

京都大学	博士（工 学）	氏名	大 塚 祐 二
論文題目	Nano-scale Characterization for Interconnect Integration of ULSI Devices (超高集積デバイスにおける配線積層部の局所構造解析に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
本論文の目的は、透過型電子顕微鏡 (TEM) に搭載された電子エネルギー分光 (EELS) 法を用いて、半導体超高集積回路 (ULSI) 用の新規低誘電率層間絶縁膜や金属-絶縁膜間に形成されたバリア材料、及びそれらの形成プロセスにおいて生じた構造変化をナノメートルスケールで評価することであり、以下の 6 章で構成されている。 第 1 章では、研究の背景を説明し、先端材料評価のための分析電子顕微鏡法について概説している。特に EELS 手法の概要について詳説し、価電子エネルギー損失分光 (VEELS) と内殻電子エネルギー損失分光 (CEELS) の違いと得られる情報について述べると共に、TEM-EELS 測定において問題となりうる試料作製や電子線照射ダメージに関する注意点にも触れている。また、ULSI における配線プロセスについても概要を述べ、微細化・高集積化に伴う低誘電率層間絶縁膜の適用の重要性について述べている。 第 2 章では、半導体デバイスの配線間絶縁膜の誘電率を下げるために導入が検討されている低誘電率 (low-k) 層間絶縁膜において、プロセス下で生じるダメージを評価するため、種々の条件で内殻電子エネルギー損失分光 (CEELS) 法を検討した結果を報じている。特にプラズマエッチングなど、配線加工プロセスによって生じる low-k 層間絶縁膜の変質 (ダメージ) と、TEM 用の薄膜加工時や観察・分析時に生じた変質とを分離するために、薄膜加工条件や膜厚を変えた試料作製、及び冷却条件での EELS 測定を組み合わせた検討を実施した。その結果、TEM 薄膜試料作製時のダメージ低減のための、収束イオンビーム (FIB) 装置の低加速電圧条件での使用では、low-k 膜の加工ダメージの顕著な抑制効果は認められなかった。一方、電子線照射時のダメージ抑制のために 100 ケルビンで実施した冷却測定によって、室温測定では生じる本来の Si-O-C 構造には存在しない C の二重結合の生成が抑えられることを確認した。このように内殻電子励起領域の吸収端微細構造 (ELNES) を用いた構造評価を実施する際には、冷却条件での CEELS 測定が必要であることを示している。 第 3 章では、内殻電子エネルギー損失分光 (CEELS) よりも電子線照射量を数百倍低照射で短時間測定可能な、価電子エネルギー損失分光 (VEELS) を用いて、配線パターン局所領域での相対膜厚測定を二次元で実施し、組成分析のみでは取り出せない low-k 層間絶縁膜の空隙構造の変化を評価する手法として提案している。この手法を用いると、低誘電率化された low-k 層間絶縁膜が、加工変質により緻密化を生じ、二次的にクラックなど低密度領域を生成する様子を、定量的に評価可能となる。これらの変化は、たとえ組成変化が認められなくても相対厚さ分布として定量的に示されるので、VEELS による相対膜厚二次元マッピングは、デバイス構造の機械的強度に影響する構造変化を局所領域で推定できる手法とすることができる。 本手法は、FIB 法による精密な膜厚の均一加工を用いることで、初めて正確に局所密度変化が捉えられるものであり、精密な薄膜前処理の重要性も強調している。			

第4章では、価電子エネルギー損失分光 (VEELS) を用いて、low-k 層間絶縁膜の局所誘電率測定法を検討した結果について報告している。VEELS からクラマース・クローニツヒ解析 (KKA) を用いて、誘電関数が取り出せることは古くから理解されているが、未知材料の局所誘電率測定に関しては、正確な規格化の困難さや、高速電子線照射に伴う放射遅延効果 (チェレンコフ放射) などの影響で、材料評価に広く普及しているとはいえない状況である。本研究では、絶縁材料である low-k 膜に対する上記問題の影響を検証し、正確な誘電率測定の方法について検討・提案している。これら検討の結果、 SiO_2 や Si-O-C などの低誘電率絶縁材料では、VEELS の 5 エレクトロンボルト (eV) 程度までの低エネルギー損失領域において懸念されるチェレンコフ放射が、無視できるほど小さいことを確認した。また、KKA における規格化工程は、第3章で述べた正確な膜厚制御試料からの厚さ情報を用いることで正確に実施可能となり、実験誤差を低減させることを示した。これらの新評価法を用いて、パターン化された Si-O-C 系 low-k 膜のプロセス由来の損傷を、ナノメートルスケールで評価・解析した結果、C 濃度が低下し、膜密度が上昇した配線側壁部付近では、誘電率が上昇していることが確認された。low-k 層間絶縁膜の構造解析には、ダメージを抑制して均一厚さを有する薄膜試料作製と、冷却 CEELS による吸収端微細構造 (ELNES) 解析や C 組成変化測定に加えて、VEELS による相対密度測定や局所誘電率測定を組み合わせた総合的な EELS 解析が有効であることを提案している。

