

(論文)

超臨界プロセスによる超高空孔率薄膜の形成

Preparation of a Super Porous Thin Film Using the Supercritical Process



川上信之*
Nobuyuki Kawakami



上原一浩**
Katsuhiro Uehara

A novel thin film preparation technique for porous silica, a low dielectric constant material for ultra-large scale integrated circuits (ULSI), was developed. By using supercritical dry, thin films of silica aerogel, with a dielectric constant as low as 1.1, were successfully formed. Ultra-clean supercritical dry equipment with less metal contamination was also developed to evaluate its feasibility to the semiconductor manufacturing process. Theoretical results of capillary stress (induced in the porous material) compared with mechanical strength (based on a cellular structure model), effectively demonstrated the advantages of the supercritical process for porous material preparation.

まえがき = 近年, LSI (Large Scale Integrated circuit) の高性能化・高密度化に向けたトランジスタ素子の微細化とともに, 回路配線の層間絶縁膜として新しい低誘電率材料の導入が求められている。配線が微細になるにつれ配線抵抗, 配線間容量が著しく増加し, 信号遅延(配線遅延)に与える影響が顕在化してきたためである。そのため配線抵抗, 配線容量の低減に向けた技術開発が急務となってきた。抵抗を低減するため, 従来のアルミニウムに代わり, より低抵抗な金属である銅が回路配線に導入されつつある。一方, 配線間容量の低減に向けても, 配線間の絶縁材料として従来のシリコン酸化膜(SiO₂)に代わって低誘電率絶縁膜(low-k 膜)の導入が始まりつつある。低抵抗配線材料の選択肢がほぼ銅のみに限られるのに対し, 低誘電率絶縁膜に関しては無機・有機を含め数多くの薄膜材料が精力的に検討されている^{1)~6)}。SiO₂の比誘電率の値が約4であるのに対し, 現在, 比誘電率2~3の材料が精力的に探索されており, 今後のターゲットは比誘電率2以下に移りつつある。

材料の誘電率を下げるためには, (1) 材料自身の分極率を下げる, (2) 材料自身の密度を下げるという二つのアプローチがある。材料自身の分極率を下げる方法では, 材料物性的にテフロンのようなC-F結合を有するパーフルオロカーボン重合体が最小であり, 比誘電率として1.9が限界と言われている。これ以下に比誘電率を下げるためには材料の低密度化, すなわち材料自身を多孔質化させる技術が不可欠となってくる。

低密度な多孔質材料としては比誘電率が1.5付近のものが報告されている。例えばゾル・ゲル法により作製した湿潤ゲルを自然乾燥させたシリカキセロゲル⁷⁾や, 有機・無機ハイブリッド膜から有機成分を脱離させることにより空孔を形成する手法⁸⁾が報告されている。しかし

これらの材料では, 膜乾燥時における膜収縮の問題や, 空孔率を高めるのに十分な有機成分を膜に導入できないといった問題のため, 比誘電率は1.5付近に留まっている。

比誘電率1.5以下を実現し得る高空孔率材料として, シリカエアロゲルが知られている⁹⁾。これは高圧において発現する超臨界状態の流体を用いることにより, 膜乾燥時の収縮を抑制することで創生される材料である。これまで主に断熱材, 窓材のようなバルク材料を対象として研究開発されてきた。

当社では低誘電率薄膜材料としてシリカエアロゲルに着目し, その薄膜形成及び超臨界乾燥のプロセス技術を開発した¹⁰⁾。本稿では高空孔率をもつ膜材料の作製方法, その膜構造, 比誘電率, 膜組成及び電気的特性について報告する。また試作した200mmウェーハ対応装置の半導体製造プロセスへの応用可能性も示す。さらに自然乾燥と比較した超臨界乾燥のメリットを毛管力の観点から考察する。

1. 実験方法

1.1 ウエットゲル膜作製

図1に実験のプロセスフローを示す。シリカエアロゲルの原材料としては金属アルコキシドであるテトラメトキシシラン(TMOS)を用いた。TMOS自体は粘度が低くスピコート法による薄膜形成が困難なため, ポリエチレングリコール(PEG)とエタノールとを混合させたTMOS溶液を調整した。ここでPEGの添加量を変化させ, スピコートする溶液の粘度を変化させた。Si基板及び表面にAl薄膜を堆積させたSi基板上に, 調合したTMOS溶液をスピコートした。続いてこれらの基板をアンモニア水蒸気で満たされた容器内に室温保持することでゲル化反応を促進させ, ウエットゲルを形成した。

