

半導体製造プロセスへの親和性予測指標の適用検討 ～半導体関連材料の効率的な開発に向けた 活用のご提案～

大阪ラボラトリー 島森 拓土 / マテリアル事業部 寺谷 武

電子製品の小型化や高機能化の潮流のなかで、材料間の界面制御の重要性はより増している。成膜、洗浄といったプロセスごとに候補となる化合物種は多岐にわたり、生じる界面も異なるため、プロセス全体を通して最適な化合物種や表面状態の組み合わせを探索することは容易ではなく、膨大な時間とコストを要する。

この課題解決に向けて、ハンセン溶解度パラメータ（HSP：Hansen Solubility Parameters）を親和性予測の指標として提案する。当社では、一般的な溶解性固体・液体に加えて、半導体分野に使用される材料の HSP 評価実績がある。本稿では、HSP を用いた評価手法の特徴を概説し、様々な形態の化合物で HSP を取得できることを示す。また、活用例として塗布プロセスや洗浄プロセスを想定した材料選定事例について述べる。

1 はじめに

～半導体関連材料の開発における課題と提案～

これまで半導体は、いわゆるムーアの法則に沿って集積度を増加させることで省電力化や高性能化を達成し、1枚のウェハからより多くの良品チップを取り出すことでコスト削減を継続し進化してきた。しかし、微細化が物理的な限界に近付いていること、さらには EUV 露光装置に代表される最先端の製造装置が非常に高額であることなどから、従来路線上の技術開発だけでは市場要求に対応できない状況になりつつある。そこで Beyond Moore という言葉と共に、アドバンスドパッケージングなる後工程に焦点を当てた開発が加速している。この先端後工程では、従来とは異なり最終製品まで異種化合物（有機物・無機物）の接合や積層が多く存在する。各種機能を実現しながらも反りや剥離といった不具合を生じさせないように、技術力のある日本の材料メーカーがしのぎを削って材料開発を行い、材料の組み合わせやプロセスの最適化を検討している。しかし、材料固有の物性値（硬度、動粘度、線膨張係数など）は評価できても、材料間の界面の相性（親和性）に関する評価手法は限られているため、試作を繰り返して膨大な組み合わせの中から最適解を探す労力は想像に難くない。工程では、洗浄、成膜、フォトリソグラフィーなどのプロセスごとに異なる界面（固体－液体、固体－気体、固体－固体）

が発生する。各プロセスの材料種は多岐にわたるため、それぞれの界面を一つずつ制御するには、試作と検証に要する時間とコストが無視できないほど膨らみ、開発スピードのボトルネックになることは避けられない。なお、最適解を探すという課題は、プロセスの最適化が界面の親和性の制御に基づいているという点において、前工程にも共通する課題とも考えられる。

これらの課題を解決する手段として、化合物の化学的な相互作用に基づく物性値である HSP を化合物界面の親和性予測の指標として提案する。当社では、一般的な溶解性固体・液体に加えて基板や粉体など固体表面の HSP を実験的な手法を用いて数値化することができ、半導体分野に使用される材料の評価経験も蓄積してきている。図1の右に示すように、HSPに基づいた

