

①

学位論文

ULSIプロセスにおけるエッチング及び
CVDの表面反応過程に関する研究

坂上 弘之

目次

第1章 序説	1
1.1 ULSIプロセスにおけるエッチングおよびCVD技術	1
1.2 表面反応研究の重要性	2
1.3 本研究の目的	2
1.4 概要	3
第1章の参考文献	6
第2章 デジタル・エッチングによるSiの原子層エッチングと表面反応過程	9
2.1 はじめに	9
2.2 実験方法	9
2.3 原子層エッチング	10
2.4 Si/F系の低温エッチング機構	12
2.5 マイクロ・ローディング	16
2.6 微細細線による側壁への損傷評価	17
2.7 F、Cl/SiによるSiエッチング速度のAr ⁺ 、Ne ⁺ イオンエネルギー依存性	22
2.8 まとめ	23
第2章の参考文献	24
第3章 フッ素、塩素/Si反応表面へのレーザ照射効果	25
3.1 はじめに	25
3.2 実験装置と実験方法	25
3.3 RIE表面へのエキシマレーザ照射による増速効果	25
3.4 XPSとLIDによるフッ素/Si表面反応観察	28
3.5 まとめ	33
第3章の参考文献	33
第4章 Alのレーザ誘起パターン転写エッチング	35
4.1 はじめに	35
4.2 実験装置および実験方法	35
4.3 エッチング終点検出	37
4.4 エッチング特性とパターン転写のモデル	37

4.5 酸素注入効果	39
4.6 まとめ	42
第4章の参考文献	42
第5章 CH ₃ OHを用いたITO膜エッチングの反応機構	43
5.1 はじめに	43
5.2 実験方法	43
5.3 エッチング特性	44
5.4 XPSを用いたエッチング反応機構の検討	47
5.5 CH ₃ OHプラズマに曝されたレジスト表面の評価	51
5.6 各種下地材料とのエッチング選択比の比較	53
5.7 まとめ	53
第5章の参考文献	53
第6章 SiH ₄ /O ₂ を用いたSi酸化膜のデジタルCVD	55
6.1 はじめに	55
6.2 実験方法	55
6.3 堆積特性と膜質評価	56
6.4 まとめ	63
第6章の参考文献	63
第7章 有機系ガスを用いたデジタルCVDと反応機構	65
7.1 有機系ガスによるコンフォーマル堆積	65
7.1.1 はじめに	65
7.1.2 TMS/O, TES/O系による堆積特性	65
7.1.3 TES/水素反応による有機SiのコンフォーマルCVD	66
7.2 in-situ FTIR法によるTES/水素反応過程の観察	72
7.2.1 はじめに	72
7.2.2 実験方法	72
7.2.3 H原子の吹き付け効果	74
7.2.4 TES/水素反応の気相反応観察	75
7.2.5 TES/水素反応の表面反応観察	75
7.3 デジタル法によるSi酸化膜および窒化膜の形成	79
7.3.1 TES/水素+酸化によるSi酸化膜のデジタルCVD	79

7.3.2 TES/水素反応による有機Si膜へのH原子照射効果	81
7.3.3 TES/水素+窒化によるSi窒化膜のデジタルCVD	82
7.3.4 Si酸化/窒化膜の多層積層膜	84
7.4 まとめ	84
第7章の参考文献	86
第8章 AIの選択CVDの反応過程	87
8.1 はじめに	87
8.2 DMAIHを用いた実験	87
8.2.1 実験装置および実験方法	87
8.2.2 AIの選択CVD特性	88
8.2.3 in-situ XPS測定による選択成長機構の検討	89
8.2.4 TiN上へのAI-CVD過程	94
8.3 in-situ FTIR-ATRによる選択成長過程の検討	95
8.4 DEAIHを用いた実験	99
8.4.1 実験装置および実験方法	99
8.4.2 選択成長特性とXPSによる膜質評価	100
8.4.3 X線回折による配向性の評価	102
8.5 まとめ	107
第8章の参考文献	107
第9章 結論	109
謝辞	112
発表論文リスト	113
1. 主要関係論文リスト	113
2. 参考論文リスト	115

第1章 序説

1.1 ULSIプロセスにおけるエッチングおよびCVD技術

微細／高アスペクト比化が進行したULSI(Ultra Large Scale Integrated Circuit)プロセスにおいて、極微細パターンを形成するエッチング技術および、電氣的、物性的に優れた導電／絶縁性薄膜を形成するCVD(Chemical Vapor Deposition)技術が、その根幹をなすものとなっている。そこで、エッチングおよびCVD技術の現状について簡単に述べる。

エッチング技術は、主に高周波放電プラズマで形成したラジカルやイオンを用いたドライエッチング(プラズマエッチング)法が使用されている。ドライエッチングとしては、(1)プラズマで形成したラジカルを被エッチング物上に導き、揮発性の物質を生成してエッチングを行うケミカルドライエッチング(CDE)技術¹⁾がある。本方法は、化学反応によりエッチングを行うので、溶液を用いたウェット法と同様に低損傷で、しかも異なる物質でのエッチング速度比(選択比)を大きくする事が可能である。しかし、エッチング反応に方向性を付けることができず、マスク下へのエッチング(アンダーカット)が進行し、微細パターンを形成することは困難である。一方、(2)プラズマ中のイオンを積極的に利用した反応性イオンエッチング(RIE; Reactive Ion Etching)およびRIEに磁場を印加して放電効率を高めることにより、より低圧力(数mTorr)下でエッチングを行うマグネトロン型(M-RIE)²⁾では、陰極上に発生する電位(セルフバイアス)で加速されたイオンを用いているため、アンダーカットのない方向性を持った(異方性)微細パターンエッチングが可能である。しかし、イオンの入射エネルギーであるセルフバイアスのみを低下させることが困難で、高エネルギーイオンによるSi基板への結晶欠陥³⁾やゲート酸化膜破壊⁴⁾などの種々の損傷の誘起を皆無にすることが難しい。更に、(3)磁場(875G)中での電子の回転運動周期と同周期のマイクロ波(2.45GHz)電力を印加する事で、低圧(数mTorr)で高密度のプラズマを発生するECR(Electron Cycrotron Resonance)法⁵⁾においては、入射イオンのエネルギーを試料に印加するバイアスで独立に制御可能⁶⁾であるが、プラズマ発生に高磁場を用いるために装置が大型化することやプラズマに不均一性が生じる⁷⁾等の問題を抱えている。また、ECRやRIEにおいて基板を低温化することにより選択性、異方性が改善されることが報告されている^{8,9)}が、低温下の表面反応については十分な理解はできていない。

次に、CVD技術について述べる。まず、絶縁膜の堆積においては、反応ガスの熱分解(400～500℃)で膜を堆積させる熱CVD法¹⁰⁾やプラズマで分解・反応させるプラズマCVD法¹¹⁾では、比較的良質の膜堆積が実現されているが、気相反応が優勢に起こるために、多層配線技術に伴う高アスペクト比構造への堆積では、オーバーハング形状になり、ボイドを発生してしまう。これを改善する方法として、バイアススパッタ法¹²⁾が開発されたが、アスペクト比が1以上のトレンチへの埋め込みになるとやはり難しく、また、プラズマの照射損傷も問題となる。完全な埋め込みを可能にする方法としてコンフォーマル

CVD¹³⁾や液相CVD¹⁴⁾がある。現在、TEOS/O₂プラズマやTEOS/O₃反応などがあり、実用化が進められている。TEOS/O₃反応では、気相中で生じた表面マイグレーションが大きい多量体((Si(OC₂H₅)_x)_y)が、表面に均一に、もしくは条件により溝の底の方に多く吸着するため、コンフォーマルな堆積が達成されると報告されている¹⁵⁾が、有機系ガスを用いているために、CやOH基の膜中への含有が避けられない。また、金属系の堆積においても、コンタクトホールやビアホールが微細化するに従い、従来のマグネトロンスパッタやECRスパッタ法では完全な埋め込みが困難になり、AlやWの選択CVD法^{16,17)}が研究・開発されている。しかし、まだその反応機構について十分な理解がなされていないのが現状である。

1.2 表面反応研究の重要性

エッチング技術においては、微細性(異方性)、選択性、低損傷という要求がますます大きくなっていく。特に、極微細パターンを精度良く形成しても側壁等への損傷のために電氣的に動作しないという報告¹⁸⁾もあり、低損傷化する事が重要になってくる。損傷低下には低エネルギー化が必要とされるが、微細性が劣化する。その克服にはエッチング表面をより揮発性の物質に変化させ、低エネルギーイオン照射で除去するようにし、エッチング過程全体の反応エネルギーを最小にし、側壁との反応差は最大にしなければならない。一方、多層配線に見られる高アスペクト比構造への金属や絶縁物の埋め込みが従来法では困難となり、選択CVDや気相反応よりも表面反応を優勢にしたコンフォーマル/液相CVDが必至となっている。これらは次世代に向かい、益々要求度が増すが、両プロセスとも表面化学反応と密接な関係がある。つまり、エッチング種および堆積種の吸着・反応表面やその分解・脱離過程を観察し、究極的には一原子層ずつ(デジタル的)の除去/堆積を制御する必要がある。

1.3 本研究の目的

従来のエッチング、CVD技術は、吸着・反応・分解・脱離等の反応過程が全て同時に行われている。これらを分離することができれば個々の素過程の観察が容易になり、エッチングおよびCVDの反応過程の詳細な理解が可能となる。それと共に、それぞれの過程での反応を最適化し、系全体のエネルギーを最小化することができる。

そこで、本研究では、Siのデジタル・エッチングおよび絶縁膜(Si酸化膜/窒化膜)のデジタルCVDを実現し、XPS(X線光電子分光)やFTIR(フーリエ変換赤外吸光光度計)のin-situ(その場)観察と併せて、SiエッチングおよびSi酸化膜/窒化膜CVDの表面反応の解明を試みた結果について述べる。更に、in-situ XPS、in-situ FTIRによりITO(Indium-Tin Oxide)膜のエッチング機構、反応促進/低損傷を目的としたSiの光照射表面反応、Alの

レーザ誘起エッチング、更にAlの選択堆積反応機構の解明を図る。

1.4 概要

本論文はエッチングおよびCVDプロセスの表面反応に関して、in-situ XPS、in-situ FTIRおよび反応過程を分離したデジタル法を用いた研究について、1.序説、2.デジタル・エッチングによるSiの原子層エッチングと表面反応過程、3.フッ素、塩素/Si反応表面へのレーザ照射効果、4.Alのレーザ誘起パターン転写エッチング、5.CH₃OHを用いたITO膜エッチングの反応機構、6.SiH₄/O₂を用いたSi酸化膜のデジタルCVD、7.有機系ガスを用いたデジタルCVDと反応機構、8.Alの選択CVDの反応過程、9.結論の全9章から構成されている。第2章以下順を追って概略を述べる。

第2章 デジタル・エッチング法によるSiの原子層エッチングと表面反応過程

エッチング反応の基本過程である(1)反応種の固体表面への吸着、(2)吸着物と固体表面の反応、(3)反応生成物の脱離の3過程を分離し、各反応エネルギーの最小化を図り、各過程を繰り返すことで、一原子層毎に除去し、下層及び側壁へ損傷を及ぼさないエッチングを目指して研究を行った。その結果、自発的なエッチングが起こらない温度まで冷却したSi基板にF原子を曝した後、Ar⁺イオンを浮遊電位(-16eV)で照射する過程を繰り返してエッチングを行ったところ、F原子の供給量を制御することで、Si(100)の1原子層である1.36 Åに非常に近い約1.4 Å/サイクルの速度が達成された。更に、Ar⁺イオン照射の直前に紫外光照射の過程を加えることによりエッチング速度が低下することと、低温in-situ XPS測定による冷却Si表面の観察結果から、低温のSi表面上のF原子は物理吸着が主であり、イオン照射が行われて初めて反応することが判り、従来の低温RIEの機構が明らかとなった。また、デジタル・エッチングの各反応を分離して行えるという特長を利用し、脱離過程で、異なる質量のイオン(He、Ne、Ar)を照射することにより、エッチング反応が「運動量輸送」で決まり、16eVでもエッチングが起こっていることから、F/Si系のエッチング反応のしきい値エネルギーは更に低いことが明らかとなった。最後に、側壁への損傷評価を微細Si細線の抵抗測定から求めた結果、デジタル・エッチング法では0.2 μm以上のパターンには損傷が確認されなかったが、M-RIEでは0.2 μmのパターンに何等かの損傷が観測された。

第3章 フッ素、塩素/Si反応表面へのレーザ照射効果

低損傷エッチングを実現するためには、照射イオンのエネルギーを低くする必要があるが、その結果としてエッチング速度の低下を招く。これを解消するには、イオン照射表面をより揮発性の高い物質に変化させることが重要である。そこで、F₂およびCl₂RIE中にArFエキシマレーザを照射してエッチング反応の促進を試みた結果、F₂RIEでは、約1.5倍の増速がみられ、Cl₂RIEでは、逆に僅かではあるが、エッチング速度の低下がみら

れた。F/Si系での増速効果は、レーザの繰り返し周波数に対し、しきい値特性を持ち、レーザドーピングの特性と同様な基板表面の加熱の効果であることが示された。更に、このレーザ照射表面をin-situ XPSとレーザ誘起による脱離物測定により観察した結果、F/Si反応層の主成分はSiF₃であり、これにレーザ照射を行うとレーザ照射による熱で励起した電子が、SiF₃結合のF原子に供給されてSiF結合が弱くなり、F原子が取れ最終的にSiF₁になって脱離することが示唆された。一方、Cl/Si反応表面では、塩素の電気陰性度が低く、Siとの結合が弱いためレーザ照射で容易に脱離するものと考えられる。

第4章 Alのレーザ誘起パターン転写エッチング

低損傷エッチングの方法として、プラズマエッチングのようなイオンを用いずレーザ励起光化学プロセスを用いることが考えられる。これは、プロセスを低温・低損傷で実現できることと、レーザ照射に対する空間的反応選択性を利用することでパターン転写エッチング¹⁹⁾が可能である。そこで、ArFエキシマレーザ光を用いAlのパターン転写エッチングを試みた。塩素系ガス中でAlのレーザエッチングを行う際に、反応系内に微量の酸素を混入し、Alの極表面を酸化させることにより、レーザパワーに対するエッチング速度に強い非線型性を持たせることに成功した。その結果、レジストマスクを使用しないパターン転写エッチングが実現できた。

第5章 CH₃OHを用いたITO膜エッチングの反応機構

LCD(liquid crystal display)や、太陽電池の透明電極として使用されているITO(indium-tin-oxide)膜のパターニングはリフトオフやウェットエッチング法が使用されている。しかし、微細パターンの形成には、ドライエッチングを導入する必要があるが、その反応機構の解明は十分でない。そこで、CH₃OHを用いた時のエッチング特性とin-situ XPS測定によりエッチング反応の解明を試みた結果、エッチング特性における(1)セルフバイアス依存性、(2)Ar添加効果、(3)エッチング断面形状からITOのエッチングがイオン誘起反応であることが分かった。さらに、CH₃OHプラズマ照射表面、水素イオン照射表面及びそれに続く hidrocarbon ラジカル照射表面のin-situ XPS測定から、ITOのエッチング機構は以下の通りであることが分かった。まず、hidrocarbon あるいは水素イオン衝撃によりITOの結合が弱められ、InやSnの酸化物が還元される。そして、形成された金属In、Snはアルキルやアルコキシとなりエッチングが進行する。また、エッチング生成物の質量分析からIn(OCH₃)₃が形成されていることが示された。

第6章 SiH₄/O₂を用いたSi酸化膜のデジタルCVD

ULSIデバイスの高集積化に伴う高アスペクト比(深さ/幅)構造への絶縁膜堆積技術や、多層配線技術におけるAl配線間の埋め込み技術として、TEOS/O₂プラズマやTEOS/

O₃反応によるコンフォーマルCVDがある。

本研究では、まず、CやOH基の膜中への含有を防ぐために、SiH₄ガスを用いて実験した。気相中での反応を抑えるために、SiH₄ガス分子(放電せずに)を導入したが吸着反応が起こらなかったため、SiH₄のマイクロ波放電により生じる吸着確率の高いシランラジカル(SiH_xラジカル)を用いた。シランラジカルによるSi膜の堆積と酸素原子による酸化を繰り返す方法で、SiH₄の流量を制御することにより、Si酸化膜の一分子層に相当する約3Å/サイクルのLayer-by-layer(デジタル)CVDが実現できた。また、アスペクト比2のトレンチの埋め込みに成功したが、コンフォーマル状のCVDは達成できなかった。

第7章 有機系ガスを用いたデジタルCVDと反応機構

前章の結果から、深いトレンチ内へのコンフォーマルCVDを実現するために有機系ガスを用いて、しかも、デジタル的に成膜することにより、良質な絶縁膜の堆積を試みた。絶縁膜として、Si酸化膜のみでなく窒化膜も生成可能なように、ガス自体には酸素を含まないTES [Si(C₂H₅)₃H]を選択し、これに水素原子を反応させることにより、有機Si膜のコンフォーマル堆積が実現できた。

また、in-situ FTIRによるTES/Hの気相中の観察、低温(-50℃)および室温のSi表面の観察から、TES/Hの反応は、基板表面上あるいは極近傍で起こっており、しかも、Si-H結合の解離反応は、基板表面から供給される熱エネルギーで進行することが示唆された。

次に、TES/H反応による有機Si薄膜(数Å)の堆積と酸素原子による酸化を繰り返すことにより、Layer-by-layer的にSi酸化膜を堆積させるデジタルCVDを実現し、TES/H反応による薄膜の膜厚(初期膜厚)を減少し、酸化時間を長くすることにより有機物質の混入が少なく、コンフォーマル形状の膜堆積が達成された。更に、酸化過程の前に水素原子を照射することで、膜中への有機物の混入を抑えることが可能であり、希HF溶液によるエッチング速度が低い(熱酸化膜の1.5倍程度)、密度の高い酸化膜の形成が実現できた。更に、O₂の代わりにNH₃を用いることで窒化膜の形成を実現し、酸化と窒化を交互に繰り返すことにより、酸化膜/窒化膜の積層膜を形成することに成功した。

第8章 Alの選択CVDの反応過程

微細なコンタクトホールやビアホールへの金属の埋め込み技術として、AlやWの選択CVD法が有望視されているが選択性の反応機構は明確ではない。そこで、DMAIH [AlH(CH₃)₂]、DEAIH [AlH(C₂H₅)₂]を用いてAlの選択成長を行うと同時に、in-situ XPS、in-situ FTIR-ATR測定によりAl選択CVD機構の解明を試みた。

DMAIHを用いた場合、基板温度が270℃から330℃の間でSi上への選択CVDが実現された。更に温度を上昇すると選択性が失われSiO₂上にも膜の堆積がみられた。そこで、各基板温度(200、240、300、390℃)におけるin-situ XPS測定を行った結果、選択CVDが起

こる300°C以下では、金属AlのピークはSi表面上でのみ現れ、Al-H結合と考えられるピークはSiO₂表面上にのみ観察された。さらに、390°Cまで基板温度を上げると選択性は失われ、Al_{2p}のピークがわずかに高結合エネルギー側にシフトしていることから、Alは炭素と結合しAl-C膜を形成していると考えられる。

以上の両表面のAl_{2p}波形の測定結果の違いから、DMAIHの吸着によってAl-H結合が存在する間は、ガスの分解は起こらないと考えることができる。一方、Si上では、200°CでさえAl-H結合は測定されないことから、Si表面では何らかの原因により、DMAIHガス中の水素結合が容易に切れてしまい、その結果、240°C近傍からジメチルAlの熱分解が起こりAl膜が堆積すると考えられる。このAl-H結合が切れる原因として基板の電子濃度に注目し実験を行ったが、Si基板の導電性の違いによる堆積速度の差異は見られなかった。

また、Si基板を希HF処理後、長時間純水リンスすると基板表面により多くの汚染や自然酸化膜形成があることが、XPS測定より確認されているので、希HF処理後純水リンスを行わないで、水素もしくはフッ素でターミネートされたSi表面を用いている。そこで、このターミネートHFが、Si上の選択成長の原因の可能性があると考え、Al-CVD反応前のSi及びSiO₂基板の表面処理状態を変化させ、堆積状態の違いを調べた。表面処理状態の違いとしては、(1)希HF処理後、(2)希HF処理+アルゴンスパッタ後、(3)希HF処理+アルゴンスパッタ表面にHあるいはF原子照射後で行った。アルゴンスパッタによりSi上にターミネートした水素もしくはフッ素を取り除いたものでは、Si上でさえも、SiO₂表面と同様核の点在は観察されたものの、膜の堆積は見られなくなり、これらのことからAl選択CVDの反応機構は、まず最初にSi表面にターミネートした水素もしくはフッ素とDMAIHガス中の水素とが反応し、H₂もしくはHFとして脱離することによりSi上に選択的に成膜が開始され、第二層目からは、表面に残るCH₃基とDMAIH中の水素が反応しCH₄となり脱離することによって、膜の堆積が進行すると考えられる。

次に、Alとの結合がメチル基(CH₃)よりも弱いエチル基(C₂H₅)を持つDEAIH [(C₂H₅)₂AlH]を原料ガスに用いAl-CVDを行った結果、DMAIHを用いたときよりも低温である200~350°Cの温度領域で選択CVDが実現できた。また、DEAIHを用いた場合の膜中の炭素の混入量をXPS測定から求めた結果、DMAIHを用いた場合よりも少なく、しかも、選択成長温度の低温においては炭素混入は全く見られない膜堆積が可能であることが判った。

第9章は以上述べてきた本研究の成果をまとめて結論としている。

第1章の参考文献

- 1) Y. Horiike and M. Shibagaki: Semiconductor Silicon 1977, ed. H. R. Huff and E. Sirtle (Electrochem. Soc. Softbound Series, Princeton, HJ, 1977) p.1071.

- 2) M. Sekine, T. Arikado, H. Okano and Y. Horiike: Proc. of VLSI Symp. (San Diego, 1986) p.6.
- 3) G. S. Oehrlein, R. M. Tromp, J. C. Tsang, Y. H. Lee and E. J. Petrillo: J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 1441.
- 4) Y. Yoshida, R. Shirota and K. Azumi: Proc. of Symp. on Dry Process (1987) p.110.
- 5) K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo and I. Kanomata: Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 1979.
- 6) T. Ono, M. Oda, C. Takahashi and S. Matsuo: J. Vac. Sci. Technol. B4 (1986) 696.
- 7) S. Samukawa, S. Mori and M. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. (1990) 792.
- 8) H. Namatsu, Y. Ozaki and K. Hirata: J. Vac. Sci. Technol. 21 (1982) 672.
- 9) K. Tsujimoto, S. Tachi, S. Arai, H. Kawakami and S. Okudaira: Proc. of Symp. on Dry Process (1988) p.42.
- 10) T. L. Chu, C. H. Lee and G. A. Gruber: J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 717.
- 11) R. S. Rosler, W. C. Benzing and J. Baldo: Solid State Tech. 19 (1976) 45.
- 12) C. Y. Ting, V. J. Vaidya and H. J. Schaefer: J. Vac. Sci. Technol. 15 (1977) 1105.
- 13) B. L. Chin, E. P. van de Ven: Solid State Tech. 31 (1988) 119.
- 14) S. Noguchi, H. Okano and Y. Horiike: Ext. Abstr. 19th Conf. Solid State Devices and Materials (Business Center for Academic Soc., Japan, 1987) p.451.
- 15) H. Kotani, M. Matsuura, A. Fujii, H. Genjou and S. Nagao: Technical Digest of Intern. Electron Devices Meeting (IEEE, 1989) p.669.
- 16) H. Ito, R. Nakata and T. Moriya: Technical Digest of Intern. Electron Devices Meeting (IEEE, 1985) p.606.
- 17) T. Amazawa, H. Nakamura and Y. Arita: Ext. Abstr. 18th Conf. Solid State Devices and Materials (Business Center for Academic Soc., Japan, 1986) p.755.
- 18) C. D. W. Wilkinson and S. P. Beaumont: Digest of Papers 1st MicroProcess Conf., Tokyo, 1988 (Business Center for Academic Soc. Japan, Tokyo, 1988) p.8.
- 19) Y. Horiike, N. Hayasaka, M. Sekine, T. Arikado, M. Nakase and H. Okano: Appl. Phys. A 44 (1987) 313.

第2章 デジタル・エッチングによるSiの原子層エッチングと表面反応過程

本章ではエッチング反応の基本過程である(1)反応種の固体表面への吸着、(2)吸着物と固体表面の反応、(3)反応生成物の脱離の3過程を分離したデジタル・エッチング法の確立とそれを用いた表面反応過程観察を行った。第2節で実験装置、方法を述べ、第3節でSi(100)の単原子層エッチングを行った結果について述べる。第4節、第5節で、本デジタル・エッチング法で明らかとなった、Si/F低温エッチング機構及びマイクロローディング機構の原因について述べる。更に、第6節では、極微細Si細線の抵抗測定を行うことにより、側壁への損傷評価を行った結果について述べ、第7節でCl/Si反応系でのデジタル・エッチングの結果と照射イオンエネルギーの効果について述べる。最後に、第8節で、本章のまとめを行う。

2.1 はじめに

エッチング反応の基本過程は、まず(1)反応種が固体表面に吸着し、引続き(2)吸着物が固体表面と反応し、(3)反応生成物が脱離する、3過程から構成され、実際の過程はその同時進行で行われている。「無損傷」エッチングを達成するには、この三つの過程を分離し、各反応エネルギーの最小化を図り各過程を繰り返すことで、一原子層毎に除去し、下層及び側壁へ損傷を及ぼさないようにする必要がある。そこで、上述の各過程を分離したデジタル・エッチング法¹⁾を実現し、各過程が同時に進行するRIE(反応性イオンエッチング)²⁻⁵⁾のエッチング機構の解明を試みた。低反応系として、フッ素/Si系を研究した。理由は、フッ素原子はSiと容易に反応し、反応生成物のSiF₄は揮発性が高いからである。

2.2 実験方法

実験は、図2-1において、まず始めに、Si試料を真空容器内の回転テーブルの一箇所にロード・ロック機構を経て密着する。密着基板には、回転中でも液体窒素が供給され、内蔵ヒータにより常温から-180℃まで基板温度が制御される。次に、「吸着室」でNF₃やF₂(He希釈)ガスをアルミナ管中でマイクロ波(2.45GHz)放電し、生じたフッ素種をダウンストリームで基板に導き、Si基板表面に吸着させる。このときSiの自発エッチングが起こらない温度まで基板を冷却してフッ素種を曝した。曝す時間は1秒に固定した。次に、フッ素が吸着/反応したSi試料をテーブルを回して、初めの実験では「反応室」は通過し、「脱離室」のAr⁺イオン照射室に移動する。ここでは、Arを1×10⁻³TorrでECR(電子サイクロトロン共鳴)⁶⁾放電し、ダウンストリーム中、つまりSiを浮遊電位にしてAr⁺イオンを照射する。浮遊電位は、探針法測定で約-16eVであり、Siの物理的スパッタリング速度は9.5×10⁻³Å/秒であった。全エッチング工程は、テーブルを連続的に回転させることにより達成する。

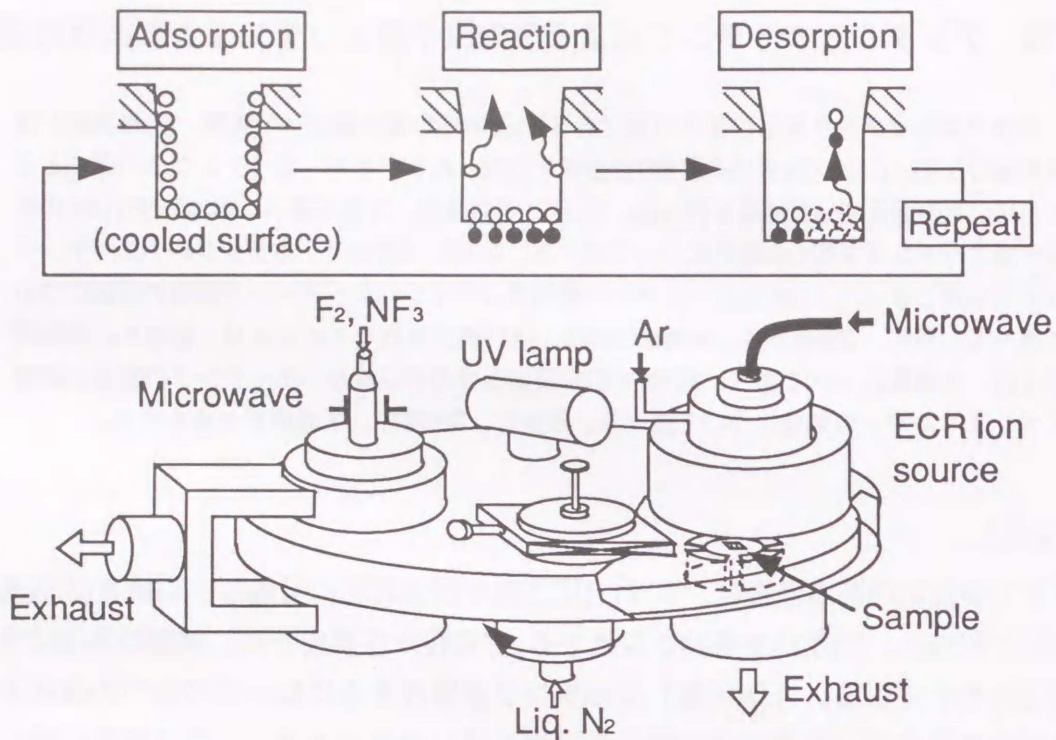


図2-1 デジタル・エッチング装置の概略図(下図)とデジタルエッチングの概念図(上図)

2.3 原子層エッチング

まず、吸着室のみでのエッチング特性を調べた。図2-2は F_2/He のマイクロ波放電で生じたフッ素種を、冷却したSi基板上に連続的に導入したときのエッチング速度と基板温度の関係を示す。基板温度を下げていくと、ある温度を境に急激にエッチング速度が低下し、 -100°C 以下ではエッチングが停止する。 SF_6 を用いたECRエッチングにおいても同様な結果が報告されている⁷⁾。図2-3は、Ar⁺イオン照射時間を変えたときのデジタル・エッチング速度の変化を示す。基板温度は -110°C 、 F_2/He 圧力は 1.5×10^{-2} Torrである。ここで、デジタル・エッチング速度とは、全エッチング深さをサイクル回数で割った値を意味する。デジタル・エッチング速度は、Ar⁺イオン照射時間の増加に対し、最初は線形に増加し、ある一定時間後に飽和値に達する。5% $F_2/95\%He$ の場合、約45秒後に飽和値に達し、約6Å/サイクルの速度が得られた。しかし、 F_2 量を更に増してもエッチング速度が大きく増加しないことは、図2-4に示す NF_3 を N_2 で希釈した時の、フッ素原子濃度とデジタル・エッチング速度の変化から判明している。即ち、デジタル・エッチング速度は NF_3 が3%で1.7Å、5%で2.5Å、10%で5Åとフッ素原子量が少なくても大きい。100%でも8Å程度で飽和する。図2-3においては、始めの増加領域では、表面層は残っているが、後の飽和領域では、この表面層が完全に除去されていると考えられる。ここで、Si基板に供給されたフッ素が、吸着と同時にSiと反応し、 SiF_x 層を形成しているのか、あるいは物理的に吸着しているのみなのか、この段階では断定できず、後で述べる

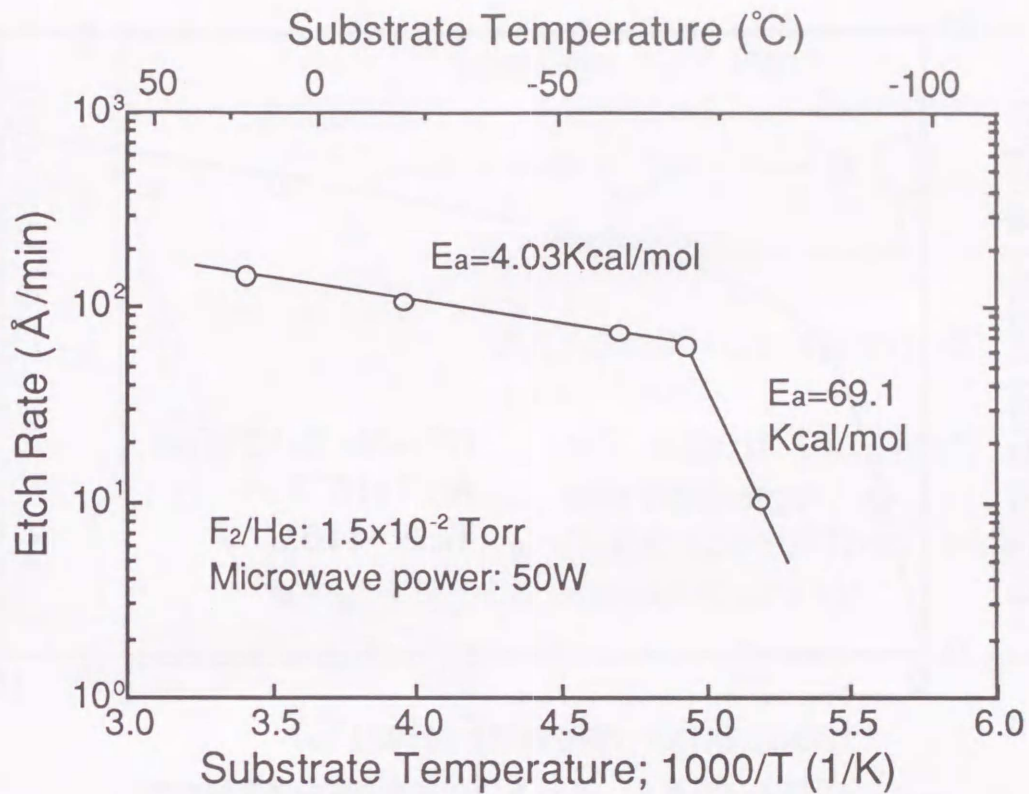


図2-2 F_2/He のマイクロ波プラズマダウンストリーム照射に対するSiの自発エッチング速度の基板温度依存性

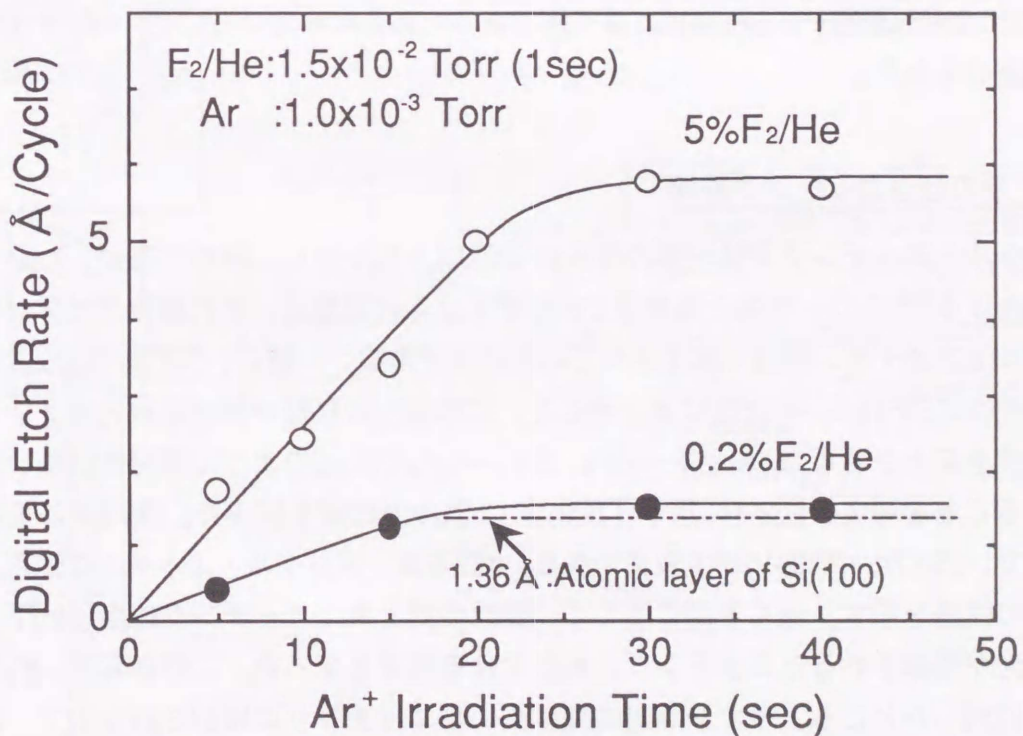


図2-3 デジタル・エッチング速度の Ar^+ イオン照射時間依存性(基板温度: -110°C)

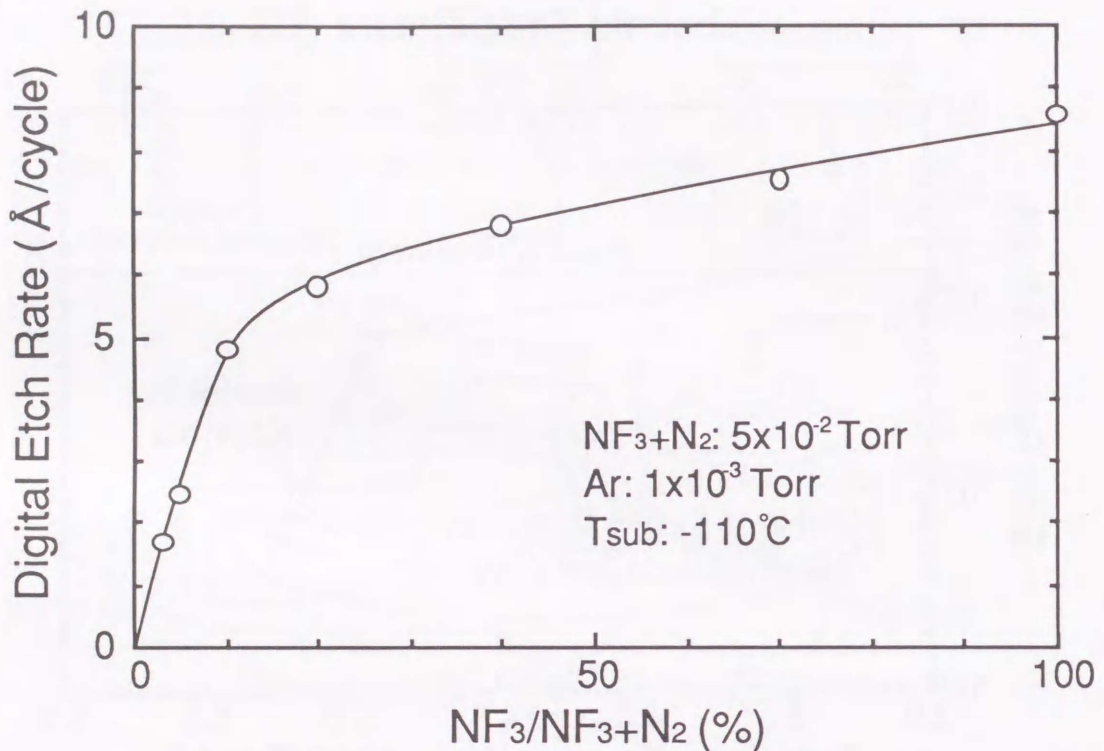


図2-4 デジタル・エッチング速度のNF₃濃度依存性

こととし、ここでは、Si表面の反応層あるいは吸着層を表面層と呼び議論を進めることにする。次に、原子層エッチングを実現するため、更にF₂をHeで希釈していったところ、僅か0.2%F₂濃度で、Si(100)の1原子層である1.36 Åに非常に近い約1.4 Å/サイクルの速度が達成された。

2.4 Si/F系の低温エッチング機構

デジタル・エッチングでは一層の除去に45秒以上もかかり、極めて遅い。しかし、本結果における5%F₂の一秒間の吸着量で6 Å/サイクルの速度は、それ自体では早い、遅い速度は反応がイオン照射で律速されているからである。一般に、Si/F系ではSi表面上に反応生成物のSiF_x (x=1-4)が生じる。そこで、このSiF_xの脱離が律速過程と考え、エッチング速度を向上させるため、SiF→SiF₂、SiF₃→SiF₄の反応のように揮発性の高い生成物に変えることを考え、図2-1に示す「反応室」でUV光照射を試みた。使用光は低圧水銀ランプで、253.7nm(約5eV)が主波長である。図2-5は、デジタル・エッチング速度と照射時間との関係を示す。全く予期に反して、照射時間と共にエッチング速度は低下し、ついには光が照射されるとエッチングされなくなる結果となった。この研究中、F₂を放電せずに使用したところ、イオン照射時間は長いエッチングは確認されたので、F₂の生ガスで同じ実験を試みたところ、やはりUV光照射と共にエッチングは低下した。

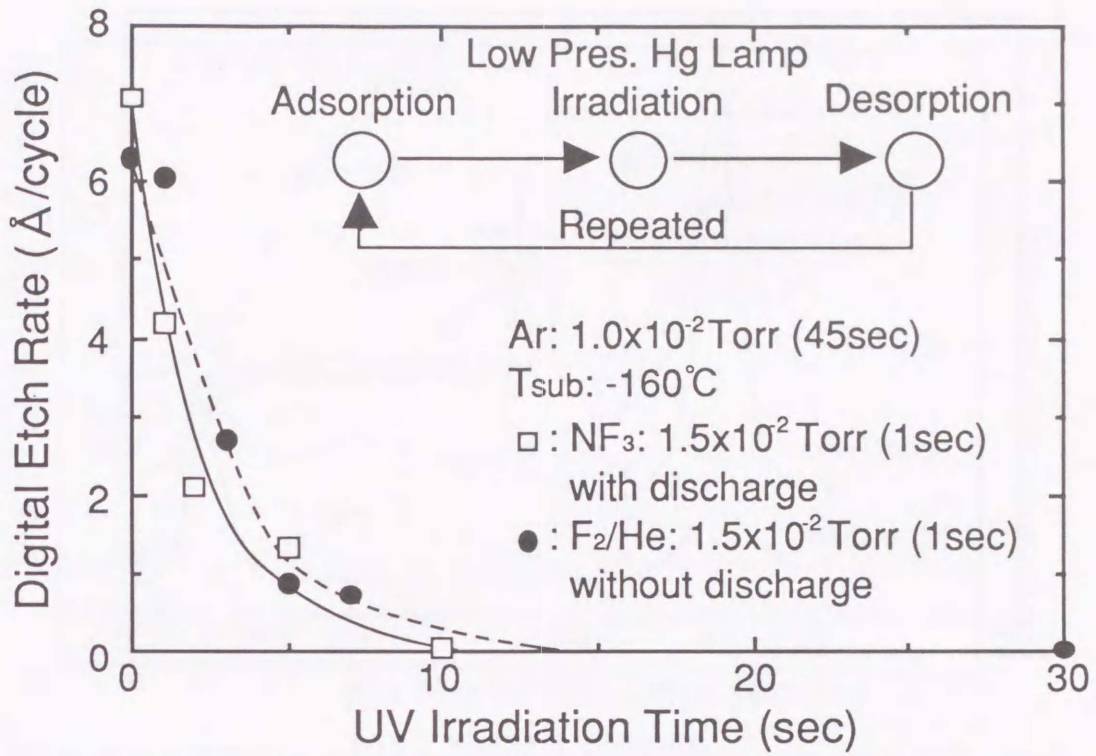


図2-5 デジタル・エッチング速度の紫外光照射時間依存性

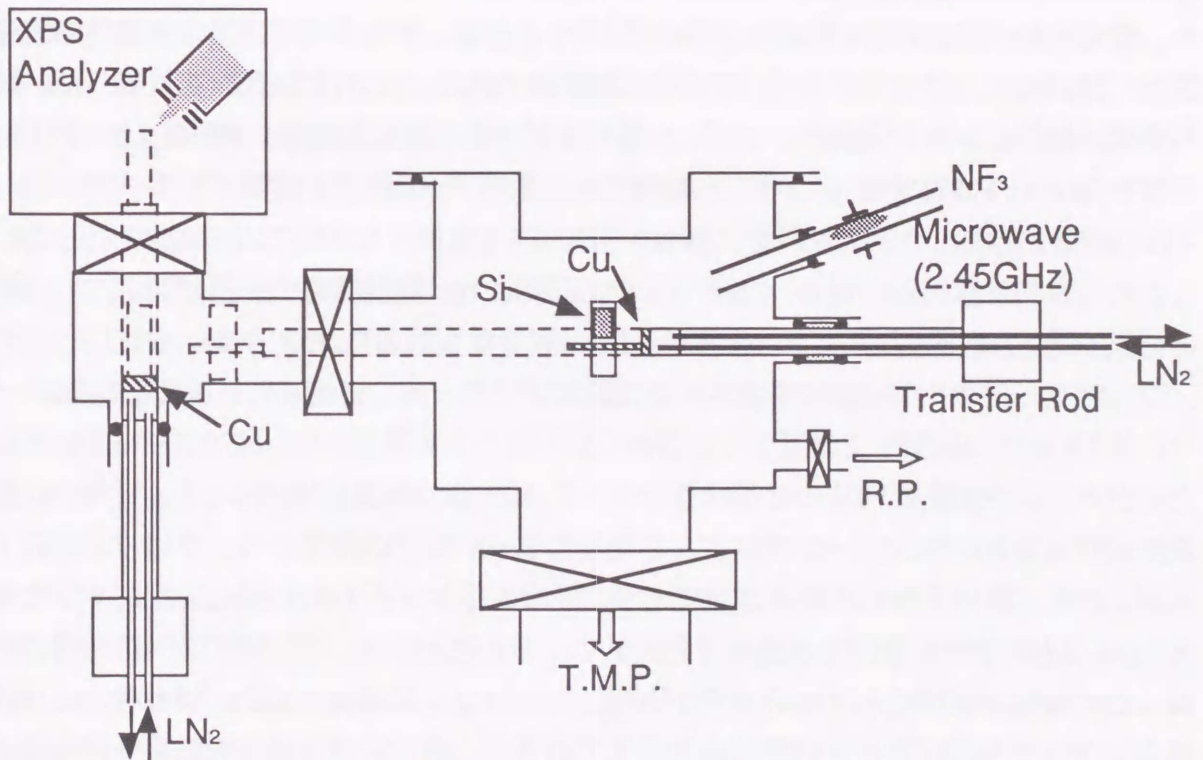


図2-6 低温in-situ XPS装置の概略図

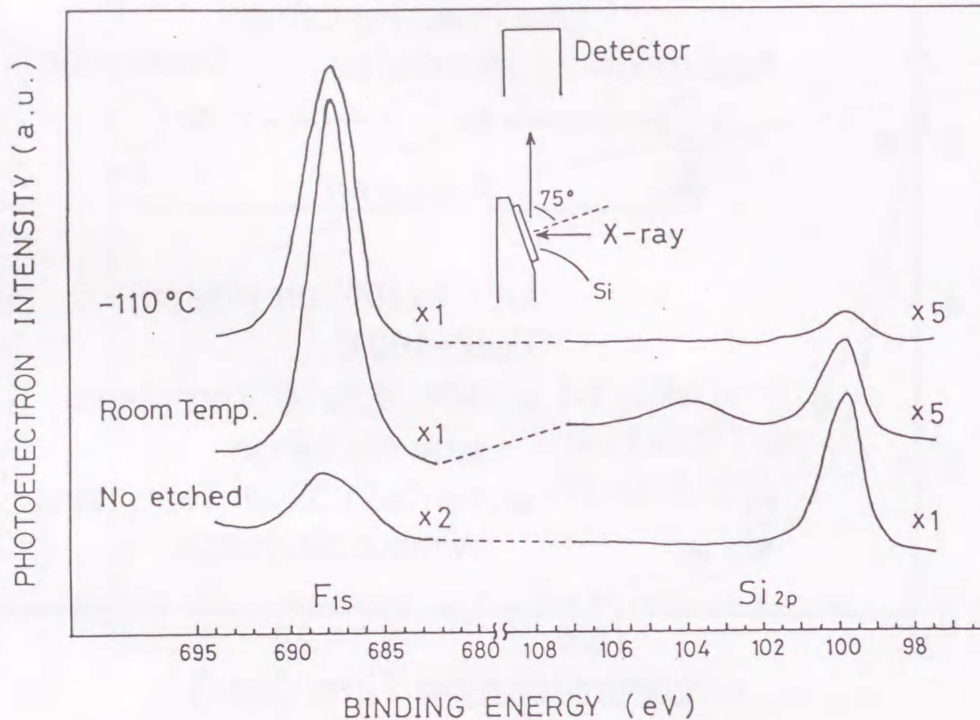


図2-7 低温in-situ XPS測定によるF/Si表面のスペクトル

つまり、これらの結果は、低温ではフッ素原子はSiと反応せず、即ち前述の表面層とは、単にフッ素原子が物理的に吸着している層ではないかと推察し、これを確かめるため、低温in-situ XPS測定を試みた。図2-6に示すように、市販のXPS装置に予備反応室を設け、試料台に液体窒素の供給による冷却機構を付加し、これにSi基板を付着した。試料温度は加熱ヒータで変えた。まず、Si基板を種々の温度に設定後、 NF_3 を 1.5×10^{-2} Torrで数秒間マイクロ波放電し、ダウンストリーム下でフッ素原子を吸着させる。その後、 -170°C 付近に冷却した別の試料台に移し、F/Si反応を凍結した状態でXPS測定を行った。このとき試料は検出器に対し、75度の角度に配置され、表面敏感の状態での測定した。その結果を図2-7に示す。ここで、no etchedの試料で見られる F_{1s} ピークは、本試料は水素/フッ素ターミネーションして測定したために生じている。室温吸着状態では、 F_{1s} ピークの増加に対し Si_{2p} ピークは減少し、同時に SiF_x ピークも現れ、F/Si反応が生じていることが分かる。一方、 -110°C の冷却状態では、 F_{1s} ピークは同様に増加し、 Si_{2p} ピークは極端に減少するが、 SiF_x ピークはほとんど見られない。以上の結果から、やはり、低温でのSi上のフッ素原子は物理吸着が主であり、イオン照射が行われて初めて反応すると考えられ、従来の低温RIE⁷⁾も本機構で行われていると思われる。フッ素のSiへの吸着状態は、このXPSでは解像不足で分からないが、多分、フッ素原子が表面に吸着後、三体再結合でフッ素分子になっているものと考えている。このことから前述の結果を再考察すると次のようになる。まず、図2-2の高温領域では、フッ素原子とSiが反応し、 SiF_x 層が