*技術開発本部・電子技術研究所 **機械カンパニー・高機能センター開発部

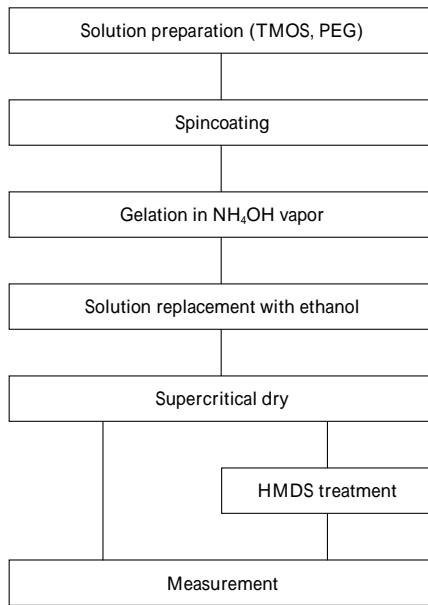


図1 エアロゲル薄膜形成のプロセスフロー
Fig. 1 Process sequence for thin film preparation of aerogel

ゲル化処理後、基板をエタノール中に浸漬させてウェットゲル内を全てエタノールで置換した。このエタノールに浸漬させた状態の薄膜を、次節に示す方法により超臨界乾燥した。エアロゲルは多孔質な材料であるため水分の吸着に対して非常に敏感である。そこで疎水化を目的として、乾燥後に得られた膜に対してヘキサメチルジシラザン (HMDS) 蒸気による処理を施し、特性への影響を調べた。

1.2 超臨界乾燥

本実験では超臨界流体として二酸化炭素を用いた (図2)。二酸化炭素は臨界点が温度 31.1 °C, 圧力 7.38 MPa と比較的低温、低圧であるため、超臨界技術の分野では広く用いられている物質であり、物質抽出、化学反応といったプロセスに応用されている。最近ではこれを用いたレジスト乾燥装置も提案されており¹¹⁾、半導体分野への応用も期待されている。

1.1 にて作製した湿潤ゲル膜を、エタノールに浸漬させた状態のまま高压容器内に保持させ、超臨界二酸化炭素を流通させた。二酸化炭素単相において臨界点は上記の値をとるが、実際の乾燥段階ではエタノールと二酸化炭素との二相状態となる。そこで本実験では二相状態でも十分臨界点以上となるよう、温度 80 °C, 圧力 16 MPa の条件で乾燥させた。超臨界二酸化炭素とエタノールは互いに相溶するので、超臨界二酸化炭素を連続的に流通させることで湿潤ゲル膜内のエタノールは完全に抽出除去することができる。

1.3 評価方法

電気的特性評価のサンプルとして、Al 薄膜上にシリカエアロゲル薄膜を形成した。さらにこのシリカエアロゲル上に Al 電極をパターニングし MIM 構造のキャパシタを形成した。この MIM 構造のキャパシタにより、1MHz における静電容量及び電流電圧特性を測定した。また同様の方法にてペアシリコン基板にもエアロゲル薄膜を形成し、透過光による FT-IR 測定を行った。微細な段差

