

①

レーザー誘起プロセスによる薄膜形成
に関する基礎研究

学位論文

レーザー誘起プロセスによる薄膜形成
に関する基礎研究

1990年1月

田中 武

レーザー誘起プロセスによる薄膜形成 に関する基礎研究

梗概	1
第1章 序論	
§ 1. 1 本研究の目的	3
§ 1. 2 本研究の歴史的背景	4
文献	5
第2章 レーザ誘起プロセスに関する主要な理論	
§ 2. 1 はじめに	7
§ 2. 2 気相光解離反応	8
§ 2. 3 レーザ照射下での気相/表面相互作用	14
文献	19
第3章 ArF エキシマレーザを用いたSiの選択的冷却CVD	
§ 3. 1 緒言	20
§ 3. 2 Si薄膜の形成方法	20
§ 3. 3 Si薄膜の選択CVD	22
§ 3. 4 Si薄膜形成の反応モデル	26
§ 3. 5 Si薄膜の膜質評価	34
§ 3. 6 まとめ	36
文献	36
第4章 ArF エキシマレーザを用いたSiの単原子層成長	
§ 4. 1 緒言	37
§ 4. 2 冷却CVD法によるSi薄膜の形成方法	37
§ 4. 3 単原子層成長の機構	38
§ 4. 4 成長表面モフォロジ	43
§ 4. 5 まとめ	45
文献	45

第5章 ArF エキシマレーザを用いたSiO₂のCVD

§5.1	緒言	46
§5.2	SiO ₂ 薄膜の形成方法	46
§5.3	SiO ₂ 薄膜の成長機構 -ガス流量比依存性-	47
§5.4	SiO ₂ 薄膜の成長機構 -反応圧力依存性-	55
§5.5	SiO ₂ 薄膜の電気的特性	60
§5.6	まとめ	60
文献		60

第6章 ArF エキシマレーザを用いた弗素増速酸化膜の形成

§6.1	緒言	62
§6.2	弗素増速酸化膜の形成方法	62
§6.3	弗素増速酸化膜の酸化機構	63
§6.4	酸化膜のエッチングと酸化誘起欠陥	66
§6.5	清浄Si表面のin situ弗素増速酸化膜	69
§6.6	弗素増速酸化膜の界面構造	72
§6.7	レーザ酸化	76
§6.8	弗素増速酸化膜の電気的特性	78
§6.9	まとめ	81
文献		82

結論		84
----	--	----

謝辞		86
----	--	----

本研究に関する発表論文リスト		87
----------------	--	----

レーザー誘起プロセスによる薄膜形成 に関する基礎研究

田中 武

梗概

今日、MOSデバイス、コンピュータに代表される電子機器に必要不可欠なものになっている。電子デバイスの高集積、高密度化更に進めて三次元化は、電子機器の高速化、高密度化へと進められている。そうした流れの中で、半導体素子は微細化され、素子を構成する半導体および絶縁膜は薄くて均一な膜が要求されている。したがって、薄膜作製時に、低損傷で高い制御性を持つ技術が必要になって来ている。

筆者は、低損傷、反応選択性および空間選択性という特徴を持つ光励起プロセスに着目し、その光励起プロセスを用いて半導体および絶縁膜の形成を試みた。本論文は、その中でもSiとSiO₂のレーザー励起CVDの研究成果を中心にまとめたもので論文「レーザー誘起プロセスによる薄膜形成に関する基礎研究」の要旨は下記の通りである。

第1章では、本研究を行なうにあたり、その意義と目的を明らかにし、レーザープロセスに関する研究分野の歴史的背景を概説した。

本研究の目的は、(1) 冷却基板上にガス凝縮層を形成し、吸着層内で起こるレーザー誘起光化学分解により薄膜を形成する方法、すなわち、レーザー誘起クライオジェニックCVD法を用いて、多結晶Si薄膜の選択成長を実現する。(2) レーザー誘起クライオジェニックCVD法において、冷却基板上に形成されるガス凝縮層厚さを制御することにより、Si薄膜の単原子層成長を実現する。(3) Si₂H₆ + N₂O混合ガスを用いるレーザーCVD法により堆積する酸化膜の組成比制御及び化学量論的組成比をもつSiO₂膜を形成する。(4) 乾燥酸素中にNF₃ガスを添加することにより酸化反応をエンハンスさせ、低温で高品質な酸化膜が形成できることおよびレーザー照射により更に低温で酸化膜を形成する。等である。

第2章では、レーザー誘起プロセスを理解する上で、最も重要な気相光解離反応を記述した。レーザー照射下での気相/表面相互作用について述べた。

第3章では、レーザー誘起クライオジェニックCVD法を用いて、冷却基板上に、Si₂H₆凝縮層を形成し、ArFエキシマレーザー照射部のみに多結晶Si薄膜を選

択的に成長できることを示した。その成長メカニズムは冷却基板の上に凝縮した Si_2H_6 分子の非線形光分解反応による準安定Si膜形成と引き続く光励起結晶化プロセスによると解釈された。

第4章では、 Si_2H_6 ガスをを用いたレーザー誘起クライオジェニックCVD法において、成長表面に形成される Si_2H_6 凝縮層の厚さを制御することによりSi薄膜を単原子層ずつ成長できることを示した。さらに、堆積させたSi薄膜の表面ラフネスは $\pm 10 \text{ \AA}$ 以内となり、平坦性の秀れた膜となっている。

第5章では、 $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{N}_2\text{O}$ 混合ガス系を用いたレーザーCVDにおいて Si_2H_6 と N_2O の光分解量をガス流量比、反応圧力、レーザー繰り返し周波数を制御することにより酸化膜の組成をコントロールすることが可能であり、化学量論的組成比を持つ SiO_2 薄膜が形成できる。また、絶縁耐圧 7.9 MV/cm 、固定電荷密度 $1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ と熱酸化膜と比較しても良好な酸化膜が得られる。

第6章では乾燥酸素中に微量の NF_3 ガスを添加し、ArFエキシマレーザーを照射を行なうことにより、ガス相と酸化膜表面で NF_3 ガスのレーザー光分解により生成された弗素ラジカルが酸化反応を増速する。その結果、6 nm以上の酸化膜が 400°C 20分の低温酸化で得られた。

本研究によって得られた成果の工学的意義はおおよそ次のようなものである。

(1) レーザー誘起クライオジェニックCVD法を用いて、多結晶Si薄膜を零下 69°C という低い温度で選択的且つ高速に堆積できることを明らかにした。

(2) 冷却基板の上に形成される Si_2H_6 凝縮層厚さを制御することによりSiの単原子層成長ができることを明らかにした。

(3) Siの単原子層成長を実現するセルフリミティング機構は、 Si_2H_6 分子の吸着第一層目の光化学反応が著しく増速されていることによることを示した。

(4) $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{N}_2\text{O}$ 混合ガス系を用いたArFエキシマレーザーCVDにおいて、 Si_2H_6 と N_2O の光分解種の量を制御することにより、化学量論的組成比を持つ SiO_2 膜が形成できることを明らかにした。

(5) ArFエキシマレーザーを用いたフッ素増速酸化において、6 nm以上の酸化膜が 400°C 20 minの低温酸化で形成できることを明らかにした。

§ 1. 1 本研究の目的

LSI技術の急速な進歩が続く中で、まもなく最小線幅 $0.5 \mu\text{m}$ レベルの加工が実用的となる。デバイスの超微細化の進展により、今後、薄膜形成プロセスの低温化、低損傷化、低応力化、高選択比化、ステップカバレッジの向上などが強く求められるようになる。サブミクロン領域の微細加工技術において、現在広く用いられているプラズマドライプロセスが高エネルギーイオンによる照射損傷の問題に直面している。これらの技術的背景から、光励起反応を用いる半導体のプロセスの低損傷性が注目され、80年代初頭から我々を中心に活発な研究が開始されてから7~8年が経過した。エキシマレーザ、低圧紫外線ランプ、シンクロトロン放射光等のフォトンビームを励起源とする種々の半導体プロセスが提案された。また、直描CVDやパターン転写エッチングといった光の特長を生かす試みも摸索されている。

さて、パターン転写CVD等のレジストレスプロセスは、レジスト処理工程からの重金属汚染の低減、プロセスステップの大幅な減少など利点が多く魅力的である。しかし、LSI表面の凹凸はますます顕著になるので、レーザ光学系の浅い焦点深度が問題として浮上してくる。そこで光強度に対して非線型性の強い反応過程が開発される必要がある。

レーザCVDにおいて、基板の冷却に伴い反応性分子の吸着層が成長表面に形成されると、光照射部の吸着分子のみを光分解することが可能になる。さらに、好都合なことに吸着状態の分子は擬二次元液体とみなせるので、その光吸収スペクトルは、孤立分子のそれより長波長シフトする。また、多層吸着層が形成されると、気相中でわずかに光分解種が作られても基板表面が凝縮層で覆われているから、レーザ照射のない領域では活性種が基板と直接反応できないため、高い空間選択性のあるCVDが実現される。

本研究では、レーザ誘起プロセスによる新しい薄膜形成技術の基礎を確立することを目指している。研究の主な方向は、

- (1) Si薄膜の成長法として、レーザ誘起クライオジェニックCVD (LASER INDUCED CRYOGENIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)法という新成膜法により、多結晶Si薄膜をレーザ照射部のみに選択的に堆積すること。
- (2) レーザ誘起クライオジェニックCVD法において、基板冷却により薄膜成長表面に形成されるガス凝縮層厚さを制御することにより、Si薄膜の単原子層成長を実現し、そのメカニズムを明らかにする。
- (3) $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{N}_2\text{O}$ 混合ガスを用いるレーザCVD法において、化学量論的組成比をもつ SiO_2 膜の形成の方法を確立すること。

(4) 高純度酸素中に NF_3 ガスを微量添加することにより、酸化反応を増速させ、低温で良好な酸化膜が形成できること、およびArFエキシマレーザー照射により更に低温で酸化膜を形成する方法を明らかにする。

などである。

特に(1)、(2)、(4)については、筆者等の研究以外には、世界でも殆ど行なわれていないものである。

§ 1. 2 歴史的背景

現在、光化学反応や光照射による熱化学反応を、半導体製造プロセスへ応用し、薄膜形成、不純物ドーピング、ウェハクリーニング、フォトリソグラフィの工程で用いるための研究が盛んである。

しかしながら、光化学反応を用いた薄膜形成の試みは、近年まで非常に少なかった。1961年に東北大学電気通信研究所の西沢潤一教授が、光励起エピタキシによる結晶成長を提案し¹⁾、1968年に実験結果を発表したのが始まりである²⁾。

レーザー光を用いて気相や表面での光励起反応過程を利用する CO_2 レーザーCVD法により形成された多結晶シリコンは1978年Christensen³⁾等によって、最初に報告された。彼らは、収束された CO_2 レーザー光(波長 $10.6\mu\text{m}$)による光熱化学反応により、局所的なSi薄膜の選択的堆積を行ない、パターンの直接描画の可能性を示した。ドーブされた多結晶シリコン膜がArレーザービームの径より小さい線幅で描画できることも示された⁴⁾。その後、エキシマレーザーを用いた多結晶シリコン薄膜が形成された⁵⁾。

また、光CVD法による酸化膜の形成方法としては、1981年に低圧水銀ランプによる水銀光増感法⁶⁾、1982年にArFエキシマレーザー⁷⁻⁹⁾など200nm以下の波長の光源を用いた直接励起法、1983年、1984年に水銀ランプ¹⁰⁻¹²⁾や重水素ランプ¹³⁾による直接光CVD法が知られている。初期には、水銀光増感法が良く用いられてきた。二次イオン質量分析法(SIMS)による分析では、水銀は膜中から検出されないものの⁶⁾、膜中へ混入するおそれのあることから、200nm以下の波長の光源を用いた直接励起法が広く研究されている。シリコン薄膜及び酸化膜の、光及びレーザーを用いたCVDでは、気相中での反応ガスの光化学分解による一次反応を通して行われる。この方法では、活性種の気相での等方性拡散のために光照射部のみへのパターン転写CVDを実現することが難しい。

気相反応を抑制するために、反応ガスの吸着分子の光励起によるAl薄膜形成が1986年にHigashiら¹⁴⁾によりおこなわれた。この方法は、KrFエキシマレーザー(248nm)光では、気相光分解しないトリイソブチルアルミニウム(TIBA)を、250℃のガラス基板表面に吸着させ、表面触媒により基板表面で、TIBAの

光分解を引き起こし、AIの選択CVDを実現した。

本研究においては、特に上述の成長表面に形成される吸着層を薄膜形成に積極的に利用することを試みた。すなわち、基板冷却により、反応性ガスを基板表面に制御して吸着させることにより、実効的に固体表面領域のガス分子濃度を大幅にあげた。さらに、吸着分子の光吸収スペクトルは孤立分子に比べて、長波長側にシフト¹⁵⁾するので、吸収係数はガス状態に比べて著しく大きくなる。その結果、薄膜の堆積速度は飛躍的に増加した。また、凝縮層は、ガス密度が高く、液体と同様に密度が高く、反応種の平均自由行程が短い点からも、凝縮層を用いたパターン転写CVDが有利であることがわかる。更に、この凝縮層厚さを制御することにより、LAYER BY LAYERの薄膜成長が実現できる見通しを得た。

文 献

- 1) J. Nishizawa, J. Metals. 25 (1961) 149.
- 2) M. Kumagawa, H. Sunami, T. Terasaki and J. Nishizawa, Jpn. J. Appl. Phys. 7 (1968) 1332.
- 3) C. P. Christensen and K. M. Lakin, Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 254.
- 4) D. J. Ehrlich, R. M. Osgood and T. F. Deutsch, Appl. Phys. Lett., 39 (1981) 957.
- 5) R. W. Andreatta, C. C. Abele, J. F. Osmundsen and J. G. Eden, Appl. Phys. Lett., 40 (1982) 183.
- 6) J. W. Peter, IEDM Tech. Digest, (1981) p.240.
- 7) P. K. Boyer, G. A. Rochie, W. H. Ritchie and G. J. Collins, Appl. Phys. Lett., 40 (1982) 716.
- 8) P. K. Boyer, W. H. Ritchie, G. J. Collins, J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 2155.
- 9) P. K. Boyer, C. A. Moore, R. Solanski, W. H. Ritchie and G. J. Collins, Extended Abstracts of the 15th Conf. on Solid State Devices and Materials, (1983) 109.
- 10) Y. Tarui, J. Hidaka, K. Aota, Jpn. J. Appl. Phys., 23 (1984) L827.
- 11) Y. Mishima, Y. Ashida, M. Hirose and Y. Osaka, Extended Abstracts of the 15th Conf. on Solid State Devices and Materials, (1983) 121.
- 12) Y. Mishima, M. Hirose, Y. Osaka and Y. Ashida, J. Appl. Phys., 131 (1984) 2146.
- 13) M. Okuyama, Y. Toyoda and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys., 23 (1984) L97.

- 14) G. S. Higashi, G. E. Blonder and C. G. Fleming, Proc. Symposium Dry Process, Tokyo, 1986, 120.
- 15) A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces (A Wiley-Interscience Publication, New York, 1976) 3rd. ed., Chap. 13, p.538.

「...」

「...」



図1 各種反応プロセスのエネルギー範囲

§ 2. 1 はじめに

反応性ガスの気相光分解反応、或いは基板上に吸着した分子又はラジカルの光支援表面反応を利用するプロセスが注目されている。このプロセス技術は、結晶成長、CVD、エッチング、アッシング、ドーピング、光窒化、ウェハ洗浄、マスク修正など多岐にわたる応用が期待されている。これらのプロセス応用における光化学反応の概略について述べる。

フォトンプロセスは、系のエネルギーに限定すれば、プラズマプロセスと重なる領域も多いが、10eV以下のフォトンを使うプロセスは、イオンの生成を伴わず殆んど完全な中性系である。また、フォトンによるガスの直接分解反応は本質的に低温プロセスであり、反応系にイオンや電子を殆んど含まない点でプラズマプロセスとは大きな違いを有している(図2-1)。励起エネルギーの単色性ということもプラズマにはない特徴である。大ていの分子結合は10 eV以下のエネルギーで開裂されるのでエネルギー的に不足はない。但し、分子の光解離断面積は、電子解離断面積より一般的にかなり小さい。イオンのような反応に方向性を与える活性種を系に含まないなどの点は微細加工技術上の弱点となるが、

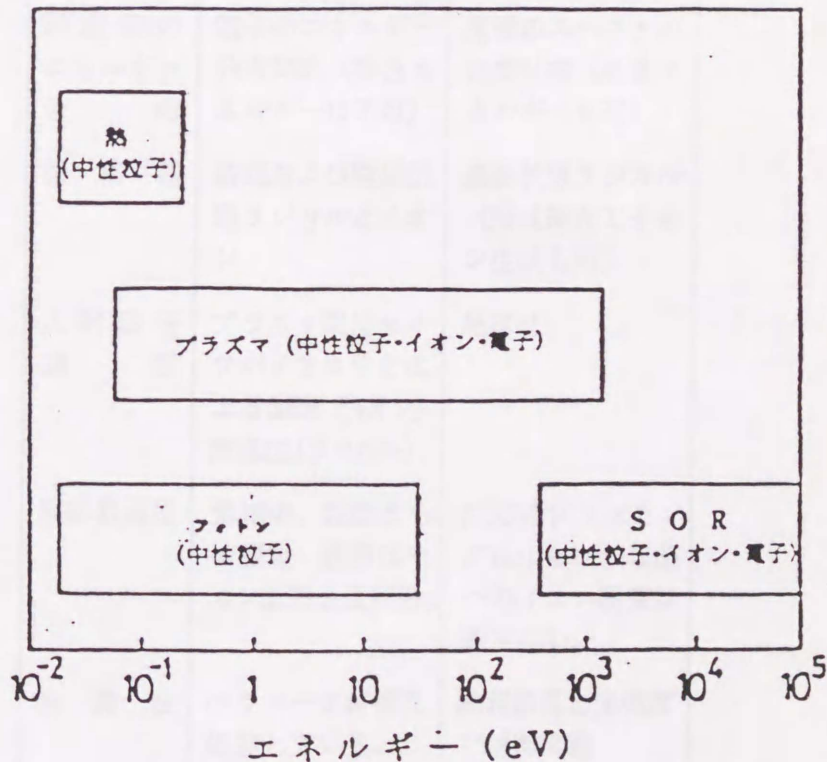


図2-1 各種反応プロセスの利用エネルギー領域。

照射損傷レベルはプラズマに較べて大幅に低くできるという利点もある(表2-1)。気相及び表面での化学反応の選択性を与えることも可能である。つまり、化学反応系として見たフォトンプロセスは、従来技術にない物理的・化学的特徴を備えていると言える。

§ 2. 2 気相光解離反応

まず、ガス分子の分解に光または熱を用いる場合を比較する。熱分解では、反応の進行に必要なエネルギーの供給は、加熱された基板や反応容器壁からの伝熱、高温度の不活性媒体との混合などによって行われる。熱平衡にある系では、熱エネルギーは内部エネルギーの一部として、各自由度に均等に分配され、

表2-1 プラズマプロセスと光励起プロセスの特徴の比較。

	プラズマ	光
励起過程	分子-電子衝突	分子-光子衝突
励起源のエネルギー分布	電子のエネルギー分布関数(単色エネルギーは不可)	光源のスペクトル強度分布(単色エネルギーも可)
反応種	基底および励起状態ラジカルとイオン	基底状態ラジカル(短波長光でイオン生成も可)
入射粒子速度	プラズマ電位セルバイアスなどによる加速(イオン)熱速度(ラジカル)	熱速度
反応素過程	気相中、表面ともに複雑 表面はイオン衝突を受ける。	反応のブランチングは少ない。表面へのイオン衝突は通常ない。
制御性	パラメータが相互依存している。	励起波長と光強度で制御可能
反応選択性	なし	あり

微視的には分子の運動エネルギーや分子間相互作用エネルギーなどとして統計力学の法則に従って分布する。反応系の温度が上がると分子（あるいは結合）が、活性化エネルギーを超える確率が高くなる。分子のエネルギー状態は、ポテンシャル曲面によって理解されるが、二原子分子の場合、図2-2(a)のように分子内ポテンシャルエネルギーを原子間距離の関数として表現しうる。極小位置は結合の長さ、曲率は結合のかたさ、谷の深さは結合の強さを表している。

熱分解反応の経路は、基底状態の振動回転準位にあった分子が衝突によるエネルギー移動を受けて振動準位を登りつめ解離分解に至ると考えられる。

これに対して、光分解反応はガス分子にUV光（エキシマレーザ光、低圧水銀ランプ光など）が照射されると、分子は電子励起または振動励起され、場合によっては光分解する。光学遷移に要する時間は 10^{-14} 秒程度である。

光分解過程は図2-2(a)に示すように分子が直接解離ポテンシャルへ励起され直ちに分解する直接解離と、図2-2(b)のように一度安定な結合ポテンシャルに励起されて後に解離ポテンシャルへ移行して分解する前期解離がある。前者の励起状態の寿命は分子の振動周期の半分で極めて短く（ $<10^{-12}$ sec）、解離ポテンシャルの形から予想されるように直接解離に導く吸収は連続スペクトルで、長波長側の立ち上がりは非常にゆるやかである。また、不確定性原理によって吸収スペクトルの幅は h/τ （ $\sim 5\text{cm}^{-1}$ ）より広くなるため、回転構造はみられず、励起状態の対称性はわからない。また分解寿命がたいへん短いので分解量子収率（分解分子数/光吸収分子数）は1になる。

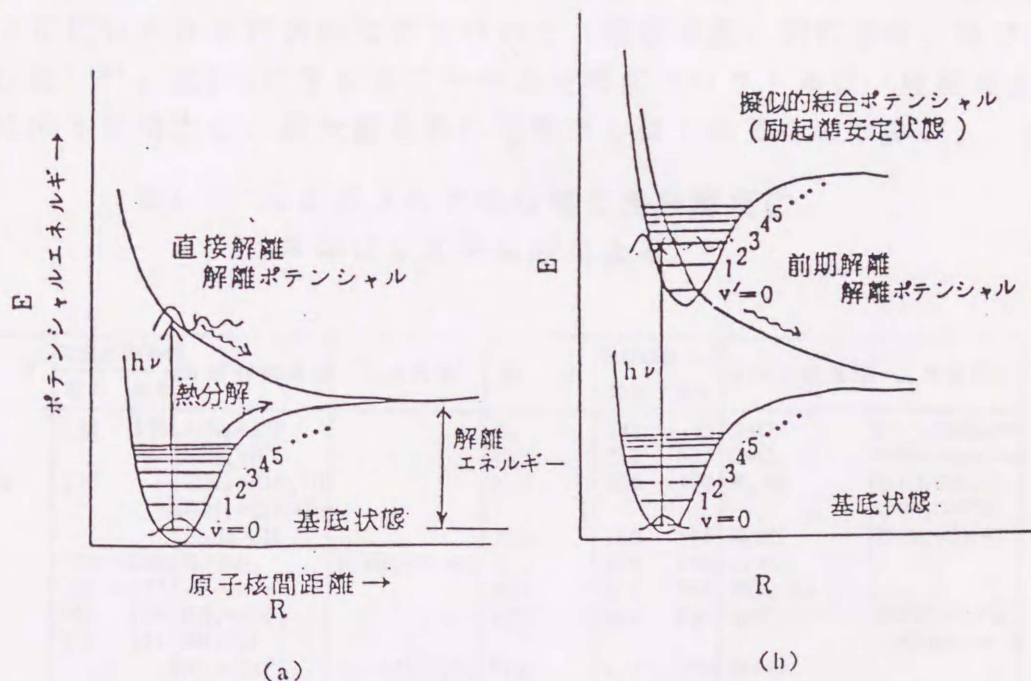


図2-2 光分解による直接解離と前期解離、及び熱分解

後者では、分子はいったん疑似的結合ポテンシャルに励起され、ある時間準安定な状態に存在してから分解する。光分解反応の多くは前期解離と考えられている。前期解離としては、励起状態のポテンシャル曲線にポテンシャルの山があって分子がそれを越えて分解する場合と、励起準安定状態と解離ポテンシャルとが交差していて、スピン軌道相互作用などを通して分解する場合などが考えられる。前期解離状態への遷移は直接の解離状態への遷移に較べ、エネルギー準位が局所的であるため、下の基底電子状態の波動関数との重なり積分が大きくなり、吸収断面積が大きくなりうる。

また、解離ポテンシャルに移るのに時間を要するので、分解寿命が長くて、周囲分子との衝突により脱励起されるので量子収率は1より小さくなる。また励起状態での分子の回転・振動状態に関して光吸収に微細構造が現れる。励起エネルギーが小さいと解離ポテンシャルへ移ることができず光分解しない。したがって反応性ガスの光吸収スペクトルを知れば、与えられた波長領域で光分解するかどうかある程度判断できる。光強度が十分大きくなると二光子吸収が起こる。これによって波長の長い光でも高い準位への励起が可能である。

初期過程によって生成されたラジカル同志又は分子との衝突によって、種々の二次反応が起こる。たとえばよく知られた例では、 O_2 に193nmの光を照射するとO原子が生成する。O原子は O_2 分子と衝突することによってオゾンを生じる。従って粒子衝突が問題となる比較的高い圧力(>1 Torr)において光化学反応を利用する場合には光化学反応二次過程を考慮する必要がある。表2-2にSiプロセスに用いられる代表的なガスについて、吸収波長、初期過程、及び二次過程を示した¹⁻⁶⁾。表2-2に示すガス分子の光吸収スペクトルは、吸収端より短波長側に向って増大し、最大値を示して低下しはじめるものが多い。分子構

表2-2 反応ガスの光吸収端と光分解反応。

*印は2光子吸収による。

分子	吸収波長(nm)		分解初期過程	二次過程	分子	吸収波長(nm)		分解初期過程	二次過程
	始め	最大				始め	最大		
SiH ₄	150	120	SiH ₂ +2H		O ₂	242	140	O+O	O+O ₂ +M-O ₃ +M
Si ₂ H ₆	210	—	SiH ₃ +H		O ₃	300	250	O+O ₂	O+O ₂ -O ₃ +2O or 2O ₂
			SiH ₂ +SiH ₃ +H		N ₂ O	210	180	N ₂ +O	O+N ₂ O→N ₂ +O ₂
			SiH ₃ +SiH+2H		H ₂ O	180	165	H ₂ +O	O+N ₂ O→2NO
PH ₃	220	<200	Si ₂ H ₅ +H	H+PH ₃ ·PH ₂ +H ₂	Cl ₂	400	340	Cl+Cl	O+N ₂ →OH+H
P ₂ H ₅	260	<220	H+PH ₂		BCl ₃	217	208	BCl ₂ +Cl	
B ₂ H ₆	200	180	BH ₃ +BH ₃		HCl	200	150	H+Cl	
NH ₃	210	190	NH ₂ +H		Br ₂	510	400	Br+Br	H+Cl+H ₂ +Cl
W(CO) ₆	< 300	—	NH+2H*	NH+NH ₃ -N ₂ H ₃	Br CCH	280	210	Br+C ₂ H	Cl+Cl+M-Cl ₂ +M
Mo(CO) ₆	< 300	—	W(CO) ₅ +CO		CH ₃ Br	250	200	Br+CH ₃	
			Mo(CO) ₅ +CO		CH ₃ Cl	200	<180	Cl+CH ₃	
					H ₂ S	270	200	H+HS	

造の複雑なMOCVD用ガスについても同様である。図2-3は光MOCVDガスとして用いられるCd(CH₃)₂ (CdMe₂ と略記)の光吸収スペクトルである⁷⁾。216 nmにピークをもつブロードな光吸収は解離ポテンシャルへの励起に対応していると考えられ、図2-4のDissociative continuumへの励起による。216nmピークに重なって現れている微細構造はCdMe₂ 分子振動によるものである。詳細は文献にゆずるが、要点を述べると次のようになる。CdMe₂ の基底状態の分子振動による赤外線吸収には、多数のモードがあるが⁷⁾、例えばν₂⁻ = 467 cm⁻¹の吸収はC-Cd-C結合のstretching mode、ν₃⁻ = 1129 cm⁻¹の吸収はメチル基CH₃のbending modeに対応している。図2-4の基底状態の振動エネルギーν₂⁻は上記のC-Cd-Cの伸縮振動(stretching mode)に対応している。CdMe₂ が光を吸収して励起状態に上がると、C-Cd-C molecular chainの結合力は弱められ、基底状態のν₂⁻振動は低波数側へシフトし、ν₂ = 330 cm⁻¹に振動が現れる。

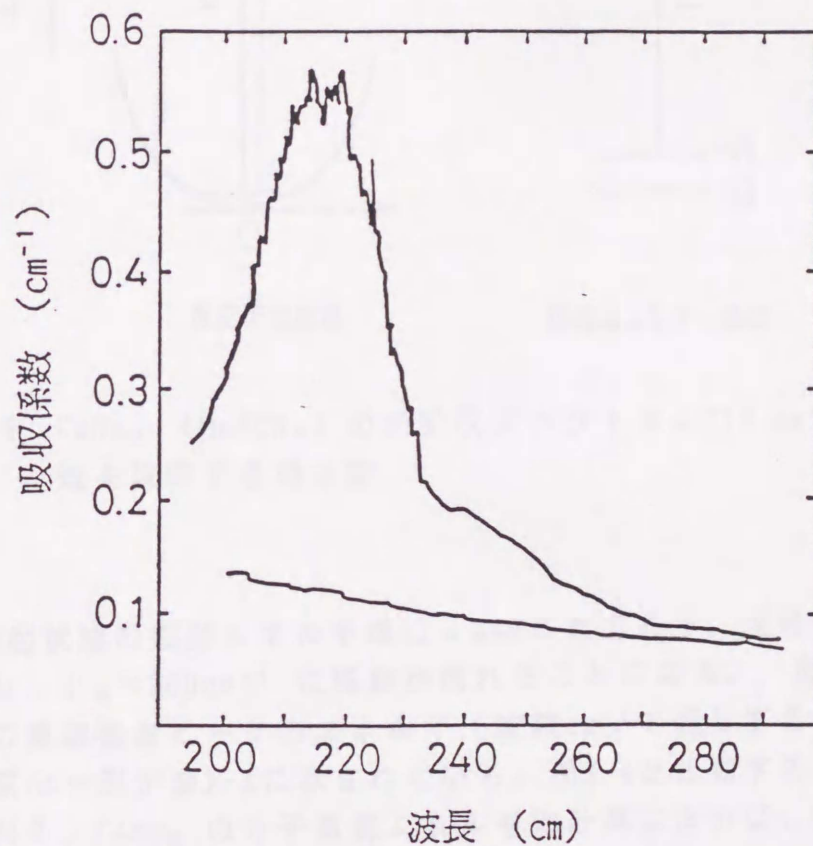


図2-3 CdMe₂ (Me=CH₃)の光吸収スペクトル。測定は、常圧で水素希釈ガス中のCdMe₂分圧0.8Torr

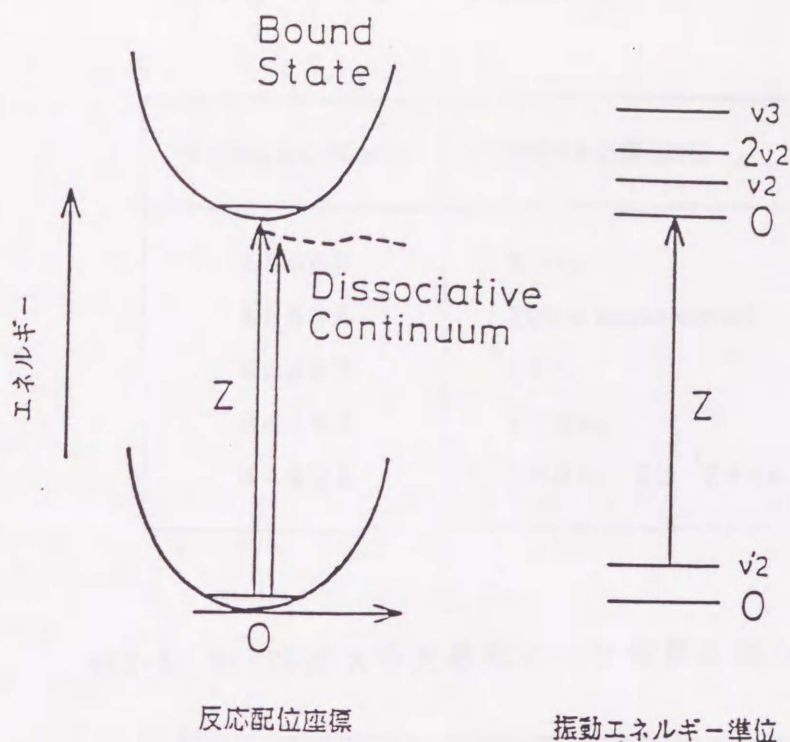


図2-4 CdMe_2 ($\text{Me}=\text{CH}_3$) の光吸収スペクトルの216 nm付近の微細構造を説明する概念図

図2-4の励起状態の振動エネルギー準位 ν_2^- はこれである。同時に、 ν_3^- も低波数シフトし、 $\nu_3=960\text{cm}^{-1}$ に振動が現れることになる。図2-3で観測される吸収係数の微細構造ピークのエネルギー（波数 cm^{-1} で表してある）と、これを同定した結果の一部が表2-3に示されている。図2-4と比較すると、光学的遷移との関係が判る。 CdMe_2 の分子軌道エネルギーの計算によれば、Cd-Cの結合エネルギーは 9.13 eV(weakly-bonding) 又は10.37 eV (bonding) , C-H結合は13.98 eV(bonding) となっており、図2-3の光吸収バンド(216 nmピーク)は、9.13 eV 分子軌道から第1空位軌道への電子励起と解釈される。また上記の計算より CdMe_2 の光分解では、まずCd-C結合が切れると考えられ、1つの CH_3 ラジカルがCd原子からはずれる過程が起こる。C-Cd-C振動が光励起により $\nu_2^- \rightarrow \nu_2$ へ低波数シフトするのもこの考えを支持する。このような系統的な研究⁹⁾ が、ごく最近になって行われたことに注意したい。III-V化合物半導体のMOガスについても、分子形状からみて、光照射下で同様な挙動が期待できる。

表2-3 CdMe₂分子のVibronic energyとその起源
(ν_2' 、 ν_2 、 ν_3 の説明は本文中にある)

ラインエネルギー(cm ⁻¹)	固定された振動準位
43068	Z- ν_2'
43535	Z(zero phonon energy)
43867	Z+ ν_2
44193	Z+2 ν_2
44494	Z+3 ν_2 又は Z+ ν_3

