21407 フロー超臨界薄膜装置による薄膜の堆積特性と長時間成膜への適用

Long time Cu film deposition from supercritical carbon dioxide fluids using a flow-type apparatus

正 近藤英一 (山梨大) ○学 松原正弘 (山梨大院)

Eiichi KONDOH, University of Yamanashi, Takeda 4-3-11, Kofu, Yamanashi

Masahiro MATUBARA, University of Yamanashi, Takeda 4-3-11, Kofu, Yamanashi

Key Words: *supercritical Fluids, Copper interconnect*

A supercritical fluids is a high-pressure medium that possesses unique features such as solvent ability and nano penetration capability. Using supercritical carbon dioxide fluids as a medium for thin film deposition provides excellent gap-filling and step-coverage possibilities. We have developed a flow-type deposition apparatus that enables continuous supply of metal precursor with fixed deposition parameter. A long time Cu deposition carried out using a flow-type apparatus with supplying $\text{Cu}(\text{dibm})_2$ dissolved in acetone continuously to the reactor. The film thickness deposited was 1.4 ~ 2.9 μm . MEMS bridging vias with 10 μm dia. via were deposited and good filling was observed.

1. 緒言

LSI の小型化・高集積化に対する要求が、近年急速に高まって来ている。これらの実現にはナノレベル微細配線や 3D-IC 用貫通電極などの基礎配線技術開発が必要とされ盛んに研究されている。

この為の技術のひとつとして、超臨界 CO_2 中で Cu 錯体を還元し薄膜を堆積する方法がある。超臨界 CO_2 は液体に近い密度と溶媒力に加え、気体なみの高い拡散性と低粘度をもち、しかも表面張力ゼロである為、どんな狭い所へも浸透していく特異な流体である。超臨界 CO_2 を利用した薄膜堆積技術は埋め込み性、段差被覆性に極めて優れており、微細配線やアスペクト比の高い貫通電極用の金属堆積には極めて適している。

我々は超臨界 CO_2 中で成膜原料の有機金属錯体を連続供給でき、しかも成膜パラメータ（原料濃度、 H_2 濃度、圧力、温度、時間など）を独立に制御できる方式の超臨界薄膜堆積システムを開発し、成膜特性について検討してきた^(1, 2)。

本稿では長時間連続堆積特性を中心に成膜特性を報告する。

2. 実験

図 1 にフロー方式実験装置の概略図を示す。0°C に保持した液化 CO_2 をポンプで加圧し、これにガス混合ユニットを用いて H_2 を添加する。原料の金属錯体には $\text{Cu}(\text{dibm})_2$ を使用し、アセトン補助溶剤に溶解しポンプで CO_2 に注入する。系の圧力は自動調圧弁で設定圧力に保持する。反応容器の手前には 150°C に設定されたプレヒートシステムを配置し、反応容器に流入する CO_2 を予備加熱する。

成膜温度は 200°C ~ 280°C、 H_2 濃度はそれぞれ 0.4 mol%、1.2 mol%、原料濃度は 3 ~ 300 ppm、アセトン濃度は 6 mol%、圧力と体積時間は 10 MPa、1 hr ~ 8 hr とした。

埋め込み性は 5 ~ 10 μm の開孔径(非貫通)をもつ Si ウエハーで検討した。尚、堆積に先立ち SEM 用コータを用いて

nom.-50 Å の Au を核発生の為にスパッタした。

Fig.1 Schematic diagram of a flow-type reaction system

Fig.2 Deposition time dependence of copper film thickness

3. 結果と考察

図2は240℃に於ける堆積時間と膜厚の関係を示す。

8時間におよぶ全時間範囲で堆積時間と膜厚には良い直線性が観られ、6時間～8時間の長時間連続成膜では数 μm 厚の均一な膜が得られた。この長時間連続成膜が可能なのは本装置がフロー方式である為に原料を長時間供給できること、成膜パラメータを独立に精度良く制御できることによるものである。更に堆積時間を長くすることにより、膜厚を大とすることができる為、開孔径が $5\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ であるようなビアの穴埋めが可能となると推察される。

図3は長時間連続成膜で得られたCu膜の写真を示す。堆積条件は240℃、10MPa、Cu(dibm)₂濃度57ppm、H₂濃度1.2mol%とした。堆積時間が4hrと8hrのいずれの場合も均一な光沢のある膜が得られた。膜の大きさは40mm X 8mmである。

図4は貫通ビア孔内へのCuの堆積状態を示す。 $10\mu\text{m}$ 径のビア孔内へ約 $90\mu\text{m}$ の深さまで堆積されていた。膜厚は孔入り口付近では約 $2\mu\text{m}$ で、深さとともに減少する傾向が観られた。堆積時間を更に長くすれば、埋め込み貫通電極の形成が可能と期待できる。

図5はH₂濃度を変えた場合の堆積速度のアレニウスプロットを示す。H₂濃度が0.4mol%、1.2mol%の場合の活性化エネルギーはそれぞれ0.36eV、0.41eVであったことから、H₂濃度依存性が若干観られるものと推測される。これらの値はCu(hfac)₂-H₂(0.45eV)⁽³⁾よりもやや小さい。Cu(hfac)₂-H₂の場合には補助溶剤を使用していないので、この低下は補助溶媒の効果によるものと推定される。今回、H₂濃度が高い場合よりも低い方が成膜速度が大きくなったが、現在、考察中である。

Fig.3 Photo of Cu films deposited by H₂-assisted reduction of Cu(dibm)₂ in supercritical CO₂. (Deposition conditions: left-4hr, right-8hr, 10 MPa, 57 ppm Cu(dibm)₂ and 1.2 mol% H₂)

Fig.4 Cross-sectional SEM image of Cu filled in vias with $10\mu\text{m}$ dia. x $90\mu\text{m}$ deep. Deposition condition: 240℃, 8hr, 10 MPa, 57 ppm Cu(dibm)₂ and 1.2 mol% H₂)

Fig.5 Arrhenius plots of deposition rate for different H₂ concentrations. Pressure, temperature, time and Cu(dibm)₂ concentration, 10MPa, 240℃, 60min, 57ppm, respectively.

4. まとめ

我々の開発したフロー方式超臨界Cu薄膜堆積装置は連続的に原料を供給できる。そのため長時間連続成膜が可能となり、膜厚が数 μm のCu膜を得ることができた。又、本装置の特徴である成膜パラメータの独立制御により最適堆積条件下で、長時間連続成膜が可能となり均一な厚いCu膜を得ることができる。数 μm の開孔径をもつビア孔内を埋め込む貫通電極用プロセスへの実用化が期待される。

5. 文献

- (1) 福田順平、近藤英一、日本機械学会関東支部第11期総会講演会講演論文集、p.277 (2005)
- (2) 廣瀬みちる、福田順平、近藤英一、日本機械学会関東支部第12期総会講演会講演論文集、p.45 (2006)
- (3) E. Kondoh and J. Fukuda, J. Supercritical Fluids, in printing (available online)