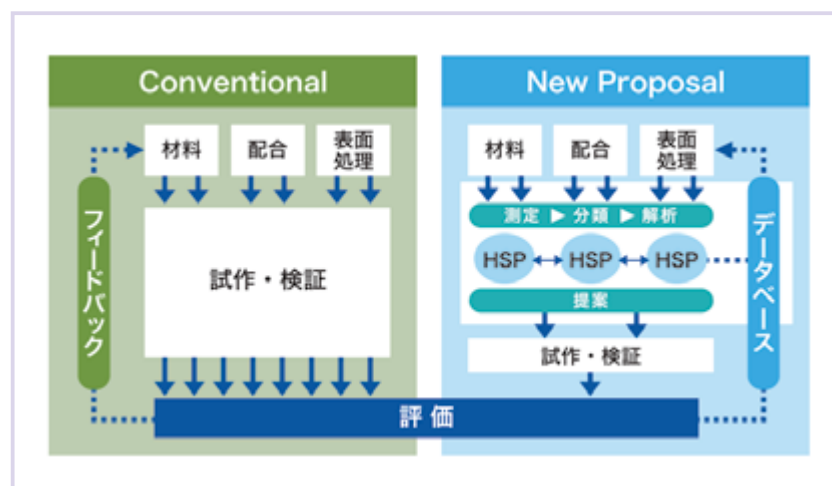


図1 HSPを活用した効率的な材料選定の提案

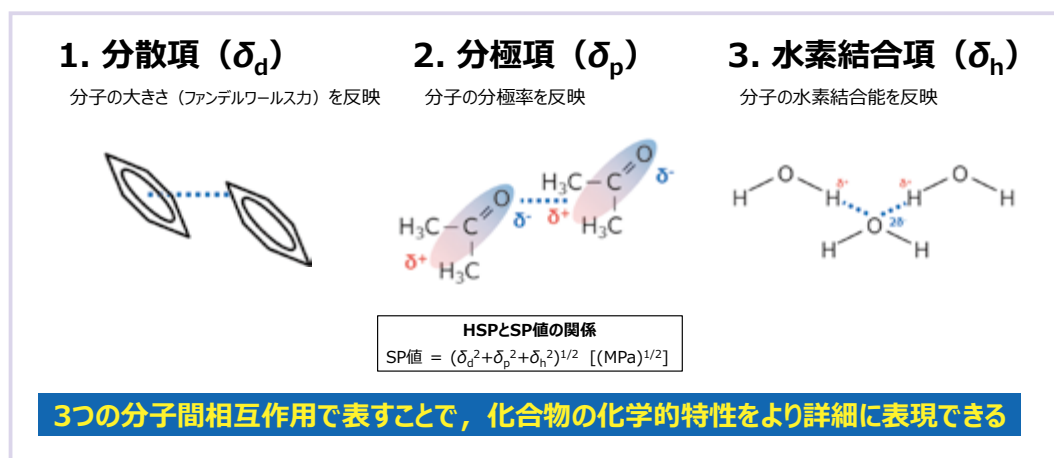


図2 HSPの3つのパラメータ

界面の親和性を判断するプロセスを導入することで、試作・検証の前段階で効率的な材料選定やシミュレーションができ、試作や検証にかかるコストを削減しつつ、開発をさらに促進することができる。本稿では、HSPを用いた効率的な材料選定事例について述べ、半導体分野におけるHSPの有効性を示す。

2 ハンセン溶解度パラメータ (HSP)

HSPの説明の前に、HSPの基本となる溶解度パラメータ (SP値: Hildebrand Solubility Parameter) について述べる。SP値は溶媒の凝集エネルギー（蒸発熱）をモル体積で除した値で定義され、分子間力の大きさを表す。文献¹⁾等に値が記載されており、ポリマーを溶解させる溶媒選定の指標として活用されてきた。また、SP値は接着強度とも関連しており、ポリマーフィルムのSP値と近いSP値を持つ接着剤を用いた場合にお

いて、剥離強度が最も高くなることが報告されている²⁾。

HSPは、SP値と同様に分子間力の強さを反映した物性値であり、SP値を拡張させた値である。分子間力を以下の3つの代表的な分子間相互作用で表し、化合物の化学的な特性をより詳細に表現できることが特徴である³⁾ (図2)。

- ・分散項: δ_d (ファンデルワールス力の大きさを反映した値)
- ・分極項: δ_p (双極子間力の強さを反映した値)
- ・水素結合項: δ_h (水素結合力の強さを反映した値)

HSPは3つの数値から成るため、化合物を、各相互作用項を軸とする3次元空間上のひとつの点として図示することができる。図3に、代表的な有機溶媒のHSPを示す。メタノールとエタノールや、ヘキサンとベンゼンといった化学的に性質が近い溶媒が、空間上でも近くに位置している。なお、SP値は