表2-4 MOCVDガスの光吸収ピーク波長と吸収係数

ガス	分圧(Torr)	吸収ピーク波長(nm)	α (cm ⁻¹ ·l·mol ⁻¹)
GaMe ₃	4	195	2500
GaEt ₃	3	213	4000
InMe ₃	3	213	2500
InEt ₃	6	230	3000
AlEt ₃	4	200	2000

表2-4は Ga(CH₃)₃ (GaMe₃), Ga(C₂H₅)₃ (GaEt₃), InMe₃ などの光吸収係数のピーク波長と、この波長での分子吸収係数 α (cm⁻¹mol⁻¹) である⁹⁾。

ここで分子吸収係数 α は光入射強度 I_0 とガスセル透過後の光強度 I を用いて、 $\alpha = -[\log(I/I_0)] / (\text{cell length}) \times (\text{molar vapor density})$ で与えられる。表2-4において、アルキル基RがR=CH₃ (=Me) の場合に較べて、R=C₂H₅ (=Et) の場合の方が吸収ピーク波長が長波長へシフトしている。これは、電子的遷移に際して、これらアルキル基からGaへの電荷移動が起こることを反映していると考えられている。さてMitchellら⁹⁾ のGaMe₃ 可視及び紫外線 (UV)

領域でのマルチフォトン解離の実験によると、これらの有機金属の光解離生成物は、 GaCH_3 のように1個のアルキル基をもつことが示された。これは CdMe_2 場合と同様の結果である。このように、有機金属の光解離反応では、まずアルキル基がはずれてゆき、 GaR , CdR のような前駆体 (precursor) ができることを教えている。

以上、有機金属の短波長領域での光分解について、やや詳しく述べてきたが、これら有機金属は赤外領域に強い吸収バンドを持っている。液体M0のラマンスペクトルが3つの強く分極したラインから成ることにより、有機金属分子の GaC_3 のような骨格構造が平面構造であることが示されている。M0分子の強い赤外吸収バンドの例としては、 GaMe_3 や InMe_3 においてそれぞれ 576cm^{-1} に Ga-C stretching mode, 500cm^{-1} に In-C stretching mode による吸収が現れる。 2990cm^{-1} (GaMe_3), 3000cm^{-1} (InMe_3) にも C-H stretching 吸収が強く現れる¹⁰⁾。従って赤外域の光を tuning することによって、分子結合を選択的に励振することが可能である。 SiH_4 , NH_3 , B_2H_6 などは、 CO_2 レーザの $10.6\mu\text{m}$ 帯の光によって振動励起され、赤外多光子分解 (Infrared Multiple-Photon Decomposition= IRMPD) する。赤外多光子励起 (IRMPE) の機構を考えると、振動の非調和性が問題となる。振動準位間のエネルギー差は準位が上がると狭くなり、 $V=0 \rightarrow V=1$ (V は振動準位量子数) の励起がレーザー光に共鳴してもそれ以上の励起では共鳴からずればじめる。しかし、分子の回転準位までも考慮すると、引きつづく励起が進行可能となる。また多原子分子では、振動エネルギーの増加に伴い準位の状態密度が急増するから、 $V=3 \sim 4$ 程度で、準連続領域に入り、非調和性の問題は事実上起こらないので効率よく励起が行われる。

以上のように、反応性ガスは紫外光による分子の直接解離、UV~可視光、又は赤外光による多光子吸収によって分解される。しかし光分解の効率や反応レートなど応用上の要求に十分適合するためには、適切なガスと光源の組み合わせが必要である。また、IRMPEによるプロセスはまだ十分検討が進んでいないが、多くの可能性が残されている領域である。

§ 2. 3 レーザ照射下での気相/表面相互作用

ガス相の光励起によって生じた分解種または励起種 (ここでは単に化学種という) は基板に吸着する。吸着確率は光入射法によって異なる。図2-5(a) のような垂直入射の場合には、ガス相の励起によって生じた化学種の種類、励起状態以外に、基板の励起状態が関係してくる。吸着した化学種 (吸着種) が、光励起されると吸着種間、吸着種と基板間の相互作用が促進されるし、同時に吸着種の離脱も起こりやすくなる。(図2-5(c))。このような例として図2-6には、 SF_6 ガス中で90 Kに保たれたSi表面に、垂直に $10.6\mu\text{m}$ の CO_2 レーザ光

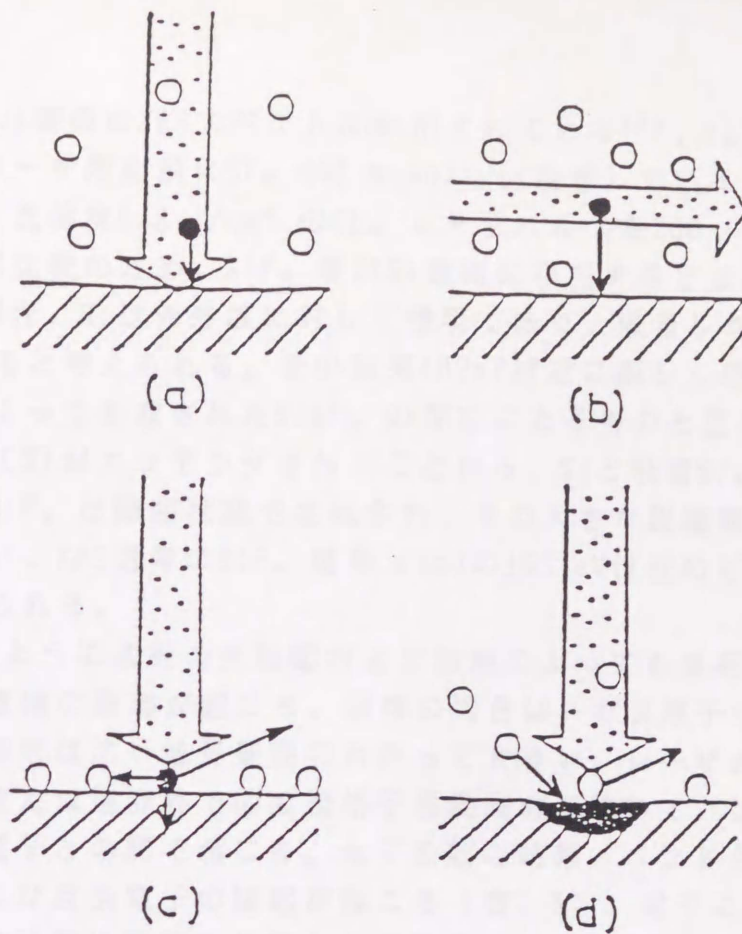


図2-5 レーザ励起反応の種類。图中励起された化学種を黒丸で示してある

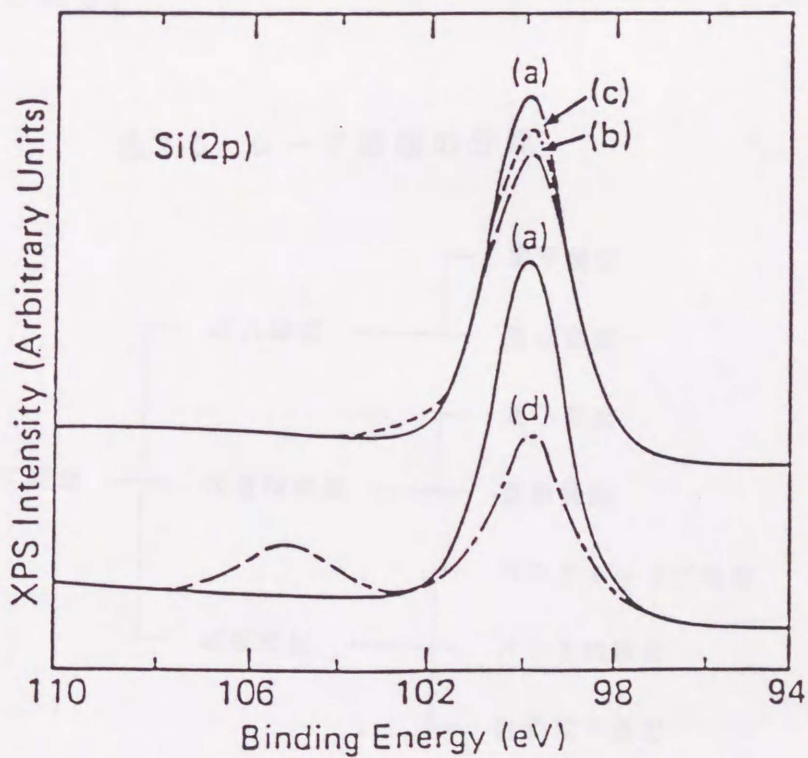


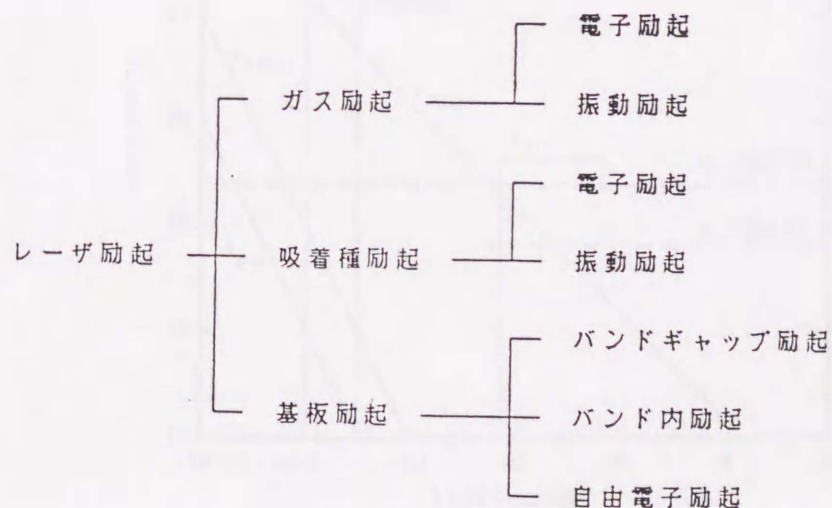
図2-6 Si表面に SF_6 を吸着させた CO_2 レーザー照射した時(カーブ(c)のSi(2p) XPSスペクトル。

を照射する前後のSi表面のXPSスペクトルが示されている¹¹⁾。(a)は清浄Si表面の信号、(b)はレーザー照射前にSF₆が2 monolayer吸着しているときの信号、(c)は、10.6 μm、光強度0.8 J/cm²のCO₂レーザーパルスを200ショット照射した後の信号、(d)は比較のため、SiF₄層がSi表面に存在するときの信号を示す。

この図の(c)の場合、Siは赤外線に対して透明であり、吸着したSF₆のみがレーザー励起されていると考えられる。その結果102eV付近に新しく現れた信号は、SiとSF₆の反応によって生成されたSiSF₂の存在によるものと思われる。一方この光照射によってSiがエッチングされることから、Siと吸着SF₆の光励起反応によって生じたSiF₄は励起状態で生成され、その大きな脱離確率のため直ちに蒸発してしまい、XPS信号にSiF₄信号((d)の105 eV付近のピーク)は観測されないと考えられる。

図2-5 (d)の例のように基板の光励起および加熱によっても基板とガスとの表面反応および吸着種の脱離が起こる。固体の場合は、ガス原子や分子の場合と異なり、光吸収係数は広い波長範囲にわたって大きい。レーザー光と固体との相互作用は、赤外または遠赤外での直接格子振動励起を除いて、ほとんどの場合、その固体中の電子との間で起こる。光子吸収の結果、バンドギャップ励起、バンド内励起、および自由電子の励起が起こる(表2-5)。電子に吸収されたエネルギーは最終的には固体原子に分配され格子振動(熱)となる。正確な光-電子-格子振動相互作用は固体の電子構造およびレーザー光強度に強く依存する。高強度の光に対しては、その相互作用は極めて複雑になりほとんど理解されていないのが実状である。

表2-5 レーザ励起の分類



ガス分子と光励起されたSi表面との反応レートは、ガス分子と表面との衝突頻度から推定できる。たとえば500 Torrのガスと表面との衝突頻度は25℃で約 $1 \times 10^{23} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ であるから、Siの表面原子1個当たりへのガス分子の衝突割合は約 $1 \times 10^9 / \text{sec}$ となる。もし、レーザーパルスが、Si表面に到達する以前に吸着分子がSi表面に存在しないとし、また表面反応は完全にガス-表面衝突頻度に依存するとすれば、表面の化学プロセスの関与するタイムスケールは $1 \times 10^{-9} \text{ sec}$ またはこれ以上となる。このようなときは化学反応プロセスは熱効果によって支配されることになる。

たとえばSiに2 eVの光子が 0.2 J/cm^2 の強度で固体表面から、約1000Åの深さに吸収されたとすると、(Siで500~600nmの光が入射した場合に相当する)、約 $6 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ の電子-正孔対が生成されるが、電子-正孔再結合が関与したオージェプロセスによって約1%まで減少し、残りの99%の光エネルギーは熱に変換される¹²⁾。

これを説明したのが図2-7の τ_{Auger} で示した直線で、反応に関する各種の時定数も示されている¹³⁾。レーザーパルスによって生成されたキャリア(n)はオージェ再結合時定数 τ_{Auger} で時間とともに指数関数的に減少する。この直線と電子-格子衝突時定数 $\tau_{\text{e-phon}}$ ($\sim 10^{-11} \text{ sec}$)の交点における電子濃度は $\sim 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ となっており、上述したように $6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ と高濃度に生成した電子-正孔対は、 10^{-11} sec 程度の時間内に格子振動を励起し、初期値の1%程度まで、減少することがわかる。また、このようなプロセスを経て、Siは

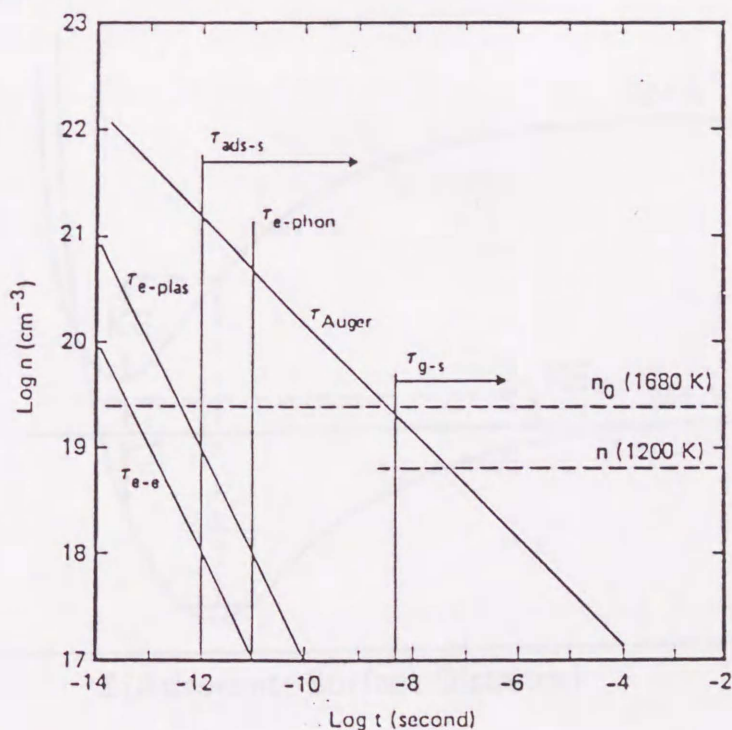


図2-7 レーザ光パルスが照射された後のSi中のキャリア濃度の時間変化を示す。

melt状態になる。図において、 τ_{e-e} は電子-電子衝突時定数、 τ_{e-plas} は電子-プラズモン衝突時定数であり、光励起される電子-正孔対密度が 10^{20}cm^{-3} 程度になるレーザー光強度 ($\geq 10^9\text{W/cm}^2$) で、重要な過程となる¹⁴⁾。この場合も短時間のうちに、光エネルギーは格子振動を励起し、熱となる。

次に、化学種が最初から固体表面に吸着していて、そのあとでレーザーパルスが入射場合を考えよう。このときには、吸着種と基板との反応時間は、活性化バリアが低ければ 10^{-12}sec 以下の場合もあり得る。このように $\tau_{ads-s} < \tau_{e-phon}$ の条件が満たされる場合には、反応は非熱的なものとなる。図2-7に示したタイムスケールは、特にパルスレーザーを使用したときに起こる化学反応がガス分子の熱励起反応によるか、吸着種-基板間の光励起反応によるかを識別するときには有用である。たとえば、与えられたガス圧に対して、ガス-表面衝突時定数が、レーザーのパルス幅より十分に長い場合に生ずる化学反応は、吸着種の光励起反応または吸着種と基板の光励起反応が支配的となる可能性がもっとも大きい。

図2-8は吸着種の光励起脱離の1つのモデルを示す¹⁵⁾。基底状態M(基板)+A(吸着種)における吸着種と基板原子とのおおよその距離はそれぞれの原子半径の和で近似される。吸着種の光励起または基板との光励起相互作用によって吸着種は正にイオン化されると仮定する。イオンの半径は中性のときに比べて小さいから、イオン-基板(M+A⁺)ポテンシャル曲線は、中性の場合に比べより原点に近い側に最小値をもつ。

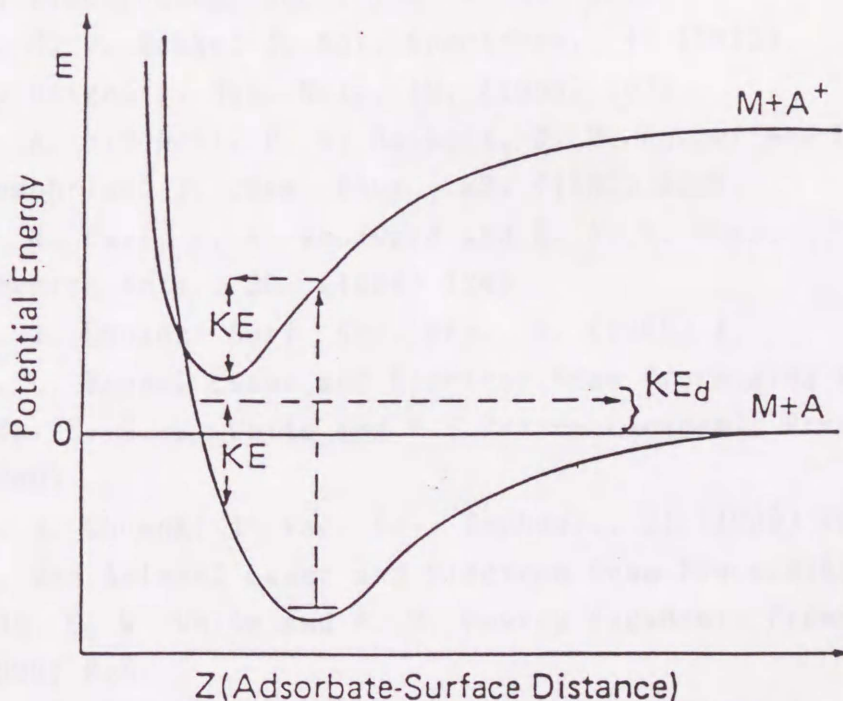


図2-8 レーザ励起による吸着種の脱離機構モデル。

したがってイオンは基板側に移動し運動エネルギー (KE) を得る。イオンが基板に接近するため基板からイオンへの電子のトンネル確率が高まり、電子がトンネルしてイオンは中性化し、元の中性粒子に対するポテンシャル曲線に移る。このとき、吸着種の位置は前の安定位置よりも基板に近いので、ポテンシャル曲線の反発領域にある。もしも、この新しいポテンシャルエネルギーと、運動エネルギー (KE) の和が結合エネルギー (E_b) よりも大きいと、図2-8に示したように吸着種の離脱が起こる。

文 献

- 1) H. Okabe: Photochemistry of Small Molecules (Wiley-Interscience, 1978).
- 2) G. G. A. Perkins, E. R. Austin and F. W. Lampe: J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 1109.
- 3) T. L. Pollock, H. S. Sandhu, A. Jodhan and O. P. Strausz: J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 1017.
- 4) E. Kamaratos and F. W. Lampe: J. Phys. Chem., 74(1970) 2267.
- 5) J. R. McDonald et al.: Chem. Phys., 43 (1979) 271.
- 6) S. J. C. Irvine, J. B. Mullia, D. J. Robbins and J. L. Glasper: J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 968.
- 7) A. M. W. Bakke: J. Mol. Spectrosc., 41 (1972).
- 8) J. Haigh: J. Mat. Sci., 18, (1983) 1072.
- 9) S. A. Mitchell, P. A. Hackett, D. M. Rayner and M. R. Humphries: J. Chem. Phys., 83, (1985) 5028.
- 10) J. R. Hall, L. A. Woodward and E. A. V. Ebsworth: Spectrochimica Acta., 20 (1964) 1249.
- 11) T. J. Chuang: Surf. Sci. Rep., 3, (1983) 1.
- 12) W. L. Brown: Laser and Electron Beam Processing of Materials. Eds. E. C. W. White and P. S. Percy (Academic Press, New York, 1980)
- 13) T. J. Chuang: J. Vac. Sci. Technol., 21 (1982) 798.
- 14) M. von Allmen: Laser and Electron Beam Processing of Materials. Eds. C. W. White and P. S. Percy (Academic Press, New York, 1980) P.6
- 15) P. R. Antoniewicz: Phys. Rev., B21 (1980) 3811.

§ 3. 1 緒言

基板上の必要な場所のみに選択的に薄膜を形成する技術は、半導体プロセスの簡略化や特定用途LSIの配線などに有効である。これまで、Si基板上にSiO₂パターンを形成し、Siの露出している部分へ選択的にSiを熱的に堆積させる方法¹⁾、focusしたレーザー照射部のみに半導体薄膜や金属薄膜を選択的に堆積させる方法²⁾などが研究されて来た。

レーザーCVD法による薄膜形成は、気相中で反応ガスを光分解し、その一次反応を通して行われる。この方法では活性種の等方的拡散のために照射部のみへのパターン転写CVDを実現することが難しい。基板を冷却し、ガス分子を基板表面に凝縮または多層吸着させると、実効的に表面近傍のガス分子濃度を大幅に上げることができた。更に、吸着分子の光吸収スペクトルは長波長側へシフトするので、吸収係数はガス状態に比べて著しく大きくなる³⁾。従って、バルスレーザーを用いると、薄膜成長表面の温度を殆ど上昇させることなく、照射部分の吸着分子だけを選択的に光分解できるのでパターン転写CVDが可能になる。

Ehrichら⁴⁾はArレーザーを集光して、基板表面にSiの微細線を直接描画する方法を開発している。直描は、スループットが低いという欠点があるが、制御性に秀れた方法である。最近、Higashiら⁵⁾はトリイソブチルAlガス中に置いた基板表面にマスクを通してKrFエキシマレーザー光(248 nm)を照射し、Projection-patterned deposition法により、2 μmの空間分解能を持つパターン転写を実現した。この方法では吸着トリイソブチルAlが248 nm光では気相分解しないが、表面触媒効果により基板表面では光分解し易くなる性質を利用している。本章では、ArFエキシマレーザー光(λ=193 nm)をSi₂H₆ガス中に置かれた石英基板上へ照射し、Si薄膜の選択成長が可能であることを示す。Si薄膜堆積の初期過程をX線光電子分光によって明らかにすると共に、選択成長した薄膜パターンの空間分解能についても検討する。更に、基板を零下-74℃まで冷却することにより、基板表面のSi₂H₆ガス吸着層厚さを制御し、光励起表面反応により多結晶シリコン薄膜を選択的に形成する新しい方法とその反応メカニズムについて述べる。

§ 3. 2 Si薄膜の形成方法

Si薄膜の選択成長に用いた実験装置の概略を、図3-1(a)、(b)及び(c)に示

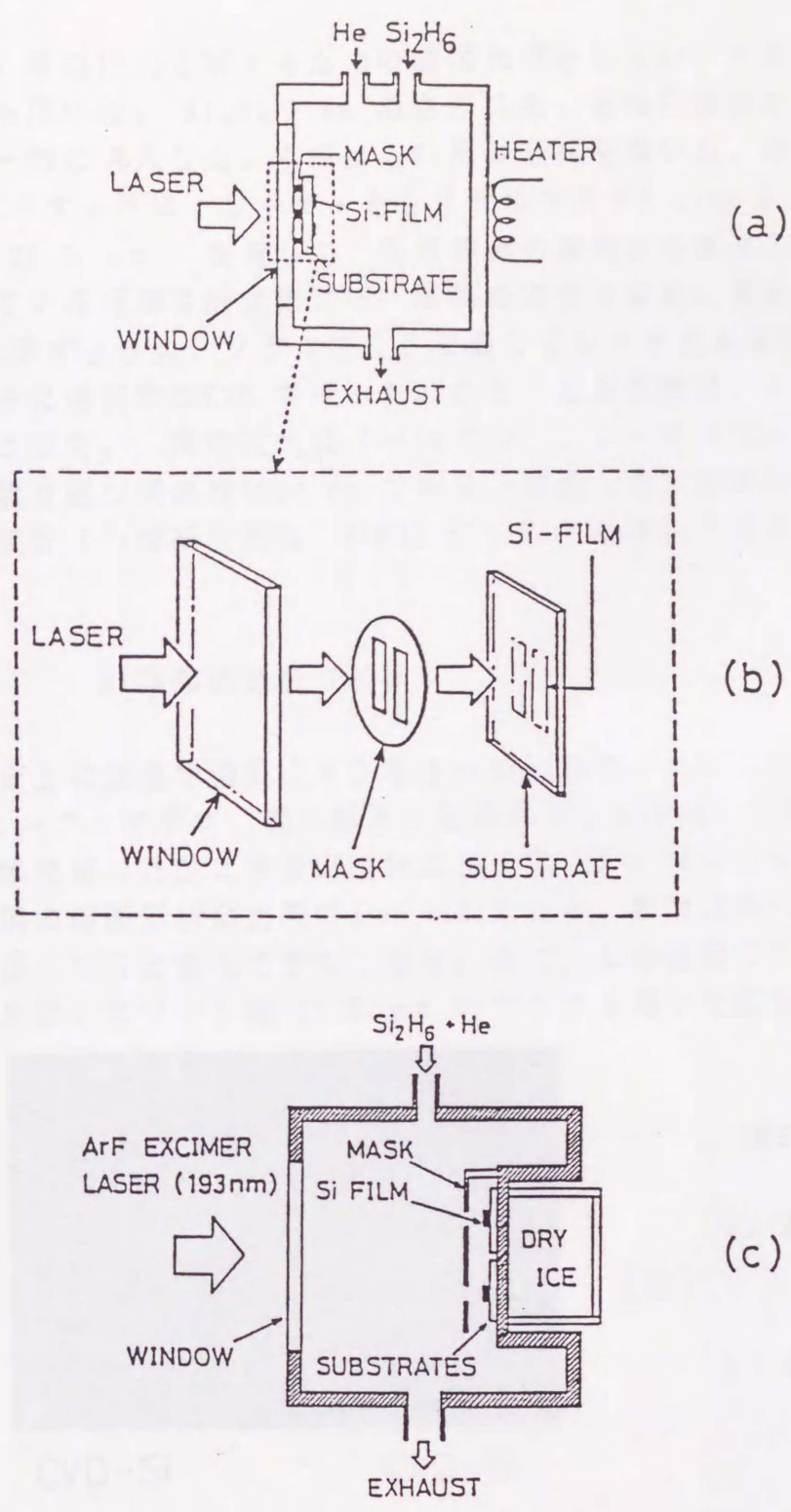


図3-1 実験装置の概略図。

す。Si₂H₆ を直接光分解するための励起光源としてArF エキシマレーザー（λ=193 nm）を用いた。Si₂H₆ + He 混合ガスを、合成石英窓を持つステンレス製チェンバー内に導入した。基板は、Si及び石英を用いた。基板温度が室温の場合、(b)に示すように、レーザー光をメタルマスク（Line & Space 線幅 130 μm 及び 21.5 μm）を通して、石英基板の裏側から垂直入射させた。ガス相に接している石英基板表側に Si 薄膜を堆積させた。基板温度を冷却する場合、(c)に示すように、メタルマスクを通してレーザー光を基板上に照射し、光照射部のみを選択的なCVD を行った。また、基板温度は、-74℃から19℃の範囲で変化させた。反応圧力は 1~10 Torr、レーザーパワーは11~70 mJ·cm⁻²/shot、繰り返し周波数は10 Hz である。成長したSi薄膜の膜厚及び表面形状は表面段差計（小坂研究所製 HIPOS ET-10）を用いて測定した。

§ 3. 3 Si 薄膜の選択CVD

石英基板上に室温で選択CVDを行ったSi薄膜パターンの光学顕微鏡写真を図3-2のカーブ a)に示す。黒い部分が石英基板上に堆積したSi薄膜である。堆積したSi膜表面の凹凸は表面段差計によれば 20 Å 程度である（図3-2カーブ b)）。薄膜の端面形状は比較的シャープである。非照射部へのSiの成長は、成長時間が長くなると無視できなくなる。次に、この選択CVDの成長機構を検討するために、スリット幅 21.5 μm のマスクを用いて形成した Si 薄膜パタ

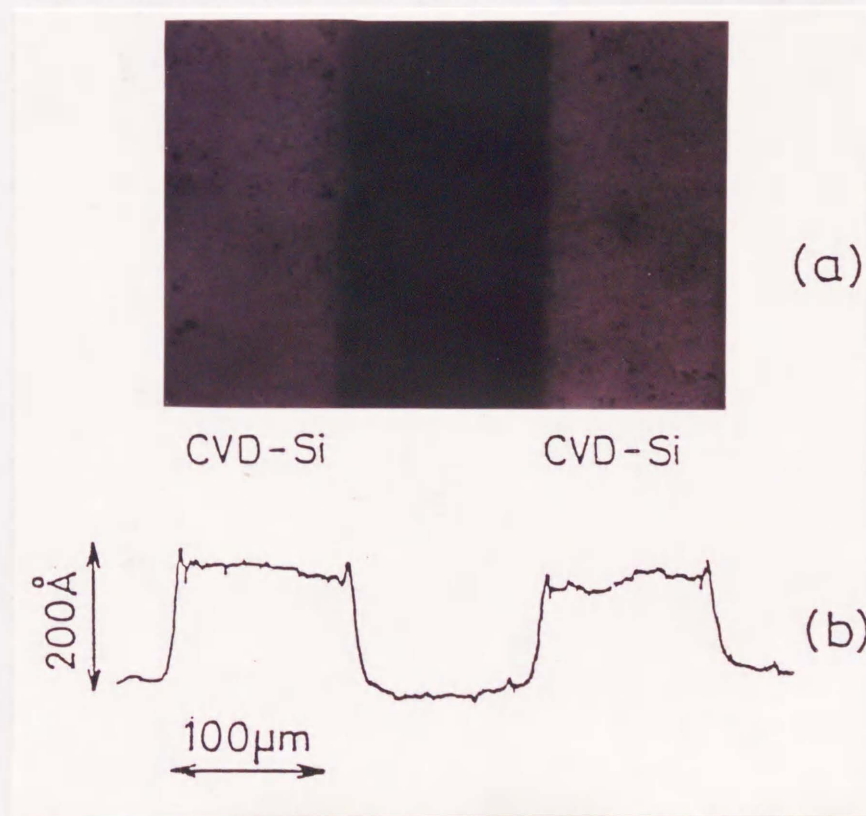


図3-2

- a) 選択CVDパターン
の光学顕微鏡写真
- b) 選択CVDパターン
の断面形状

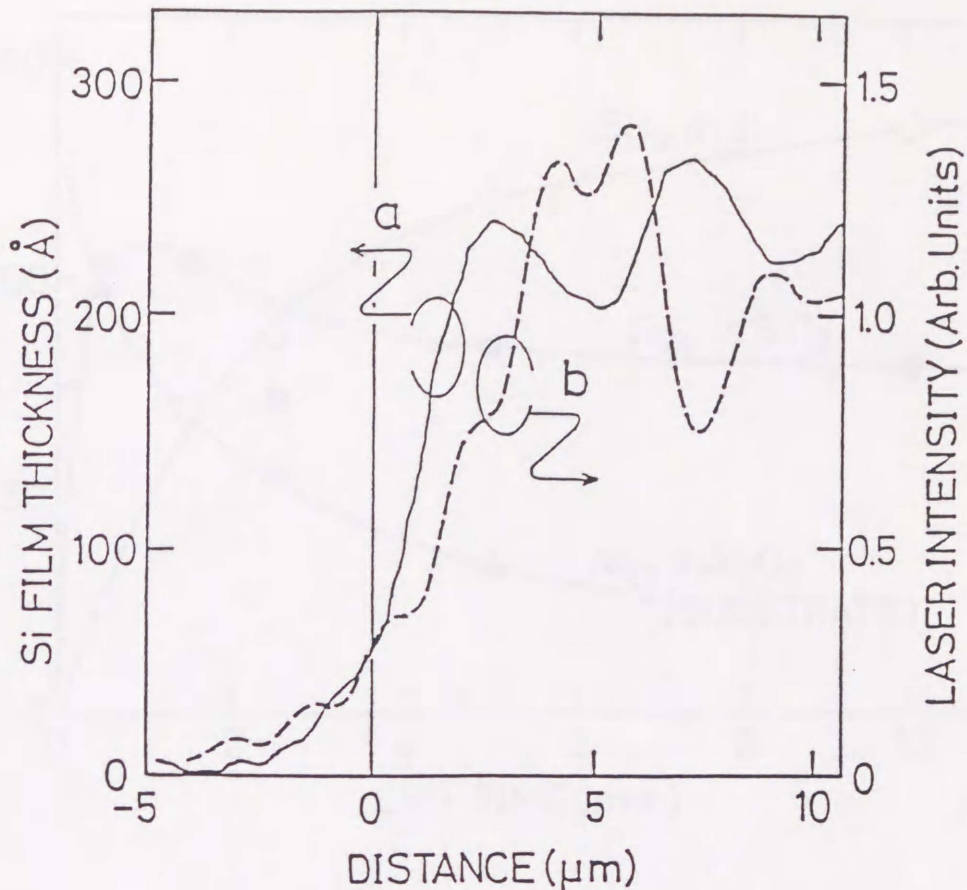


図3-3 a) スリット幅 $21.5 \mu\text{m}$ のSiの選択CVDの断面形状
 b) フレネル回折により計算した光強度。

の断面形状 (図3-3(a)) を、石英基板の屈折率を考慮してフレネル回折により計算した石英基板表面のレーザー光強度分布 (図3-3(b)) と比較する。図から判るように、レーザー光強度分布に較べて、薄膜端面の膜厚分布はよりシャープになっている。また、光強度分布の極大は膜厚分布の極小に対応しているように見える。気相中の SiH_4 ラジカルの平均自由行程は 10 Torr で数 $10 \mu\text{m}$ であることを考えると、ラジカルは気相中から均一に供給される。初期核形成に関与する吸着ラジカルの離脱確率が、レーザー光強度が強くなると大きくなると仮定すると、図3-3の結果を説明できる。Siの初期成長機構を検討するために、サファイア基板上に極薄のSiを成長したときのX線光電子スペクトル強度の成長時間依存性をしらべた (図3-4)。成長初期に SiO_2 層からの Si_{2p} 信号がみられたのは、Siの堆積初期においてサファイア表面の酸素とSiの結合によって生ずるものである。この SiO_2 層からの Si_{2p} 信号は、この上にSiが堆積し、Si中の Si_{2p} 信号が増大するに伴い減少する。Siの堆積後、ESCA測定のために、表面を一度大気にさらすために、この時Si上に形成される自然酸化膜