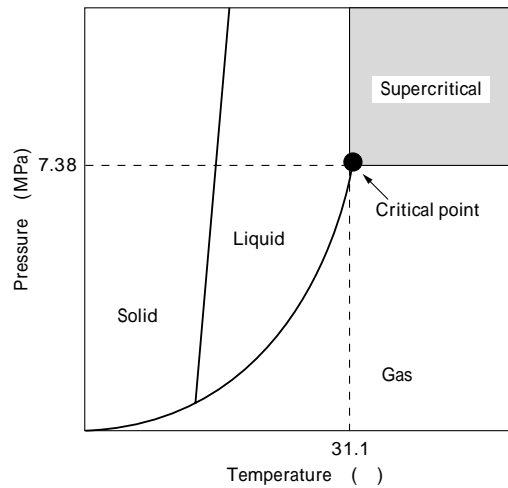


図2 二酸化炭素の温度-圧力状態図
Fig. 2 Pressure-temperature diagram of CO₂

への埋込み性を評価するために、SiO₂ の微細コンタクトホールを形成したウェーハ上にもエアロゲルを形成した。膜構造、膜厚に関しては SEM 観察により評価した。

2. 結果及び考察

作製したエアロゲルの膜厚と PEG 濃度依存性を図3に示す。また PEG 濃度 27 wt% の場合と 4 wt% の場合におけるエアロゲル薄膜の断面 SEM 写真を写真1に示す。PEG 濃度 10 wt% 以上の領域において、エアロゲル膜厚は PEG 濃度とともに増加しており、また PEG 濃度 27 wt% の SEM 写真に代表されるように高空孔率な微細構造を有する。10 wt% 以上の PEG 濃度領域において SEM 観察を行った結果、いずれの PEG 濃度においても同様な微細構造を有することが確認できた。このことから PEG 濃度を変化させることで、膜構造を変化させることなく膜厚が制御可能であることが分かる。また図3に示したように 3 μm 以上の膜厚までクラック無く形成できており、作製した膜が高いクラック耐性を有することが分かる。これに対し PEG 濃度 4 wt% の場合、PEG 濃度 10 wt% 以上のものに比べ密な構造であり、また膜厚も急激に薄くなっている。高沸点溶媒である PEG 濃度が低い領域

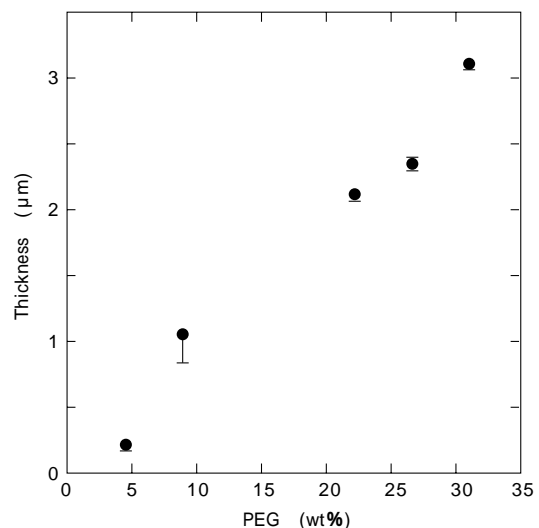


図3 エアロゲル薄膜膜厚の PEG 濃度依存性
Fig. 3 The thickness of aerogel film as a function of PEG contents

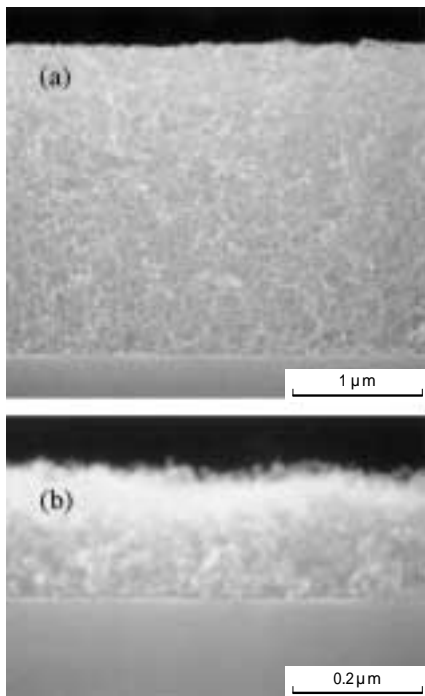


写真1 エアロゲル薄膜の断面SEM像
(a) 27 wt% PEG, (b) 4 wt% PEG

Photo 1 Cross-sectional scanning electron micrographs of aerogel films
(a) 27 wt% PEG, (b) 4 wt% PEG

では、塗布溶液自体の揮発性が高くなるため、ゲル化後に薄膜が自然乾燥することにより収縮したものと考えられる。このことから1 μm以下において薄膜のエアロゲルを形成するためには、雰囲気制御などにより自然乾燥を防止する技術が重要になると考えられる。

HMDS 蒸気による処理前後のエアロゲル薄膜の微細構造を写真2に示す。処理前後で膜構造に違いが見られないことから、HMDS 蒸気処理による膜構造への影響はないことが分かる。また静電容量から求めた比誘電率はHMDS 蒸気処理前のものが1.4であるのに対し、HMDS 蒸気処理後は1.1という値を示した。比誘電率1.1はこれまで報告されている薄膜材料の中ではトップレベルの値であり、95%程度の空孔率を有すると見積られる。

