

平成 22 年 5 月 14 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19540517
 研究課題名（和文） ガス導入プラズマ電力シーケンス制御による
 低誘電率フッ化炭素絶縁膜異種構造積層堆積
 研究課題名（英文） Deposition of hetero-structure layered low-k amorphous fluorinated
 carbon films under sequence control of gas feed and plasma power
 研究代表者
 菅原 広剛（SUGAWARA HIROTAKE）
 北海道大学・大学院情報科学研究科・准教授
 研究者番号：90241356

研究成果の概要（和文）：プラズマでフッ化炭素 C_8F_{18} 分子を分解し電力機器や集積回路の電気絶縁用非晶質フッ化炭素膜を合成した。プラズマ電力が低いと原料分解が進まず分子鎖間の結合が疎な膜ができた。疎膜は従来の高電力で合成した結合が密な膜より耐熱性が低い低誘電率となり電力損失や電気信号伝達遅延の低減が期待される。また疎膜上に密膜を合成する際の熱による膜の波状化現象を見出した。波状膜下にできる隙間も低誘電率化に有効と期待される。

研究成果の概要（英文）：Amorphous fluorocarbon (a-C:F) films, which are applicable to insulation of electrical power equipment and integrated circuits, were deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition using a C_8F_{18} feedstock. When the a-C:F films were composed at a low plasma power, the thermal tolerance of the films was weak for less bondings between molecular chains in the a-C:F films (loose films). The dielectric constant of these a-C:F films had a tendency to be lower than that of conventional a-C:F films with dense bondings between molecular chains (firm films). This feature is desirable for reduction of the dielectric energy loss in power equipment and the delay of the signal transmission in the integrated circuits. In addition, we found a waving phenomenon of the firm film due to the heat given during the deposition of the firm film on a loose film. The voids made under the wavy film are also expected to contribute to the reduction of the dielectric constant of the a-C:F films.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：プラズマ、化学気相堆積法、フッ化炭素、低誘電率、絶縁膜、波状化

1. 研究開始当初の背景

非晶質フッ化炭素膜（CF膜）は低誘電率高耐力絶縁材料の一つである。近年CF膜は国内外で半導体集積回路の配線間容量による動作遅延低減を目的として層間絶縁膜などに応用されている他、電力機器の軽量化・小型化や、地球温暖化の原因となる絶縁ガスSF₆の使用量削減を目的として、CF膜をガス絶縁と組合わせた電力機器複合絶縁への応用の試みがなされていた。

申請者のグループでは、CF膜の持つ次の特性に着目し、C₇F₁₆やC₈F₁₈といった高分子量材料によるプラズマ化学気相堆積法（CVD法）開発ならびに複合絶縁の試みを続けてきた。

- ・低誘電率（誘電損低減を図る上で有用）
- ・低二次電子放出係数（電子なだれによる絶縁破壊の抑制に効果）

こうした高分子量材料（常温常圧で液体）によるCVD法は、従来の低分子量材料（CF₄、C₂F₆他）に比べCF膜堆積寄与種の供給量が多くCF膜堆積速度が大きいことが利点とされていた。当グループはこの利点に早くから着目し、高分子量材料プラズマCVD法により堆積したCF膜で堆積速度10倍、比誘電率1.9～2.1、絶縁耐力2MV/cm以上を実現した。この成果は独自の実績となっているが、一方で主要な堆積寄与種や表面反応などCF膜堆積機構の詳細には説明が待たれる点も多く残されていた。

それまでの当グループの研究で、C₈F₁₈プラズマCVD法ではC₈F₁₈ガス分圧を高め低電力（材料が過度に分解されない状態）で堆積するとCF膜堆積速度が上がり粒子ができること（図1）Arガス混合によりCF膜堆積速度がやや落ちるがプラズマの安定化が図られると同時に堆積されたCF膜に平滑化の効果が現れることを見出していた（ただし、化学的組成には大きな変化が見られない）。即ち、導入ガスの混合比や投入電力を変えることで組成が同じでも構造の異なるCF膜を堆積できることを見出されていた。