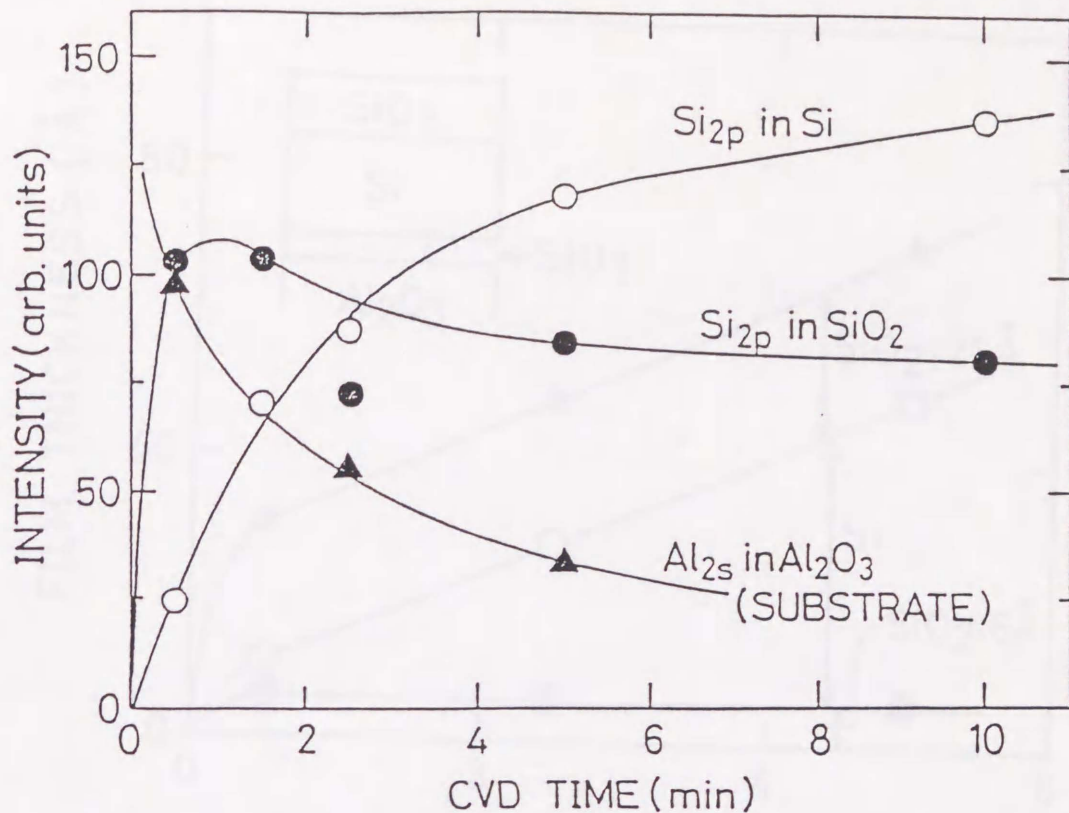


図3-4 Siの光電子(Si_{2p} , Al_{2s})のCVD時間依存性。

により、 Si_{2p} 信号はSi層の成長後も零にならず一定値をとる。以上のことにより、堆積した薄膜は、サファイア基板と堆積したSiの反応により形成された酸化膜、その後堆積したSi薄膜及び、表面の自然酸化膜層の三層構造と考えられる。このモデルに基づいて、 Si_{2p} in Si, Si_{2p} in oxide, Al_{2s} in Al_2O_3 の各光電子強度とそれぞれの電子の脱出深さを考慮して、各層の厚さを見積った結果を図3-5に示す。界面の酸化膜層は約 6Å と約 2原子層であり、サファイア基板中の酸素と堆積したSiが結合して、Si-O結合を形成した結果、形成されたと考えられる。Si表面の自然酸化膜層の厚さは、約 21 Å である。Siの成長速度が一定であることから、成長初期の表面温度がSiによる光吸着のため大きく変化をしているとは考えにくい。従って、吸着 SiH_x ラジカルの初期核形成が、光照射部で優先的に起こることが、選択成長に寄与すると考えられる。この駆動力となるのは、光照射下では、吸着ラジカルの表面移動がエンハンスされるために、2次元核の成長が早められると考えることができる。

次に、堆積したSi薄膜の選択性を向上させるために、成長速度を大幅に増加させるための手段として、基板温度を冷却してSi薄膜の堆積を試みた。マスク

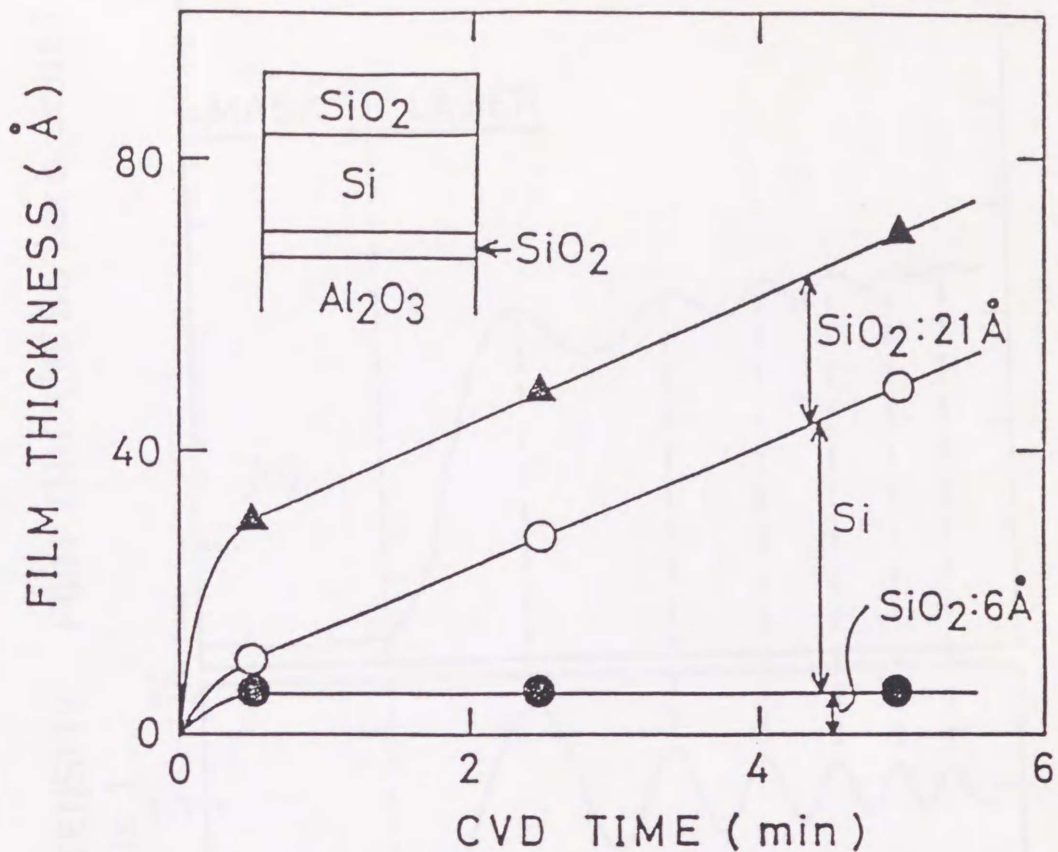


図3-5 Si膜厚のCVD時間依存性。

を通してレーザー光を基板に垂直照射したとき得られるパターンedge付近のSi薄膜の厚さプロファイルを図3-6に示す。堆積したSi薄膜の極大値は、フレネル回折を考慮して計算した成長表面のレーザーパワーの極大値と一致している。堆積膜の厚さの極大から極大までの間隔は10 μ m程度である。この間隔は気相中のジシランの平均自由行程(348 μ m)と比べて著しく短い。また、Si薄膜の成長速度は、気相におけるSi₂H₆分子の光分解速度からは高々15 A/min程度しか期待できないにもかかわらず、-69℃の時、3000A/minとなる。従って、基板冷却によりSi₂H₆吸着層の厚さが増加し、その結果、レーザー1shot 当りの成長速度が大幅に増加したことが示唆される。図3-3に示すように室温で形成したSi薄膜の極大値はフレネル回折を考慮して求めたレーザーパワーの極小値が一致し、冷却基板上に形成したSi薄膜の極大値は、レーザーパワーの極大値と一致する。このことから、厚いSi₂H₆凝縮層は、成膜に寄与する光励起された吸着Si₂H₆分子の脱離を抑制すると考えられる。

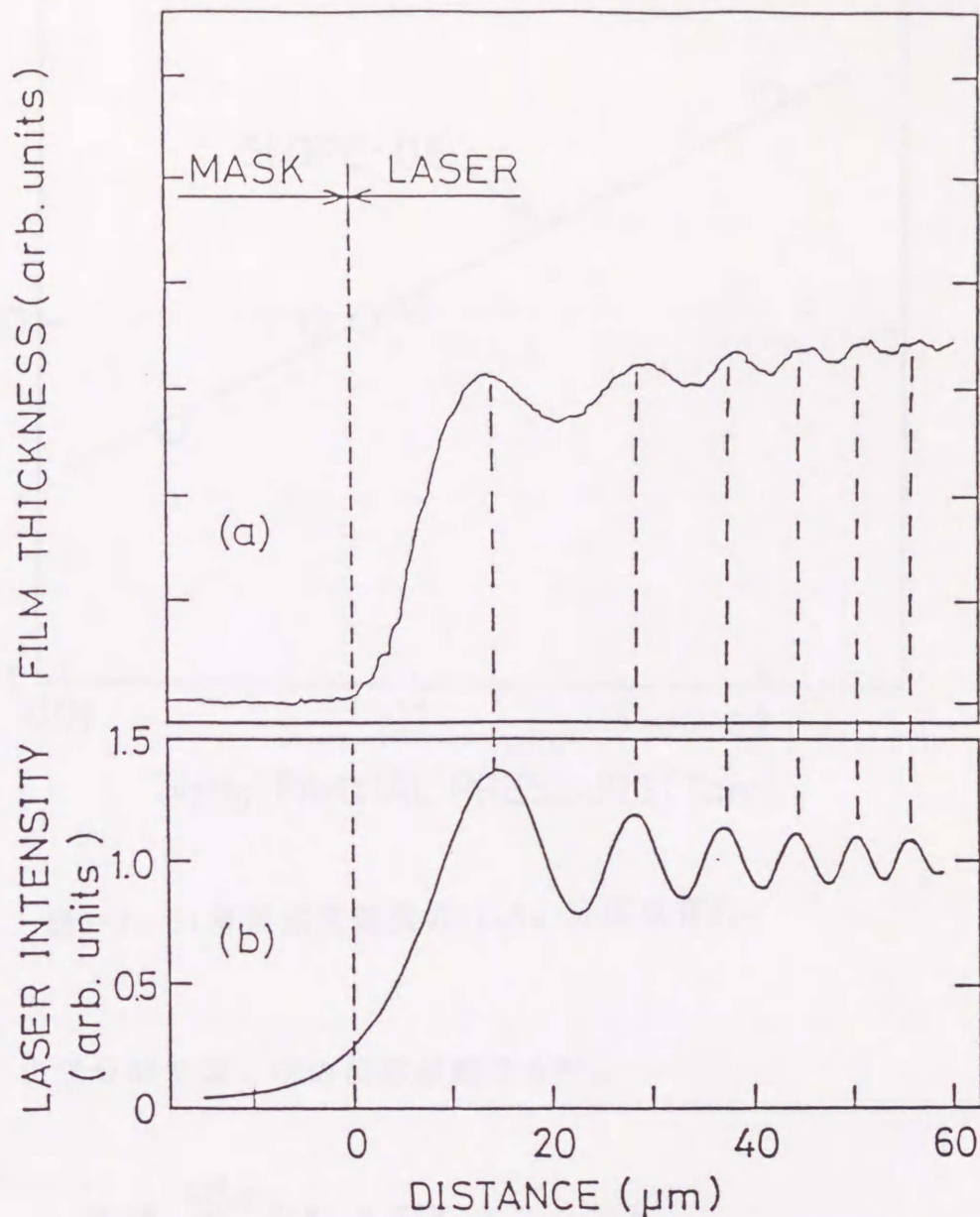


図3-6 Si薄膜の断面形状(a) とレーザ光強度プロファイル(b)

§ 3. 4 Si薄膜形成の反応モデル

気相光分解反応と表面反応の関係を更に検討するために、 Si_2H_6 分圧とSiの成長速度 R の関係をしらべた。図3-7に示すように成長速度は、 Si_2H_6 分圧の平方根に比例する。 Si_2H_6 の熱CVDにおいては、成長速度は Si_2H_6 分圧に比例する²¹⁾から、レーザCVDの成長機構では熱分解反応が主要な役割を果たしてはいないと考えられる。いま、 SiH_4 のプラズマCVD²²⁾と同様に表面反応律速を仮定し、膜成長がLangmuirの吸着式に従うと考える。まず、吸着種を同定するため、 Si_2H_6 の光分解活性種について検討する。 Si_2H_6 の光吸収端は、約200 nm²³⁾なので、ArFエキシマレーザー ($\lambda = 193 \text{ nm}$ 、 $h\nu = 6.4 \text{ eV}$)を用いて直接光分解される。Xe resonance lamp ($\lambda = 147 \text{ nm}$ 、 $h\nu = 8.4 \text{ eV}$)を用い

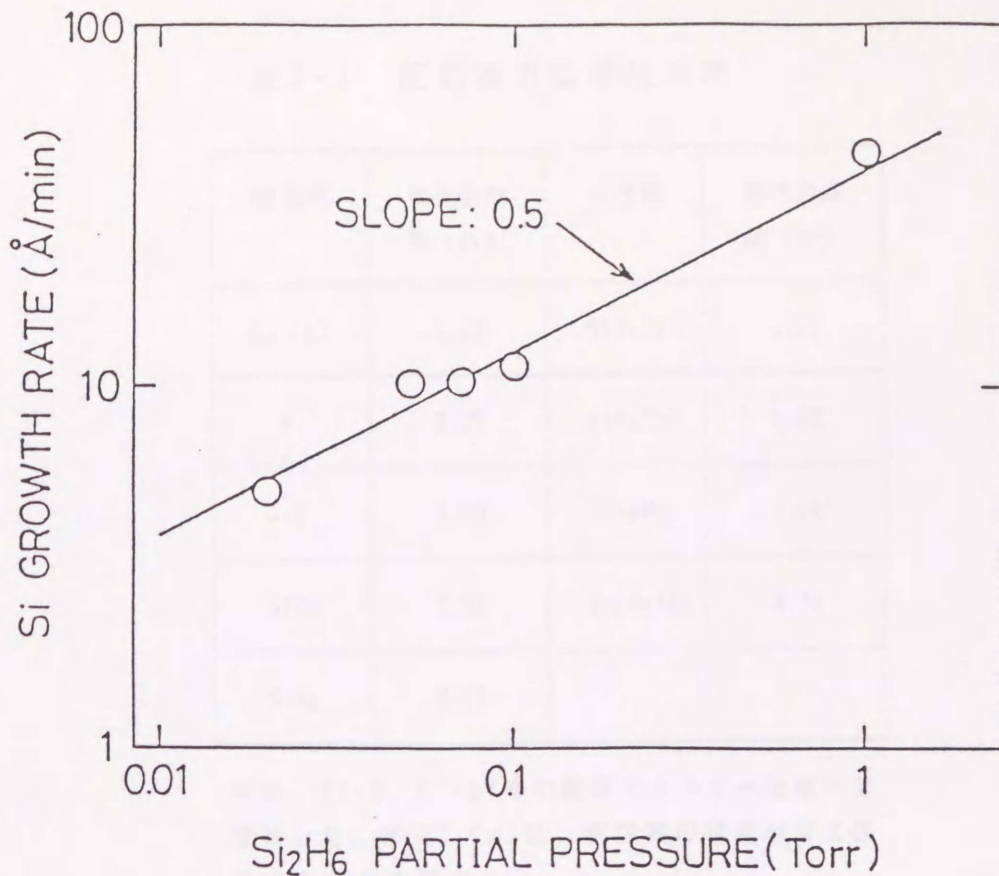
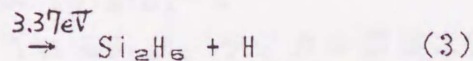
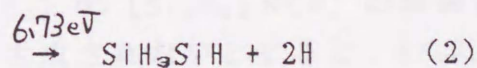
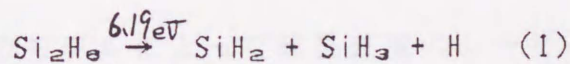


図3-7 Si薄膜成長速度のSi₂H₆分圧依存性。

たSi₂H₆の光分解では、次の反応が起こる⁹⁾。



ここで、矢印の上のエネルギーは、Si_nH_m活性種の標準生成熱(表3-1)から評価したものである。193nm (6.4eV) ArFエキシマレーザー励起では、上式の(1),(2)の分解反応が起こりにくいと考えられ、(3)の反応で作られる前駆体が重要であろう。また、Si₂H₆ラジカルはSiH₃同様に気相中での衝突による挿入反応を起こさず長寿命と考えられる。Si₂H₆分子はレーザー照射により2個のラジカルに解離し、1つのラジカルが1つの吸着サイトを占めるとする。この場合、Langmuir-Hinshelwood機構を仮定すると、Si薄膜の成長速度Rは、次式で与えられる。

表3-1 反応種の標準生成熱

活性種	標準生成熱 (eV)	活性種	標準生成熱 (eV)
Si (g)	4.69	SiH ₄ (g)	0.31
H	2.27	SiH ₃ SiH	2.93*
SiH	3.90	Si ₂ H ₅	1.84*
SiH ₂	2.52	Si ₂ H ₆ (g)	0.74
SiH ₃	2.14		

*は、Si-H, Si-Si等の結合エネルギーを用いて推算した。また、(g)は、活性種の状態がガス状であることを示す。

$$R = K_1 \cdot \sqrt{K_2 \cdot P(\text{Si}_2\text{H}_6)} / (1 + \sqrt{K_2 \cdot P(\text{Si}_2\text{H}_6)}) \quad (4)$$

ここで、 K_1 は比例定数、 K_2 は(3)式の平衡定数、 $P(\text{Si}_2\text{H}_6)$ は Si_2H_6 分圧である。 Si_2H_6 ラジカルの吸着が弱いと仮定すると、 $1 \gg \sqrt{K_2 P}$ となり、(4)式は $R = K_1 \cdot \sqrt{K_2 \cdot P(\text{Si}_2\text{H}_6)}$ のように簡略化できるので図3-7の実験結果を良く説明する。

次に、このモデルによって成長速度のレーザーパワー依存性を予測する。(3)式によれば $[\text{Si}_2\text{H}_6] \propto [\text{Si}_2\text{H}_6] \times [\text{H}]$ の関係が存在する。H原子が(3)式の反応以外では殆ど生成されないとすると、 Si_2H_6 とHの気体中の濃度は等しいから、 $[\text{Si}_2\text{H}_6] \propto [\text{Si}_2\text{H}_6]^2$ 。

光解離により作られる Si_2H_6 ラジカル濃度は Si_2H_6 濃度の1/2乗に比例する。図3-7に示されているように成長速度も Si_2H_6 分圧の1/2乗に比例する。 Si_2H_6 ラジカル濃度は、レーザーの光子数に比例すると考えてよいから、従って、Si薄膜の成長速度は、レーザーパワーに比例する。実際図3-8に示されるように、レーザーパワー、 $40 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}/\text{shot}$ 以下ではこの関係が満たされることが判る。より高い領域では、膜成長速度は減少し、ついに成長が起こらなくなる。これは、吸着ラジカルの光励起脱離が盛んになるためと考えられる。更にパワーをますと、石英基板がエッチングされはじめる。これは基板表面でのSiと SiO_2 の反応 $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2\text{SiO} \uparrow$ によると考えられる。

$\text{SiO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ の反応も考えられるが前者のSiO平衡圧は後者より

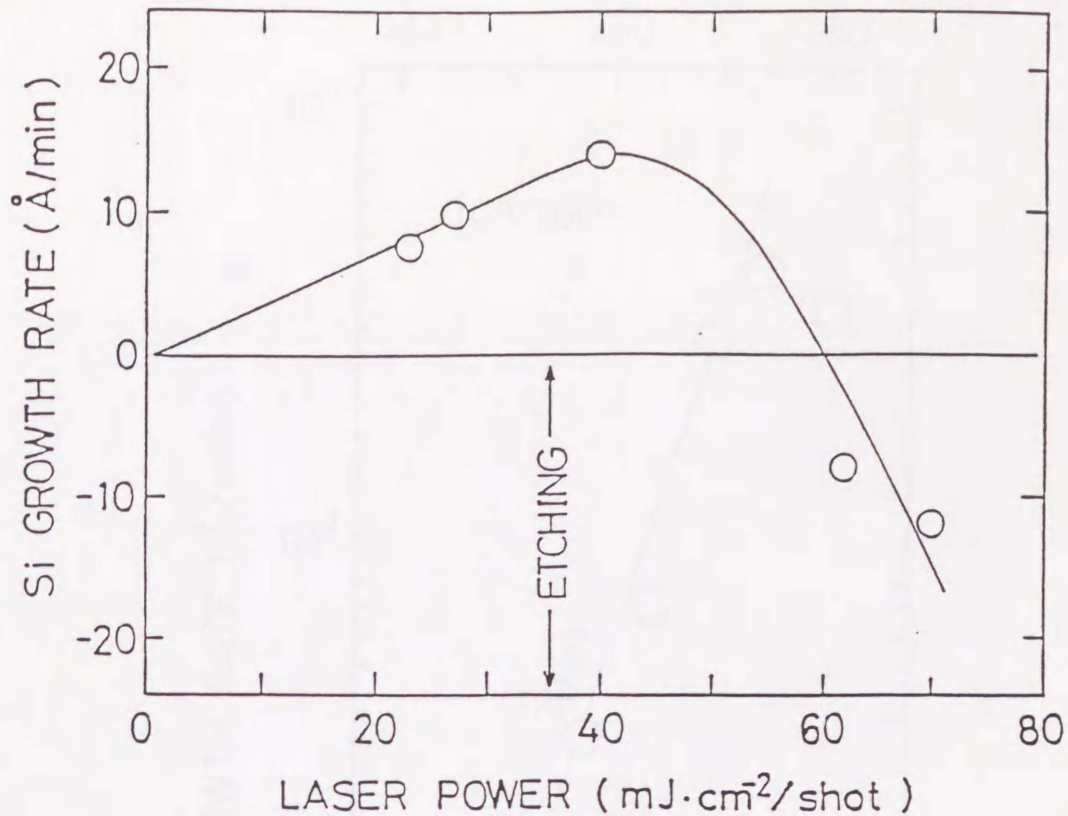


図3-8 Si薄膜成長速度のレーザーパワー依存性。

3桁以上も大きい¹⁰⁾からである。

次に、§3.3で述べたように、厚いSi₂H₆凝縮層がレーザー誘起クライオジェニックCVD法を用いた薄膜形成過程において重要な役割をしているので、Si薄膜の成長速度の基板温度依存性を示す。図3-9に示すように、成長速度は基板温度の低下と共に3000~4000Å/minまで急増する。従って、Si薄膜の成長には、冷却基板上での凝縮層の光励起表面反応が重要な役割を果たしていると考えなくてはならない：即ち、吸着分子の表面光分解により生成される活性種の量は吸着層の厚い低温ほど多いため、温度の低下と共に成長速度が増す。また、成長速度の活性化エネルギー0.30eVはSi₂H₆の吸着熱と関係があると考えられる。何故なら、Si₂H₆の蒸発熱は0.22eV¹¹⁾であり、吸着熱が蒸発熱と近い値を示すことから、基板上にSi₂H₆分子が多層吸着していることが示唆される。また、低温側で成長速度が飽和し低下しはじめるのは、成長表面への活性種の吸着量が増加し、レーザー照射時に吸着Si₂H₆の光励起脱離が増加することと、下層のSi₂H₆吸着層に到達する光強度が低下するためと考えられる。もう一つの可能性として成長表面からの水素脱離が多層吸着しているSi₂H₆分子層によって阻害され、実効的成長速度の低下をもたらすことも考えられる。

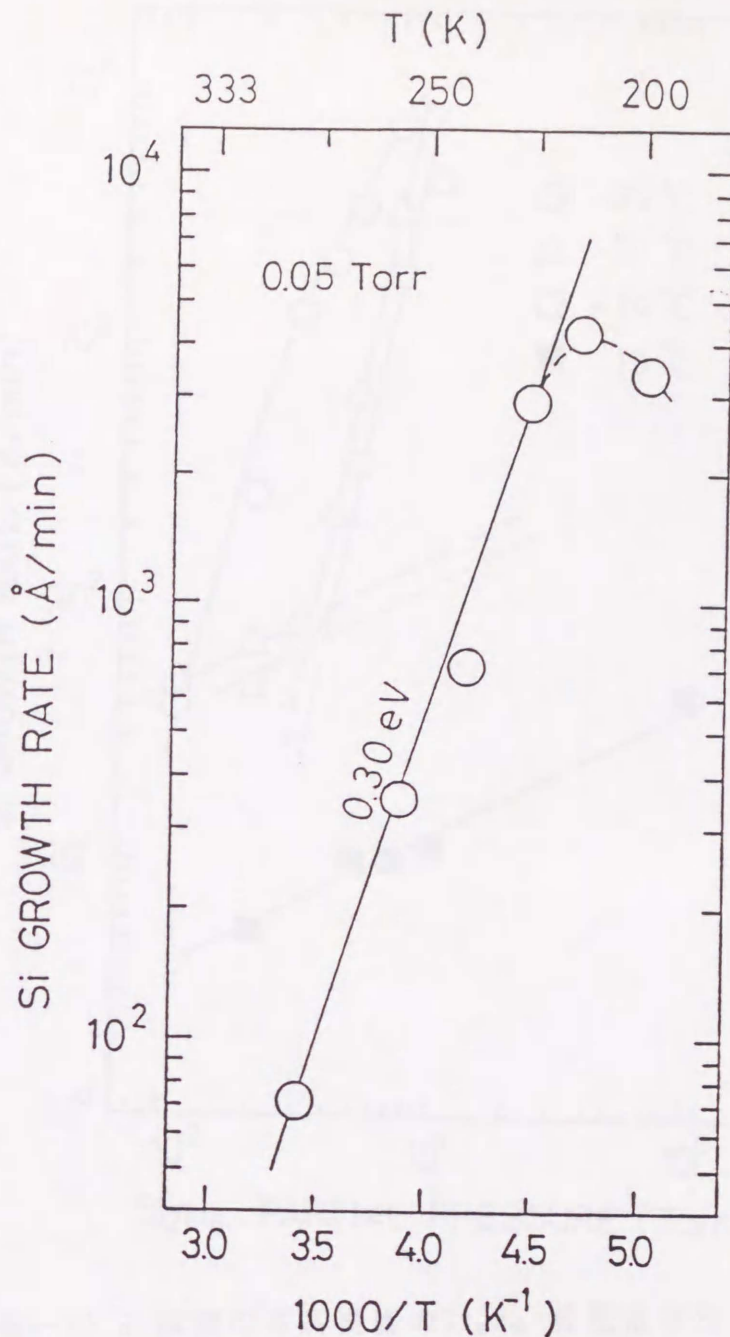


図3-9 Si薄膜の成長速度の基板温度依存性

図3-9の結果に示されるように、基板表面の Si_2H_6 吸着量が成長速度を支配する事実は、成長速度が反応圧力に強く依存する図3-10の結果と矛盾しない。図において、基板温度が高いと成長速度は反応圧力の約1/2乗に比例する領域がある。低い温度になると反応圧力の増加と共に成長速度が急速に増加する領域が現れる。このことは次のように説明される。基板温度が高いか、圧力が低い時には、表面での Si_2H_6 のcoverageが小さい。この場合には、上述したように、膜成長はLangmuir-Hinshelwood機構によって支配されるので、 Si_2H_6 $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{H}$ のような表面平衡反応の存在により、成長速度は圧力の1/2乗に比例する。低温または高い圧力下では、表面での Si_2H_6 の多層吸着が起こり、 Si_2H_6 分子の光吸収スペクトルが長波長側へシフトする結果、193nm領域で光吸収係数が目立って増加する。

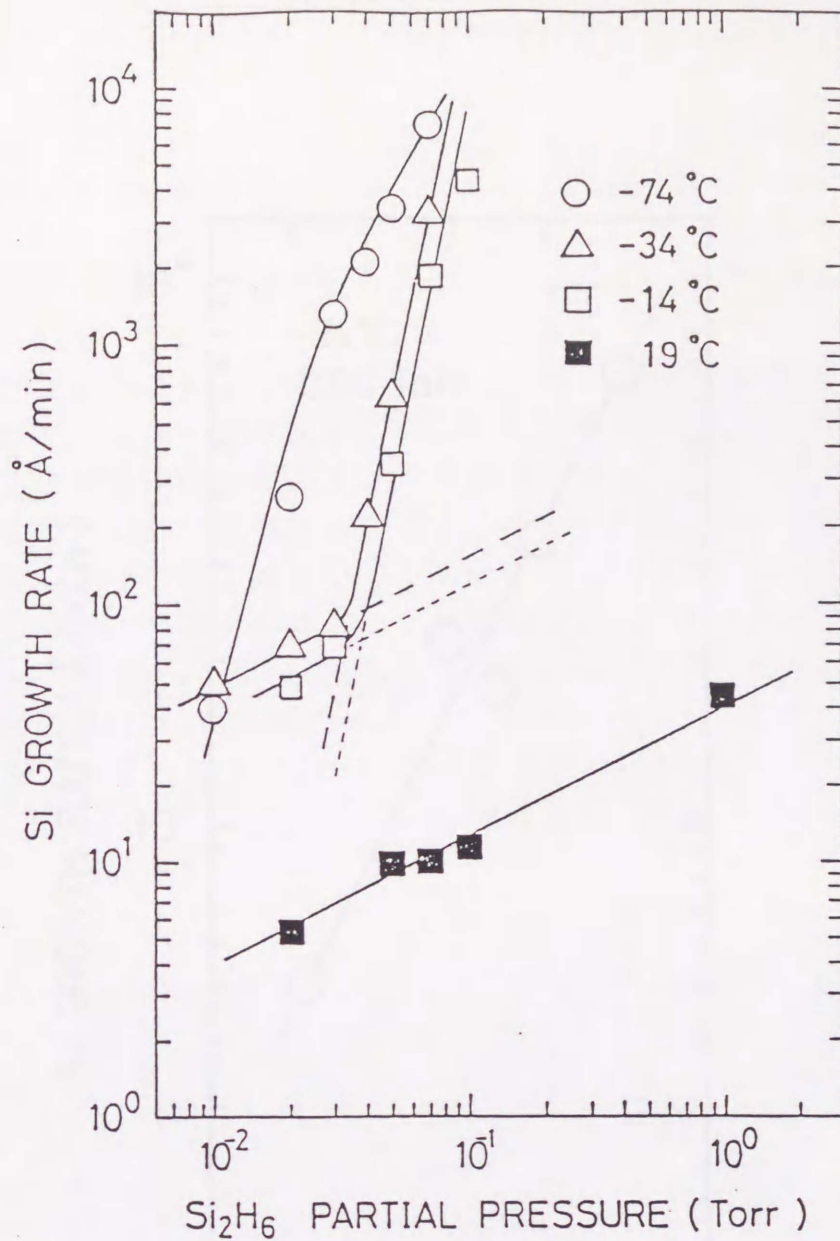


図3-10 Si薄膜の成長速度のSi₂H₆分圧依存性

この場合、薄膜成長表面のSi₂H₆分子の吸着量 N_1 は次式で与えられる。

$$N_1 = K_1 \times G_1 \times \tau_1 \quad (5)$$

ここで、 K_1 はSi₂H₆分子の凝縮係数、 G_1 はSi₂H₆分子の成長表面への単位時間当りの入射量、 τ_1 は滞在時間である。この式で、吸着量 N_1 又は G_1 は反応圧力 P に比例する。そのため、吸着Si₂H₆の光分解によって作られる水素ラジカル量とSi₂H₆ラジカル量はそれぞれ反応圧力に比例する。しかも、吸着層内で光分解により生成された水素ラジカル及び光励起されたSi成長表面のSiH結合から離脱した水素は、吸着Si₂H₆と反応し、Si₂H₆ラジカルとH₂分子を生成する。つまり、表面吸着層でのSi₂H₆光分解は、圧力の増加と共に高い確率で

