

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 2013 年 5 月 24 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560303

 研究課題名（和文）電気化学プロセスによる窒化カーボンの液相合成と Low- k 層間絶縁膜への応用

 研究課題名（英文）Liquid-phase deposition of carbon nitride using electrochemical procedure and feasibility to low- k insulating films.

研究代表者

清田 英夫（KIYOTA HIDEO）

東海大学・産業工学部・教授

研究者番号：80269109

研究成果の概要（和文）：アクリロニトリル（ CH_2CHCN ）中で Si 基板に直流電圧を印加して窒化カーボン（ CN_x ）膜の液相合成を行った。合成装置や反応条件を改良することで CN_x 膜の低誘電率（low- k ）化および大面積化を試み、C と N を主成分とする CN_x 膜を直径 100 mm の Si ウェハ全面に均一に堆積することに成功した。100 mm ウェハ上に CN_x を堆積するのに必要な電力は 16 W で、これは 400 mm ウェハでは 250 W に相当し、気相合成等と比較して非常に低い消費電力で大面積基板上に成膜可能であることがわかった。さらに、バイアス電圧や膜厚を最適化することで、 CN_x 膜の比誘電率 k を 2.4 まで低減することができた。これらの結果から、液相合成した CN_x 膜が ULSI に不可欠な low- k 層間絶縁材料として有望な物質であることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：The carbon nitride (CN_x) is electrochemically synthesized by applying a DC bias voltage to Si substrates immersed in acrylonitrile (CH_2CHCN). In this work, a large area deposition of low- k CN_x film has been attempted using improved apparatus and deposition parameters. Continuous, uniform films containing mostly C and N are grown on Si wafers as large as 100 mm in diameter. The power consumption required to form the CN_x films on 100 mm Si wafer was 16 W, suggesting that it is estimated to be 250 W for the deposition on 400 mm wafer. The relative dielectric constant k of the CN_x films can be reduced to 2.4 by optimizing the deposition parameters such as the bias voltage and film thickness. These results demonstrate the scalability for the liquid deposition process of the low- k insulating layer onto large-scale Si wafers used for ULSI production.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2010 年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 2011 年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 2012 年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |

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：窒化カーボン、液相合成、層間絶縁膜、low- k 、大面積化

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドやカーボンナノチューブ

（CNT）等の炭素系新素材は電子材料や応用化学の分野で注目され、化学気相成長やパル

スレーザ堆積により研究が進められてきた。しかし、これらの気相合成法は高真空装置や高圧ガス設備等を必要とし、研究開発や製造過程におけるエネルギー消費及び環境負荷増大の要因になっている。我々はカーボン材料の研究開発においても環境負荷に配慮した新たな合成技術が必要と考え、有機溶液中での電気化学プロセスを利用した液相合成法を提案し、これまでに液相中で様々な種類のカーボン膜が生成できることを明らかにしてきた。この中で、窒化カーボン(CN_x)はダイヤモンドに匹敵する高硬度にくわえ、高抵抗率や低誘電率といった優れた特性が期待される。我々はこれらの物性に着目し、CN_x膜の電子材料への応用として、次世代LSIの開発において最重要課題であるlow-*k*層間絶縁膜に注目した。層間絶縁膜には、高抵抗率、低誘電率、耐電圧等の電気的特性にくわえ、適度な硬度、化学安定性、熱伝導率等の条件が要求され、これら全てを満足する材料は見出されていない。CN_xはまだ研究例が少ない未知の物質であるが、ダイヤモンドやCNTと同様に電子材料としてのポテンシャルは高く、次世代LSIに向けた新材料として期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は窒化カーボン(CN_x)を液相中で合成する技術を確立し、次世代LSIに不可欠なlow-*k*層間絶縁膜への応用可能性を検証することである。

液相合成したCN_x膜を絶縁層とした金属-絶縁体-半導体(MIS)構造を形成し、絶縁度や比誘電率の測定を行い、low-*k*層間絶縁層に必要な低誘電率($k < 3$)を得るための最適な成膜プロセスを検討する。

さらに、CN_xをlow-*k*絶縁膜として半導体プロセスに組み込むためには、プロセスの低電圧化およびΦ300 mm以上の大面積ウェハ上への成膜技術を確立する必要がある。本研究では、これまで研究に用いてきた液相合成装置を改良し、4~5インチ径のSiウェハ上へのCN_xの合成を試みる。

