

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 1日現在

機関番号：13501
 研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21360147
 研究課題名（和文） ゆらぎ撮像エリプソメトリによる超臨界流体薄膜プロセスのマルチスケール制御
 研究課題名（英文） Multiscale control of supercritical fluid thin film processing using fluctuation imaging ellipsometry
 研究代表者
 近藤 英一 (KONDOH EIICHI)
 山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教授
 研究者番号：70304871

研究成果の概要（和文）：

本研究は、超臨界流体のマイクロ・ナノエレクトロニクス応用を念頭に、超臨界流体中のマルチスケール揺らぎを「測り」「手なづける」ための方法論を構築することが目的である。本研究で大きく分けて、①エリプソメーターのナノ測定技術を利用した基板表面（界面）の局所揺らぎの測定と新規プロセスの提案、②ゆらぎ高速撮像エリプソメータの開発、③弾性表面波の表面感性を利用したメゾ～バルクの流体揺らぎ測定技術開発を行った。

研究成果の概要（英文）：

This project aims to establish experimental ways to “characterize” and “tame” the multiscale fluctuations present in supercritical fluids in terms of micro and nano electronic applications. The subprojects are three-fold: 1. Measurements of local fluctuation at the surface/interface of a substrate using ellipsometry, and its application to novel processing. 2. Development of a fast fluctuation imaging ellipsometer. 3. Development of novel surface acoustic wave sensors for measuring fluid fluctuation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2010年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2011年度	3,200,000	960,000	4,160,000
総計	13,000,000	3,900,000	16,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：超臨界流体、ゆらぎ、エリプソメトリ、面計測、弾性表面波

1. 研究開始当初の背景

超臨界流体とは物質が高圧下で気体とも液体ともつかない状態となった高密度圧縮性流体のことで、CO₂が一般的に用いられその臨界点は74気圧、31℃である。超臨界流体は気体に近い浸透性やゼロ表面張力、溶媒能などの特異な性質を有している。

超臨界流体中に金属錯体を溶解しそのま

ま堆積反応を行わせることでナノレベルの超被覆・超埋め込みを行うことができ、集積回路配線の超微細化に対応できる唯一の方法として期待されている。またパターンド磁気メディア、フォトニックデバイス、3次元MEMS構造体内の被覆への利用が可能である。

研究代表者は、CVDやメッキをはるかに凌駕した充填性の機構として「微細構造ほど

よく埋まる」すなわち「形状敏感型」であることを見出した。即ち超臨界流体中では原料が極めて高濃度であるので、多層吸着とそれに伴う毛管凝集により、微細構造に「自己整合的」に充填されるのである。この現象のメカニズムを確認するため、凝集にともなう下地ないし薄膜の極く微小な光学的变化を精度良く検出するための、超臨界流体中その場エリプソメトリを構築し形状敏感プロセスによるナノデバイス形成の検討を行ってきた(科研基盤A H18~H20)。しかし、膜厚の均一性確保は簡単でなく、埋め込みについても場所あるいはバッチごとにばらつきが発生することがわかった。すなわちナノスケールとメゾ~マクロスケールの異なるスケールのゆらぎの問題があることがわかった。

超臨界流体利用は、真空工学(CVD,PVD)や湿式工学(洗浄,メッキ)のように成熟しているわけではないから、基礎的な知見を積み重ねるとともに、異なる新たな科学的方法論を確立する必要がある。

2. 研究の目的

超臨界流体プロセスはこれまで化学工学分野で進展してきたが、マイクロ・ナノエレクトロニクスの方法論にあわせた観測手段が必要になる。そこですでに研究代表者は超臨界流体中その場エリプソメトリ技術を開発した。本研究では、これをさらに発展させ、環境ゆらぎ(ミリ~メゾ)と局所揺らぎ(マイクロ~ナノ)のマルチスケールの揺らぎを計測する技術を開発する。以上を通じ、本研究は超臨界流体のマイクロ・ナノエレクトロニクス応用の技術的・化学的基盤の構築を目的とするものである。