原点から各点までの距離に相当する。ここで、エタノールとアセトニトリルに注目すると、2つの溶媒のSP値はほぼ同じ¹⁾であるが空間上では点は離れている。これは、極性溶媒がプロトン性溶媒 (エタノール) と非プロトン性溶媒 (アセトニトリル) として化学的に区別されることによる。SP値の一つの値では区別が難しかった極性の種類の違いを表すことができることも、HSPの特徴と言える。これらの特徴から、HSPは化合物の化学的な類似性を視覚的にも

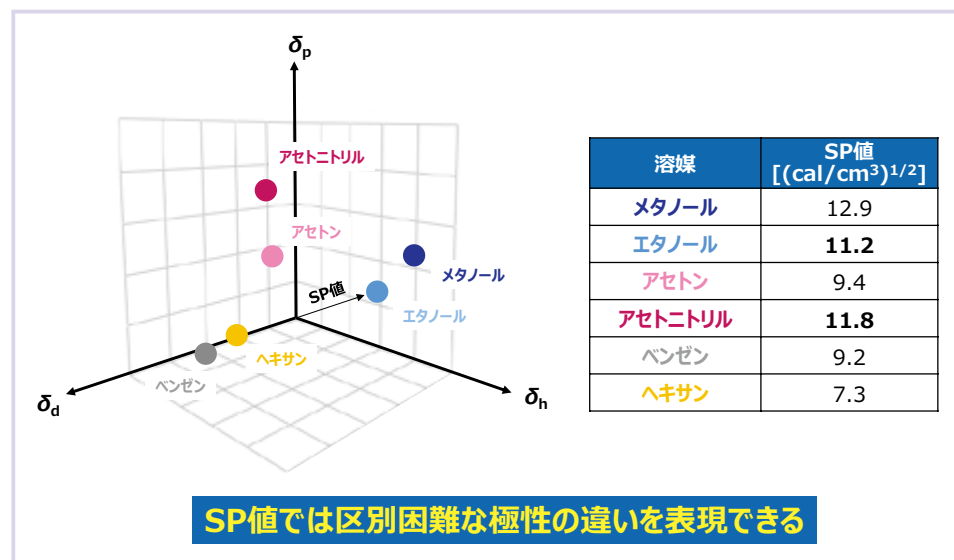


図3 有機溶媒のHSP

表現可能な値であると言える。一般的に、化学的な性質が近い化合物は互いに親和性が高いと言えるため、HSP を親和性の指標として活用することができる。

当社では、化合物の形態や性状ごとに適切な親和性分析手法を適用し、実験的に HSP を取得している。以下では、半導体製造プロセスで見られる様々な親和性に起因する現象を題材に、HSP の活用事例について述べる。

3 HSP の活用事例

3.1 密着性を向上させる有機膜種の選定

親和性の予測事例として、基板表面と有機膜の密着性を取り上げる。ここでは、密着性が高くなるメカニズムを理解しつつ、密着性が高い有機膜の選定を試みた。従来の材料選定プロセスでは、有機膜を塗布した基板をすべての組み合わせで試作し、密着強度の検証結果から最適な有機膜種を決定するが、有機膜種の候補が多いほど試作・検証に膨大な時間とコストを要する。試作前に密着性の程度を予測し最適な有機膜を効率的に選定する目的で HSP を活用した事例を以下に述べる。

基板および有機膜のモデル試料として、アルミ箔および市販のポリマー材料を使用した。各物質の HSP を図 4 に示す。アルミ箔の HSP の算出には、HSP が既知の有機溶媒を用いて測定した接触角の結果を使用した。ポリマーの HSP は溶媒に対する溶解試験の結果から求めた。ポリマー溶液をアルミ箔に塗布・乾燥した塗布膜の密着性の指標として剥離強度を測定し、測定結果と HSP の関係を考察した。結果を図 5 に示す。横軸は