3. 研究の方法

本研究では、独自に開発した液相合成装置によってCN_x膜の合成を行っている(図1)。この装置はガラス容器、Ti電極、直流高圧電源、温度コントローラにより構成され、反応溶液であるアクリロニトリル(CH₂CHCN)に浸したSi基板に直流電圧を印加してCN_x膜の合成を試みる。主な反応条件として、電極間距離を10 mm、電圧を1000~3000 V、温度を60°C、合成時間を60 minに設定した。得られた膜の組成や不純物はX線光電子分光(XPS)により評価した。

液相中で合成したCN_x膜の電気的特性を調

べるために、CN_xの表面にAlやAu等を蒸着して図2に示すような金属-絶縁体-半導体(MIS)構造を形成し、電流-電圧(*I-V*)特性や容量-電圧(*C-V*)特性を測定した。これらのデータからCN_x膜の比誘電率を算出し、従来の層間絶縁材料と比較検討を行った。

また、合成時のエネルギー消費を抑えるために、電極間距離を1 mm以下に設定できるように合成装置を改造した。これによって、100 V以下の低電圧でのCN_x膜の合成を試みる。さらに、大面積基成膜の可能性を検証するために、直径4インチ(100 mm)のSiウェハ上へのCN_x膜の合成を試みた。

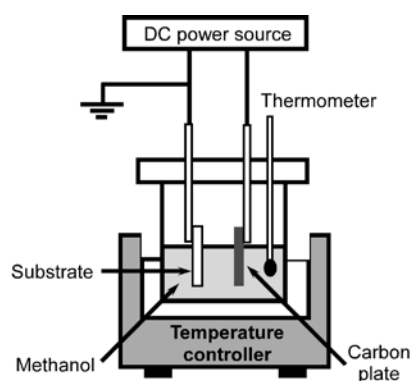


図1 液相合成装置の概略図

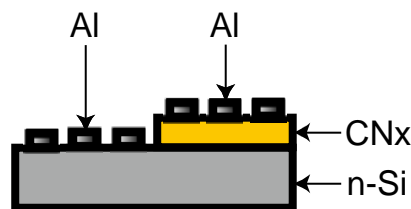


図2 CN_xを絶縁層としたMIS構造

4. 研究成果

(1) 液相合成したa-CN_xの組成

アクリロニトリル中でSi基板に対して1000~3000 Vの直流電圧を印加することによって、正バイアスと負バイアスのいずれの極性においても均一な膜が堆積することが確認された。堆積した膜の組成や不純物を評価するためにXPSの測定を行い、図3(a)および(b)に示すようなスペクトルが得られた。

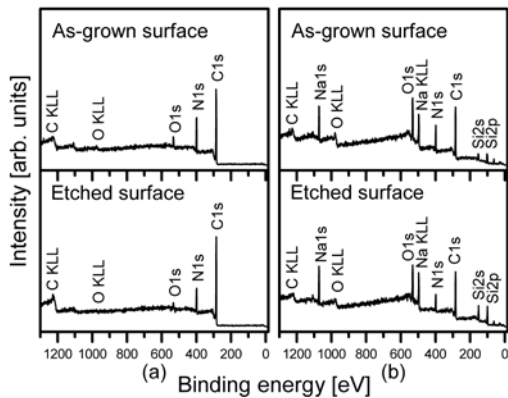


図 3(a)正バイアスおよび (b) 負バイアス下で堆積した膜の XPS スペクトル

正バイアス下で堆積した膜では、主に C、N、O に対応したピークが検出された。さらに、試料表面を Ar イオンでエッチングすることで、酸素濃度は 8% から 3% に減少した。膜中の C に対する N の割合 (N/C 比) は 20~30% で、正バイアス下で堆積した膜が C と N を主成分とする CN_x であることがわかる。一方、負バイアス下で堆積した膜の XPS スペクトルも C、N、O が主成分であることを示しているが、これ以外に Na に起因するピークも検出されている。一般に、Na のようなアルカリ金属は半導体デバイスの劣化を引き起こすことが知られている。したがって、 CN_x 膜中への不純物の混入を防ぐことは、液相堆積を半導体プロセスへ適用するために不可欠である。

次に、アクリロニトリルを何度も繰り返し使用して合成実験を行い、 CN_x 膜の組成や不純物が反応の進行とともにどのように変化するか XPS により評価した。図 4 (a) および (b) に、正バイアスおよび負バイアス下で堆積した膜の XPS スペクトルの変化を示す。