3. 研究の方法

超臨界流体は高密度な圧縮性流体で、微小な圧力や温度の変動によりその密度状態が大きく変化する。これは流れなどのマクロレベルの揺動、密度=溶解度の局所的揺動(形状敏感は溶解度に関連し、毛管凝集から結晶成長にうつるゆらぎ(動的過程))の双方に影響する。

本研究は大きく分けて、①エリプソメータのナノ測定技術を利用した基板表面(界面)の局所揺らぎの測定と新規プロセスの提案、②ゆらぎ撮像用エリプソメータの開発、③弾性表面波の表面感性を利用したメゾ~バルクの流体揺らぎ測定技術開発からなる。

以下、各項目の方法については成果と共に記載する。

4. 研究成果

(1) 超臨界流体中 Cu 薄膜堆積過程のその場分光エリプソメトリ解析

①実験方法

超臨界 CO₂ 中に成膜原料(Cu(dibm))を供給し Cu を堆積しながら同時に偏光解析が可能な装置を制作した。

サンプルは Ru, TiN 薄膜が形成された2種類のシリコンウェハ片である。これを高压容器内部に封入した後、圧力 10MPa, 温度 160~200°C で超臨界 CO₂ を流通させ、分光エリプソメトリ測定した。次にその状態で Cu 原料を供給し、Cu 堆積に伴う偏光パラメータ(Ψ , Δ)の変化を測定した。

②補正手順の開発

大気中測定結果と超臨界 CO₂ 中測定結果では、窓の光弾性効果によるずれが生じる。そこで以下の手順で補正する方法を開発した。

まず、大気中試料の(Ψ , Δ)=(Ψ_s , Δ_s)を測定する。次に窓と超臨界 CO₂ を通過した試料の(Ψ , Δ)から窓の(Ψ , Δ)=(Ψ_w , Δ_w)を決定する。

最後に Cu 供給後試料の(Ψ , Δ)=(Ψ_c , Δ_c)を測定し、大気中測定に換算した(Ψ , Δ)を求めた。

③結果と成果

Cu 堆積中の Ψ , Δ の挙動を単層モデル計算結果と比較して図1に示す。堆積初期からモデル計算との間に大きな不一致がみられる。解析の結果、堆積中の表面に原料の厚い凝集層(10~15 nm)が存在することがわかった。この凝集層は金属堆積前に発達し、従来の単層吸着モデルでは説明できず、温度などの局所ゆらぎに起因するものであることが明らかとなった。

また、アルミナナのホールへの金属埋め込み条件がゆらぎ凝集層の生成条件と相関することを見出し、「形状敏感堆積」を実現する条件を明らかにすることができた(図2)。

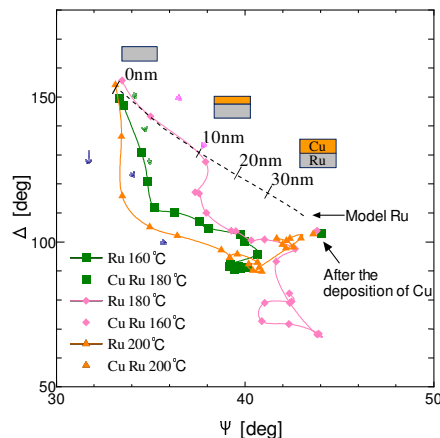


図1 堆積中のエリプソメトリ測定軌跡

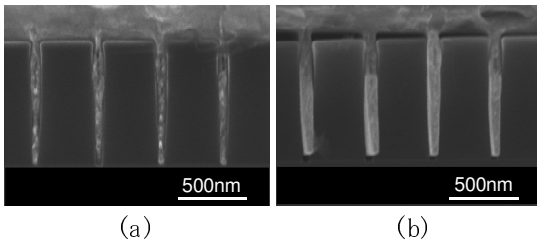


図2 低凝集条件(a)と高凝集条件(b)での埋込みの差

(2) 弾性表面波共振子を利用したゆらぎセンサの開発

①背景

弾性表面波(Surface Acoustic Wave: SAW)は、波のエネルギーが基板表面付近に集中しているため、表面の物性に対して優れたセンシング能力を有している。本研究では、超臨界 CO₂ 中の密度ゆらぎセンサの開発を目的とし、LiNbO₃(LN) 基板、Quartz 基板、および LiTaO₃(LT) 基板上に作製した SAW 共振子の CO₂ 圧力に対する共振特性を実験的に検討した。