これらHMDS 蒸気処理前後におけるエアロゲル薄膜の赤外透過スペクトルを図4に示す。いずれのサンプルにおいても1 100 cm⁻¹付近にSi-O結合に起因する大きな吸収バンドが観察されており、TMOSがゲル化されSiO₂が形成されていることが分かる。しかしHMDS 蒸気処理前のサンプルにおいては、1 200 cm⁻¹付近にSi-OCH₃結合の小さな肩が観察され、未反応TMOSの存在すなわちゲル化反応が不十分であることが分かる。さらに950 cm⁻¹及び3 400 cm⁻¹付近には、Si-OHに起因するバンドが観察され、膜が水分を吸着していることを示す。これに対しHMDS 蒸気処理を施したサンプルでは、Si-OHの吸収バンドが減少し、代わりに757, 848, 1 257 cm⁻¹付近にSi-CH₃のピークが観察される。このことは、HMDS 蒸気処理によりSi-OH結合がSi-CH₃結合に置換され、エアロゲル薄膜が疎水化されたことを示す。このように水分に起因した大きな分極成分を取除くことができたため、HMDS 蒸気処理を行うことで比誘電率の値が1.4か

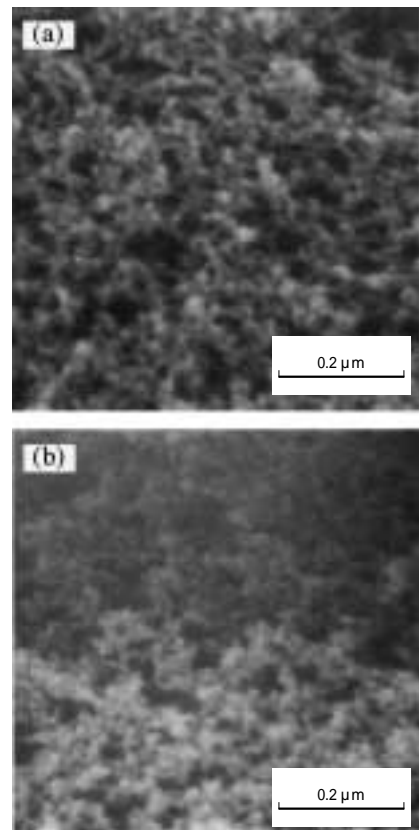


写真2 エアロゲル薄膜のSEM像
(a) 超臨界処理のみ, (b) HMDS 蒸気処理後

Photo 2 Scanning electron micrographs of the aerogel films
(a) as-dried, (b) after HMDS vapor treatment

ら1.1まで低減できたと考えられる。

静電容量測定と同様、MIM構造において電流電圧特性を測定した結果を図5に示す。印加電界1 MV/cmにおける電流密度で電流リーク特性を比較すると、HMDS 蒸気処理前のサンプルでは電流リークが10⁻⁵ ~ 10⁻⁴ A/cm²に分布している。これに対しHMDS 蒸気処理を施したものでは、電流リークが10⁻¹⁰ ~ 10⁻⁹ A/cm²のオーダーまで低減されている。上述した比誘電率の特性同様、HMDS 処理を行うことによるリーク電流特性改善についても膜中の水分を考えることで理解できる。すなわち

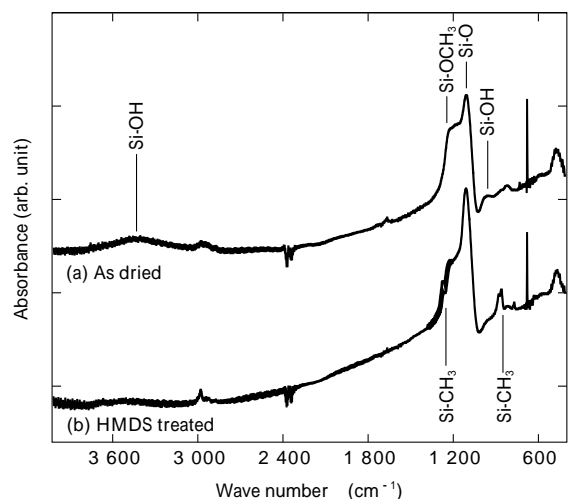


図4 エアロゲル薄膜の赤外光吸収スペクトル
(a) 超臨界処理のみ, (b) HMDS 蒸気処理後

Fig. 4 Infrared spectra of the silica aerogel films
(a) as-dried, (b) after HMDS vapor treatment