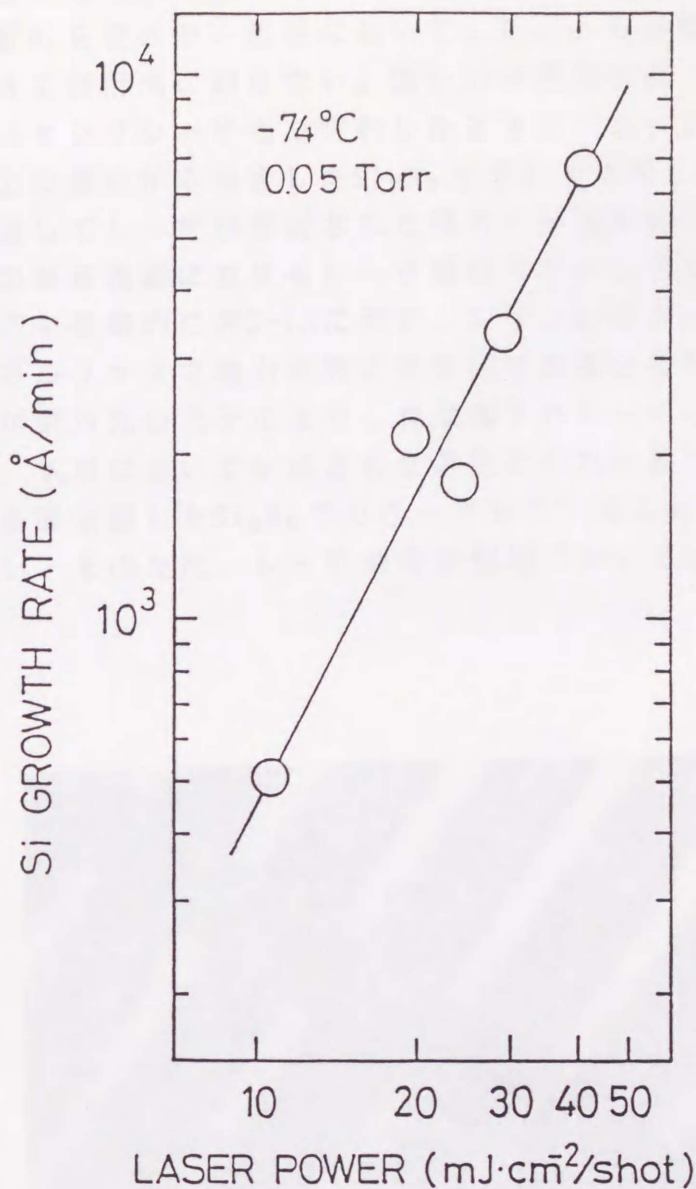
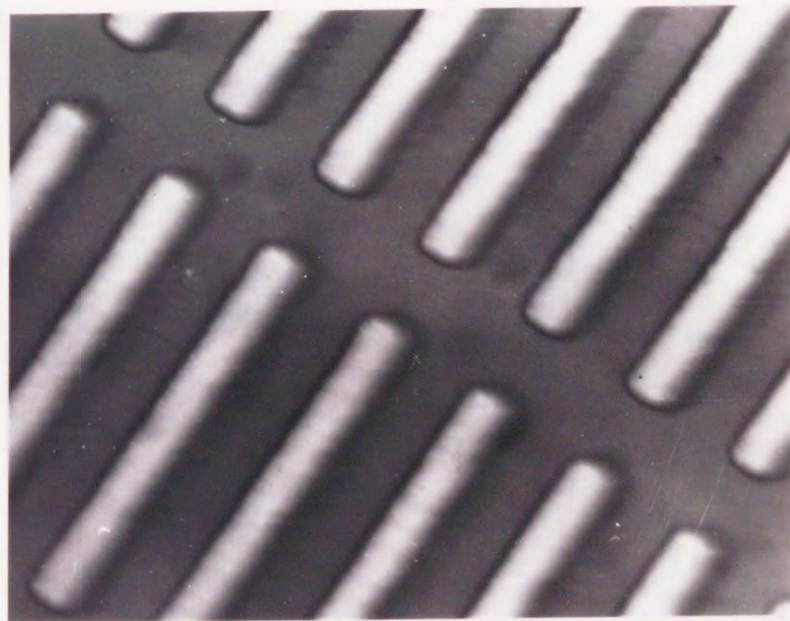


図3-11 Si薄膜の成長速度のレーザーパワー依存性

水素引抜き二次反応を伴う。また光励起により SiH_2 のようなラジカルが形成されると、これは SiH 結合に容易に挿入反応を起こす。これらの要因のために、成長速度は反応圧力の3~4乗に依存する圧力領域が存在する。基板を冷却した場合に膜の成長速度は図3-11のように、ほぼレーザーパワーの2乗に比例する。

これは、膜成長速度が吸着層中の Si_2H_6 分子の光分解率とSi成長表面の Si-H 結合水素の光生成H原子による引抜レートまたは直接光励起によるH原子離脱レートの両方に依存すると考えれば説明可能である。

上に述べたように、凝縮層での光化学反応によってSi膜の成長が起こるので、光照射部のみに選択的な膜成長が可能である。気相光分解によって作られる微量の活性種は光照射を受けない領域において、 Si_2H_6 吸着層に阻害されて、直接基板と反応できず膜形成に到らない。図3-12は基板温度 -74°C でステンシルマスクを通してエキシマレーザー光を照射したときのパターン転写CVDの結果を示している。以上の議論から吸着した Si_2H_6 分子の光分解と生成されたラジカルの2次反応を通してレーザーが照射された領域のみ選択的にSi薄膜の堆積が起こる。また、冷却基板表面におけるレーザー照射下でのシリルラジカルの引き続く起こる重合反応を概略的に図3-13に示す。シリコンのネットワークは、薄膜成長の初期にアモルファスで熱力学的に準安定であると考えられる。この非常に薄い準安定層が紫外光の光子により、光励起されレーザーの各ショット毎に直ちに結晶化する。気相において生成された非常に少ない量の活性種は、レーザー未照射領域では多層吸着した Si_2H_6 でカバーされているため基板表面と反応することはできない。そのため、レーザー未照射領域においてはSi薄膜の形成ができない。



50 μm

図3-12 パターン転写CVD

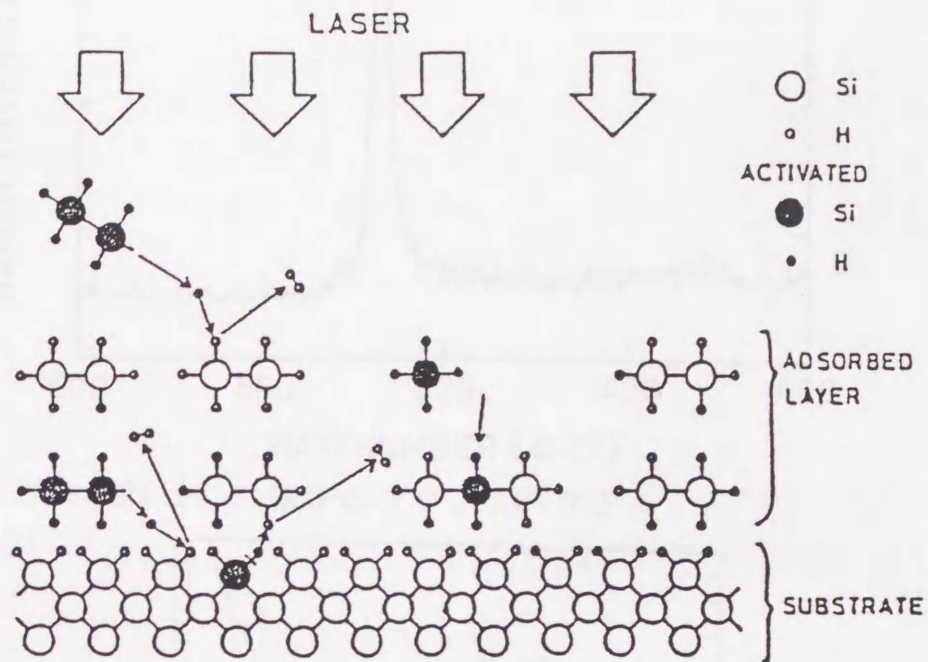


図3-13 吸着種の光分解によるSi薄膜の選択成長の反応モデルの概略図

§ 3. 5 Si薄膜の膜質評価

成長したSi薄膜の構造評価は、ラマン散乱スペクトル（図3-14）により行われた。518 cm^{-1} のピークは結晶SiのTOモードのもので、その半値幅から多結晶Siの結晶粒径は500Å程度であることが判る。膜の赤外吸収測定よりpoly-Si中には約0.5 ~ 4.5 at%のSi-H結合が残っている。これらは恐らく grain boundary中に存在すると考えられる¹²⁾。このSi薄膜の電気伝導度の温度依存性が図3-15に示されている。活性化エネルギー ΔE は0.35eVと、Siエネルギーギャップの半分より小さい。これは、poly-Si中の結合水素の存在によると考えられる¹³⁾。

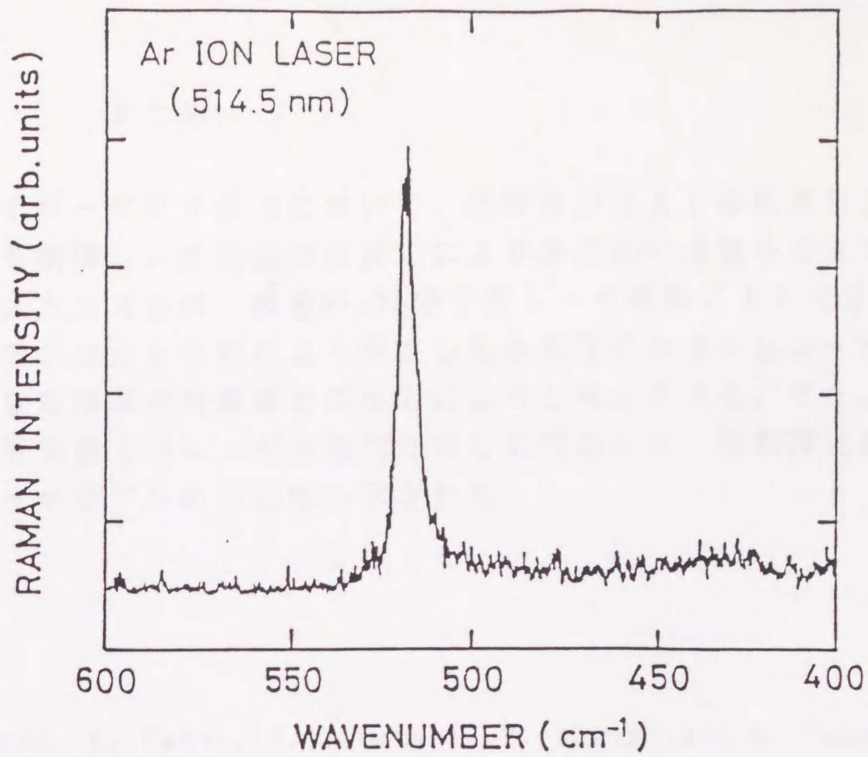


図3-14 Si薄膜のラマンスペクトル

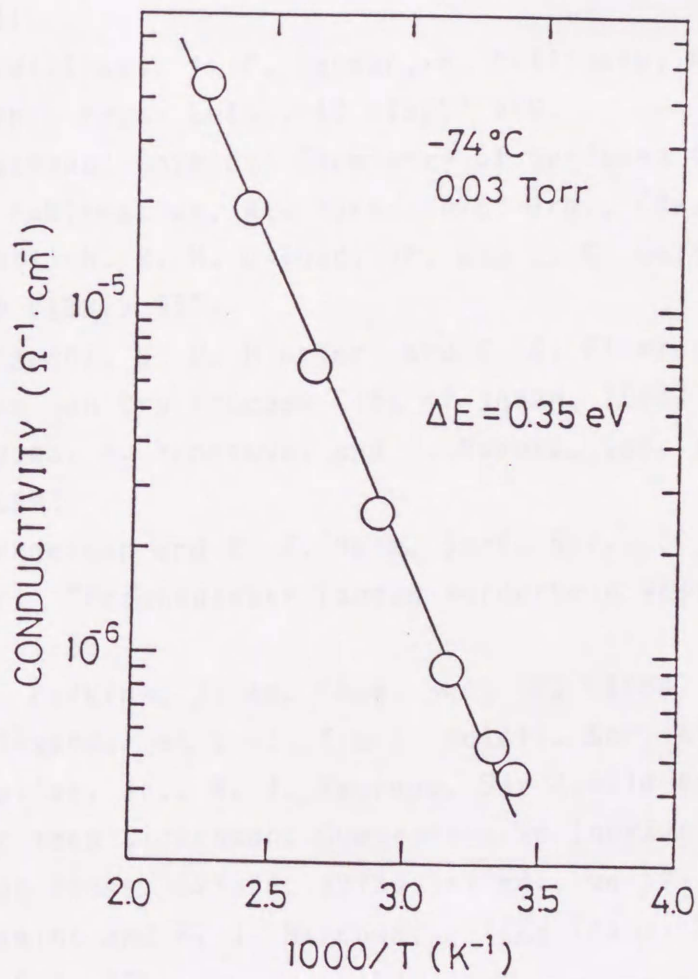


図3-15 Si薄膜の電気伝導度の温度特性

クライオレーザCVD法において、基板冷却により基板表面上の Si_2H_6 分子の吸着量を制御し、光励起表面反応により多結晶Si薄膜を高速で形成できた。その成長メカニズムは、吸着 Si_2H_6 分子がレーザ照射により光分解し生成されたシリルラジカルとそれにより発生した水素原子あるいはレーザ照射により水素が脱離した薄膜成長表面との反応によると考えられる。また、Si薄膜の断面形状と基板表面でのレーザ光強度分布との対応から、投影露光系によるSi薄膜の選択レーザCVDの可能性が示された。

文 献

- 1) N. Endo, K. Tanno, A. Ishitani, Y. Kurogi and H. Tsuya, Technical Digest of the 1982 Int. Electron Devices Meeting, (San Francisco, 1982) 241.
- 2) B. M. McWilliams, I. P. Herman, F. Mitlitsky, R. A. Hyde and L. L. Wood, Appl. Phys. Lett., 43 (1983) 946.
- 3) A. W. Adamson; Physical Chemistry of Surfaces (A Wiley-Interscience Publication, New York, 1976) 3rd., Chap.13, p.538.
- 4) D. J. Ehrlich, R. M. Osgood, Jr, and T. F. Deutsch, Appl. Phys. Lett., 39 (1981) 957.
- 5) G. S. Higashi, G. E. Blonder, and C. G. Fleming, Proc. of Symposium on Dry Process (IEE of Japan, 1986) p.120.
- 6) S. Nakayama, H. Yonezawa, and J. Murota, Jpn. J. Appl. Phys., 23 (1984) L493.
- 7) R. C. Henderson and R. F. Helm, Surf. Sci., 30 (1972) 310.
- 8) F. Feher: "Forschungsber Landes Norderhein Westfalen", 1977, No. 2632, pp. 1-26.
- 9) G. G. A. Perkins, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 3764.
- 10) E. G. Alexander et al.: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966) 284.
- 11) J. C. Bailar, Jr., H. J. Emereus, Sir Ronald Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson; Comprehensive Inorganic Chemistry (Pergamon Press, Oxford, 1973) 1st ed., vol.1, p.1362.
- 12) T. I. Kamins and P. J. Marcoux; IEEE Trans. Electron Device Lett. EDL-1 (1980) 159.
- 13) Y. Mishima, S. Miyazaki, M. Hirose and Y. Osaka; Philos.Mag. B 46 (1982) 1.

§ 4. 1 緒言

薄膜成長技術の最近の進歩は、原子的に平坦な結晶層を成長させることを可能にした。単原子層エピタキシ¹⁾ (Atomic Layer Epitaxy (ALE))と分子層エピタキシ²⁾ (Molecular Layer Epitaxy (MLE))は、II-VI化合物半導体やIII-V半導体において成功した。これは層毎に吸着する原子または分子の化学的性質の違いと成長表面と吸着原子または分子の強い化学結合のため、同一原子または分子の多層吸着が起こりにくいセルフリミッティング機構を含んでいるからである。

例えば、GaAsのAs面上に吸着した有機金属GaラジカルはAsと交互に化学結合を作るが、このGaラジカル上へ更に別のラジカルが多層吸着することは適切な温度領域では抑えられる。その結果、Layer by Layerの成長が進行する。

またAr⁺レーザー励起ALEでは吸着した有機GaラジカルとGaAsのAs層の反応性が極めて高くなっていることが指摘されている³⁾。III-VのALEと同様な考え方で、最近GeEt₂H₂ (Et=C₂H₅)を用いて、Ge上に吸着した有機GeラジカルとGe表面との熱反応によりGeのALEが可能なが示された⁴⁾。

有機compoundを用いないSi、Geの単原子成長は今までのところ成功していない。

本章では、冷却基板上にSi₂H₆凝縮層を形成し、表面第一層の吸着分子の高い反応性を利用してレーザー誘起光化学分解反応によりシリコンの単原子層成長を実現したことについて述べる。

§ 4. 2 冷却CVD法によるSi薄膜の形成方法

Si₂H₆を用いたSi薄膜成長のためのクライオレーザーCVD成長装置の詳細は第3章で述べた。また、成長する薄膜は多結晶Siであることが判かっている⁵⁾。Si₂H₆ガスを直接光分解するための励起光源としてArFエキシマレーザー(193 nm)を用いた。He希釈Si₂H₆ガスを合成石英窓を持つステンレスチャンバー内に導入した。基板は、石英およびSi基板を用いた。また、基板温度は、-69℃から19℃の範囲で変化させた。Si₂H₆分圧は0.01-0.05 Torr、レーザーパワーは10-61mJ・cm⁻²/shot、繰り返し周波数は0.66-20Hzである。ステンシルマスクを通してレーザー光を基板上に照射し、光照射部のみに選択的なCVDを行なった。

§ 4. 3 単原子層成長の機構

冷却レーザーCVD法において、 Si_2H_6 凝縮層の役割を明らかにするために、膜成長速度のレーザーパルス間隔依存性を調べた(図4-1)。 Si 薄膜の成長開始までに、10 ~ 500 msec 程度の incubation time τ_i が存在する。したがって、 $1/\tau_i$ より早い繰り返しのレーザーパルス照射では膜成長が起こらない。また、 Si_2H_6 分圧を下げると τ_i が増加する。この理由は、吸着 Si_2H_6 分子の coverage が一定値以上にならないと、レーザー励起表面反応により形成される Si 2次元核が臨界半径を越えず、安定な結晶核の形成に至らないためである。即ち、寸法 r の円盤上2次元核の自由エネルギー $G(r)$ は、次式で与えられる。

$$G(r) = \gamma \frac{2\pi r}{a} - \Delta\mu \frac{\pi r^2}{a^2} \quad (1)$$

但し、 γ は step energy for periphery atom、chemical potential energy $\Delta\mu = \mu_v - \mu_s$ で μ_v は気相、 μ_s は固相の化学ポテンシャル、 a は原子

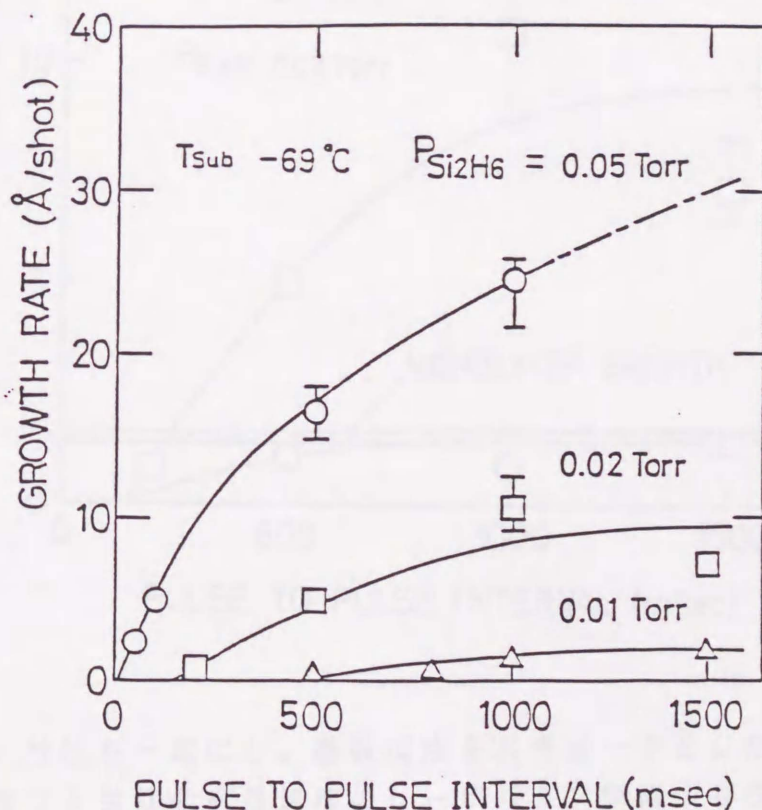


図4-1 Si_2H_6 分圧をパラメータとした時の、多結晶 Si 薄膜のレーザーショット当りの成長速度のレーザーパルス間隔依存性

の寸法。したがって、臨界半径 $r_c = \gamma a / \Delta \mu$ 以下の2次元核は成長しない。レーザーの1shot当りの膜成長速度はレーザーパルス間隔を長くすると飽和傾向を示し、且つ飽和値は Si_2H_6 分圧と共に増加する。つまり、ショット当りの成長速度は基板温度と Si_2H_6 分圧で決まる Si_2H_6 凝縮層の厚さで決まっている。したがって、基板温度と Si_2H_6 分圧により凝縮層厚さを制御すると、1ショット当りほぼ単原子層に対応する成長を実現できる(図4-2)。但し、単原子層の厚さは $\text{Si}(100)$ 面で 1.36 \AA 、 $\text{Si}(111)$ 面で 1.57 \AA であり、多結晶 Si の場合には単原子層厚さに若干の幅を生ずる。

単原子層成長の機構を明らかにするために、1shot当りの膜成長速度の基板温度依存性を調べた。図4-3に示すように、1shot当りの成長速度が基板温度に依存せず、ほぼ単原子層厚さに相当するプラトー領域が現われた。また、ArFエキシマレーザーを1shotずつ垂直照射して、 Si_2H_6 ガスの吸気と排気を繰り返す。

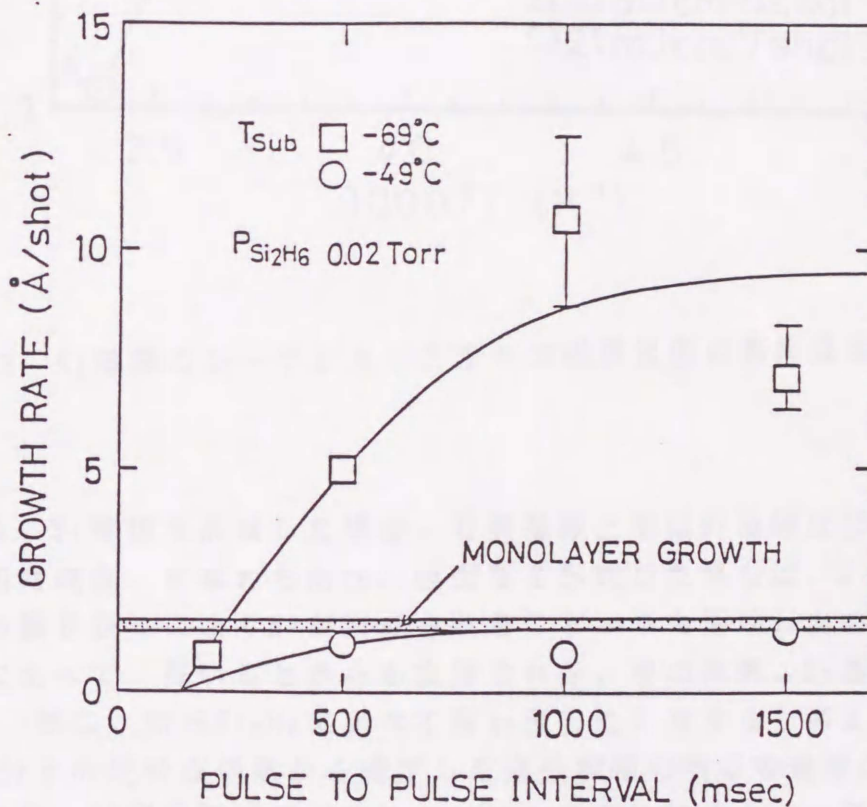


図4-2 Si_2H_6 分圧を一定にし、基板温度をパラメータとした時の、 Si 薄膜のショット当りの成長速度のレーザーパルス間隔依存性

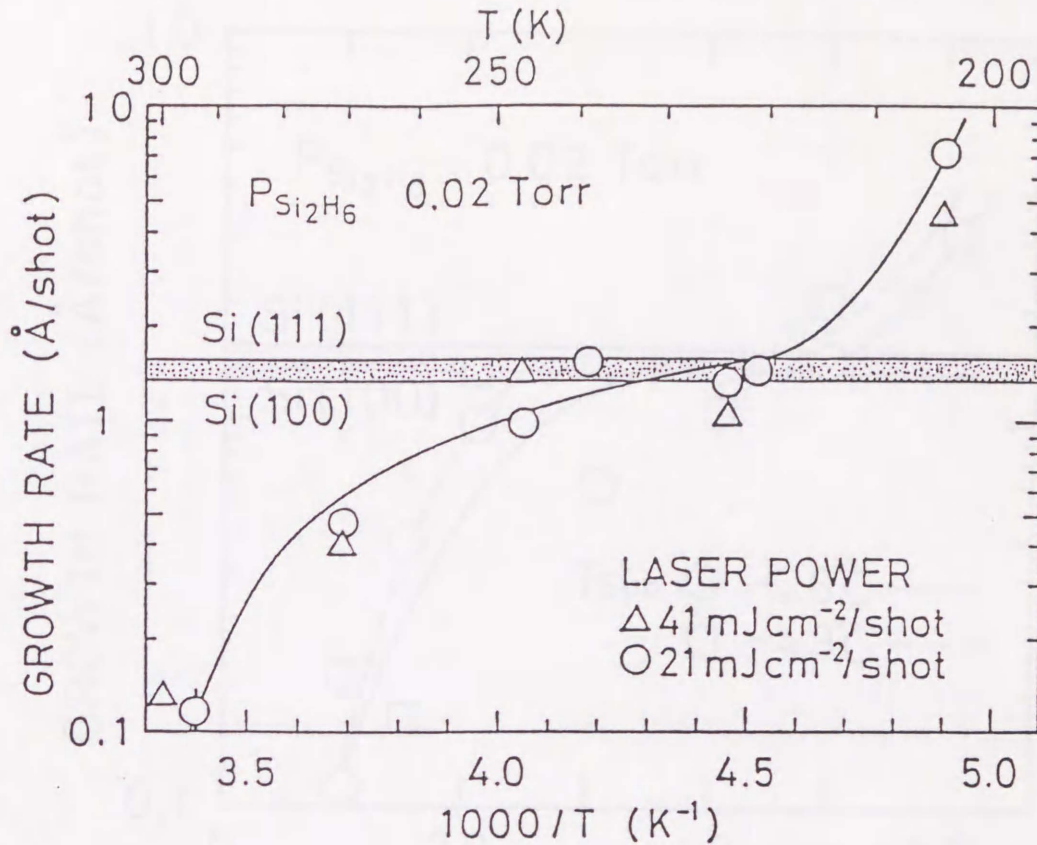


図4-3 Si薄膜のレーザショット当りの成長速度の基板温度依存性。

返しながら、Si薄膜を形成した場合、石英基板上ではSi薄膜は形成しない。一度、Siの初期成長、すなわち活性Si表面層を形成した場合は、 Si_2H_6 ガスの吸気と排気の繰り返しによりSiが形成されることから活性Si上の吸着時間が石英基板上に比べて、長いことから支持される。その結果、Si基板と第一層吸着 Si_2H_6 は、第二、第三 Si_2H_6 に比べて高い反応性を有すると考えられる。実際、孤立 Si_2H_6 分子の光吸収係数から推定した光分解種の数に吸着種の3%程度にしかならない、単原子層成長が起こるにはSi表面に接する第一層 Si_2H_6 分子が100%光分解すると思えなければならない。仮に、成長表面第一層の吸着熱の増加だけでは単原子層成長しているプラトー領域は説明できない。そこで、吸着第一層の高い反応性を調べるために、単原子層成長条件でレーザーパワーを変化させてSi薄膜を形成した。成長膜厚がSiの単原子層に対応するレーザーパワーでプラトー領域が現われた(図4-4)。したがって、活性なSi表面に吸着している第一層目の Si_2H_6 分子の反応速度は、第二層目以上の吸着分子に比べて極めて早く、適当なレーザーパワーでこれが100%光分解される。さらにパワーが上がる

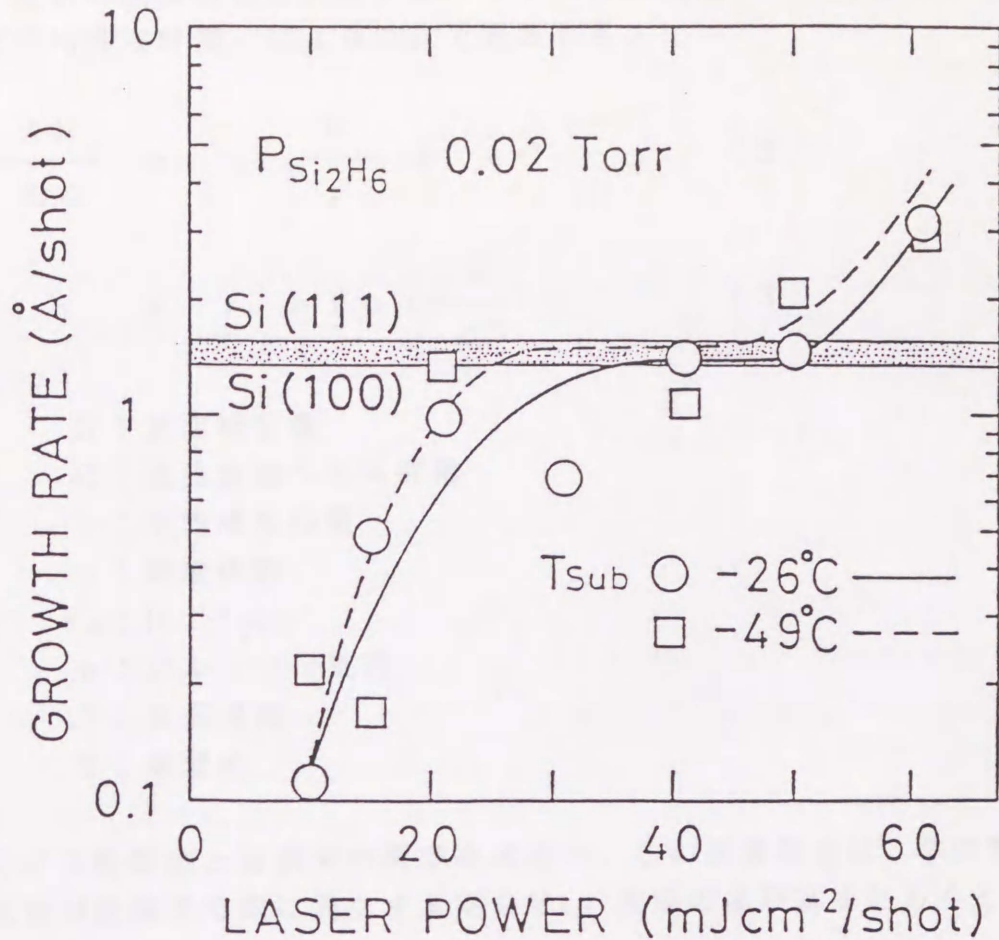


図4-4 Si薄膜のレーザショット当りの成長速度のレーザパワー依存性。

と、吸着層が単層でない場合には単原子層以上の成長が起こるようになる。以上から成長速度の飽和が起こる原因は次のように考えられる。基板温度の低下と共に吸着分子のcoverageが増加し、飽和吸着状態を経て多層吸着状態へ遷移する。活性なSi成長表面に吸着している第一層目のSi₂H₆分子の反応速度が第二層目以上の吸着分子の反応速度に比べて極めて早い結果、surface coverageが単層またはこれを越えると、適当なレーザパワー領域で表面第一層のみが基板と反応する。

成長表面のガス種の被覆率の増加に伴い、吸着種同志の相互作用に基き吸着熱が減少するというモデルに基づき理論計算の結果は図中の実線のようになり、実験結果を良く説明している。基板表面にガス凝縮層が形成される過程について示す。

まず、最初に表面吸着量 N は、ガス分子の成長表面への入射量 G 、凝縮係数 c および平均滞在時間 τ により次式で表される。

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau} + cG \quad (2)$$

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (3)$$

- N : 表面吸着量
- G : 成長表面への入射量
- τ : 平均滞在時間
- c : 凝縮係数
- τ_0 : 10^{-13} sec
- k : ボルツマン定数
- T : 基板温度
- E : 吸着熱

最初にガス吸着熱と被膜率の関係を求める。この吸着熱 E は、裸の表面に 1 分子の気体が吸着する際に発生する熱を E_a 、表面の被膜率 θ とおくと次式で表される。

$$E = E_a - sr\theta \quad (4)$$

- E_a : 裸の表面に 1 分子の気体が吸着する際に発生する熱
- θ : 表面の覆われている割合
- r : 反発の相互作用エネルギー
- s : 比例定数

(4)式を被膜率 θ が 1 以上の時、すなわち、飽和吸着層または多層吸着層が形成されているときの吸着熱を E_b とすると、 $\theta=1$ のとき $sr = E_a - E_b$ となり、吸着熱 E は、

$$E = E_a - \theta(E_a - E_b) \quad (5)$$

になる。

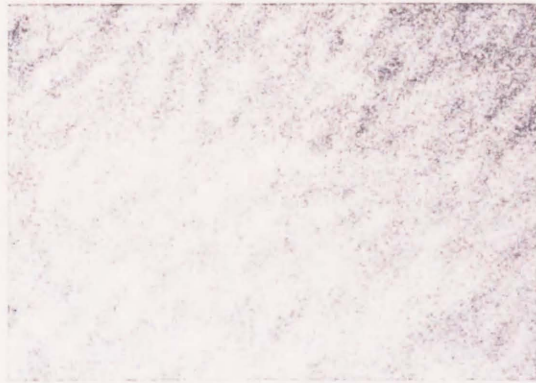
(3)および(5)式を(2)式に代入すると、ガス吸着層厚さが飽和しているの
で、式の左辺を零として両辺を単層吸着量 N_0 でわると、

$$\theta = \frac{N}{N_0} = k G \tau_0 \exp \left(-\frac{E_a - \theta (E_a - E_b)}{k_B T} \right) \quad (6)$$

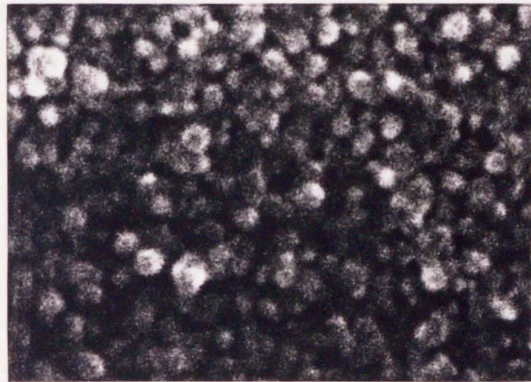
になり、この式から被膜率 θ と基板温度 T の関係を求め、吸着層が100%光分解
されるとして成長速度を求めた。また、プラトー領域の低温側は Si_2H_6 の多層
吸着である。

§ 4. 4 成長表面のモフォロジ

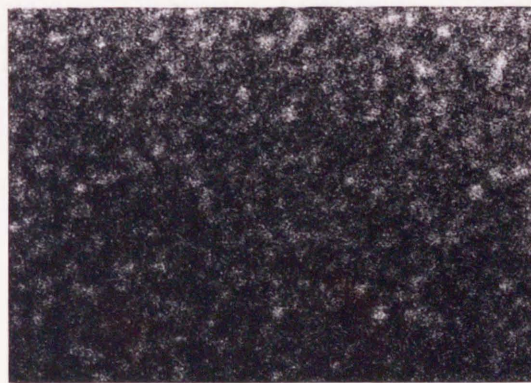
Si表面のモフォロジを見るために単層成長条件((a)-69℃、 Si_2H_6 分圧 0.01
Torr、(b)-49℃、 Si_2H_6 分圧0.02 Torr)および(a)より基板温度の高い場合
(c)-49℃、 Si_2H_6 分圧0.01 Torr)に製作したSi薄膜表面のSEM写真を示す
(図4-5)。(a)には結晶粒が観察されないが、(b)には500Å程度、(c)には200
Å程度の結晶粒が観察された。結晶粒の生成は、反応圧力よりも基板温度の
影響を強く受けていると考えられる。基板温度を上げることにより表面拡散長
が増加し、基板表面とラジカルの反応よりも、ラジカル同志の反応が多くなり、
その結果、結晶粒が生成されることが示唆される。それゆえに低温で生成する
膜ほど良好な表面モフォロジが得られる可能性が示された。また、(a)の表面
を、さらに詳細に走査型トンネル顕微鏡を用いてしらべると、表面ラフネスは
 $\pm 10 \text{ \AA}$ 以内となり、平坦性の秀れた膜となっている。



(a)



(b)



(c)

H
1000Å

図4-5 単層成長条件下で製作されたSi薄膜のSEM写真。

レーザー誘起 Cryogenic CVD 法を用いて、レーザー照射部のみに選択的にSi薄膜を単原子層ずつ成長できることが判かった。その単原子層成長を実現するセルフリミティング機構が、冷却基板上へ形成される Si_2H_6 吸着層のうち、成長表面に接する吸着第一層の Si_2H_6 分子が著しく高い光分解率を有することによる。さらに、堆積させたSi薄膜の表面ラフネスは $\pm 10 \text{ \AA}$ 以内となり、平坦性の秀れた膜となっている。

文 献

- 1) T. Suntola: Extended Abstracts of the 16th (1984 Int.) Conf. on Solid State Devices and Materials, Kobe 1984, p. 647.
- 2) J. Nishizawa, H. Abe and T. Kurabayashi: J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 1197.
- 3) A. Doi, Y. Aoyagi, and S. Namba: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (Photon, Beam and Plasma Stimulated Chemical Processes at Surfaces) 75, 217 (1986).
- 4) Y. Takahashi, Y. Sese, T. Urisu: Digest of Papers 2nd Micro Process Conf., Kobe 1989, p. 138.
- 5) T. Tanaka, K. Deguchi, S. Miyazaki and M. Hirose, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L 2149.