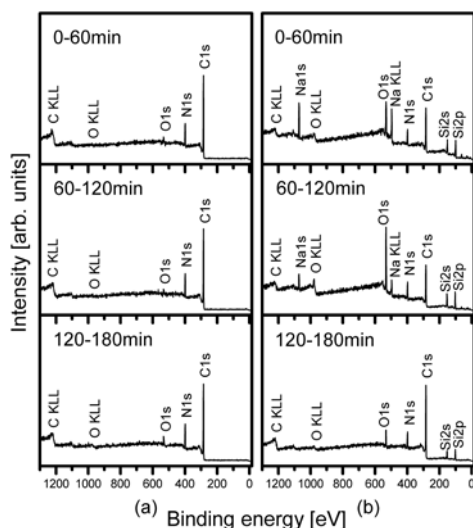


図 4(a)正バイアスおよび (b) 負バイアス下で繰り返し合成した CN_x 膜の XPS スペクトル

正バイアス下で堆積した a- CN_x 膜では XPS スペクトルはほとんど変化していない。一方、負バイアス下で堆積した a- CN_x 膜では、同一のアクリロニトリル中で合成を繰り返すことで Na および O のピークは著しく減少した。特に、反応時間が 180 min 以上になると Na のピークはほとんど検出されなくなる。これらの結果は、直流電圧を一定時間印加することで溶液中の不純物が除去され、堆積した膜のイオン性不純物を低減可能であることを示している。

(2) 比誘電率の評価

液相中で堆積した CN_x 膜上に Al 電極を蒸着して、図 2 に示すような金属-絶縁膜-半導体 (MIS) 構造を形成し、抵抗率や比誘電率等の測定を行った。堆積した膜の抵抗率は $10^{16} \Omega \text{cm}$ 以上であり、層間絶縁層として十分な絶縁性であることがわかった。MIS キャパシタの C-V 特性は明瞭な蓄積、空乏、および反転を示し、比誘電率の算出に必要な蓄積容量が得られた。断面 SEM により測定した CN_x の膜厚および蓄積容量から算出した比誘電率 k と膜厚の関係を図 5 に示す。これより、膜厚とともに比誘電率も減少する傾向にあることがわかる。今回様々なパラメータで合成実験を行った中で、最も低い比誘電率は 2.4 であった。これは窒化ホウ素系、SiCOH 系、ナノダイヤモンド等と比べても遜色ない値であり、液相合成した CN_x 膜の low- k 絶縁膜としての適性を示している。

さらに、高分解能 SEM によりそれぞれの膜の微細構造を調べたところ、アクリロニトリル中で堆積した CN_x 膜が微細な空孔からなる多孔質膜であり、さらに空孔のサイズや密度は合成時のパラメータに依存することがわかった。現時点までに目標とする比誘電率 ($k < 2$) を得ることはできなかったが、堆積後の処理によって CN_x 膜の微細構造を制御することで、膜の抵抗率や比誘電率等を改善できると考えている。

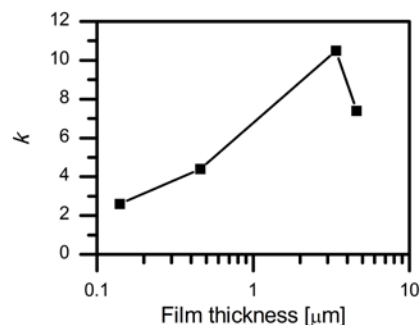


図 5 比誘電率 k と膜厚との関係

(3) 低電圧化および大面積化

これまでに図 1 のような合成装置により CN_x 膜の合成や物性評価を行なってきた。この装置では合成時に 1500~3000 V という非常に高い電圧が必要で、大面積基板上への合成を行う際には消費電力の増大が懸念される。そこで、合成反応時の電圧を低減するために、溶液中の電極間距離を 1 mm 以下に設定できるように合成装置を改良した。電極間を 1 mm とし、100~300 V の低電圧下で合成実験を行った結果、いずれの電圧においても CN_x 膜が均一に堆積した。さらに、電極間を 0.2 mm まで近づけることで、60 V という低電圧で CN_x 膜の合成が可能になった。

合成時間に対する CN_x の膜厚の変化を図 6 に示す。膜厚と合成時間の関係は概ね線形であるが、電界が大きくなると膜厚の増加率が時間とともに変化する傾向が見られる。これより求めた堆積速度と電界との関係を図 7 に示す。電極間距離 1 mm あたり 150~300 V の電圧を印加したとき、堆積速度は 20~60 nm/h である。100 nm の絶縁膜を堆積するに要する時間は 5 分以内であり、実用的な堆積速度であることがわかる。