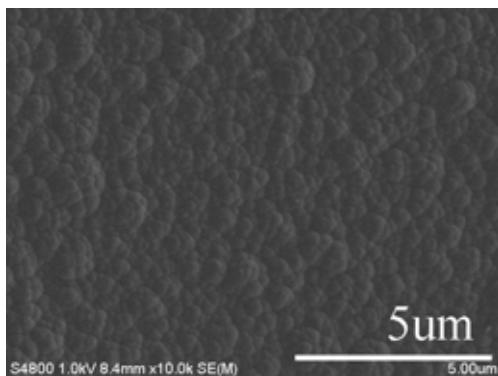


図1. 粒状のCF膜の表面SEM像

このことを踏まえ、本申請課題は、CF膜の積層化を試み、粗粒を含むCF膜の空隙により比誘電率低減を図ることと、Arにより平滑化された密なCF膜により漏れ電流を低減し絶縁耐力を得ること、この2点の組み合わせることで更なる低誘電率化と絶縁性能向上の両立を図ろうと着想したものである。

2. 研究の目的

本申請課題の当初の目的は、ガス導入と投入電力の制御により異なる特性を持つCF膜を作り分け、その積層を同一プラズマCVD装置内で一連のプロセスとして行い、比誘電率低減と絶縁性能向上の両立を図ることであった。

研究開始後、CF膜積層実験中にCF膜の波状化（図2、3参照。膜中に空隙ができることから低誘電率化にとって有望）という興味深い現象が見出されたことから、その機構解明と発生条件の特定、またこれに付随するCF膜特性の評価が新たな目的として加わった。

具体的には、堆積されたCF膜の分子構造に起因する耐熱性が波状化の要となると考えられたため、CVD法によるCF膜堆積中のプラズマ電力の大小により分子構造や耐熱性がどのように変化するか、それに伴い比誘電率もどのように変化するかを調べるのが新たな目的となった。

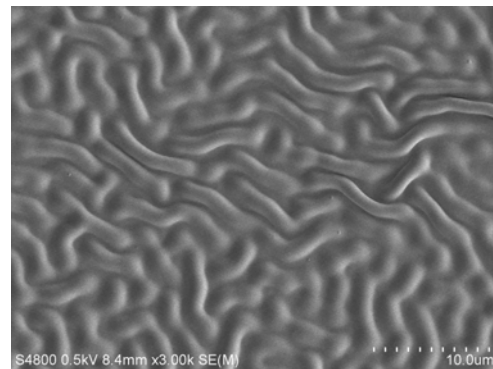


図2. 波状化したCF膜の表面SEM像

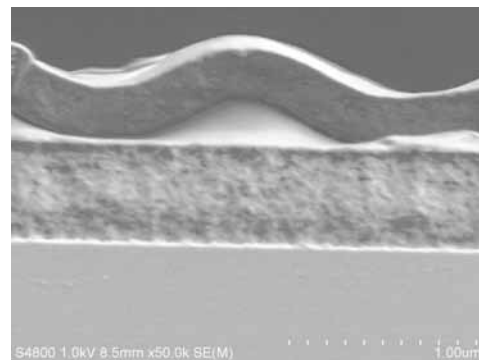


図3. 波状化したCF膜の断面SEM像

3. 研究の方法

(1) CF膜の堆積はプラズマCVD法により行った。ステンレス製円筒形の反応容器をロータリーポンプと油拡散ポンプによって 10^{-5} Torrまで真空排気した後、 C_8F_{18} を自身の蒸気圧(室温で25Torr)により導入する。RF電源により反応容器内の平行平板電極の上部電極に13.56MHzの交流電圧を印加し、プラズマを発生させる。CF膜は下部接地電極上に乗せたSi基板上に堆積される。CF膜堆積は主に材料ガス吹き流しの条件下で行った。通常、 C_8F_{18} の流量は15sccm、圧力は0.18~0.2Torrとした。電力と堆積時間を主なパラメータとして変化させ、膜厚と膜質の異なるCF膜を堆積した。電力の範囲は20W(電力密度 $0.2W/cm^2$)~200W($2.0W/cm^2$)とした。堆積時間は10秒から10分程度の範囲で変化させた。CF膜の積層に際しては、CF膜を基板の上に1層堆積した後、プラズマ電力、堆積時間などを変えて再びプラズマCVD法を施すことで複数層(2~4層)の性質の異なるCF膜を積層した。