アルミ箔とポリマーの HSP 間距離を表し、縦軸は剥離強度を表している。アルミ箔の HSP に近いポリマー（ポリマー A・分子量 低）ほど剥離強度が高く、距離が離れるにつれて強度が低くなる傾向となった（ポリマー B, C）。また、ポリマー A の分子量によっても HSP が異なり、剥離強度に違いが見られている。この結果から、分子量が低いポリマー A は密着性が高いと期待される材料候補として選定でき、ポリマー B および C は検討の優先度を下げてもよいと判断できる。

このように、試作・評価の前に化合物の HSP を取得することで密着性の程度を予測でき、目的とする材料種の絞り込みや、検討の優先順位付けが可能になる。

3.2 洗浄溶媒の選定

続いて、洗浄溶媒の選定に関する事例について述べる。基板上に有機膜が二層積層された試料を想定し、中間層に与える影響を最小限にしつつ最表面層のみを洗浄によって除去できる溶媒の選定を試みた。最表面層および中間層の有機膜の HSP を図 6 に示す。緑色の円の中心が有機膜の HSP を表し、円の大きさは親和性の範囲を表す。円の内部に位置する溶媒(青丸)は、円の中心に近いもののほど有機膜を溶解させる効果が高く、中間層の溶媒 c や溶媒 b のように、中心から離れるほどその効果が低くなる傾向がある。

最表面層と中間層の円を重ねた図 7 から、最表面層の HSP に最も近く、かつ中間層の HSP から最も離れた溶媒 a が洗浄溶媒の候補として適していると考えられる。一方で、溶媒 c は、

