

氏名	きくち よしゆき 菊地 良幸
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表面化学反応制御による機能性薄膜形成に関する研究
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 羽根 一博 東北大学教授 小野 崇人 東北大学教授 田中 徹

論文内容要約

先端半導体デバイスの電気的特性はデバイス上に形成される半導体材料、絶縁膜材料、金属材料などの機能性薄膜の特性を反映するため、機能性薄膜材料の堆積技術は極めて重要である。従来、機能性薄膜材料の堆積のためにプラズマ化学気相成長(PECVD)法が主に用いられてきた。しかし、半導体デバイスの微細化および多様化に伴って、PECVD 法では要求される機能を発現するための分子構造制御に限界があった。この状況を解決するためには、材料ガス分子構造を薄膜の分子構造に直接反映させることで機能性を制御することが不可欠である。本研究では、大口径中性粒子ビーム励起成膜装置 (NBECVD) を開発するとともに、次世代半導体デバイスにおいて従来の PECVD 法では実現できなかった分子構造を高精度に制御した機能性薄膜形成を実証したもので、全編 6 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景や目的が述べられている。特に、最先端半導体デバイスにおける機能性薄膜の重要性と従来方法の問題点を詳しく述べた。

第 2 章では、材料ガスの分子構造を薄膜分子構造に反映させた機能性薄膜を形成するための実用的な大口径 NBECVD 装置を開発した。従来の PECVD 法では薄膜形成時にプラズマ中で材料ガス分子が過剰に分解されてしまうため、材料ガス分子構造を薄膜に反映させることは極めて難しい。これに対して、プラズマ直下にアパーチャと呼ばれる多数の穴を設けた板を設置することで、プラズマ中の高エネルギー電子、イオン、UV の基板照射を防ぎ、制御された運動エネルギーを持った中性粒子ビームを用いて加工や薄膜堆積を実現する手法が開発されてきた。しかし、従来の中性粒子ビーム装置では、小口径 (4 インチ) ビーム源で、なおかつ材料ガス分解制御に対して本格的な設計がなされていなかった。本論文では、この中性粒子ビーム技術を基に、実用的で 12 インチ基板に対応可能な大口径中性粒子ビーム源を持ち、材料ガス分解制御を精度良く実現できる NBECVD 装置を新規開発した。この NBECVD 装置を用いたアパーチャのコンダクタンス制御 (AOR)による上下圧力比 (PR) の制御で、プラズマと材料ガスの拡散度 (DOD)を制御できることを実証した。この DOD 制御により、大口径 NBECVD 装置にて材料ガスの分解状態を制御した。次に、従来の誘導結合プラズマより低温・高密度のプラズマを生成できるマイクロ波を用いた表面波プラズマ源を搭載することで、より広範囲な運動エネルギー制御が可

能な中性粒子ビームを生成できた。これらの NBECVD 法での材料ガス解離度制御、およびビームエネルギー制御技術により、“材料ガスの解離状態”と“基板上での表面化学反応促進”の制御が可能になった。その結果、材料ガスの分子構造を薄膜分子構造に反映させた機能性薄膜形成を低温基板上で達成できた。この NBECVD 装置を用いて、以下 2 つの課題（第 3 章、第 4 章）を解決するための機能性薄膜形成を実証した。

第 3 章では、第 2 章で開発した NBECVD 装置を用いて、LSI 微細化に伴い層間絶縁膜で発生する信号遅延や消費電力増大問題を解決するために、高い膜機械強度と低い誘電率を両立する機能性酸化シリコンカーバイド (SiOCH) 薄膜形成を実現した。従来の PECVD 法では低誘電率化のために、SiOCH 薄膜中に空隙（ポア）を導入したポーラス SiOCH 膜が主流であった。しかし、ポーラス SiOCH は、ポア導入によって膜機械強度と膜密度が低下する。それに伴い、配線形成プロセスにおいて膜剥離や膜劣化が起きる。現状、実用化されているポーラス SiOCH の誘電率は 2.6 程度で、求められる誘電率 \sim 2 程度の実用化は非常に困難であった。これを根本的に解決するために、本論文では NBECVD 法で分子構造を制御したノンポーラス低誘電率 SiOCH 薄膜形成を行った。初めに第一原理計算を用いて、ノンポーラスで誘電率を下げることの出来る SiOCH 分子構造を探索した。その結果、 -O-Si-O- 直鎖の Si にメチル基を対称に配置した Polymethylsilaxane (PMS) 構造、および、 $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ (メチル架橋構造)による SiO 直鎖の自由度減少が有効であることが分かった。このような構造を持つ SiOCH 膜では、ポーラス化させることなく誘電率が \sim 2.1 程度達成可能であると計算で予想された。

実際に NBECVD 法を用いて PMS 構造を膜中に反映させるために成膜実験を行った。材料ガスとして PMS 構造を持つ DMOTMDS ガスを用い、Ar 中性粒子ビームで重合を試みた。実験の結果、NBECVD 装置で DOD を小さくして DMOTMDS 分解を抑制して、最適な中性粒子ビームエネルギーを与えたところ、ポア導入なしで誘電率 2.4 を達成した。この膜構造を調査したところ、PMS 構造が発達していた。しかし、RF パワー印加による Ar ビームエネルギー調整によって、若干の高温 Ar 粒子が膜中に照射されてしまうことで、PMS 構造成長の抑制や、ダングリングボンド生成によるリーク電流の劣化など問題があった。次に化学反応系を再度見直して、第一原理計算を用いて確認したところ、Ar 中性粒子による物理的な Si-OCH_3 基の切断よりも、 H_2 中性粒子ビームを用いることで Si-OH 変換を行い、 Si-OH によるシラノールカップリング反応を利用することが有効だと分かった。実際に Ar/ H_2 中性粒子ビームを用いて、基板上で DMOTMDS の重合を行った結果、PMS 結合とメチルリンクが発達したノンポーラスで誘電率が 2.2 程度の SiOCH 薄膜(NP-SiOCH)が形成された。さらに膜の機械強度は 12GPa と、従来のポーラス SiOCH よりも 2 倍高かった。これにより NBECVD 法を用いて化学重合を基板上で達成することで、高い膜機械強度と低い誘電率を両立した機能性薄膜を実現した。