(2) 堆積したCF膜の特性は次の方法により評価した。

CF膜の表面ならびに基板を割ることにより現れる断面の形状を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。またこのときのCF膜の断面SEM像から膜厚を求めた。波状化した積層膜の厚さは波の頂点の高さを厚さとし、膜厚と堆積時間の比から堆積速度を算出した。

耐熱性の測定にはホットプレートを用いた。Si基板上に堆積したCF膜をホットプレート上で温度をモニタしながら基板とともに加熱(通常は温度上昇率約 $1.3^\circ C/s$ で線形に昇温)し、CF膜が緩み融解する様子を目視観察して融解温度を求めた。

比誘電率の測定にはエリプソメータを用いた。電子分極による比誘電率が屈折率の二乗となる関係を用い、更に、文献に基き電子分極の寄与分が誘電率全体の80%であるとして、測定された屈折率 n からCF膜の比誘電率 ϵ_r を $\epsilon_r = n^2/0.80$ と算出した。

CF膜中の分子間結合状態の観察にはフーリエ変換赤外吸収分光法(FT-IR)を用いた。赤外吸収スペクトルのピーク位置から炭素原子とフッ素原子の結合状態を同定し、堆積条件による吸収強度比を比較した。

4. 研究成果

(1) CF膜の耐熱性について、低プラズマ電力(代表的条件は20W、プラズマの体積から算出した電力密度換算値 $0.2W/cm^3$ 相当、標準的堆積時間1分)および高いプラズマ電力(同200W、 $2W/cm^3$ 相当、1分)で堆積したCF

膜の融解温度を比較した。低電力堆積のCF膜は150~180で軟化が始まり250~270で融解した。高電力堆積のCF膜は300~320で軟化が始まり350~400で融解した。

この差は直鎖状の分子である C_8F_{18} 原料分子の構造と、プラズマCVD法によるCF膜堆積中の原料分子の解離度により説明される。低プラズマ電力では原料分子の解離が進まず比較的大きな解離生成物が成膜前駆体となって膜堆積が進行することにより、鎖状分子(C原子鎖)の側鎖はF原子で終端されたままとなり分子鎖間の架橋が少なく堆積されたCF膜の耐熱性が低くなるものと考えられる(図4左および図4右下層部分)。一方、高プラズマ電力では、原料分子の解離が進行し、比較的小さなフラグメントが前駆体となって成膜が進行することで、C原子鎖間の結合が密になって耐熱性が向上するものと考えられる(図4右、上層部分)。

比較的大きな解離生成物によるCF膜堆積は従来の高プラズマ電力で原料分子の分解を促進する堆積法とは対照的で、プラズマ電力を低く抑えたCF膜堆積は高速成膜のための新たな手段と位置付けられる。

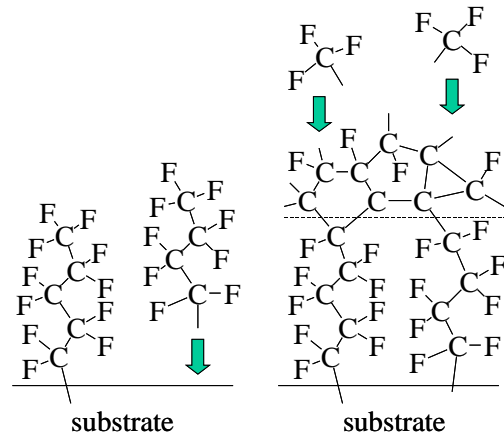


図4. 低電力堆積膜(左図)の上への高電力堆積の積層(右図)

(2) CF膜の波状化は、低プラズマ電力で堆積したCF膜(下層)の上に、高プラズマ電力で短時間CF膜(上層)の積層を行なったときに生じた。波状化の要因は前項(1)で述べた分子構造に起因する耐熱性から考えて、下層CF膜の低耐熱性と上下両層CF膜の熱硬化性の違いにあると考えられる。即ち、波状化は次のように起こるものと説明された。

まず下層として耐熱性の低いCF膜を堆積する。続いて高プラズマ電力で上層を堆積すると、堆積中の熱により下層が緩み、上層と基板との接着性がある程度失われる。すると、上層CF膜が熱により膨張しようとする際の応力の逃げ場として波状化が起こる(図5)。