電極間距離を 1 mm、電圧を 200 V の条件下で直径 4 インチ (100 mm) の Si ウェハ上に CN_x 膜の堆積を試み、図 8 に示すようにウェハ全面にわたって均一な膜が得られた。基板面積の増大によって合成時に溶液中を流れる電流の絶対値は増加するが、図 9 に示すように、電流密度は基板面積とともに減少することがわかった。これは基板面積の増加によって理想的な平等電界条件に近づき、電界による合成反応が効率的になったためと思われる。100 mm 基板上に合成する際の単位面積あたりの消費電力は 0.2 W/cm² であることがわかる。これは 400 mm ウェハでは 250 W に相当し、気相合成法など比べて極めて低い消費エネルギーで大面積基板上に成膜可能であることがわかった。

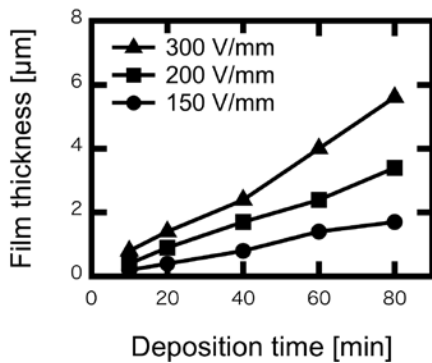


図 6 堆積時間にもなう膜厚の変化

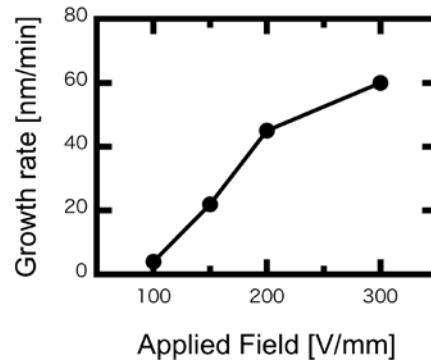


図 7 堆積速度と電界との関係

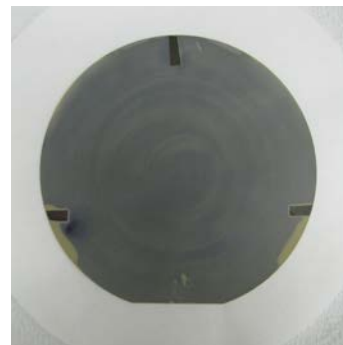


図 8 100mm ウェハ上に堆積した CN_x 膜

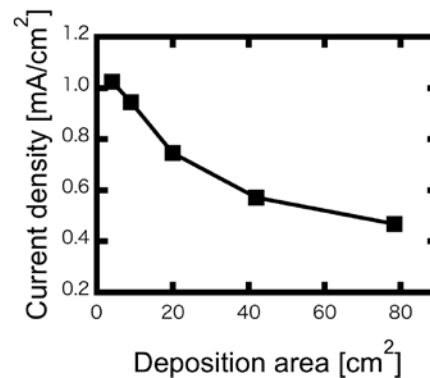


図 9 合成時の電流密度と基板面積との関係

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 2 件)

- ① H. Kiyota, M. Higashi, T. Kurosu, and M. Chiba, "Composition, Bonding state, and Electrical Properties of Carbon Nitride Films Formed by Electrochemical Deposition Technique", MRS Symposium Proceeding, **1282** (2011) a05-33. 査読有

② M.Higashi, H.Kiyota, T.Kurosu and M.Chiba, “*Liquid Phase Deposition of Carbon Nitride Films for Application as Low-k Insulating Materials*”, Japanese Journal of Applied Physics **50** (2011) 061502. 査読有

〔学会発表〕(計 21 件)

① M.Higashi, H.Kiyota, T.Kurosu, and M.Chiba, Correlation of Film Density and Dielectric Constant of Liquid Phase Synthesized Carbon Nitride, MRS 2012 Fall meeting (Boston, USA, 2012.11.28)

② H.Kiyota, M.Higashi, M.Chiba, and M.Gamo, Low-voltage Electrochemical Synthesis of Low-k Carbon Nitride Films on Large-scale Substrates, MRS 2012 Fall meeting (Boston, USA, 2012.11.26)

③ 東幹晃, 清田英夫, 黒須楯生, 千葉雅史, Al 基板に窒化炭素膜を液相合成する際の電圧印加極性の影響, 第 73 回応用物理学会学術講演会(愛媛大学、愛媛、2012.9.13)

④ 東幹晃, 清田英夫, 黒須楯生, 千葉雅史, Si 基板に窒化炭素膜を液相合成する際の電圧印加極性の影響, 第 73 回応用物理学会学術講演会(愛媛大学、愛媛、2012.9.13)

⑤ 東幹晃, 清田英夫、黒須楯生、千葉雅史, Si および Al 上に液相合成法を用いて堆積させた窒化炭素膜の組成評価, 第 59 回応用物理学関係連合講演会(早稲田大学, 東京, 2012.3.17)