さらに配線工程からのダメージ耐性を NP-SiOCH において調査した。その結果、従来のポーラス SiOCH 膜よりも NP-SiOCH 膜は化学薬品耐性やプラズマ耐性があり、また Cu 拡散性も非常に低い特異な性質を示した。

第 4 章では、第 2 章で開発した NBECVD 装置を用いて、室温以下の低温基板上に高い導電性を持つカーボン

およびカーボンナイトライド薄膜堆積させ、電気化学的な電極として動作することを実証した。従来の PECVD 法を用いたカーボン電極薄膜において、導電性を発現させるために、成膜後の高温（ $\sim 600^{\circ}\text{C}$ ）ポストアニール処理が必要だった。しかし、近年注目を集めている LSI 融合バイオチップデバイスにおいて、LSI 上にカーボン薄膜を電極として形成しなくてはならない。しかし従来法の高温ポストアニール工程による LSI 破壊によって、このようなデバイス開発を進めることができなかった。そこで本章では、NBECVD 装置を用いてカーボンの分子構造を制御することで、低温成膜で導電性電極カーボン薄膜を形成した。

材料ガスとしてベンゼン環を持つトルエンガスと Ar 中性粒子ビームを用いて、Si 基板上にカーボン薄膜堆積実験を行った。その結果、DOD を大きくし、低温基板上で最適な Ar 中性粒子ビームエネルギーを与えることで、高い導電性（ $\sim 1 \times 10^3 \text{ S/m}$ ）を持つカーボン薄膜を達成した。さらに導電性 a-CH 膜構造を分析した結果、ベンゼン環が複数重合した多環芳香炭化水素（PAH）構造が a-CH 膜中に低温で成長された。また、導電性 a-CH 膜の電極評価した結果、電気化学的な電極として動作できることが実証された。しかし、従来の方法である高温ポストアニールにより作成されたグラファイト電極の電極特性には及ばなかった。

つぎに電極特性の改善のため、Si 基板上で a-CH に窒素を NBECVD にてドーピングした a-CN:H 薄膜を堆積させた。結果として、窒素ドーピングにより電極特性を改善することができた。また、a-CN:H 薄膜の分子構造を解析した結果、PAH 構造がチッ化した N-PAH 構造と NH 結合を膜中に持つことが明らかになった。この N-PAH 構造は PAH よりも π 共役電子の非局在化が強いため、より高い電極特性を示したと考えられる。

またバイオチップへの応用のため、金属基板材料との密着性や膜のモフォロジー、各金属基板上での電極特性を評価した。金属基板としては、バイオチッププロセスに適応可能な Ti、Cu、Pt を検討した。結果として、Pt 基板において a-CN:H 膜は、高い密着性を示した。さらに水素中性粒子による表面洗浄及び水素化処理を行った結果、a-CN:H の表面ラフネスが改善された。次に、Pt 上および水素化処理 Pt 基板上に堆積させた a-CN:H の電極特性と膜構造を評価した。Pt 基板上に成膜した膜では、その電極特性が大幅に改善した。さらに、水素化 Pt 表面で成膜した a-CN:H では電極特性が向上し、グラファイト電極よりも優れた電極特性を実現できた。これらの電極特性を改善した Pt 上および水素化 Pt 上に成膜した a-CN:H 膜の分子構造を分析した結果、Pt 上の a-CN:H では、N-PAH 構造が高分子化および高密度化していた。さらに膜中の NH 基が消失し、CN 結合が発達した。一方、水素化 Pt 上に堆積した a-CN:H は、さらに顕著に N-PAH 構造が大きく成長した。Pt 上および水素化 Pt 上に成膜した a-CN:H は、PAH のチッ化が促進されたことで膜中の非局在化された π 電子の大きく広がり、優れた電極性能を得ることができた。最後に、Pt 基板や Hyd-Pt 基板によって、PAH のチッ化が促進されたメカニズムを考察した。その結果、NBECVD 法では Pt 表面において、その触媒作用によりカーボンのシアン化が効率よく行われたためと考察された。このような触媒作用を成膜プロセスに反映できた要因として、NBECVD 法では UV、高温電子やイオンの基板照射がないため、Pt-CH_x などの不安定な中間状態構造を Pt 基

板表面に形成できたためと示唆された。

第5章は結論である。

第6章は今後の展望である。

以上、本論文は、中性粒子ビーム励起成膜装置を用いることで、材料ガス解離状態の制御と堆積薄膜表面への紫外線や荷電粒子の放射による欠陥生成を抑制し、原子層レベル表面化学反応を実現することで材料ガス構造に対応した分子構造を持った薄膜を堆積することが可能となり、従来難しかった複数の機能を同時に達成できる機能性薄膜が形成できることを実証した。