§5.1 緒言

光化学反応を用いたSiO₂薄膜の形成には、SiH₄+N₂O¹⁾、Si₂H₆+O₂²⁾等の混合ガスが用いられる。SiH₄を用いた直接光分解反応には、160nm以下³⁾の真空紫外光(VUV)が必要である。Si₂H₆の場合には200nm以下のUV光が必要である⁴⁾。SiH₄+N₂O混合ガスに40MW/cm²のArFエキシマレーザー(193nm)照射すると、多光子吸収によりSiH₄は光解離し、ストイキオメトリなSiO₂膜が得られている¹⁾。堆積したSiO₂酸化膜は化学量論的組成比であり、2~4at.%の窒素(N₂Oより混入)を含んでいる。その酸化膜のエッチング速度は高温で形成した熱酸化膜の6倍速い。Si₂H₆+O₂混合ガスをArFエキシマレーザーにより直接光分解し、SiO₂膜を形成する場合は、この波長での酸素の光吸収係数が低いため、活性酸素の供給が少なく、Si-richな酸化膜が形成され易い。本章では、酸素源としてSi₂H₆と混合しても300℃程度では反応を起こさず、酸素より光吸収係数の大きいN₂Oガスを用いた。N₂Oの光分解から生ずる酸素原子がN₂Oと反応することによりNOラジカルが生成される⁵⁾。このNOラジカルはSi₂H₆の光分解から生ずるモノバレントなシリルラジカル(SiH₃)をquenchingすることが知られている^{6,7)}。従って、気相におけるSi₂H₆とN₂Oからの活性種の量を制御するため、レーザー繰り返し周波数とガス流量比N₂O/Si₂H₆をパラメータとして選ぶことにより、化学量論的組成を持つSiO₂膜が形成できることを示す。

§5.2 SiO₂薄膜の形成方法

SiO₂のレーザーCVD成長装置の概略を、図5-1に示す。Si₂H₆及びN₂Oの両方を直接光分解するため励起光源として、ArFエキシマレーザー(λ=193nm, 30~35mJ/shot·cm⁻², 20Hz~100Hz)を用いた。Si₂H₆+N₂O混合ガスを合成石英窓を持つステンレスチャンバー内に導入し、その後レーザー光を基板に垂直に照射した。基板は、化学洗浄したn-Si(100)(ρ=3~4Ω·cm)を用いた。また光導入窓への酸化膜の堆積を防ぐためのバージガスとしてN₂を用いた。成長条件は、基板温度300℃、反応圧力1~10Torrである。Si₂H₆(1%He希釈)3.5sccm、総流量44sccmを一定とし、N₂O/Si₂H₆比を50~200の範囲で酸化膜の形成を行った。成長した酸化膜の組成はXPSスペクトルの定量分析法^{8,9)}により決定した。

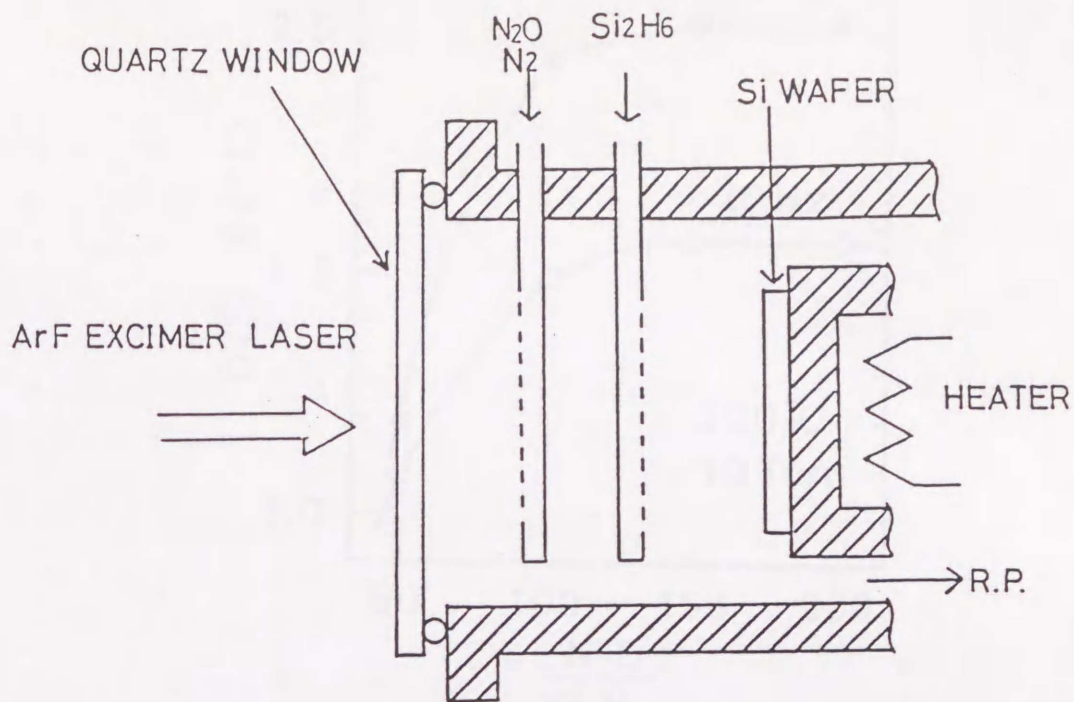


図5-1 実験装置の概略図。

§ 5. 3 SiO₂薄膜の成長機構 - ガス流量比依存性 -

図5-2に酸化膜中のO/Si組成比のガス流量比N₂O/Si₂H₆依存性を示す。ガス流量比N₂O/Si₂H₆の増加と共に、酸化膜の組成比O/Siは単調に増加し、ガス流量比が150以上で飽和する。N₂Oの光吸収係数($\alpha=2.7\text{atm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)¹⁰⁾は、Si₂H₆($\alpha=45.5\text{atm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)⁴⁾に比べて著しく小さいため、光分解量はレーザー繰り返し周波数の増加に伴い増大する。従って、気相中の酸素ラジカル濃度のシリルラジカルに対する割合が増加するため、成長した酸化膜のO/Si比はレーザー繰り返し周波数を増すと増加し、70Hz程度でO/Si比2のストイキオメトリックSiO₂膜が形成される。図5-3に酸化膜の成長速度のガス流量比(N₂O/Si₂H₆)依存性を示す。レーザー繰り返し周波数が20Hzでは、ガス流量比が100以上で成長が飽和している。N₂Oの光分解量の増加に伴い、成長速度は最初酸化膜中のO/Si比の増加と共に増加し、O/Si比の飽和と共に飽和する。一方、70Hzでは、ガス流量比100の増加に伴い成長速度は増加するが、その後成長速度が飽和傾向になるのは、NOラジカルによるシリルラジカルのquenchingによるSi flux

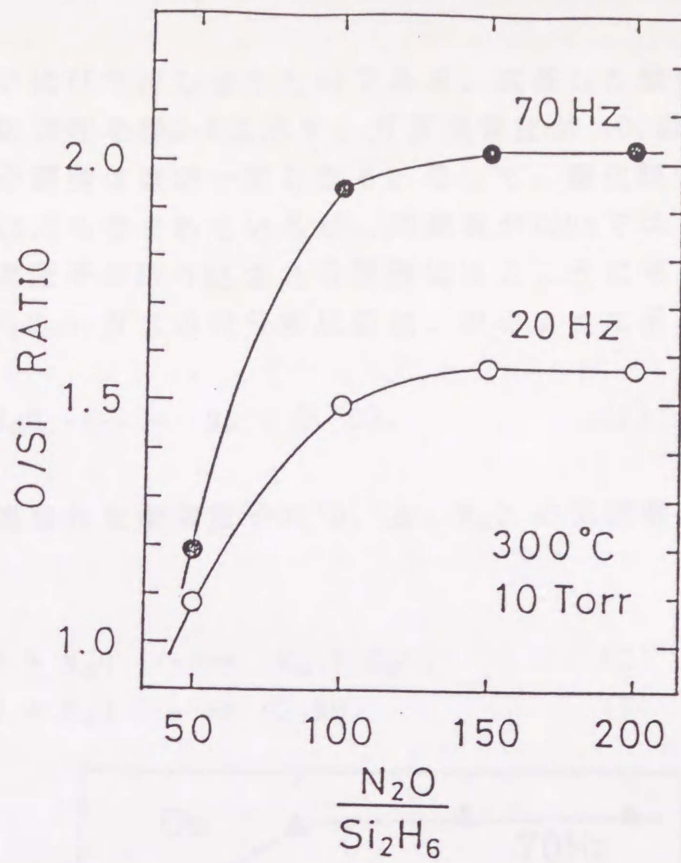


図5-2 酸化膜の組成比(O/Si)のガス流量比(N_2O/Si_2H_6)依存性。

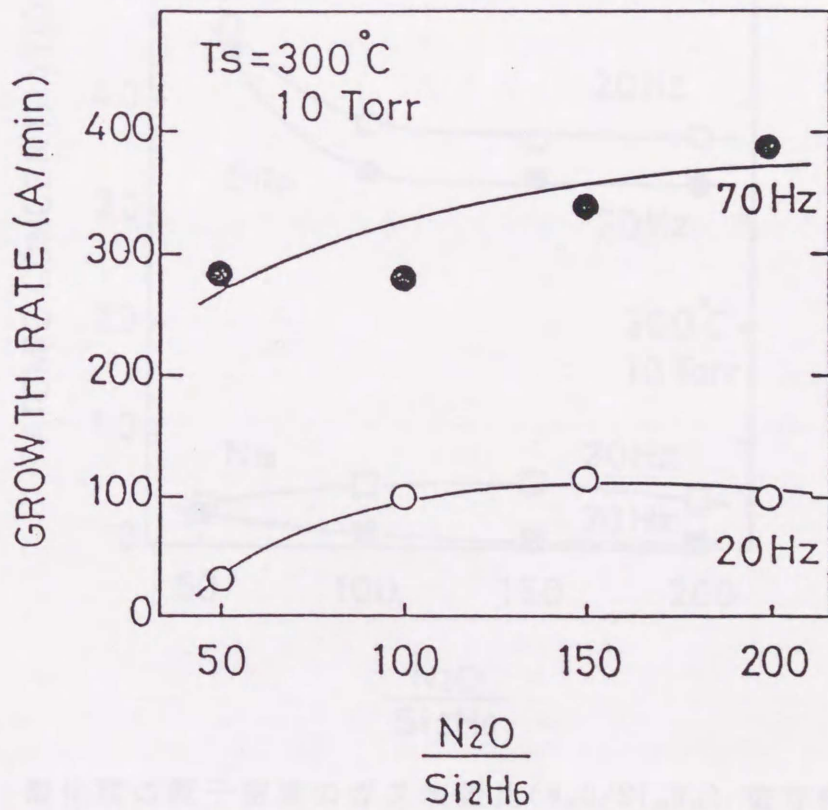
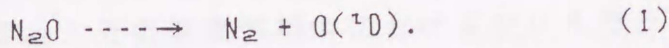


図5-3 酸化膜の成長速度のガス流量比(N_2O/Si_2H_6)依存性。

強度の減少が互いに打ち消し合うためである。成長した酸化膜中の各原子の濃度のガス流量比依存性を図5-4に示す。ガス流量比が100以上になると酸化膜中のSi, O, Nの原子濃度はほぼ一定となる。そして、酸化膜中の窒素濃度は、20 Hzでは、3~6at.%も含まれているが、周波数が70Hzでは、1at.%以下になる。

酸化膜中へ窒素原子が取り込まれる原因は次のように考えられる。ArFエキシマレーザーによる N_2O ガスの光分解反応は、次のように示される¹¹⁾。:



(1)の反応で形成された酸素原子 $O(^1D)$ と、 N_2O の気相衝突反応は次式で示される。

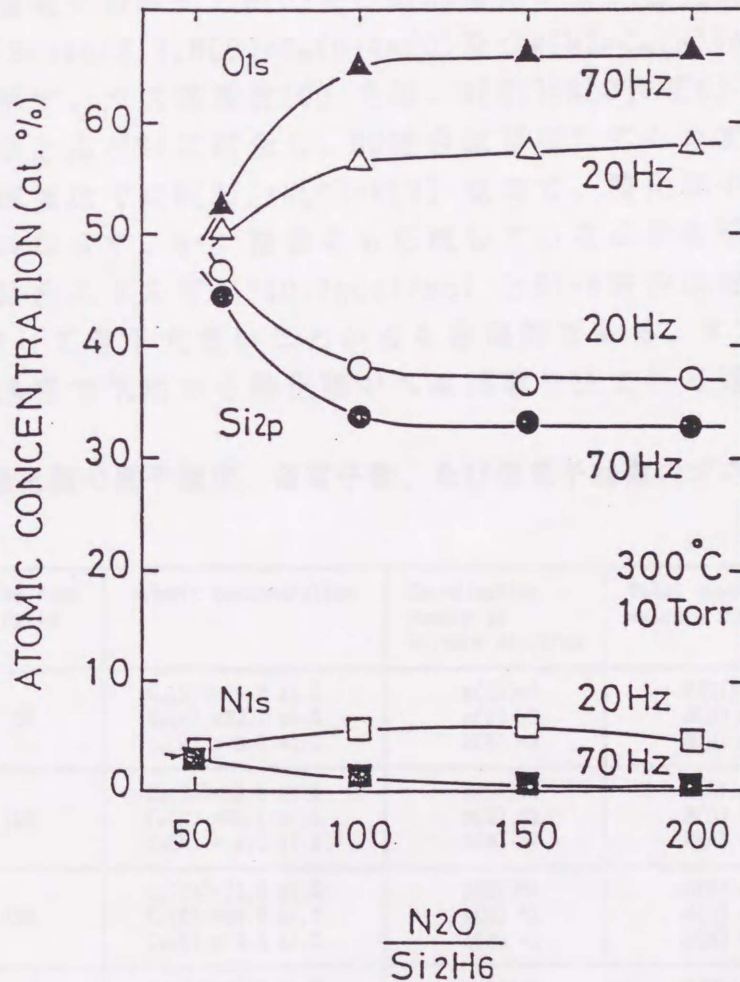
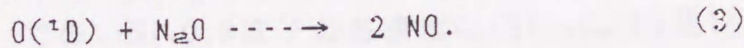
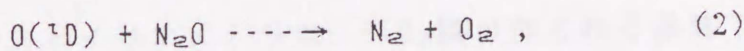
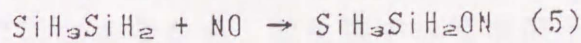


図5-4 酸化膜の原子密度のガス流量比(N_2O/Si_2H_6)依存性。

(2) 式, (3) 式の反応速度は等しい⁵⁾。これらの生成される分子の内、NOはモノバレントなシリルラジカルをquenching することが知られている^{6,7)}。



周波数を増加させると、 N_2O の光分解量は増大するが、 Si_2H_6 の光分解量はほぼ飽和している。その結果気相中におけるシリルラジカルに対する酸素ラジカルの比が増加し、ストイキオメトリな SiO_2 膜の形成が容易になる。 SiO_2 膜中の窒素濃度の減少は、NOラジカルによるモノバレントなシリルラジカル(SiH_3 , Si_2H_6 等)の効率的なクエンチングによりその濃度が減少するとして説明できる。

表5-1にストイキオメトリな SiO_2 膜が作られる条件下(レーザー繰り返し周波数70Hz)での、Si、O、N原子の各濃度 $C_A(\text{Si})$, $C_A(\text{O})$ 及び $C_A(\text{N})$ 、これらの元素の価電子数 $n(\text{Si})$, $n(\text{O})$ 及び $n(\text{N})$ を用いて、各元素の価電子結合の総数 $N[\text{Si}] = C_A(\text{Si}) * n(\text{Si})$, $N[\text{O}] = C_A(\text{O}) * n(\text{O})$ 及び $N[\text{N}] = C_A(\text{N}) * n(\text{N})$ 種々のガス流量比について示す。ガス流量比100では、 $N[\text{Si}] = N[\text{O}] + N[\text{N}]$ なので酸化膜中でNとO原子はほとんどSiに結合し、NO結合は存在してもわずかと考えられる。それ以上の流量比では $N[\text{Si}] < N[\text{O}] + N[\text{N}]$ なので、酸化膜中の窒素原子は、Siと結合するのみならず、N-O結合をも形成していることを示唆する。このことは、N-O結合の結合エネルギーが149.7kcal/molとSi-N結合の結合エネルギー105 kcal/molに比較して若干大きいことから合理的である。すなわち、NO分子が、酸化膜形成過程で気相から酸化膜中へ直接取り込まれる過程があることを示す。

表5-1 酸化膜の原子濃度、価電子数、及び価電子総数のガス流量比依存性。

Gas flow ratio	Atomic concentration	Coordination number of valence electron	Total number of valence electrons
50	$C_A(\text{Si})=44.3 \text{ at.}\%$ $C_A(\text{O})=52.7 \text{ at.}\%$ $C_A(\text{N})=3.0 \text{ at.}\%$	$n(\text{Si})=4$ $n(\text{O})=2$ $n(\text{N})=3$	$N(\text{Si})=177.2$ $N(\text{O})=105.4$ $N(\text{N})=9.0$
100	$C_A(\text{Si})=33.6 \text{ at.}\%$ $C_A(\text{O})=65.1 \text{ at.}\%$ $C_A(\text{N})=1.3 \text{ at.}\%$	$n(\text{Si})=4$ $n(\text{O})=2$ $n(\text{N})=3$	$N(\text{Si})=134.4$ $N(\text{O})=130.2$ $N(\text{N})=3.9$
150	$C_A(\text{Si})=32.9 \text{ at.}\%$ $C_A(\text{O})=66.5 \text{ at.}\%$ $C_A(\text{N})=0.6 \text{ at.}\%$	$n(\text{Si})=4$ $n(\text{O})=2$ $n(\text{N})=3$	$N(\text{Si})=131.6$ $N(\text{O})=133.0$ $N(\text{N})=1.8$
200	$C_A(\text{Si})=32.8 \text{ at.}\%$ $C_A(\text{O})=66.6 \text{ at.}\%$ $C_A(\text{N})=0.6 \text{ at.}\%$	$n(\text{Si})=4$ $n(\text{O})=2$ $n(\text{N})=3$	$N(\text{Si})=131.2$ $N(\text{O})=133.2$ $N(\text{N})=1.8$

窒素原子の化学結合状態を詳しく調べるため、XPSにより N_{1s} ピーク位置の結合エネルギーの化学シフトを調べた。窒素原子に窒素原子より電気陰性度の小さい(大きい)原子が結合すると、 N_{1s} のピーク位置が低(高)結合エネルギー側にシフトする。 N_{1s} ピーク位置のケミカルシフトは、最近接原子の電気陰性度の和と比例関係にあるため、酸化膜中の窒素原子の結合状態をその化学シフトから類推できる(図5-5)。レーザー繰り返し周波数が70Hzの時、製作した酸化膜の結合エネルギーは、ガス流量比(N_2O/Si_2H_6)=100では、 N_{1s} の結合エネルギーは399.4 eVである(図5-5挿入図)。図から明らかに、膜中の窒素原子が3個の酸素原子と結合していることを示す。これは、表5-1の結果と矛盾しない。ガス流量比が200になると、400.5 eV付近にもう一つのピークが出現する(挿入図)。同様に窒素原子の結合を検討すると2個の酸素原子と1個のシリコン原子と結合している。

次に、形成した酸化膜の緻密性を検討するためにP-etch液を用いてエッチング速度の評価を行った。P-etch液の組成は $HF(5\%):HNO_3(60\%):H_2O = 8:5:150$

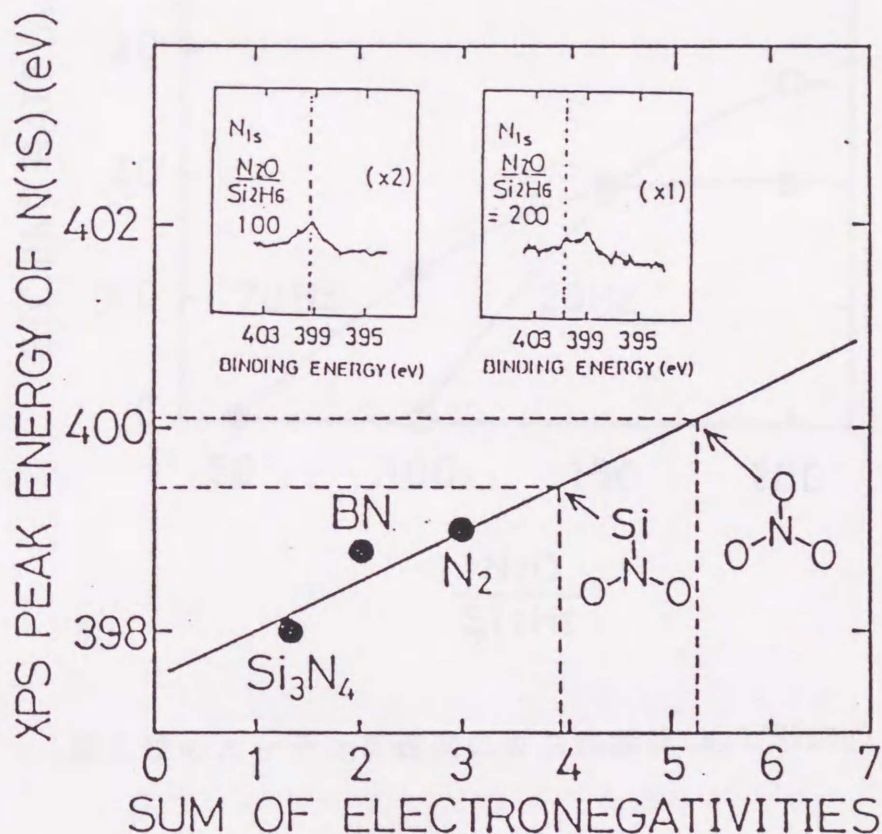


図5-5 $N(1s)$ ピーク位置のケミカルシフトの電気陰性度の和依存性。

である。図5-6に酸化膜のエッチング速度のガス流量比(N_2O/Si_2H_6) 依存性を示す。レーザー繰り返し周波数20Hzで形成した酸化膜は、Si-rich(図5-2参照)なのでエッチング速度が遅い。ストイキオメトリの酸化膜ができる領域(図5-2参照)においては、ガス流量比の増加と共にエッチング速度が増加する。これは、酸化膜中にNO結合が形成されたため(図5-5参照)酸化膜が緻密でなくなったと考えられる。酸化膜の緻密度を調べるために、図5-7に酸化膜の屈折率のガス流量比依存性を示す。ガス流量比の増加に伴い、酸化膜の組成比がSi-rich から化学量論的組成に近づくので、屈折率はストイキオメトリック SiO_2 の値1.47に向けて減少する。最後には、熱酸化膜の屈折率より小さくなり、こ

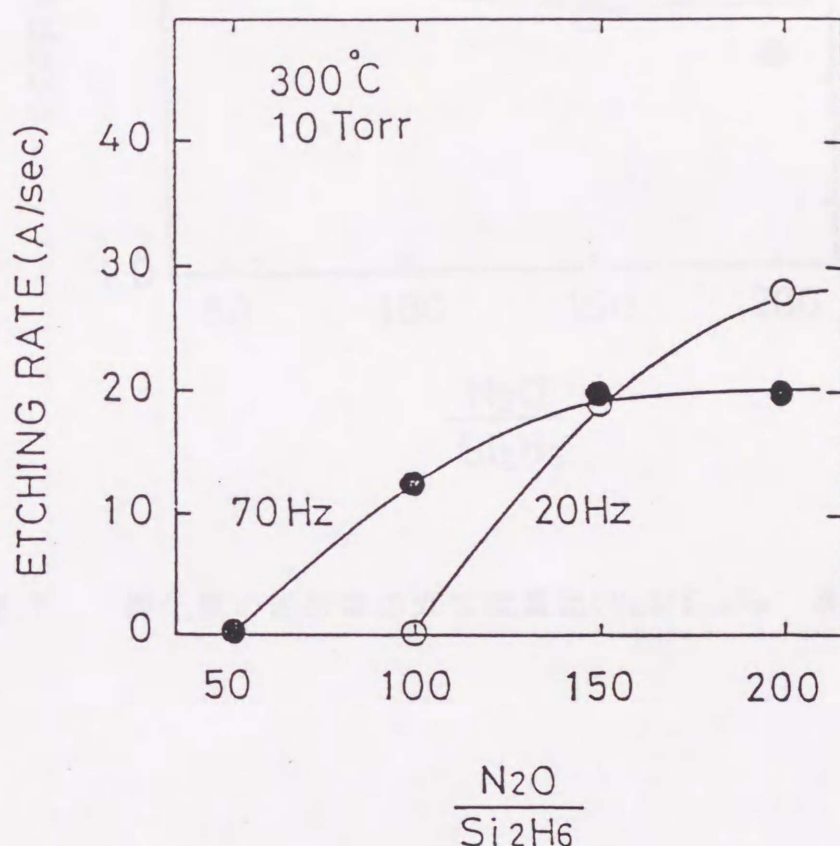


図5-6 酸化膜のエッチング速度のガス流量比(N_2O/Si_2H_6) 依存性。

の領域の酸化膜は密度がやや粗であることを示唆する。この原因は、ガス流量比の増加に伴い N_2O の光分解量が増加し、気相中の酸素ラジカルによる気相反応が膜成長に寄与するためと考えられる。また、レーザー繰り返し周波数の増加によっても同じ現象が観察される。

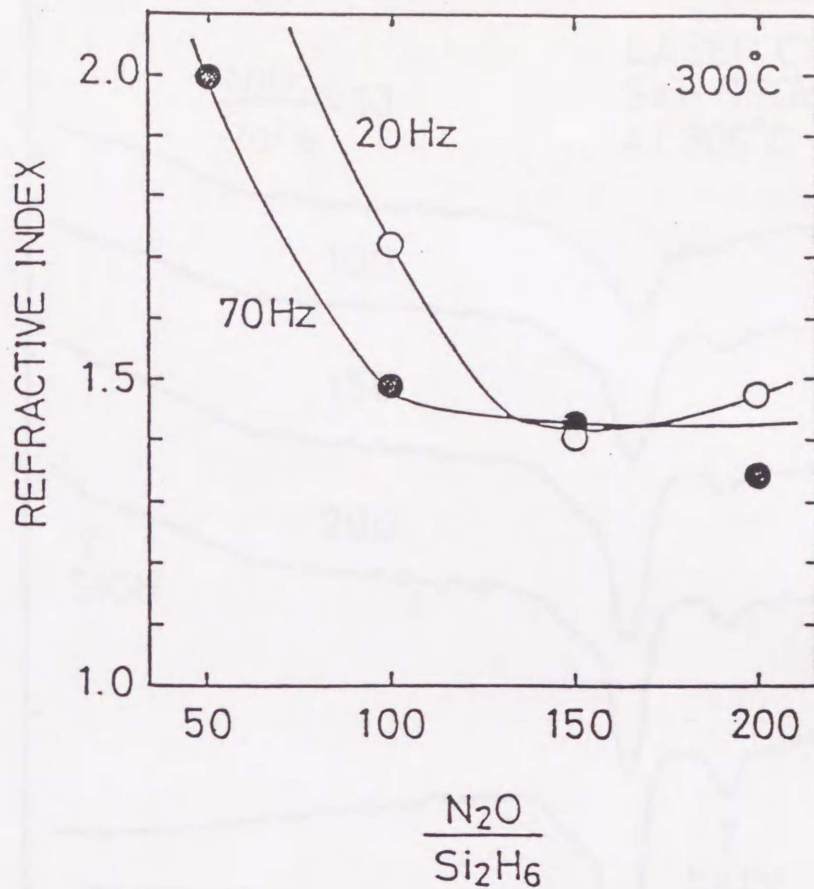


図5-7 酸化膜の屈折率のガス流量比(N_2O/Si_2H_6) 依存性。

レーザー繰り返し周波数70Hzにおける赤外吸収スペクトルのガス流量比依存性を図5-8に示す。ガス流量比が50では、 880cm^{-1} に Si_2O_3 があるいはnon-bridge Si-O 結合による吸収がみられる。また、ガス流量比の増加と共にその吸収ピーク位置はストイキオメトリ SiO_2 に固有な 800cm^{-1} へ移動する。 3600cm^{-1} 付近のSi-OH 結合による赤外吸収はガス流量比150,200 でわずかにみられる。このことは、気相反応中でのO 原子によるシリルラジカルまたは Si_2H_6 からのH 引抜反応の存在を示唆する。

以上より、酸化膜の成長機構のガス流量比依存性をまとめると、ガス流量比の増加と共に表面反応律速から気相反応律速に変わっていくことが示唆される。

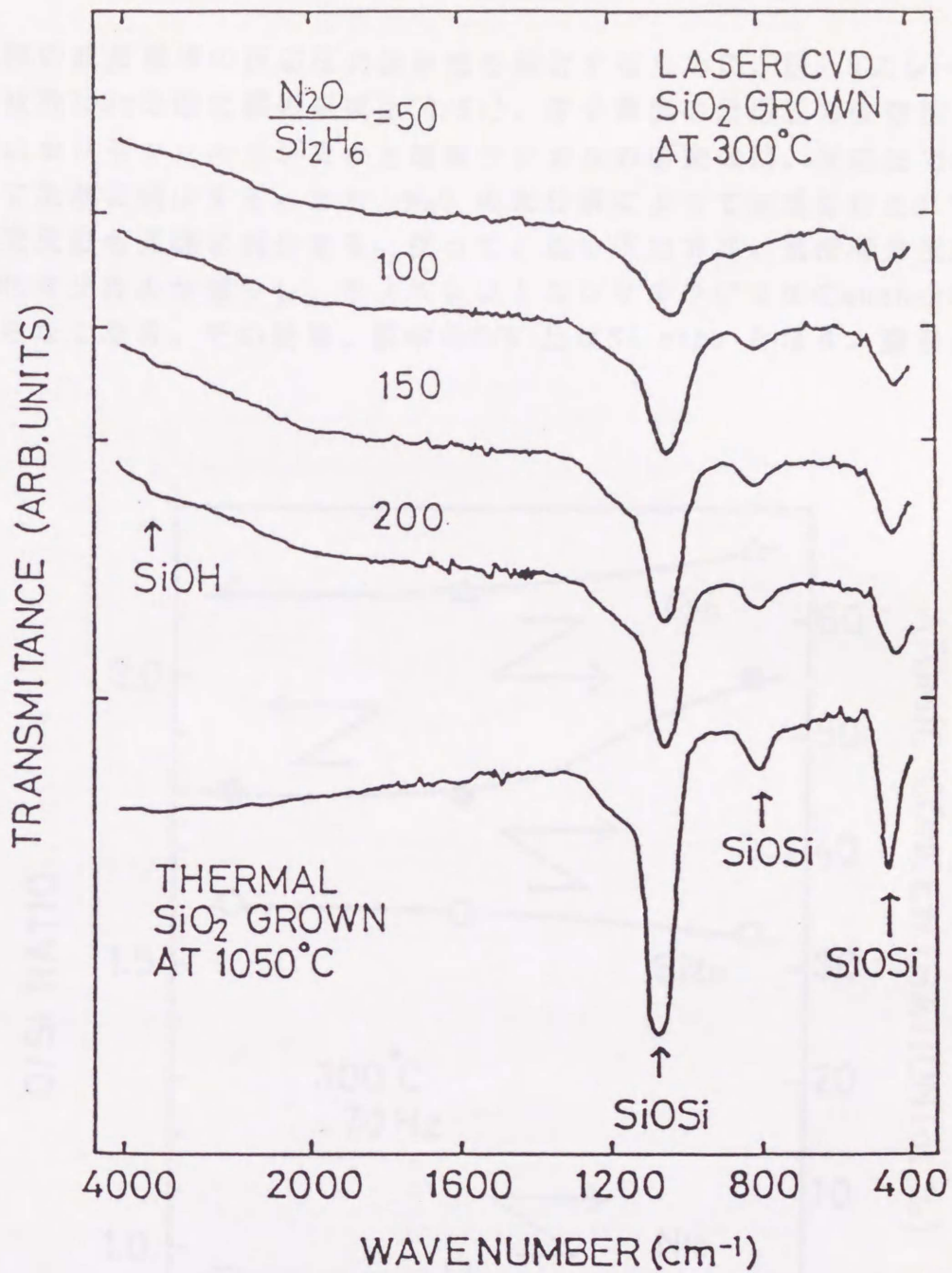


図5-8 ガス流量比 $\text{N}_2\text{O}/\text{Si}_2\text{H}_6 = 50 - 200$ で成長した酸化膜の赤外吸収スペクトル。