②弾性表面波共振子の作製と実験方法

高压 CO₂ 中における SAW 共振特性の SAW モード依存性を評価するために、高い電気機械結合係数を有する 128° Y-X LN 上のレイリー波共振子、ST-90° X Quartz 上の横波型 SAW (Shear-Horizontal-Type SAW: SH-SAW) 共振子、高感度に液相系の物性検出が可能であることが見出されている 36° Y-X LT 上の SH-SAW 共振子を取作製した(図3)。共振子試料の表面全面に高压 CO₂ が直接接触するように治具に固定し、電極パッドと SMA レセプタクルを Al 細線で接続し共振特性をネットワークアナライザで測定した。

③結果と成果

図4に、(a) Quartz 上 SH-SAW 共振子、(b) LT 上 SH-SAW 共振子の共振特性を示す。いずれの結果においても、共振/反共振の周波数(f_r , f_a)は、圧力の増加に従って低域側へシフトした。また、インピーダンス特性や位相変化も圧力変化に対応した変化が測定できた。

CO₂ 中においてはいずれも急減な変化を含み、N₂ を用いて加減圧した場合よりも変化が大きい。特に 5→6 MPa の圧力変化に対する周波数は、いずれの共振子においても急激に減少した。急激な変化は、二つの相状態(気相/液相)を反映したものである。

5→6 MPa の間の周波数の変化率に着目すると、SH-SAW 共振子の変化率はレイリー波共振子よりも小さく、同じ SAW モードである Quartz と LT を比較すると、LT は約 4 倍の周波数変化率を示すことがわかった。これら CO₂ の密度、粘度、誘電率を反映したものである。

従って、LT 上の SH-SAW 共振子を用いれば、

CO₂ の二つの相状態(気相/液相)を、周波数変化としてより明瞭にセンシング可能であることがわかった。また、櫛歯状微小電極をももちいた誘電率によるセンシングも有効であることがわかった。

さらに、亜臨界状態の共振特性の測定を行って、密度ゆらぎに起因すると考えられる周波数の不規則な変化を観測し、密度ゆらぎセンサとしての可能性を示すことができた。

(3) ゆらぎ撮像エリプソメータの開発

速復屈折計測方法として光変調技術を用いた様々な方法が報告されている。計測システムの光学素子及び試料の散乱などの現象による非偏光成分の影響を避けるため、光の変調信号のみから試料のリターダンスと主軸方位を求めるのが望ましい。そこで、我々は二つの LN 結晶位相変調器を用いた復屈折計測システムを開発した。本計測システムの構造を図2に示す。二つの位相変調素子は互いに 45° 傾いて設置され、両素子に周波数がそれぞれ 1.8kHz と 7.2kHz の交流電圧 66.5V を印加した。変調された出射光信号の 3, 4, 8 倍周波数成分は 3 つの LIA を用いてそれぞれ検出される。LIA の検出値から直接試料のリターダンスと主軸方位を求めるため、高精度・高速計測ができる。図3は試料の EO 結晶に 1Hz の矩形波電圧の印加した際のリターダンスの変化を計測した結果を示している。1回の計測は約 70ms 要する。

計測では結晶のリターダンスが -90° から 0°, 90°, 180° となるように変調電界を印加し、それぞれおける画像を 12 ビットの CCD を用いて取得する。4 枚の画像から試料のエリプソパラメータ Δ と Ψ を求める。図6はシリコン基盤上にアルミニウム薄膜を蒸着した試料の計測結果を示す。分光エリプソメータを用いた点計測結果は、シリコンの $\Delta = 168.65^\circ$ と $\Psi = 10.74^\circ$ 、アルミニウム薄膜の $\Delta = 140^\circ$ と $\Psi = 25^\circ$ であった。本システムによる 1 回の計測時間は約 3.5 秒である。