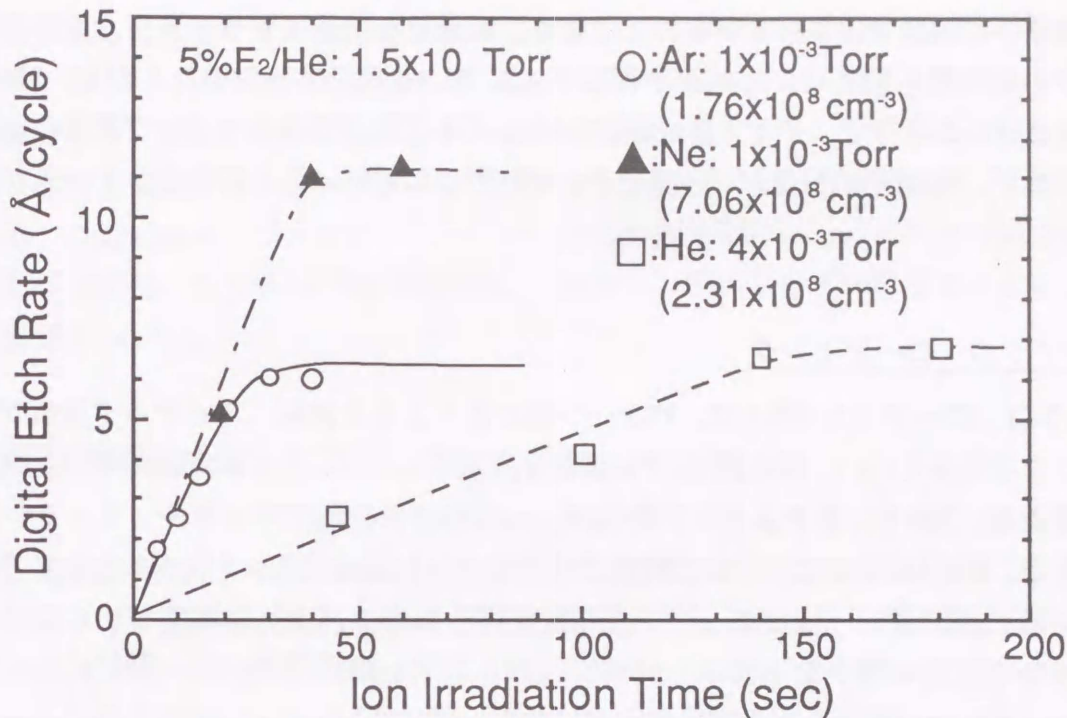


図2-8 異なる質量のイオン(Ar⁺, Ne⁺, He⁺)を脱離過程に用いたときのデジタル・エッチング速度のイオン照射時間依存性

生成されているが、低温領域では低温程Siとフッ素の反応が減少するため、自発エッチング速度が低下すると考えられる。また、図2-4の結果は、Si表面上に始めフッ素が単～数原子層で吸着する場合は、フッ素原子が隣接又は単～数原子層程度離れていても、フッ素原子の高い電気陰性度のため速やかに共有結合するが、比較的厚く吸着しても、上層または上層近傍の結合したフッ素分子は孤立したり、下層原子との結合が弱くなるため、外界へ脱離し易くなり、その結果ある吸着層で平衡に達すると考えられる。

更に、デジタル・エッチング法では、各反応を分離して行えるという特長を利用し、脱離過程での照射イオンの質量の違いによるデジタル・エッチング速度の変化を調べた。使用ガスはHe、Ne、Arで、各浮遊電位はガス種が変わっても15eV程度と変わらず、フッ素の吸着量は一定である。図2-8はその結果で、HeはArの質量の1/10であり、そのため飽和速度に達するには時間がかかるが、Arとほぼ同じエッチング速度に到達する。この結果から、エッチング速度は、従来から言われているように「運動量輸送」で決まり、15eVでもエッチングが起こっていることから、F/Si系のエッチング反応のしきい値エネルギーは更に低いと考えられる。通常F/Si系では常温で反応するのでしきい値が不明だが、このような反応限界を決められるのは、低温でF/Si反応が凍結できるからである。一方、Neでのエッチング速度は、吸着フッ素量が一定で、Arの半分の質量にもかかわらずArの場合の約2倍にも達している。そこで、プラズマ密度をプローブで測ったところ、NeではArに較べて数倍高かった。この結果から、図2-3の原子層エッチングは必ずしも

フッ素原子の供給で決まっているのではなく、吸着フッ素量はもっと多く、反応はエッチングの他脱離も起こり、これが平衡して生じていると考えられる。しかし、Neの場合、質量がArの半分で、イオン量が2倍に増加してもこのようなエッチング速度の増加は考えられず、Ne原子の質量がフッ素原子のそれとほぼ等しいことに原因しているかも知れない。

2.5 マイクロ・ローディング

マイクロ・ローディング⁸⁾とは、パターン幅が狭くなると共に、エッチング速度が急激に低下する現象をいい、現在超LSIでは深刻な問題になっている。本問題の原因を明らかにするため、図2-9に示すように、4~0.4 μm のパターン幅でデジタル・エッチングした。まず、図2-3に示すエッチング特性で「プラトー」領域でエッチングしたところ、パターン幅に無関係の様なエッチング速度が得られた。パターン幅の狭いところでのエッチング速度の僅かな上昇は、側壁に吸着したフッ素原子がイオン照射により脱離し、エッチングに寄与したと考えられる。一方、図2-3のAr⁺イオン照射と共にエッチング速度が増加する「線形」領域では、典型的なマイクロ・ローディング効果が起こった。この原因を次のように考えた。一般にイオンの入射には垂直成分の他斜め成分を含んでいるため、狭いパターン程斜めイオンがカットされ入射量が減少する。このことを前提にし、フッ素原子の吸着は、(1)パターン幅に依存するか、(2)無関係かのどちらかに

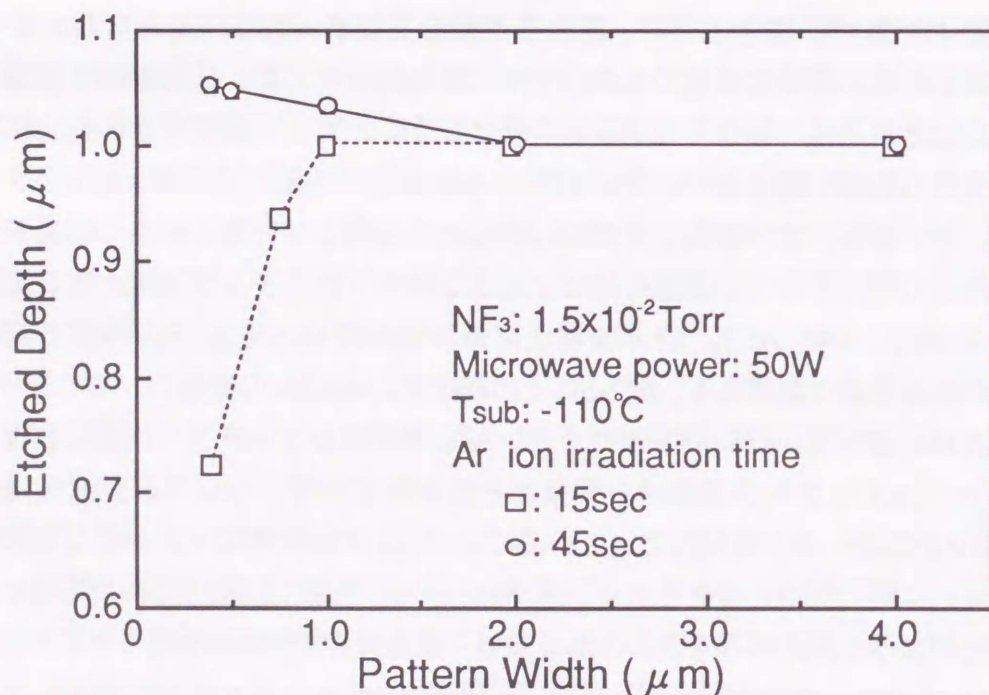


図2-9 エッチング深さのパターン幅依存性(図2-3に示すエッチング特性の飽和領域(実線)及び線形領域(破線)における特性)

あると仮定した。そこで、今(2)が真の原因と仮定してみると以下のように本効果が説明できる。即ち、「プラトー」領域では、広いパターン幅は多い入射イオンでエッチングが先に終了し、狭いパターンのエッチングが終わるまでエッチングが停止し待っているが、「線形」領域では、狭いパターン幅程イオン入射が少ないためエッチング速度が減少する。この結果は、マイクロ・ローディングの原因を明かにし、デジタル法ではこれを皆無にする他、エッチング種の吸着は、「パターン幅に依らず一定であるという」重要な結論を導いた。

2.6 微細細線による側壁への損傷評価

デジタル・エッチングの本来の目的は、近い将来のナノメータ・デバイスの作製において、側壁に損傷を一切起こさないことにあり、そのためには、一原子層ずつ下層に損傷を及ぼさず、最小の反応エネルギーで加工することにある。そこで、側壁に損傷が誘起しているかどうかを調べるために、 n^+ 多結晶SiやSIMOX(p型 $1000\ \Omega \cdot \text{cm}$ (130nm)/ SiO_2 (500nm)/Si)基板の上に電子ビーム(EB)露光で種々のパターンを描画し、それをマスクに基板をエッチングして、コンダクタンス-パターン幅の関係を測定した。実験は、上記基板の上にPMMA(130nm)や、化学増感型レジストのSAL601-ER7(400nm)を塗布し、JBX-5DII(JEOL)を用いEB露光を行った。加速電圧は、50kVを用いた。その結果、PMMAについては、20nmのパターン作製に成功し、これをマスクにしてデジタル・エッ

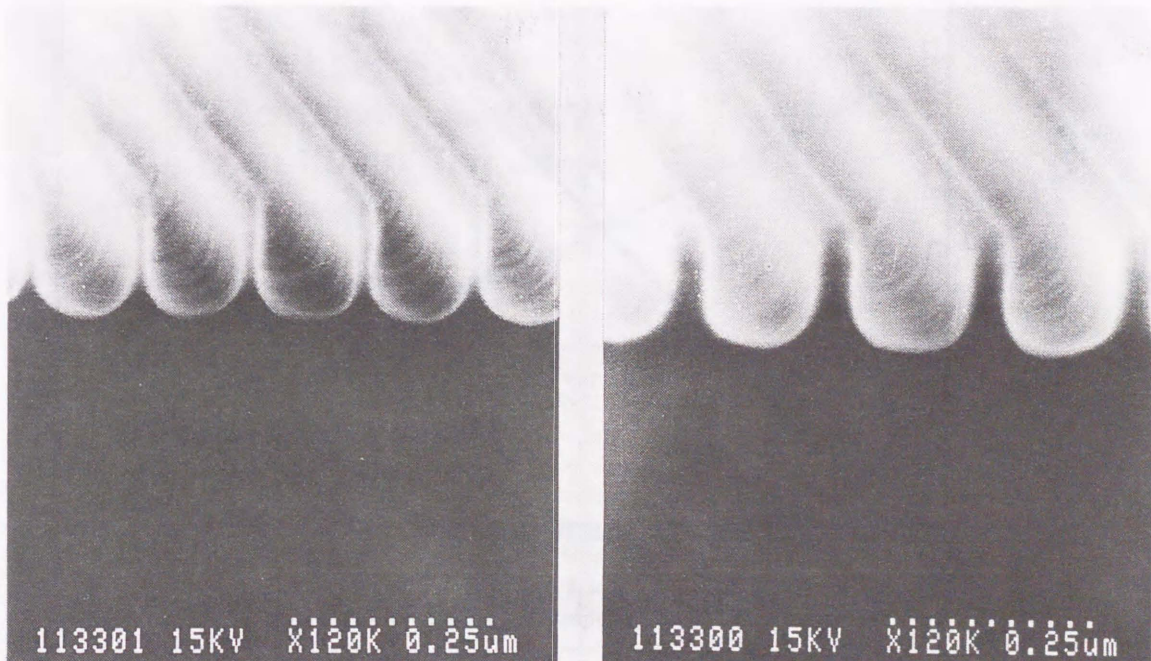


図2-10 PMMAをマスクに用いてデジタル・エッチングで形成した20nm幅及び40nm幅の単結晶Si細線の断面SEM写真

チングすることにより、図2-10に示すように、幅20nm、アスペクト比6の単結晶Siパターンが形成できた。しかし、裾形状が丸く、一層ずつエッチングされているならこのような形状にならない。この原因の考察は後で述べる事にする。

このような微細パターン(SAL601)をマスクに、 n^+ 多結晶Siをデジタル・エッチング法を用いてエッチングし、細線を作製した。使用ガスは NF_3 であり、試料はエッチング中-150℃に冷却し、F/Siの反応、脱離には、約16eVの浮遊電位で加速された Ar^+ イオンの照射を行った。図2-11は、作製した細線の線幅に対する、単位長さあたりのコンダクタンスを示している。無損傷の場合には、傾き1の直線となるが、図から分かるように、パターン幅が狭くなるに従い僅かにコンダクタンスの低下が見られる。しかし、今回の実験では、エッチング時にパターンの僅かな細りがみられた。これは、斜め方向のイオンが入射し側壁を衝撃した為と思われ、このイオン照射が損傷に起因している可能性がある。また、多結晶Si細線を使用しているため、多結晶Siの粒塊に起因する抵抗分布の影響が無視できなく、これによるばらつきとも考えられる。

そこで、 n^+ 多結晶Si基板の代わりに粒塊等の影響の無いSIMOX基板を用いて抵抗測定を行った。図2-12に形成したパターンのコンダクタンスーパターン幅依存性を示す。図から判るように、パターン幅が $5\mu m$ 以下に減少するにつれコンダクタンスが徐々に低下

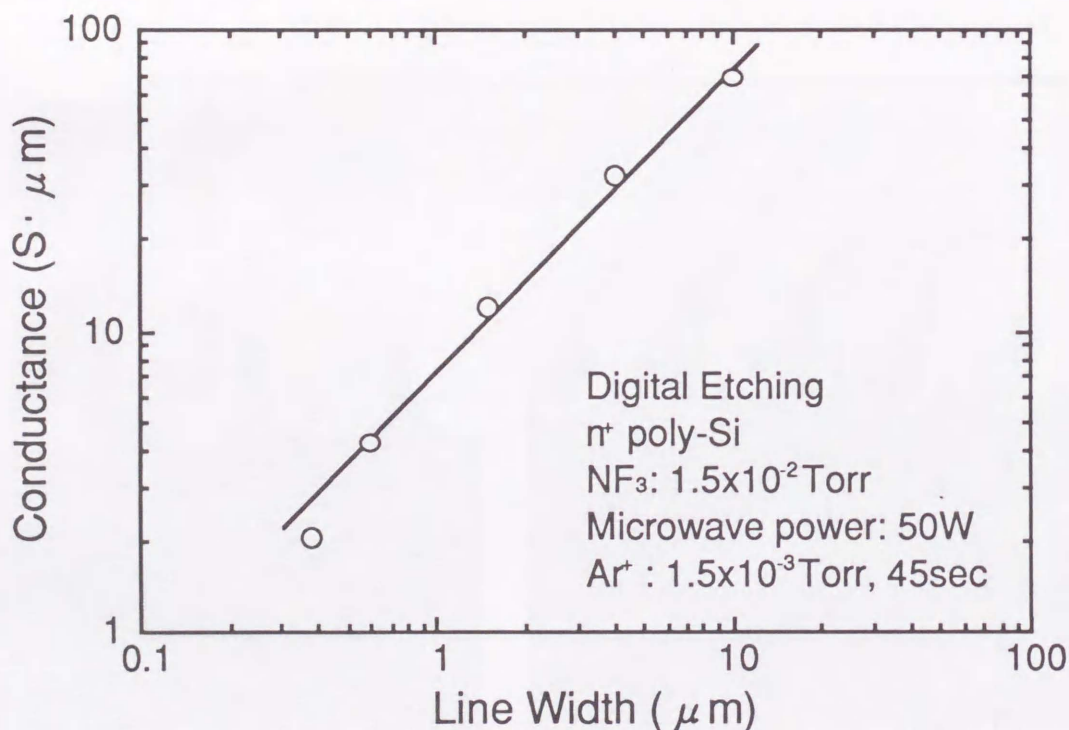


図2-11 デジタル・エッチングで形成した n^+ 多結晶Si細線の単位長さ当りのコンダクタンスの線幅依存性

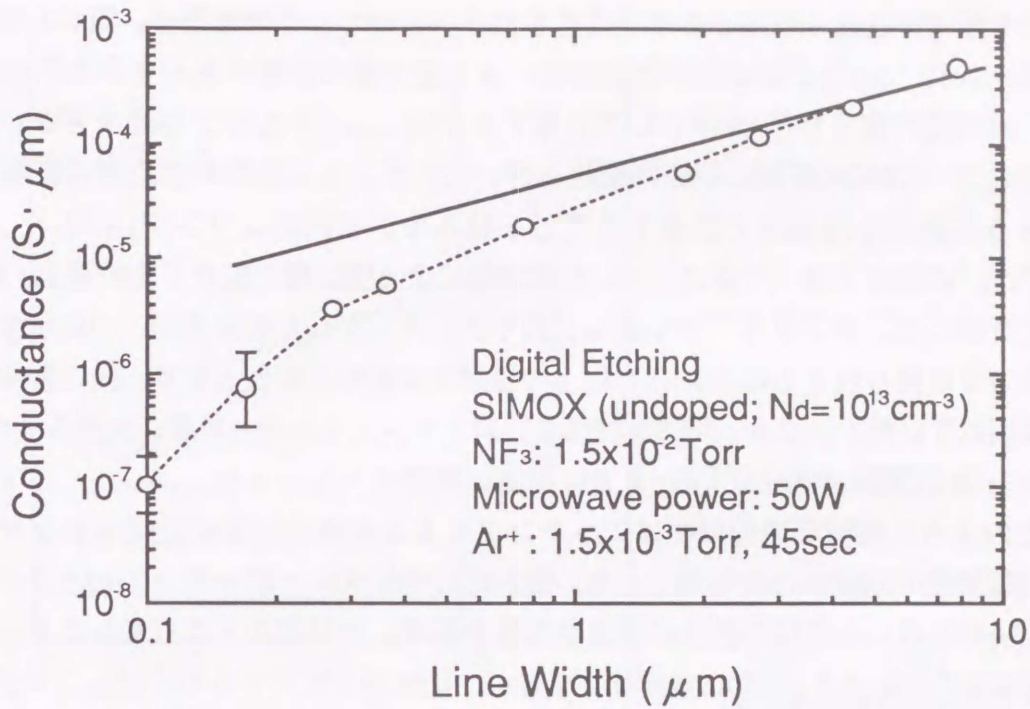


図2-12 SIMOX基板 ($N_d: 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) 上に形成した単結晶Si細線の単位長さ当りのコンダクタンスの線幅依存性

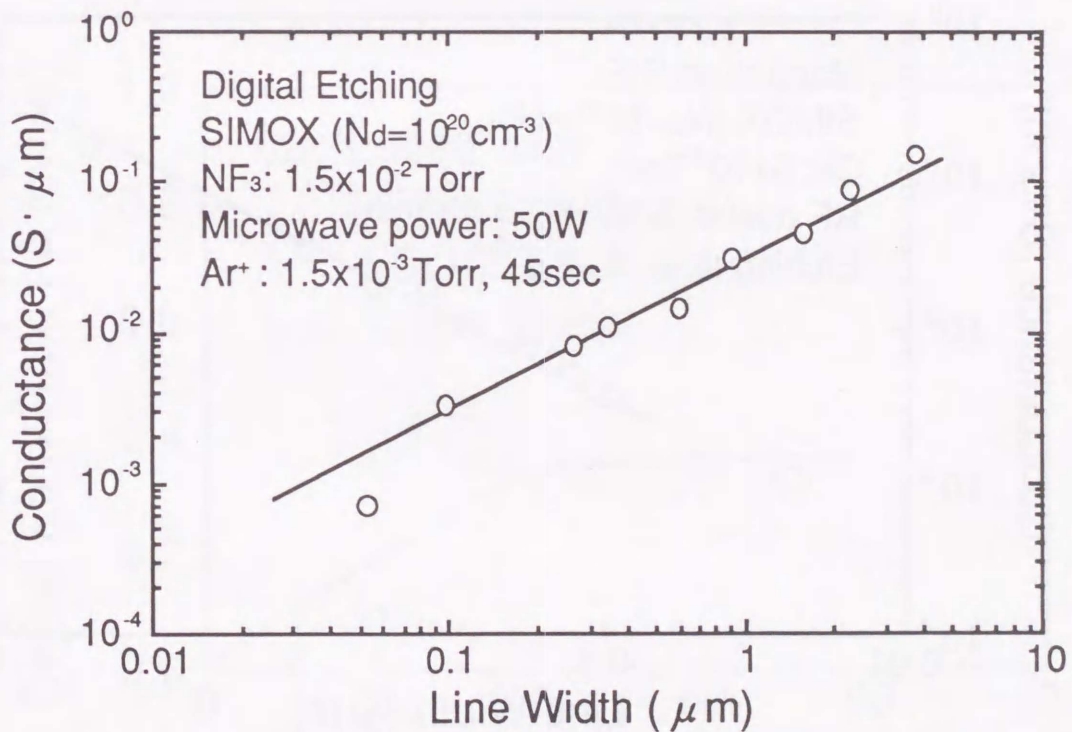


図2-13 SIMOX基板 ($N_d: 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 上にデジタル・エッチングで形成した単結晶Si細線の単位長さ当りのコンダクタンスの線幅依存性

していき損傷が誘起されているように見られる。しかし、この原因は、用いたSi細線が高抵抗($N_d < 10^{14} \text{cm}^{-3}$)であるため表面順位による空乏層の影響が入っている可能性がある。表面順位密度を 10^{11}cm^{-2} として計算すると約 $10 \mu\text{m}$ となり、無視できない値となる。そこで、SIMOX基板に不純物拡散を行い低抵抗にして表面の空乏層の影響を低減し、さらに微細な線幅まで評価することを試みた。不純物はリン(P)を用い、これを $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の濃度で導入することで、表面順位による空乏層の広がりを計算上 0.1\AA まで抑えて評価した。デジタル・エッチング法でエッチングした結果を図2-13に示す。多少のばらつきは見られるものの $0.1 \mu\text{m}$ 以上の線幅では線形な特性となり、特に側壁損傷の影響は現れていない。また、同様な評価を照射イオンエネルギーの高いマグネトロンRIEで行った場合(図2-14)も、 $0.1 \mu\text{m}$ までは損傷は確認されなかった。

以上のように室温での評価ではエッチングによる損傷の効果が確認されなかったの
で、細線抵抗の温度依存性を測定した。図2-15にデジタル・エッチング(a)とマグネトロンRIE(b)で形成した細線の抵抗の温度依存性を示す。デジタル・エッチングを用いた場合、線幅 $0.5 \mu\text{m}$ 、 $0.2 \mu\text{m}$ 共に温度低下に従い、抵抗値が低下するのに対し、マグネトロンRIEで形成した場合、線幅 $0.2 \mu\text{m}$ の細線では温度低下による抵抗変化がほとんど現れず、温度に依存しない何等かの損傷がエッチング側壁に誘起していると考えられる。

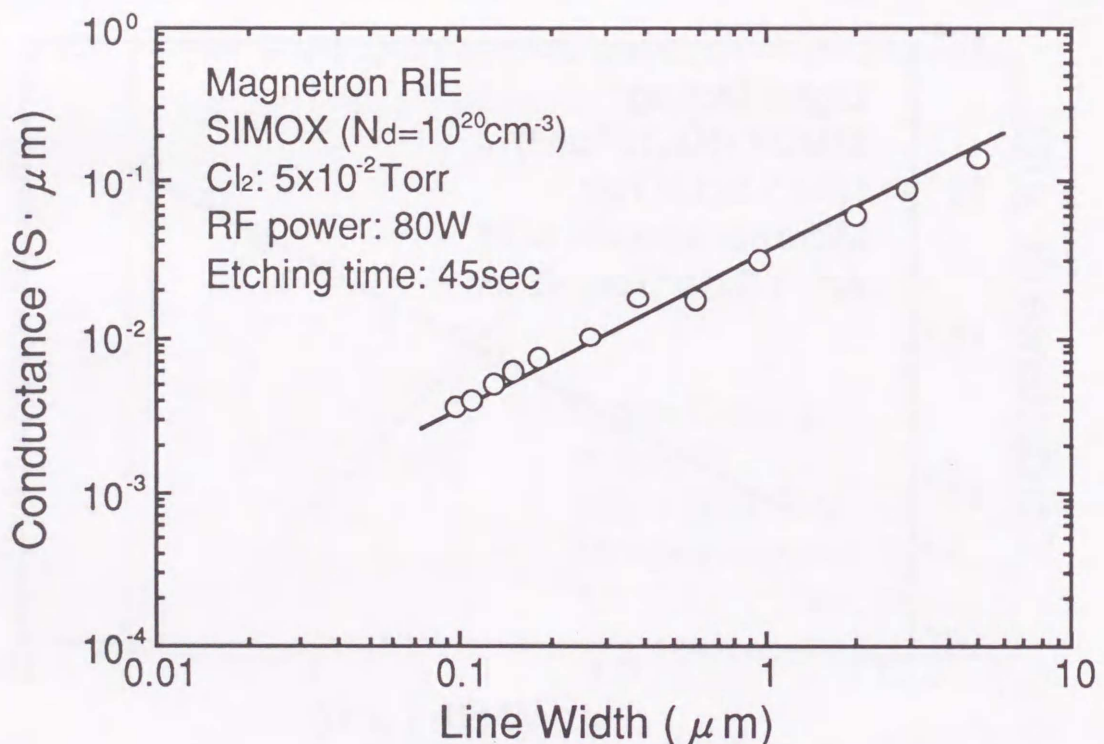
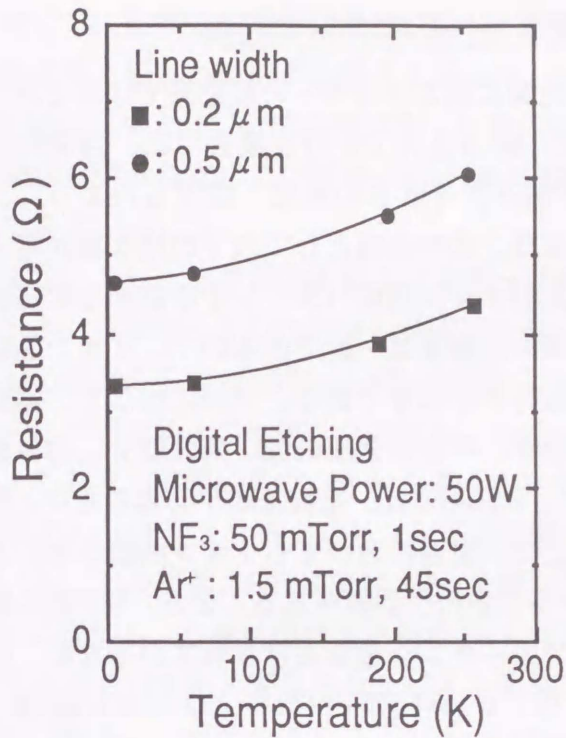
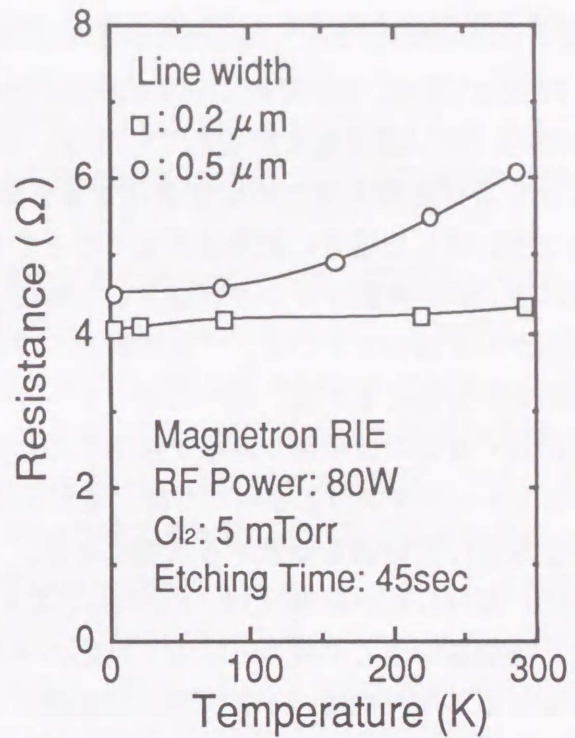


図2-14 SIMOX基板 ($N_d: 10^{20} \text{cm}^{-3}$)上にマグネトロンRIEで形成した単結晶Si細線の単位長さ当りのコンダクタンスの線幅依存性



(a)



(b)

図2-15 デジタル・エッチング(a)及びマグネトロンRIE(b)により形成したSi細線抵抗の温度依存性

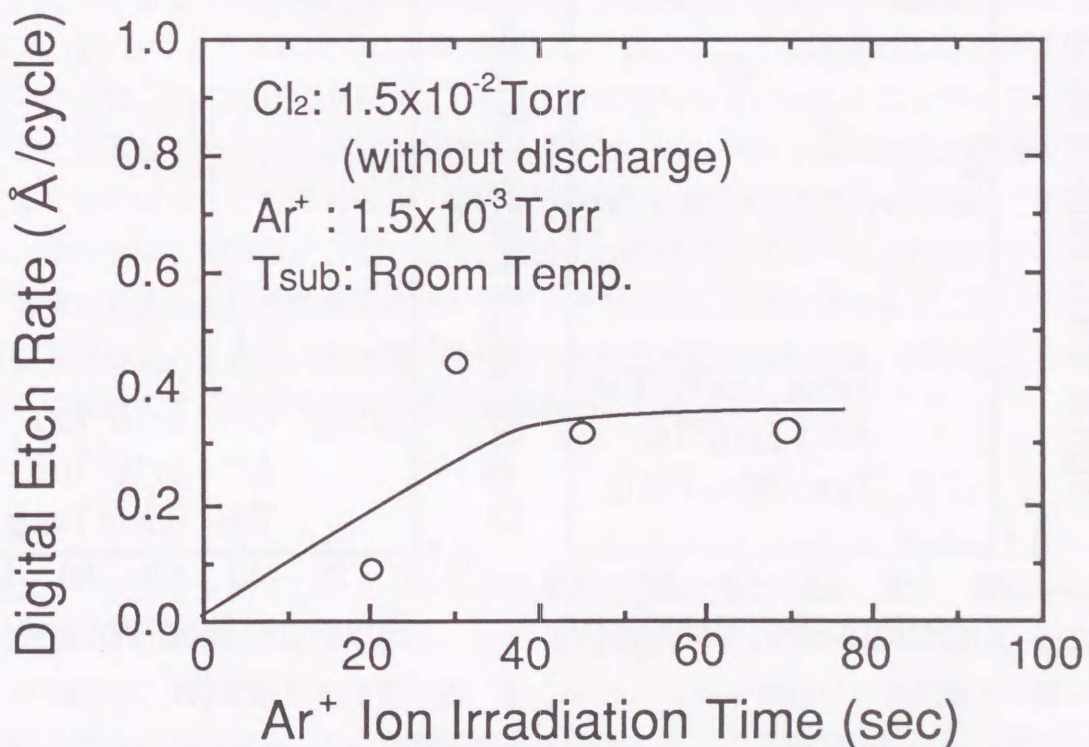


図2-16 デジタル・エッチング速度のAr⁺イオン照射時間依存性(CV/Si系)

2.7 F、Cl/SiによるSiエッチング速度のAr⁺、Ne⁺イオンエネルギー依存性

F/Si系の場合、Fの電気陰性度が非常に高いために低エネルギーの反応系ではあるが、必然的に厚い吸着層を形成してしまう。また、異方性加工を行う場合には、自発的なエッチングを抑えるために低温化する必要がある。それらの結果、前述したように、エッチングした場合に裾形状が丸くなってしまう。この原因として以下の様な事が考えられる。斜め入射イオンが存在するために、入射イオン量はパターン中心部から周辺部に向かって減少している。これに対し、フッ素の吸着量は一定であるので、イオン照射時間を十分長くすれば、均一にエッチングが進行するはずである。それに反して、裾形状が丸くなるのはイオン照射で脱離した生成物が、平衡蒸気圧の低い角の部分に再付着しエッチングマスクとなったためと考えられる。F/Si系では、基板冷却が必要であり、反応生成物の再付着を促進する状態にある。そこで、室温においてもイオン照射がないと反応が進行しない系(例えば、Cl/Si系)でエッチングを行う必要がある。また、Si/F系の場合、吸着層が厚く形成され脱離と反応の平衡でエッチング量が決定されているため、イオンエネルギーやエッチング種の供給量に依存しない自己停止(セルフリミット)機構を持った反応系を見つける必要がある。

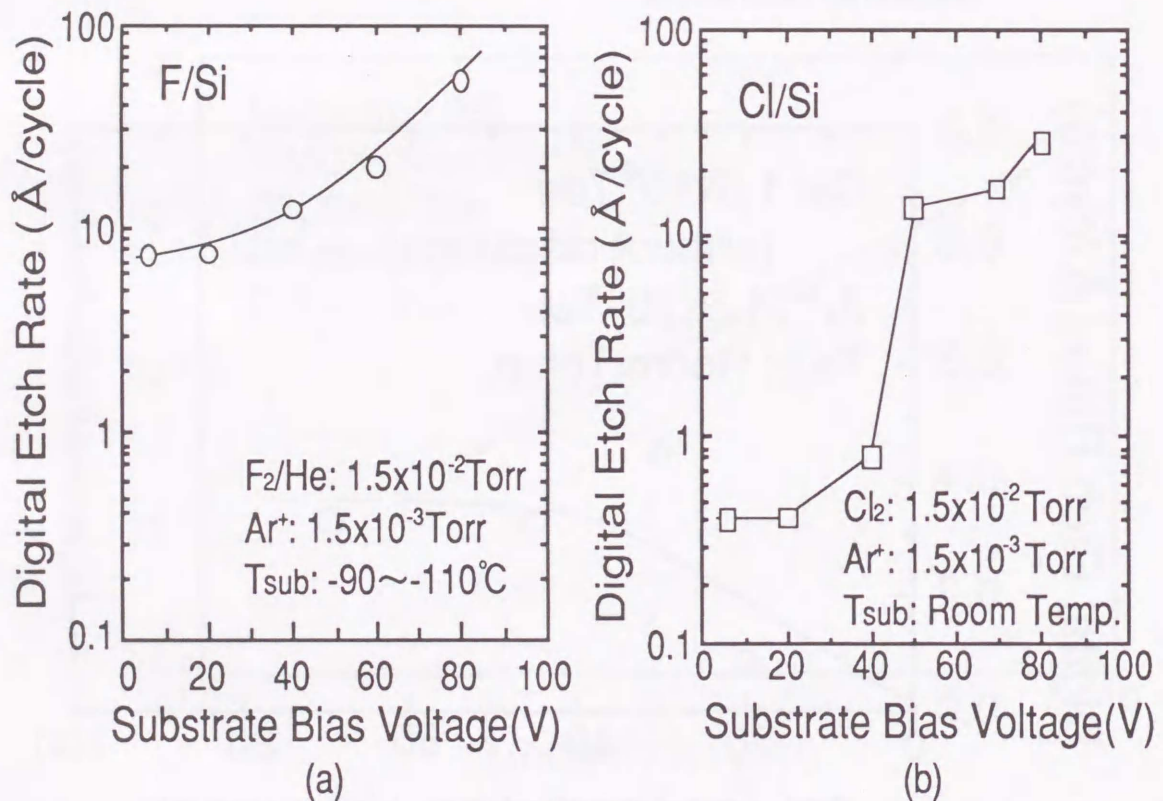


図2-17 デジタル・エッチング速度の照射イオンエネルギー依存性
(a)F/Si系、(b)Cl/Si系

そこで、比較的、電気陰性度が低く、Si表面の一つのダングリングボンドに一原子が吸着すると云われているCl原子を用いて、デジタル・エッチングを行った。その結果、図2-16に示すように、Si(100)に対し塩素の供給の大小にかかわらず常に約0.4Å/サイクルの速度が得られた。この値は一原子層(1.36Å)の約1/3になるが、この値の結晶学的解釈はできていない。

また、エッチング反応を低エネルギーで高速化するためには、イオン誘起エッチングのしきい値が幾らなのかを知る必要がある。そこで、図2-17に示すように、FやCl原子をSi上に吸着(F/Siは-150°C、Cl/Siは室温)した後の反応/脱離に用いるAr⁺イオンのエネルギーとデジタル・エッチング速度との関係を、Si基板にDCバイアス電圧を印加して調べた。ここで、実際に基板に入射するイオンのエネルギーは、DCバイアス電圧にプラズマ電位(約15V)を加えた値となり、バイアス電圧が0Vの時ですら約15Vのエネルギーを持っている。その結果、F/Si系では、Ar⁺イオンエネルギーの増加と共に、エッチング速度は徐々に増加し、しきい値特性を持たない。F/Si系では比較的低いエネルギーのイオン照射で反応が進行すると考えられ、イオン衝撃の役割は、形成されたフッ化Si層のスパッタ除去にあることが明かである。一方、Cl/Si系では約40Vまでは約0.4Åの値を維持し、セルフリミット特性を示す。それ以降急激にエッチングが進み、-60VでAr⁺イオンのみの物理的スパッタの約4倍になることが分かった。約40eVまでの平坦な反応結果は、Cl/Si系では塩化Si層が厚く生じないのでF/Si系のように理解できない。そこで、in-situ XPSを用い、Si表面にCl₂のマイクロ波励起Cl原子を吸着させ、次にAr RFプラズマから15と60Vでイオンを引き出して照射後、Si表面を調べた。その結果、イオンエネルギーの増加に伴いSiCl₄、SiCl₃のような高次の生成物が増加し、SiClのような低次の生成物が減少した。このことは、Cl/Siの反応が40V以下では十分に進行しないためにエッチングが進行しないことを示している。しかし、現在の装置では、エッチング後の表面が残留酸素などで汚染されていることも考えられ、40V以下の特性と約1/3原子層の値の解釈の明確化に対し、より高度な実験系が必要である。また、Cl/Si系ではエッチングが進行するためには、塩素が結合しているSi原子のバックボンドを切断しなければならず、高いエネルギーが必要である。そこで、より低エネルギーで脱離が起こる反応層、即ちSiCl₄を形成するためにはどのような事を行えば良いか検討しなければならない。

2.8 まとめ

無損傷エッチングをめざし、エッチング反応の素過程である吸着・反応・脱離を分離したデジタル・エッチングを研究した。まず、低エネルギー反応のF/Si系を用い、低温に冷却したSi表面にフッ素原子を吸着させ、次にAr⁺イオン照射を行い、反応層を一層～数層ずつ除去することを試み、フッ素量の供給を制御することでSi(100)の一原子層エッチングを実現した。また、本研究を通じて、冷却したSi表面へのフッ素原子の吸着は、物

理的でありSiとフッ素との反応は、イオン衝撃により引き起こされることが分かった。さらに、フッ素の吸着量はパターン幅に依存せず、従来のマイクロ・ローディングは、狭いパターン程イオンの入射量が減少するためであることが明らかになった。

また、側壁の損傷評価として n^+ 多結晶Si、SIMOX細線の抵抗変化を測定した結果、 $0.1\ \mu\text{m}$ 幅以上のパターンにおいては顕著な抵抗変化は認められなかったが、抵抗の低温測定からマグネトロンRIEの場合、 $0.2\ \mu\text{m}$ の細線に損傷の影響が観測された。さらに、F、C/Si系での照射イオンのエネルギー依存性から、F/Si系では比較的低いエネルギーのイオン照射で反応が進行し、イオン衝撃の役割は、形成されたフッ化Si層のスパッタ除去にあると考えられる。一方、C/Si系では約40Vまでは約1/3原子層/サイクルの値でセルフリミット特性を示すことから、エッチングの進行には、塩素が結合しているSi原子のバックボンドを切断するための高エネルギーが必要であることが示された。

第2章の参考文献

- 1) Y. Horiike, T. Tanaka, M. Nakano, S. Iseda, H. Sakaue, A. Nagata, H. Shindo, S. Miyazaki and M. Hirose: J. Vac. Sci. Technol., A8, (1990) 1844.
- 2) J. W. Coburn and H. F. Winters: J. Vac. Sci. Technol., 16 (1979) 391.
- 3) H. F. Winters: J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985) 700.
- 4) R. A. Haring, A. Haring, F. W. Saris and A. E. de Vries: Appl. Phys. Lett., 41 (1982) 174.
- 5) J. A. Mucha, V. M. Donnelly, D. L. Flamm and L. M. Webb: J. Phys. Chem., 85 (1981) 3529.
- 6) K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo and I. Kanomata: Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 1979.
- 7) K. Tsujimoto, S. Tachi, S. Arai, H. Kawakami and S. Okudaira: Proc. of Symp. on Dry Process (The Inst. of Electrical Engineers of Japan, 1988) p.42.
- 8) T. Arikado, K. Horioka, M. Sekine, H. Okano and Y. Horiike: Proc. of Symp. on Dry Process (The Inst. of Electrical Engineers of Japan, 1985) p.114.