酸化膜の成長機構の反応圧力依存性を検討するために、図5-9にレーザー繰り返し周波数70Hzの酸化膜の組成比(O/Si)、原子濃度の反応圧力依存性を示す。

気相におけるシリルラジカルと酸素ラジカルの衝突数は、反応圧力の2乗に比例して急激に減少する。また、N₂Oの光分解によって生成されたO(¹D)とN₂Oの衝突反応も同様に減少する。従って、低い圧力では、気相衝突反応で生成されるNOラジカルが減少し、モノバレントなシリルラジカルのquenchingは十分起こらなくなる。その結果、膜中のO/Si比はSi rich となり、窒素濃度も大

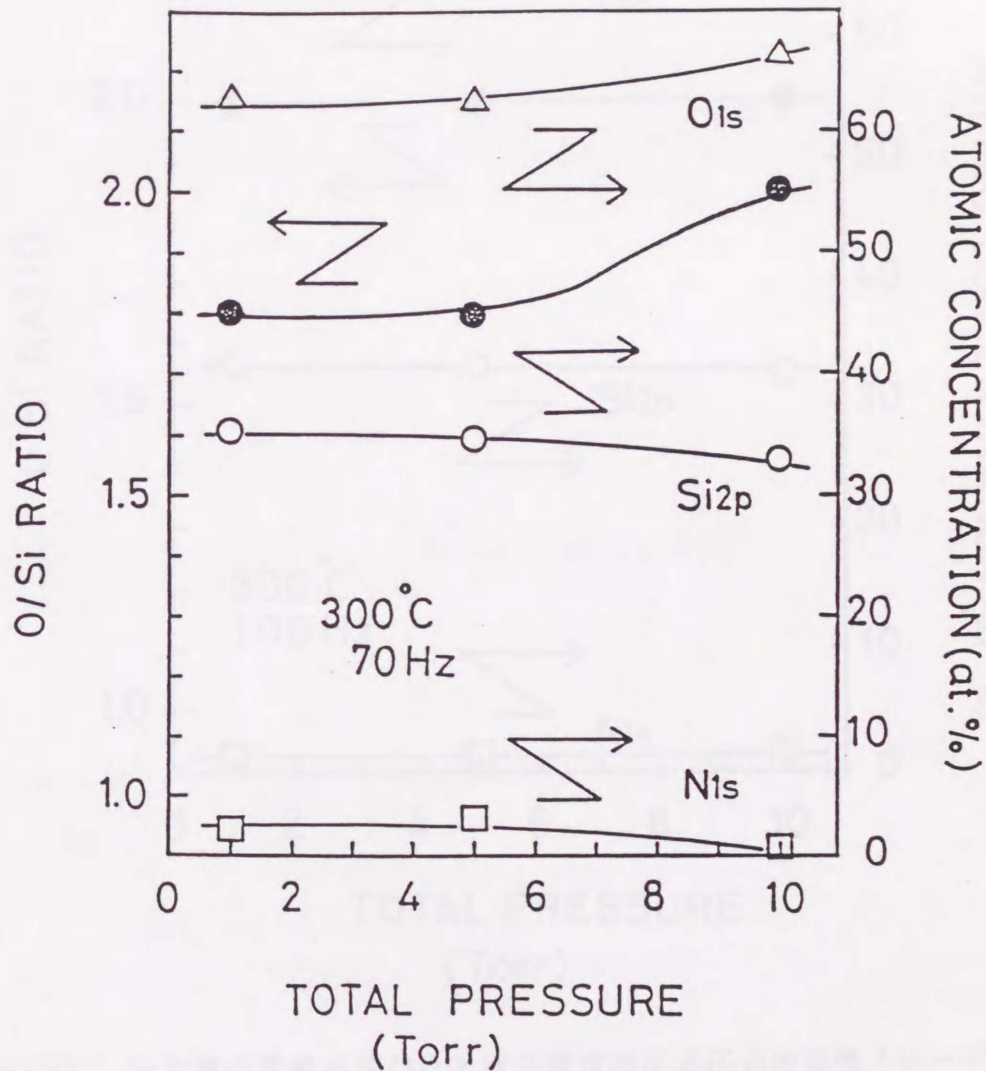


図5-9 酸化膜の組成比(O/Si)と原子濃度の反応圧力依存性 (レーザー繰り返し周波数70Hz)。

きい。図5-10にレーザーの繰り返し周波数を 100Hzの酸化膜の組成比 (O/Si) と原子濃度の反応圧力依存性を示す。レーザー繰り返し周波数を 100Hzにすると、反応圧力1-10Torrで、化学量論的組成比の酸化膜が形成できる。レーザー繰り返し周波数を70Hzから 100Hzへ増加させることにより N_2O の光分解量が増加し、その結果NOラジカルが形成されモノバレントなシリルラジカルのquenching が効率的に起こるため、化学量論的組成比の酸化膜が低い圧力でも形成されることが考えられる。図5-11にレーザー周波数70Hz,100Hzにおける酸化膜の成長速度の反応圧力依存性を示す。成長速度は、反応圧力の増加と共に増大している。このことは、酸化膜の成長に寄与する反応種が増加するためと考えられる。

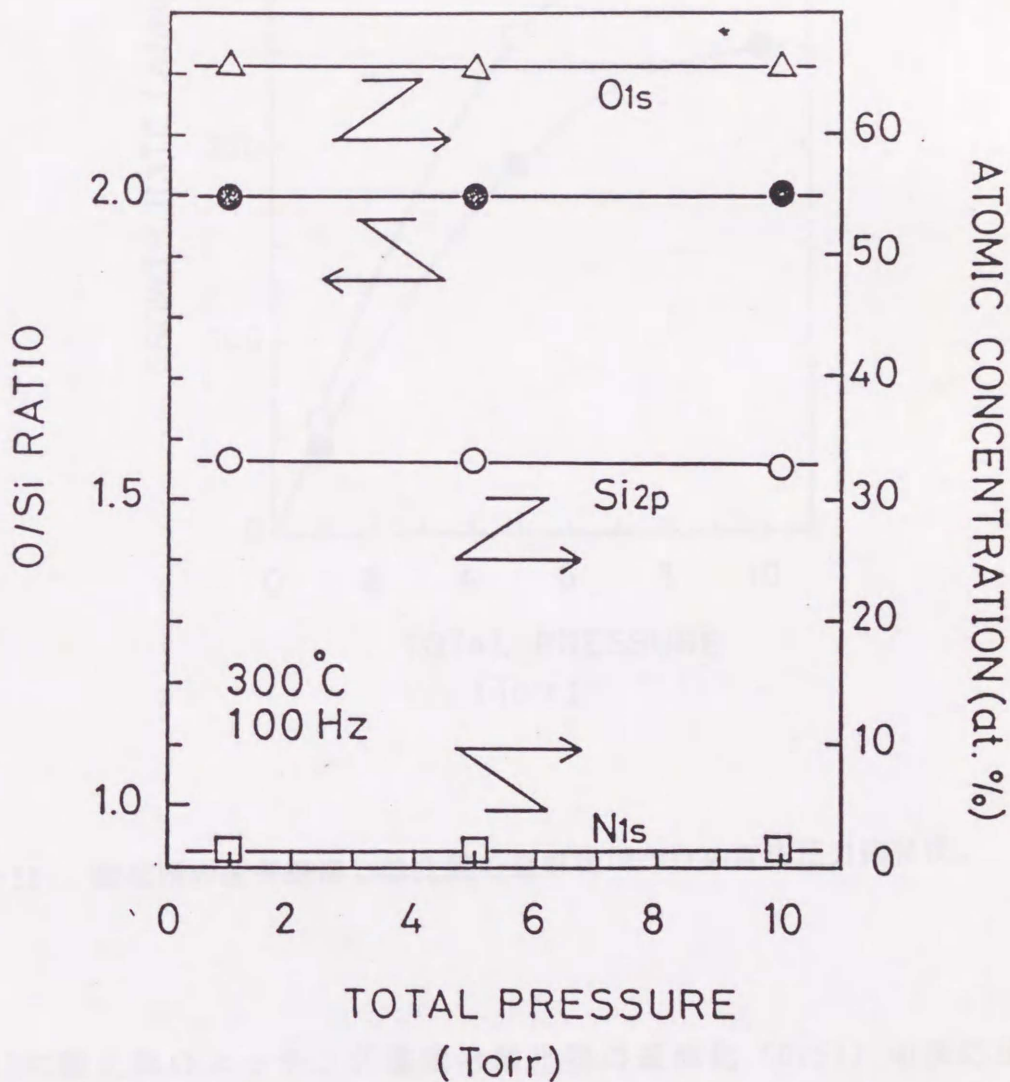


図5-10 酸化膜の組成比(O/Si)と原子濃度の反応圧力依存性(レーザー繰り返し周波数100Hz)。

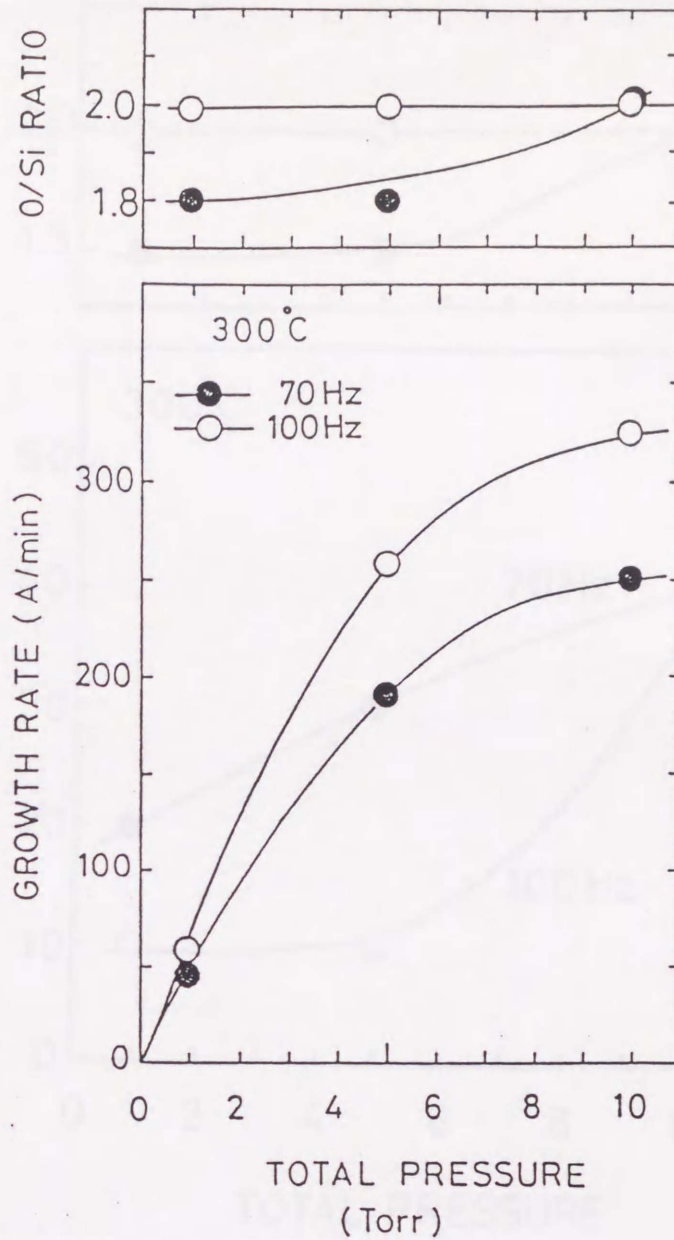


図5-11 酸化膜の成長速度と酸化膜の組成比(O/Si)の反応圧力依存性。

図5-12に酸化膜のエッチング速度と酸化膜の組成比(O/Si)の反応圧力依存性を示す。レーザー繰り返し周波数が、70Hz,100Hz共に反応圧力の増加と共に、エッチング速度は増加している。70Hzの時は、反応圧力の増加と共に化学量論的組成比の膜になることにより、Si-richな膜からSiO₂膜に変化することによって示唆される。レーザー繰り返し周波数が100Hzの時、酸化膜の組成は化学量論的組成比なので、反応圧力の低下(成長速度の低下)に伴うエッチング速

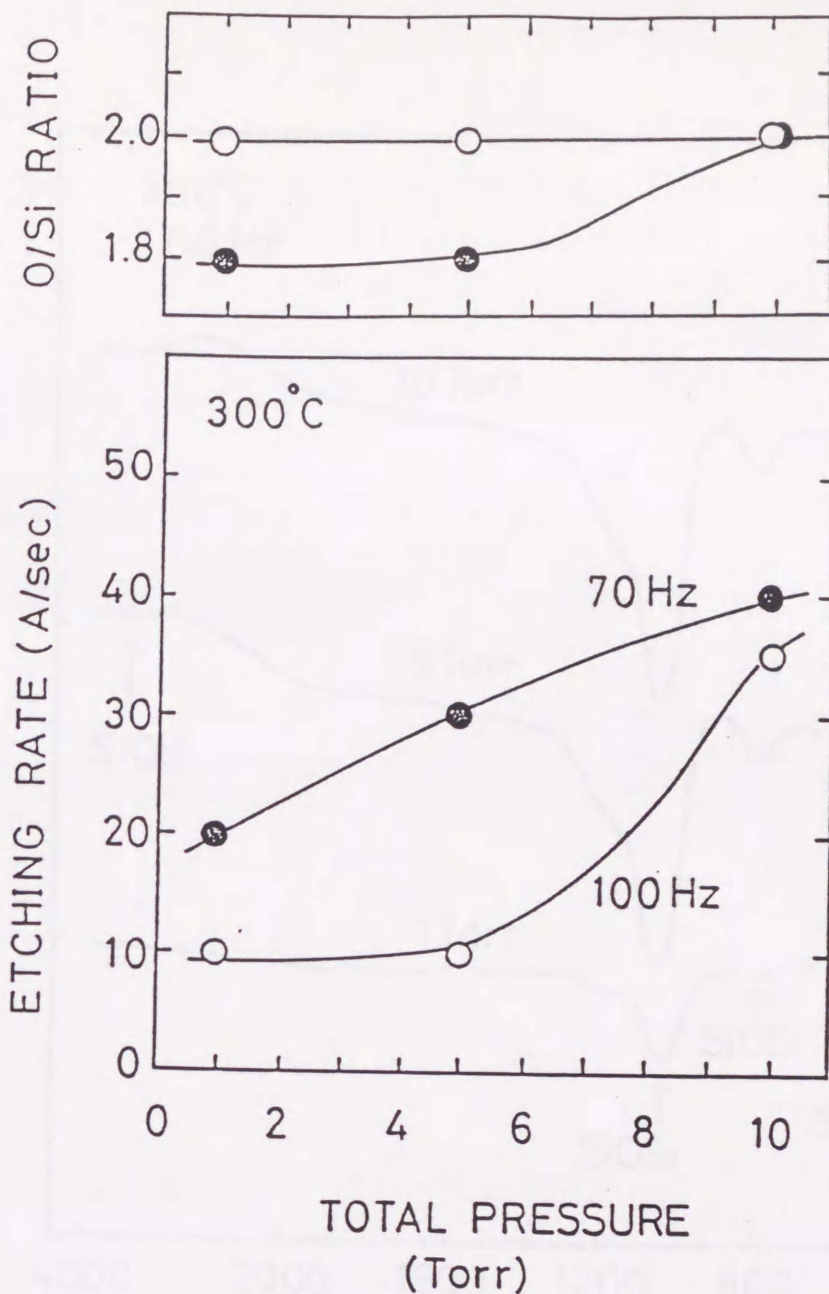


図5-12 酸化膜のエッチング速度と酸化膜の組成比(O/Si)の反応圧力依存性

度の減少は、酸化膜がより緻密になっていることを示す。従って、酸化膜形成の反応機構が気相反応律速から表面反応律速に変化することが示唆される。レーザーの繰り返し周波数が 100Hz、反応圧力1Torr で形成した酸化膜を N_2 雰囲気中で 600℃、60min 処理すると、エッチング速度は3A/secと熱酸化膜の値(2A/sec)と同程度となる。図5-13にレーザー繰り返し周波数が100kHzでの赤外吸収スペクトルの反応圧力依存性を示す。圧力10Torr、レーザー繰り返し周波数70Hzの、赤外吸収スペクトル(図5-9参照)と比較してSiOH結合による吸収が大きい。

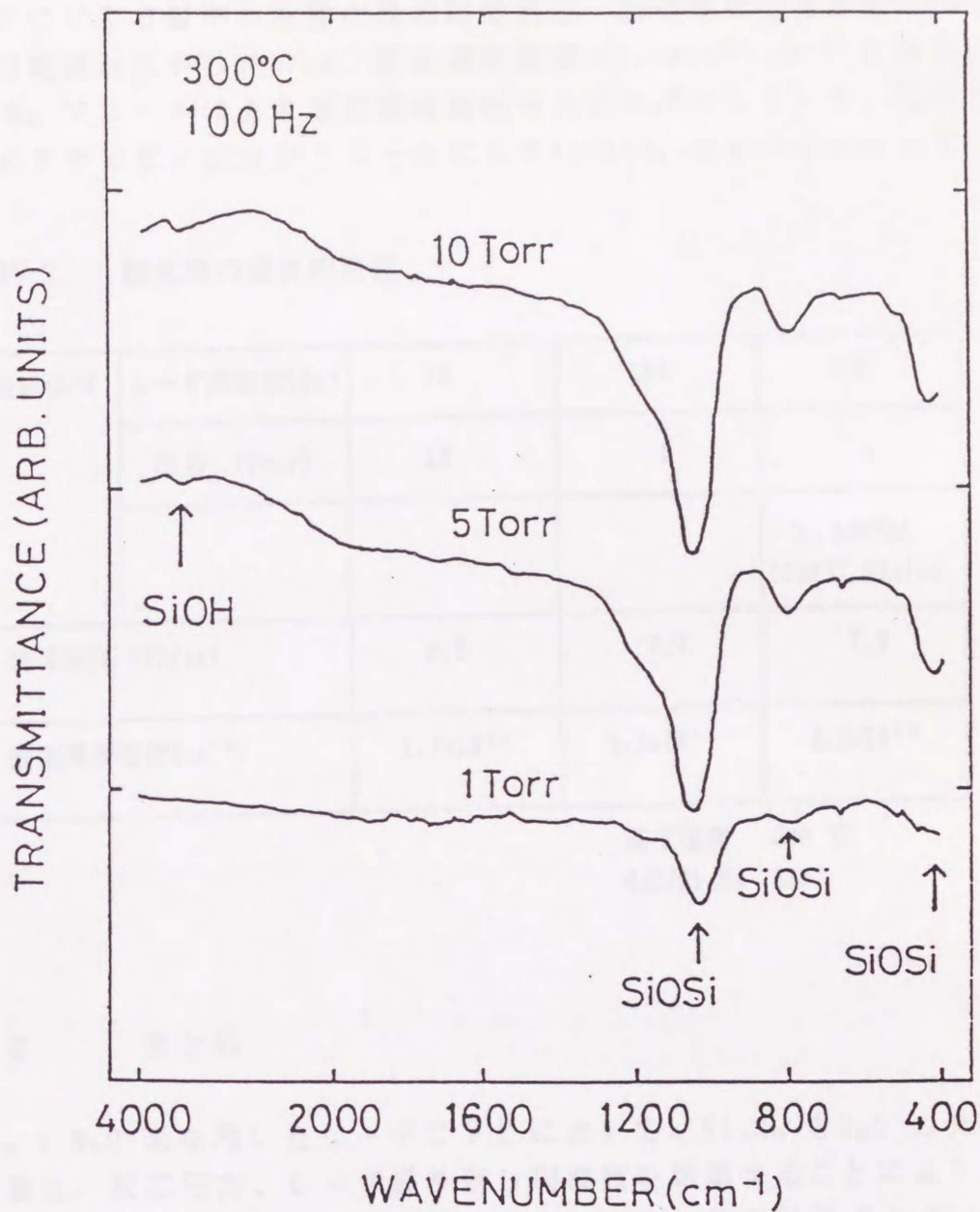


図5-13 反応圧力1 - 10Torrで成長した酸化膜の赤外吸収スペクトル。

これは、 Si_2H_6 の光分解量は、20Hzにおいて飽和しているもので、周波数の増加に伴い N_2O の分解量が増加し気相中でのO原子によるシリルラジカル又は Si_2H_6 分子からのH 引抜反応が活発になったためであろう。 反応圧力の低下に伴いSiOH結合による吸収は減少し、高波数側にシフトする。

§ 5. 5 SiO₂ 薄膜の電気的特性

レーザCVDで製作した酸化膜の絶縁耐圧、固定電荷密度を表5-2に示す。酸化膜の絶縁耐圧が7.9MV/cm、固定電荷密度が $1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ である。また、300℃ N₂ アニールにより固定電荷密度が大幅に減少している。電極形成後のポストメタライゼーションアニールによりAl-SiO₂ 界面が改善されている。

表5-2 酸化膜の電気的特性。

製膜条件	レーザ周波数(Hz)	70	100	100
	圧力 (Torr)	10	1	1
				N ₂ ANNEAL (300℃, 60min)
絶縁耐圧 (MV/cm)		9.5	7.9	7.9
固定電荷密度(cm^{-2})		1.7×10^{11}	1.3×10^{11}	4.2×10^{10}

基板温度 300℃

N₂O/Si₂H₆ 200

§ 5. 6 まとめ

Si₂H₆ + N₂O 系を用いたレーザCVDにおいて、Si₂H₆ とN₂O の光分解量をガス流量比、反応圧力、レーザ繰り返し周波数を制御することにより酸化膜の組成をコントロールすることが可能である。また、絶縁耐圧 7.9 MV/cm、固定電荷密度 $1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ と熱酸化膜と比較しても良好な酸化膜が得られる。また、この酸化膜はSiOH結合の少ないON結合を少し含んでいる膜である。

文 献

1. P. K. Boyer, G. A. Roche, W. H. Ritchie and G. J. Collins, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 716.
2. Y. Mishima, M. Hirose, Y. Osaka, and Y. Ashida, J. Appl. Phys., 55 (1984) 1234.

3. Y. Harada, Chem. Phys. Lett. 1 (1968) 595.
4. F. Feher, "Forschungsber Landes Norderhein Westfalen", 1977, No 2632, pp1.
5. K. F. Preston and R. F. Barr, J. Chem. Phys., 54 (1971) 3347.
6. E. Kamaratos and F. W. Lampe, J. Phys. Chem. 74 (1970) 2267.
7. G. G. A. Perkins and F. W. Lampe, J. Amer. Chem. Soc. 102 (1980) 3764.
8. D. R. Penn: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 9 (1976) 29.
9. J. H. Scofield: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8 (1976) 129.
10. M. Zelikoff, K. Watanabe, and E. C. Y. Inn, J. Chem, Phys. 21(1953) 1643.
11. J. Zaveiovich, M. Rothschild, W. Gornik, and C. K. Rhodes, J. Chem. Phys., 74 (1981) 6787.

§ 6. 1 緒言

VLSIプロセスにおいて、基板のそり、不純物の再分布、結晶欠陥生成等の問題に対処するために、プロセスを低温化したいという要求が強まっている。Siの熱酸化は、現在800℃以上、通常900～1000℃程度で行われている。よく知られているように、dry O₂中でのSiの酸化速度は、800℃以下の温度で極端に遅くなり、SiO₂のviscous flowがないため、SiO₂/Si界面応力緩和が起こりにくく、界面特性も悪くなる。したがって、基板を実効的に低温に保持した状態で、酸化速度を増加させる必要がある。その方法として、ランプ又はレーザー光を用いて短時間高温加熱することにより酸化速度を上げる方法^{1,2)}、電子サイクロトロン共鳴(ECR)酸素プラズマによる増速反応³⁾、塩素あるいは弗素等の触媒作用により、酸化速度を増速させる方法などがある^{4,5)}。弗素のような触媒で増速される化学反応を利用した熱酸化は、低温でのSiO₂成長を可能にする方法である。dry O₂/HClシステムにおいても、Siの酸化速度のわずかな増加が観測され^{6,7)}、高品質のSiO₂/Si界面が得られている⁸⁾が、低温プロセスには適用しにくい。

いっぽう、光照射下で熱によらない酸化反応の増速を試みたいいくつかの報告があるが^{9~11)}、高々60%程度の増速が認められているだけである。またフォトンの関与する増速反応の機構も明らかでないし、そもそもSiO₂のエネルギーギャップ以下の光照射によって酸化反応を大幅に増速できるのかという疑問もある。筆者らは、エキシマレーザー照射下の弗素増速酸化により、著しい酸化速度の向上を確認している¹²⁾。また、このような酸化法は、Siトレンチ凸部コーナーの丸め酸化に有効であることが知られている¹³⁾。また、X線照射による界面準位の増加が抑制されること¹⁴⁾が指摘されている。また、最近、酸化膜中へイオン注入により適量の弗素を導入するとホットエレクトロン耐性が向上することが示された¹⁵⁾。

この章では、dry O₂/NF₃混合ガスシステムを用いたSiの低温酸化法とそのメカニズム、酸化膜の評価結果について述べる。

§ 6. 2 弗素増速酸化膜の形成方法

熱酸化は、NF₃ガスによる石英管の熱エッチングを最小にするために、コールドウォール型石英反応管を用いて行われた。Siウェハ－はハロゲンランプで加熱されたシリコンサセブタ上に置かれた。化学洗浄されたP型($\rho = 2.5$

~3.5 Ωcm 及び0.01~0.02 Ωcm) CZ Si(100)ウェハ－は、最大300 ppm まで NF_3 を添加したdry O_2 中 600-800 $^\circ\text{C}$ で酸化され、続いて同じ温度でdry O_2 雰囲気中100 分間アニールされた。

レーザー酸化は、熱酸化と同じ形の炉に光入射用石英窓をつけて行われた。高純度の NF_3+O_2 混合ガス中、ArFエキシマレーザー光($\lambda=193\text{ nm}$, $20\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}/\text{shot}$)を、繰り返し周波数 1-50Hzで照射した。入射光は、Si基板に垂直及び平行配置となっている。

§ 6. 3 弗素増速酸化膜の酸化機構

dry O_2 雰囲気中へ NF_3 ガスを微量添加すると、Siの酸化速度は顕著に増加する(図6-1)。酸化膜厚は、 NF_3 ガス濃度の増加に伴い、急激に増加し(増速領域)、さらに高濃度になると減少し始める。これは、弗素ラジカルによる酸化膜のエッチング反応が、酸化反応と競争するようになるためである(エッチング領域)。酸化温度を下げると、 NF_3 ガスの熱分解速度が低下するので、最大酸化膜厚を得るにはより高い NF_3 ガス濃度を必要とする。エッチング領域における最終膜厚は酸化とエッチング反応のバランスで決まり、基板温度が高くなるほどやや薄くなる。このことは、エッチング反応が、酸化反応よりやや

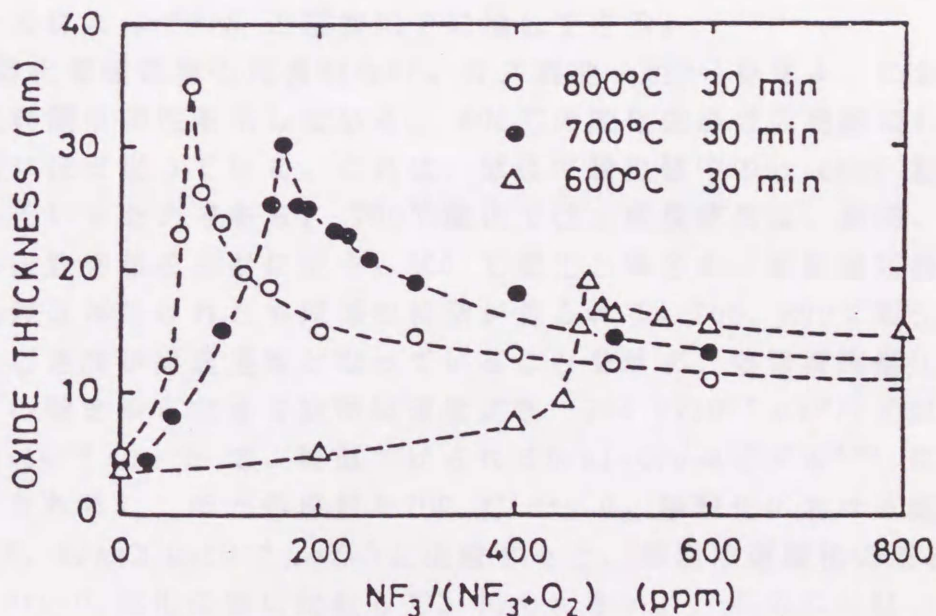


図6-1 p-Si(100)ウェハ－の弗素増速熱酸化における、酸化膜厚の NF_3 濃度依存性。

強く温度に依存することを意味する。図6-1と同様の結果が、Si中の自由キャリアの種類あるいはフェルミレベルの位置に依存せずに得られている。これは、弗素増速酸化の機構に自由キャリアが関与しないことを示している。また、600 ~ 800℃で O_2+NF_3 ガスに30分間さらしたサファイア基板表面では、 Si_{2p} のXPS信号は全く観測されないので、石英管内壁のエッチングによりSi表面へ酸化膜が堆積する心配はない⁴⁷。

XPS測定から得られた酸化膜の組成は、膜厚方向に対して、均一である。弗素原子は、酸化膜全体にわたり均一に分布しており、その濃度は、3 ~ 8 at.%程度である。 SiO_2/Si 界面に弗素のバイルアップはない。このことは、弗素原子が直接界面での酸化反応速度を増加させていることを示唆する。酸化膜中のSi, O, Fの代表的な組成をXPSスペクトルの定量分析法^{19, 177}により決定した結果によれば、Si原子の濃度 $C_n(Si)$ とその価電子数 $n(Si)=4$ の積で与えられる荷電子結合の総数 $N[Si]=C_n(Si) \cdot n(Si)$ は、O結合の価電子数の総数 $N[O]=C_n(O) \cdot n(O)$ とF結合のそれ $N[F]=C_n(F) \cdot n(F)$ の合計に殆ど等しいことが判った。すなわち、酸化膜中の弗素原子はSi-F結合のみを形成しており、O-F結合は作らない。この事実は、Si-F結合の結合エネルギーが129.3 kcal/molとO-F結合の44.2 kcal/molと比べて圧倒的に大きいことから合理的である。1価のF原子がSi結合の一部を終端することは、酸化膜ネットワークの平均配位数を低下させ、構造柔軟性を与えることになる。酸化膜中のSi-F結合は、酸化後同じ温度でdry O_2 アニールすることにより大幅に低減できる¹⁹⁷。またwet O_2 アニールや NH_3 アニールによってXPSの感度以下に除去できる。

図6-2は酸化増速領域の代表的な NF_3 ガス濃度(図6-1を見よ)における酸化膜厚の酸化時間依存性を示している。600℃の酸化曲線は広範囲にわたって放物線成長則にほぼ従っている。これは、低温で酸化膜中のoxidant拡散が律速過程となっているためである。700℃酸化では、成長速度は、最初、直線則に従い、その後放物線成長則に従う。800℃酸化の場合も、放物線成長則からのわずかな偏差はあるけれども同様な特徴が見られる。700, 800℃酸化の初期には、界面反応速度が律速過程となっていることを示す。弗素増速酸化機構は、図6-2(b)の傾きから求まる放物線速度定数 $B=4.9 \times 10^{-4} \mu m^2/h$ と直線速度定数 $B/A=2.6 \times 10^{-2} \mu m/h$ で、特徴づけられるDeal-Groveモデル¹⁹⁷によって基本的に説明される。両方の係数を700℃dry O_2 熱酸化における値($B=3.6 \times 10^{-4} \mu m^2/h$, $B/A=2.6 \times 10^{-4} \mu m/h$)と比較すると、弗素増速酸化の直線速度定数 B/A は、dry O_2 酸化の値に比較して2桁も大きい。このことは、dry O_2 雰囲気中の弗素ラジカルの存在が、 SiO_2/Si 界面での酸化反応速度を著しく増加させていることを示している。また、拡散定数のわずかな増加もみられる。これは、上述したように、酸化膜中Si-F結合の存在が、酸化膜の局所構造をわずかに緩和し、酸素拡散を速めるのに寄与しているとして説明できる。図6-2の結果と、 SiO_2 膜の化学結合状態のXPSによる分析結果から得られる弗素増速酸

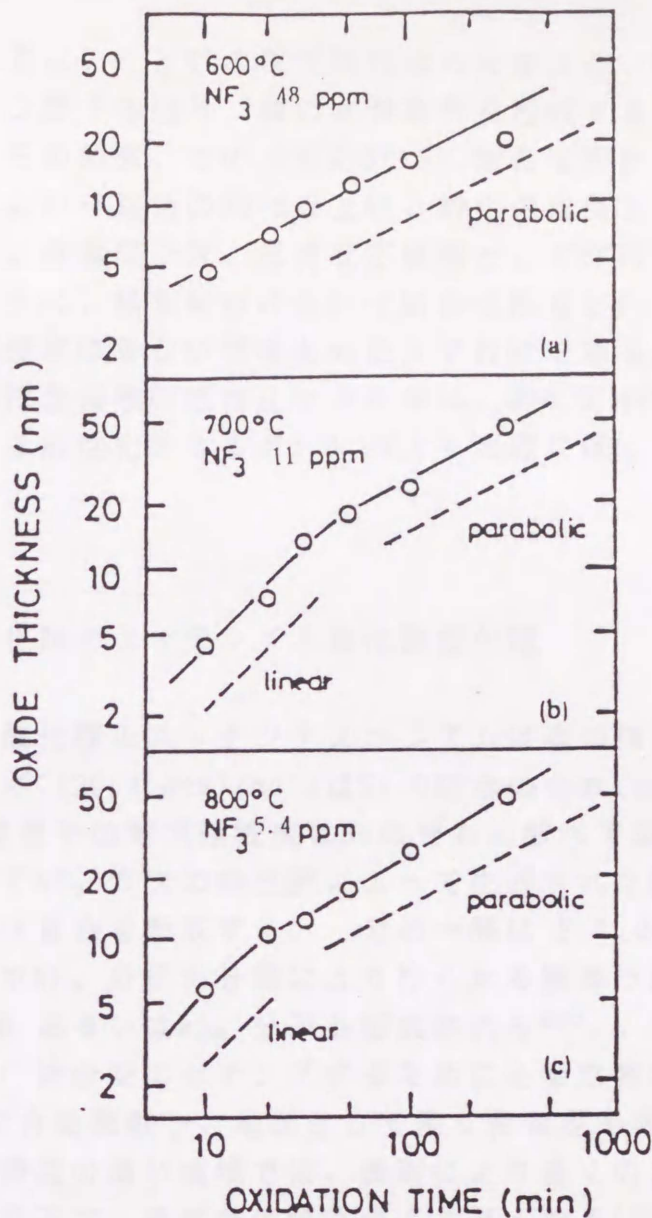


図6-2 弗素増速熱酸化における、酸化膜厚の酸化時間依存性。(a) 酸化温度 600°C、 NF_3 濃度 48 ppm、(b) 酸化温度 700°C、 NF_3 濃度 11 ppm、(c) 酸化温度 800°C、 NF_3 濃度 5.4 ppm、