この説明を裏付ける結果として、次のよう

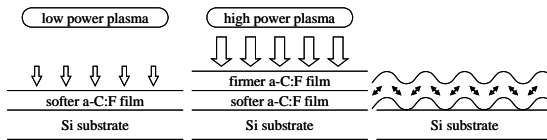


図5．低電力堆積膜上への高電力堆積膜積層（左、中）と熱による高電力堆積膜の膨張・波状化（右）

な結果が得られた。上層堆積時の加熱が強いと波状化は起こらない。上層と基板との接着性が完全に失われると自由に膨張できるようになるため波状化が起こらないものと考えられる。次に、波の向きは基板中央部ではランダムであったが、基板の縁近くでは縁に対し直角な向きに波の峰が走るように並んだ。即ち、縁に向かう膨張による応力は縁から上層がせり出すことで解放されたものと考えられる。また、上層が厚くなるよう堆積時間を長くすると波状化が起こらなかった。上層が厚すぎると柔軟性が失われるものと考えられる。低プラズマ電力で堆積したCF膜の上に高プラズマ電力で上層を短時間堆積した後、波状化する前に一旦プラズマを切り、上層の上に遮蔽物（他のSi基板）を置きプラズマを再点火して熱だけを伝えた場合も波状化が起こった。これらのことから、波状化の条件は、下層が緩むのに十分な熱が与えられ、かつ、上層が変形するための柔軟性が失われないう上層が厚くなり過ぎないようにすること、とまとめられる。

なお、上層のCF膜厚がより薄くなるよう高プラズマ電力での堆積時間を短くしたところ、波状構造の波長はそれまでの2 μm 程度から500nm程度にまで縮んだ（図6）。空隙をより微細に形成するための指針として上層を薄くすることが効果的であることが分かった。CF膜の形状制御のための基礎的な知見の一つである。

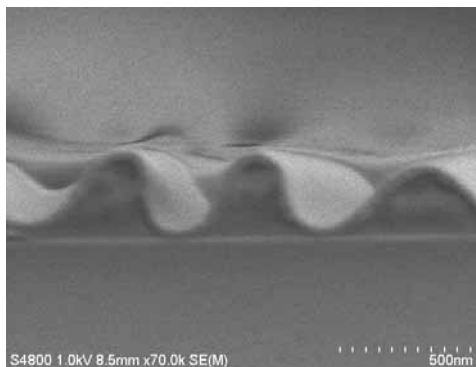


図6．上層を薄くすることによる短波長化

(3) CF膜堆積時のプラズマ電力と堆積されたCF膜の比誘電率との間には、低プラズマ電力で堆積したCF膜ほど比誘電率が低くなる傾向が僅かながら見られた（図7）。

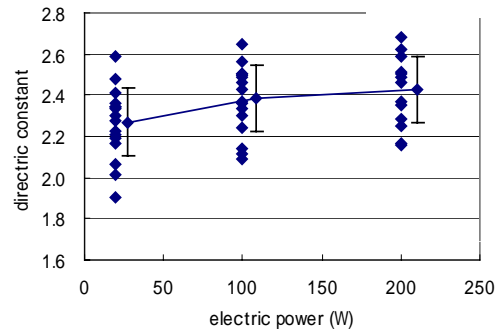


図7．CF膜の比誘電率の比較（堆積時プラズマ電力依存性）

一般にCF膜中に電気陰性度の強いF原子が多いとCF膜の誘電率は低くなる。低プラズマ電力においては原料分子の解離が進まないためF原子がC原子に結合したまま膜堆積が起こり、CF膜中に多くのF原子が含まれるようになると説明できる。逆に高プラズマ電力では原料分子の解離の際にF原子が切り離され、また、堆積中の加熱が強いと200以上でCF膜からのF原子の脱離も起こるとされ、結果としてFの含有量が少なくなり誘電率が高くなるものと考えられる。この説明は(1)で述べた耐熱性に関する考察や、CF膜堆積中の基板の到達温度の測定結果とも合致する。

測定された比誘電率の値はばらつきが大きい、低い値が希に得られことが注目される。そのような低い誘電率が安定的に得られるよう、基板の温度制御を行なうなど、CF膜堆積法の改善を行なうことが今後の課題である。

(4) 低プラズマ電力と高プラズマ電力で堆積したCF膜中の分子結合状態をFT-IRにより観察し比較した（図8）。同定された結合から、高プラズマ電力で堆積したCF膜はC原子間の結合が密であることが示唆され、前項(3)の説明に定性的に合致する結果が得られた。プラズマ電力、堆積時間、基板温度などへの依存性に関する定量的な評価が今後の課題である。