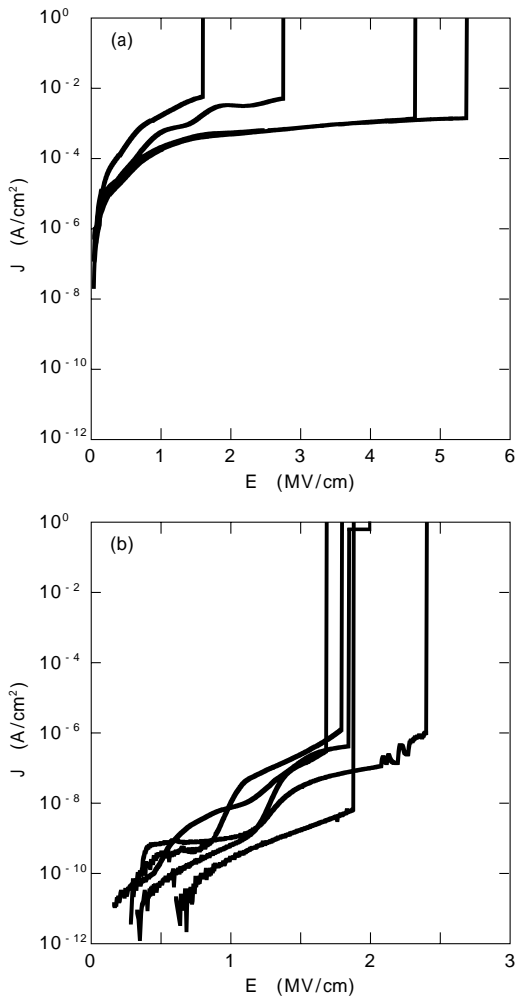


図5 エアロゲル薄膜の電流電圧特性
 (a) 超臨界処理のみ、(b) HMDS 蒸気処理後
 Fig.5 Current-voltage characteristics of aerogel thin film
 (a) as-dried, (b) after HMDS vapor treatment

膜中に吸着した水分がリークパスの元となっており、これが HMDS 蒸気処理により除去されたことで電流リークが低減できたと考えられる。

直径 $0.3\ \mu\text{m}$ のコンタクトホールへの埋込み特性に関して、超臨界乾燥及び自然乾燥により作製したゲル膜を写真3に示す。1.1節にて述べたように、エアロゲルはウエットゲル内の溶液を一度エタノールにて置換した後、超臨界乾燥することで得られる。これに対し自然乾燥のサンプルは、エタノールにて置換した後、常温・常圧にて乾燥させる方法で形成した。自然乾燥のものでは膜がコンタクトホール側壁に張付いているのに対し、超臨界乾燥で得られたものはコンタクトホール内に均一な微細構造が形成されている。エアロゲルのような微細構造を乾燥させる場合、常温・常圧の乾燥方法を用いると、構造内に非常に大きな毛管収縮力が働き、その構造が破壊されてしまう(写真3(a))。これに対し、超臨界流体を用いると毛管収縮力の影響が排除できる。したがって

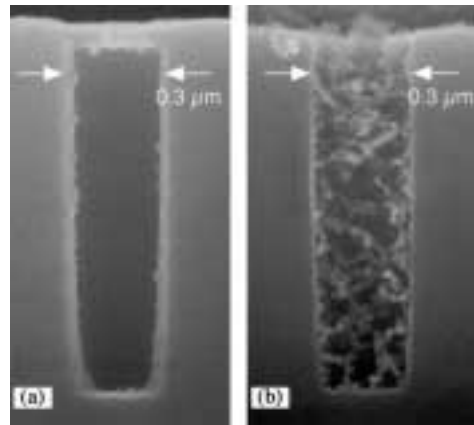


写真3 コンタクトホール内におけるエアロゲル薄膜の埋込み特性
 (a) 自然乾燥、(b) 超臨界乾燥
 Photo 3 Gapfill characteristics in contact holes
 (a) conventional dry, (b) supercritical dry

構造を破壊することのない乾燥が可能になる(写真3(b))。毛管収縮力による膜破壊の過程、超臨界乾燥の有効性に関しては4章にて詳しく述べる。

3. 半導体プロセス用超臨界処理装置

上記エアロゲル薄膜形成技術を半導体用途に適用すべく、200 mm ウェーハ対応の超臨界処理装置を試作した。設計においては半導体向けにクリーン仕様を考慮した。

試作した装置に対し半導体プロセス適用可能性を調べるため、金属コンタミネーション及びパーティクルの付着を評価した。200 mm のペア Si ウェーハを超臨界チャンバ内にセットし、超臨界二酸化炭素の流通処理を行った。処理した Si ウェーハに対し、各種金属元素の表面濃度をフレームレス原子吸光により評価した(表1)。ほとんどの金属が検出限界以下の表面濃度であり、非常に低い金属汚染レベルを達成していることが分かる。またパーティクルに関しても200 mm ウェーハ面内で30個以下に抑えられており、半導体用装置として要求されるクリーン度をクリアしていることを確認した。