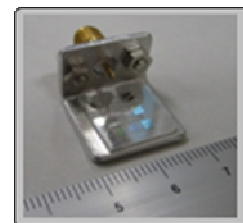
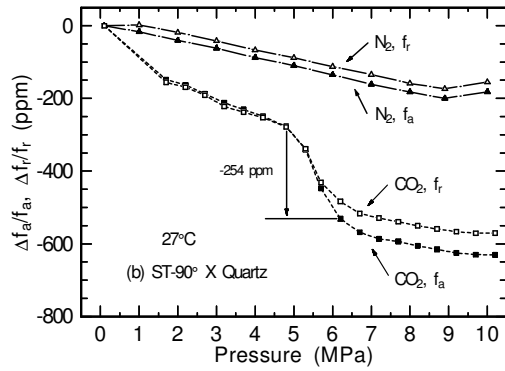
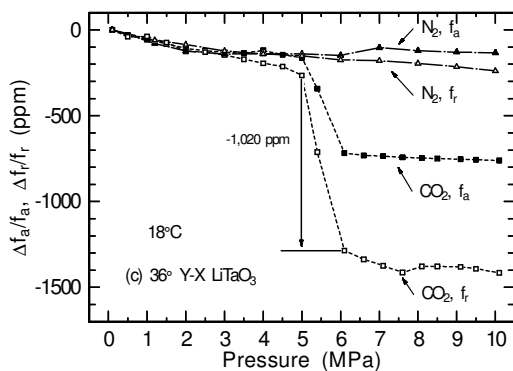


図3 作製したセンサ



(a) ST-90° X Quartz.



(b) 36° Y-X LiTaO₃.

図4 ゆらぎ SAW センサ共振周波数の圧力依存性

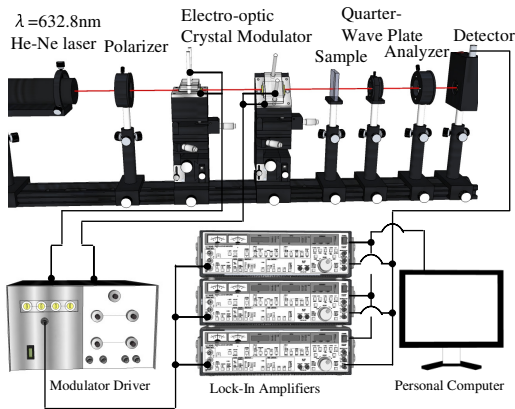


図5 ゆらぎ偏光撮像装置の構成図

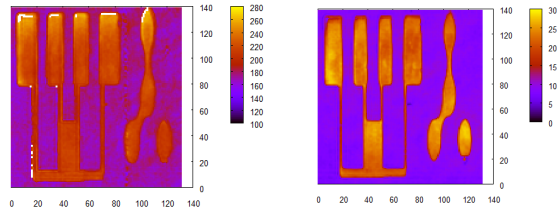


図6 偏光撮像情報の例

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計17件)

① Takuya Sasaki, Yukihiro Tamegai, Takahiro Ueno, Mitsuhiro Watanabe, Lianhua Jin, and Eiichi Kondoh, In-situ Spectroscopic Ellipsometry of the Cu Deposition Process from Supercritical Fluids: Evidence of an Abnormal Surface Layer Formation, 査読有, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 51, 2012, 05EA02-1--05EA02-11
DOI: 10.1143/JJAP. 51.05EA02

② Shoji Kakio, Katsuhiro Hayashi, Eiichi Kondoh, and Yasuhiko Nakagawa, Behavior of Surface Acoustic Wave Resonators in Supercritical CO₂, 査読有, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 50, 2011, 07HD08-07HD11
DOI: 10.1143/JJAP. 50.07HD08

③ Eiichi Kondoh and Shosaku Aruga, In-situ ellipsometry of porous low-dielectric constant films in supercritical carbon dioxide, 査読有, Microelectronic Engineering, Vol. 88, 2011, 623-626.
DOI: 10.1016/j.mee. 2010. 05. 008

④ L. Jin, Y. Masamura, E. Kondoh, H. Kowa, and K. Takizawa, Theoretical Analysis for the Fast Birefringence Measurement System using Dual Electro-optic Crystal Modulators, 査読有, Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics, Vol. 11, 2011, ss198-ss203
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jjsem/11/Special_Issue/11_Special_Issue_s198/_pdf