第3章 フッ素、塩素/Si反応表面へのレーザ照射効果

低損傷エッチングを実現するためには、照射イオンのエネルギーを低くする必要があるが、その結果としてエッチング速度の低下を招く。これを解消するには、イオン照射表面をより揮発性の物質に変化させることが重要である。そこで、本章では、エッチング表面への紫外光照射の効果について述べる。第2節で用いた実験装置について述べた後、第3節で、F₂およびCl₂ RIE中にArFエキシマレーザを照射してエッチング反応の促進を試みた結果を述べるとともに、F/Si及びCl/Si反応機構について考察する。更に、第4節では、in-situ XPSとLID-TOF測定により反応表面の詳細な観察を試みた結果を述べる。最後に第5節で、本章のまとめを行う。

3.1 はじめに

エッチング中での損傷を低下させるためには低エネルギーイオン照射が不可欠であるが、エッチング速度の低下を招く。低エネルギーで高速にエッチングするには、反応過程の(1)反応種の吸着、(2)反応種と表面との反応、(3)反応生成物の脱離のうち、(2)反応種/表面をより揮発性の物質に変え、その脱離効率を向上させる必要がある。即ち、一般にF(フッ素)やCl(塩素)原子がSi表面と反応するとSiF_x¹⁾やSiCl_x(x=1~4)からなる反応層を形成するが、揮発性にするにはSiF₂やSiCl₂ (2SiF₂→SiF₄+Si、2SiCl₂→SiCl₄+Si)、及びSiF₄やSiCl₄に変化させなければならない。F/Si系ではArFレーザ照射でSiF₁やSiF₂の低次の生成物が、高次の生成物であるSiF₃へ反応が進行することが報告されている²⁾。そこで今回、レーザ照射によるエッチング速度の増速を期待して、FやCl原子を含むプラズマにArFエキシマレーザ光を照射した場合のエッチング速度の変化を調べ、またF、Cl/レーザ照射表面の反応過程をin-situ XPS、LID(レーザ誘起脱離)により観察した。

3.2 実験装置と実験方法

図3-1は、XPS分析室に接続された反応室の実験装置を示す。水素ターミネートした2枚のSi基板(n型、10Ω・cm)を電氣的に絶縁したXPS試料台の表と裏に対向してセットし、これにRF電力(13.56MHz)を供給し、F₂/95%He (0.3 Torr)及びCl₂ (0.01 Torr)を用いてRIEを行った。この時、一方の試料にのみArFエキシマレーザ光(193nm、60mJ/cm²/Shot、パルス幅:10ns)を同時に照射し、RIEとRIE+レーザ照射の両エッチング速度を比較した。また、アルミナ管内にF₂及びCl₂ガスを導入し、マイクロ波(2.45GHz)放電を行い形成したF、Cl原子がダウン・ストリームで導入できる構造になっている。

3.3 RIE表面へのエキシマレーザ照射による増速効果

図3-2はフッ素、塩素の両ガスによるSiのRIE中への、ArFエキシマレーザの照射の有無

によるエッチング速度の変化を示す。レーザの繰り返し周波数は20Hzで行った。F₂/He RIEでは、レーザ照射を行うと約1.5倍の増速がみられた。それに対し、Cl₂ RIEでは、逆に僅かではあるが、レーザ照射によるエッチング速度の低下がみられた。一般にSi/Cl系におけるフォトン誘起エッチングでは、レーザパワーが大きい場合、Si表面が熔融してCl原子や分子と活発に反応するため、高速にエッチングが進行する。それに対し、今回の実験で用いた程度の低いレーザパワーの場合、レーザ照射により基板表面に生成された電子正孔対の電子が、吸着したCl原子に移動し、基板表面にできた電界に支援されて反応が促進³⁾されることが知られているが、この反応によるエッチング速度は非常に低い。また、Cl₂ RIEでのエッチング反応は、イオン誘起が支配的で、しかも厚い反応層は形成されにくい。そのため、Cl₂ RIEへのレーザ照射の効果は、基板表面に吸着したCl原子の脱離を促していると考えられる。そこで、Cl₂に質量の重いArやXeを混ぜRFパワーを増加し(0.4~1.2W/cm²)、V_{dc}を高くした状態でレーザ照射効果を調べた結果を図3-3に示す。Cl₂のみの場合にはレーザの照射効果がなかったが、XeやArを混合した場合には、レーザ照射によるエッチング速度の増加がみられた。これは、V_{dc}を高くし、質量の重いイオンを衝撃することによって、Si表面にダメージが与えられ、Clとの反応が促進されやすくなった結果、レーザの照射効果が現れたと思われる。

次に、図3-4に示すように、F/Si系においてレーザの繰り返し周波数の依存性を調べ

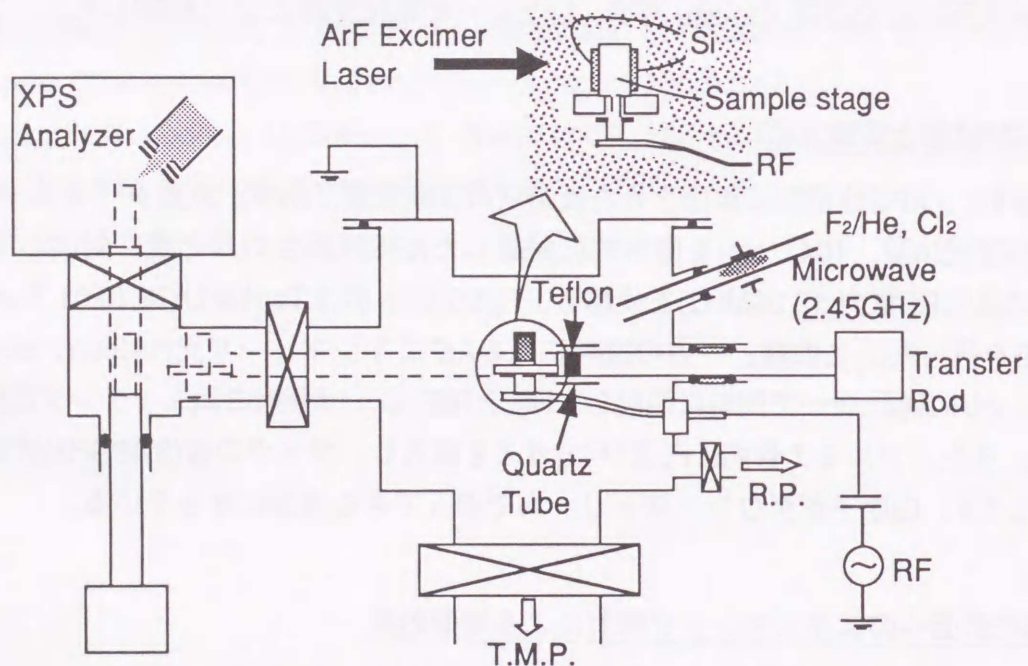


図3-1 実験装置の概略図

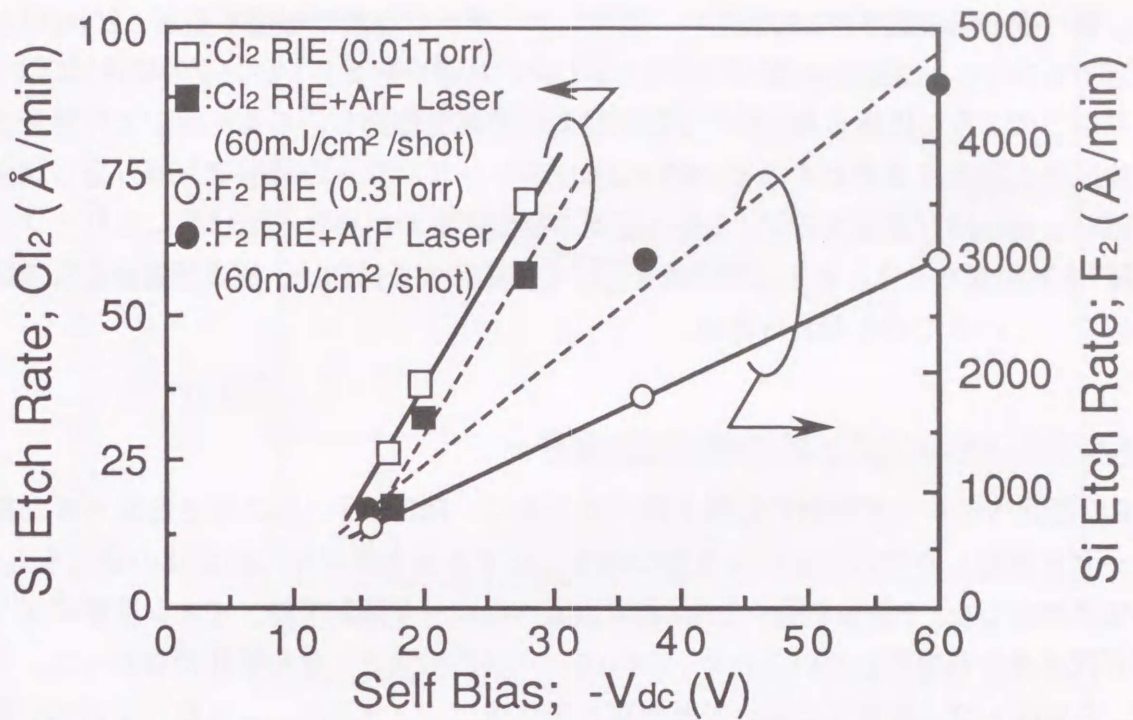


図3-2 F₂及びCl₂ RIE中へのArFエキシマレーザ照射の有無によるエッチング速度とセルフバイアスの関係

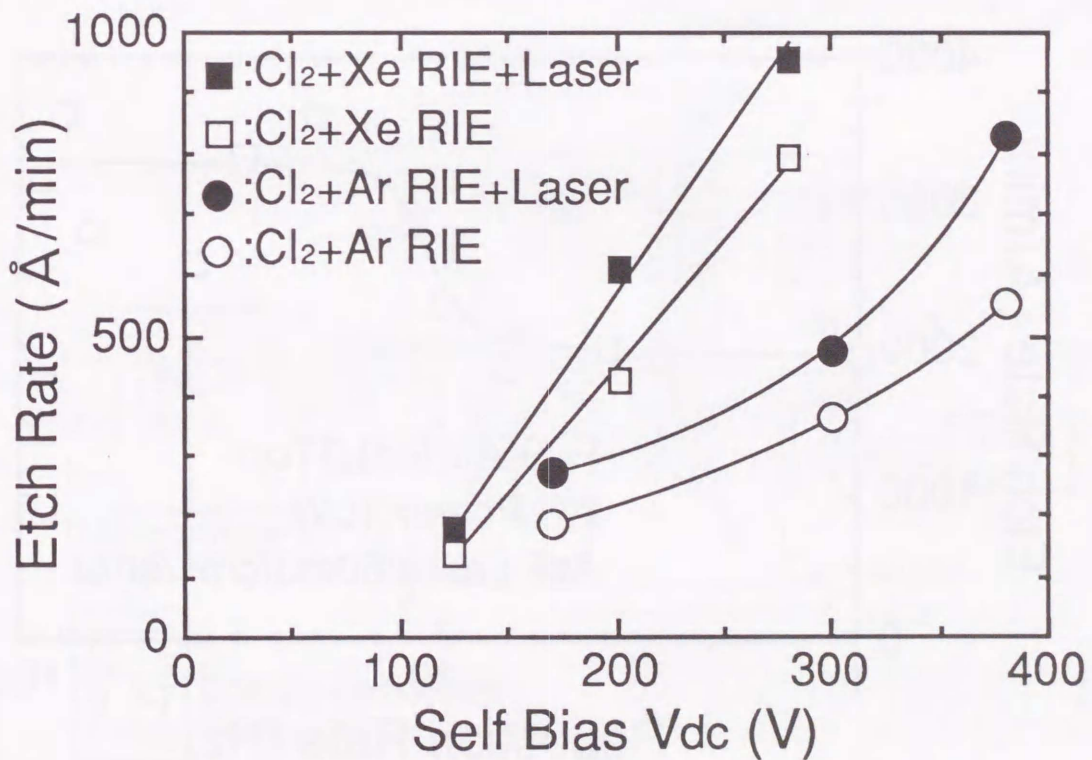


図3-3 Cl₂ RIE中にAr, Xeを混入したときのエキシマレーザ照射効果

た。繰り返し周波数が7Hz付近より、急激にエッチング速度が増加するが、20Hz以上に上げててもエッチング速度は飽和の傾向を示す。これはレーザドーピングの特性⁴⁾に似ており、以下のように推察した。レーザ照射は基板表面を加熱し、ある一定以上の熱量で反応生成物を脱離させるとすると、60 mJ/cm²のレーザパワーの照射でも繰り返し周波数が低いときは熱が拡散するが、7Hz付近から極表面層が相当な高温状態になり、フッ化Si層⁵⁾を熱脱離させる。さらに周波数を上げてても飽和する傾向は、極表面層が多分熔融状態になっているためと考えられる。

3.4 XPSとLIDによるフッ素/Si表面反応観察

RIE表面へのレーザ照射の効果を調べるために、RIEを行い反応層を形成させた後、レーザを照射した時の照射パルス数の増加に対する反応生成物の組成比の変化をin-situ XPSで測定した。F₂/Heを用いたRIE後の表面へのレーザ照射では、イオン衝撃により反応が既にかなり進行しているため、SiF_X(X=1~4)の組成比に余り変化がなかった。そこで、Si表面をフッ素原子に晒して反応層を形成後、レーザ照射による変化をXPSで測定した。図3-5に示すように、レーザパルス数の増加に従い、揮発性のSiF₄が急激に減少するのに対し、SiF₃は徐々に減少するが、低次のSiF₁、SiF₂は大きく減少せず、相当なレー

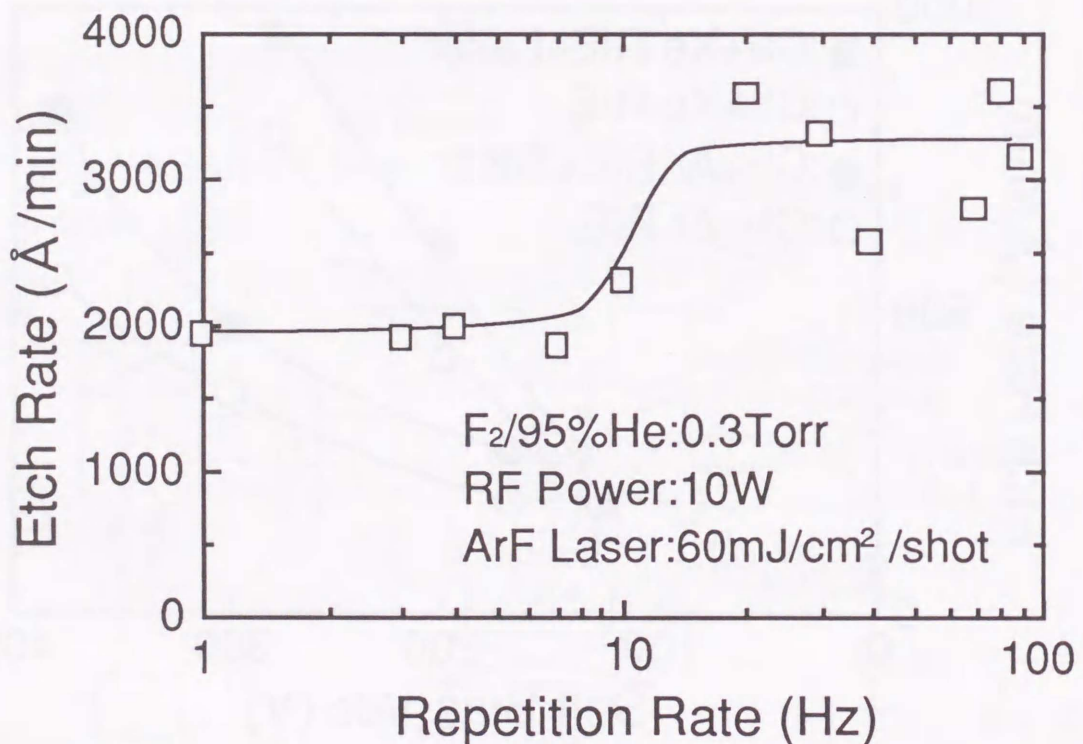


図3-4 エッチング速度の照射レーザの繰り返し周波数依存性

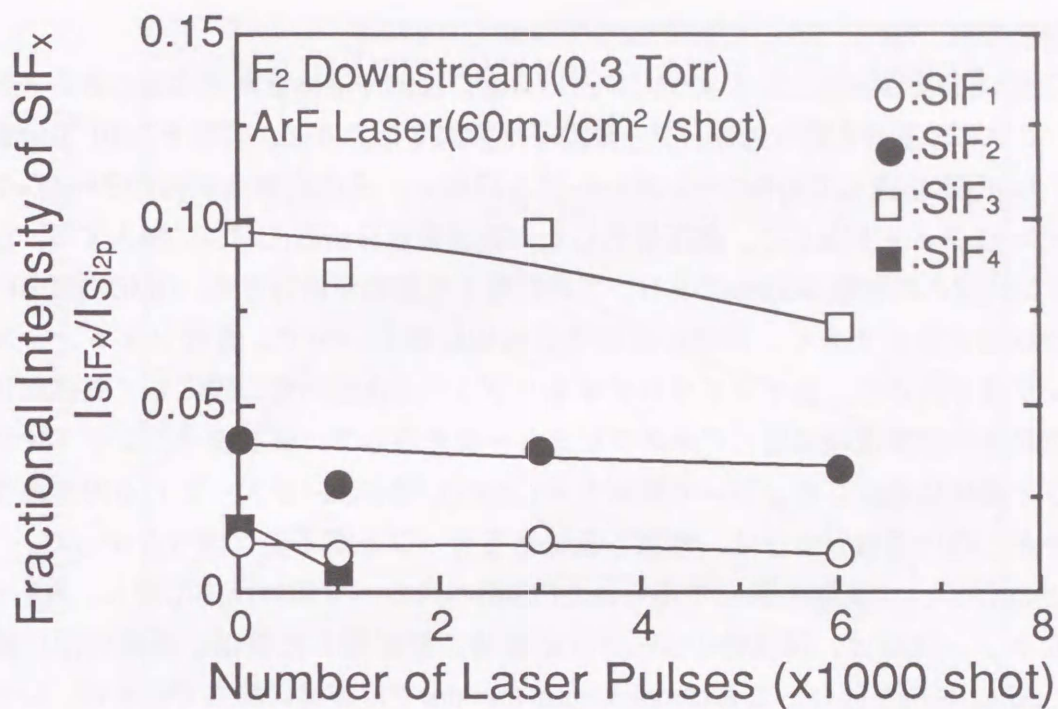


図3-5 in-situ XPS測定から求めたF₂ダウンストリームで形成した反応層内の組成比のレーザ照射パルス数による変化

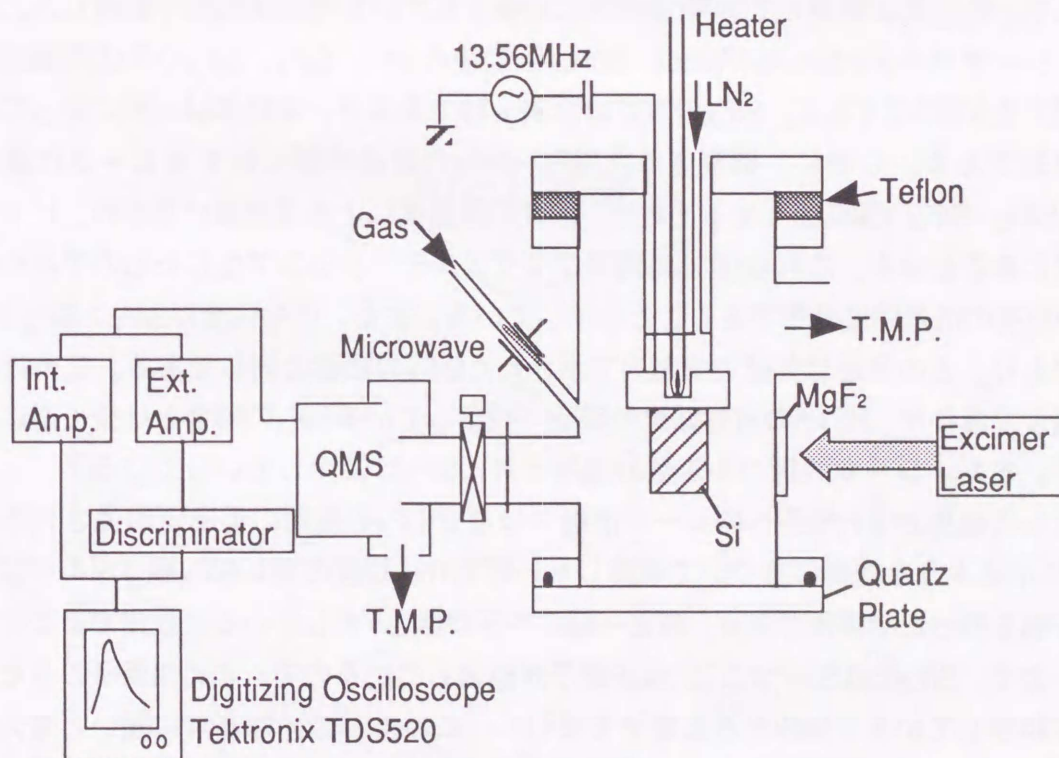


図3-6 レーザ誘起脱離物 (LID)の飛行時間測定 (TOF)装置の概略図

ザ照射後でも、 SiF_3 、 SiF_2 、 SiF_1 の順番で残留している。

次に図3-6の実験装置に示すように、UHV容器に加熱や液体窒素で冷却できるステージを設けこれにSi基板を取り付け、フッ素原子を照射する。次に、容器を 2×10^{-7} Torrまで排气し、 MgF_2 窓を通してArFエキシマレーザを照射し、その脱離生成物の SiF_X ($X=1-3$)を5mmのオリフィスを通して、差圧排气した四重極質量分析器(QMS)に導入する。Si基板とイオン化室との距離は30cmであり、この距離を脱離物が飛行する。QMS内臓の内部増幅器では時定数が大きく、高速の脱離物の検出は難しいので、最初フォトン・カウンティング法を試みた。まずマイクロチャンネルプレート(MCP)を二段にして高感度化を図り、信号を外部高速増幅器、ディスクリミネータを通して、デジタイジング・オシロスコープで直接に測定した。レーザ照射と共に SiF_X 、特に SiF_1 が入ってくるのがカウントされたが、検出個数が少なく、積算し意味あるカーブを得るには至らなかった。

以上のXPSとLID実験を通して得られたF/Si系へのレーザ照射反応に関し、 $\text{SiF}_1 \sim \text{SiF}_4$ からなるフッ化層は、揮発性の SiF_4 が反応直後に熱脱離した後は、非常に固い結合の SiF_1 、 SiF_2 、 SiF_3 が残り、これはmomentum transferでは容易に除去できるが、レーザ照射では脱離はするものの、脱離量は非常に少ないと考えられる。またCl/Si系のLID-TOF実験結果は多いが^{6,7)}、F/Si系は、 XeF_2 に晒したSi表面へのYAGレーザのSHG光の照射における SiF_X ($X=1 \sim 3$)のTOF測定の報告⁸⁾が一件あるのみである。その照射量もメガワット級で、ほとんど熔融状態であり、その証拠にSi原子もアブレーションで脱離しているのが観察される。

そこで、時定数は無視して本来QMS内に具備されていた内部増幅器で観察した。その結果、レーザパルス($15 \text{ mJ/cm}^2/\text{shot}$ 、20Hz)照射後の SiF_1 、 SiF_2 、 SiF_3 の各信号強度の経過時間変化が図3-7である。 SiF_X のTOFは本来 μ 秒であるが、本結果はm秒になっているのは当然である。しかし、観察された $\text{SiF}_1 \sim \text{SiF}_3$ の経過時間に対するピーク位置は、 SiF_1 、 SiF_2 、 SiF_3 の順に速くなっており、本来の質量差による速度差が示され、ピーク位置が異なることから、これらがQMS内でフラグメンテーションで生じたものでなく、各 SiF_X の固有の信号強度分布であることも示している。また、信号強度が $\text{SiF}_1 > \text{SiF}_2 > \text{SiF}_3$ の順であり、この順番は先述の文献⁷⁾で示された SiF_X の順番と同じである。これは脱離物の場合であるが、図3-5のXPS結果の表面に残留している SiF_X の順番とは全く逆になっている。また、レーザ照射パルス数の増加と共に SiF_3 は減少していつている。

これらの結果からF/Si系へのレーザ照射ではなぜ SiF_1 の脱離の促進が優先されるかを図3-8に示すような機構に基づいて考察した。即ち1nm程度の薄い SiF_X 層はSiよりは広いバンド幅を持った半導体であり、Siと一種のヘテロ接合⁹⁾をしていると仮定することができる。まず、 SiF_3 ではSi一つに三つのF原子が結合しているので、このSi原子のみならずこれに結合している下地Siからも電子を吸引し、このSi-Si結合は非常に固いと考えられる。そこへレーザが照射されると、多数の電子-正孔対が生成されるが、引き続きオージェ再結合過程で熱となり、 SiF_X 層の導電帯へ電子を励起する。これらの電子は、Si原

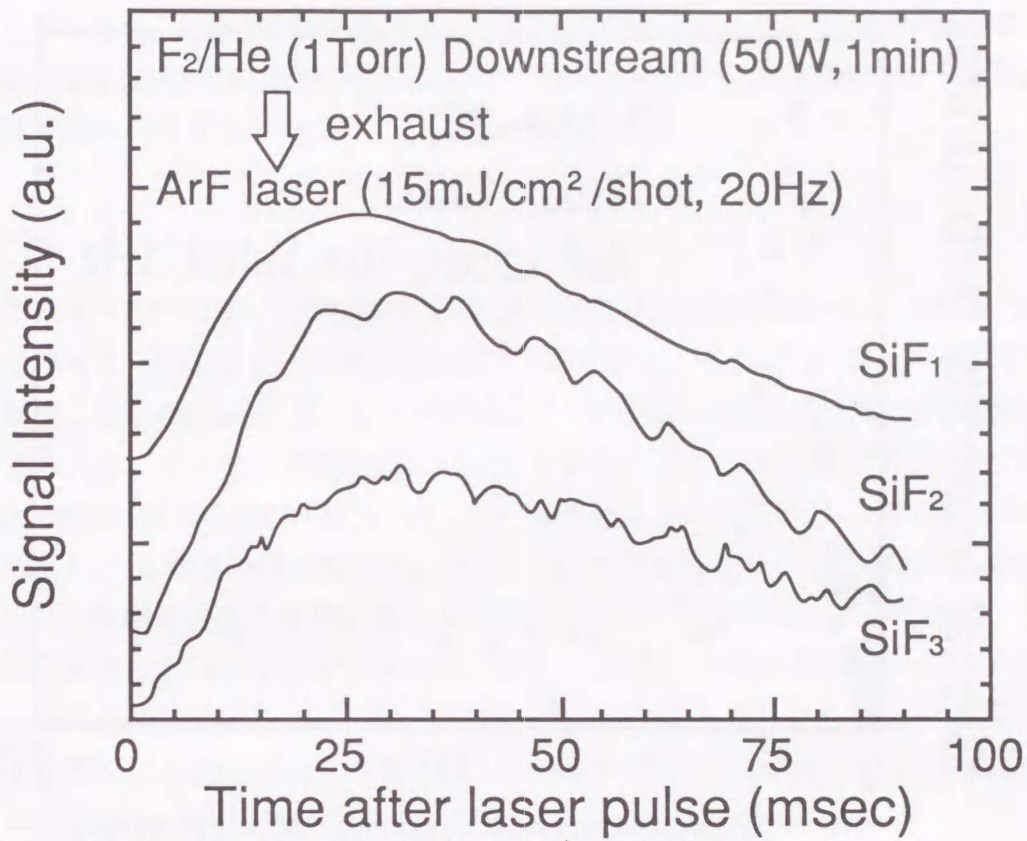


図3-7 F₂マイクロ波プラズマダウンストリームにより形成した反応層の LID-TOFスペクトル (質量分析器の内臓増幅器を使用)

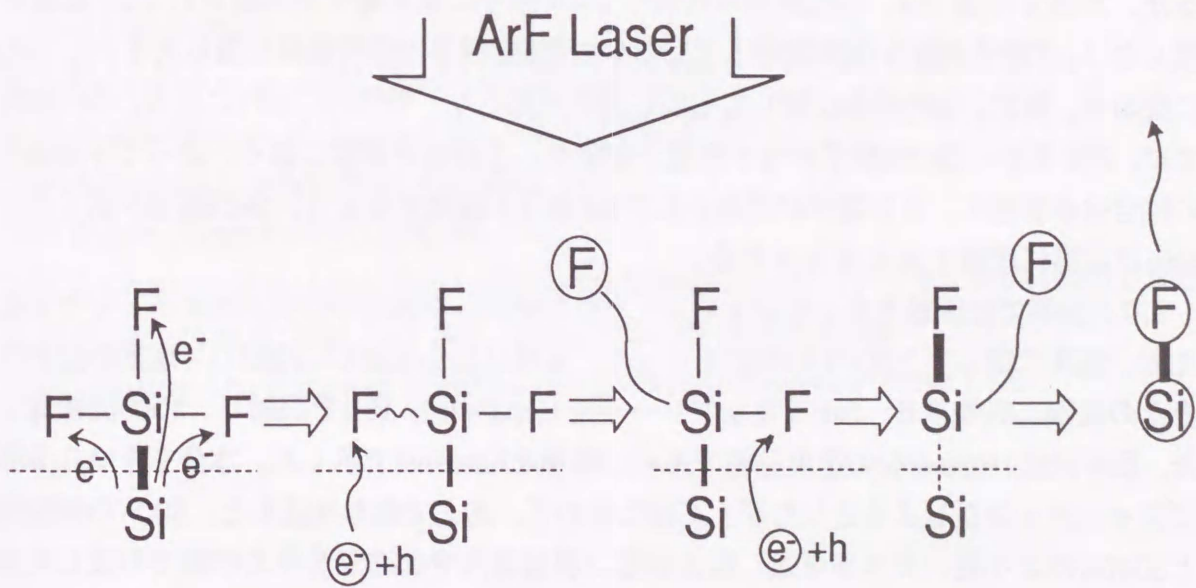


図3-8 レーザ照射されたフッ素化Si表面の反応モデル

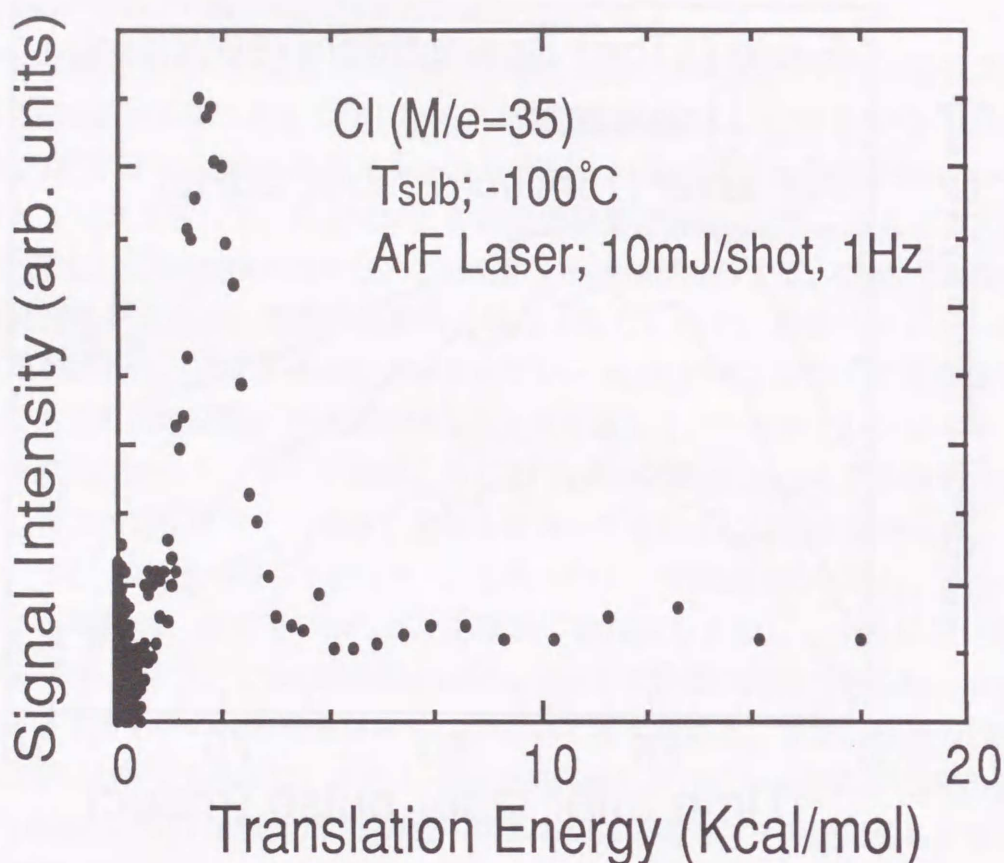


図3-9 フォトン・カウンティング法により測定した吸着塩素層のLID-TOFスペクトル

子に結合した三つのF原子に供給されて、Si-Si結合が弱くなり、SiF₃が脱離する場合もあるが、大部分の場合は、SiF₃結合の内の一つのF原子にまず電子が供給されてSiF結合が弱くなり、F原子が取れ(実際図示していないが脱離F原子の信号強度は最も大きい)、SiF₂に変わる。更に、SiF₂結合に対しても同じ過程が起こり、最終的にSiF₁になる。SiF₁結合では、F原子が一個のSi原子から十分電子を吸引して結合が非常に強く、従って下地Siとの結合は本来弱く、また電子が供給されてもF原子が脱離するより、Si-Si結合が弱くなりSiF₁が容易に脱離すると考えられる。

このF/Si系では困難であったフォトン・カウンティング検出系の妥当性をチェックするため、塩素に関して上述のLID測定を行った。実験はSiを-100°Cに冷却して塩素の生ガスをその表面に吸着させ、ArFエキシマレーザを10mJ/shot、1Hzで照射し、1000回積算した。図3-9はCl (M/e=35)の速度分布であり、横軸をKcal/molで示した。本分布をM.B.分布でフィッティングしようとしたが、正確に合わず、あえて合わせ込むと、500Kの熱脱離と3000Kのより高いエネルギー系、例えば厚い吸着層内での塩素分子の解離で形成した塩素原子の脱離等が共存することが推察されるが、現在はまだ確かなことはいえず、更に詳細な検討が必要である。しかし、この測定系で、従来行われてきた塩素系では測定で

きることが示され、図3-2で塩素系ではレーザー照射で逆にエッチング速度が低下する原因は、塩素は電気陰性度(2.10)¹⁰⁾が低いためSiとの結合が弱く、吸着塩素はレーザー照射で容易に脱離するものと考えられる⁶⁾。

3.5 まとめ

低エネルギーRIEでのレーザー照射効果はF₂/Heガスでは顕著に現れるが、Cl₂ガスでは照射効果は現れず、逆にエッチング速度の低下がみられた。これは、F/Si系のような厚い反応層を形成しないCl/Si系では、レーザー照射によりSi表面に結合したCl原子が脱離するためと考えられる。そこで、基板表面にダメージを与えClとの反応層を厚くすることを考え、V_{dc}の増加と質量の重いイオン(Ar⁺、Xe⁺)を混合することにより、Cl₂RIEにおいてもレーザー照射による増速効果が現れた。また、F₂/Heの場合、レーザーの繰り返し周波数が7Hz以上で、脱離を促進させる結果(しきい値特性)から、RIE中のレーザー照射は、基板表面の加熱に寄与していることが分かった。更に、このレーザー照射表面のin-situ XPSとレーザー誘起脱離の測定結果から、F/Si反応層の主成分はSiF₃であり、これにレーザー照射を行うとレーザー照射による熱で励起した電子が、SiF₃結合のF原子に供給されてSiF結合が弱くなり、F原子が取れ最終的にSiF₁になって脱離することが示唆された。

第3章の参考文献

- 1) T. Ogura, T. Hayashi, S. Miyazaki and M. Hirose: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L2256.
- 2) F. A. Houle: J. Chem. Phys. 79 (1983) 4237.
- 3) Y. Horiike, N. Hayasaka, M. Sekine, T. Arikado, M. Nakase and H. Okano: Appl. Phys. A44 (1987) 313.
- 4) T. F. Deutsch et.al.: Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 144.
- 5) R. F. MacFeely et.al.: Surface Sci. 165-1 (1986) 277.
- 6) M. Kawasaki: J. Appl. Phys. 65 (1989) 792.
- 7) T. Baller: Doctor thesis (1988) 86.
- 8) T. J. Chaumg et.al.: Laser Processing and Diagnostics, ed. by D. Bauerle (1984) p.300.
- 9) H. F. Winters et.al.: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 75 (1987) p.443.
- 10) L. Pauling: The Nature of Chemical Bond", Cornell University Press (1987).

第4章 AIのレーザー誘起パターン転写エッチング

低損傷エッチングの方法として、プラズマエッチングのようなイオンを用いずレーザー励起光化学プロセスを用いることが考えられる。これは、プロセスを低温・低損傷で実現できることと、レーザー照射に対する空間的反応選択性を利用することでパターン転写が可能である。そこで、本章では、ArFエキシマレーザー光を用いAIのパターン転写エッチングを試みた結果について述べる。まず第2節、第3節で用いた実験に用いた装置及びエッチングの終点検出法について述べる。その後、第4節で、エッチング特性について述べると共にその非線形性を利用したパターン転写エッチングのモデルを述べる。第5節では、第4節で述べたモデルに従いパターン転写エッチングを行った結果について述べる。最後に、第6節で本章のまとめを行う。

4.1 はじめに

低損傷エッチングの方法として、プラズマエッチングのようなイオンを用いずレーザー励起光化学プロセスを用いることが考えられる。これは、プロセスを低温・低損傷で実現できることと、レーザー照射に対する空間的反応選択性を利用することで、パターン転写¹⁾などが可能である。また、現在用いられているプラズマプロセスでは多くのパラメータが相互に関係しあって複雑であるのに対して、光化学反応では気相中の分子を電子励起することにより解離させるので、その素過程は比較的良く調べられている。また反応ガスの光吸収端も分かっている場合が多いので、適切な光源を選べば気相反応の道筋を予想することがある程度可能である。表面における光化学反応の過程についても、最近かなり研究が進んでいる²⁾。本章では、ArFエキシマレーザー光の指向性を利用したAIのパターン転写エッチングを試みた結果を述べる。

4.2 実験装置および実験方法

図4-1に実験装置の概略図を示す。レーザー強度 $5\text{--}40\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}/\text{shot}$ 、繰り返し周波数 10 Hz で、ArFエキシマレーザー光(波長 193 nm)をメタルマスク($130\text{ }\mu\text{m}$ ライン&スペース)を通して、垂直に試料表面に照射した。エッチング試料はSi基板の上に蒸着したAl膜を用い、メタルマスクとAl表面の間隔は $400\text{ }\mu\text{m}$ 、基板温度は 80°C とした。エッチングガスは、 BCl_3+Cl_2 混合系を用い、側壁保護膜として薄いAl酸化膜を形成するために、微量の酸素ガスを注入した。エッチング終点は、He-Neレーザー(6328 \AA)を試料に照射して、その反射光をフォトセルにより検出し、AlとSiの反射光強度の違いから終点を求めた。また、エッチング後の試料の表面状態は走査型電子顕微鏡(SEM)および表面あらさ計(厚さ分解能: 1 nm)により調べた。

微量酸素の注入方法として2通りの方法(間欠注入および連続注入)で行った。

〈間欠注入法〉図4-2(a)のように2個の空気圧作動バルブを配置し、それぞれ、図4-2(b)の

ようなタイミングでオン・オフすることにより、酸素ガスをパルス幅0.5秒のパルス状に注入する。注入する酸素ガス量の制御は、注入パルスの間隔 τ_p を変化させることと、反応容器直前のニードルバルブにより1パルス当たりの注入量を変化させることにより行った。酸素ガスは、99.995%のpure-O₂を使用した。

〈連続注入法〉 Cl₂, BCl₃ガスと同様に、マスフローコントローラーにより酸素ガスを導入した。ここでは、He稀尺の1%O₂を使用した。

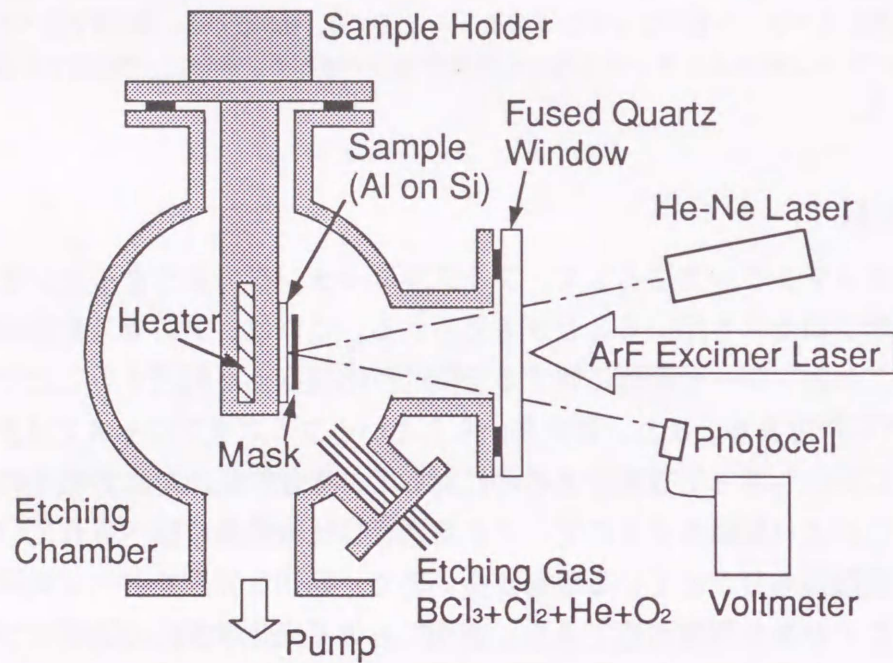


図4-1 レーザエッチング装置の概略図

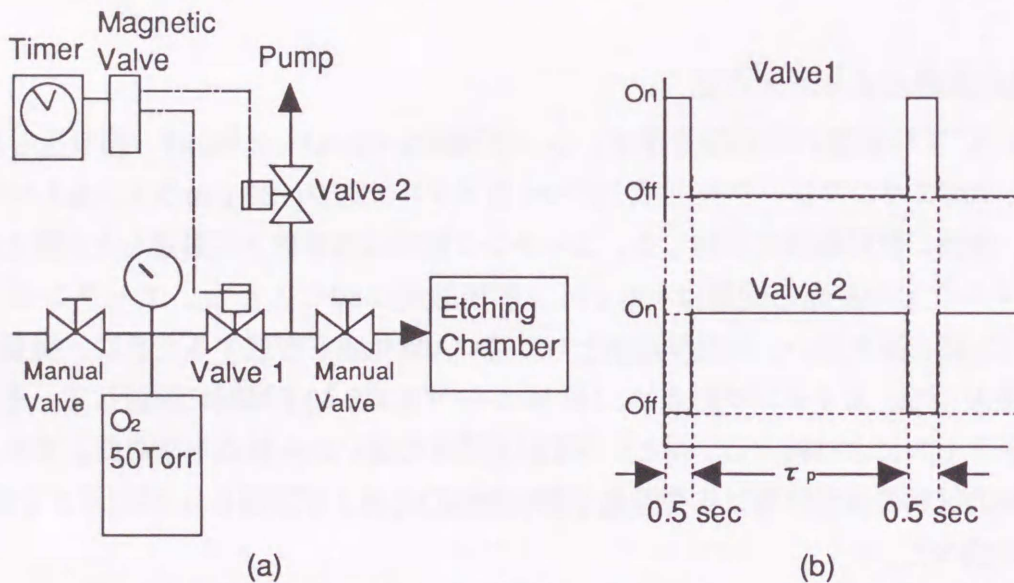


図4-2 間欠注入により微量酸素を導入する場合ガス配管図(a)とバルブ開閉のタイミング図(b)

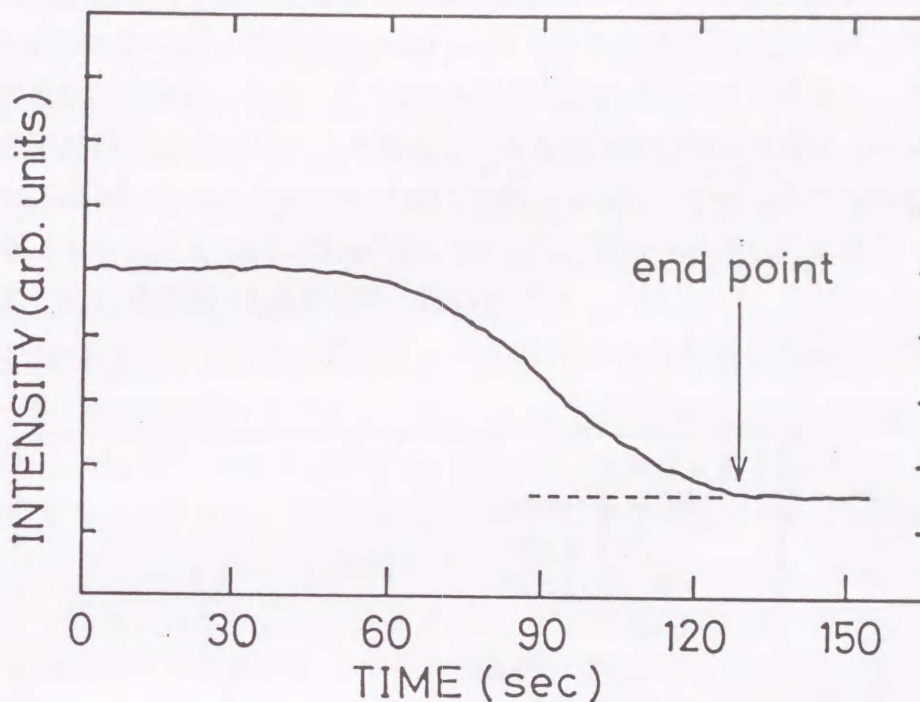


図4-3 He-Neレーザをエッチング表面に照射した時の反射光強度の時間変化

4.3 エッチング終点検出

一般にエッチングの終点検出は発光分光分析(OES)³⁾等により行われているが、発光種が存在しないか又は極めて少ないレーザ反応系では適当と言えない。本研究では、He-NeレーザをAl表面に照射し、その反射光強度の時間変化より終点を求めた。図4-3に試料表面からの反射光強度の時間変化を示す。エッチングが始まると同時に反射光強度は、徐々に減少し最終的に一定値となる。図中において、矢印で示した反射光強度が一定値となる点を終点とし、平均のエッチレイトを求めた。

4.4 エッチング特性とパターン転写のモデル

AlのCl₂系ガスによるRIEにおいては、入射イオンの指向性⁴⁾とレジストから生じる側壁保護膜の効果⁵⁾を利用して異方性エッチングを達成している。レーザエッチングでは、反応が中性系であるので、エッチングは等方的となりエッチレイトとレーザパワーの関係は比例関係になると考えられる。しかし、BCl₃+Cl₂混合ガス中、ArFエキシマレーザ光照射によるAlのエッチングにおいて、エッチング速度とレーザパワーの関係は、図4-4に示すように非線形となる。この理由は、低レーザパワーではAl表面の自然酸化膜除去反応や、反応装置内に存在する微量の酸素(主としてレーザ光の当たる壁から放出される)による酸化膜形成反応がエッチング速度を制限するためと考えられる。従って、エッチング

表面の酸化膜形成速度とエッチング速度を制御することにより、光強度の弱い側壁において効果的に保護酸化膜を形成できれば、パターン転写エッチングが可能となる。

上述したことを簡単なモデルで示すと図4-5のようになる。反応系に酸素ガスが存在しない場合には、Al表面の酸化膜が除去されると露出したAlとCl₂との自然反応で、エッチングは等方的となる。一方、反応系に微量の酸素が存在する場合(図4-5)には、マスク開口部では、入射光強度の強い底面の表面酸化膜は有効に除去されエッチングが進行する(エッチング>酸化)。それに対し、光強度の弱い側壁部および非照射部は、表面酸化膜により反応種の攻撃から保護される(酸化>エッチング)。