⑥ 東幹晃, 清田英夫, 黒須楯生, 千葉雅史, 液相成長技術を用いた窒化炭素膜の大面積堆積, 第 31 回表面科学学術講演会(タワーホール船堀, 東京, 2011.12.15)

⑦ M.Higashi, H.Kiyota, T.Kurosu, and M.Chiba, Electrical Properties of Carbon Nitride Films Deposited in Acrylonitrile Using Liquid Phase Deposition Technique, The 6th International Symposium on Surface Science (Tower Hall Funabori, Tokyo, 2011.12.12)

⑧ H.Kiyota, M.Higashi, and M.Chiba, Scalability for Liquid-Phase Synthesis to Deposit Low-k Carbon Nitride Films on Large-Scale Substrates, MRS 2011 Fall Meeting (Boston, USA, 2011.11.30)

⑨ M.Higashi, H.Kiyota, T.Kurosu, and M.Chiba, Large Area Deposition of Carbon Nitride Films by Newly Liquid Phase Technique, MRS 2011 Fall Meeting (Boston, USA, 2011.11.30)

⑩ 東幹晃, 清田英夫, 黒須楯生, 千葉雅史, アクリロニトリル中で金属基板上に堆積した窒化炭素膜の組成評価, 日本金属学会 2011 年秋期講演大会(沖縄コンベンションセンター, 宜野湾市, 2011.11.7)

⑪ 東幹晃, 清田英夫, 黒須楯生, 千葉雅史, 液相中で堆積した窒化炭素膜の電気的特性の評価 [III], 第 72 回応用物理学会学術講演会(山形大学, 山形, 2011.8.31)

⑫ 東幹晃, 清田英夫, 黒須楯生, 千葉雅史, 液相堆積法を用いた窒化炭素膜の大面積成膜, 第 72 回応用物理学会学術講演会(山形大学, 山形, 2011.8.31)

⑬ 東幹晃, 清田英夫, 黒須楯生, 千葉雅史, 金属基板上への窒化炭素膜の液相堆積 [II], 第 72 回応用物理学会学術講演会(山形大学, 山形, 2011.8.31)

⑭ M.Higashi, H.Kiyota, T.Kurosu, M.Chiba, Fabrication of Low-k Carbon Nitride Films by Liquid Phase Deposition, International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2011 (Kunibiki Messe, Shimane, Japan, 2011.5.19)

⑮ H.Kiyota, M.Higashi, T.Kurosu, M.Chiba, Liquid-Phase Deposition of Low-k Carbon Nitride Films, International Conference on Metallurgical Coating and Thin Films 2011 (San Diego, USA, 2011.5.5)

⑯ 東幹晃, 清田英夫, 黒須楯生, 千葉雅史, 液相中で堆積した窒化炭素膜の電気的特性の評価 [II], 第 58 回応用物理学関係連合講演会(神奈川工科大, 厚木, 2011.3.27)

⑰ H.Kiyota, M.Higashi, T.Kurosu, and M.Chiba, Composition, Bonding state, and Electrical Properties of Carbon Nitride Films Formed by Electrochemical Deposition Technique”, MRS 2010 Fall meeting (Boston, USA, 2010.11.29)

⑱ 東幹晃, 清田英夫, 黒須楯生, 千葉雅史, 液相堆積した窒化炭素膜の結合状態および電気的特性の評価, 第 30 回表面科学学術講演会(大阪大学, 大阪, 2010.11.4)

⑱ 東幹晃, 清田英夫, 黒須楯生, 千葉雅史,
金属基板上への窒化炭素膜の液相堆積[I],
第71回応用物理学会学術講演会(長崎大学,
長崎, 2010.09.16)

⑳ M.Higashi, H.Kiyota, and T.Kurosu,
Electrical Properties of Liquid-Phase
Deposited Carbon Nitride Films,
International Conference on Metallurgical
Coating and Thin Films 2010(San Diego,
USA, 2010.4.29)

㉑ M.Higashi, H.Kiyota, T.Kurosu, M. Chiba,
Composition and Electrical Properties of
Liquid-Phase Deposited Carbon Nitride
Films, International Symposium on Organic
and Inorganic Electronic Materials and
Related Nanotechnologies (Toyama Univ,
Toyama, 2010.6.24)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清田 英夫 (KIYOTA HIDEO)
東海大学・産業工学部・教授
研究者番号: 80269109

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

蒲生 美香 (GAMO MIKA)
東洋大学・理工学部・教授
研究者番号: 00323270

安藤 寿浩 (ANDO TOSHIHIRO)
独立行政法人物質材料研究機構・ナノ物資
ラボ・グループリーダー
研究者番号: 80343846