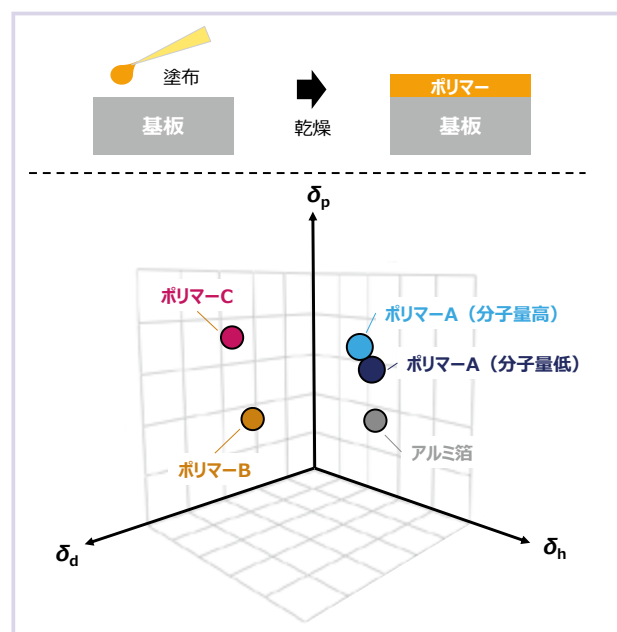


図4 アルミ箔とポリマーのHSP

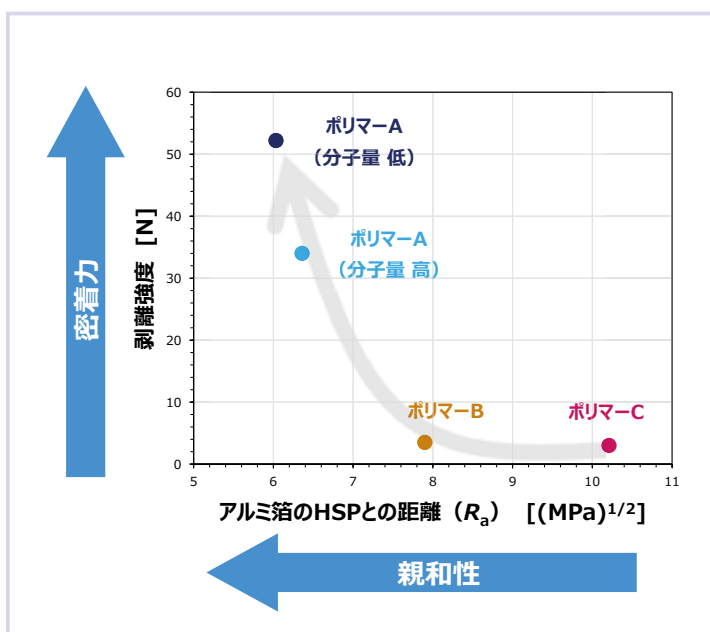


図5 HSPと剥離強度の関係

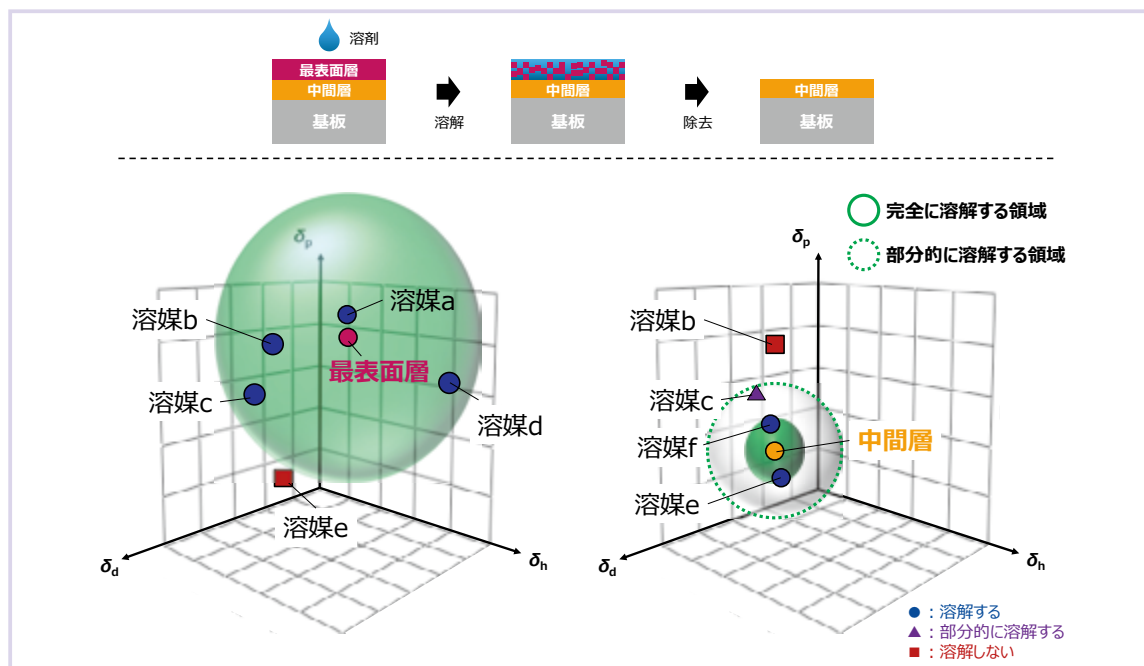


図6 最表面層と中間層のHSPとハンセン球

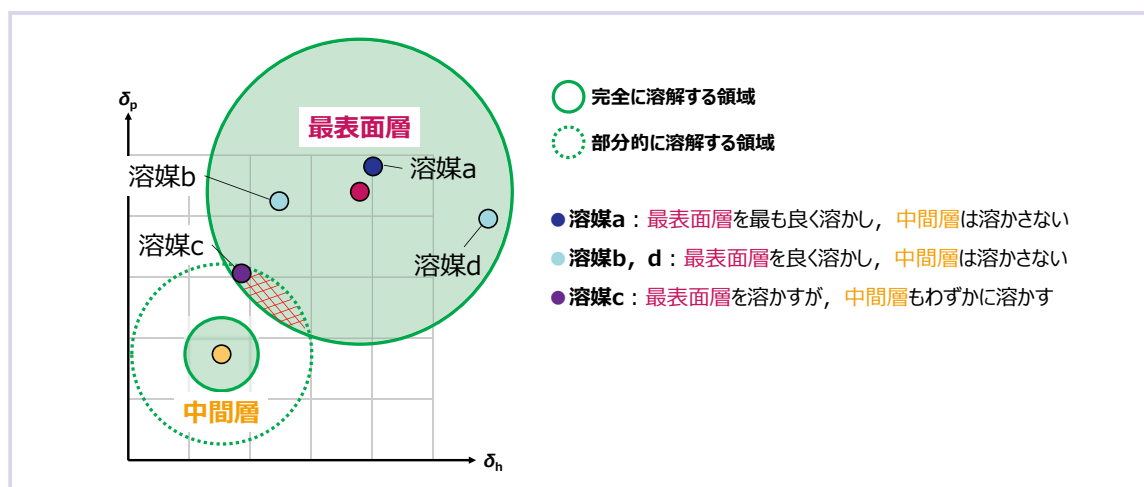


図7 各溶媒に対する有機膜の溶解性

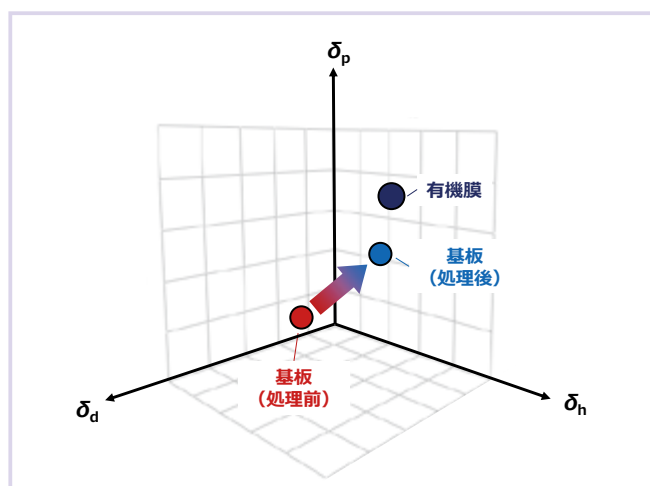


図8 HSPを活用した表面処理の方向性の決定

最表面層を溶解させることは可能だが、同時に中間層を一部溶解させるとも考えられるため、特定の層のみを洗浄する溶媒としては適さないとして除外できる。

3.3 その他の事例

3.1 節の密着性予測の事例は最適な有機膜種の選定というアプローチであったが、基板側を変更するアプローチも考えられる。基板表面の改質を例にすると、図8に示すように、有機膜のHSPに近づく処理（この例では、極性と水素結合性を向上させる処理）によって密着性の向上が期待されると考えられる。また、3.2 節の洗浄溶媒の選定では、最適な溶媒が選定できたとしても、その溶媒が物性や安全上の問題から使用できない場合も

想定される。仮に、図 7 に記載の溶媒のうち溶媒 a が使用不可であり、使用できる溶媒が溶媒 b、溶媒 c および溶媒 d であったとする。溶媒 b は溶媒 a よりも最表面層の HSP から離れているため洗浄効率が低いと予想され、溶媒 c は中間層の一部を溶解させる懸念がある。また、溶媒 d は、溶媒 b と同様に最表面層の HSP から離れているため、洗浄効率は溶媒 b と同等であると予想できる。この場合図 9 に示すように、溶媒 c および d を任意の比率で混合し、最表面層の HSP に近づけることで、溶媒 c および d を単独で使用した場合の洗浄効率よりも向上させることができると考えられる。

以上の例は塗布プロセスや洗浄プロセスを想定したものであるが、研磨プロセスで使用する CMP（Chemical Mechanical Polishing）スラリーの材料選定にも HSP が活用できる。当社はスラリー中の粉体の親和性や分散性の評価技術を強みとしており、砥粒粒子表面の HSP を取得し、砥粒の HSP に近い溶媒や添加剤を選定することで、分散性の良い CMP スラリーの構成成分の組み合わせを決定できる。