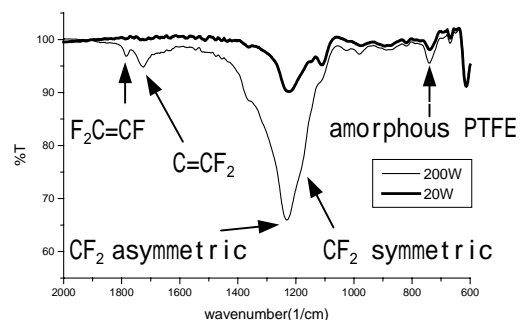


図8．CF膜の赤外線吸収スペクトル

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1件)

水野巧一朗、菅原広剛、村山明宏、 C_8F_{18} プラズマ CVD による非晶質フッ化炭素低誘電率絶縁膜の波状構造積層堆積、電気学会論文誌(平成 21 年電気学会基礎・材料・共通部門大会特集)、査読有、Vol. 130-A、No. 4、2010、pp. 319-324

[学会発表](計20件)

水野巧一朗、菅原広剛(発表者)、村山明宏、 C_8F_{18} プラズマ CVD により堆積された a-C:F 膜の熱耐久性評価及び投入電力の最適条件、平成 22 年電気学会全国大会 No. 1-195 (vol. 1, p. 221)、(2010 年 3 月 17 日)、明治大学駿河台キャンパス

水野巧一朗(発表者)、菅原広剛、村山明宏、 C_8F_{18} プラズマ CVD により堆積された a-C:F 膜の特性評価 - 低電力堆積膜と高電力堆積膜の比較 -、平成 21 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会 No. 36 (2009 年 10 月 18 日)、北見工業大学

水野巧一朗(発表者)、菅原広剛、村山明宏、 C_8F_{18} プラズマ CVD による非晶質フッ化炭素低誘電率絶縁膜の波状構造積層堆積、平成 21 年電気学会基礎・材料・共通部門大会 No. 0-12-11 (2009 年 9 月 10 日)、静岡大学浜松キャンパス

K. Mizuno, H. Sugawara (発表者), Y. Sakai, A. Murayama, Plasma power dependence of properties of amorphous fluorocarbon films composed by PECVD using perfluorooctane, Proc. 29th Int. Conf. Phenomena in Ionized Gases No. PA13-9 (4 pages), (査読有) Jul. 13-17, 2009, Cancun, Mexico

水野巧一朗(発表者)、山内達也、菅原広剛、村山明宏、 C_8F_{18} プラズマ CVD による a-C:F 膜の波状構造積層堆積、平成 21 年電気学会全国大会 No. 1-195 (vol. 1, p. 240) (2009 年 3 月 17 日)、北海道大学

K. Mizuno, H. Sugawara (発表者), T. Yamauchi and Y. Sakai, Thermal effect on multi-layered amorphous fluorocarbon films composed by

plasma-enhanced chemical vapor deposition using perfluorooctane, Proc. 14th Asian Conf. on Electrical Discharge, No. A-3, pp. 29-32 (査読有), Nov. 23-25, 2008, Bumi Sangkuriang, Bandung, West Java, Indonesia

水野巧一朗(発表者)、山内達也、菅原広剛、 C_8F_{18} プラズマ CVD による a-C:F 膜の異種構造積層堆積と波状膜形成、平成 20 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会 No. 85 (2008 年 10 月 26 日)、東海大学札幌キャンパス

山内達也(発表者)、菅原広剛、水野巧一朗、酒井洋輔、封じ切り C_8F_{18}/Ar プラズマ CVD による a-C:F 膜の作成、平成 20 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会 No. 84 (2008 年 10 月 26 日)、東海大学札幌キャンパス

T. Yamauchi (発表者), K. Mizuno and H. Sugawara, Deposition of layered amorphous fluorocarbon films by C_8F_{18} PECVD, 61th Ann. Gaseous Electronics Conf. (Am. Phys. Soc.), FTP1.00019, 13-17 Oct., 2008, Dallas, Texas, USA, Bulletin Am. Phys. Soc. 53, p. 27