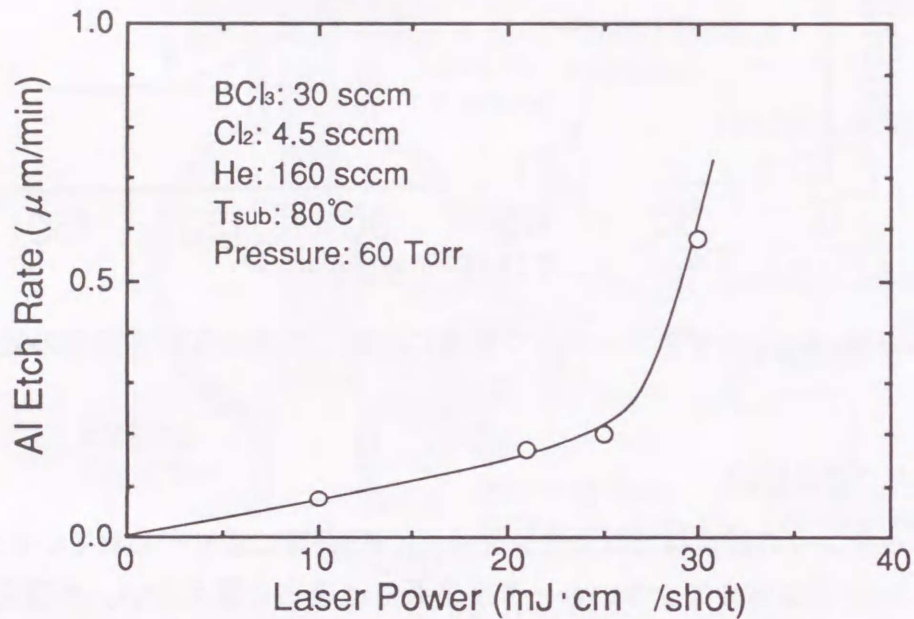


図4-4 Alエッチング速度のレーザパワー依存性

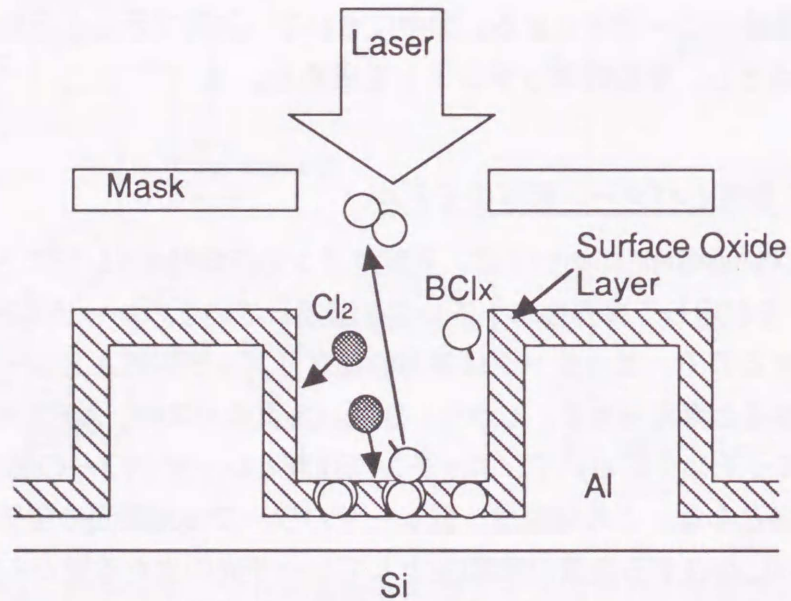


図4-5 微量酸素混入時のパターン転写エッチングのモデル図

4.5 酸素注入効果

パターン転写モデルに従い、微量の酸素をパルス状(パルス幅:0.5 sec、1パルス当たりの注入量:60ppm/pulse)に添加した結果、図4-6に示すようにエッチレイトに強い非線形な特性が現れた。この図から判るように、一定量以上の酸素ガスを混入すると、エッチレイトが急激に低下する。しかも低レーザーパワーの場合には少ない酸素注入量で同様な現象が現れる。つまり、高レーザーパワー領域(マスク開口部底面に相当)では、注入した酸素ガスにより形成された表面酸化膜が、 BCl_x ラジカルにより有効に除去され、露出したAlと Cl_2 との自然反応が進行する。これに対して、低レーザーパワー領域(側壁および非照射部に相当)では、酸化膜の除去が十分でなく、エッチング反応より酸化膜の形成反応が優越するのでエッチングが事実上ストップする。従って、酸素注入量を斜線の範囲(600~750ppm)に設定することにより、レーザーパワーの強弱に対するエッチレイトの比を十分大きくとることができる。図4-7は、酸素量をこの範囲内(12pulse/min: 720ppm)に設定し、Alのパターン転写エッチングした結果であり、かなり鮮明なパターンが形成されている。パターン形状はまだ不完全であり、パターン周辺部に現れている凹凸は、Alと Cl_2 との発熱反応に促進されて、サイドエッチングが進行したためと考えられる。

パターン転写エッチングを行った際のパターン周辺部に現れる凹凸は、Alと Cl_2 の高い反応性に起因されると考えられるので、これを抑えるために、反応圧力を30Torrから5Torrに減圧して同様の実験を行ったが、期待される改善は見られなかった。この理由は、次のように考えられる。反応装置内の酸素ガス滞在時間を τ_r 、注入している酸素ガスのパ

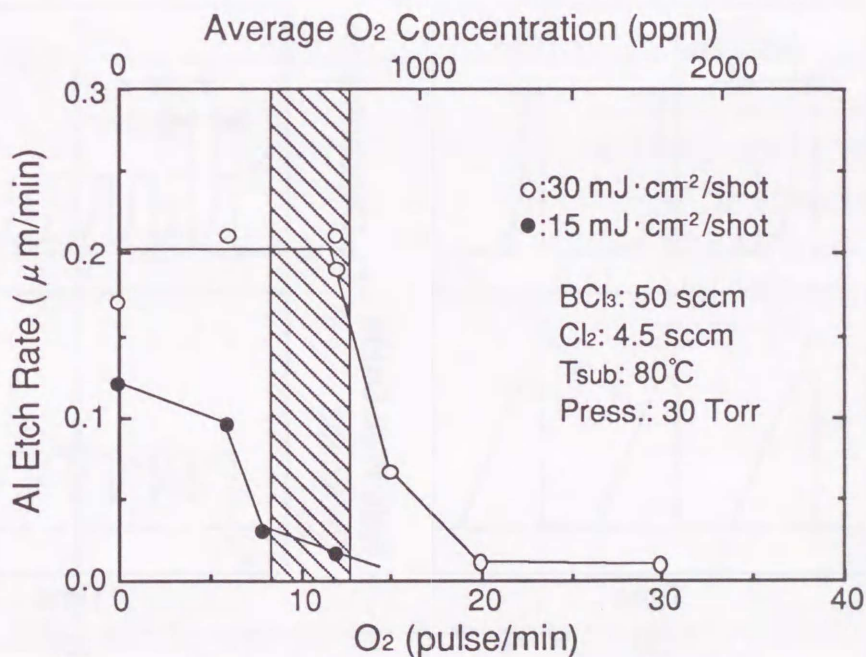


図4-6 微量の酸素をパルス状(パルス幅:0.5 sec、60ppm/pulse)に添加した時の、Alエッチング速度の酸素注入量依存性

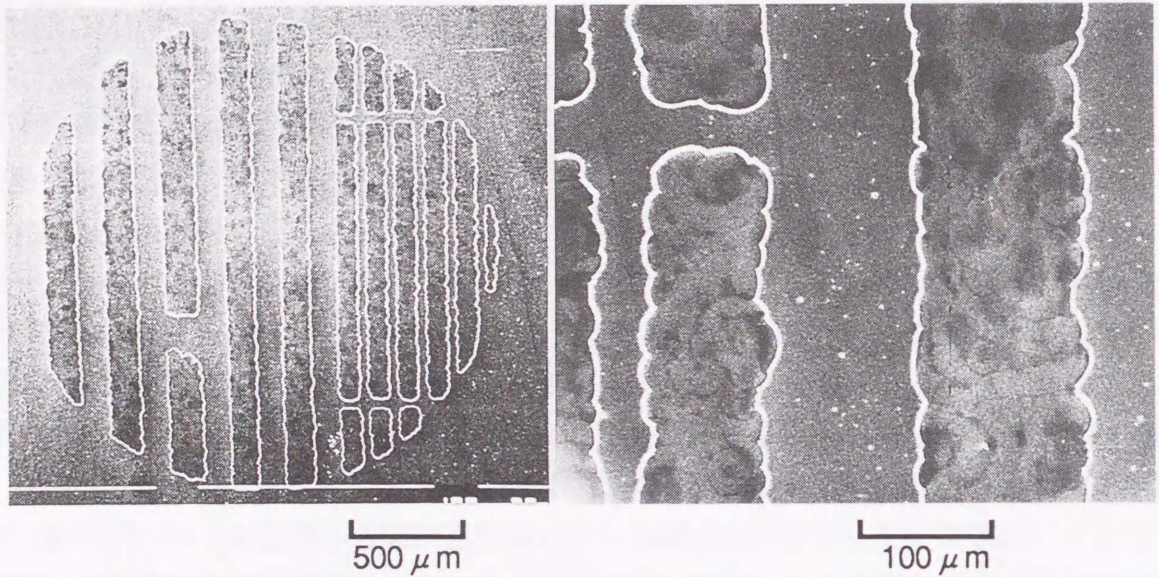


図4-7 酸素量を図4-6の斜線の範囲(12pulse/min: 720ppm)に設定してパターン転写エッチングしたAlのSEM写真

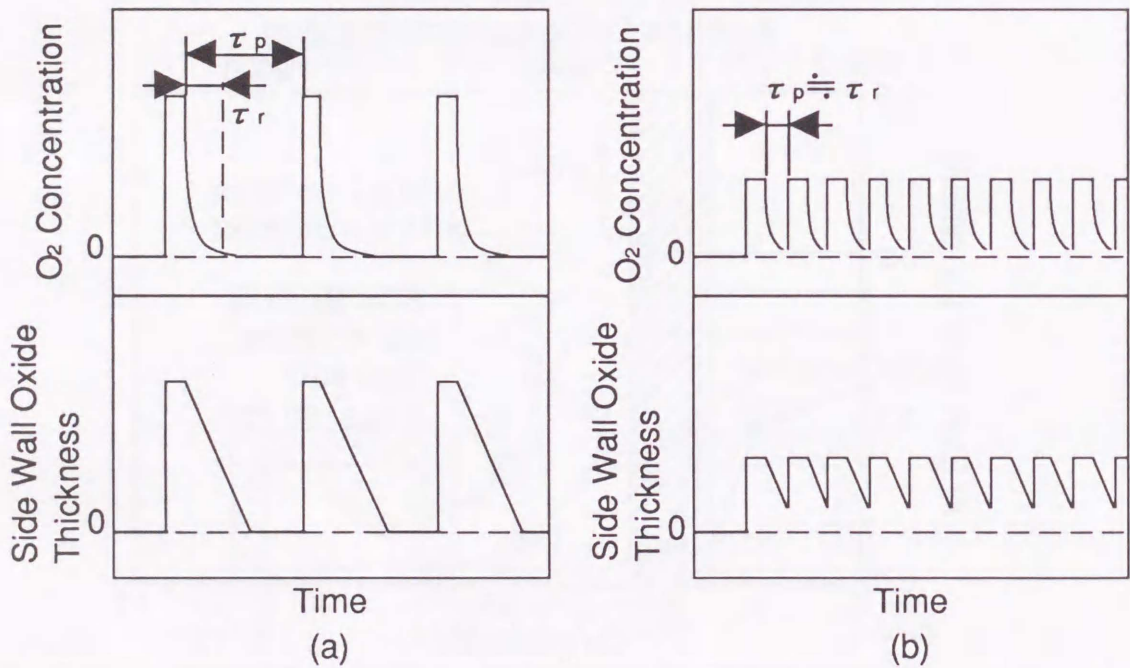


図4-8 酸素を間欠注入したときの反応装置内の酸素濃度と側壁酸化膜厚の時間変化の模式図

ルス間隔を τ_p とすると、反応圧力を低下させることにより $\tau_r \ll \tau_p$ の条件になり、反応系内の酸素濃度が非常に低くなり側壁酸化膜が存在しない期間が生じ(図4-8(a))、サイドエッチングが進行する。そこで、酸素ガスの注入方法をパルス注入から連続注入に変更し、エッチレイトの酸素注入量依存性を調べた結果、図4-9に示すように、パルス注入で行った場合と同様の傾向が得られた。図4-9の特性は、試料上にマスクを配置しない状態で求めたもので、実際に近接露光によりパターン転写エッチングを行った場合には、エッチレイトが低下するという現象が現れ、エッチングが進行する条件下(O_2 流量:1sccm)では良好なパターン転写は得られなかった。このようなマスクの有無によるエッチング速度の差が現れる原因は、酸素ガスがマスクと基板の間に滞留するため、間欠注入時に、この現象が顕著に現れないのは注入パルス間で酸素ガス濃度が減少し、拡散するためと考えられる。

そこで、間欠的な注入で、しかも酸素濃度を時間的に均一にするために、図4-8(b)に示すように酸素ガスの単位パルス注入量を減少させ、 τ_p が τ_r と等しくなるように注入パルスの周波数を設定することを試みた。図4-10は、単位パルス注入量を40ppm/pulse、注入パルス周波数を17pulse/minにしてパターン転写エッチングした結果である。パターン周辺部の凹凸が非常に少ない良好なパターン転写が実現できた。

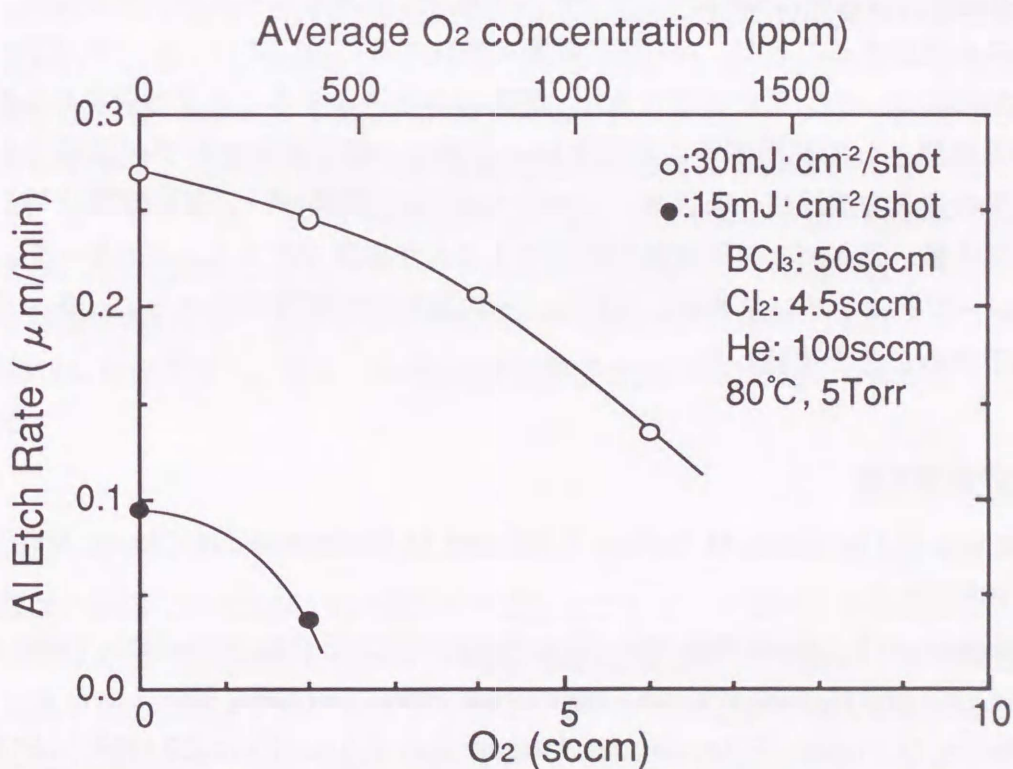


図4-9 1% O_2 を用いて酸素を連続注入したときのエッチング速度の O_2 流量依存性

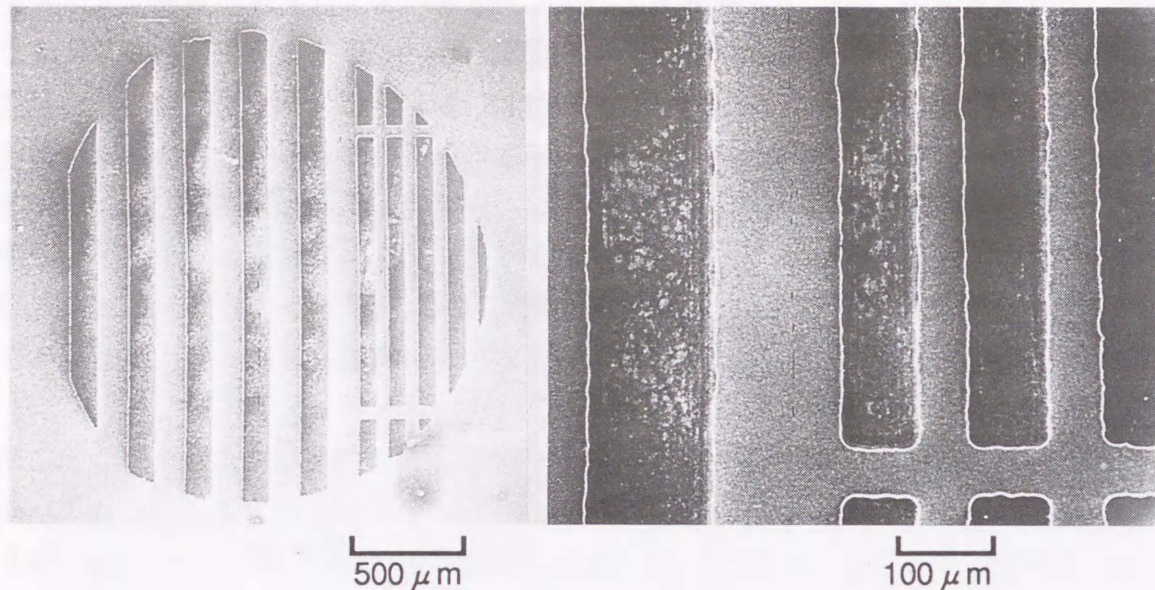


図4-10 1パルス当りの酸素注入量を低下(17 pulse/min: 40 ppm/pulse)させた条件でパターン転写エッチングしたAlのSEM写真

4.6 まとめ

BCl₃+Cl₂混合ガス中にArFエキシマレーザを照射してAlをエッチングする場合、微量の酸素ガスを添加することで、Alの極表面層を酸化することにより、レーザパワーに対して非線型性のエッチングが実現できた。酸素ガスを注入することで形成されるAl酸化膜を側壁保護膜として利用することにより、パターン転写エッチングが達成できた。また、酸素の注入方法はパルス状で、しかも τ_p (パルス間隔)が τ_r (滞在時間)と等しくなるように注入量、注入パルス周波数を設定することが重要であることがわかった。また、He-Neレーザをエッチング表面に照射し、その反射光の強度変化からエッチングの終点を検出できることを確認した。

第4章の参考文献

- 1) Y. Horiike, N. Hayasaka, M. Sekine, T. Arikado, M. Nakase and H. Okano: Appl. Phys. A 44 (1987) 313.
- 2) M. Hirose and T. Ogura: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 75 (Mat. Res. Soc., 1986) p.357.
- 3) B. J. Curtis and H. J. Brunner: J. Electrochem. Soc. 125 (1987) 829.
- 4) Y. Horiike, H. Okano, T. Yazaki and H. Horie: Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L817.
- 5) M. Oda and K. Hirata: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L405.

第5章 CH₃OHを用いたITO膜エッチングの反応機構

LCD(liquid crystal display)や、太陽電池の透明電極として使用されているITO(indium-tin-oxide)膜のパターニングはリフトオフやウェットエッチング法が使用されている。しかし、微細パターンの形成には、ドライエッチングを導入する必要があるが、その反応機構の解明は十分でない。そこで、本章では、CH₃OHを用いた時のエッチング特性とin-situ XPS測定によりエッチング反応の解明を試みた結果について述べる。実験方法及びエッチング特性についてを第2節、第3節で述べた後、第4節で、反応生成物の質量分析及びin-situ XPSを用いたエッチング表面観察によりエッチング反応機構を明らかにした結果を述べる。第5節では、CH₃OHプラズマに曝された場合のレジスト表面の変質状態の評価を行い、最後に、各種下地材料とのエッチング速度の比較を第6節で述べて、第7節で本章のまとめを行う。

5.1 はじめに

ITO(indium-tin-oxide)膜は、LCD(liquid crystal display)や、太陽電池の透明電極として使用されているが、そのパターニングはリフトオフやウェットエッチング法が使用されており、微細パターンを形成することは容易ではない。高密度の液晶パネルの開発のためITOの微細加工を実現するには、ドライエッチングを導入する必要がある。最近、有機系ガス((CH₃)₂CO/O₂¹⁾, CH₃COO(CH₂)₃CH₃/H₂²⁾, CH₃OH³⁾, C₂H₅OH²⁾, CH₄/H₂⁴⁾)と同様に、ハロゲン系ガス(CCl₄⁵⁾, CF₂Cl₂, CF₃Cl, CF₄⁶⁾, HI⁷⁾)を用いたITOのプラズマエッチングが報告されている。これらの hidrocarbon を含んだプラズマにおいては、エッチング種はメチルラジカルであり、これが基板材料であるInやSnと反応し揮発性の有機金属となると考えられている²⁾。反応機構として、アセトンを用いた場合に見られる堆積膜を除去する酸素の役割や、水素による還元作用等が議論されてきた。しかし、ITOのプラズマエッチングにおいて、どの反応が支配的な役割をはたしているかは良く分かっていない。そこで、エッチング種、還元、酸化剤として考えられるメチル基、水素原子及び酸素原子を含み、比較的簡単な構造のメチルアルコールを用いて、ITO膜のエッチングを研究した。本報告においては、まずメチルアルコールを用いたITO膜の反応性イオンエッチング(RIE)特性について述べ、更に、In-situ X線光電子分光(XPS)を用いてエッチング反応を議論する。

5.2 実験方法

実験装置は、陰極にRF(13.56MHz)電力を印加したダイオード型のものを用いた。電極の直径と間隔はそれぞれ50mmと20mmである。反応容器を5x10⁻⁶Torr以下まで真空排気した後、室温で気化したメチルアルコールをエッチングガスとして導入した。エッチングに使用したITO膜(50Ω/□)は、Ar/O₂雰囲気中で、Snを9mol%含むInターゲットを用いたDCスパッタ法によりCVD SiO₂/Si基板上に堆積させ、350°C、1時間のアニールを行っ

た。エッチングマスクはポジ型フォトレジスト(OFPR-800:東京応化製)を用いた。エッチング中の試料は、水冷された陰極上にグリースを用いて固着させた。また、in-situ XPS測定は、市販のXPS装置(ESCA 750:島津製作所製)にゲートバルブを介して接続した反応室を用いた。

5.3 エッチング特性

図5-1にエッチング圧力0.05Torrでのエッチング速度とセルフバイアス(V_{dc})のRFパワー依存性を示す。図から分かるように、エッチング速度はRFパワーの増加、つまり V_{dc} の増加にともない線形に増加する。この結果は、ITO膜のエッチングは、イオン衝撃のエネルギーが支配的であることを意味している。図5-2に0.1Torrの条件下でのITO膜のアンダーエッチング(a)と20%オーバーエッチング(b)の断面SEM写真を示す。どちらの写真も異方性形状を示しており、特に図5-2(a)において観測されるサブトレンチ形状は、このエッチングがイオン促進反応であることを示している。ただし、イオン衝撃にも関わらず、フォトレジストの形状がかなり保たれていることは、注目すべき点である。次に、エッチング速度の圧力依存性を図5-3に示す。圧力の上昇に従い、エッチング速度は徐々に減少し、0.2Torrを越えた辺りでエッチング速度は急激に低下し、0.5Torr以上ではエッチングが停止し堆積膜が観測された。このことからITO膜のエッチングは堆積との競争反応であると思われる。

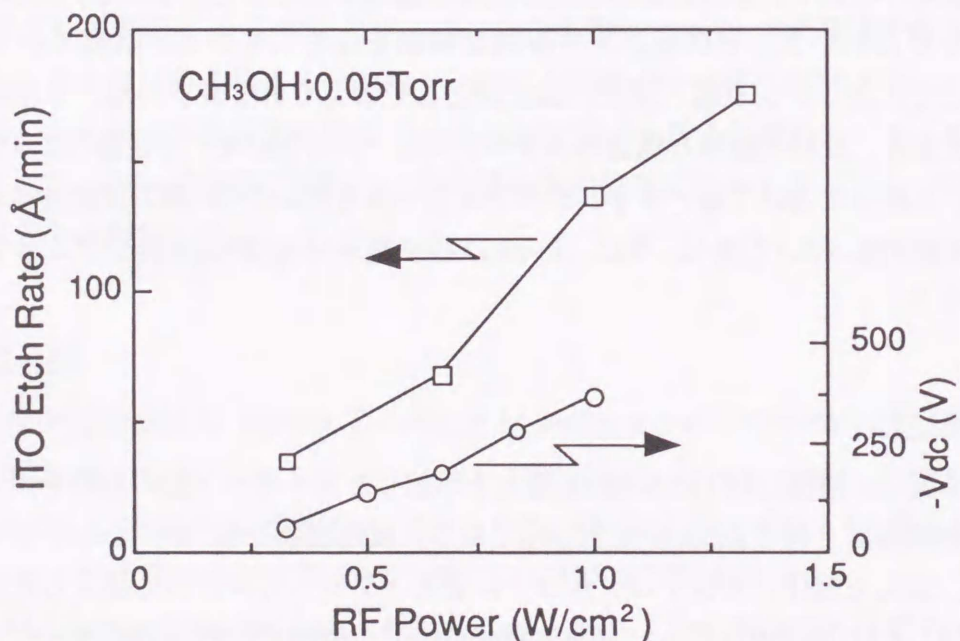
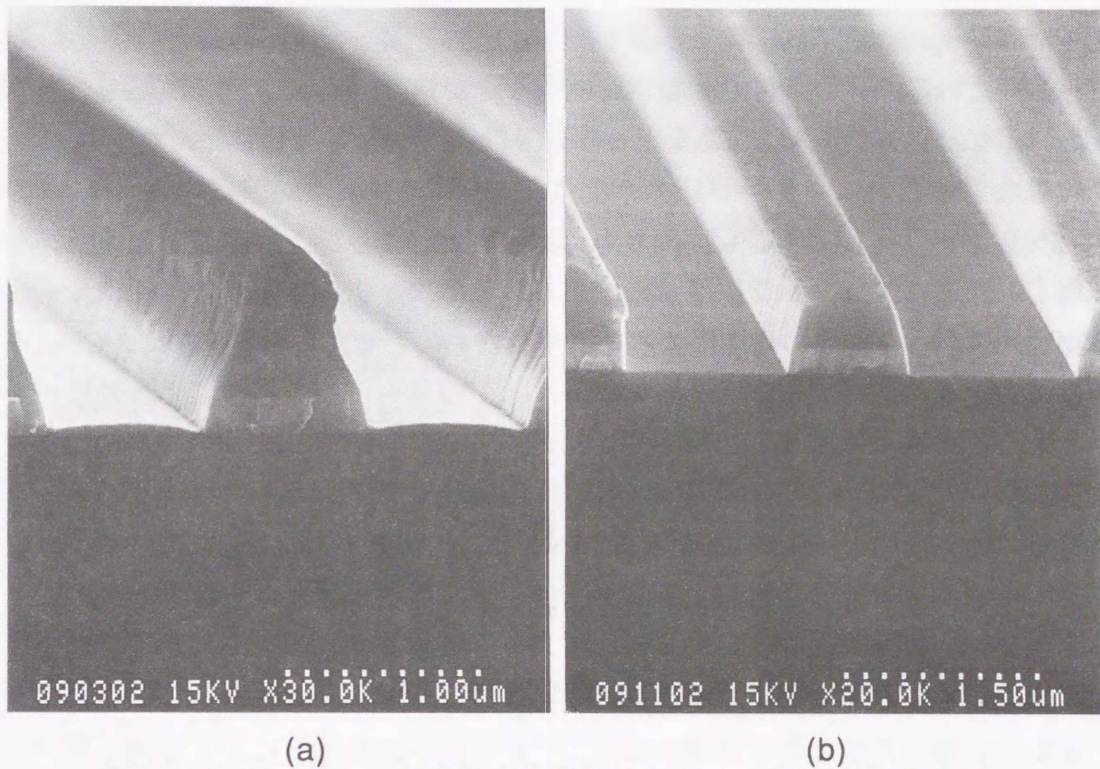


図5-1 エッチング速度、セルフバイアスの高周波電力依存性



(a) (b)
 図5-2 アンダーエッチング(a)及び20%オーバーエッチング(b)した
 ITO膜の断面SEM写真

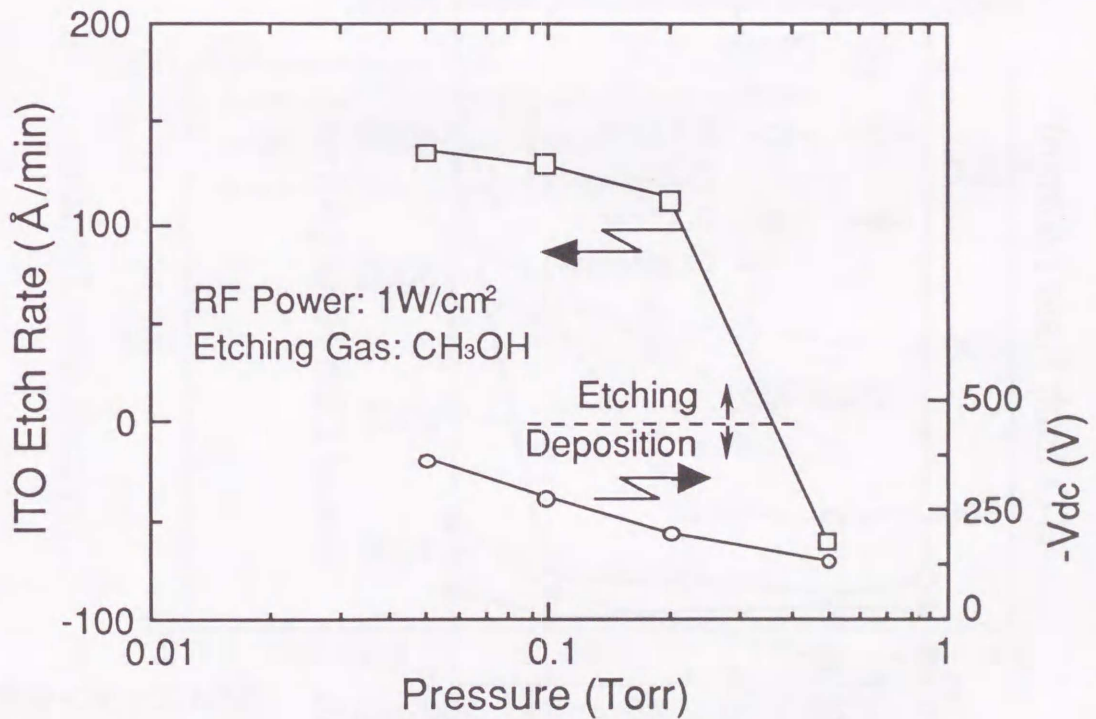


図5-3 エッチング速度、セルフバイアスの圧力依存性

イオン促進反応における物理的スパッタ成分を知るために、CH₃OHへのArの添加効果を調べた(図5-4)。ここでは、異なるエッチング圧力で同一のV_{dc}(=650V)になるようにRFパワーを変え、二種類の条件(0.5Torr, 3.6W/cm²と0.1Torr, 1.8W/cm²)で実験を行った。全圧をそれぞれの圧力で一定に保ちながらCH₃OHとArの分圧を変化させたが、V_{dc}に目立った変化はなかった。エッチング圧力が0.5Torrの場合、Arの添加量が少ない領域では、ITO(75%以下)、レジスト(50%以下)ともに比較的低いエッチング速度となるが、Arの割合を増すと急激にエッチング速度が増加する。このエッチング速度の増加はArイオンによる物理的スパッタ効果の増加によって得られたものと考えられる。逆に、CH₃OHの割合が高い領域での低いエッチング速度は、ヒドロカーボンの堆積による効果が大いいためと考えられる。一方、堆積反応が起こりにくい低圧(0.1Torr)の場合、Arの添加量に対しITOのエッチング速度はほとんど変化しない。それに対し、レジストのエッチング速度はCH₃OHの割合が高いところで低下している。このことから、ITOのエッチングにはArイオンよりもヒドロカーボンイオンの衝撃がより支配的であり、このときのヒドロカーボンイオンの働きはInやSnのアルキル、アルコキシ化合物といった揮発性生成物を形成する役割を持っており、Arイオンによる物理スパッタとは異なっていると考えられる。また、有機系の反応種は組成が類似しているレジスト膜上により堆積し易いと考えることができ、このことがレジストのエッチング速度を抑えている可能性がある。

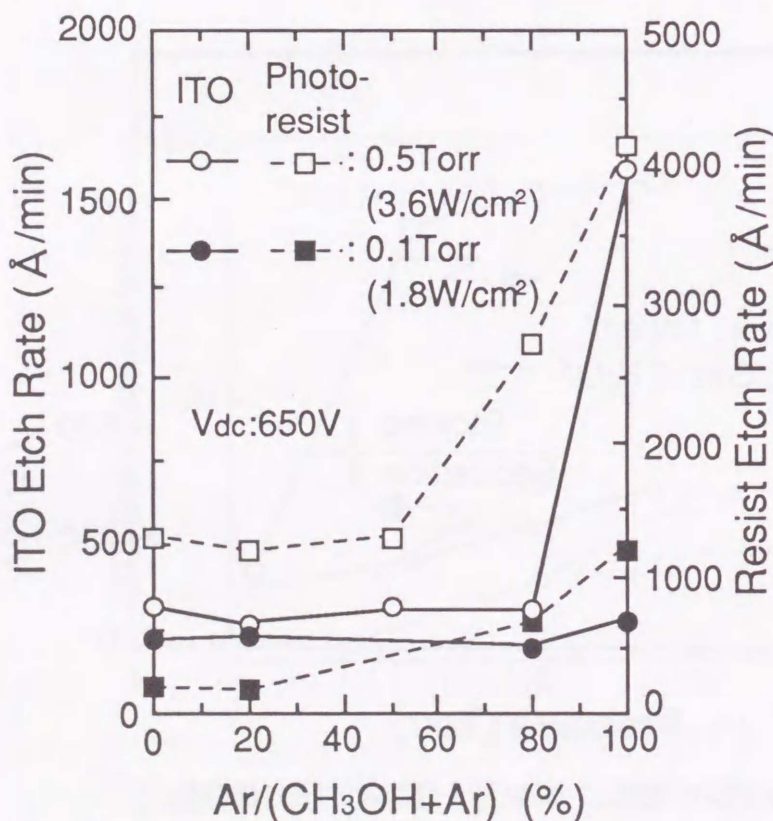


図5-4 エッチング速度のAr濃度依存性

次に、CH₃OH、Ar、H₂によりITO膜をエッチングしたときの基板温度依存性を図5-5に示す。CH₃OHでの活性化エネルギーは4.0Kcal/molで、Arでの値(0.9Kcal/mol)に比べ高い値であり、このCH₃OHを用いたITO RIEが化学反応に起因することを示している。ここで、Arのデータが非常に大きくばらついているが、これは、反応容器内壁に付着したハイドロカーボンの影響があるためと思われる。

5.4 XPSを用いたエッチング反応機構の検討

エッチング生成物が何であるかを調べるために、1~200の質量数(M/e)範囲で質量分析を行った(図5-6)。CH₃OHのRF放電中にITO膜を入れない場合と入れた場合でスペクトルの比較をしたところ、ITO膜が存在する場合に質量数104の明確なピークが検出された。これは、In原子の同位体のなかで最も大きい存在率の質量数が115であることから、質量数208のIn(OCH₃)₃の2価イオンと考えられる。また、このピークはITO膜が完全にエッチングされると消滅することから、エッチングの終点検出に適用することができる。一方、Snの有機金属(Sn(CH₃)₄等)の信号は、ITO膜中のSnの含有量が10%程度と少ないために検出できなかった。

次に、図5-3におけるエッチングが進行する条件(0.05Torr, 1.5W/cm²)及び堆積が起こる

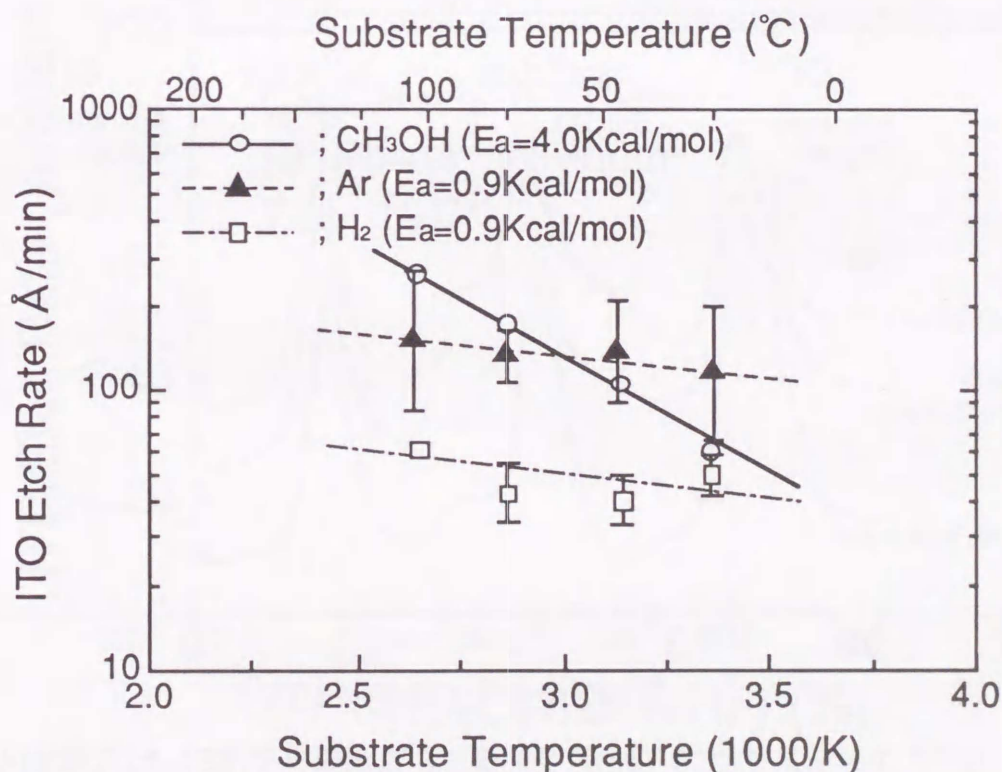


図5-5 CH₃OH, Ar, H₂を用いたときのエッチング速度の基板温度依存性

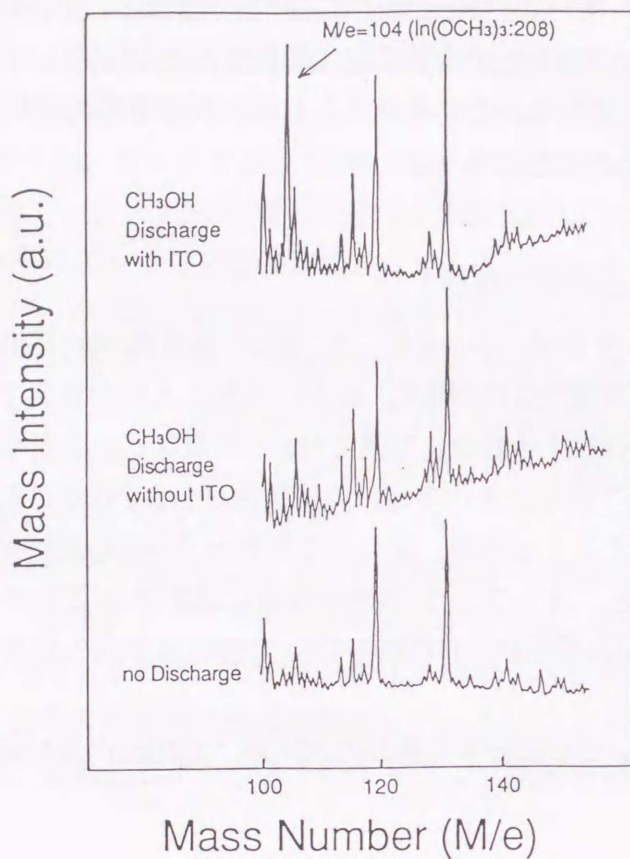


図5-6 CH₃OHによるエッチング中の質量分析スペクトル

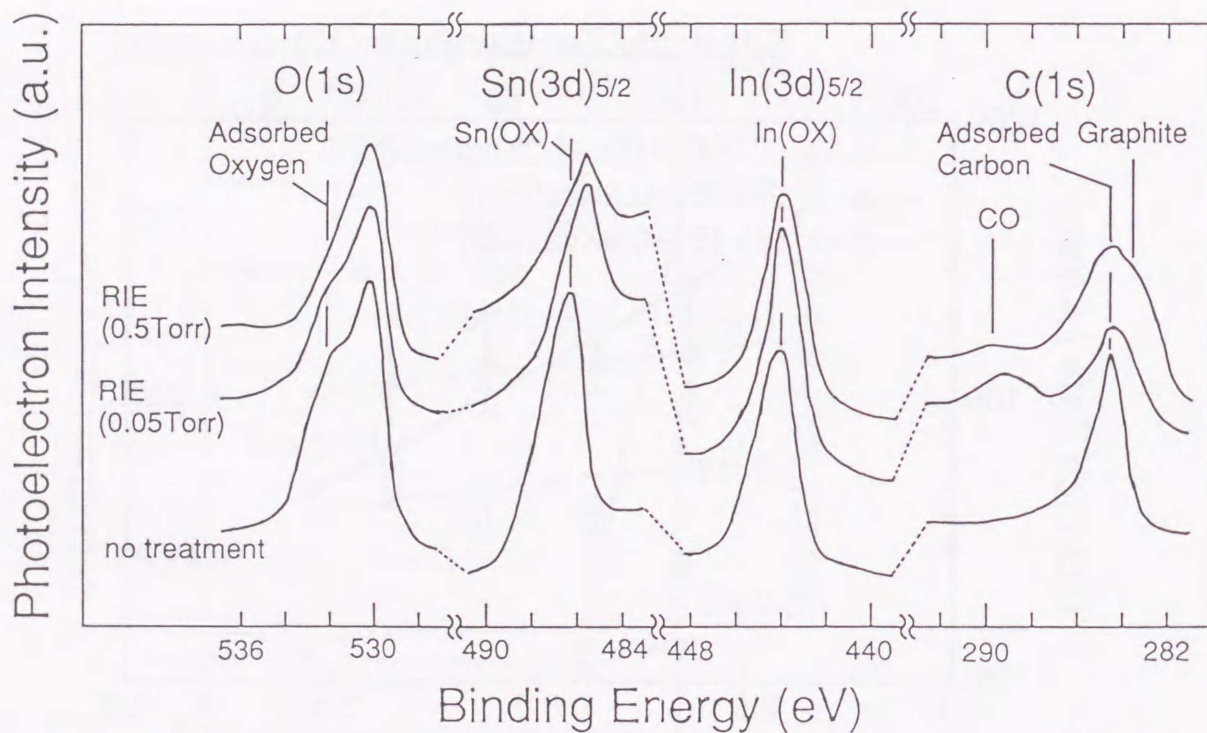


図5-7 エッチング(0.05 Torr)及び堆積(0.5 Torr)条件でRIEしたITO表面の in situ XPSスペクトル

条件(0.5Torr, 1.5W/cm²)でのITOの表面状態をIn-situ XPSにより測定した。実験に際し、表面敏感に測定するために45度に傾いた試料台を用いた。図5-7に各プロセスにおけるO(1s)、Sn(3d)5/2、In(3d)5/2及びC(1s)のスペクトルを示す。

まず無処理の基板において、O(1s)のピークにInの酸化物による低結合側(530.2eV)へシフトしたピークが現れ、それと同時にSn(3d)5/2及びIn(3d)5/2のピークに酸化による高結合側へのシフトが観察された。O(1s)のショルダーピーク(532eV)は単なる吸着酸素であり、エッチングや堆積の進行に従い減少する。RIE後のスペクトルで、Inの酸化物のピークにはほとんど変化が見られなかった。その理由として以下のことが考えられる。前述したように、In(OCH₃)₃がエッチング生成物の一つであるから、Inの酸化物ピークは(1)エッチング表面に吸着している反応生成物(In(OCH₃)₃)からの信号、(2)エッチング中に形成されたInを含む反応生成物はすでに脱離し、下地にある無反応のITOからの信号、のどちらかと考えられているが、どちらにしてもInの酸化物はエッチングされていることを意味する。一方Snの酸化物ピークは金属的なSnのピークへ顕著に移動する。更にC(1s)のピーク中にCOのピークが観測された。これらのことは、Snの酸化物が hidrocarbon のイオンあるいはラジカルによって還元され、金属Snを生じると同時に hidrocarbon が結合を離れた酸素と反応することにより、COを生成したことを意味しており、Snの除去が容易でないことがわかる。

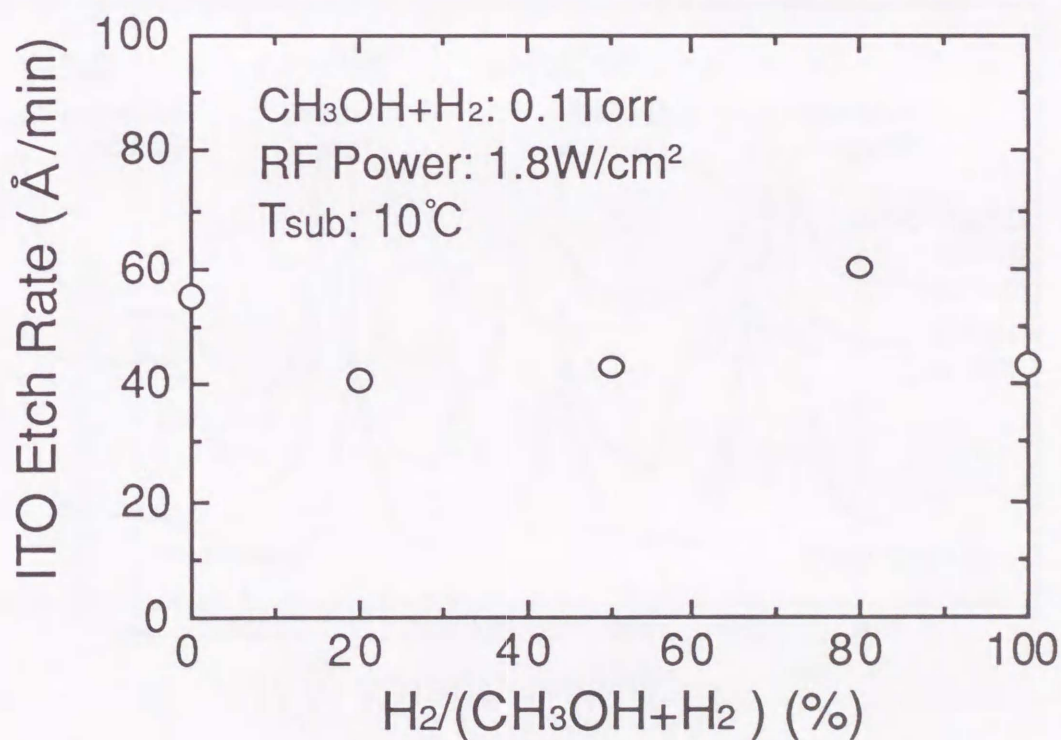


図5-8 エッチング速度の水素濃度依存性

以上のことから、ITOのエッチング機構は以下のように推察される。まず最初に、 CH_3OH プラズマから形成された hidrocarbon イオンがITOに衝撃し、結合を切るか弱め、それと同時に解離した hidrocarbon がInやSnの酸化物を還元する。このときIn原子はアルコキシとして脱離する。

次に、上述した CH_3 や炭素原子と同様に CH_3OH から励起される水素原子による還元作用^{8,9)}について検討した。図5-8に CH_3OH 中へ添加した水素濃度とITOのエッチング速度の関係を示す。ITOのエッチング速度は、水素添加量を広範囲に変化させてもほとんど変化せず、しかも、水素イオンのみの場合でもエッチングが進行した。しかし、 H_2 及び CH_3OH のマイクロ波(2.45GHz)励起で形成した水素、hidrocarbon ラジカルのダウンストリームではエッチングされなかった。このような水素の役割を調べるために、 H_2 RIE に曝した表面及び、その後 hidrocarbon ラジカルのダウンストリームを曝した表面をin-situ XPSで測定した(図5-9)。無処理の表面と比較すると、 H_2 RIE処理を行った表面は、 $\text{In}(3d)_{5/2}$ 、 $\text{Sn}(3d)_{5/2}$ 共に低結合側へシフトし、酸化物からの $\text{O}(1s)$ ピーク(低結合側)が減少した。これは、酸化物が還元され表面に金属InやSnの層が形成されたためであり、水素イオンの還元能力が強いことを意味している。ただし、図5-5から求まる H_2 RIE での活性化エネルギーが 0.9 Kcal/mol と低いことから、InやSnの水素化物を形成す