化機構を説明するモデルは次のようなものである。 NF_3 分子はウエハ表面で熱的に分解され、 NF 、 NF_2 、 F 、 F_2 のような弗素ラジカルを生成する。このうち弗素原子は酸化膜を通して、速やかに拡散し SiO_2 - Si 界面に到達する。弗素原子の電気陰性度は Si 原子のそれより著しく大きく、且つ Si-F 結合エネルギー(129.3 kcal/mol)は Si-Si 結合(42.2 kcal/mol)²⁰⁾より非常に大きいので、界面に到達した弗素原子はシリコン原子の価電子雲を引きつけ Si-Si 結合を開裂する。その結果、一つの Si ダングリングボンド(容易に酸素と反応する)と一つの Si

-F結合を作る。さらに、FとSiの電気陰性度の大きな違いのために、弗素原子と結合したシリコン原子の残り3個の共有結合を形成する電子雲の一部は弗素原子へ移動する。その結果、この3個のSi-Si結合は弱められ、酸素との反応性が高くなる。このSi-F結合の90%以上は、酸化の過程で、Si-O結合に置換される。したがって、弗素原子は、界面反応触媒として作用しているとみることができる。このように、界面におけるSi-F結合の形成とSi dangling bondの形成が、界面反応速度の著しい増速をもたらすわけである。実際、 NF_3 濃度44 ppmで、界面反応律速領域の活性化エネルギーは、約0.6 eVと見積もられ通常のdry O_2 酸化における活性化エネルギー2.0 eVより大幅に低くなっている。

§ 6. 4 酸化膜のエッチングと酸化誘起欠陥

NF_3 ガスによる酸化膜のエッチングメカニズムは次の様に説明できる。Si-F結合の結合エネルギー(129.3 kcal/mol)はSi-O結合のそれ(88.2 kcal/mol)より大きく、かつ弗素原子の電気陰性度はSiのそれに較べて著しく大きいため、酸化膜表面において NF_3 ガスの熱分解によって生成されたF原子は、表面のSi-O結合を切り、Si-F結合を形成する。その一部は SiF_4 のような揮発性分子になる²¹⁾。表面で NF_3 分子の分解により作られる窒素ラジカルと SiO_2 の反応により揮発性の N_2O あるいは NO_2 分子も形成される²¹⁾。このモデルによれば、表面にあるSi-O-Si結合をエッチングするために必要な弗素原子の数は、 SiO_2/Si 界面のSi-Si結合を開裂し、触媒として働く弗素原子数よりずっと多い。したがって、 NF_3 濃度の高い領域では、表面により多くのエッチング種が存在する高温酸化の条件下で、最終酸化膜厚がより薄くなる(図6-1)。結局弗素原子のわずかな存在により、まず酸化反応が著しく増速される。高い NF_3 ガス濃度になるとエッチング反応が、酸化反応と競争する。しかし常に、酸化反応がエッチング反応より優越した状態で反応がバランスするため、最終酸化膜厚は NF_3 濃度の増加に対して一定値をとるようになる。

また、 NF_3 の熱分解により生成されるF系ラジカルが弗素増速酸化において重要な役割をしているので、Siの酸化初期のSi表面状態を変化させて酸化を行なった。 NF_3 ガスを所定の濃度値までステップ状または2-3 sec間でランプ状に添加した場合の酸化膜厚の NF_3 濃度依存性を図6-3に示す。ステップ状添加ではランプ状添加に較べて低濃度領域で酸化速度が増速されている。これは、ランプ状に NF_3 ガスを添加する時に形成される薄い酸化膜がこれを通過する弗素ラジカルの界面への到達量を抑制することによると考えられる。ステップ添加法を用いた場合 NF_3 濃度と共に酸化膜厚が減少する領域(エッチング領域)が現れるが、ランプ添加法では、 NF_3 濃度の増加と共に酸化膜厚が増加する。

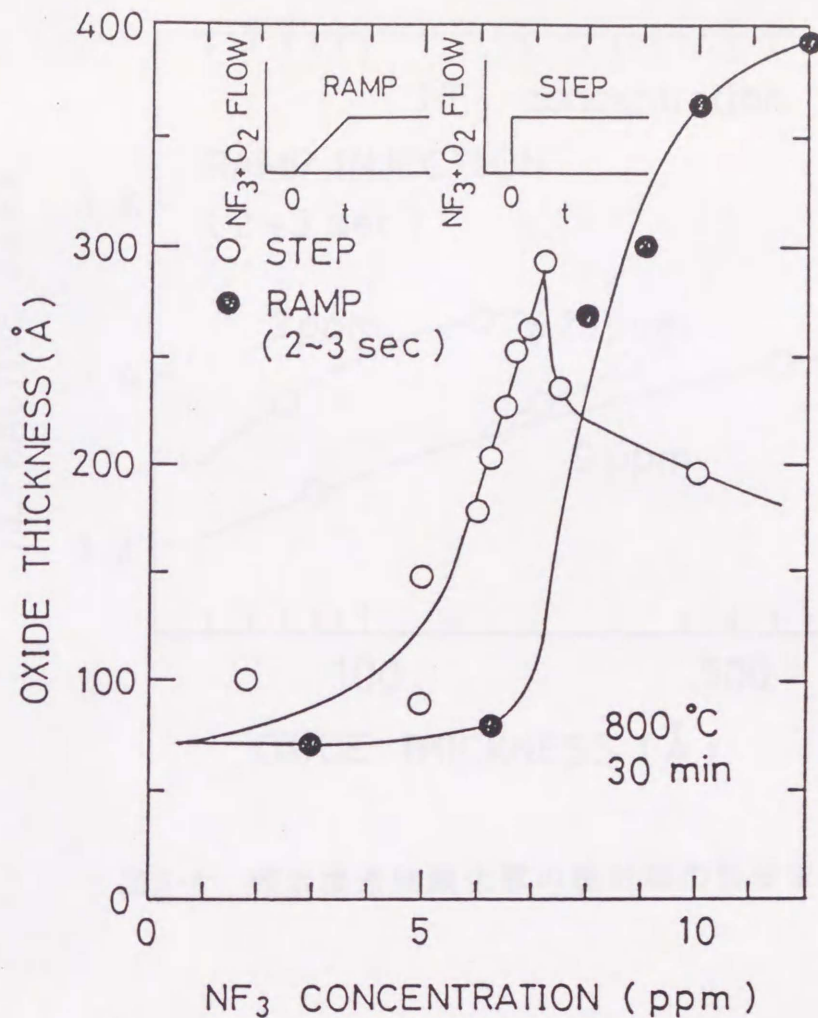


図6-3 弗素増速熱酸化膜の酸化膜厚のNF₃濃度依存性。

これは、ランプ状添加で形成される酸化膜の弗素ラジカルによるエッチング速度がステップ状添加の酸化膜に比べて遅いと考えると説明できる。実際、図6-4に示すように、弗素増速熱酸化膜の屈折率は、NF₃濃度の増加に伴い、減少する(a)。これはNF₃濃度の増加に伴い、酸化膜中の弗素量が増加し、1価のF原子がSi結合の一部を末端することにより、酸化膜ネットワークの平均配位数が低下し、膜の平均密度が低下する結果と考えられる。屈折率低下については、800°Cで形成したWet酸化膜の屈折率(1.473)がdry酸化膜のそれ(1.476)にくらべて低い⁷⁾ことと類似の傾向である。

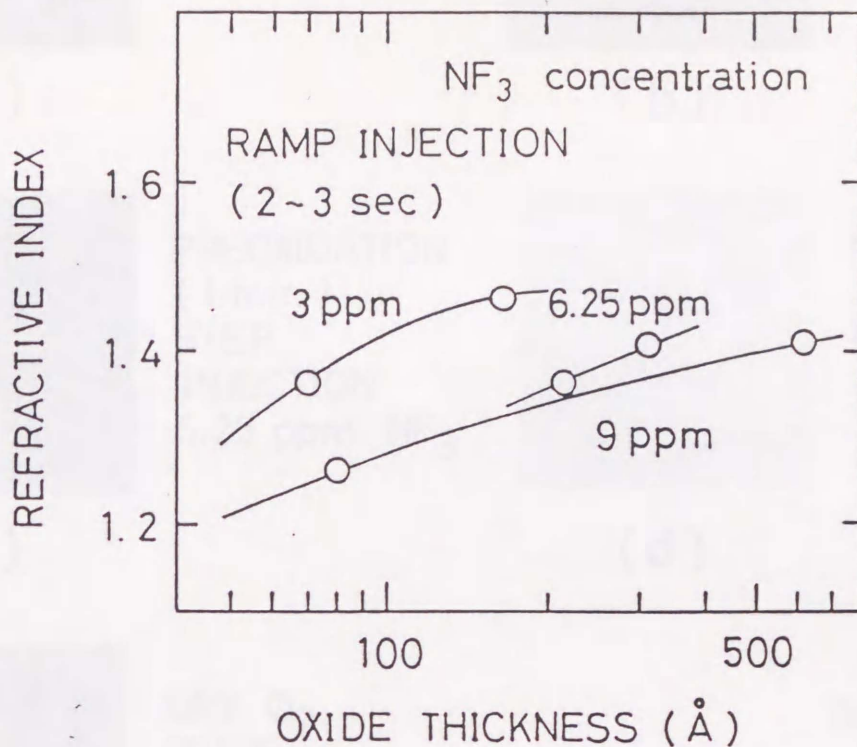


図6-4 弗素増速熱酸化膜の屈折率の膜厚依存性。

次に、弗素増速酸化膜における酸化誘起欠陥を検討するために、酸化膜形成後、Secco etch²²⁾を行い、Si基板表面をノマルスキー干渉光学顕微鏡を用いて観察した。図6-5(a)に示されるようにNF₃ガス6.25 ppmをステップ状に添加して形成した弗素増速熱酸化膜には10⁷個/cm²程度の欠陥が存在するが、NF₃をランプ状添加した(b),(c),(d)では欠陥がほとんど観察されない。また、NF₃ガスをステップ状に添加して形成した場合、NF₃ガス濃度が7 ppm程度までは、欠陥密度が大きく変化しない。従って、欠陥が生成される原因は、初期酸化時に、成長表面に多量の弗素ラジカルが供給され、高速で不均一な初期酸化が起こる結果、欠陥誘起の確率が高くなるためと考えられる。NF₃酸化前にプレオキシドーションを行うことは、酸化誘起欠陥の抑制に有効である。また、800℃ dry O₂酸化の場合の(e)には、表面に微小な凸凹が存在するが、(b)、(c)、(d)には欠陥がほとんど観察されない。これは、SiO_{2-x}F_{2x}/Si界面に存在する弗素と界面の過剰なシリコンが反応することにより欠陥発生が抑制される可能性を示唆する。



STEP
INJECTION
6.25 ppm NF_3

(a)



RAMP
(2~3 sec)
INJECTION
6.25 ppm NF_3

(b)



PREOXIDATION
(1 min)
STEP
INJECTION
6.25 ppm NF_3

(c)



PREOXIDATION
(1 min)
RAMP
(2~3 sec)
INJECTION
6.25 ppm NF_3

(d)



DRY O_2
OXIDE

800 °C
30 min

┌───┐
30 μm

(e)

図6-5 弗素増速熱酸化膜のSecco Etch写真。

(a) に NF_3 ガス6.25 ppmをステップ状に添加して形成した弗素増速熱酸化膜、(b) には同じ濃度の NF_3 ガスをランプ状(2 - 3 sec) に添加して形成した酸化膜、(c) には NF_3 ガスをランプ状(2 - 3 sec) に添加して形成する前に1分間プレオキシデーションを行った酸化膜、(d) には NF_3 ガスをランプ状(1 min) に添加して形成する前に1分間プレオキシデーションを行った酸化膜、そして(e) には、比較のために dry O_2 800 °C 30 minで形成した酸化膜のSecco etch写真を示す。

§ 6. 5 清浄Si表面のin situ弗素増速酸化

弗素増速酸化において弗素と酸素のSi表面での相互作用が重要であることが判かったので、酸化初期過程において、シリコン酸化速度の増速に寄与する弗素の役割をより直接的に観察するために、清浄Si表面のin situ酸化を行なっ

た。まず、(1)Si基板を化学洗浄後、 $H_2O:H_2O_2:HCl=6:1:1$ 溶液ボイルにより保護酸化膜($\sim 10\text{\AA}$)を形成し、高真空装置内で 330°C 、15 - 20分加熱することにより得られたp-Si(100)の清浄表面に 750°C で NF_3 露出した場合、(2)得られた清浄表面に 750°C 1200L O_2 露出して形成したうすい酸化膜表面へ NF_3 ガス露出した場合、(3)得られたシリコン清浄表面に NF_3+O_2 混合ガスを露出した場合、を比較した。これらの3つの場合について、 NF_3 ガス露出量の関数として、F(1s)とSi(2p) XPS信号強度比をそれぞれの光励起断面積で規格化したときのF/Si強

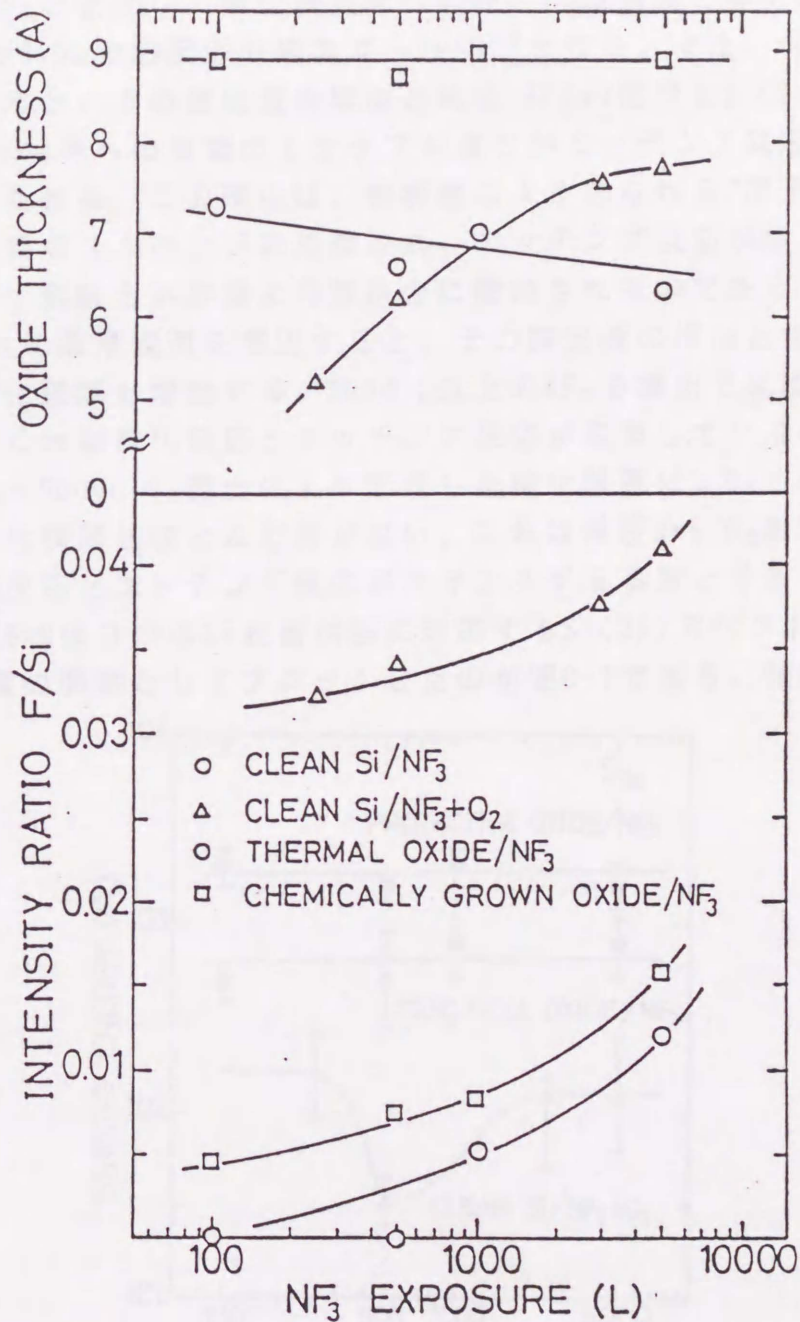


図6-6 XPSスペクトルのF(1s)とSi(2p)信号の比の NF_3 ガス露出量依存性。

度比をプロットしたのが図6-6である。清浄シリコン表面に NF_3 ガスを500Lまで露出しても、 $\text{F}(1s)$ 信号は検出されなかった。これは、 Si 表面に形成される SiF 結合が高温では SiF_2 、 SiF_4 の形で離脱するためと考えられる。750℃ 1200L O_2 を露出して形成した酸化膜厚さ(7.1Å)に NF_3 ガスを露出すると、その露出量の増加と共に、 $\text{Si}(2p)$ 信号に対する $\text{F}(1s)$ 信号の強度比 F/Si は増加し、酸化膜厚はわずかに減少する。これは750℃で NF_3 ガスにより SiO_2 膜がわずかながらエッチングされることを示している。酸化膜のエッチング生成物が、 SiF_2 (又は SiOF_2)、 SiF_4 と仮定し、酸化膜表面への NF_3 flux強度と酸化膜厚の減少量よりみても NF_3 と SiO_2 の熱反応の確率は $\sim 1 \times 10^{-3}$ となる。また、保護酸化膜に NF_3 ガスを露出すると、その露出量の増加と共に $\text{F}(1s)$ 信号と $\text{Si}(2p)$ 信号の強度比は増加し、oxide中への弗素のトラップが進むがエッチングは起こらず酸化膜厚は一定に保たれる。この理由は、熱解離により作られる F 原子は、酸化膜中に存在する水素のスキャベンジに消費され、エッチング反応が抑えられる。また、除去された水素結合が容易に弗素結合に置換されるのであろう。 いっぽう、 $\text{NF}_3 + \text{O}_2$ ガスに清浄表面を露出すると、その露出量の増加と共に F/Si 強度比は増加し、酸化膜厚も増加する。3000 L以上の NF_3 を露出では酸化膜厚が飽和傾向を示す。これは酸化反応とエッチング反応が競争していることを示す。実際、5000L $\text{NF}_3 + 5000\text{L } \text{O}_2$ 露出により形成した酸化膜厚は、 O_2 のみ5000 L露出して形成した酸化膜厚とほとんど差がない。これは常圧dry O_2 酸化で NF_3 添加量が増すと増速反応とエッチング反応がバランスする事実と矛盾しない⁴⁾。

次に、図6-6の3つの Si 表面状態に対応する $\text{Si}(2p)$ スペクトルのピーク位置を NF_3 露出量の関数としてプロットしたのが図6-7である。保護酸化膜および

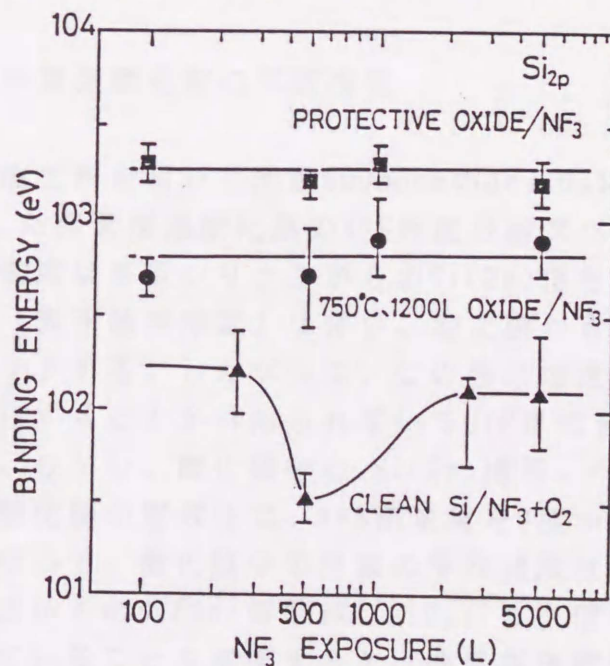


図6-7 酸化膜からの $\text{Si}(2p)$ 信号のピーク位置の NF_3 露出量依存性。

750℃1200 Lで作成した酸化膜ではピーク位置シフトはないが、酸化膜中の弗素濃度は増加している(図6-6)ことから、弗素は酸化膜中へ拡散していると考えられる。SiF結合の存在はSi(2p)結合エネルギーを増加させる方向に働く⁴⁾が、膜中濃度が10%と低い場合には、Si(2p)ピークを決めるのはSiO₂/Si界面のサブオキサイド組成である。これに対してシリコン清浄表面にNF₃+ O₂混合ガスを露出した場合、NF₃露出量が500L付近でSi(2p)スペクトルのピーク位置が低結合エネルギー側にシフトし、500Lを越えると再びピーク位置は高結合エネルギー側に戻る。500Lでの異常シフトの原因は、酸化初期に形成されるサブオキサイドがNF₃によりOSiF₂のような形で局所的にエッチングされ、Si表面が局所的に露出する結果と推定される。NF₃添加量が増加し、エッチングと増速酸化がバランスする領域ではピーク位置は再び元へ戻る。図6-6よりNF₃+ O₂露出ではF濃度が30%をこえているにもかかわらずSi(2p)の化学シフトは他の2つの場合に比べてかなり小さい。これは低次の表面サブオキサイド(Si¹⁺, Si²⁺など)が支配的と考えられ、SiO₂/Si界面の急峻性が悪いことを強く示唆する。以上より、NF₃ガス中での酸化は、不均一に進行している可能性が高く、これに対して、うすい酸化膜をあらかじめ成長した表面は、NF₃露出で膜中に弗素が拡散するが酸化層は比較的安定に且つ均一に存在することが示された。このことは、NF₃添加常圧dry O₂酸化において、ウェハを直接酸化するより、dry O₂前酸化(1min)後にNF₃添加酸化するとSiO₂/Si界面の特性および酸化膜の品質が著しく改善される事実と一致している。以上のことから、次のステップとして、NF₃添加常圧dry酸化膜のSi-F結合、およびブレオキシデーションの有無によるSiO₂/Si界面の構造差について検討した。

§ 6. 6 弗素増速酸化膜の界面構造

ハロゲンランプ酸化炉を用いて流量500sccmのdry O₂に NF₃ 6.25ppm 添加し、800℃で形成した弗素増速酸化膜のXPS角度分解スペクトルを図6-8に示す。図中のSi(2p)信号強度は基板シリコンからのSi(2p)信号で規格化してある。光電子の脱出角増加(表面敏感測定)に伴い、酸化膜からのSi(2p)信号は高結合エネルギー側にシフトする。したがって、この弗素増速酸化膜表面には、バルク酸化膜内部に存在することから知られているSiF単結合とは異なる結合等の存在が示唆される。しかし、酸化膜中のSi(2p)信号、F(1s)、O(1s)信号の面積強度から求めた酸化膜の組成比は、XPS測定角を0度から75度に増加させても一定である。したがって、酸化膜中の弗素の平均濃度は膜厚方向に対して一定である。酸化膜表面からのSi(2p)信号が、SiO₂バルク信号より少し高結合エネルギー側にシフトしていることを考慮すると、弗素増速酸化膜表面層の弗素は不均一でなくて、SiF単結合ではなくSiF₂結合のような分子ユニットとなってい

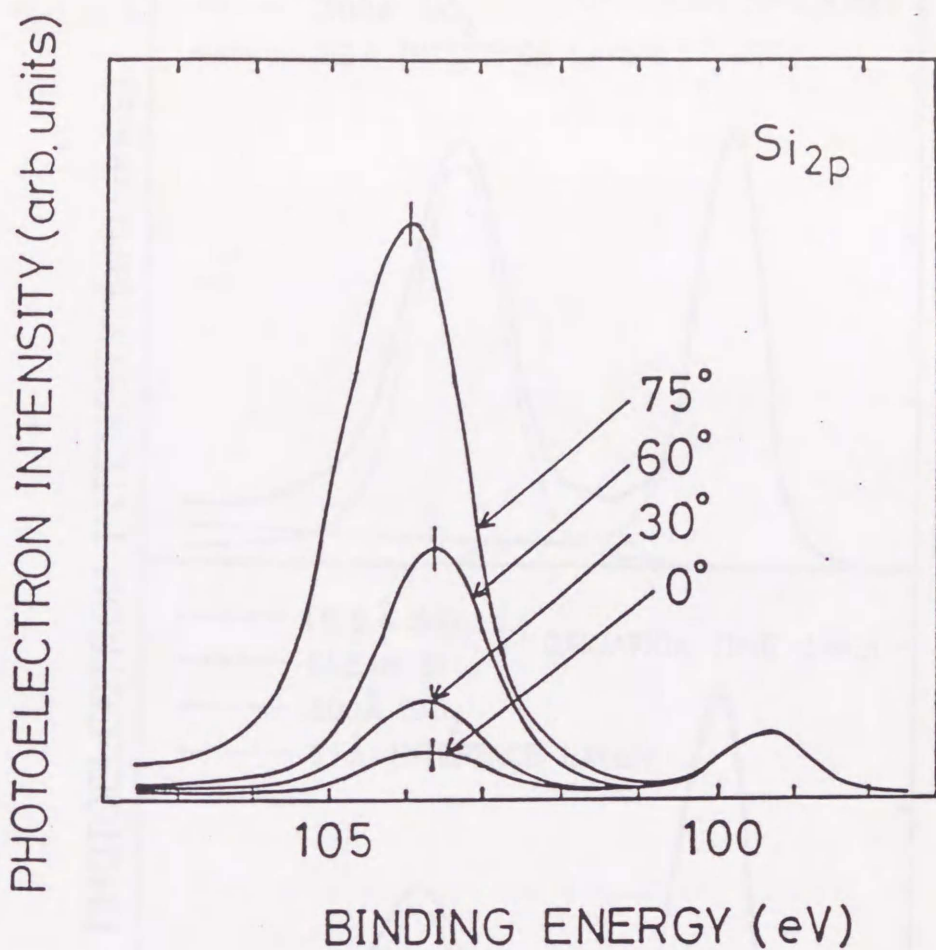


図6-8 NF_3 6.25ppm 800°Cで形成した酸化膜のXPS角度分解スペクトル。

ると考えられる。これに対してdry O_2 中でプレオキシデーションを1分間行なうと酸化膜からのSi(2p)信号のピーク位置の光電子の脱出角依存性は消失し、かつ酸化膜表面の弗素濃度は、バルク酸化膜の値に比べて少ない。つまり、プレオキシデーションで作られた酸化膜はその後の NF_3 添加酸化で表面酸化層として残ると思われるが、弗化されにくく、かつ、表面の弗素結合もSi-F単結合となっている。

次に、弗素増速酸化膜の界面構造を検討するために、 NF_3 ガス濃度6.25ppm添加した酸化、およびプレオキシデーション1分行った後同様に酸化した場合のSi(2p)XPSスペクトルを図6-9に示す。このスペクトルをシリコン基板およびSi(2p)電子の脱出深さに比べて十分厚い300Åのバルク弗素増速熱酸化膜のSi(2p)信号及びSi清浄表面のSi(2p)信号を用いて波形分離したことによって

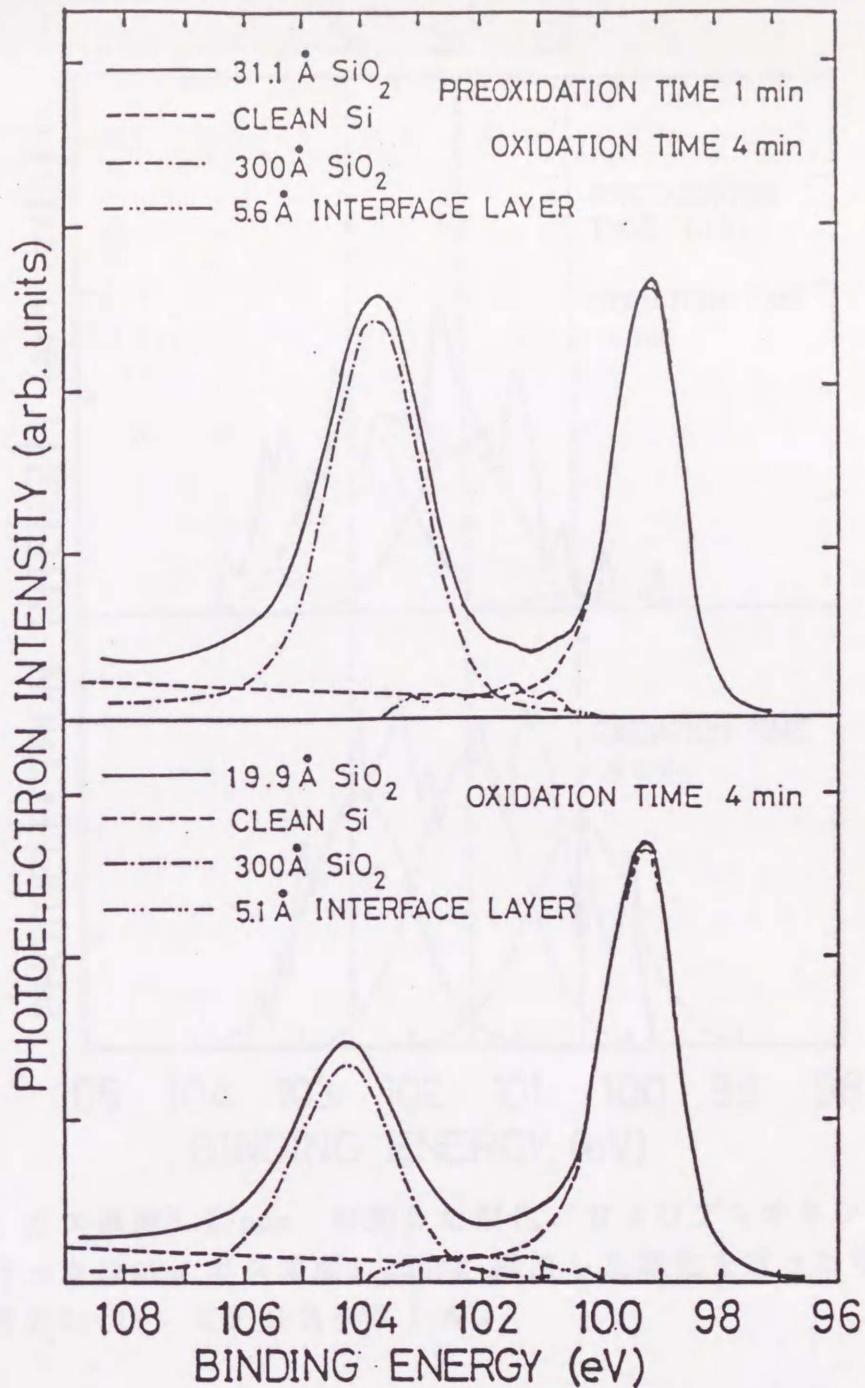


図6-9 NF_3 ガス濃度6.25ppm 添加した酸化、およびプレオキシデーション1分を行った後 NF_3 ガス濃度6.25ppm 添加した酸化を行った場合のSi(2P) XPSスペクトル。

得られる。 SiO_2/Si 界面からのSi(2P)信号を更に界面サブオキサイド信号 Si^+ , Si^{2+} , Si^{3+} に波形分離した結果を図6-10に示す。弗素増速酸化前にプレオキシデーションを行うと、低次のサブオキサイド Si^+ がみられない。図6-7に示されたように、 $\text{NF}_3 + \text{O}_2$ 直接酸化では界面に低次のサブオキサイドが存在することが示唆されて、consistentである。界面サブオキサイド層の実効的厚さもブ

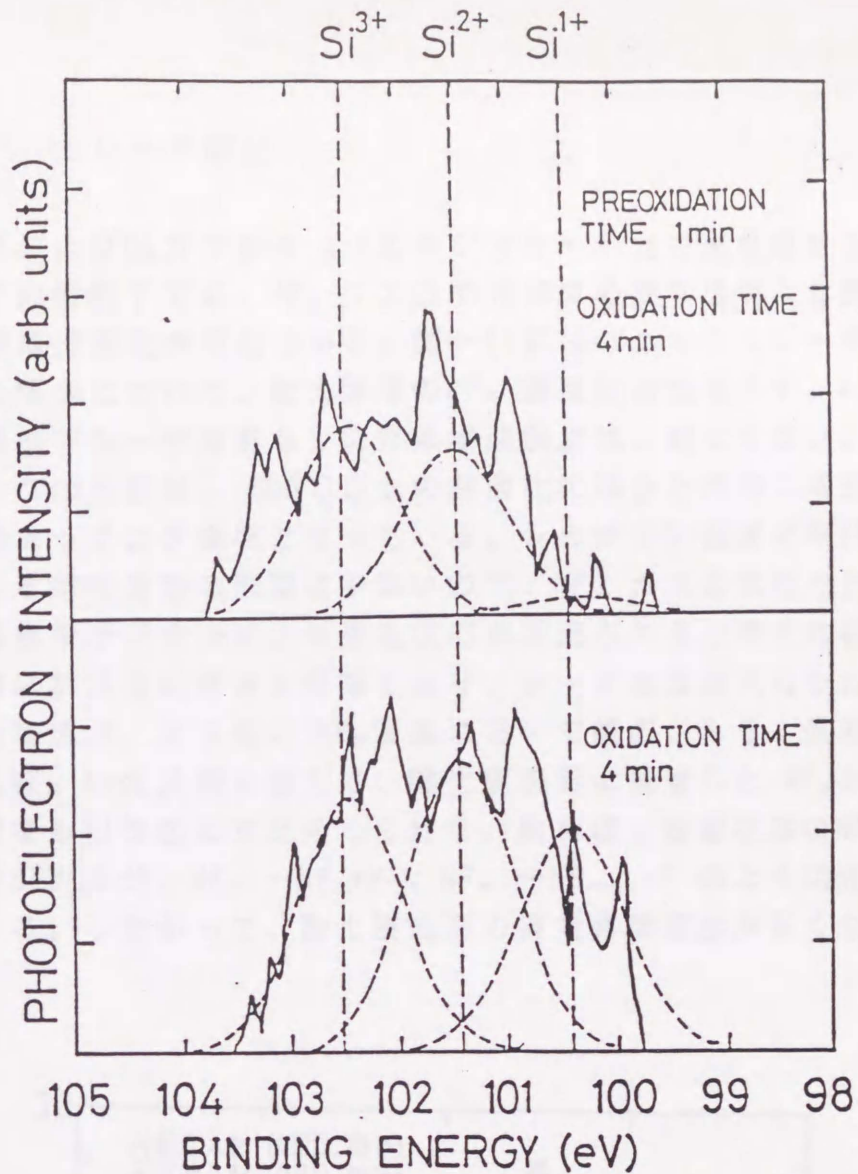


図6-10 NF_3 ガス濃度6.25ppm 添加した酸化、およびプレオキシデーション1分を行った後 NF_3 ガス濃度6.25ppm 添加した酸化を行った場合の SiO_2/Si 界面の $\text{Si}(2\text{P})$ XPSスペクトル。