山内達也(発表者)、菅原広剛、水野巧一朗、酒井洋輔、 C_8F_{18} プラズマ CVD による a-C:F 膜の作成と堆積機構の検討、平成 20 年電気学会基礎・材料・共通部門大会講演論文集 No. V-2 (2008 年 8 月 22 日)、千葉工業大学

K. Mizuno, H. Sugawara (発表者), T. Yamauchi, H. Koike, Y. Suda and Y. Saka, Formation of winding surface of amorphous fluorocarbon films composed by perfluorooctane plasma-enhanced chemical vapor deposition, Proc. XIX Europhysic Conference on Atom-Molecular Phenomena, in Ionized Gases (CD-ROM ISBN2-914771-04-5, Vol. 32-A), No. 1-61 (2 pages), Jul. 15-19, 2008, Granada, Spain

水野巧一朗(発表者)、小池広恵、山内達也、菅原広剛、須田善行、酒井洋輔、 C_8F_{18} プラズマ CVD による a-C:F 膜の異種構造積層堆積、平成 20 年電気学会全国大会 No. 1-208 (vol. 1, p. 253) (2008 年 3 月 21 日)、福岡工業大学

山内達也、菅原広剛（発表者）、酒井洋輔、須田善行、小池広恵、封じきり C_8F_{18} プラズマ CVD による二層非晶質フッ化炭素膜の間欠堆積、平成 20 年電気学会全国大会 No. 2-093 (vol. 2, p. 111) (2008 年 3 月 19 日)、福岡工業大学

T. Yamauchi, H. Koike, H. Sugawara (発表者), Y. Suda and Y. Sakai, Composition of two-layered amorphous fluorocarbon films by perfluorooctane plasma enhanced chemical vapor deposition, 2007 Japan-Korea Joint Symposium on Electrical Discharge and High Voltage Engineering 16P-26 (pp. 335-338), Nov. 15-17, 2007, Shibaura Institute of Technology, Tokyo, Japan

山内達也（発表者）、菅原広剛、酒井洋輔、須田善行、小池広恵、 C_8F_{18} プラズマ CVD による二層非晶質フッ化炭素膜の作成、平成 19 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会 No. 104 (2007 年 10 月 28 日)、北海道工業大学

小池広恵（発表者）、菅原広剛、酒井洋輔、須田善行、山内達也、 C_8F_{18} プラズマ CVD における発光スペクトルと a-C:F 膜の化学結合状態の関連、平成 19 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会 No. 92 (2007 年 10 月 27 日)、北海道工業大学

小池広恵（発表者）、菅原広剛、酒井洋輔、須田善行、山内達也、 C_8F_{18} プラズマ CVD による a-C:F 膜生成とその特性の評価、平成 19 年電気学会プラズマ放電合同研究会、PST-07-54 / ED-07-134、(2007 年 9 月 14 日)、北海道大学

山内達也（発表者）、菅原広剛、酒井洋輔、須田善行、小池広恵、 C_8F_{18} プラズマ CVD による a-C:F 膜の積層、放電学会若手セミナー P-24 (2007 年 9 月 13 日)、登別グランドホテル

H. Koike (発表者), T. Yamauchi, Y. Sakai, Y. Suda, H. Sugawara: Deposition of amorphous fluorocarbon films by C_8F_{18}/Ar plasma-enhanced chemical vapor deposition and their chemical properties, Proc. 18th Int. Symp. on Plasma Chem. p. 460 (CD-ROM ISBN978-4-9903773-4-2), No. 27P-67 (4 pages), Aug. 26-31, 2007, Kyoto University, Japan

T. Yamauchi, H. Koike, H. Sugawara (発表者), Y. Suda and Y. Sakai, Observation of surface and cross section of amorphous fluorocarbon films composed by perfluoro-octane plasma-enhanced chemical vapor deposition, Proc. 28th Int. Conf. Phenomena in Ionized Gases (CD-ROM ISBN978-80-87026-01-4), No. 2P13-34 (4 pages), (査読有) Jul. 15-20, 2007, Prague, Czech Republic

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅原 広剛 (SUGAWARA HIROTAKE)
北海道大学・大学院情報科学研究科・准教授
研究者番号：90241356

(2) 研究分担者（平成 19 年度）

須田 善行 (SUDA YOSHIYUKI)
北海道大学・大学院情報科学研究科・助教
研究者番号：70301942