第5章では、配線/層間絶縁膜間の新しい高信頼性バリア膜として有望な、CuMn 自己形成バリア膜について、高分解能 TEM と組み合わせて、内殻電子エネルギー損失分光 (CEELS) を用いた組成変化、及び Mn- $L_{2,3}$ 励起端の分岐強度比の空間分布を測定して Mn 価数の空間変化を、それぞれ評価している。これら解析の結果、X 線吸収微細構造 (XAFS) を用いた既報告と同様に、界面に形成される自己形成バリア (SFB) 層は MnSiO_3 からなり、Mn は 2 価であることを確認したが、加えて SiO_2 絶縁膜との界面近傍の数ナノメートルでは Mn が 3 価である領域が存在することを初めて見出した。これらの知見は、Mn の価数の変化により生じる電界が、界面でのバリア膜の低温自己形成の動力となっている可能性を示唆するものである。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文の目的は、透過型電子顕微鏡 (TEM) に搭載された電子エネルギー分光 (EELS) 法を用いて、半導体超高集積回路 (ULSI) 用の新規低誘電率層間絶縁膜や金属-絶縁膜間に形成されたバリア材料、及びそれらの形成プロセスにおいて生じた構造変化をナノメートルスケールで評価することである。主たる成果は以下の三点に要約される。

一点目は、新規低誘電率層間絶縁膜の局所構造解析に対する電子エネルギー損失分光 (EELS) 法の適用に際して、最適な試料作製法及び測定条件の検討を行い、低加速収束イオンビーム (FIB) 加工や冷却 EELS 測定の効果を検証した点である。冷却測定によって、室温測定では生じる本来の Si-O-C 構造には存在しない C の二重結合の電子線照射による生成を抑えることを確認し、内殻電子励起領域の吸収端微細構造 (ELNES) を用いた構造評価を実施する際には、冷却測定が必要であることを示している。

二点目は、価電子 EELS (VEELS) を用いて、新規低誘電率層間絶縁膜の配線プロセスによるダメージ評価に有効な、局所空隙率 (密度) 測定、局所誘電率測定手法を提案した点である。FIB により均一な厚さに加工された試料を用いた VEELS より得た相対厚さ分布測定結果において、配線パターン近接部で生じる膜の緻密化や低密度化の兆候を定量的に評価することに成功している。また、クラマース-クローニッヒ解析を用いた局所誘電率測定においては、チェレンコフ放射の影響について EELS 取り込み角を変えて測定することにより検証し、屈折率の低い絶縁材料では無視できることを示した。このことにより、配線間で実施した誘電率測定では、配線近接部の高密度化領域で誘電率の顕著な上昇を捉えることに成功している。

三点目は、CuMn 自己形成バリア膜の局所 EELS 測定による Mn 価数の評価において、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定で報じられていた 2 価の Mn の存在を確認したことに加えて、SiO₂ 絶縁膜との界面近傍の数ナノメートルに Mn が 3 価である領域が存在することを初めて見出した点である。これらの知見は、Mn の価数の変化により生じる電界が、界面でのバリア膜の低温自己形成の動力となっている可能性を示唆するものである。

以上、本論文は電子エネルギー損失分光 (EELS) 法を価電子及び内殻電子の損失領域の各々について、半導体超高集積回路 (ULSI) 用の新規低誘電率層間絶縁膜や金属-絶縁膜間に形成されたバリア材料の局所解析手法として適用・提案したものであり、得られた結果や測定技術は、学術上、プロセス開発での実用上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。