない。比誘電率 $k = 1.9$ 以下、機械的強度 5 GPa、高耐熱性 (400℃での脱離ガスの無いこと) を基板温度 -70℃での C-NBECVD において行った。この低温条件においてジメチルシリル基および SiO の相対的密度は劇的に増加し、十分な機械

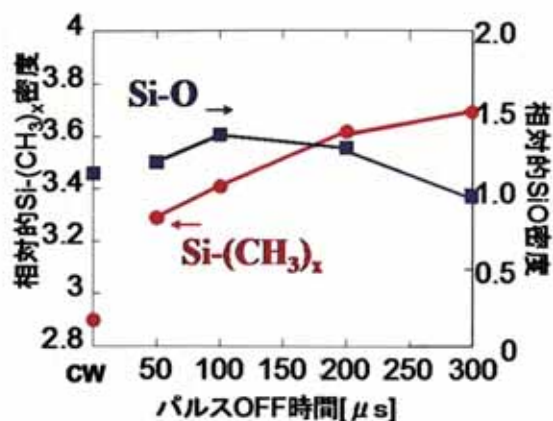


図-4 パルス条件における相対的密度の変化

的強度として 7 GPa を得る事が出来、更に比誘電率は $k = 1.7$ と超低誘電率化に成功した。これらの結果を踏まえてより高いプリカーサーの基板への吸着と完全な分解・重合反応を得るために中性粒子ビームを数十 μ秒にてパルス化した TM-NBECVD を基板温度 -70℃にて行

った。中性粒子ビームはオンタイム 50 μ秒、オフタイム 200 μ秒において更なる低誘電率化および十分な機械的強度化の両立が可能であることが分かった。このように成膜した SiOCH 膜は膜中に Si および O の組成比はどちらも 30%程度であり SiO リニア構造を構築出来ていること、またカーボンを含み

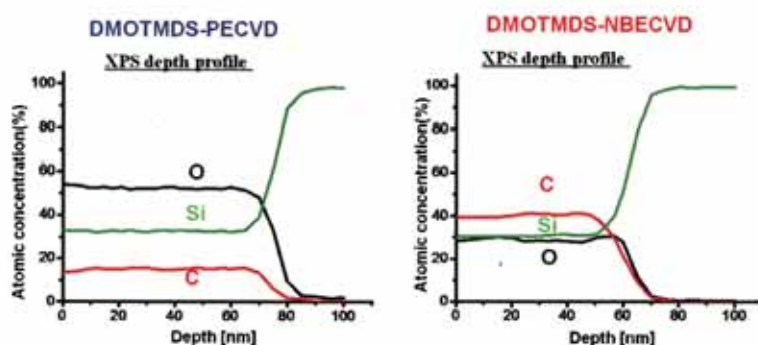


図-5 PECVD, NBECVD 膜の Si, O, C 組成比較

一般的な低誘電率膜と比較して 3 倍程度のカーボン濃度を有していることを証明した。

【結論】

DMOTMDS を用いた数十 μ秒のパルス中性粒子ビーム CVD における SiOCH 超低誘電率 SiOCH 膜を得る事ができた。基板温度を -70℃、オンタイム 50 μ秒、オフタイム 200 μ秒において相対的 SiO 密度、ジメチルシリル基密度は高くなり、非常に高密度な SiOCH 膜を成膜した。このメチル基を多量に含むリニア構造の高密度化により、誘電率の 3 成分における配向分極およびイオン分極を低減することが可能である。その結果として比誘電率 $k = 1.3$ と十分な機械的強度として 5 GPa の両立が可能となった。

論文審査結果の要旨

半導体デバイスの高集積化と高機能化を実現するために、配線パターン寸法の微細化が行われてきた。この微細化の発展は、半導体製造プロセス技術の進歩によって支えられてきた。しかしながら、50nm を切る超微細なデバイス製造プロセスにおいては、配線での信号遅延が大きな問題となり従来にもまして配線層間絶縁膜における低誘電率化と高機械的強度の両立が大きな課題になっている。本論文では以上の問題を解決するために、超 LSI デバイスにおける配線工程の層間絶縁膜形成において、前駆体（プリカーサ）の構造を維持したまま低温で無損傷で成膜できる中性粒子ビーム励起化学気相成長法（NBECVD 法）を提案し、プリカーサ構造により分子レベルで膜構造を制御することで 32nm 以下の半導体デバイスで要求される誘電率が 2.0 以下で機械的強度（モジュラス）が 5GPa 以上の超低誘電率 SiOCH 膜の形成を実現するとともに、その分子レベル構造における機能発現メカニズムを明らかにしたもので、全編 7 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景や目的を述べている。特に、超 LSI における配線工程での低誘電率層間絶縁膜の開発動向と課題に関して詳しく述べている。

第 2 章では、新しく提案した NBECVD 法の概要について述べ、従来のプラズマ励起化学気相成長法（PECVD 法）との違いを明らかにしている。また、NBECVD 法において構造の異なるプリカーサを用いることで膜構造を分子レベルで高精度に制御できることを実証している。さらに、この膜構造と誘電率、機械的強度、耐熱性、吸湿性、プラズマ耐性という膜特性との関係を明らかにし、超低誘電率と高機械的強度、高耐熱性、低吸湿性、高プラズマ耐性を実現できる理想的な膜構造を提案している。これは学問上極めて重要な成果である。

第 3 章では、理想的な SiOCH 膜を実現するためにプリカーサ構造の最適化を行なっている。プリカーサ分子内の Si 原子数が 2 個で直鎖状の高分子プリカーサを用いることで、Si-0 の直鎖構造であるリニア構造が Si-0 構造の 50%程度となる高密度な SiCOH 膜を形成でき、比誘電率が 1.9 でモジュラスが 5GPa を達成できることを示している。Si-0 リニア構造は大量のメチル基を膜中に含有することができるため、低誘電率化が可能となることを示している。また、高密度にパッキングされた Si-0 リニア構造は十分な機械的強度、高耐熱性、密着性を併せ持つことを明らかにしている。これは実用上極めて有益な成果である。

第 4 章では、超低誘電率膜と高機械的強度膜とを交互に堆積した積層膜により超低誘電率と高機械的強度を両立する手法を検討している。その膜厚比率を制御することで誘電率と機械的強度を制御できることを明らかにしている。これは実用上極めて重要な成果である。

第 5 章では、成膜中基板温度の低温化および中性粒子ビームのパルス時間変調照射により、プリカーサの吸着確立を大幅に向上し、Si-0 リニア構造が Si-0 構造の 55%程度となる超高密度な SiOCH 膜を形成できることを示している。この時、比誘電率は 1.7 以下、モジュラスは 5GPa 以上の超低誘電率膜が実現でき、高耐熱性、低吸湿性、密着性を確保できることも明らかにしている。これは実用上極めて有益な成果である。

第 6 章は、結論である。

第 7 章は、今後の展開である。

以上、要するに本論文は、PECVD 法の問題点を明らかにし、膜分子構造を高精度に制御できる NBECVD 法を提案するとともに、誘電率 2.0 以下、モジュラス 5GPa 以上で信頼性の高い SiOCH 膜構造を明らかにし、その実証を行なっている。その成果は、32nm 以下の次世代半導体デバイス製造に適用可能であり、ナノメカニクスおよび半導体工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。