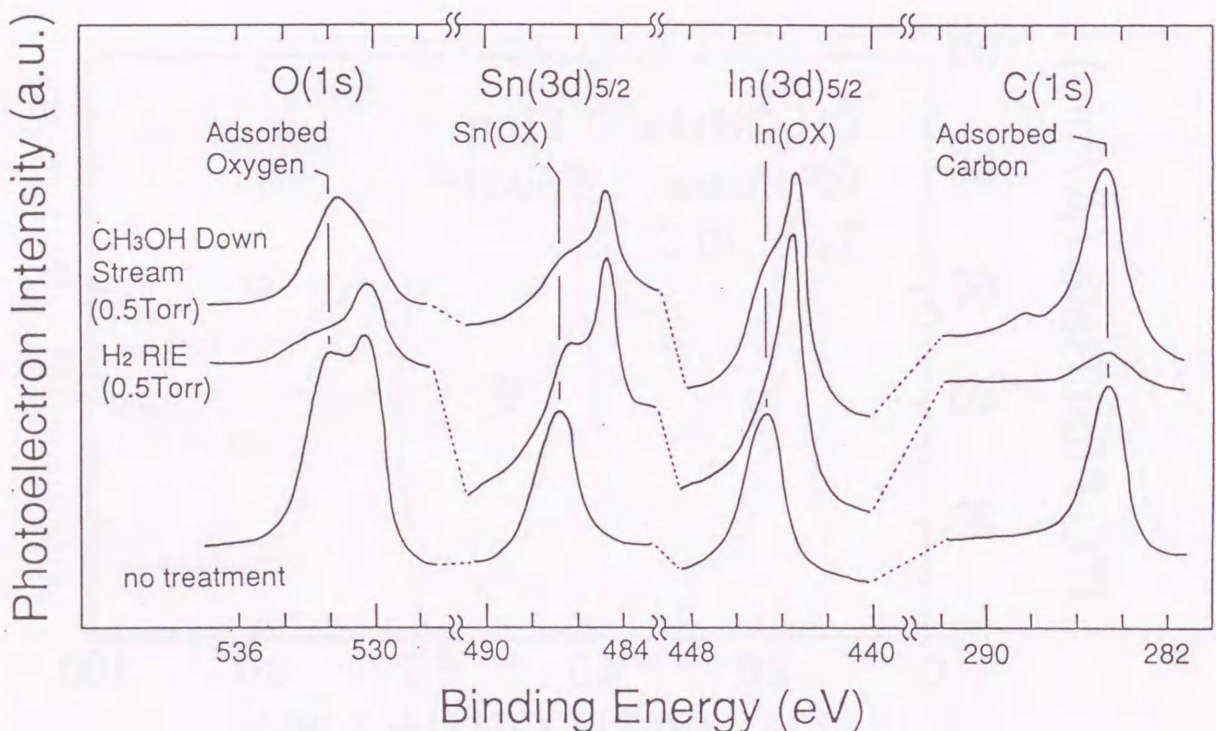


図5-9 水素イオン照射及びそれに続く CH_3OH ダウンストリーム照射したITO表面のin situ XPSスペクトル

る反応はほとんど進行していないと思われる。この還元された表面に hidrocarbon ラジカルを照射すると金属In、Snのピークは減少する。このように、還元された表面への hidrocarbon ラジカル照射は、InやSnのアルキルやアルコキシ化合物を形成することを示しているが、CH₃OHプラズマを用いたエッチング中に水素イオンがどのように関与しているかは判っていない。

5.5 CH₃OHプラズマに曝されたレジスト表面の評価

図5-3の示すように、CH₃OHのみでのエッチングではレジストのエッチング速度が大きく抑制されている。この原因を調べるために、CH₃OHプラズマに曝した表面とその表面をArスパッタによりエッチングした表面についてXPS測定を試みた。その結果、図5-10に示すようにCH₃OHプラズマに曝したレジスト表面では、O(1s)ピークが低結合側へシフトし、C(1s)ピークにCOのピークが現れていることから、酸素過剰の変質層が存在することが判る。この表面をArイオンスパッタにより約100nmの厚さエッチング除去すると、わずかに炭素過剰の層に変化する。これらの変質層がなぜCH₃OHプラズマに耐えるのかは明確ではない。この変質層がレジスト除去に与える影響を調べるために、ダウン

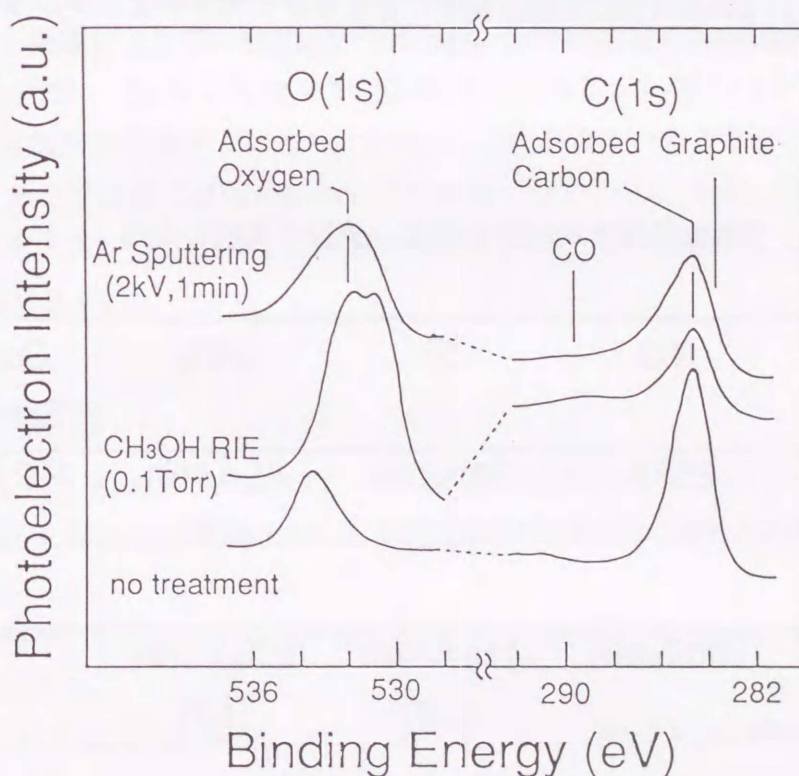


図5-10 CH₃OH RIE処理を行ったレジスト表面のin-situ XPSスペクトル

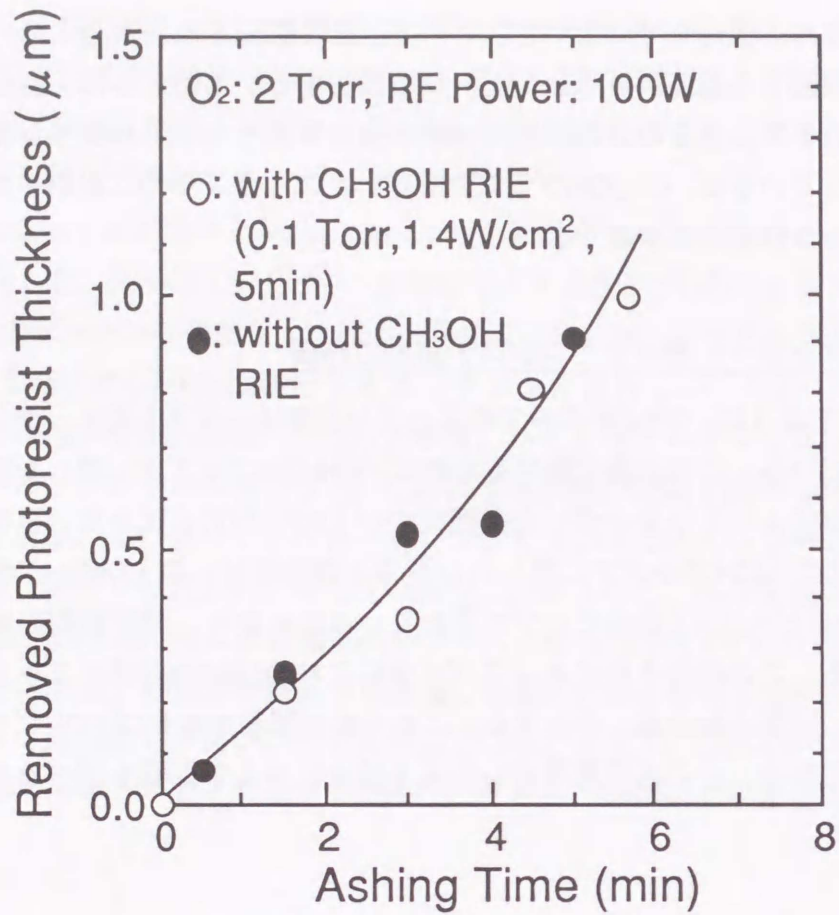


図5-11 CH₃OH RIE処理の有無に対するレジストのエッチング特性

表5-1 各種下地材料とのエッチング速度の比較

	ITO	Si	SiO ₂	Corning Substrate
CH ₃ OH (0.1Torr, 1.8W/cm ²)	250 Å	30 Å/min (8.3)	85 Å/min (2.9)	100 Å/min (2.5)
Ar (0.1Torr, 1.8W/cm ²)	300 Å/min	115 Å/min (2.6)	230 Å/min (1.3)	

(Selectivity against ITO film)

ストリーム酸素ラジカルによるレジストのエッチング速度の、CH₃OHプラズマへの照射の有無による違いを調べたが、図5-11に示すように両者のあいだに差異は認められなかった。

5.6 各種下地材料とのエッチング選択比の比較

表5-1にCH₃OH及びAr RIEでエッチングした時のITO膜とSi、SiO₂、ガラス(コーニング7059)基板のエッチング速度とITO膜に対する選択比を示す。Ar RIEでの選択比は全体的に低く実用的には適していない。CH₃OH RIEの場合では、ITO/Siの選択比は比較的高いが、ITO/SiO₂、ITO/ガラス基板のそれは低い値である。SiO₂やガラス基板は、ITOと同様の酸化物材料であるため類似の反応機構でエッチングが進行している可能性がある。しかし、この酸化物に対する選択比が低いことは重要な問題である。

5.7 まとめ

メチルアルコールを用いたRIEによりITO膜の微細加工を行った。エッチング特性における(1)セルフバイアス依存性、(2)Ar添加効果、(3)断面SEM写真からITOのエッチングがイオン誘起反応であることが分かった。さらに、CH₃OHプラズマ照射表面、水素イオン照射表面及びそれに続く hidrocarbon ラジカル照射表面のin-situ XPS測定から、ITOのエッチング機構は以下の通りであることが分かった。まず、hidrocarbonあるいは水素イオン衝撃によりITOの結合が弱められ、InやSnの酸化物が還元される。そして、形成された金属In、Snはアルキルやアルコキシとなりエッチングが進行する。また、エッチング生成物の質量分析からIn(OCH₃)₃が形成されていることが示された。しかし、現状のエッチング速度では実用に対しては十分でないため、今回、明かとなった反応機構を基に反応ガスや反応種の生成法等の検討を行い、より高速のエッチングを達成する努力が必要である。

第5章の参考文献

- 1) R.J. Saia, R.F. Kwasnick and C.Y. Wei: J. Electrochem. Sci., 138 (1991) 493.
- 2) T. Minami, T. Miyata, A. Iwamoto, S. Takata and H. Nanto: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L1753.
- 3) T. Kawaguchi, E. Takeda, Y. Nan-no and S. Nagata: Proc. of 9th Intern. Display Research Conf. (1989) 1.
- 4) M. Mohri, H. Kakinuma, M. Sakamoto and H. Sawai: Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) L1932.
- 5) Y. Todokoro, Y. Takasu and T. Ohkuma: SPIE Proc. Electron-Beam, X-ray, and Ion-Beam Techiques for Submicrometer Lithographies IV 537 (1985) 179.

- 6) Y. Kuo: Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) 2243.
- 7) Z. Calahorra, E. Minami, R.M. White and R.S. Muller: J. Electrochem. Sci., 136 (1989) 1839.
- 8) T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takata: Abstracts 7th Int. Conf. Thin Film, New Delhi (1987) 226.
- 9) S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar and K.L. Chopra: Appl. Phys. Lett., 49 (1986) 394.

第6章 SiH₄/O₂を用いたSi酸化膜のデジタルCVD

本章では、CやOH基の膜中への含有を防ぐために、SiH₄ガスを用いたSi酸化膜のCVDを試みた結果を述べる。第2節で用いた実験装置について述べ、第3節で、堆積特性について述べる。本節においては、気相中での反応を極力抑え、表面反応を用いて膜堆積を行うために、SiH₄のマイクロ波放電により生じる吸着確率の高いシランラジカル(SiH_xラジカル)の吸着過程と酸素原子による酸化過程を繰り返すことで、Layer-by-layer的(デジタル的)にCVDを行うことを試みた結果について述べる。更に、トレンチへの埋め込み特性についても評価した。最後に、第4節において本章のまとめを行う。

6.1 はじめに

最近のULSIデバイスの高集積化に伴い、アスペクト比(深さ/幅)の高い溝内への堆積技術や、多層配線技術におけるAl配線間の埋め込み技術が必須となってきた。完全な埋め込みを可能にする方法としてコンフォーマルCVDがある。現在、TEOS/O₂プラズマやTEOS/O₃反応^{1,2)}などがあり、実用化が進められているが、有機系ガスを用いているために、CやOH基の膜中への含有を皆無にすることは難しく、やはり、SiH₄系で成膜することが望ましいと考えられる。

そこで、本章では、SiH₄ガスを用いて、気相種の発生を極力抑えて堆積過程を表面反応化するために、堆積種をトレンチ内壁および表面に均一に、一分子層吸着させ、その後、この吸着層を酸素原子により酸化し、この過程を繰り返し行うことにより、酸化膜をデジタル的にコンフォーマルに堆積することを試みた。

このような一層毎(layer by layer)の堆積例は、半導体では、GaAs/GaAsAlの原子層エピタキシー(ALE)³⁻⁵⁾やSiのレーザ誘起冷却(Cryogenic)CVD⁶⁾のようなプロセスが報告されている。しかし、GaAs系以外では、自己停止(self-limited)の反応過程は難しく、SiH₄系においては、いかに単分子層を制御するかが課題であり、本研究では、その試みとSiH₄系でのSi酸化膜の成膜特性について述べる。

6.2 実験方法

図6-1(a)にSiH₄/O₂系デジタルCVD装置の概略図を示す。SiH₄(18.5%He希釈)はピエゾバルブを介して、同軸型のマイクロ波(2.45GHz)放電室を通してラッパ状ノズル管により導入され、O₂ガスは、ピエゾバルブを介し、エベンソン型のマイクロ波放電管を通して直線状石英管(13mmφ)によりチャンバ内に導入され、決して両者が同時に導入されないようにして、Si基板上にデジタル的に交互に吹き付ける。基板温度は-20℃~500℃に制御可能にしている。図6-1(b)に示すようにSiH₄とO₂ガスはパルス信号で制御し、それぞれパルス幅は、50ミリ秒と1~10秒で、双方のガス噴出間隔は1秒である。実験中は主バルブは全開にして、ターボ分子ポンプで排気しながら行った。従って、SiH₄噴出時の断熱

膨張により生ずるガス温度の低下と超音速度を抑制するため、バッファを設けた。図6-1(c)にバッファの構造図を示す。バッファは500°Cまで加熱可能で、噴出されたSiH₄ガスが加熱された銅の壁に衝突してからマイクロ波放電室に輸送される構造になっている。また、実験中、マイクロ波電力は印加したままで、ガスを噴出すると同時に放電するようになっており、気相種の発生を抑制するため、SiH₄とO₂は同時に放電することがないようにした。

6.3 堆積特性と膜質評価

本実験において、最初、SiH₄をガス分子(放電せずに)で導入し、トレンチの側面及び底面に均一に吸着させ、その後、酸素原子で酸化し、この吸着/酸化の反応を繰り返すことにより、コンフォーマルに、かつ良質のSi酸化膜の埋め込みを図った。しかし、基板温度が-20°C~500°Cの範囲では、SiH₄はSi基板上に吸着も分解もせず、酸化膜は全く堆積されなかった。そこで、本来のトレンチ内部へのコンフォーマル堆積というコンセプトとは離れるが、上述したように、SiH₄のマイクロ波放電により生じる吸着確率の高いシランラジカル(SiH_xラジカル)⁷⁾を用いた。

SiH₄分子の代わりにSiH_xラジカルを用いたため、基板温度が常温においても酸化膜の堆積が可能になった。しかし、図6-2に示すように、バッファがない場合、室温のSi基板上に約100Å/パルスと高速に、しかも、局所的に堆積した。この面内分布はSiH₄側の輸送管を取り除いても変わらなかった。これは短パルスにSiH₄ガスが大気圧から10⁻⁶Torrの高真空のチャンバに向かって噴出されたため、プラズマ化しても過冷却した超音速のシ

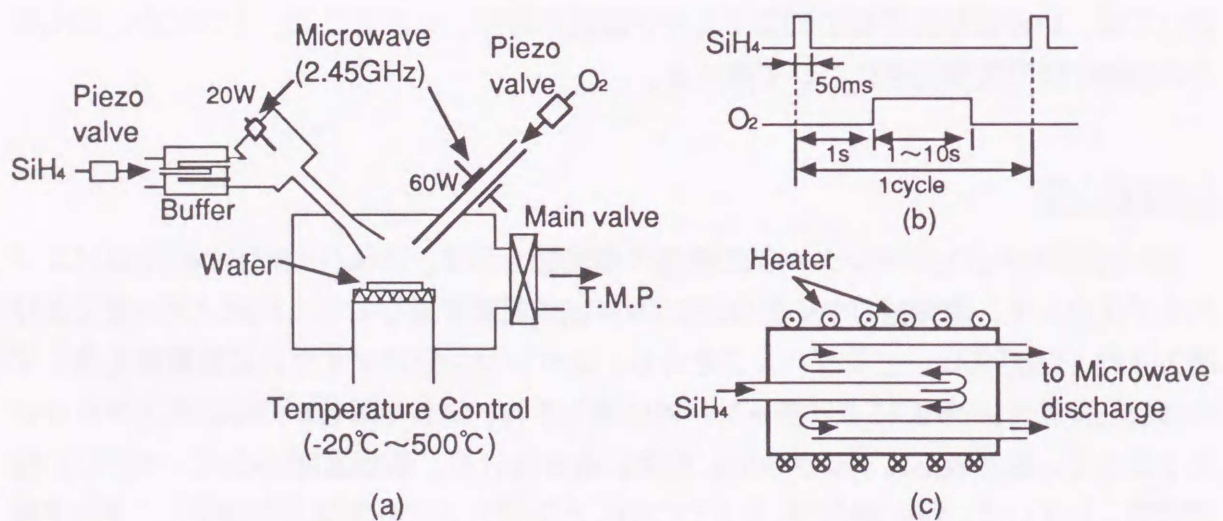


図6-1 SiH₄/O₂を用いたデジタルCVD装置の概略図(a)、ガス導入のタイムシーケンス(b)及びバッファの構造図(c)

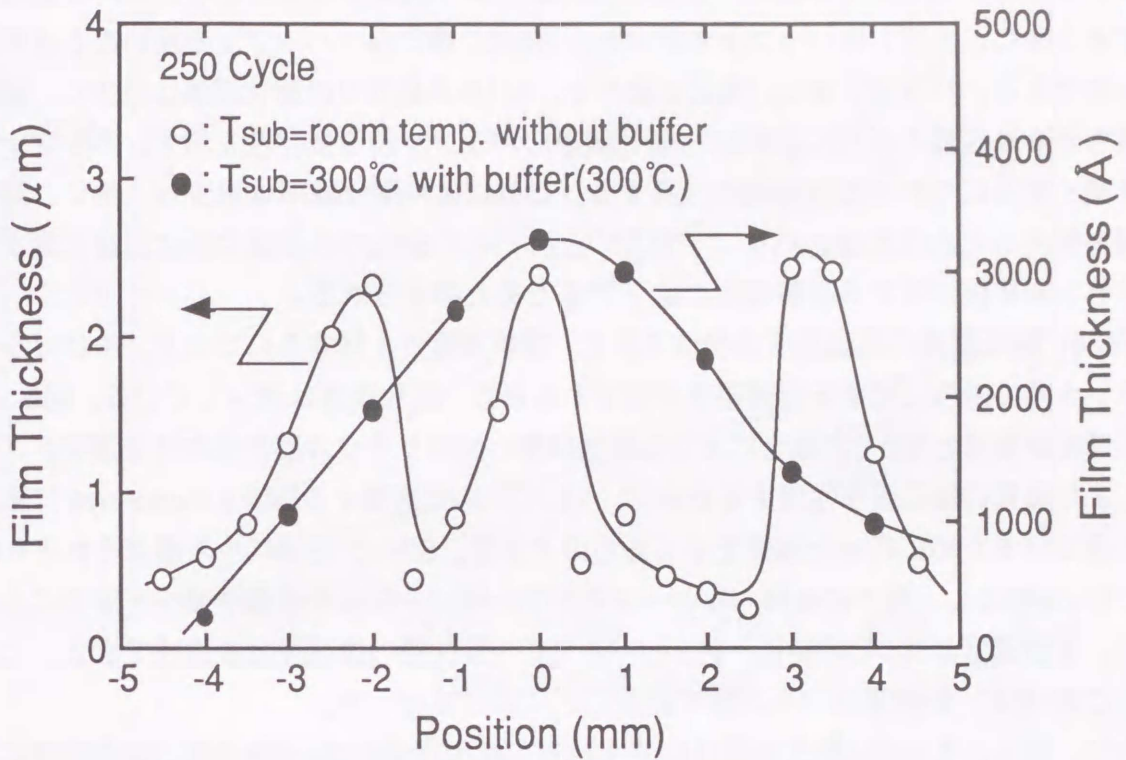


図6-2 バッファの有無による堆積膜厚の面内分布の変化

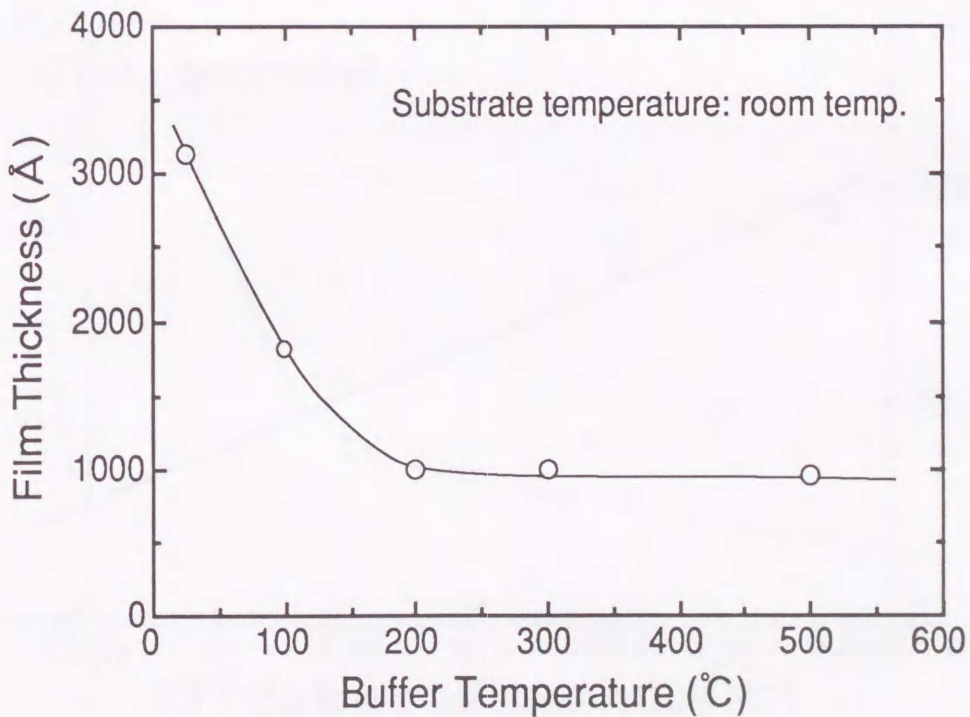


図6-3 堆積膜厚のバッファ温度依存性

ランラジカルが生じ、その結果、Si基板上に高効率で吸着したためと考えた。これを改善するために、上述したバッファを設けた。図6-2の●印は、バッファを用いたときの面内分布である。バッファがない場合と比べて、1パルス当たりの酸化膜厚は減少し、面内分布もかなり改善された。図6-3にSi酸化膜厚のバッファ温度依存性を示す。バッファ温度を高くするにつれてガス温度も上昇する。これにより酸化膜厚は減少し、更に、堆積面積も拡大した。これは、バッファ温度の上昇と共にSiH₄ガスの過冷却と超音速度が緩和され、Si基板に対する吸着確率が低下するためと考えられる。

図6-4に酸化膜厚の基板温度依存性を示す。基板温度が上昇するにつれて、やはりシランラジカルの基板に対する吸着確率が低下するため、酸化膜厚は減少している。図6-5に基板温度が室温と300℃の場合における酸化膜厚の堆積サイクル回数依存性を示す。これは、より良質の酸化膜を生成するために、1サイクルで堆積する膜厚をmono-layerに限りなく近づけるために行った結果を示したものである。SiH₄とO₂のパルス幅はそれぞれ50ミリ秒と5秒とし、種々の堆積パラメータの制御、特に、SiH₄の流量を減少させることにより、基板温度が300℃の時に、約3Å/パルスのSi酸化膜の堆積速度が達成できた。ここで、この値は、全膜厚をパルス数で割ることにより算出した。

次に、形成したSi酸化膜の膜質はFTIRとXPSにより評価した。図6-6に、Si-O結合に対するSi-OH結合の赤外吸収強度の面積比(以下Si-OH/Si-O比と示す)の基板温度依存性を示す。基板温度の低下と共に、堆積種の基板に対する吸着確率が増加することによりSi酸

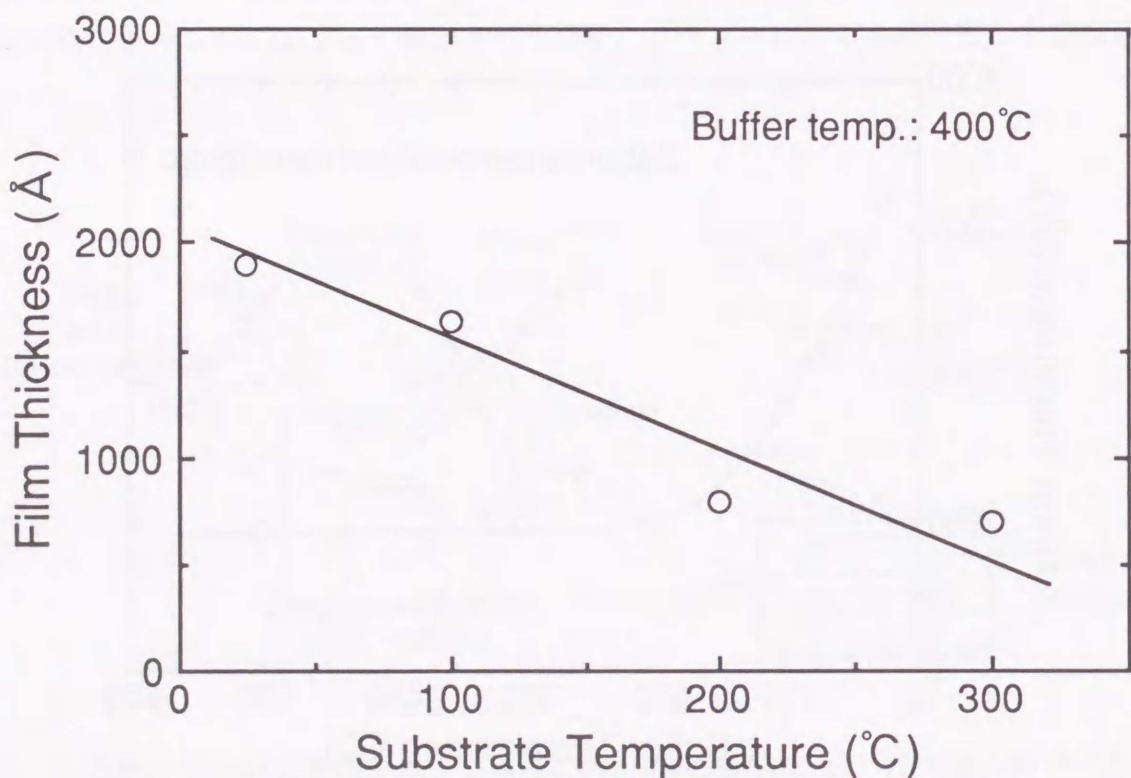


図6-4 酸化膜厚の基板温度依存性

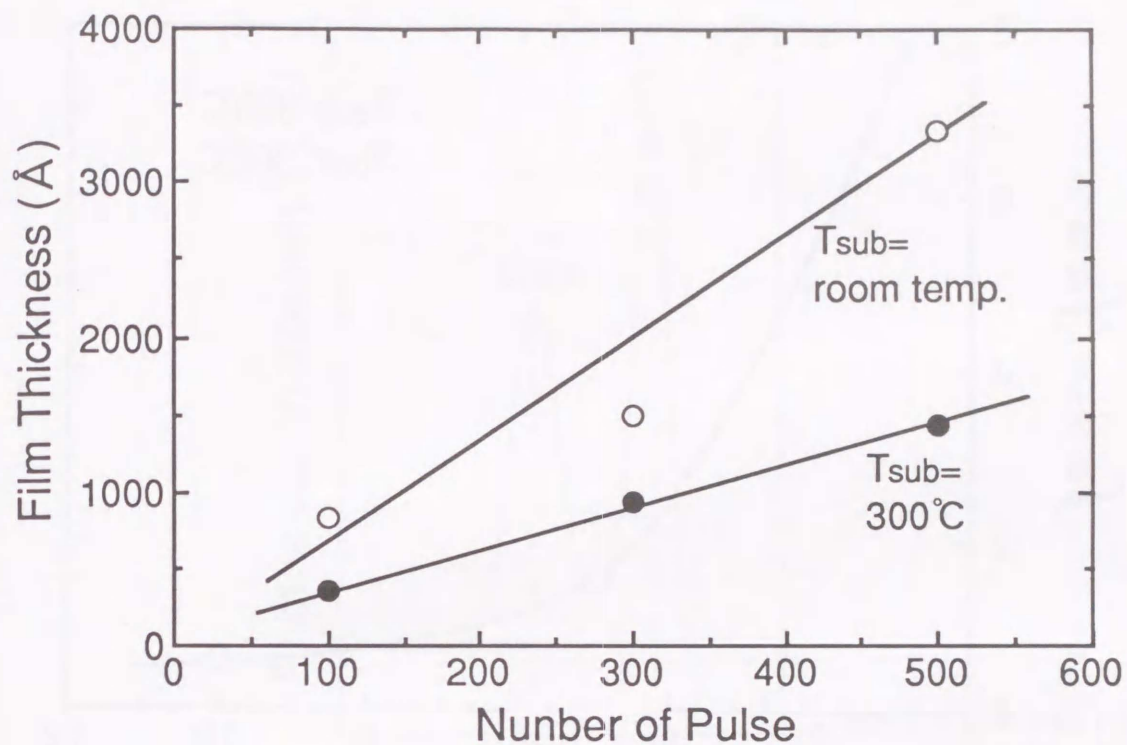


図6-5 基板温度が室温と300°Cの場合における酸化膜厚の堆積サイクル回数依存性

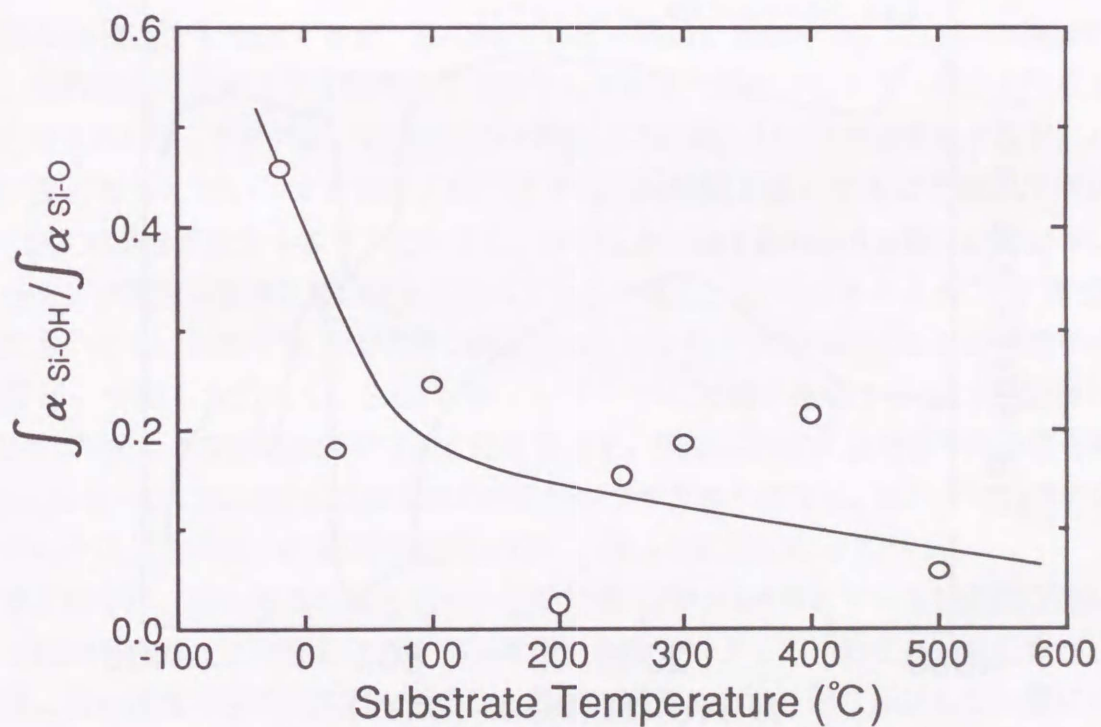


図6-6 Si-O結合に対するSi-OH結合の赤外吸収強度の面積比の基板温度依存性

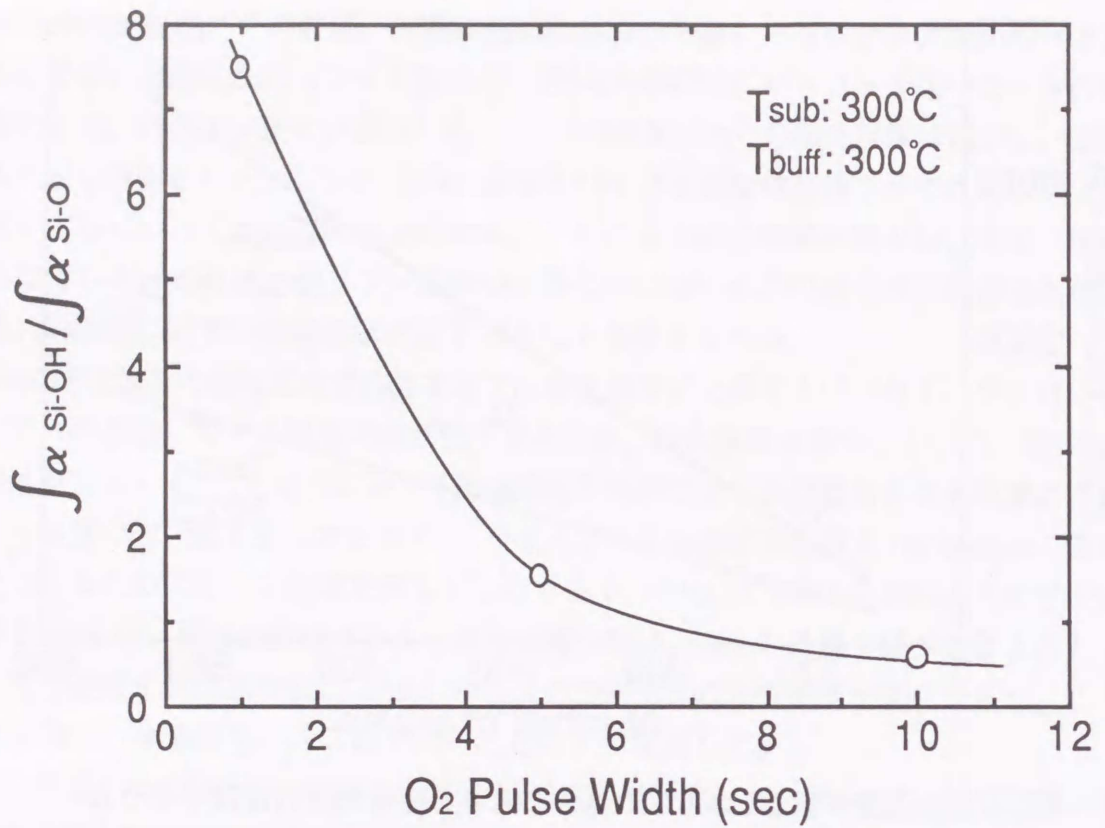


図6-7 Si-OH/Si-O比のO₂ガスの導入パルス幅依存性

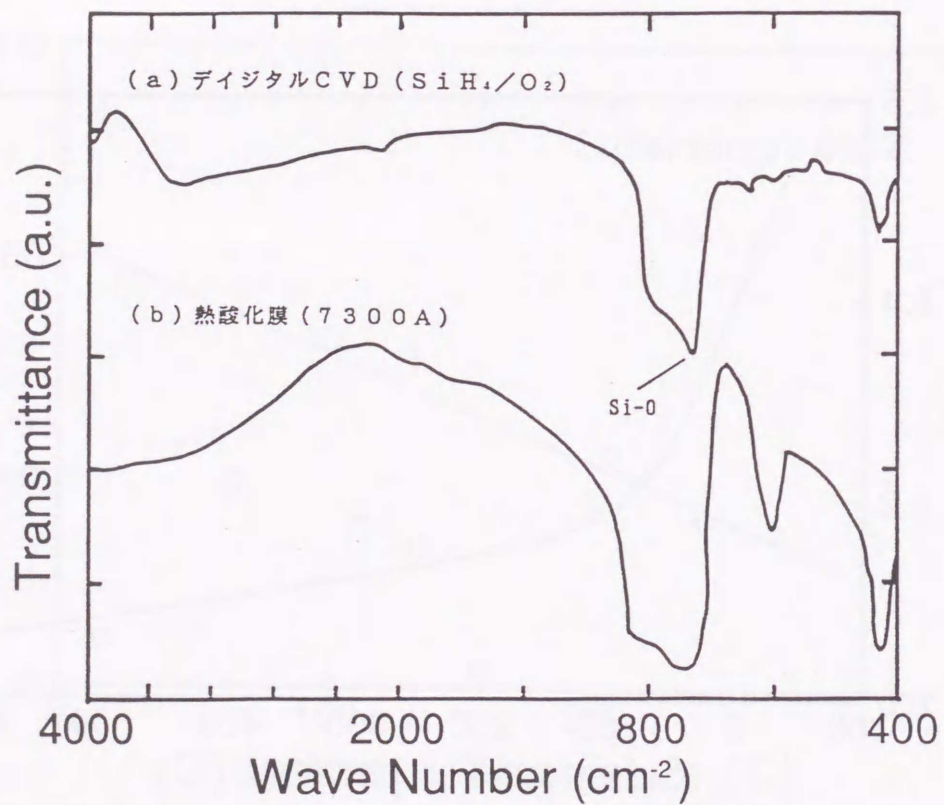


図6-8 デジタル法及び熱酸化で形成したSiO₂膜のFTIRスペクトル

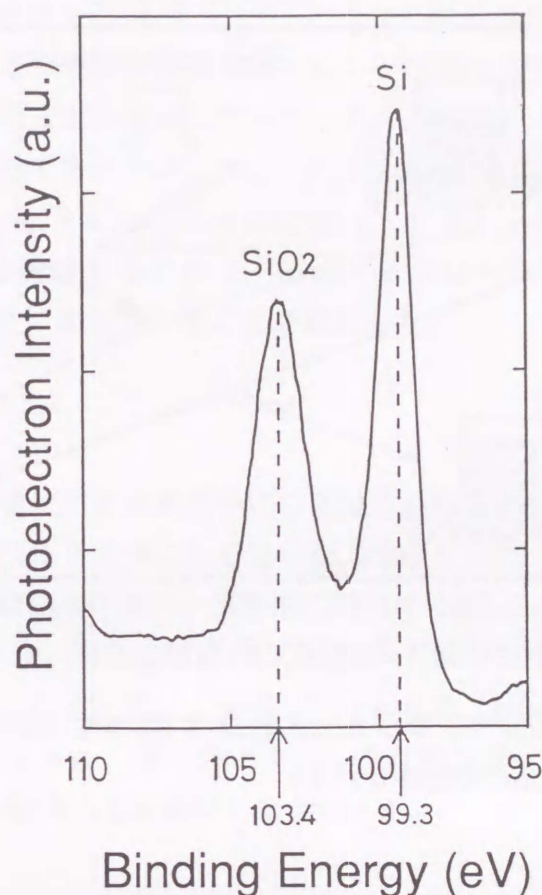


図6-9 デジタル法で形成したSi酸化膜のXPSスペクトル(堆積膜厚: 2000 Å)

化膜の堆積速度も増加するが、Si-OH/Si-O比も同時に増加する。この比の増加の原因は、堆積種内の水素原子を酸素原子で酸化しきれず、膜がポリシラン構造を形成するためと考えられる。図6-7は、Si-OH/Si-O比のO₂ガスの導入パルス幅依存性を示す。パルス幅が長くなるに従い、すなわち、酸素原子の照射時間を長くするほど酸化反応が進行し、Si-OH結合が減少するが、それでも、本デジタル法で形成したSi酸化膜のBHFによるエッチング速度は熱酸化膜のそれに比べてかなり速く、図6-8に示すように、FTIR測定結果においても、熱酸化膜とほぼ同じ膜厚でありながら、1100cm⁻¹のSi-Oの伸縮モードの吸収ピーク幅もまだ広く、SiO₂のネットワークに欠如が存在するものと思われる。図6-9は形成したSi酸化膜のXPS測定結果を示す。膜厚は2000Åとかなり厚いにも関わらずSi_{2p}のピークにSi-Si結合による99.3eVのピークが大きく存在し、Siリッチの膜であることがわかる。これは、FTIR測定結果と良く一致した結果になっている。

本実験中に、SiH₄ガスの導入ポートと反対側に取り付けられている観測用窓面に堆積膜が観測された。この現象はバッファを用いることによって、かなり減少したが、未だ音速に近い速度でSi基板表面に衝突し、基板に吸着しない一部が反射して、窓に付着したものと考えた。そこで、図6-10に示すように、Si酸化膜厚のシランラジカル入射角(θ)

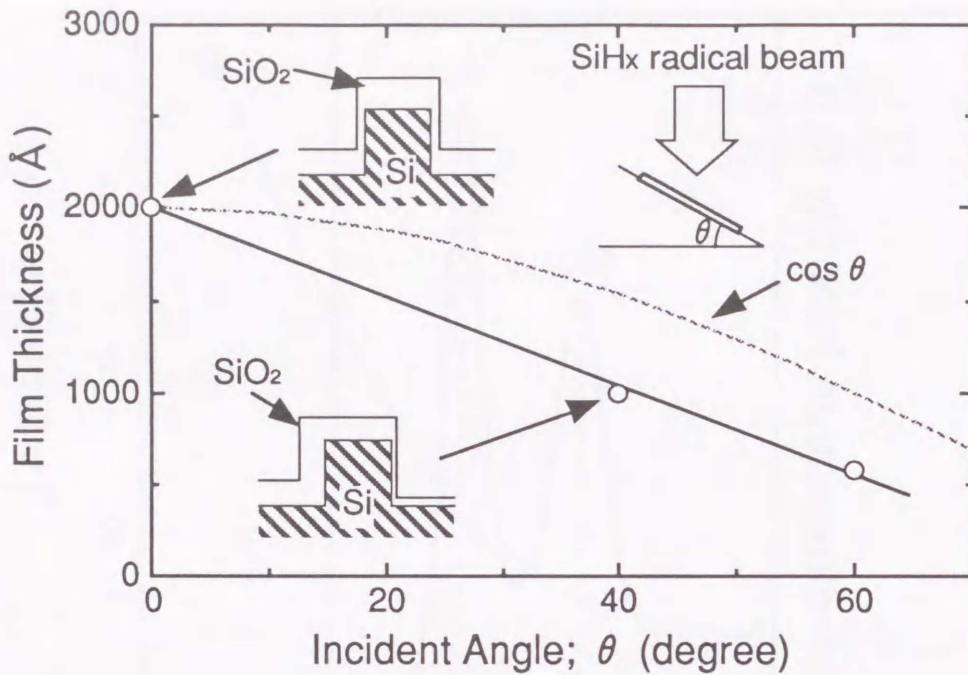


図6-10 Si酸化膜厚のシランラジカル入射角(θ)依存性 (図中の波線は酸化膜厚の $\cos \theta$ の曲線を示す)

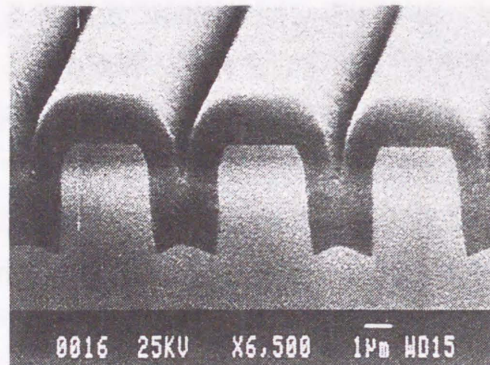


図6-11 アスペクト比2のトレンチに酸化膜を堆積したときの断面SEM写真

依存性を調べた。ここで図中の波線は酸化膜厚がシランラジカルビームの流速のみに依存すると仮定した場合の酸化膜厚の $\cos \theta$ の曲線を示している。両曲線の差が、反射して観測用窓に付着した量だと考えられる。堆積速度はビームの入射角 θ が増加するにつれて減少するが、同時に図中に示したように照射方向のトレンチ側壁に多く堆積するようになる。更に、堆積速度はシランラジカルの流速が増加するにつれて大きくなる。このようなシランラジカルの方向性を利用することにより、トレンチ内への埋め込みを試み

た。図6-11は、アスペクト比(幅/深さ)2のトレンチに酸化膜を堆積したときのSEM写真である。斜めに入射したシランラジカルはトレンチの側壁で反射するので、側壁よりも低部に多く堆積され良好な埋め込みになっている。このボイド無しの埋め込みは、従来のプラズマCVDでは困難であった。しかし、アスペクト比が3以上のトレンチに対しては、ボイドを発生して、完全な埋め込みには至っていない。そこで、良質でしかもコンフォーマルなCVDの達成するために、表面マイグレーションが大きいと考えられるTEOSのような有機系ガスを用いることを検討した。

6.4 まとめ

SiH₄ラジカルの吸着反応と酸素原子による酸化反応を繰り返すことにより、気相反応を極力抑えて、表面反応を主体にした酸化膜の堆積が実現できた。また、SiH₄の流量を制御することにより、Si酸化膜の一分子層に相当する約3Å/パルスのLayer-by-layer(デジタル)CVDが実現できた。更に、アスペクト比2のトレンチの埋め込みに成功した。しかし、SiH₄ガスをマイクロ波放電して使用しているため、酸素原子では酸化しきれない堆積種が生成したと考えられ、種々のパラメータを変化させても良質な酸化膜は得られず、コンフォーマル状のCVDも達成できなかった。

第6章の参考文献

- 1) Y. Nishimoto, N. Tokumatsu, T. Fukuyama and K. Maeda: Ext. Abstr. 19th Conf. Solid State Devices and Materials (Business Center for Academic Soc., Japan, 1987) p.447.
- 2) H. Kotani, M. Matsuura, A. Fujii, H. Genjou and S. Nagao: Technical Digest of Intern. Electron Devices Meeting (IEEE, 1989) p.669.
- 3) T. Suntola: Ext. Abstr. 16th (1984 Intern.) Conf. Solid State Devices and Materials (Business Center for Academic Soc., Japan, 1984) p.647.
- 4) J. Nishizawa, H. Abe and T. Kurabayashi: J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 1197.
- 5) A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 75 (Mat. Res. Soc., 1986) p.217.
- 6) T. Tanaka, T. Fukuda, Y. Nagasawa, S. Miyazaki and M. Hirose: Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1445.
- 7) S. Miyazaki, H. Hirata and M. Hirose: Ext. Abstr. 16th (1984 Intern.) Conf. Solid State Devices and Materials (Business Center for Academic Soc., Japan, 1984) p.447.
- 8) S. Noguchi, H. Okano and Y. Horiike: Ext. Abstr. 19th Conf. Solid State Devices and Materials (Business Center for Academic Soc., Japan, 1987) p.451.