プレオキシデーションを行った場合には 5.6 Å となり、行わない場合の 5.1 Å と同程度である。また、酸化膜中の弗素濃度は、プレオキシデーションを行った場合、7.2 at.% で、行わない場合 10.5 at.% より低い。これらの結果から、プレオキシデーションにより形成された弗素を含まない極めて薄い酸化膜の存在は、これを通過して界面への到達するフッ素量を抑制する結果、 SiO_2/Si 界面領域の弗素濃度が減少し、増速酸化反応が均一に進み、界面サブオキサイド層の実効的厚さも減少したように観測されるものと考えられる。また、酸化膜の屈折率がプレオキシデーションを行うことにより 1.407 から 1.417 に増加し、成長した酸化膜自体も緻密になっていると考えられる。その結果、酸化膜トラップの減少、耐圧の向上が計られるものと考えられる。

§ 6. 7 レーザ酸化

NF_3 ガスおよび O_2 ガスとも ArFエキシマレーザー光で光分解する^{21,23)}。従って、レーザー光照射下では、 NF_3 ガスの熱分解に必要な温度より更に低い400℃程度で弗素増速酸化が可能である。図6-11に ArFエキシマレーザー照射下基板温度400℃の場合について、酸化膜厚の NF_3 濃度依存性を示す。400℃では同じ NF_3 濃度領域でレーザー照射なしに弗素増速反応は、起こらない。図において酸化膜厚ピークの左側は、500℃以上の熱酸化の場合と同様に増速酸化領域であり、右側はエッチング領域となっている。レーザーをSi表面に平行入射した場合、レーザーによる基板加熱の影響は少ないので、 NF_3 ガスの気相光化学分解によって作られる弗素ラジカルにより酸化反応が促進されると考えればよく、反応機構は本質的に熱反応の場合と同様である。レーザーを垂直入射した場合、酸化速度の顕著な増速が、より低い NF_3 濃度において観測される。垂直入射では、気相における NF_3 の光分解に加えて、酸化膜表面に吸着した NF_3 分子及びラジカルの光分解をも引き起こすと考えられる。例えば、吸着状態の NF_3 及び NF_x ($X=1,2$) ラジカルが、 $NF_3 \rightarrow NF_2 + F$ 、 $NF_x \rightarrow NF_{x-1} + F$ のように光分解するプロセスが加わる。したがって、酸化膜表面の実効弗素濃度が高くなり、酸化が増速される。

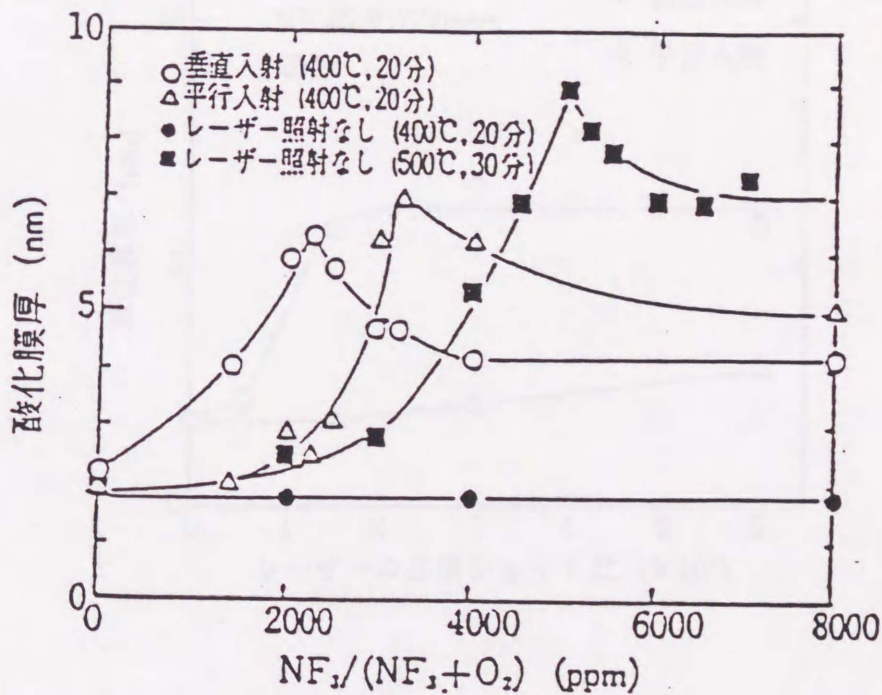


図6-11 弗素増速光酸化における、酸化膜厚の NF_3 濃度依存性。

ところで、垂直入射の条件では、レーザパルスによる瞬間的な温度上昇の影響を検討しておく必要がある。レーザのパルスエネルギー(20 mJ·cm⁻²/shot)によるウェハ表面温度上昇をKwong ら²⁴⁾の方法により評価すると14 ns のパルスに対して最大約 87 °Cとなる。常圧dry O₂ガスによる対流冷却の寄与を考えると、このレベルのパルスの温度上昇は基板の平均温度の上昇にはほとんど寄与しない。

図6-12に酸化時間20分一定として、レーザパルスの周波数を1 ~50Hzに変化させて、レーザパルス総ショット数を変化したときの酸化膜厚の変化を示す。平行入射の場合、膜厚はゆっくり増加する。これは、気相中の弗素ラジカルの平均濃度が、レーザパルス周波数と共に増加することを反映している。いっぽう垂直入射では、酸化膜表面の吸着分子およびラジカルの光分解反応による弗素原子の生成と、ひんばんに入射するO₂分子による弗素ラジカルの脱励起が競争する。したがって、レーザ周波数があるしきい値を越えると、弗素原子の生成が盛んになり急速に酸化が進む。垂直入射では、表面のF 原子濃度は、レーザ周波数が増すと、吸着状態のNF₃分子やラジカルの表面濃度で決定されるから酸化膜厚は酸化時間で決まる一定値となる。

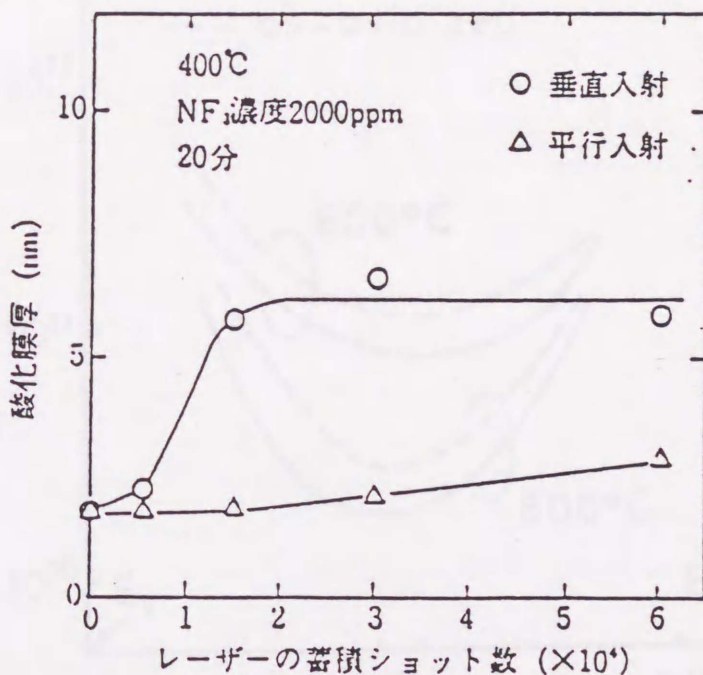


図6-12 弗素増速光酸化における、酸化膜厚のレーザショット数依存性。
ただし、すべてのデータは酸化時間20分一定である。

弗素を含む酸化膜を通しての電気伝導と界面準位密度を、直径1 mmのAlゲートMOS構造を用いて調べた。サンプルはゲートメタライゼーション後、 N_2 雰囲気中で、400 °C 30 分間アニールした。

800 °C熱酸化膜の固定電荷密度は、同一温度のdry 酸素中100 分間のポストアニールによって、 $1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ から $2.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ へわずかに増加した。これは、弗素と酸素の置換反応により、膜中のSi-F結合がSi-O-Si結合を形成するため、Si-SiO₂ 界面領域のstrained bondを増加させ、固定電荷の増加をもたらすためと考えられる。固定電荷密度は、 N_2 ガス中800 °C30分のアニールによって 10^{10} cm^{-2} オーダーに低減できる。600 °Cと800 °Cにおけるas-grown熱酸化膜とこれをdry O₂アニールした酸化膜の界面準位密度分布を図6-13に示す。ポストアニールにより、界面準位密度が、わずかに減少し、800 °Cポストアニールした酸化膜はエネルギーギャップ中央付近で $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ と低い。ポストO₂アニールによりSiO₂-Si 界面にSi-F結合を含まない極めて薄いSiO₂層ができることが XPSの深さ方向組成分析から判っている。

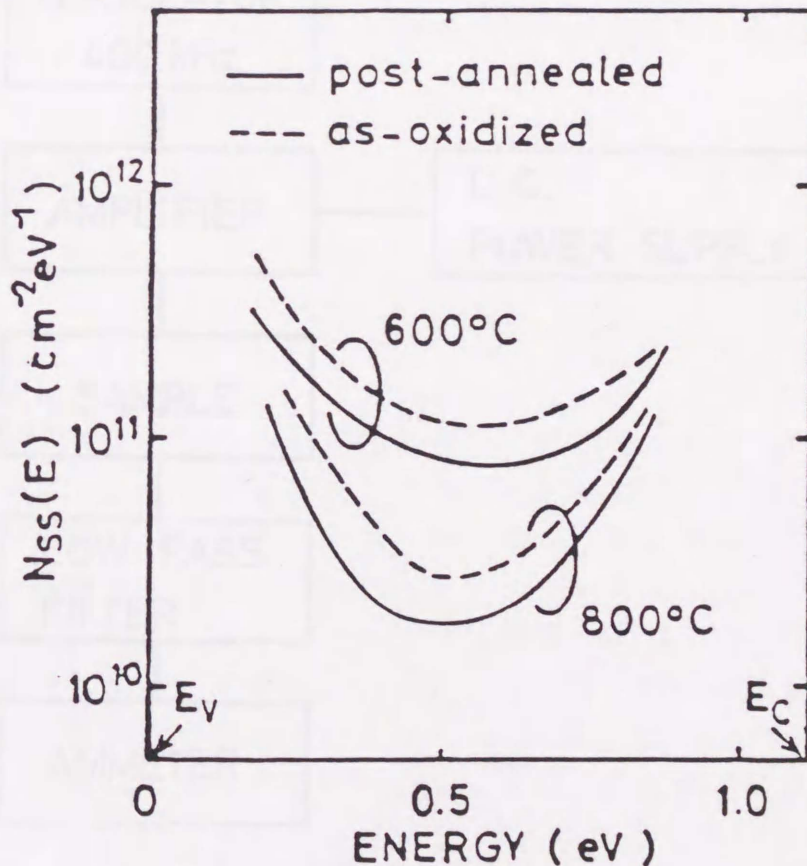


図6-13 弗素増速熱酸化膜の界面準位密度分布。基板はp-Si (100)。測定は、quasi-static C-V法による。

次に、弗素増速熱酸化膜中のホットエレクトロントラップ密度を評価するためにフラットバンド電圧シフトをアバランシェ電子注入法を用いて測定した。図6-14にその測定系のブロック図を示す。図6-15に示すように、1000℃で成長したdry O_2 酸化膜のフラットバンド電圧は注入電子量の増加と共に正側にシフトする。このシフト量は報告されている電子の捕獲断面積 ($10^{-21} \sim 10^{-17} \text{ cm}^2$) と捕獲中心面密度 ($10^{10} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) と一致する。 ippō、弗素増速酸化膜では、フラットバンド電圧が負方向に大きくシフトし、 NF_3 添加量の増加と共にシフト量が増大する。しかし、pure O_2 中1分間ブレオキシデーション後に NF_3 添加酸化を行うことにより、初期フラットバンド電圧シフトが負から正方向になり、そのシフト量もかなり抑制された。このことは、酸化初期の酸化反応速度を抑制することがトラップを低減するのに有効な事を示している。

AVALANCHE INJECTION METHOD

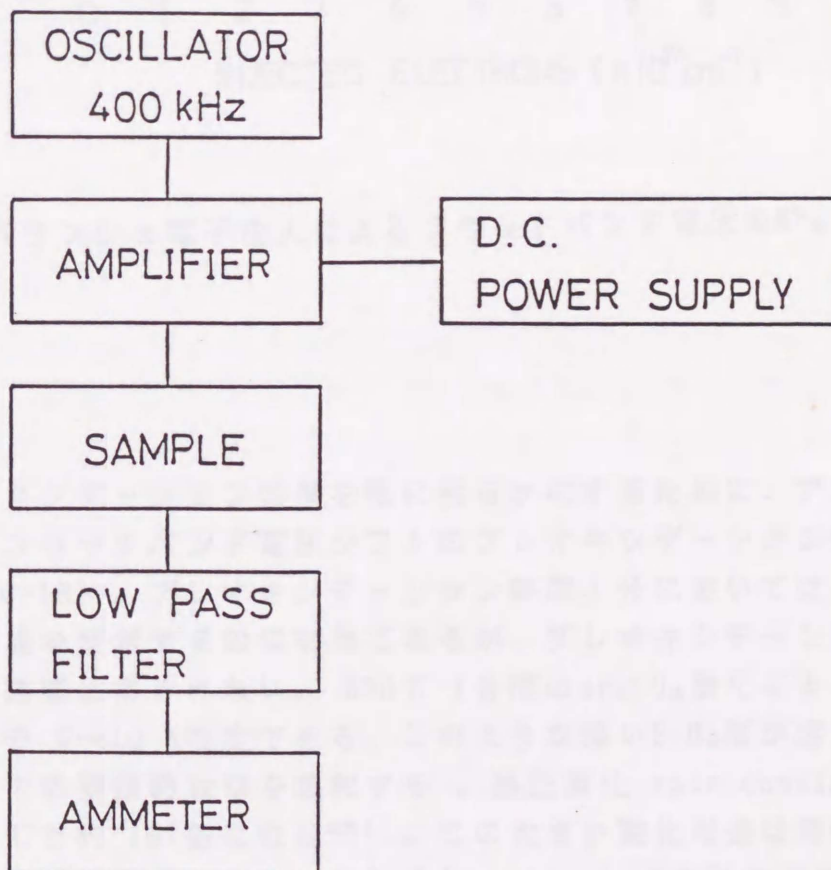


図6-14 アバランシェ電子注入法の測定系のブロック図。

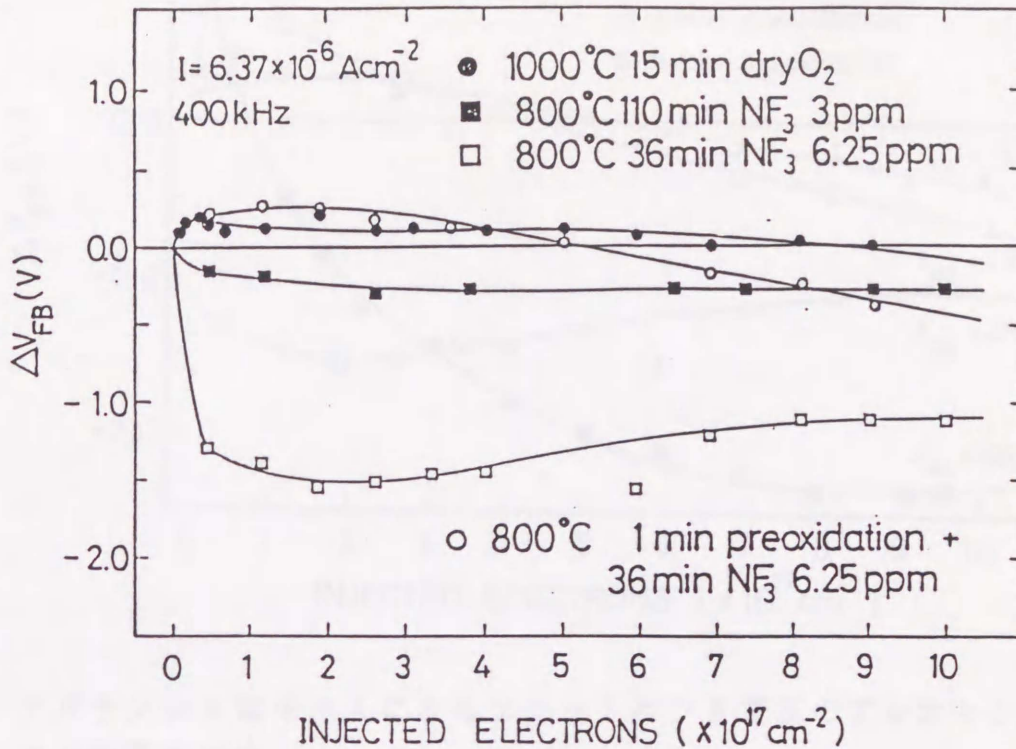


図6-15 アバランシェ電子注入によるフラットバンド電圧のNF₃濃度依存性。

このプレオキシデーション効果を更に明らかにするために、アバランシェ電子注入によるフラットバンド電圧シフトのプレオキシデーション時間依存性をしらべた(図6-16)。プレオキシデーション時間1分においては、先述のように、トラップ形成を低減するのに有効であるが、プレオキシデーション時間を長くしても良い結果は得られない。800°C 1分間のdry O₂酸化により成長する酸化膜厚はおよそ5~10 Å程度である。このような薄いSiO₂層が活性の高い弗素原子のSi表面での直接的攻撃を緩和する。線型酸化 rate constantは、F添加により800°Cで約10倍になる²⁵⁾。この大きい酸化増速は酸化膜厚100 Åまで有効であるが膜厚がこれ以上になるとoxidantの拡散律速になる²⁵⁾。したがって、100 Å程度の酸化膜の形成する場合、弗素増速酸化法を用いて酸化初期のみ弗素による酸化の増速効果を抑制することによって、増速効果を生かしながら1000°C dry O₂酸化膜と同程度のホットエレクトロン耐性を有する酸化膜を形成できる。

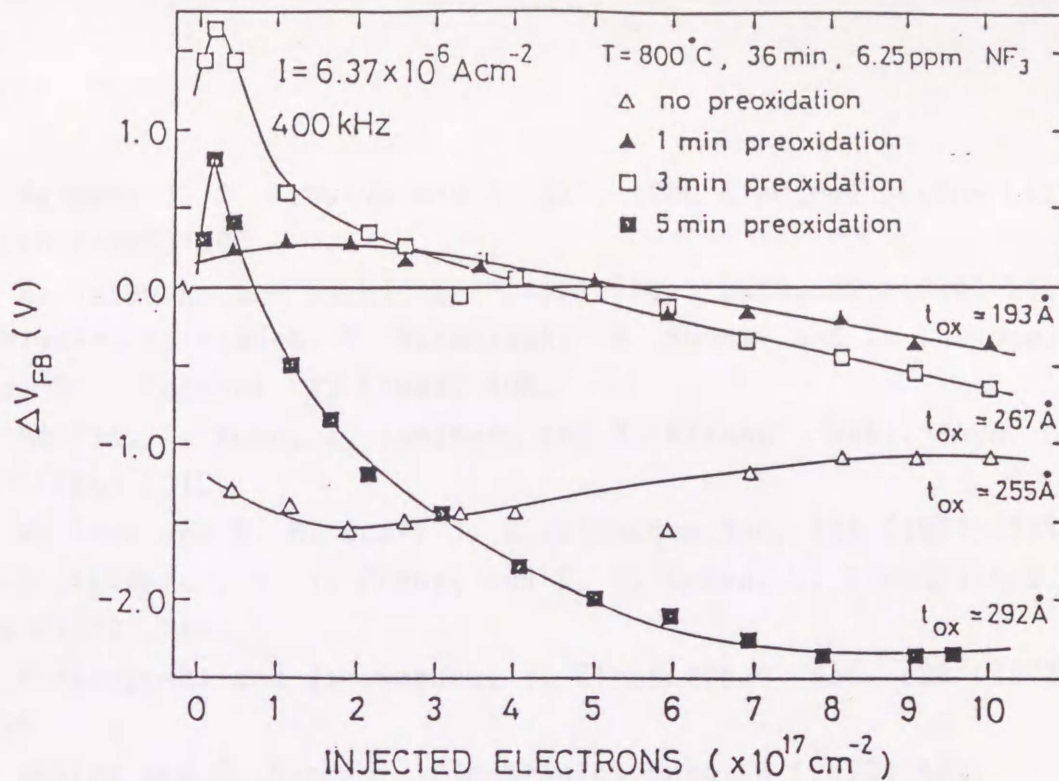


図6-16 アバランシェ電子注入によるフラットバンド電圧のプレオキシデーション時間依存性。

§ 6. 7 まとめ

高品質のSi-SiO₂ 界面を得るSiの新しい低温酸化技術について述べた。厚さ数10nmの酸化膜がdry O₂雰囲気中に数100ppmのNF₃ ガスを添加することにより、600-800 °Cの領域において30分間で成長できる。ギャップ中央付近の界面準位密度は800 °C酸化膜で $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ と低い。酸化後同じ温度でdry O₂アニールした酸化膜の耐圧分布は、 $9 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ に集中しておりほぼ満足できる値である。

エキシマレーザー照射下での酸化では、ガス相と酸化膜表面で光分解によって生成された弗素ラジカルが酸化反応を増速する。その結果、6 nm以上の酸化膜が400°C20分の低温酸化で得られる。

また、SiO₂表面のin-situ fluorinationおよびin-situ NF₃+O₂酸化のXPSによる研究とNF₃添加dryO₂酸化膜の比較することにより、弗素増速酸化初期において、プレオキシデーションを行なうことによりシリコン基板表面に薄い弗素を含まない酸化膜を形成することにより良好な弗素増速酸化膜を形成できることが示された。更に、この方法を用いると、酸化誘起欠陥が抑制でき、1000 °C dry O₂ 酸化膜と同程度のホットエレクトロン耐性を有する酸化膜を形成できた。

文 献

- 1) J. Nulman, J. P. Krusius and A. Gat: IEEE Electron Device Letters EDL-6 (1985) 205.
- 2) T. E. Orlowski and H. Richter: Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 241.
- 3) K. Miyake, S. Kimura, T. Warabisako, H. Sunami and T. Tokuyama: J. Vac. Sci. Technol. A2 (1984) 496.
- 4) M. Morita, T. Kubo, T. Ishihara and M. Hirose: Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 1312.
- 5) D. W. Hess and B. E. Deal: J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 735.
- 6) R. J. Kriegler, Y. J. Cheng, and D. R. CoHon, J. Electrochem. Soc. 199 (1972) 388.
- 7) K. Hirabayashi and J. Iwamura, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 1595.
- 8) M. Severi and G. Soncini, Electronics Lett. 8 (1972) 402.
- 9) S. A. Schafer and S. A. Lyon: J. Vac. Sci. Technol. 19 (1981) 494.
- 10) E. M. Young and W. A. Tiller: Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 63.
- 11) I. W. Boyd: Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 728.
- 12) M. Morita, T. Kubo, T. Ishihara and M. Hirose: Extended Abstracts of the 16th (1984 Int.) Conf. on Solid State Devices and Materials, (Kobe, 1984) 38.
- 13) 今井、山部: 電子情報通信学会創立70周年記念総合全国大会 (昭和62年) 2-365.
- 14) E. F. Silva, Y. Nishiok and T. P. Ma, Extended Abstracts of the 20th (1988 Int.) Conf. on Solid State Devices and Materials, p.153.
- 15) P. J. Wright, N. Kasai, S. Inoue, and K. C. Saraswat, Digest of Technical Papers of 1989 Symp. on VLSI Technol. (1989) p. 51.
- 16) D. R. Penn: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 9 (1976) 29.
- 17) J. H. Scofield: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8 (1976) 129.
- 18) M. Morita, S. Aritome, M. Tsukude and M. Hirose: Technical Digest of the 1984 International Electron Devices Meeting, (San Francisco, 1984) 144.
- 19) B. E. Deal and A. S. Grove: J. Appl. Phys. 16 (1965) 3770
- 20) L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond (Cornell University, New York, 1960) 3rd ed. p. 85
- 21) M. Hirose, S. Yokoyama, Y. Yamakage: J. Vac. Sci. Technol. B3 (1985) 1445.

- 22) Secco d'Aragona F, J. Electrochem. Soc. 119,948 (1972).
- 23) N. Washida, Y. Mori and I. Tanaka : J. Chem. Phys. 54 (1971) 1119.
- 24) D. L. Kwong and D. M. Kim : J. Appl. Phys. 54 (1983) 366.
- 25) M. Morita and M. Hirose, Proc. of Symposium on Dry Process
(IEE of Japan, 1984) p. 42.

本稿では、レーザ励起反応の半導体プロセスへの応用に関して、最近の本邦の調査研究の進展について報告し、特にレーザ励起プロセスの原理と特徴、反応の相対的効果について報告する。また、レーザ励起プロセスの応用として、半導体表面上に形成される反応生成物の構造と性質、反応生成物の分離と回収、反応生成物の分析と評価について報告する。また、レーザ励起プロセスの応用として、半導体表面上に形成される反応生成物の構造と性質、反応生成物の分離と回収、反応生成物の分析と評価について報告する。

本稿では、レーザ励起反応の半導体プロセスへの応用に関して、最近の本邦の調査研究の進展について報告し、特にレーザ励起プロセスの原理と特徴、反応の相対的効果について報告する。また、レーザ励起プロセスの応用として、半導体表面上に形成される反応生成物の構造と性質、反応生成物の分離と回収、反応生成物の分析と評価について報告する。

本稿では、レーザ励起プロセスの原理と特徴、反応の相対的効果について報告する。また、レーザ励起プロセスの応用として、半導体表面上に形成される反応生成物の構造と性質、反応生成物の分離と回収、反応生成物の分析と評価について報告する。

本稿では、レーザ励起プロセスの原理と特徴、反応の相対的効果について報告する。また、レーザ励起プロセスの応用として、半導体表面上に形成される反応生成物の構造と性質、反応生成物の分離と回収、反応生成物の分析と評価について報告する。

本稿では、レーザ励起プロセスの原理と特徴、反応の相対的効果について報告する。また、レーザ励起プロセスの応用として、半導体表面上に形成される反応生成物の構造と性質、反応生成物の分離と回収、反応生成物の分析と評価について報告する。

本稿では、レーザ励起プロセスの原理と特徴、反応の相対的効果について報告する。また、レーザ励起プロセスの応用として、半導体表面上に形成される反応生成物の構造と性質、反応生成物の分離と回収、反応生成物の分析と評価について報告する。

結 論

本論文で得られた結論を章毎にまとめれば、下記の如くである。

第1章では、本研究を行なうにあたり、その歴史的背景、研究の意義と目的を明らかにしている。本研究の目的は、以下の4点である。(1) 冷却された基板上に反応性ガスの吸着層を形成し、吸着層内で起こるレーザー誘起光化学反応により薄膜を形成する新しいCVD法(レーザー誘起クライオジェニックCVD法と称する)を開発し、多結晶Si薄膜の低温選択成長を実現する。(2) レーザー誘起クライオジェニックCVDにおいて、冷却基板上に形成される反応性ガスの吸着層厚さを制御することにより、Si薄膜の単原子層成長を実現する。(3) $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{N}_2\text{O}$ 混合ガスを用いたレーザーCVD法により、化学量論的組成比をもつ SiO_2 膜の形成法を確立する。(4) レーザー照射下で高純度酸素中に微量の NF_3 ガスを添加し、光分解で生成した弗素原子の触媒効果により、Siの酸化反応が著しく増速されることを利用し、低温で酸化膜を形成し、その物性を評価する。

第2章では、レーザー誘起反応の半導体プロセスへ応用に際して、最も基本的な気相光解離反応の基礎について詳述し、更にレーザー照射下での気相と固体表面の相互作用について明らかにした。

第3章では、レーザー誘起クライオジェニックCVD法を用いて、冷却基板上に、 Si_2H_6 吸着層を形成し、これに波長193nmのArFエキシマレーザー光を照射し、光照射部のみに多結晶Si薄膜を選択的に成長できることを示した。選択成長の機構を、冷却基板上に凝縮した Si_2H_6 分子の非線形光化学分解反応による準安定Si膜形成と引き続く光励起結晶化過程により説明した。

第4章では、 Si_2H_6 ガスを用いたレーザー誘起クライオジェニックCVD法において、成長表面に形成される Si_2H_6 凝縮層の厚さを Si_2H_6 分圧および基板温度により制御し、Si薄膜を単原子層ずつ成長する方法を明らかにした。また、堆積したSi薄膜の表面凸凹は $\pm 10 \text{ \AA}$ 以内と原子的にみて極めて平坦性の秀れた膜が得られている。原子層成長のメカニズムについても検討を加え、レーザー励起下で吸着 Si_2H_6 の分解率が著しく増大することを明らかにした。

第5章では、 $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{N}_2\text{O}$ 混合ガス系を用いたエキシマレーザーCVDにおいて、 Si_2H_6 と N_2O の光分解生成物の相対組成をガス流量比、反応圧力、レーザー繰り返し周波数を制御することにより、化学量論的組成比を持つ SiO_2 薄膜が低い温度で形成できることを示した。また、絶縁耐圧、固定電荷密度も高温熱CVD膜と比較しても遜色のないことが示された。

第6章では高純度酸素中に $\sim 860 \text{ ppm}$ の NF_3 ガスを添加し、これをArFエキシマレーザー光により光分解することにより作られるフッ素原子が酸化反応を著しく増速することを利用し、6 nm以上の酸化膜を 400°C の低温で形成できることを示した。また、フッ素増速酸化の機構をin situ X線光電子分光法により明

らかにした。

本研究によって得られた成果を以下にまとめる。

(1) レーザ誘起クライオジェニックCVD法を用いて、多結晶Si薄膜を選択的に高速で堆積できることを見出した。

(2) 冷却基板の上に形成される Si_2H_6 凝縮層厚さを制御することによりSiの単原子層成長ができることを明らかにした。

(3) Siの単原子層成長を実現するセルフリミティング機構は、吸着第一層の反応性の高さ由来する。

(4) $\text{Si}_2\text{H}_6+\text{N}_2\text{O}$ 混合ガス系を用いたArFエキシマレーザーCVDにおいて、 Si_2H_6 と N_2O の光分解量を制御することにより、化学量論的組成比を持つ SiO_2 膜が形成できることを示した。

(5) ArFエキシマレーザーを用いたフッ素増速酸化において、6 nm以上の酸化膜が400 °C 20 minの低温酸化で形成できることを明らかにした。

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の製作にあたりまして、終始御親切な御指導と、御熱心な御鞭達を賜りました、広島大学工学部教授工学博士 広瀬全孝先生、同大学工学部教授理学博士 大坂之雄先生、同大学工学部教授工学博士 山西正道先生、同大学集積化システム研究センター教授工学博士 小柳光正先生、同大学工学部工学博士 堀池靖浩先生、同大学工学部教授工学博士 福嶋美文先生、同大学工学部教授工学博士 楠田哲三先生、同大学集積化システム研究センター助教授工学博士 横山 新先生、現東北大学工学部助手工学博士 森田端穂先生、広島大学工学部助手工学博士 宮崎誠一先生に心から感謝の意を表します。

本研究をまとめるにあたって数々の有益な御教示を頂きました、広島大学教授工学博士 広瀬全孝先生に深く感謝の意を表します。

本研究の一部は現日本電気(株) 出口浩司氏、(株)東芝 中野浩明氏の協力を得て行われたものであり、ここに記し深く感謝致します。

更に、本研究を進めるにあたって有益な討論、協力を頂いた広島大学広瀬研究室の大学院生諸氏に深く感謝致します。

最後に、本研究を進めるにあたり御激励頂きました、広島工業大学教授工学博士 北山正文先生、同大学教授工学博士 中村正孝先生、同大学助教授 川畑敬志先生に深く感謝致します。

本研究に関する発表論文リスト

主 論 文

1. M. Morita, S. Aritome, T. Tanaka and M. Hirose, " Fluorine-enhanced photooxidation of silicon under ArF excimer laser irradiation in an $O_2 + NF_3$ gas mixture ", Appl. Phys. Lett., 49 (1986) 699.
2. T. Tanaka, M. Takakura and M. Hirose, " Early Stages of Fluorine Enhanced Oxidation of Silicon ", Proc. of the 6th Int. Symp. on Passivity (Sapporo, 1989) to be published.
3. T. Tanaka, H. Nakano and M. Hirose, "Stoichiometry Control in Laser CVD SiO_2 ", Proc. of the 172nd Meeting Electrochemical Society (Honolulu, 1987) pp. 247 - 254.
4. T. Tanaka, K. Deguchi and M. Hirose, "Initial Stage of Laser-Induced Selective Chemical Vapor Deposition of Silicon", Jpn.J. Appl. Phys. 26 (1987) 2057.
5. Tanaka, K. Deguchi, S. Miyazaki and M. Hirose, "Selective Growth of Polycrystalline Silicon by Laser-Induced Cryogenic CVD", Extended Abstracts of the 20th (1988 International) Conference on Solid State Devices and Materials, p.61.
- 5'. T. Tanaka, K. Deguchi, S. Miyazaki and M. Hirose, "Selective Growth of Polycrystalline Silicon By Laser Induced Cryogenic CVD", Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 27 (1988) L2149.
6. T. Tanaka, T. Fukuda, Y. Nagasawa, S. Miyazaki and M. Hirose, "ATOMIC LAYER GROWTH OF SILICON BY EXCIMER LASER INDUCED CRYOGENIC CVD", Extended Abstracts of the 21th Conference on Solid State Devices and Materials, p.53.
7. T. Tanaka, T. Fukuda, Y. Nagasawa, S. Miyazaki and M. Hirose, "ATOMIC LAYER GROWTH MECHANISM OF SILICON BY EXCIMER LASER INDUCED CRYOGENIC CVD", Proc. of 1989 Dry Process Symposium (Tokyo, 1989) 103.

参 考 論 文

1. S. Aritome, M. Morita, T. Tanaka and M. Hirose, "Low-temperature nitridation of fluorinated silicon dioxide in ammonia gas", Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 981.
2. T. Tanaka, Alias Daud and M. Hirose, "Fluorine-Enhanced Thermal Oxide / Si Interface", Proc. of 1988 Dry Process Symposium (Tokyo, 1988) 129.