4. 超臨界技術の有効性に関する理論的検討

本章では多孔質材料形成における超臨界技術の有効性、必要性に関して考察する。2章において、超臨界乾燥技術を用いることにより比誘電率 1.1 までの低誘電率を実現できることを示した。また常温・常圧における自然乾燥方法と比較し、実験的にその有効性も実証した。以上を踏まえ、将来の LSI に向けた究極の低誘電率層間絶縁膜プロセスに関して、特に毛管収縮力の観点で定量的に考察した結果を述べる。

まず自然乾燥において毛管収縮力が発生する過程、及び超臨界乾燥において毛管収縮力が理論的に働かないことを説明する。エタノール・二酸化炭素 2 相の状態図において、超臨界乾燥及び自然乾燥のそれぞれの圧力操作

表1 超臨界処理後の 200mm ウェーハ表面の金属汚染濃度
 Table 1 Metal contamination elements on 200-mm wafer surface after supercritical process by the fabricated equipment

Metals	Al	Fe	Ni	Cr	Cu	Zn	Na	Ca	K
Concentration (atoms/cm ²)	7e9	<3e9	<3e9	<4e9	<3e9	<3e9	<8e9	<5e9	<5e9

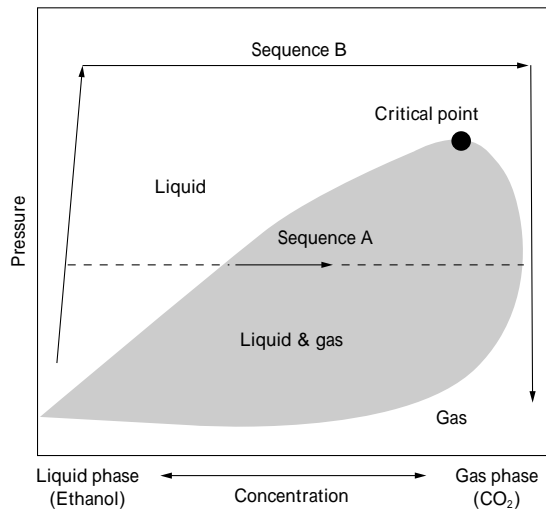


図6 エタノールとCO₂の濃度-圧力線図
Fig. 6 Pressure-concentration diagram of ethanol and CO₂

を図6に示す。常圧の自然乾燥では、図6中Aで示すように臨界点以下での操作になるので、斜線で示した気体・液体の共存相を通過して、液相(エタノール)から気相(二酸化炭素)へ乾燥される。この操作では微細なゲルの空隙内に気液の界面が生じてしまうため、表面張力に起因した毛管収縮力が構造に加わる。これにより微細なゲル構造は破壊され、膜としては収縮・割れを生じることになる。写真3(a)の自然乾燥の例ではエタノールの乾燥がコンタクトホールの上(開口部)から下(底部)へ進む。すなわち気液界面が次第に下方へ移動していくと考えられる。その過程において強度の低いゲル構造は破壊され、コンタクトホール側壁に引寄せられることにより、側壁にのみ膜が形成される。超臨界乾燥の場合、図6中Bで示すように常に臨界点を越えた圧力操作を行う。この様なルートで操作することにより、エタノールから二酸化炭素へ移る乾燥過程において気液の界面が存在しない。すなわち毛管収縮力が全く働かないので、写真3(b)の超臨界乾燥の例に示すように、微細な骨格構造が破壊されることなく乾燥できる。

次にこの毛管収縮力による骨格の破壊に関して、毛管収縮力及び骨格の機械的強度を計算し、定量的な考察を行う。写真1及び写真2に示したように、比誘電率1.1といった究極の低誘電率を示す膜においては微粒子が繊維状に連なったセル構造をとることが分かる。この様子を図7に示す。図中に示した空孔率は球状粒子の単位格子内に占める体積から算出した。微粒子がお互いに寄集まった構造では、その空孔率は高々50%程度に限られる。さらにこれ以上空孔率を上げようとする、微粒子を一つ一つ取除いていく必要がある。このことから80%以上といった高空孔率な構造を実現しようとした場合、粒子が繊維状に連なったセル構造へ変化していくことが必然となることが理解できる。

このようなセル構造において機械的強度及び毛管収縮力を計算するために、エアロゲルの構造を柱上の梁構造にモデル化した(図8)。このようなモデルを採用することで、以下に示すようにセルの破壊応力が容易に計算できるとともに、このセルに加わる毛管収縮力も同時に計