第7章 有機系ガスを用いたデジタルCVDと反応機構

前章の結果から、深いトレンチ内へのコンフォーマルCVDを実現するために有機系ガスを用いて、しかも、デジタル的に成膜することにより、良質な絶縁膜を堆積することが必要である。また、絶縁膜として、Si酸化膜のみでなく窒化膜も生成可能なように、本章では、ガス自体には酸素を含まないTMS (テトラメチルシラン; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) 及びTES (トリエチルシラン; $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$) を選択した。第1節では、まず、TMS/O、TES/O反応による堆積特性について述べる。本手法ではコンフォーマル堆積が実現されなかったため、次にTES/H反応による有機Si膜の堆積特性について述べる。本実験は、 H_2 分子の強い結合のために、TES分子中のSi-H結合が水素原子と反応し除去され、重合すると期待して行ったものであり、本手法により有機Si膜のコンフォーマル堆積が実現できた。また、堆積特性、堆積膜のFTIR評価からこのTES/H反応機構を検討した。第2節では、in-situ FTIRを用いてTES/H反応を気相、表面の両面を観察しTES/H反応の詳細を議論する。更に、第3節では、第1節で実現したコンフォーマル堆積した有機Si膜を、Layer-by-layer的(デジタル的)に酸化、窒化させることにより、良質のSi酸化膜、窒化膜及びSi酸化/窒化積層膜の形成を試みた結果について述べる。最後に、第4節で本章のまとめを行う。

7.1 有機系ガスによるコンフォーマル堆積

7.1.1 はじめに

前章で SiH_4/O_2 系の特性を述べたように、深いトレンチ内へのコンフォーマルCVDは達成されなかったため、有機系ガスを用いて、デジタル的に成膜することを試みた。また、用いる有機系ガスとしては、Si酸化膜のみでなく窒化膜も生成可能なように、ガス自体には酸素を含まないTMS(テトラメチルシラン; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)とTES(トリエチルシラン; $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$)を選択した。TMS/ O_2 系においては、過去に液相CVDという方法が報告された¹⁾。これは、反応圧力下(2Torr)において、TMSとマイクロ波励起で生成したO原子との反応生成物が -25°C 以下で液化する特性を利用して、コップに水を注ぐように酸化膜をトレンチの底から堆積させ、完全な埋め込みに加え平坦化も可能にした。しかし、低温プロセスであるため、生成した膜は非常に多くの不純物を含み、熱処理すると膜内の不純物が外部に拡散しクラックを発生するという問題がある。しかし、このような完全埋め込みの概念はこれからの半導体プロセスにとって重要であり、本章では、コンフォーマルもしくは液相CVDの技術の開発を目指し実験を行った。

7.1.2 TMS/O, TES/O系による堆積特性

まず、TMSあるいはTESと O_2 を同時に導入して連続的に酸化膜を形成したときの特性を求めた。図7-1に用いた実験装置の概略を示す。ターボ分子ポンプ(TMP)で 1×10^{-6} Torrまで真空排気した後、TMSあるいはTESはガス分子のまま、 O_2 ガスはマイクロ波放電を行いO原子として導入した。実験中はロータリーポンプで排気して行った。

最初にTMSを用いたときの特性を示す。図7-2に堆積速度と段差被覆度の酸素濃度依存性を示す。ここで、段差被覆度は図中に示したように、トレンチ上部の膜厚(A)に対するトレンチ側壁の膜厚(B)の比(B/A)で表しており、全圧は0.2Torrに保ち、マイクロ波パワーは80Wで実験した。膜厚は、基板温度が250℃と150℃のどちらの場合も、O₂濃度が50%の時ピークを持つ特性を示している。また、段差被覆度はいずれも0.5以下の低い値になり、トレンチ内にはボイドを発生したが、150度の方が僅かに改善されているので基板温度に対する依存性(図7-3)を調べたが段差被覆度は改善されなかった。

次にTMSをTESに替えた結果、O₂濃度依存性(図7-4)はTMSとほぼ同様の結果となった。図7-5は、各O₂濃度で堆積した膜のFTIRスペクトルを示す。O₂濃度が高くなるに従いSi-C₂H₅やS-O-Cによる吸収が減少し、良質な酸化膜ができていることが判る。

以上のように、TMSおよびTESと酸素を同時に導入して成膜した場合、炭素をほとんど含まない酸化膜が堆積できたが、いずれも段差被覆度が悪い結果が得られた。これは、TMSやTESとO原子との気相反応が進行するためと考えられる。従って、段差被覆度を良くするためには、表面マイグレーションの大きい前駆体を形成する必要がある。

7.1.3 TES/水素反応による有機SiのコンフォーマルCVD

TES分子中にはSi-H結合を含んでおり、水素原子と反応させると、強い水素結合(104.2Kcal/mol)²で水素が除去され、重合することが期待される。そこで、図7-1に示す装置を用い、H₂ガスをマイクロ波放電して形成したH原子をダウンストリームでTESと反応させた。マイクロ波電力は60W、全圧は1.0Torr、堆積温度は250℃で実験した結果を

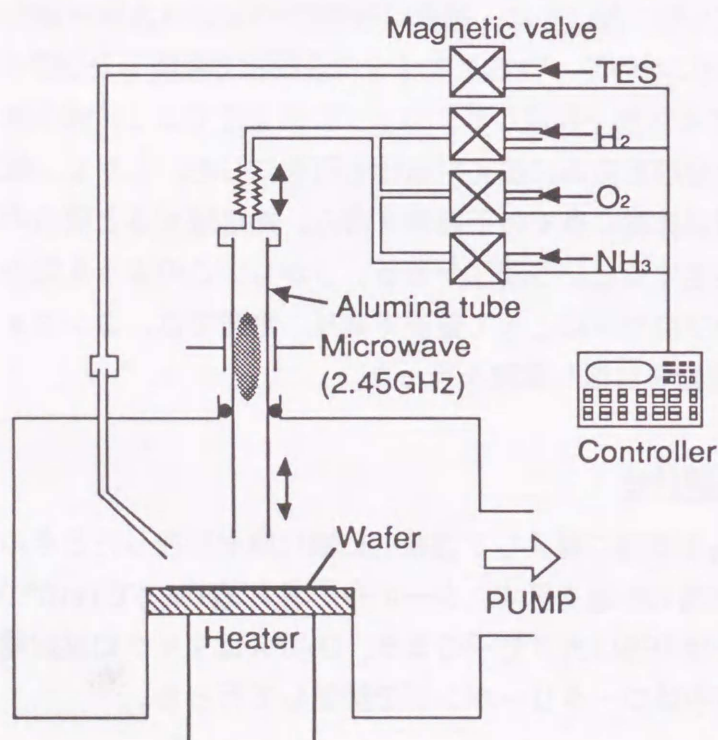


図7-1 有機系ガスを用いたデジタルCVD装置の概略

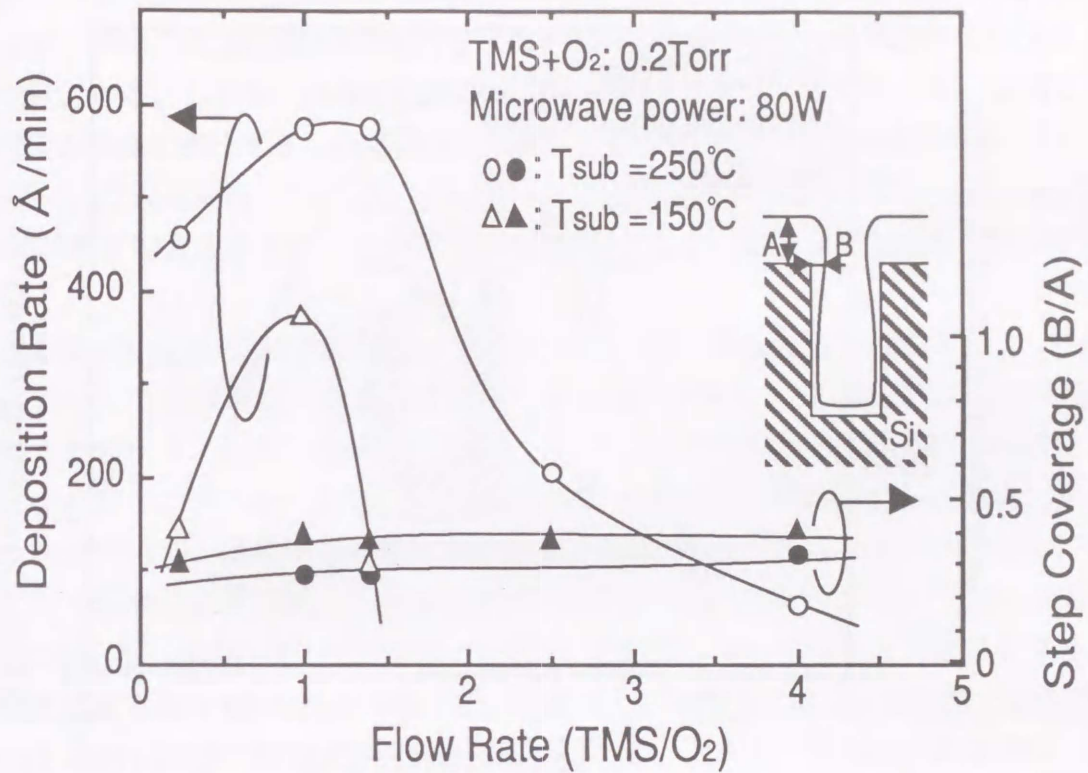


図7-2 堆積速度と段差被覆度の酸素濃度依存性

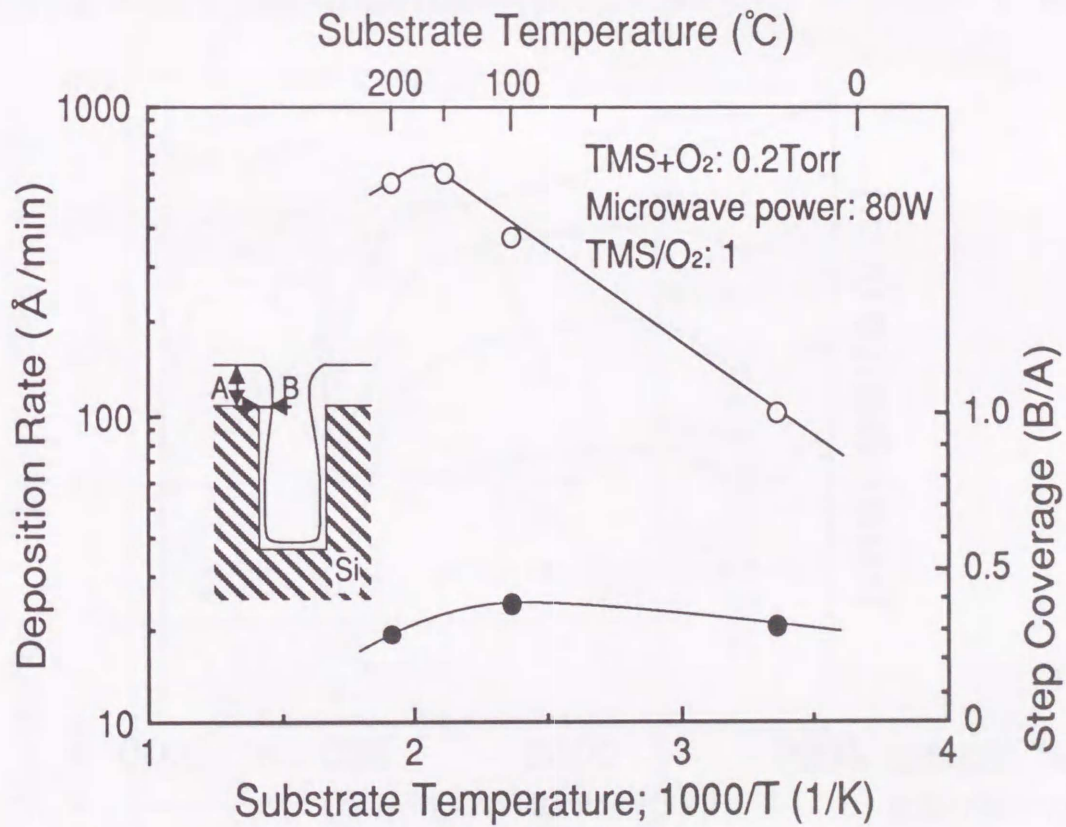


図7-3 堆積速度と段差被覆度の基板温度依存性

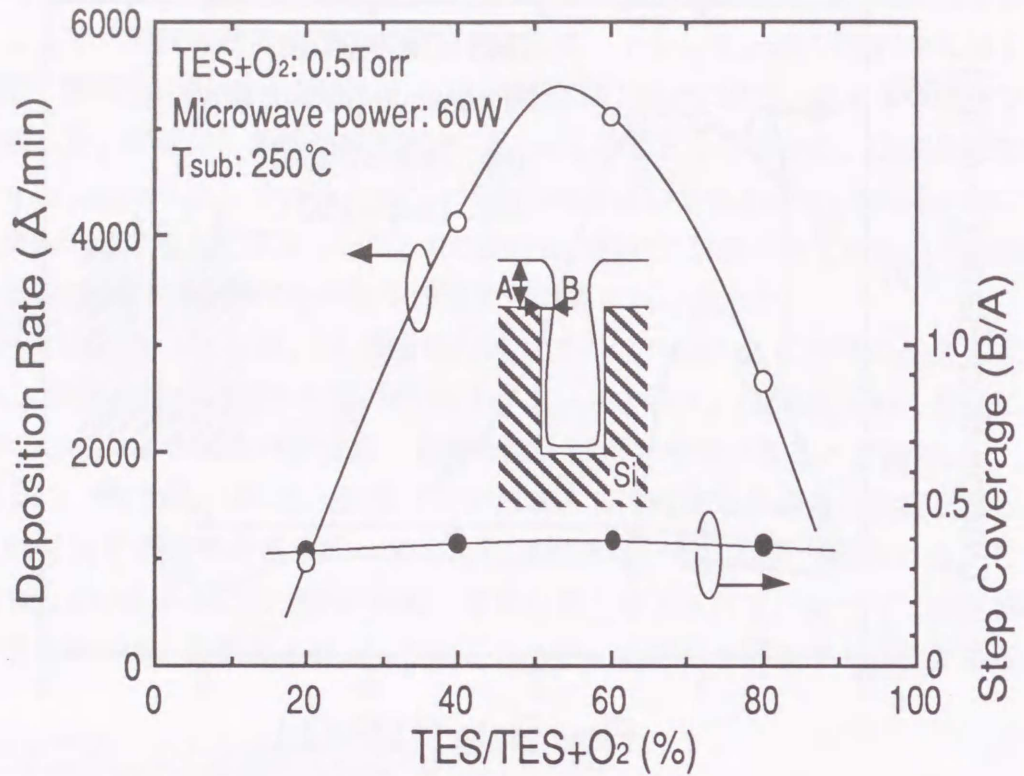


図7-4 堆積速度と段差被覆度のO₂濃度依存性

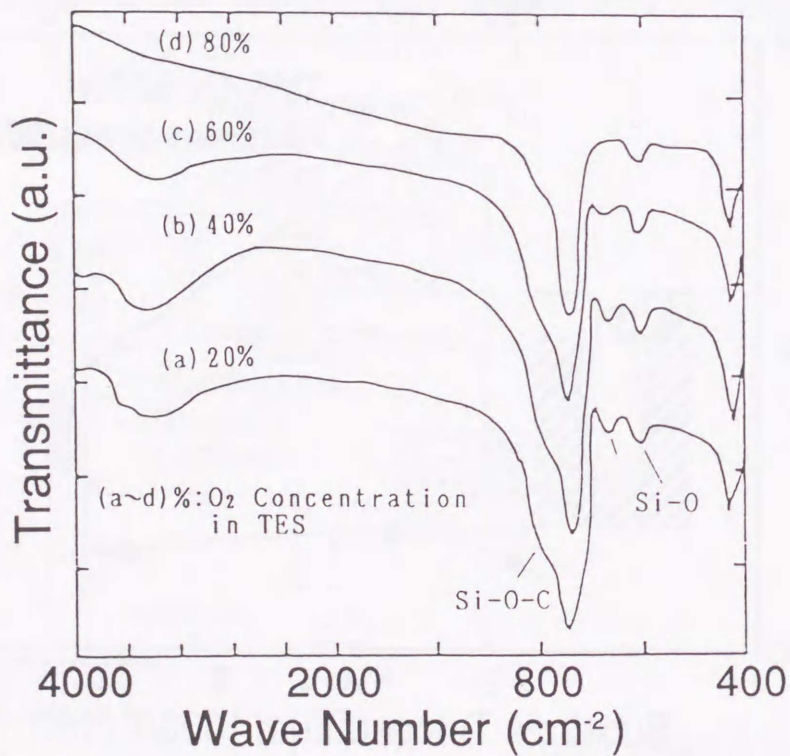


図7-5 各O₂濃度で堆積した膜のFTIRスペクトル

図7-6に示す。TESのみでは膜の堆積が起こらなかったものが、H₂の添加と共に膜の堆積が起こり、同時に段差被覆度もほぼ1となり、図7-7のSEM写真に示すようにコンフォーマル形状になる。しかし、60%付近で堆積速度が最大になり、それ以上のH₂添加では段差被覆度が急激に劣化する。各H₂濃度で成膜した膜のFTIRスペクトルを図7-8に示す。低H₂濃度(40, 60%)の場合、Si-C₂H₅(1250cm⁻¹)、CH₂(2926cm⁻¹)およびCH₃(2962, 2872cm⁻¹)³⁾の各吸収が観察されるが、H₂濃度を高く(80%)すると、これらの有機系の吸収が消失していく。

また、図7-9(a), (b), (c)のSEM写真に示すように、特に基板温度が室温の時に、H₂濃度の変化に対して堆積形状が劇的に変化する事が観察された。H₂濃度が低い(20%H₂)膜は、あたかもガラスの中に注がれる水のようにトレンチの底から堆積され、H₂濃度を高くしていくと、コンフォーマル形状(60%H₂)、オーバーハング形状(80%H₂)と変化する。更に、室温で液状に堆積する40%H₂の条件で、基板温度を100°Cに上昇させると、コンフォーマル形状に変化した。これらの膜をFTIRで測定し、2962-2872cm⁻¹(CH₂, CH₃基と同定)の吸収量と堆積形状の相関(図7-10)を調べた結果、やはり液相およびコンフォーマル状に堆積する条件ではCH₃基の混入量が多かった。このことは、基板温度250°Cで堆積を行った場合も同様の傾向が得られた(図7-6)。このことから、堆積形状の変化は、以下のように説明できる。図7-9(a)のように低H₂濃度の時は、CH₂やCH₃基のような有機種が非常に多く含まれるため、膜の粘度が非常に低くなり、平衡蒸気圧の低い¹⁾トレンチの底部からあたかもガラスの中に注がれる水のように堆積される。それに対し、H₂濃度を高

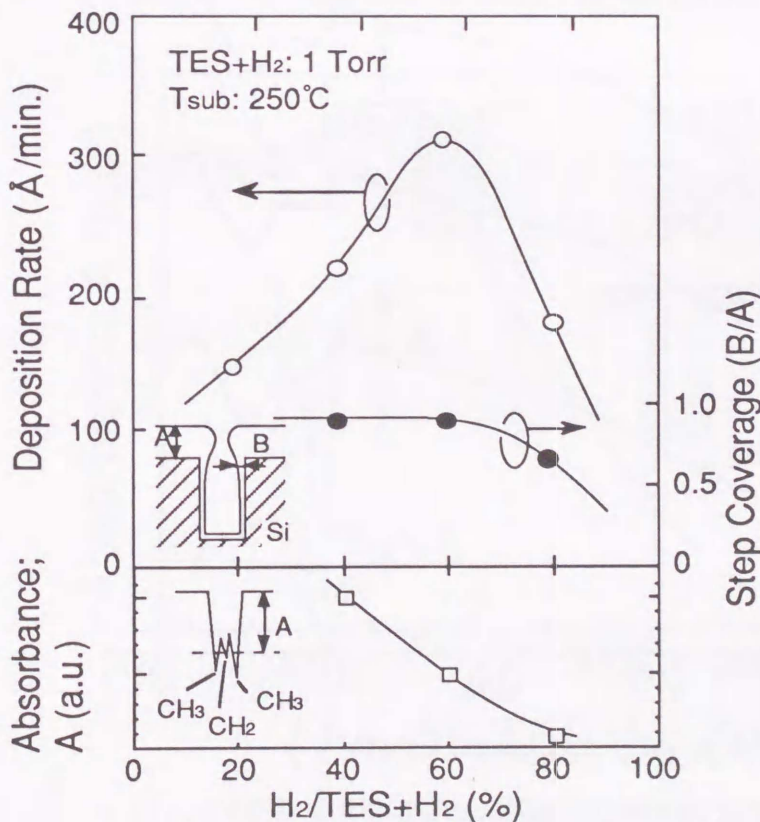


図7-6 堆積速度、段差被覆度及び膜中の有機物量の水素濃度依存性

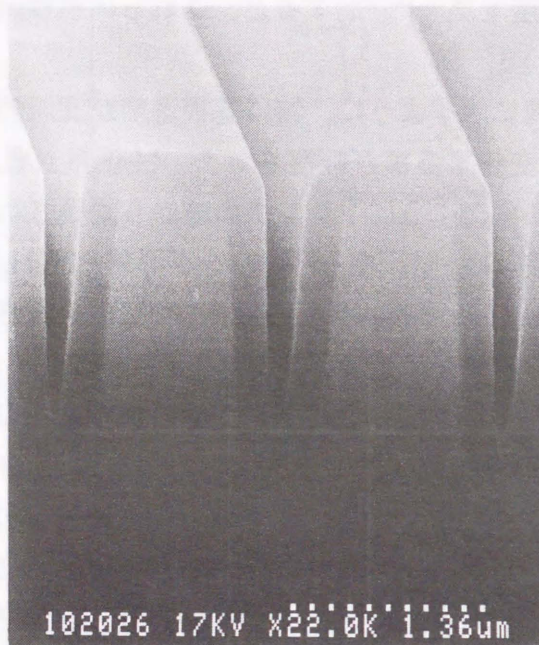


図7-7 トレンチ内に堆積させた
TES/H膜の断面SEM写真

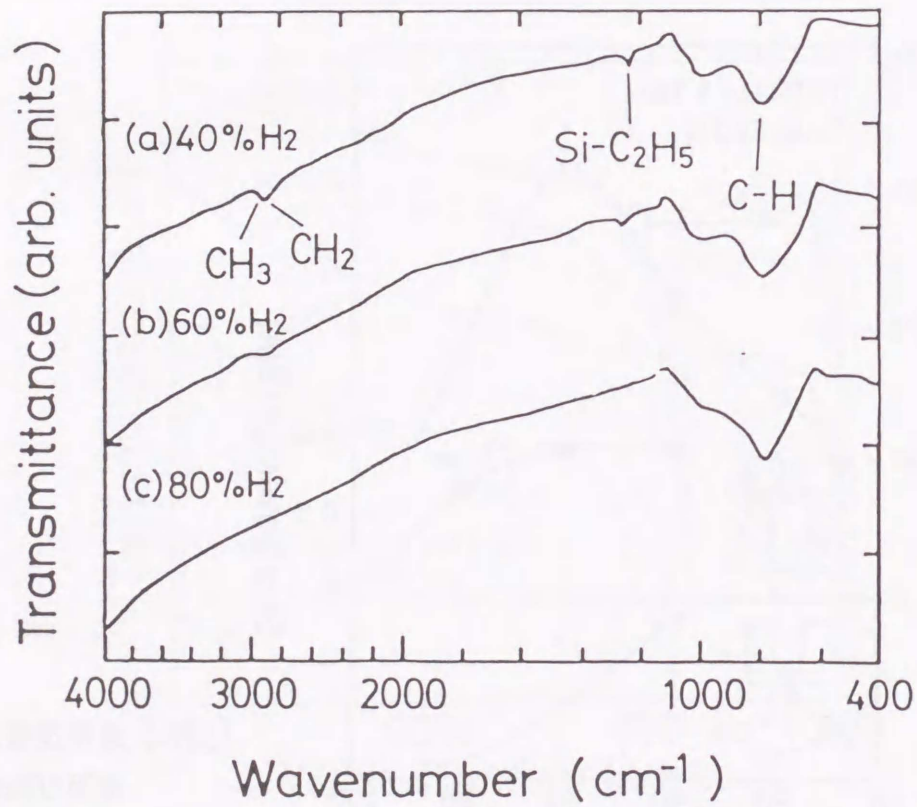


図7-8 各 H_2 濃度で成膜した有機Si膜のFTIRスペクトル

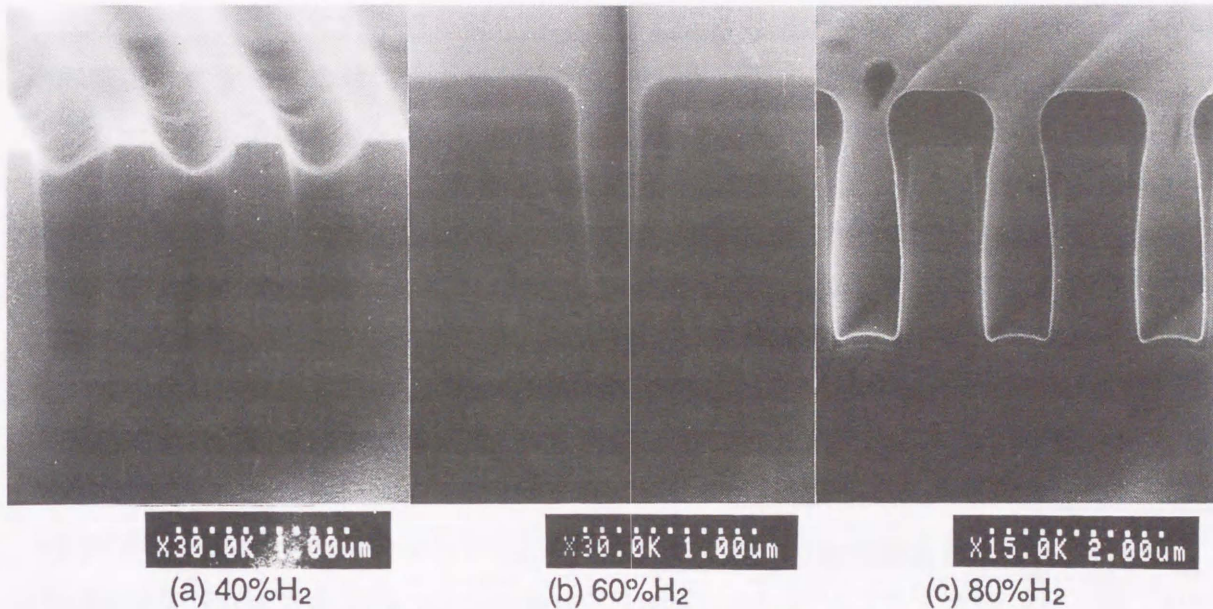


図7-9 基板温度が室温で、水素濃度40, 60, 80%の条件でトレンチ内に堆積したときの断面SEM写真

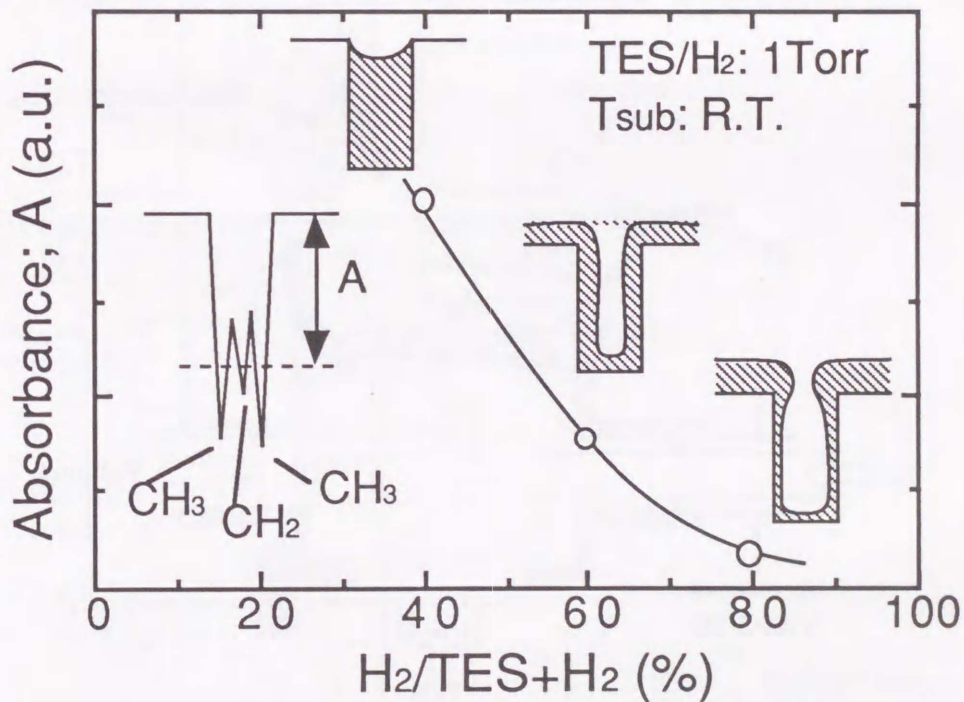


図7-10 室温で堆積させた膜中の有機物量の水素濃度依存性

くしていくと、有機種の濃度が低下していくと共に膜の粘度が高くなり、表面張力の影響でトレンチ側壁に膜が堆積しコンフォーマル形状になる。更に H_2 濃度を高くするとTES中の水素のみならず C_2H_5 基さえも解離し、原子状Siが堆積する結果、有機種の非常に少ない膜となり、堆積形状もオーバーハング状になる。

7.2 in-situ FTIR法によるTES/水素反応過程の観察

7.2.1 はじめに

層間絶縁膜の平坦化のため、TES [$Si(C_2H_5)_3H$]とH原子を用いたデジタルCVD法について前章で述べたが、TESとH原子の反応が気相、表面どちらで生じるのかという疑問がある。そこで、in-situ FTIR法を用いて、気相および表面の反応を観察する事により、TES/H反応の機構解明を試みた。

7.2.2 実験方法

in-situ FTIRによる表面観察の方法として2種類(図7-11, 7-12)の方法を用いた。その一つは、図7-11に示すようなATR (Attenuated Total Reflection: 減衰全反射)法⁴⁾をin-situ化したものである。これは、両端面を45度にカットし鏡面仕上げしたプリズムの片面に小型の真空容器(到達真空度: 1×10^{-6} Torr)を設置し、マイクロ波放電で形成した水素原子の照射やTESの導入が可能になっている。また、プリズムの大気側面にはセラミックヒーターが取り付けられ、 $300^\circ C$ まで加熱可能である。プリズム材料は、Ge基板(n型(100)、 $60 \Omega \cdot cm$ 、1.0mm厚)を用い、真空容器側片面に 1.0×10^{-6} Torr以下の圧力でa-Si膜を

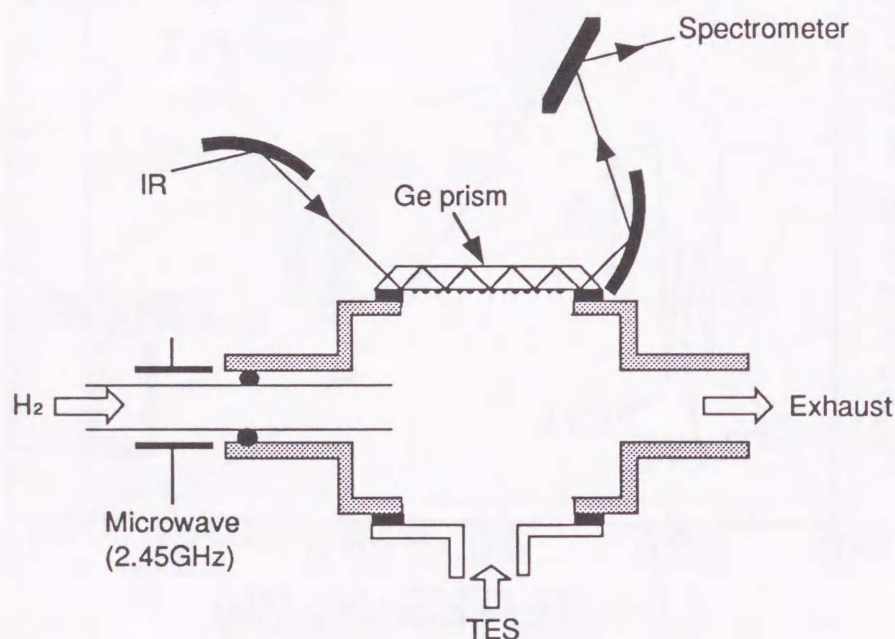


図7-11 in-situ FTIR-ATR装置の概略図

1000 Å程度EB蒸着した。Si膜を蒸着したGe(a-Si/Ge)プリズムを5%HF溶液に浸漬し、乾燥N₂で表面をブローすることによりSi表面をH/Fでターミネート⁵⁾して使用した。

真空容器を設置したプリズムを、FTIR-ATRアクセサリ(パーキンエルマー製:1640型)の光学系内に設置し、赤外(IR)光を45度にカットしたプリズムの片側端面から垂直に入射し、プリズム内で全反射を繰り返した後反対側面から出射させる。その結果、基板表面や界面に存在する結合種による赤外吸収を感度良く測定できる。

もう一つの方法は、図7-12に示すように透過型の測定をin-situ化したものである。これは、加熱冷却可能(-50~300°C)な銅製の試料台にSi基板を固定し、これを真空容器内に設置したものである。観測用のIR光は、高抵抗のSi窓を通して容器内に導入している。更に、Si基板は検出感度を上げるために、片面を多孔質化したものを用い⁶⁾、これを真空中で150°Cに加熱し、表面の水分を除去した表面を使用した。また、in-situ ATR法と同様に、マイクロ波放電で形成した水素原子の照射やTESの導入が可能になっている。

両測定法の特徴は以下の通りである。ATR法はプリズム片側面で10回程度の多重反射するため、透過法に比べるとより感度の高い測定が可能である。しかし、IR光がプリズム内を長距離通過する必要があるため、プリズム自身の自己吸収で、低波数側(Geの場合700cm⁻¹以下)の情報を見ることができない。また、プリズムの一部が大気に露出してい

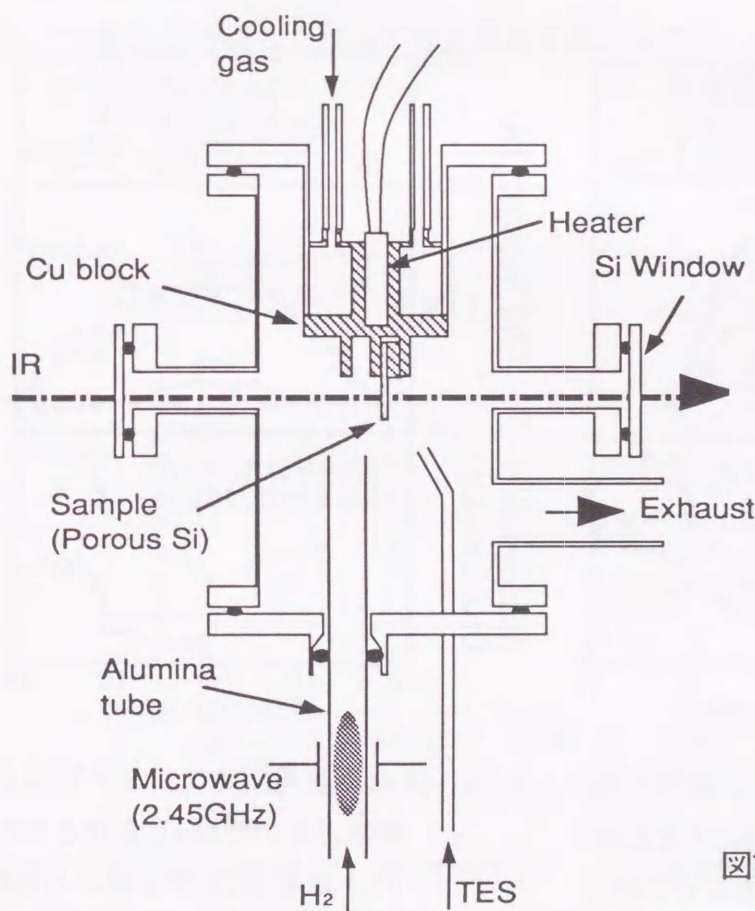


図7-12 透過型のin-situ FTIR装置の概略図

るため冷却しての測定では、雰囲気中の水分の影響を除去することが困難である。一方、透過法では、検出感度は高くはないが、IR光が通過する距離(Si基板の厚さ分:約500 μm)が短いため、 400cm^{-1} 程度まで観測可能である。また、観察試料が、真空中にセットされているので雰囲気中の水分の影響を除去することが容易である。

7.2.3 H原子の吹き付け効果

7.1.3で示したように、TES/Hの反応で膜が形成することは明かであるので、TES/Hの気相中での反応距離、つまり、図7-1でのアルミナ管端と基板表面との距離 d を変化させて、基板上での堆積膜厚分布および CH_2 , CH_3 の含有量分布を調べた。その結果を図7-13 (基板温度:室温)、図7-14 (基板温度: 250°C)に示す。図中に示すアルミナ管の内径は11mm ϕ 、TES、 H_2 の流量および流量比(=1)は一定で行った。一般に膜の堆積が気相中での前駆体の形成で引き起こされる場合、堆積膜厚の最大部分は、ガス供給部の近接部ではなく、気相中での反応が進行した下流側に位置する⁷⁾が、基板温度が室温の場合(図7-13)、距離 d が長くなるに従い堆積膜厚は単調に減少している。しかも、距離 d が4cm以下の時には、アルミナ管直下のみ膜の堆積が観察され、膜中のメチル基の量も中心部で少なくなっている。基板温度が 250°C の場合(図7-14)も、やはりアルミナ管直下の堆積膜厚が

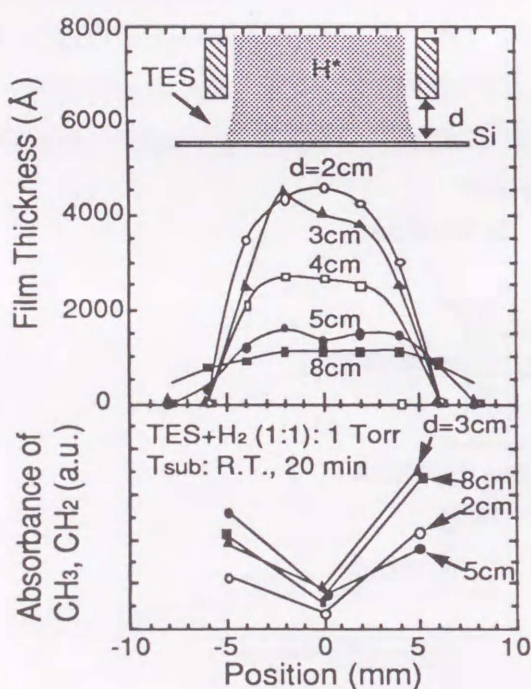


図7-13 水素放電用のアルミナ管端と基板表面との距離 d を変化させた時の、堆積膜厚分布および CH_2 , CH_3 の含有量分布(T_{sub} ; 室温)

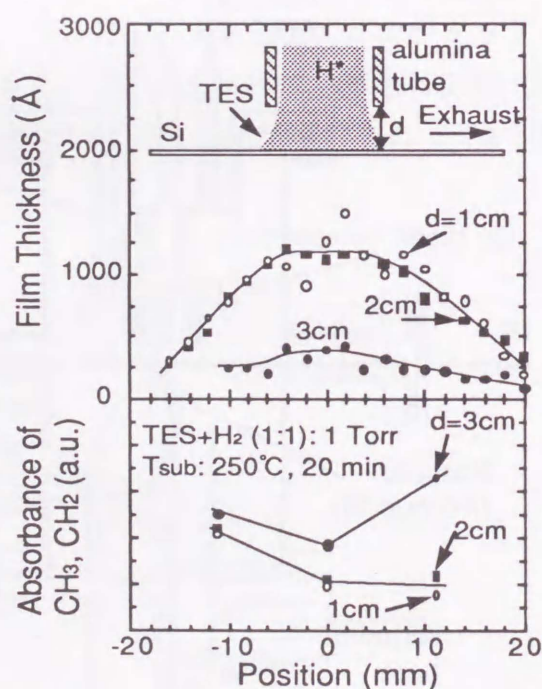


図7-14 水素放電用のアルミナ管端と基板表面との距離 d を変化させた時の、堆積膜厚分布および CH_2 , CH_3 の含有量分布(T_{sub} ; 250°C)

増加している。これらの結果から、TES/H反応は基板表面あるいは極く近傍で起こっていると考えられる。更に、詳細を調べるために、気相中および表面上のin-situ FTIR観察を行った。

7.2.4 TES/水素反応の気相反応観察

まず図7-12でSi基板をセットしない状態で、気相中でのin-situ FTIR測定を行った。図7-15に気相中で観察した(a)TES/H原子(マイクロ波放電有り)および(b)TES/H₂(マイクロ波放電無し)のFTIRスペクトルを示す。TES分圧:2Torrに対して、H₂分圧を2~30Torrの範囲で変化させたが、両スペクトルの間には吸収強度の変化、ピークシフトのいずれも認められなかった。次に水素の代わりに重水素(D₂)を用いて同様の測定を行った(図7-16)。その結果、TES:2Torrに対してD₂:10Torr以上で(a)TES/Dでのみ1500cm⁻¹付近にSi-Dの新しい吸収が現れ、それと同時にSi-Hの吸収量が低下した。この新たに出現したSi-Dの吸収強度と減少したSi-Hの強度がほぼ一致していることから、気相中のTES/Hの反応は、TES分子中のSi-H (74kcal/mol)²⁾がH原子と置換反応を起こすことはあっても分解・重合反応は起きないことを示している。

7.2.5 TES/水素反応の表面反応観察

続いてSi表面に堆積した薄膜の結合状態を調べるため、in-situ FTIR-ATR法(図7-11)に

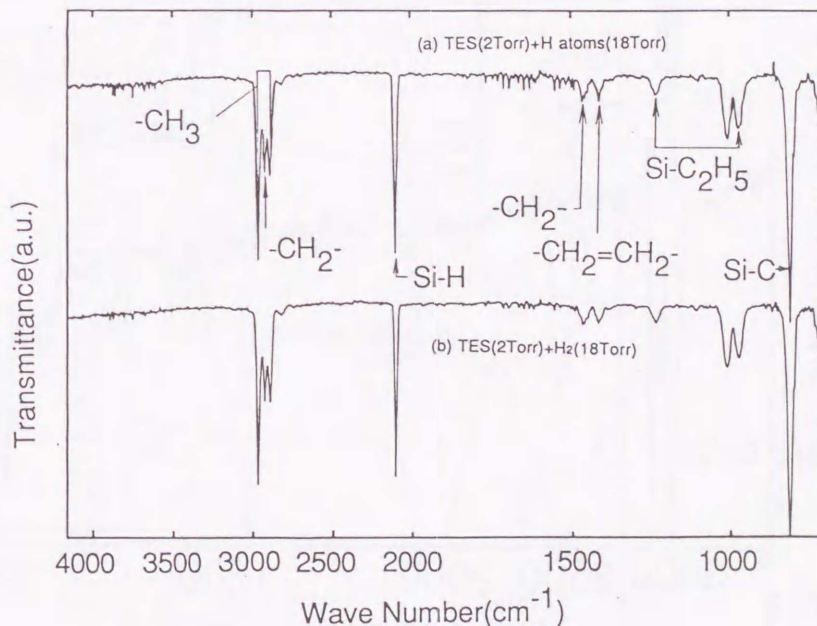


図7-15 気相中で観察した(a)TES/H原子(マイクロ波放電有り)および(b)TES/H₂(マイクロ波放電無し)のFTIRスペクトル

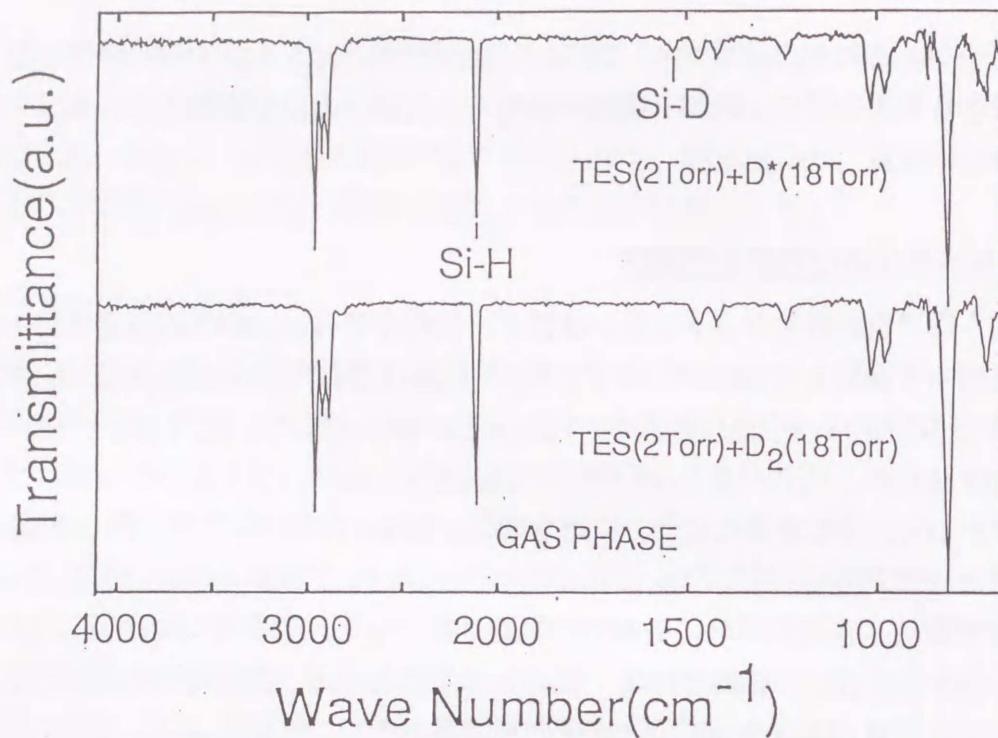


図7-16 気相中で観察した(a)TES/D原子(マイクロ波放電有り)および(b)TES/D₂(マイクロ波放電無し)のFTIRスペクトル

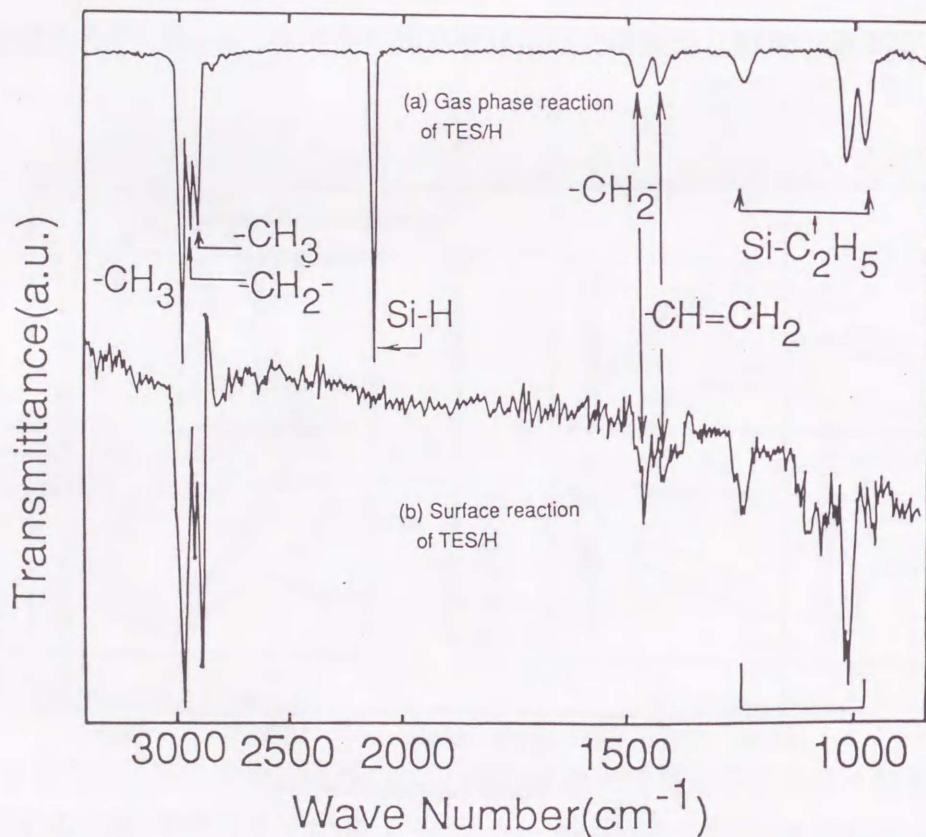


図7-17 H/FターミネートSi表面にTES/H原子を10分間室温にて導入し堆積させたSi膜のATRスペクトル(b)及び気相中のスペクトル(a)