⑤ 松原正弘、近藤英一, 3次元集積回路電極用 Si マイクロ孔内側壁に超臨界流体を利用してCuを堆積した際の被覆特性の検討, 査読有, 表面技術, Vol. 60, 2009, 533~539.
DOI: 10.4139/sfj.60.533

〔学会発表〕(計 51 件)

①齋藤 壮, ヌルディン ムハマド, 高和宏行, 手島昂太郎, 梅田倫弘, 滝沢國治, 近藤英一, 金蓮花, デュアル電気光学結晶を用いた高速複屈折計測システムの開発及び応用, 応用物理学会, 2012. 3. 18, 早稲田大学

②佐々木 拓哉, 田部井 幸寛, 植野 隆大, 渡邊 満洋, 金蓮花, 近藤英一, 超臨界流体中 Cu 薄膜堆積のその場分光エリプソメトリ解析(第2報), 応用物理学会, 2012. 3. 17, 早稲田大学

③金蓮花, 齋藤 壮, 八木 亮磨, 山口 晃司, 若子 裕亮, 近藤英一, 光変調技術の偏光計測への応用, 精密工学会(招待講演), 2012. 3. 14, 首都大学

④長田和真, 渡邊満洋, 近藤英一, 超臨界 CO₂ を用いて堆積した Ni 薄膜の成膜特性, 表面技術協会, 2012. 3. 13, 東京都市大学

⑤K. Hayashi, S. Kakio, and E. Kondoh, Resonance properties of surface acoustic wave resonators in supercritical CO₂, Symposium Ultrasonic Electronics, 2011. 11. 10, 京都大学.

⑥S. Kakio, K. Hayashi, and E. Kondoh, Resonance properties of surface acoustic wave resonator in supercritical CO₂, IEEE Internatinal Ultrasonic Symposium, 2011. 10. 21, USA, Orlando

⑦渡邊満洋, 青山 央, 近藤英一, 超臨界 CO₂ を利用して作製した Ni/ガラス構造体の密着性と界面組織, 表面技術協会, 2011. 9. 22, 名古屋大学

⑧松原正弘, 近藤英一, 3次元集積回路電極用 Si マイクロ孔内側壁に超臨界流体を利用して Cu を堆積した際の被覆特性, 表面技術協会(招待講演), 2011. 9. 21, 名古屋大学

⑨T. Sasaki, Y. Tamegai, M. Watanabe, L. Jin, and E. Kondoh, In-situ Spectroscopic Ellipsometry of Cu Deposition Process from Supercritical Fluids -An Evidence for an Abnormal Surface Layer Formation, Advanced Metallizaion Conference Asian Session, 2011. 9. 13, 東京大学

⑩竹内裕人, 松原正弘, 渡邊満洋, 近藤英一, 超臨界 CO₂ を用いた高アスペクトマイクロ孔への均一 Cu 被覆, 応用物理学会, 2011. 9. 2, 山形大学

⑪ E. Kondoh, Sciences in micro- and nanoelectronics processes using an environmentally-friendly medium . supercritical CO₂ fluid and its application, NATO Advanced Research Workshop (招待講演), 2011. 6. 20, Riga, Latvia

〔産業財産権〕

○出願状況 計 (2) 件

名称: 導電性物質の形成装置及びその形成方法

発明者: 近藤英一, 松原正弘, 竹内裕人

権利者: 山梨大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-199678

出願年月日: 2011/9/13

国内・外国の別: 国内

名称: 細孔を有する薄膜の測定方法とそのシステム

発明者: 近藤 英一

権利者: 山梨大学

産業財産権の種類: 特許

番号: 特願 2010-197237

出願年月日: 2010/9/3

国内・外国の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤英一 (KONDOH EIICHI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教授

研究者番号: 70304871

(2) 研究分担者

金蓮花 (JIN LIANHUA)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号: 40384656

垣尾省司 (KAKIO SHOJI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号: 70242617

渡邊満洋 (WATANABE MITSUHIRO)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・助教

研究者番号: 90532036

(3) 連携研究者

なし