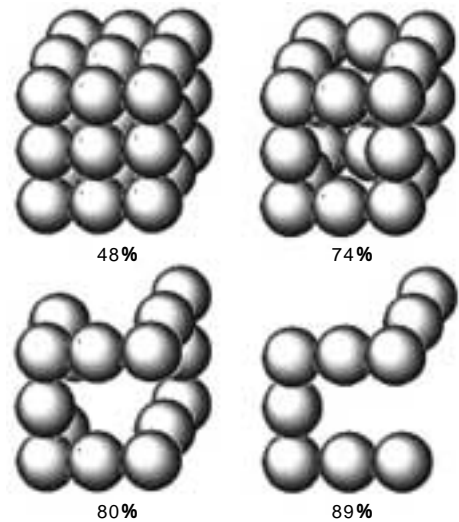


図7 高空孔率化に伴うセル構造への変化
Fig. 7 Cellular structure observed on highly porous materials

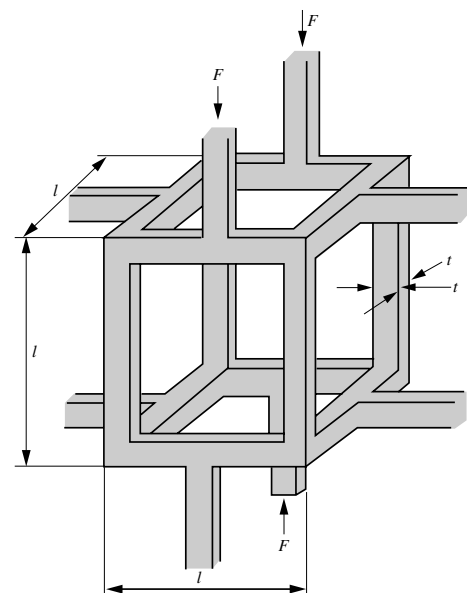


図8 セル構造の模式的モデル
Fig. 8 Schematic model for cellular structure

算することができる。

シリカエアロゲルは骨格母材がSiO₂であることから、脆性圧壊機構により破壊される。脆性的なセル構造を有する多孔質材料において、破壊応力は次のようなべき乗則により表すことができる¹²⁾。

$$\frac{\sigma_{cr}^*}{\sigma_s} = 0.65 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{1.5} \dots \dots \dots (1)$$

- ここに、 σ_{cr}^* : 多孔質材料の破壊応力
- σ_s : 全く空孔のない密な母材の破壊強度
- ρ^* : 多孔質材料の密度
- ρ_s : 母材の密度
- ρ^*/ρ_s : セルの相対密度

ただし、この式は空孔率が80%を越える比較的高空孔率な領域においてのみ成り立つ。またセルの相対密度は次のように表せる。

$$\frac{\rho^*}{\rho_s} = \frac{2t^2(l-t)}{l^3} \dots \dots \dots (2)$$

- ここに、 t : 梁の幅

l : 梁の長さ

一方、本セル構造の空孔内に加わる毛管収縮力は次式で表せる。

$$P = \frac{2 \cos \theta}{d} = \frac{4 \cos \theta}{l - 2t} \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 P : 毛管収縮力

d : 空孔半径

: 空孔内部に存在する液体の表面張力

: 液体と母材との接触角

以上の式から、空孔率に対してセルの破壊応力、及び各種 SiO_2 微粒子径における毛管収縮力を計算した結果を図9に示す。破壊強度 σ_b は SiO_2 の破壊強度であり 65 MPa である。ここで毛管収縮力の計算においては、比較的表面張力が低い、フッ素ナートを用いた乾燥法を仮定して¹³⁾、 $\sigma = 13 \text{ dynes/cm}$ 、 $\theta = 6^\circ$ とした。また SiO_2 微粒子の直径には梁の幅 t を対応させた。

図9の波線より上方の網掛けで示した部分は破壊応力を越える領域であり、毛管収縮力がこの領域にまで及んだ場合、セルが破壊されることを示す。80%の空孔率において破壊強度は数 MPa 程度であるが、空孔率を高めていくとともに強度は次第に下がり、95%を越えたあたりで急激に低下することが分かる。毛管収縮力に関しても同様の空孔率依存性を示すが、粒径を小さくするにしたがって毛管収縮力の絶対値は高くなる傾向にある。空孔率95%以下の領域では、粒径30~50nmのものであれば毛管収縮力が破壊強度以下になることが分かる。