より堆積表面の結合状態を測定した。図7-17(b)にH/FターミネートSi表面にTES(2Torr)/H原子(8Torr)を10分間室温にて導入し、堆積されたSi膜のATRスペクトルを示す。比較のため同図(a)に気相中でのFTIRスペクトルを示す。(b)の表面のスペクトルにはSi-H結合が見えていないことから、室温ではTES分子とHが基板表面で出会い、はじめてTES中のSi-HとHが反応し、 H_2 として引き抜かれてSiの堆積反応が起こると考えられる。このTES/H反応が表面でのみ起こる原因を更に、追求するために、透過型のin-situ FTIR法(図7-12)を用い冷却した基板上での反応を観察した。Si基板上にTESを吸着した表面(-50°C:a)、TESと水素原子を同時に導入して堆積させた表面(-50°C:b、室温:c)の測定結果を図7-18に示す。(b)のスペクトルでは、Si-Hの吸収がまだ残っているのに対し、(c)のスペクトルではSi-Hの吸収が消失し、Si-C₂H₅の吸収が減少しSi(CH₃)₃の吸収が大きくなっている。このことから、TES/Hの反応は、(1)水素原子がエチル基と反応することによりSi-CH₃という強い結合を形成し、その結果Si-H結合が弱まり解離、重合が進行する。(2)Si-H結合が最初に解離し、その結果重合が進行するという2種類の反応が考えられる。これらのどちらが起こっているのかを確かめるために、Si-H、Si-C₂H₅及びSi(CH₃)₃の吸収強度の基板温度依存性を求めた。ここで、各温度での吸着量の違いを規格化するために、CH₃の吸収強度に対する比でプロットした。その結果、図7-19に示すように、Si-H結合が最も温度に依存することがわかった。更に、分子中にメチル基を含んだガス(DMES; Si(CH₃)₂(C₂H₅)H)や、Si-H結合数の異なるガス(TeES; Si(C₂H₅)₄, TES; Si(C₂H₅)₃H

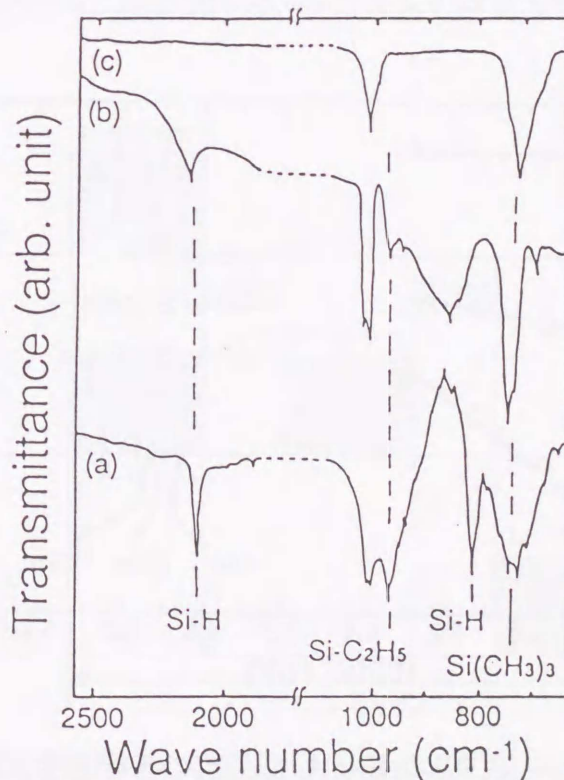


図7-18 Si基板上にTESを吸着した表面(-50°C:a)、TESと水素原子を同時に導入して堆積させた表面(-50°C:b、室温:c)のin-situ FTIRスペクトル

及びDES; Si(C₂H₅)₂H₂)を用いて堆積特性を調べた。もし、上記(1)の反応が起こっている場合、原料ガス分子中にメチル基を含んだDMESがTESよりも堆積速度が早くなるはずであるが、実際には、TESの堆積速度が早いという結果が得られた。また、図7-20に示すように、分子中のSi-H結合数が増加するに従い堆積速度が増加した。これは、水素原子との反応確立が増加した結果と考えられ、TES/Hの反応が、TES中のSi-Hと水素が反

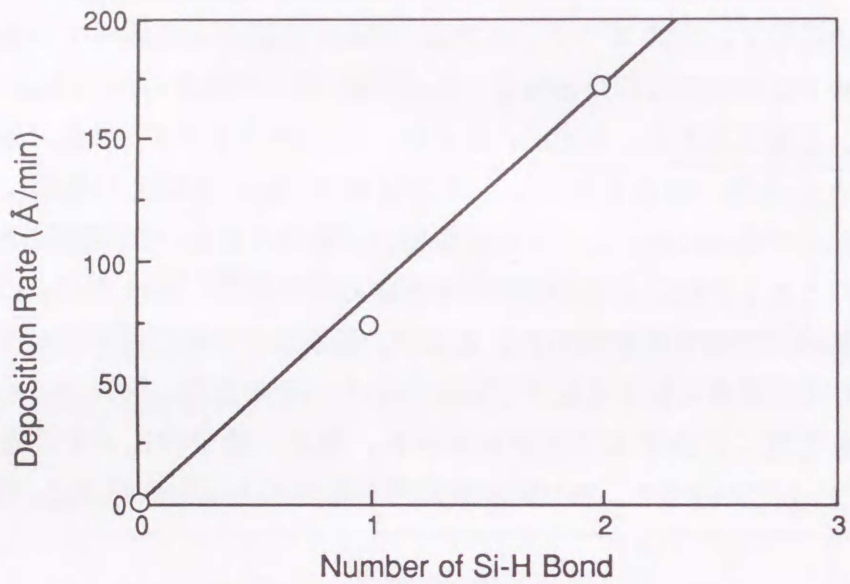


図7-20 堆積速度と原料ガス分子中のSi-H結合数との関係

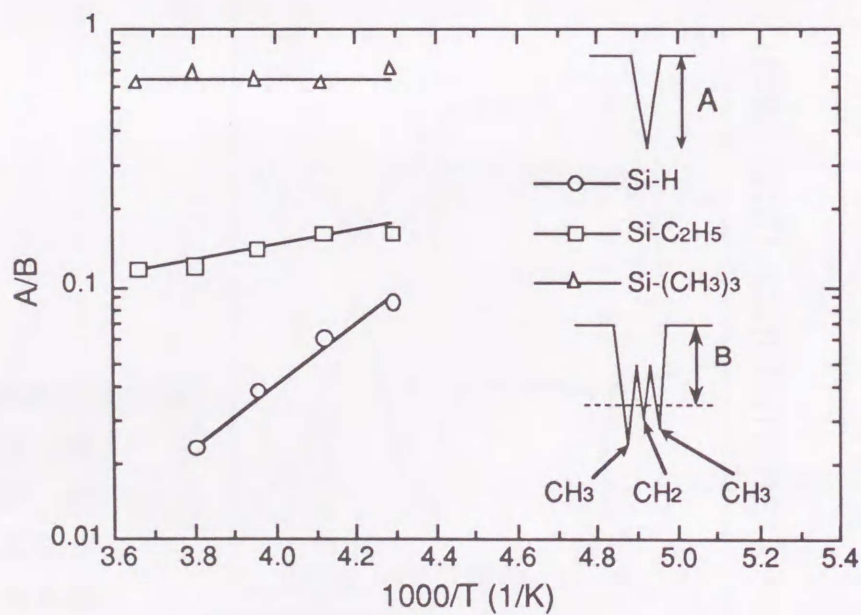


図7-19 Si-H, Si-C₂H₅及びSi(CH₃)₃の吸収強度の基板温度依存性

応し、Si-H結合が解離することにより起こることが示された。しかも、Si-H結合の解離反応は、基板表面から供給される熱エネルギーを得て起こっていると考えられる。

7.3 デジタル法によるSi酸化膜および窒化膜の形成

7.3.1 TES/水素+酸化によるSi酸化膜のデジタルCVD

次に、Layer-by-layer的に堆積させるデジタルCVDを試みた。この方法は、TESと水素原子の反応により C_xH_y 基を多量に含んだ有機Si膜の堆積(数Å)と、その膜の酸素原子による酸化を繰り返すことにより、良質の酸化膜を形成する方法である。図7-1および図7-21に、デジタルCVDの装置及びガス導入のタイムシーケンスを示す。反応室は、ターボ分子ポンプにより 10^{-7} Torr台まで真空排気した後、TES/ H_2 及び O_2 ガスをパルス状にSi基板状に導入した。図7-22に示すように酸素パルス幅を大きくしていくと、1サイクル当りの堆積速度は減少する。ここで、TES/ H_2 による初期膜厚は、1サイクル当り10Åである。また、それと同時に、FTIRから求めたSi- C_2H_5 結合の量も酸素パルス幅に対して減少する。これらのことは、酸素ラジカルによる酸化反応により、膜中の C_xH_y 基が除去され、完成度の高い酸化膜が形成されていくことを示している。更に、初期膜厚を薄くすると、図7-23のFTIRスペクトルに示すように、 1100cm^{-1} のSi-O伸縮モードの吸収が大きく、 C_xH_y 基に起因する吸収が非常に少ない良質の酸化膜が形成できた。しかし、希フッ酸のエッチング速度は熱酸化膜より約10倍程度早く、更に膜質の向上が必要である。

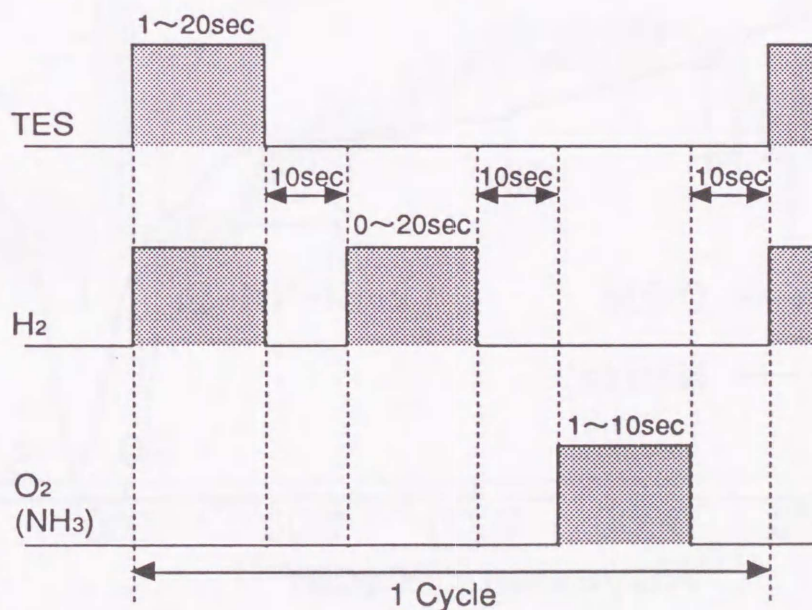


図7-21 デジタルCVDにおけるのガス導入のタイムシーケンス

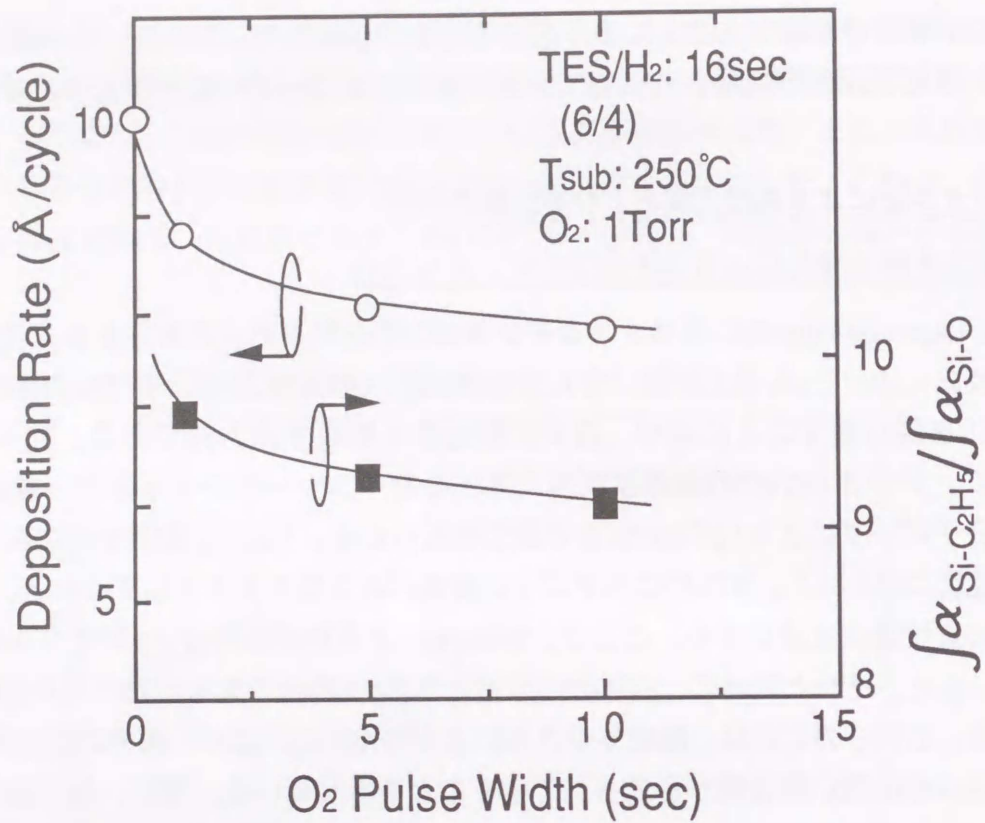


図7-22 堆積速度とFTIRから求めたSi-C₂H₅とSi-O結合の積分強度比の酸化時間依存性

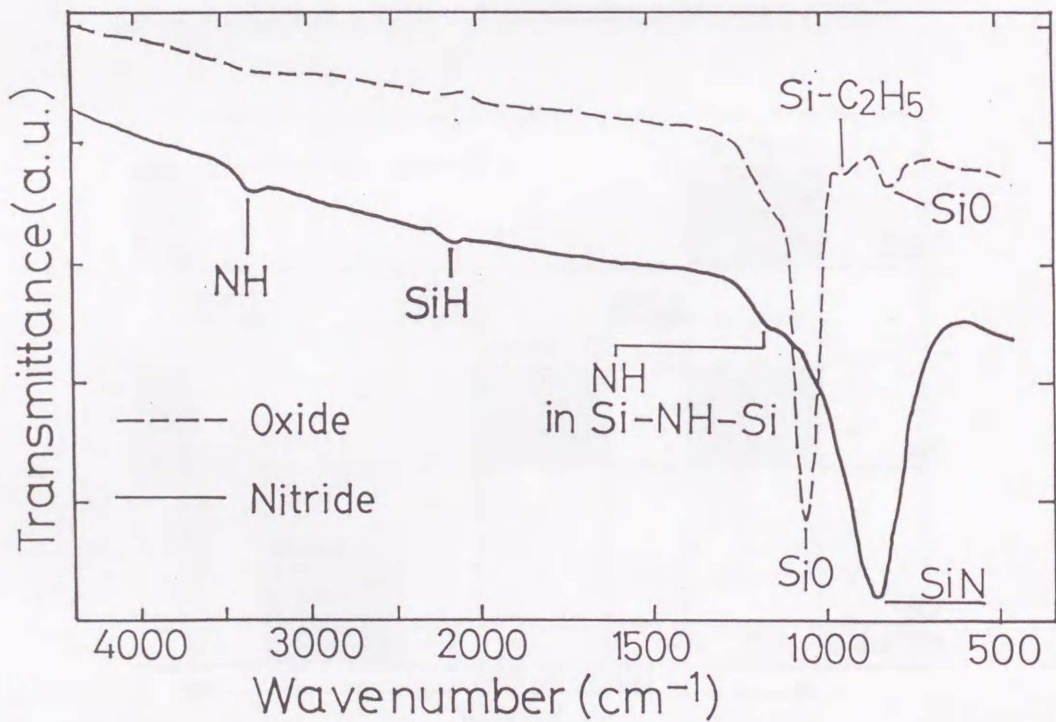


図7-23 デジタル法で形成した酸化膜、窒化膜のFTIRスペクトル

7.3.2 TES/水素反応による有機Si膜へのH原子照射効果

前述したように、マイクロ波励起のO原子によりデジタル的に酸化する事で有機物の混入がほとんど無いにもかかわらず、希フッ酸溶液によるエッチング速度が熱酸化膜の10倍程度と早くなっている原因を以下のように考えた。有機基を多量に含む膜を直接酸化するため、酸化膜中に多くの欠陥を含む疎な構造となっているためと考えられる。そこでTES/H反応で形成した膜にH原子の照射を行い、膜中の有機基を引き抜くことを試みた。まず図7-11に示すFTIR-ATR装置を用いH原子照射前後の表面をin-situ観察した。図7-24はH原子照射前後の変化を示すATRスペクトルである。各吸収が上向きになっているのは、H原子照射後に各結合が減少している事を表している。これより明らかに、H原子照射によりSi-C₂H₅結合の分離、及びメチル基を始めとする有機基の脱離が著しく起きている。

そこで、デジタル法における酸化過程の前にH原子照射の過程を付加した結果、図7-25に示すように水素原子照射時間とともに、BHFによるエッチング速度が低下し、初期膜厚5Å、基板温度300°Cの条件で、熱酸化膜の約1.5倍まで低下できた。更に、図7-26に示すように酸化膜の耐圧はH原子照射処理を行うことにより大幅に改善された。

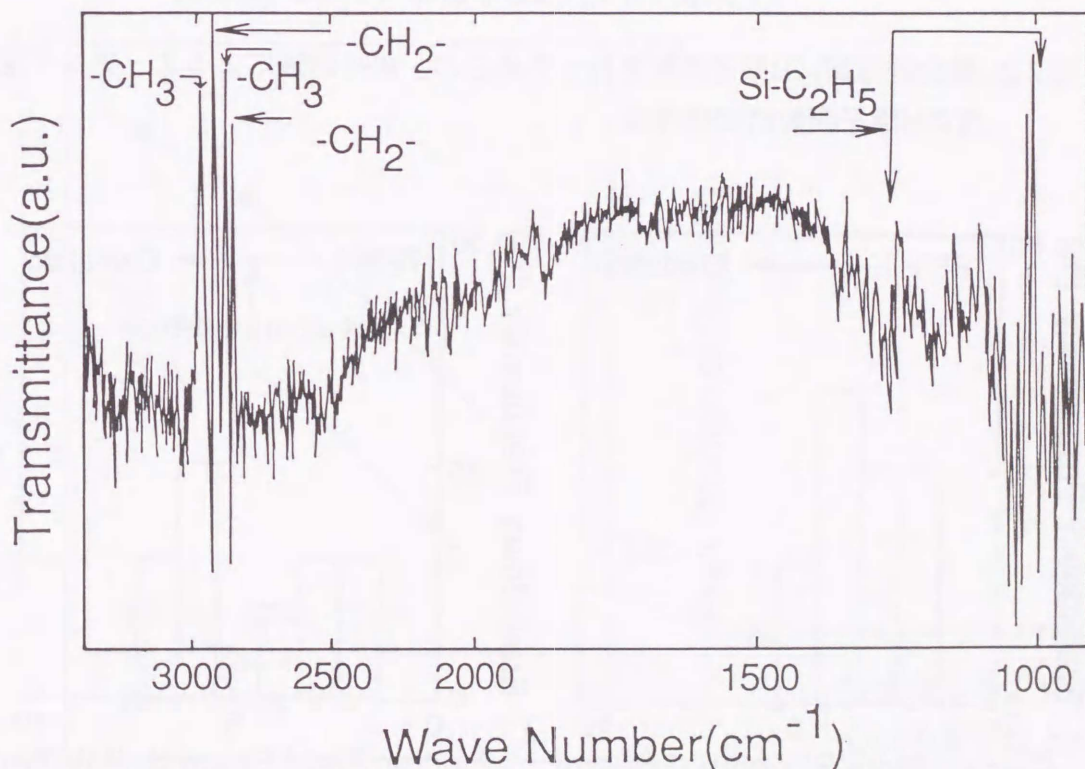


図7-24 H原子照射前後の変化観察したFTIR-ATRスペクトル

7.3.3 TES/水素+窒化によるSi窒化膜のデジタルCVD

更に、窒化膜の形成を試みた。まず、図7-21のO₂の代わりに、膜中に水素結合が入ることを考慮にいて、N₂ガスを用いて窒化を試みたが、TES/H₂膜は窒化されなかった。そこで、窒化ガスをN₂からNH₃に変更した結果、窒化膜は形成されたが、堆積温度が250

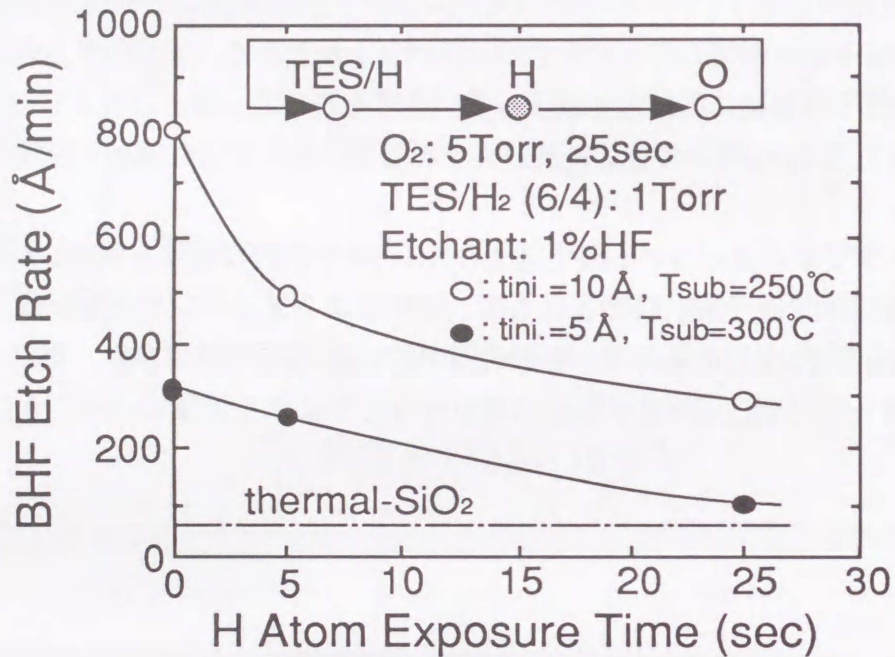


図7-25 酸化過程前にH原子照射を行った場合の、BHF溶液によるエッチング速度のH原子照射時間依存性

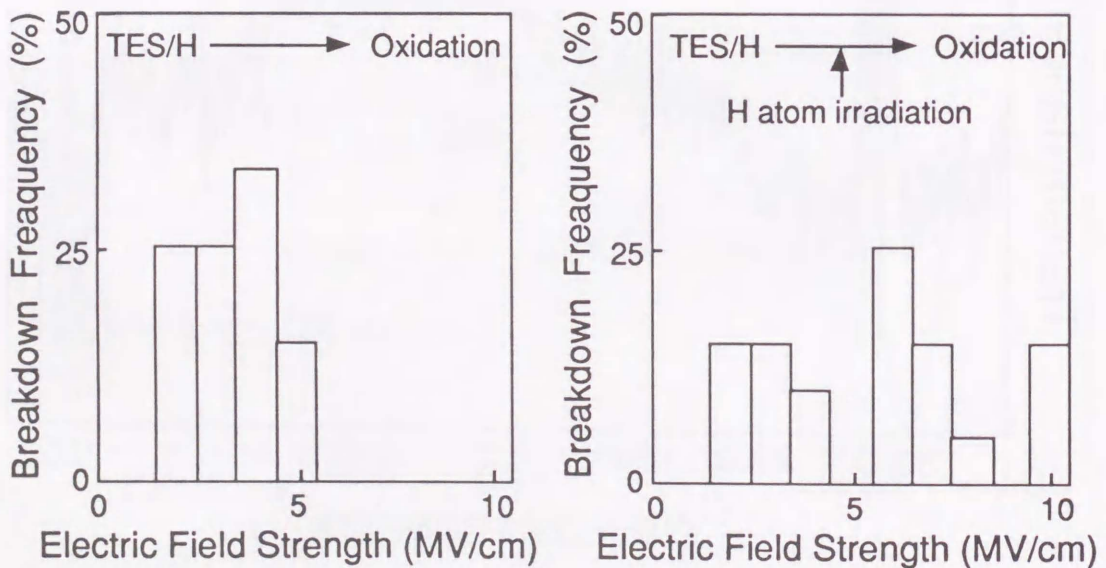


図7-26 H原子照射の有無による絶縁耐圧分布の変化

℃では十分窒化されなかったため、全過程を300℃に保った。図7-23に示す窒化膜のFTIRスペクルのように、酸化膜と同様に窒化膜の作製に成功した。形成された窒化膜は、Si-N (840cm⁻¹)、Si-H (2150cm⁻¹)、N-H (3330, 1200cm⁻¹)の結合が観測され、典型的なプラズマCVD膜の特性を示している。図7-27は、NH₃ガスを5Torrで5秒放電したときの、初期膜厚に対する、N/Siの原子比とXPSによるSi_{2p}のピーク値の変化を示している。初期膜厚が薄くなるに従いN/Si比は大きくなり、Si_{2p}のピーク位置もストイキオメトリな窒化膜の値に近づいていき、より窒化されていることがわかる。しかし、N/Siの値は正規の値である1.3よりかなり低く、NH₃放電時間を長くしても変化しなかった。また、XPSの測定結果から、窒素の半分程度の量の酸素が膜中に含まれていることがわかった。これは、NH₃プラズマによって石英管がエッチングされて出てきた酸素原子によるものと思われる。ただ、石英管をアルミナ管に変えて堆積した膜でも余り向上せず、また、熱CVD法で堆積させた膜をXPS観察した場合においてもN/Si比が0.9であったことから、それほど多くの酸素は含まれていないと考えられる。

以上の反応を振り返ると、NH₃中には水素原子が含まれているので、TESとの同時反応で窒化膜を堆積することが可能と考えられる。しかし、図7-28に示すように、NH₃濃度が低い時は断差被覆度が良いが、N/Si原子比が低く、膜質が悪く、NH₃濃度が高くなると共に膜質は向上するが、断差被覆度は劣化することが判明し、やはり被覆度と膜質を両立させるにはデジタル法が不可欠であることが明らかになった。

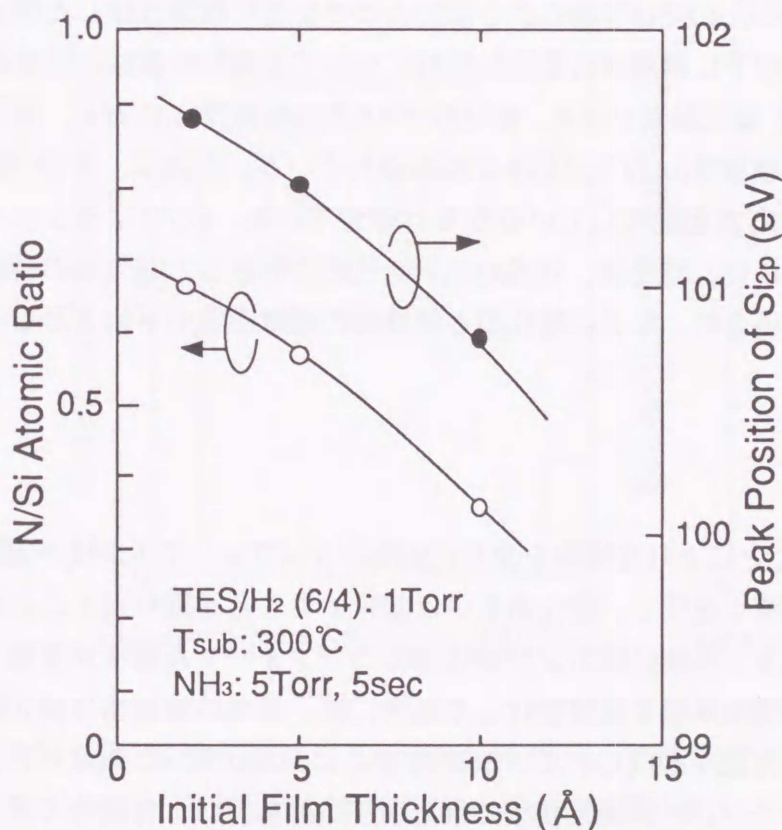


図7-27 NH₃ガスを5Torrで5秒放電したときの、N/Siの原子比とXPSによるSi_{2p}のピーク値の初期膜厚依存性

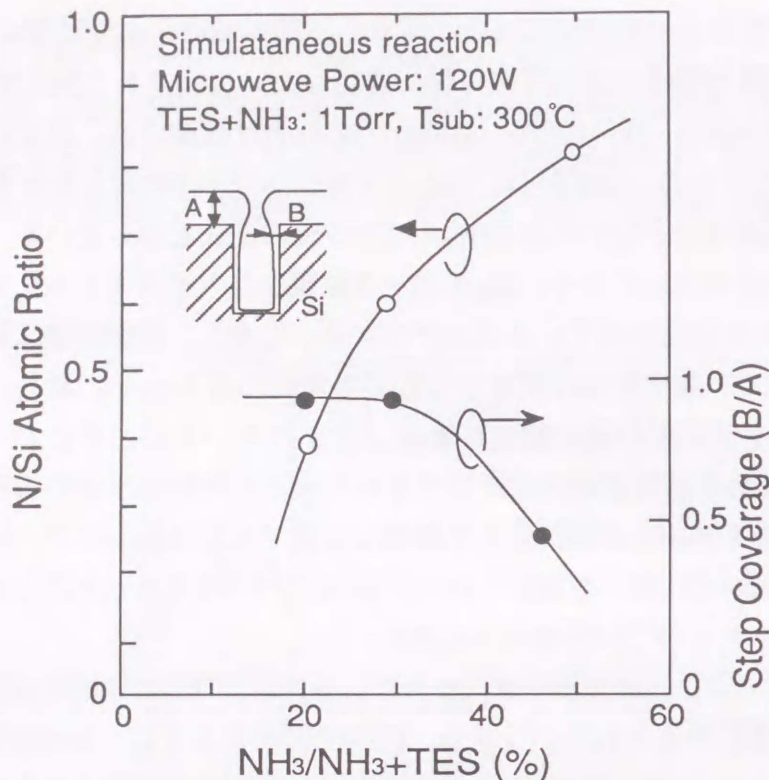


図7-28 TES/NH₃を同時に導入して窒化膜を堆積したときの、N/Si原子数比と段差被覆度のNH₃濃度依存性

7.3.4 Si酸化/窒化膜の多層積層膜

酸化と窒化を数回ずつ繰り返すことにより、酸化膜/窒化膜の積層膜を形成することを試みた。その結果、図7-29に示すSEM写真のように20Åずつ交互に積層堆積した構造が高分解SEMで確認できた。以下に積層膜の電気的特性について予備的な実験結果を示す。図7-30は耐圧特性を示す。窒化膜が11.6Å、酸化膜が6.6Åの積層膜(a)に対し、窒化膜が5.8Å、酸化膜が13.3Åの積層膜(b)の方が耐圧が断然優れている。理由は、後者の膜は酸化膜が厚いので窒化膜の応力を緩和しているからと考えている。表7-1はデジタルCVDによる酸化膜、窒化膜各単体、積層膜、TES/NH₃同時反応で形成した窒化膜の各誘電率の比較である。積層膜の場合は、まさに酸化膜と積層膜の誘電率値の平均を示している。

7.4 まとめ

TESとH原子を反応させることにより有機物を含んだSi膜のコンフォーマル堆積が実現できた。また、このSi膜を極薄く堆積し、酸化あるいは窒化することを繰り返すことにより、有機物をほとんど含まないSi酸化膜および窒化膜のコンフォーマル堆積が実現できた。酸化膜については、有機Si薄膜を直接酸化した場合には、膜中の有機物は酸化除去されるが、構造欠陥を含んだ膜が形成されて、BHF溶液によるエッチング速度が非常に早い膜になることが分かったが、Si薄膜堆積後に水素原子照射を行い、有機物の除去

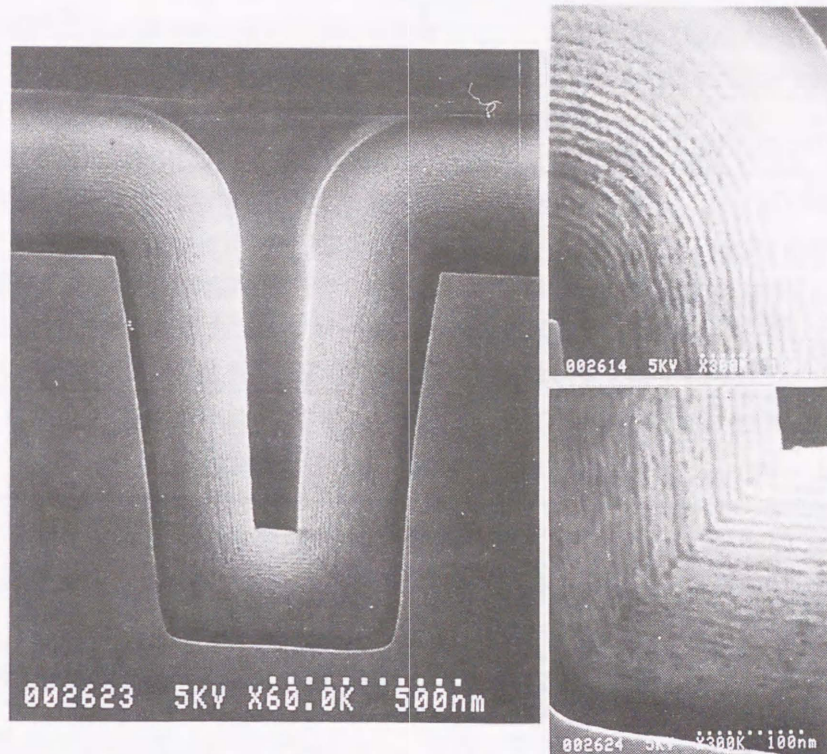


図7-29 20 Å づつ交互にトレンチ内に堆積した酸化/窒化積層膜の高分解SEM写真

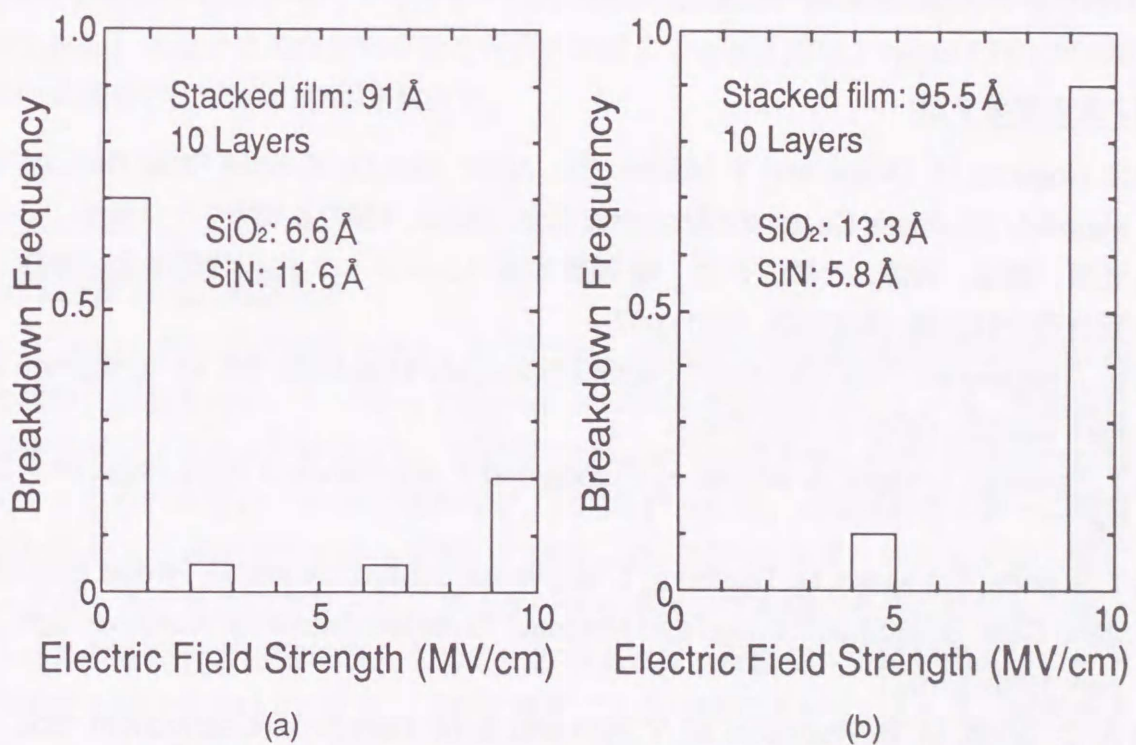


図6-30 窒化膜が11.6 Å、酸化膜が6.6 Åの積層膜(a)及び窒化膜が5.8 Å、酸化膜が13.3 Åの積層膜(b)の絶縁耐圧特性;

表7-1 デジタル法及び同時反応で形成した膜の誘電率の比較

Sample	Film thickness (Å)	Dielectric constant (F/m)
Digital CVDSiO ₂ film (Initial thickness; 5 Å)	199	4.31
Stacked film (SiO ₂ ; 20 Å/SiN; 17.4 Å)	448	5.01
Digital CVD SiN film (Initial thickness; 5 Å)	174	5.17
Simultaneous CVD SiN film TES/NH ₃ ; 1Torr (30%NH ₃)	300	3.55

を行った後に酸化することで解決できた。更に、酸化反応と窒化反応を交互に行うことによりSi酸化/窒化積層膜の形成に成功し、その電氣的評価を行った結果、酸化膜層の厚さを厚くすることにより、窒化膜のストレスを緩和した高耐圧の積層薄膜が形成できることが分かった。

in-situ FTIR法による気相中および表面上の観察から、TES/H反応は、基板表面上あるいは表面近傍でTES中のSi-HがH原子と反応し、解離する事で進行することが示された。

第7章の参考文献

- 1) S. Noguchi, H. Okano and Y. Horiike: Ext. Abstr. 19th Conf. Solid State Devices and Materials (Business Center for Academic Soc., Japan, 1987) p.451.
- 2) 金原、岡田、河津、小間、八百 編: 薄膜作成ハンドブック(応用物理学会/薄膜・表面物理分科会編, 共立出版, 1991) p37.
- 3) L. J. Bellany ed.: The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, 3rd ed. (Chapman and Hall, London, 1975) p.13, p.374.
- 4) T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda and Y. Nagasawa: J. Appl. Phys. 64 (1988) 35.
- 5) T. Sunada, T. Yasaka, M. Takakura, T. Sugiyama, S. Miyazaki and M. Hirose: Ext. Abstr. 22nd Conf. Solid State Devices and Materials (Business Center for Academic Soc., Japan, 1990) p.1071.
- 6) A. C. Dillon, M. B. Robinson, M. Y. Han and S. M. George: J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 437.
- 7) T. Kawahara, A. Yuuki and Y. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 2925.