4 おわりに

本稿では、界面の親和性に着目し、基板表面やポリマーなど様々な形態の化合物に対する HSP を活用しながら、半導体製造における塗布プロセスや洗浄プロセスを想定した事例について述べた。半導体分野における技術革新は日進月歩であり、微細化の限界という制限に後押しされる形でさらに加速しているように思われる。目まぐるしい技術革新の速さのなかで、膨大な化合物種の組み合わせの中から、適切な解をいかに効率的に探し出せるかが今後さらに求められる。そのなかで、HSP は暗中模索から脱却する手がかりとなり、開発スピードを大きく後押しする指標として活用できる。

HSP を用いた評価を通して、半導体製造プロセスに関わるすべてのお客様に対する開発支援に貢献できれば幸いである。

文 献

- 1) 浅原照三, 戸倉仁一郎, 大河原信, 熊野谿従, 妹尾学: “溶剤ハンドブック”, p. 62 (1976), (講談社サイエンティフィク) .
- 2) Y. Iyengar and D. E. Erickson, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 2311 (1967) .
- 3) Charles M. Hansen: “*Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook*”, Second Edition, p. 4 (2007), (CRC Press) .

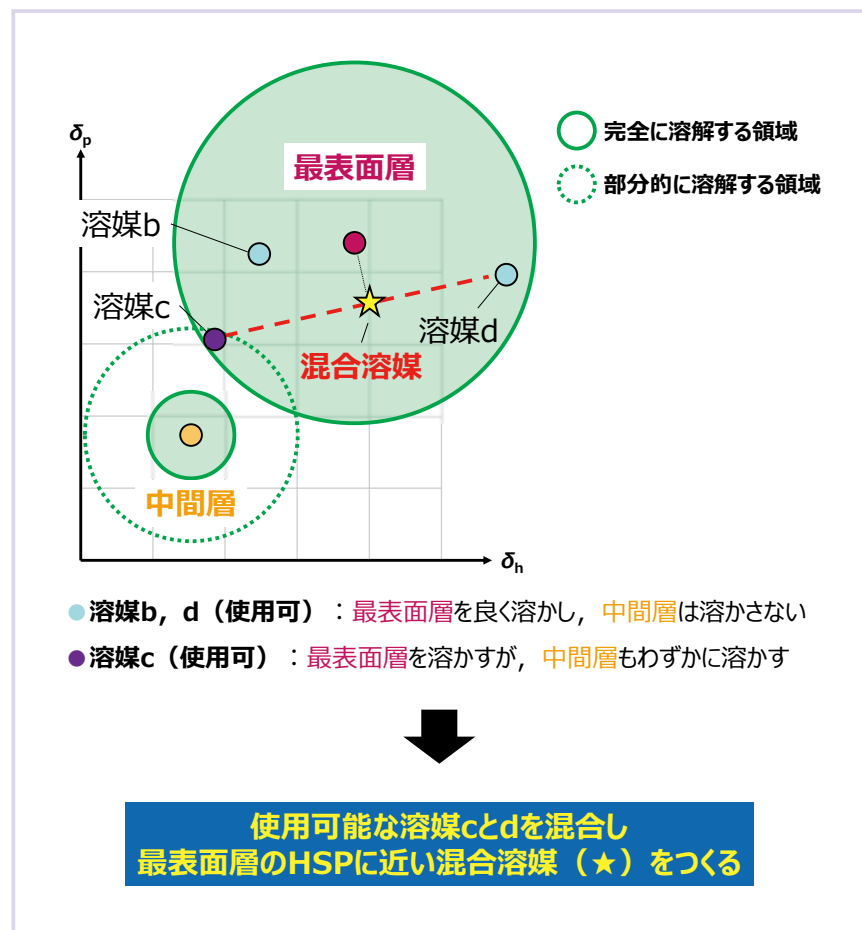


図9 混合溶媒の設計



島森 拓土
(しまもり たくと)
大阪ラボラトリー



寺谷 武
(てらたに たけし)
マテリアル事業部