今後LSIに必要な構造では微細構造の粒径をより小さく、すなわち毛管収縮力の影響が一層強くなる方向が求められる。粒径を一定に保ったまま、配線幅などのLSIサイズを小さくした場合、配線幅と粒径が同程度のサイズとなってくる。こうなると配線間の絶縁膜自体が不均一になるだけでなく、また配線側壁におけるラフネスも無視できなくなる。したがって、LSIの微細化とともに多孔質材料においてもその粒子サイズを微細化することが必須となってくる。溝側壁のラフネスを考慮した場合、比誘電率1.5以下が必要になるデバイスサイズ100nm以

降の世代では、粒径はその1割程度すなわち10nm以下のレベルに抑えなくてはならない。図9の計算結果によれば、微粒子径20nm以下においては空孔率に関係なく毛管収縮力がセルの破壊強度を超えており、自然乾燥での形成が不可能であることが分かる。これより、LSI製造ヘインテグレーション可能な多孔質層間絶縁膜を破壊することなく形成するためには、微細構造内に働く毛管収縮力を低減することが極めて重要であると理解できる。

以上、今後一層進む構造の微細化とともに毛管収縮力の問題が急激に顕在化してくることを理論的に示した。このことは毛管収縮力を低減しない限り、所望の低誘電率材料を形成することすらできないことを示す。このことから、毛管収縮力の全くない乾燥が可能である超臨界技術は、将来の低誘電率材料創製に非常に有望なプロセスであるといえる。

むすび=究極の低誘電率材料としてシリカエアロゲルに着目し、これを実現する薄膜化技術及び超臨界技術を開発した。そして超臨界乾燥プロセスを用いてシリカエアロゲル薄膜を作製し、薄膜では世界トップレベルの比誘電率1.1を達成した。また本技術を半導体用途に適用すべく200mmウェーハ対応の超臨界装置を試作し、半導体向けのクリーン度仕様を実現した。超臨界乾燥技術の有効性を定量的に把握するため、高空孔率な材料において近似的なモデルを提案し、その機械的強度及び毛管収縮力を計算した。将来のLSIで必要となる多孔質膜においては自然乾燥による作製が困難であることを理論的に示し、超臨界乾燥の有効性を実証した。

参考文献

- 1) T. Gao et al. : Proceedings of the Advanced Metallization Conference, ULSI XIV (1998) p.491.
- 2) Y. Y. Cheng et al. : Proceedings of International Interconnect Technology Conference (1999) p.193.
- 3) J. S. Drage et al. : Material Research Society Symposium Proceedings, Vol.476 (1997) p.121.
- 4) J. M. Neirynek et al. : Proceedings of International Interconnect Technology Conference (1999) p.167.
- 5) Y. Matsubara et al. : International Electron Devices Meeting Technical Digest (1996) p.369.
- 6) J. J. Senkevich et al. : Proceedings of the Advanced Metallization Conference, ULSI XIII (1997) p.331.
- 7) R. S. List et al. : Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers (1997) p.77.
- 8) A. T. Kohl et al. : Electrochemical and Solid-State Letters 2, 77 (1999)
- 9) L. W. Hrubch et al. : Material Research Society Symposium Proceedings, Vol.371 (1995) p.195.
- 10) N. Kawakami et al. : Proceedings of International Interconnect Technology Conference (2000) p.143.
- 11) 生津英夫ほか：第60回応用物理学会学術講演会講演予稿集，第二分冊（1999）p.596.
- 12) S. K. Maiti et al. : Acta Metall. 32 (1984) p.1963.
- 13) K. Suzuki et al. : J. Vac. Sci. Technol. B 14 (1996) p.3916.

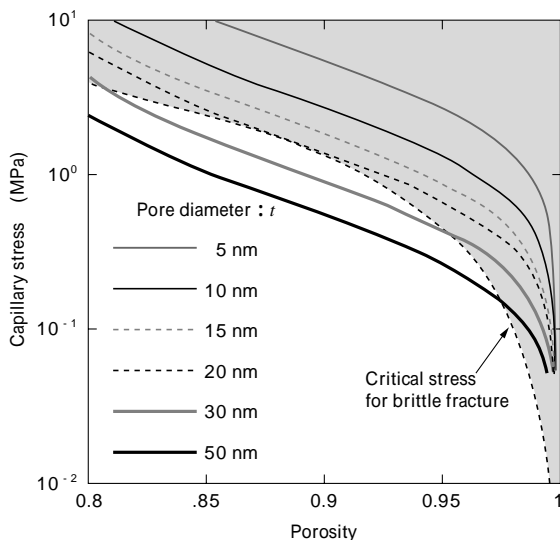


図9 空孔率と毛管収縮力との関係
Fig. 9 Relation between capillary stress and porosity