第8章 Alの選択CVDの反応過程

微細なコンタクトホールやビアホールへの金属の埋め込み技術として、AlやWの選択CVD法が有望視されているが選択性の反応機構は明確ではない。本章では、DMAIH [AlH(CH₃)₂]、DEAIH [AlH(C₂H₅)₂]を用いてAlの選択成長を行うと同時に、in-situ XPS、in-situ FTIR-ATR測定によりAl選択CVD機構の解明を試みた結果を述べる。第2節では、まず、DMAIHを用いた場合の選択CVD特性について述べた後、in-situ XPS測定により、各基板温度で吸着/堆積させた表面を観察し、選択堆積機構を議論した結果について述べる。更に、バリアメタルとして用いられているTiN上へのAlの堆積過程について述べる。第3節では、in-situ FTIR-ATRを用いてAl堆積表面及び気相中の観察を行うことにより、堆積機構の詳細を議論する。また、第4節では、Al-CH₃結合より結合エネルギーが低いAl-C₂H₅結合を持つDEAIHを用いて、Al選択CVDを行った結果について述べる。最後に第5節で、本章のまとめを行う。

8.1 はじめに

超LSIの集積化に伴い、横方向の微細化は縦方向への展開へとしわ寄せされ、トレンチ容量や多層配線のような高アスペクト比(深さ/幅)構造が要求されている。従って、その加工と共に埋め込み法が重要な技術となっている。金属の穴埋めCVDには、タングステン(W)の選択CVDが開発中であるが^{1,2)}、選択性、再現性など実用化にはまだ問題が多いと同時に、選択性の反応機構は明確ではない。一方、アルミニウム(Al)の選択CVDも最近報告されており、注目されている³⁻⁵⁾。しかし、このAl選択CVDの反応機構は、W選択CVD同様まだよく理解されていない。本研究では、DMAIH [AlH(CH₃)₂]、DEAIH [AlH(C₂H₅)₂]を用いてAlの選択成長を行うと同時に、in-situ XPS、in-situ FTIR-ATR測定によりAl選択CVD機構の解明を試みた。

8.2 DMAIHを用いた実験

8.2.1 実験装置および実験方法

図8-1に実験に用いた装置図を示す。Al-CVDは、市販のXPS装置(島津ESCA750)に反応室を設けた装置を用い、したがって、in-situ XPS測定が可能になっている。反応室はターボ分子ポンプによって排気され、到達圧力は 1×10^{-7} Torrである。試料は、 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 程度の大きさのものをを用い、希HF処理(5%HF、1分)を行った後、XPS試料ホルダーに導電性樹脂材料である銀のドータイトを用いて固定した。試料ホルダーは、まず導入室にセットされ、ここでロータリーポンプ、ターボ分子ポンプを用い十分に排気した後、ゲートバルブを開き反応室に導入される。このように、反応室への試料導入はロードロック方式を用いており、反応室を大気に曝すことなく試料はセットされる。試料ホルダーは、ヒーター部分と水冷部分からなる加熱冷却機構と接触させることができ、これにより、試料は室温から400°Cまで温度調節可能である。Al-CVDは、原料ガスとして

DMAIHを用いて行った。DMAIHの蒸気圧は、25°Cで約2Torrと比較的高い蒸気圧を示す。実験は、キャリアガスを用いずに反応圧力 1×10^{-3} Torrで行った。反応後は、水冷により試料を室温まで冷却し、その後XPS測定室に移動させ測定を行った。また、反応室において H_2 及び NF_3 のマイクロ波放電ダウンストリームにより、基板表面をHもしくはFラジカルにより処理できるようになっている。これにより、基板表面状態の違いによる堆積状態の変化を調べることができる。

8.2.2 Alの選択CVD特性

図8-2に、P型(100)Si基板と SiO_2 基板のAl堆積速度の基板温度依存性を示す。Si上の選択成長は、基板温度が270°Cから330°Cの間で顕著にあらわれており、最大で1500 Å/min程度の堆積速度が得られている。さらに基板温度が上昇すると、360°Cあたりから選択性が失われてしまうことがわかる。図8-3に、Al選択CVDを行った時のSEM写真を示す。これから、Alのグレインは非常に大きく表面の凹凸がはげしいのが分かる。また、Al表面の成長過程のSEM観察から、時間経過と共にグレインが大きく成長していく様子がわかり、したがって、この見かけ上大きな堆積速度は大きなグレイン形成による低密度成長に原因があるのではないかと考える事ができる。しかし、一方では、同じDMAIHガスを用いてのAl単結晶成長も報告されている⁶⁾。

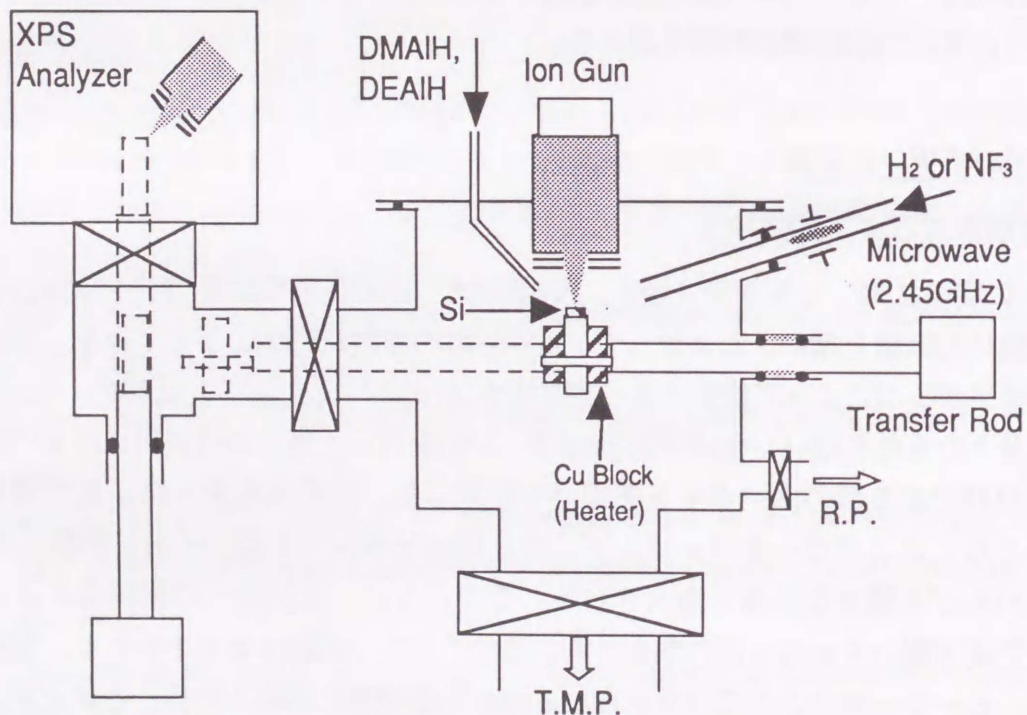


図8-1 in-situ XPS装置の概略図

8.2.3 in-situ XPS測定による選択成長機構の検討

図8-4、8-5に、基板温度200、240、300そして390°Cにおける Al_{2p} と C_{1s} のin-situ XPS測定結果を、Siと SiO_2 上それぞれについて示す。反応時間は、両基板共に2分で行った。基板温度200°Cでは、両基板上にAl膜の堆積はみられなかった。また、 Al_{2p} の波形においては、高結合エネルギー側にシフトしたピークがあらわれ、これはAl-CH₃結合であると考えられ(Alは容易に酸化されやすいため、Al-O結合であるとも考えられる)、これが両表面で測定された。また、同様に低結合エネルギー側にシフトしたピークもあらわれ、これはAl-H結合であると考えられるが、これは SiO_2 表面のみで測定されSi表面では測定されなかった。 C_{1s} の波形においては、両表面とも吸着炭素が測定された。240°Cにおいては、Al金属ピークが両表面であらわれはじめ、さらに300°Cに上昇すると、Si表面では金属Alピークが増加し堆積膜が観察されるのに対して、 SiO_2 上では堆積膜の成長は見られず依然としてAl-H結合が測定される。また、 C_{1s} の波形では、低結合エネルギー側にシフトしたピークが若干測定されることから、Si上に堆積したAl膜の一部は炭素と結合しているのではないかと考えることができる。さらに、390°Cまで基板温度を上げると選択性は失われ、Alは炭素と結合しAl-C膜を形成していると考えられる。これは、 C_{1s} の低結合エネルギー側にシフトしたピークが増加し、また Al_{2p} のピークがわずかに高結合エネルギー側にシフトしていることから考えられる。

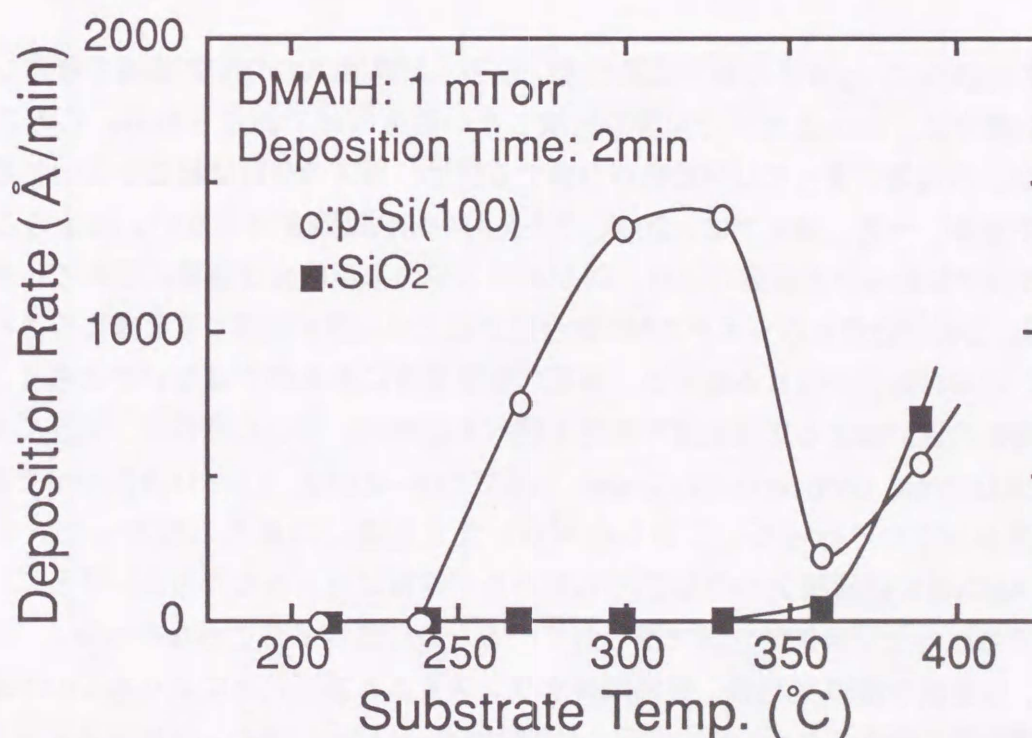


図8-2 P型(100)Si基板と SiO_2 基板上へのAl堆積速度の基板温度依存性

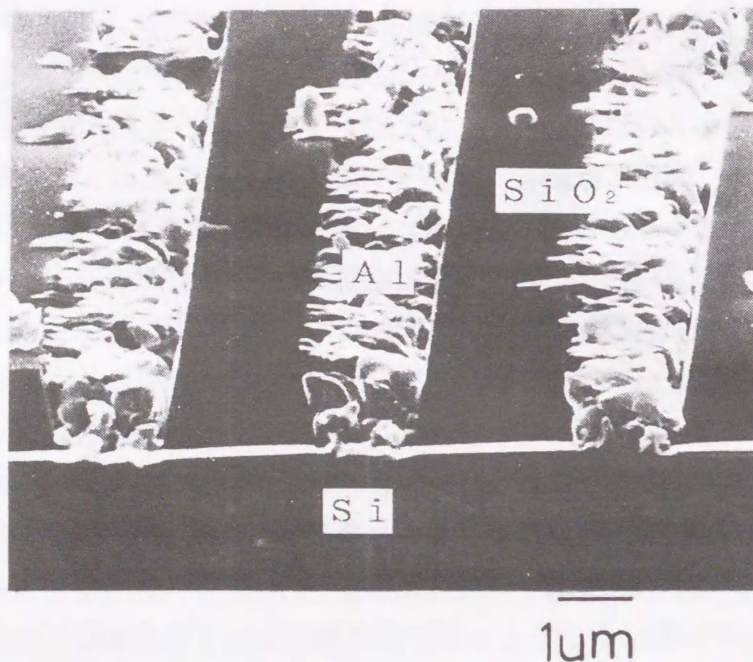


図8-3 基板温度300°CでAl選択CVDを行った時の断面SEM写真

以上の両表面の Al_{2p} 波形の測定結果の違いから、Al選択CVDの反応機構を考察してみる。Al-H結合は、 SiO_2 上だけでAl膜の堆積しない温度領域で測定される。このことから、DMAIHの吸着によってAl-H結合が存在する間は、ガスの分解は起こらないと考えることができる。一方、Si上では、200°CでさえAl-H結合は測定されない。以上のことから、Si表面では何らかの原因により、DMAIHガス中の水素結合は容易に切れてしまい、その結果、240°C近傍からジメチルAlの熱分解が起こりAl膜が堆積すると考えることができる。このAl-H結合が切れる原因が、基板の電子濃度にあるのではないかと考え、Si基板の導電性の違いによる堆積速度の差異を調べた(図8-6)。用いた基板は、n型(<0.015 、 $7.5\sim 12.5\ \Omega\cdot cm$)、undoped($>100\ \Omega\cdot cm$)、p型($0.013\sim 0.018$ 、 $9.8\sim 11.8\ \Omega\cdot cm$)であり、基板温度は300°Cで行った。しかしながら、大きな違いは見られなかった。また、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 等の絶縁膜上へのAl-CVDも試みたが堆積は見られなかった。さらに、Al、Cr膜上でも試みたが自然酸化膜で覆われているために堆積はおこらなかった。

また、Si基板を希HF処理後、長時間純水リンスすると基板表面により多くの汚染や自然酸化膜形成があることが、XPS測定より確認されている⁷⁾。また、付け加えて言えば、表面酸化でわずかにSi-O結合がXPS装置で検出できる場合には、Al選択成長はおこらな

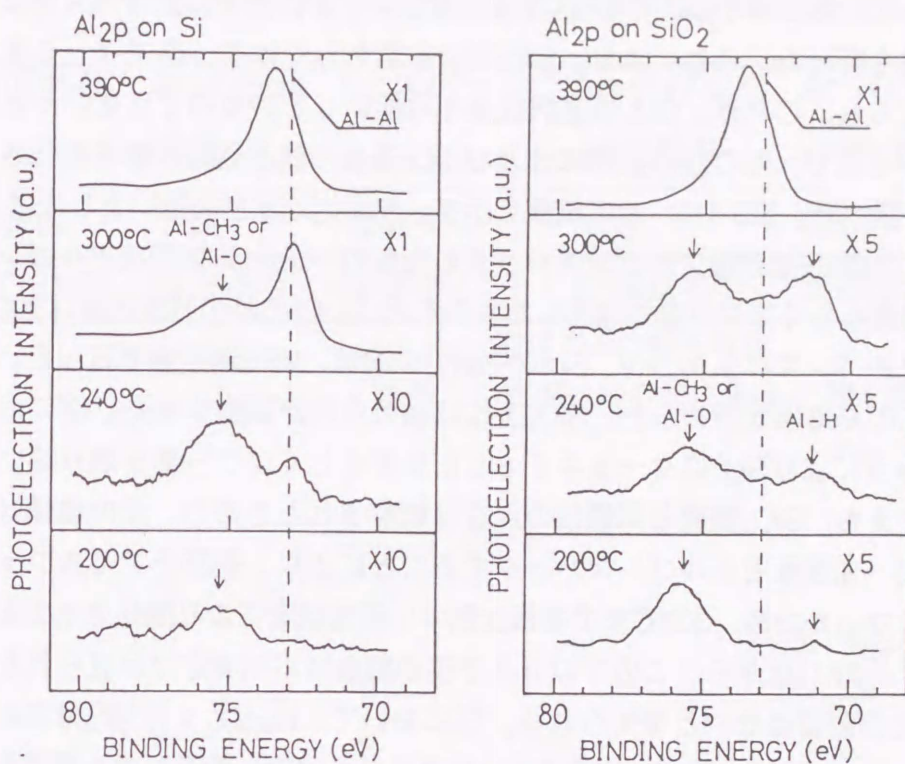


図8-4 基板温度200、240、300そして390°CにおいてSi及びSiO₂上に堆積した膜のin-situ XPS (Al_{2p})スペクトル

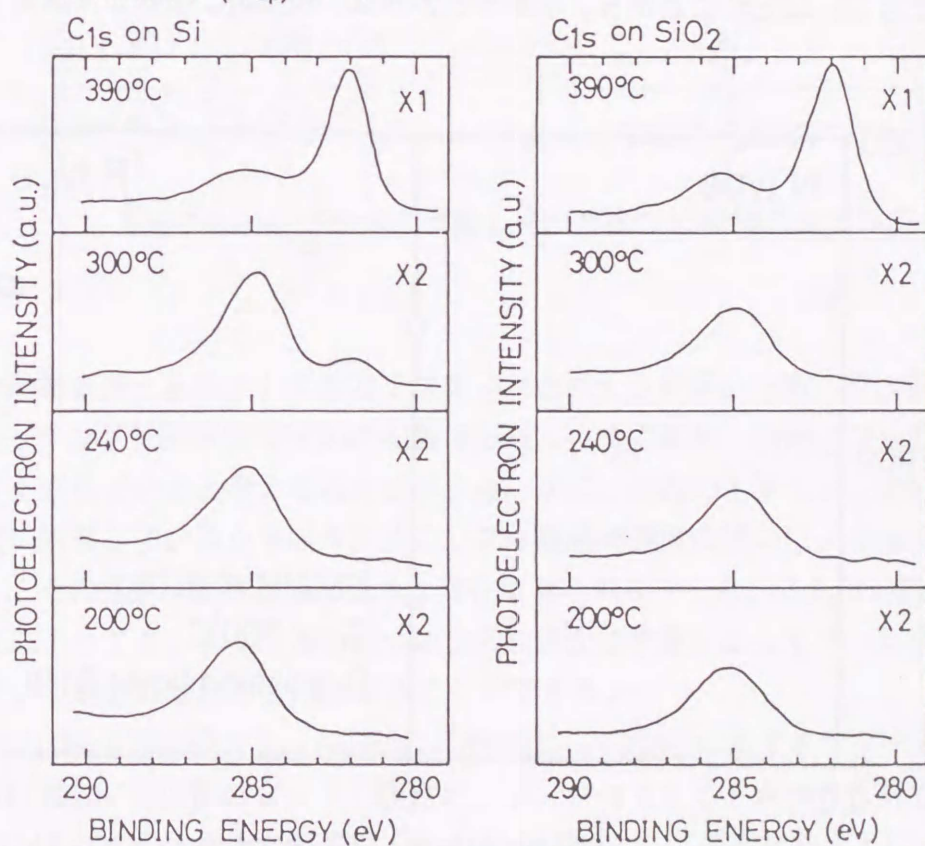


図8-5 基板温度200、240、300そして390°CにおいてSi及びSiO₂上に堆積した膜のin-situ XPS (C_{1s})スペクトル

かった。従って、本実験では、希HF処理後純水リンスを行わずに窒素ガスを吹き付けるという処理法を行った。これにより、Si表面は水素もしくはフッ素でターミネイトされていると考えられ、これが、Si上の選択成長を可能にしているのではないかと考えることができる。そこで、Al-CVD反応前のSi及びSiO₂基板の表面処理状態を変化させ、堆積状態の違いを調べた。表8-1に、その結果を示す。表面処理状態の違いとしては、①希HF処理のもの、②希HF処理後アルゴンスパッタしたもの、③希HF処理後アルゴンスパッタし、さらに水素もしくはフッ素処理をしたものを用い、CVD時の基板温度は300°Cで行った。また、アルゴンスパッタ(2KV、5x10⁻⁶Torr、1分)は、XPS測定室で行った。①においては、Si上のみ堆積が認められ、SiO₂上には核の点在が観察された。②において、アルゴンスパッタによりSi上にターミネイトした水素もしくはフッ素を取り除いたものでは、Si上でさえも、SiO₂表面と同様核の点在は観察されたものの、膜の堆積は見られなかった。ただ、Si表面をアルゴンスパッタすることにより、表面をアモルファス化し、酸化され易くなったため、300°Cまで基板加熱中に残留酸素により酸化されたと考える事ができる。しかしながら、このプロセスでSi-O結合はXPS測定では見られなかったことから、酸化の影響はないと考えられる。③において、H₂もしくはNF₃ガスのマイクロ波放電ダウンストリーム(1Torr、1分)により水素もしくはフッ素ラジカル雰囲気中に、基板を室温で曝したものでは、再びSi上に選択成長が見られた。また、SiO₂上には、核の点在が確認できた。以上のことから、水素ラジカルは、Si表面に吸着した酸素を取り除

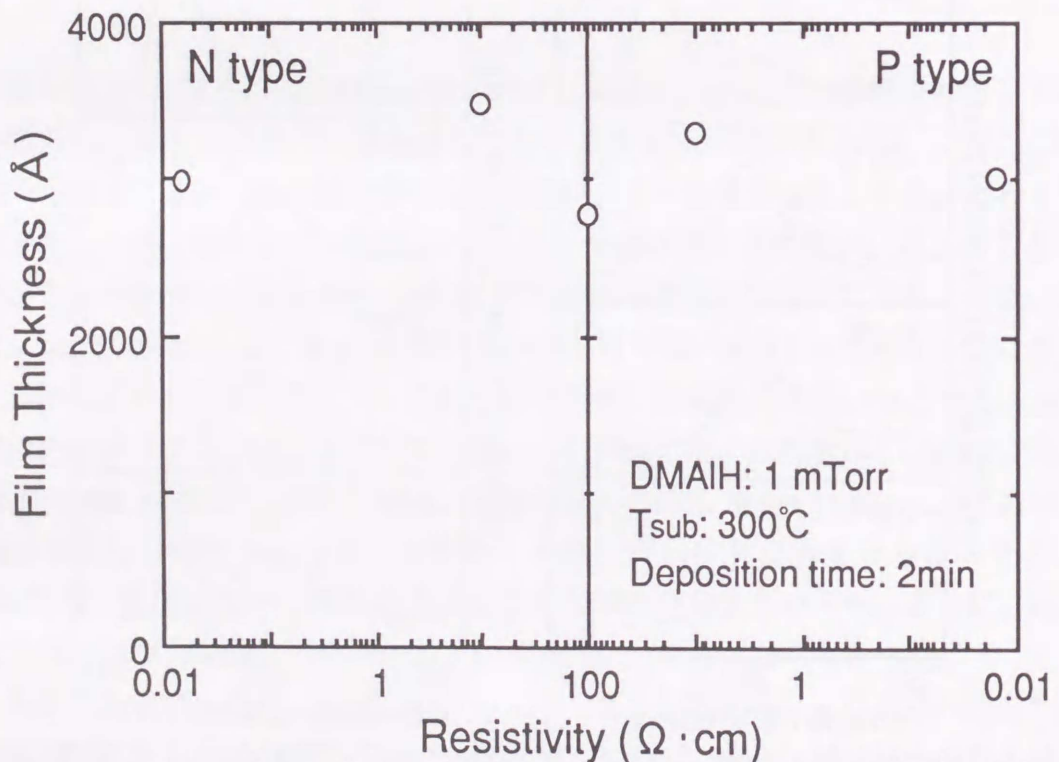


図8-6 Al堆積膜厚の基板電子濃度依存性

表8-1 Si及びSiO₂の表面処理の違いによるAl堆積状態の変化

表面処理	希HF(5%) 処理	Ar+スパッタ**	Ar+スパッタ +H処理**	Ar+スパッタ +F処理**
Si表面	堆積	堆積なし*	堆積	堆積
SiO ₂ 表面	核が点在	堆積なし*	堆積なし*	堆積なし*

* 0.3 μm程度のAlの核を確認

** 各々の表面処理の前に希HF処理を実施

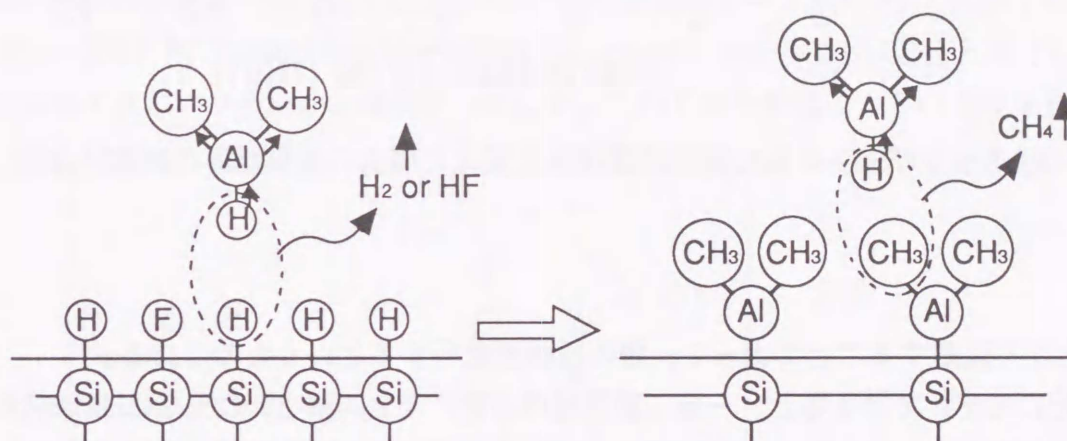


図8-7 in-situ XPSから考察したAl選択CVD機構のモデル図

き、Si表面をターミネイトするのではないかと考えられる。一方、フッ素ラジカルは、Siをエッチングし表面にSiF_x(X=1-4)層を形成し、その結果、表面はフッ素によってターミネイトされていると考えることができる。次に、表面の水素とフッ素のどちらがより膜堆積に影響しているかをみるために、フッ酸処理濃度の違いによる堆積速度の変化を調べた。その結果、堆積速度に大きな変化は見られなかった。これは、広いHF処理濃度の変化によっても、少なくとも80%以上のSi表面は水素によってターミネイトされている、という最近の報告から理解することができる。

これまでの実験結果から、Al選択CVD機構として図8-7に示すようなモデルが考えられる。まず最初にSi表面のダングリングボンドにターミネイトされた水素もしくはフッ素とDMAIHガス中の水素とが反応し、H₂もしくはHFとして脱離することによりSi上に選択的に成膜が開始され、第二層目からは、表面に残るCH₃基とDMAIH中の水素が反応し

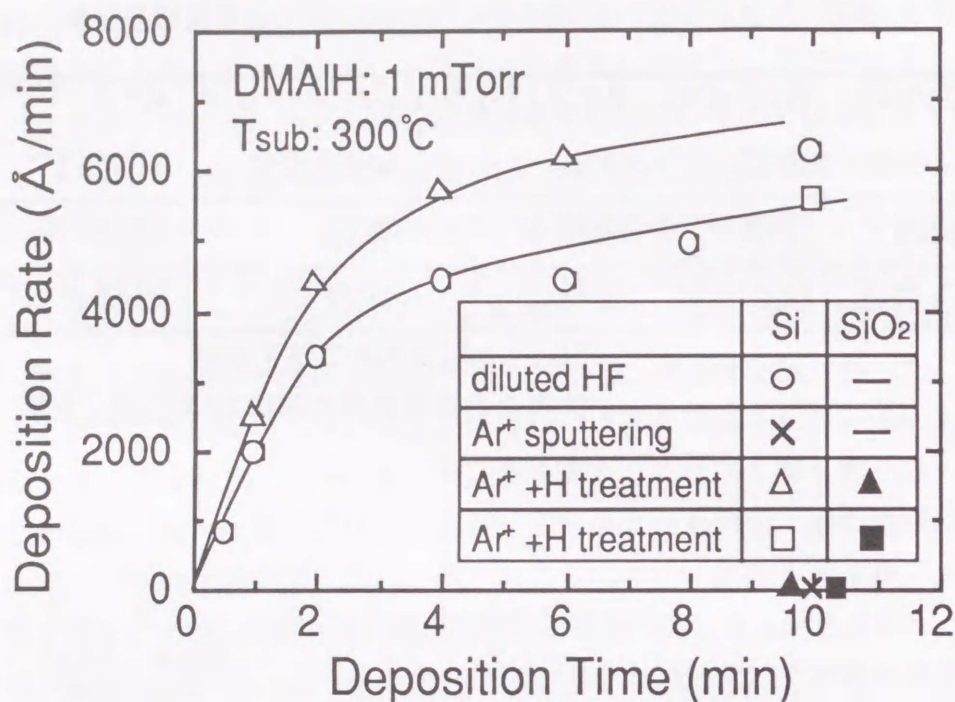


図8-8 Si及びSiO₂基板の表面処理状態を変えた場合の堆積膜厚の時間依存性

CH₄となり脱離することによって、膜の堆積が進行するというものである。

上記のモデルで考えると、一旦、膜の堆積が起こるとAl膜上のCH₃基はDMAIHガス中の水素と反応し、CH₄となって脱離し、連続的にAl膜の堆積が起こると考えられる。そこで、Si及びSiO₂基板の表面処理状態を変えた場合の堆積膜厚の時間依存性を図8-8に示す。表面処理状態としては、希HF処理したもの、希HF処理後アルゴンスパッタしたもの、希HF処理後アルゴンスパッタし、さらに水素またはフッ素処理したもの、を用いた。これより、堆積膜厚は飽和していく傾向にあることが分かる。これは、DMAIHガスからの炭素や残留ガスによりAl表面が汚染されていくためではないかと考えることができる。一方、SiO₂上では、DMAIHガスと化学吸着した水素またはフッ素との間で同じような反応が起こり核が形成されるが、酸素のダングリングボンドがAlを酸化し、核成長を妨げていると考えられる。

8.2.4 TiN上へのAl-CVD過程

次に、Al表面上、また、バリアメタルとして用いられているTiN上へのAl-CVDについて実験を行った。TiN膜は、窒素とアルゴンの混合気体雰囲気中(2x10⁻³Torr)でチタンターゲットのDC反応性スパッタリングによって形成したものを使用した。最初にAl基板を用い、図8-1の装置図に示すイオンガンを用いて基板温度300°CでAl表面をスパッタし、次

に、水素ラジカル中に基板を曝し、その後Al上のAl-CVDを試みた。しかしながら、Al上のAl-CVDは成功しなかった。これは、Al表面は非常に酸化されやすく、残留ガスにより酸化されてしまったためであると考えられる。次に、バリアメタルとして用いられているTiN上のAl-CVDを試みた。図8-9は、水素ラジカル中にTiN基板を曝した時の、Ti_{2p}のXPS波形の時間変化を示している。TiN上は、通常自然酸化膜で覆われているが、水素ラジカル中に曝すことによりこれが減少している様子が分かる。次に、Al-CVDを行ったところ、Al膜の堆積が確認できた。図8-10に、堆積膜厚の時間依存性を示す。これは、Si上のAl-CVDの結果と同じような傾向をあらわしている。TiN上のAl-CVDは、DMAIH中の水素により自然酸化膜を除去することによって達成されることが考えられる。

8.3 in-situ FTIR-ATRによる選択成長過程の検討

Al選択CVDの機構は、先に述べたDMAIHのHがSi表面のターミネートHと反応するモデルに対し、図8-7中のDMAIH分子が上下逆向きになって、メチル基がH結合と反応しCH₄として脱離するというモデルも提唱されている。このどちらが起きているのかを確認

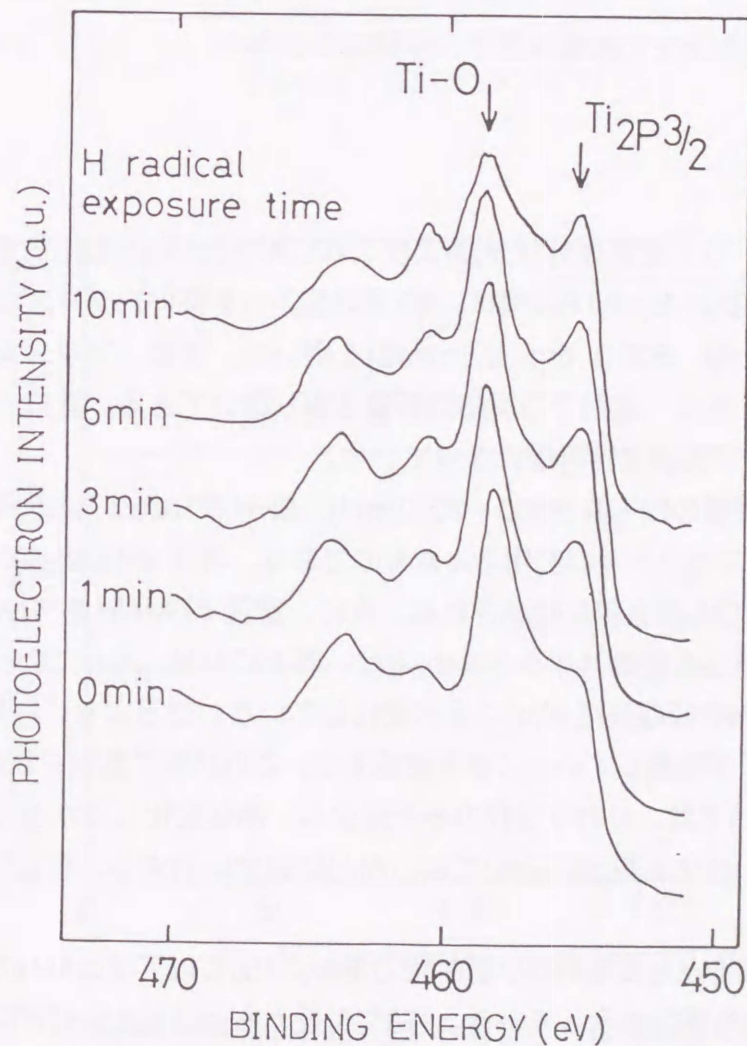


図8-9 in-situ XPSにより得られたTi_{2p}スペクトルの水素ラジカル暴露時間による変化

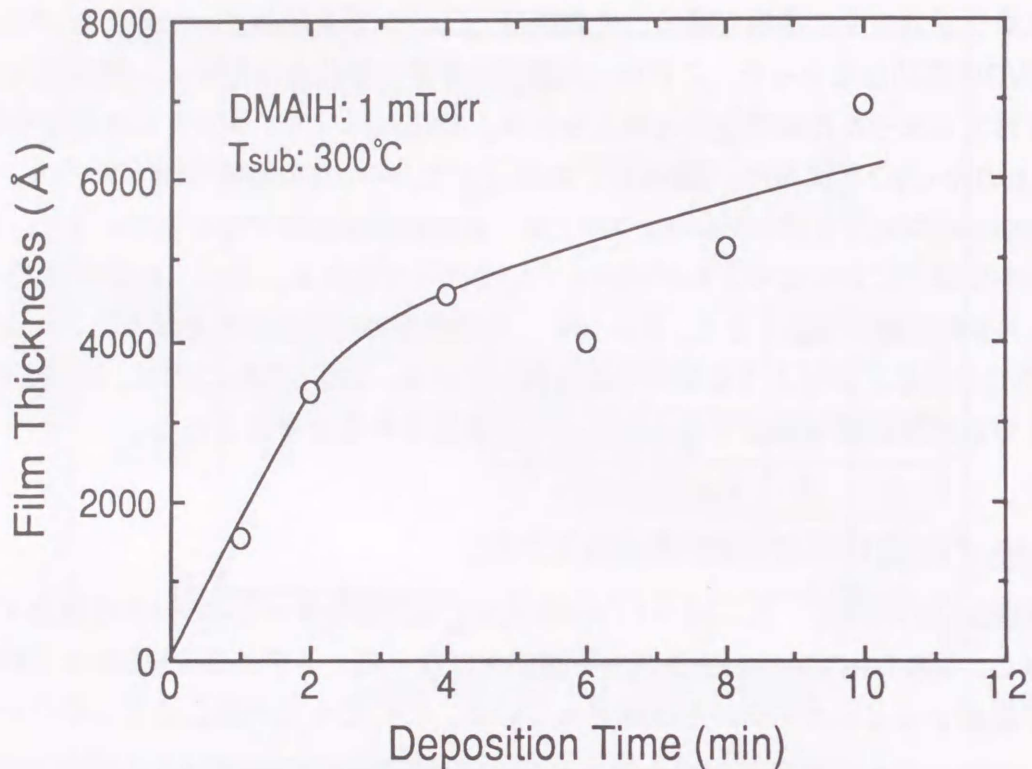


図8-10 TiN上でのAl堆積膜厚の堆積時間依存性

するために、in-situ FTIR(フーリエ変換赤外分光)およびこれにATR(全反射減衰法)を付加した装置により反応の観察を試みた。ATR装置は、第7章の図7-11を使い、プリズムは45度にカットしたSi(111)基板(n型、 $500\ \Omega \cdot \text{cm}$ 、0.6mm厚)を用いた。また、プリズムの大気側面には酸化膜が形成してあり、裏面での反応の影響を取り除いてある。更に、裏面からヒーターにより300°Cまで基板加熱可能になっている。

図8-11は、各プロセス処理後の CH_3 基 ($2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$)、Si-H (2100cm^{-1} 付近)⁸⁾、Al-H (1800cm^{-1} 付近)結合のATRスペクトルの変化をみたものである。希HF処理後(a)にはSi-H、そして若干の汚染である CH_3 の吸収が観測される。次に、室温でDMAIHを1Torr、10分間流し、反応容器内を排気した後のスペクトル(b)では、新たにAl-H、そして CH_3 の吸収が大きくなっている。Si-Hの吸収強度が(a)に比べ変化していないことより、H/FターミネートSi表面にDMAIH分子が吸着していることを意味する。この状態で基板を100°Cに加熱したときのスペクトル(c)では、Al-Hの吸収のみが減少し、他は変化しなかった。更に210°Cに加熱したときのスペクトル(d)においては、Al-Hは完全に消失し、更に CH_3 とSi-Hの吸収も減少している。

これらの吸収の温度依存性をとったものが、図8-12である。150°C以下ではAl-Hのみが脱離し、100°C付近から飽和の傾向を示している。150°C付近からは CH_3 とSi-Hが同時に

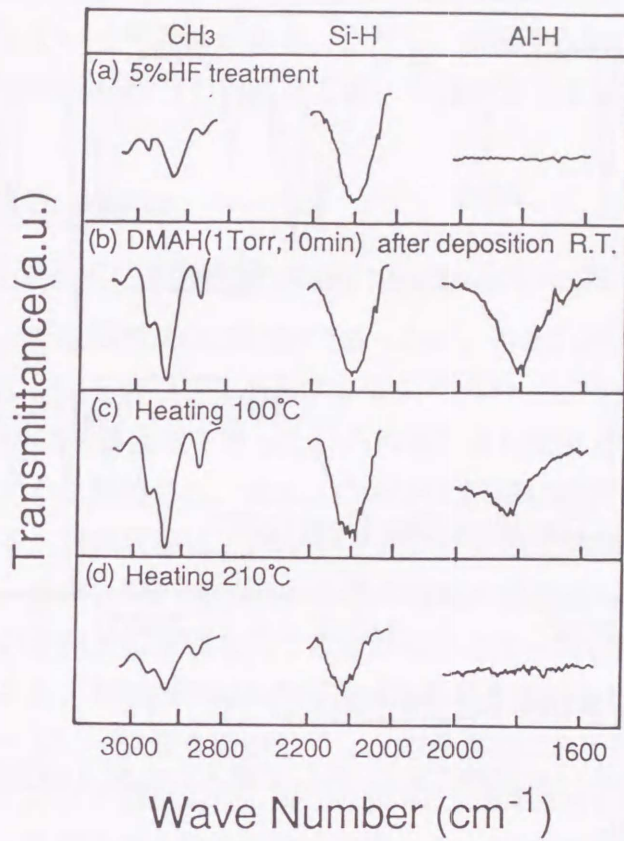


図8-11 各プロセス処理後のCH₃基、Si-H、Al-H結合のATRスペクトルの変化

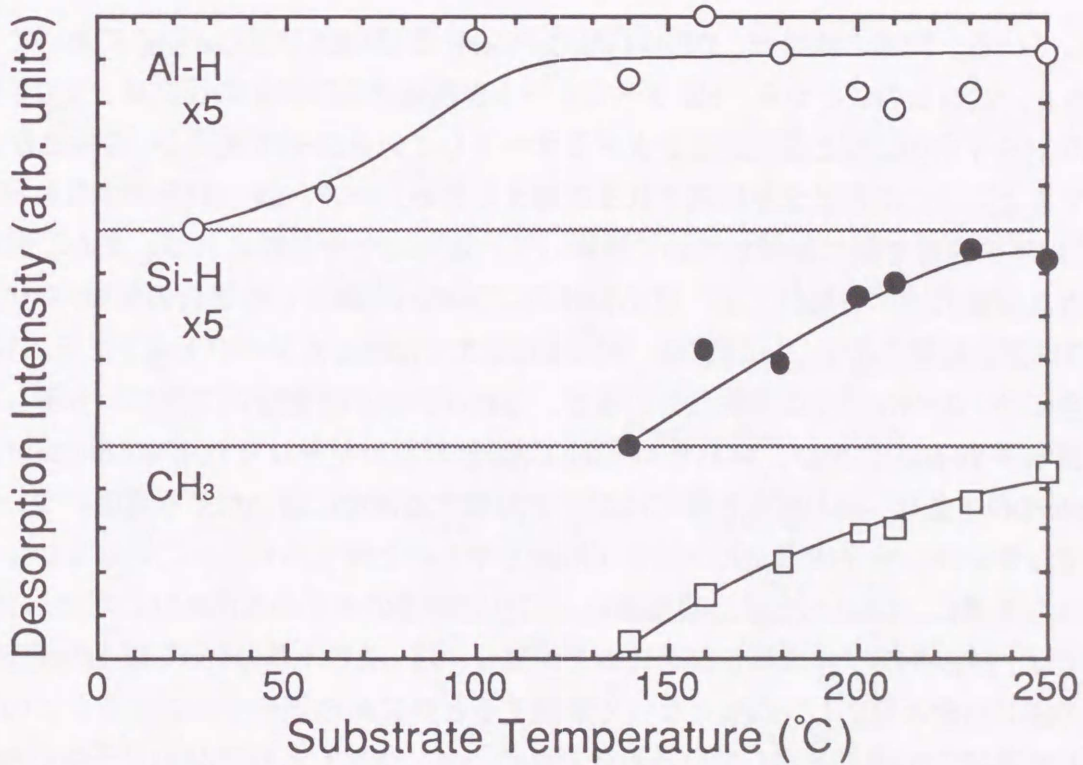


図8-12 FTIR-ATR測定から得られた各吸収量の基板温度依存性

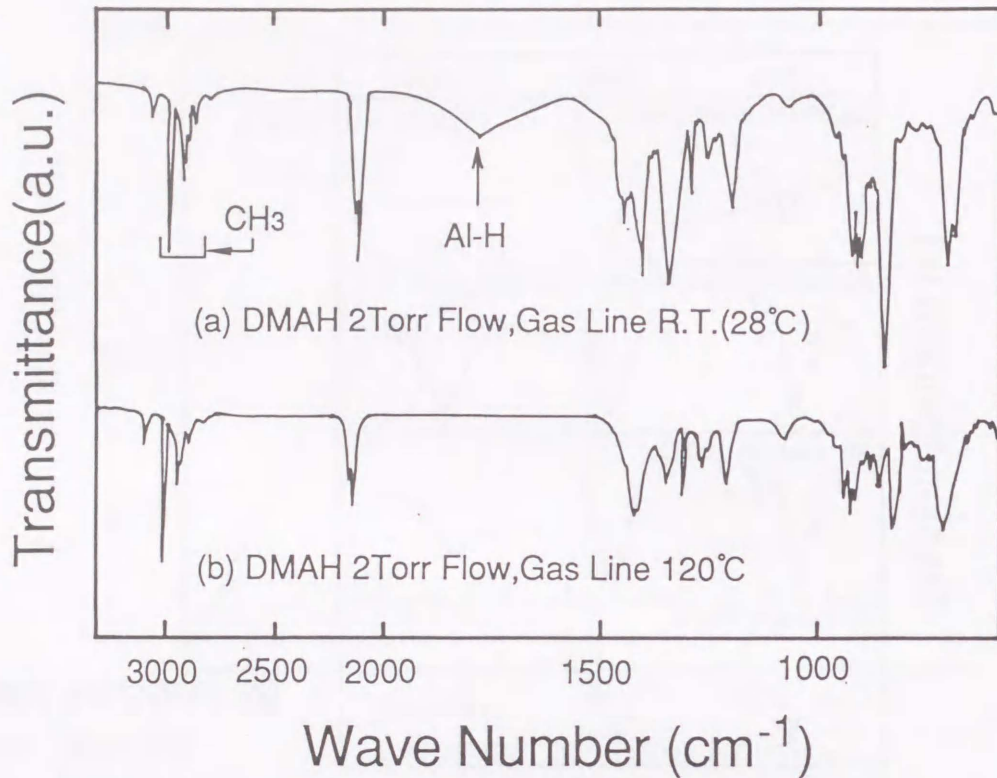


図8-13 ガス配管を室温(a)あるいは加熱(120°C: b)して導入したガスの気相中での in-situ FTIRスペクトル

脱離している。同様の結果が、DEAIH $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}]$ 及びTIBA $[\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3]$ においても観測された。これらのことから、H/FターミネートSi表面でのDMAIHの反応は、150°C付近でDMAIH分子中の CH_3 と基板表面をターミネートしているSi-Hが反応し、 CH_4 となって脱離すると同時にAl-Si結合が形成されると考えられる。一方、DMAIH分子中のAl-Hは、150°C以下の温度で既に脱離して存在していないことが示唆される。また、図8-13は、ガス配管の途中を加熱して、反応容器内にDMAIHを導入した場合の気相中での in-situ FTIR測定結果を示す。(a)は室温、(b)は120°Cまで加熱したスペクトルである。120°Cの場合には、Al-Hは完全に消失しているが、これはDMAIHが配管内で反応、分解した結果と推察される。しかし、Al-HとAl- CH_3 の結合エネルギーはそれぞれ68kcal/mol、66kcal/mol⁹⁾であり、Al-H結合とAl- CH_3 結合が解離する温度に違いがでる理由については明確ではないが、分子構造上Al-H結合が解離しやすいと考えられないことはない。

これらを基に、DMAIHの厚い吸着層内での反応機構のモデルを図8-14に示す。150°C以下では、DMAIH分子中のAl-H結合のみが脱離し、残った CH_3 基は150°C以上の温度で、表面のSi-H結合と反応し、 CH_4 となって脱離すると共にAl-Si結合を形成する。この反応モデルが直接CVD過程を現しているわけではないが、少なくともDMAIH分子中のAl-H結合が最も解離しやすいと判断できる。また、表面全反射FTIR測定を行った結果、堆積Al

膜の最表面にCH₃基が存在していたことから、Al膜の成長はCH₃基どおしの反応でC₂H₆と
 なって脱離していく可能性がある。ただし、表面全反射FTIR法による最表面の観察につ
 いては、十分な検証が行われておらず、今後の更なる研究が必要である。

8.4 DEAIHを用いた実験

8.4.1 実験装置および実験方法

前項で用いた原料ガスはDMAIHであったが、Alとの結合がメチル基(CH₃)よりもより弱
 いエチル基(C₂H₅)を持つジエチルアルミニウムヒドライド(DEAIH[Al(C₂H₅)₂H])を原料
 ガスに用いAl-CVDの実験を行った。これは、より低温でCVDが行え、炭素の混入も少な
 いのではないかと期待され、また、DMAIHと同様に選択成長の可能性の高いと考えられ
 るためである。実験装置は、DMAIHを用いた実験と同様のin-situ XPS測定可能な装置を
 用いて行い、また、図8-15に示すAl-CVD専用の装置を用いることにより、15x15mm²程
 度の大きさの試料上に堆積を行うことが可能となった。この装置は、ターボ分子ポンプ
 により排気され、到達圧力は1x10⁻⁷Torrである。試料は、希HF処理後、試料ホルダーに
 固定し、ロードロック室を経由して、反応容器内にある加熱冷却機構部(室温~400℃)に
 ねじ込み方式により固定した。Al-CVDは前述のDEAIHを用い、基板を加熱した後、反応
 容器内にガスを導入する熱CVDにより行った。DEAIHの蒸気圧は、25℃で約1.9x10⁻²Torr
 であり、DMAIHに比べかなり蒸気圧が低く反応容器内に十分な反応圧力で供給すること

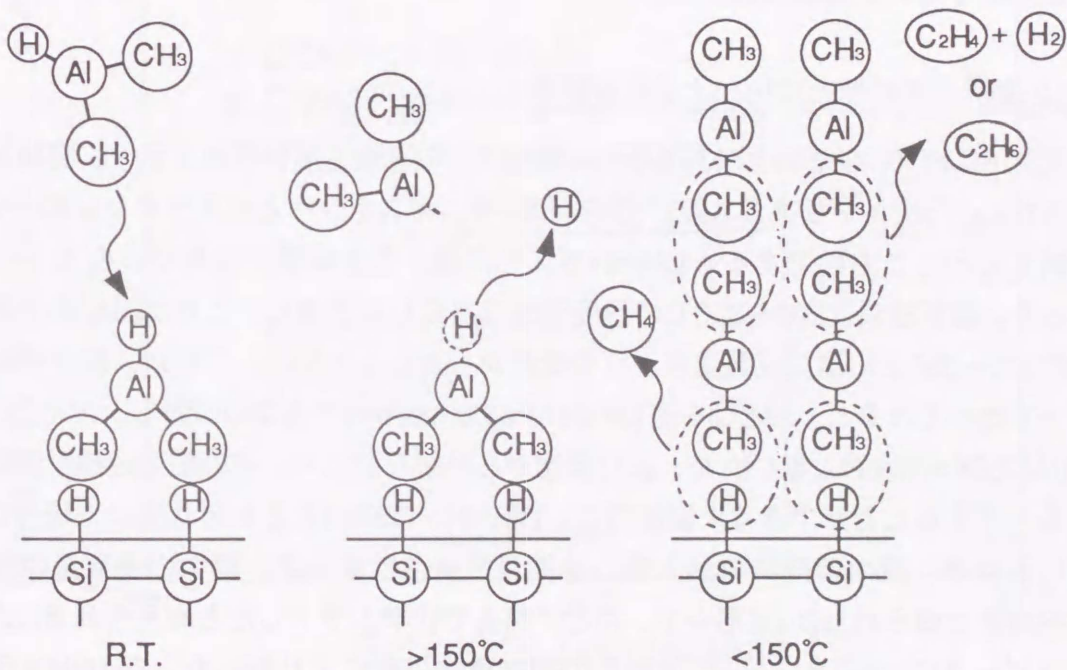


図8-14 DMAIHの厚い吸着層内での反応モデル図

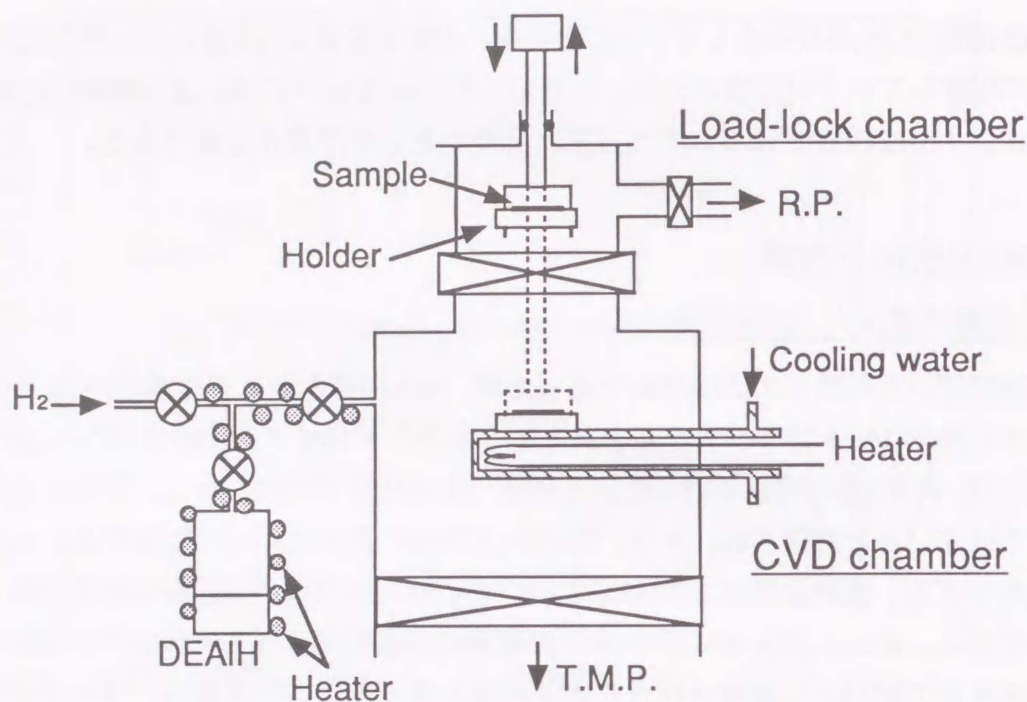


図8-15 Al-CVD装置の概略図

ができない。したがって、ガスボンベとガスラインを80~120℃に加熱しガス供給を行った。100℃におけるDEAIHの蒸気圧は、約5.1Torrである。ガス供給は、最初DEAIHのみでキャリアガスを用いずに行っていたが、反応過程における水素の重要性からDEAIH/H₂混合ガスを用いた実験も試みた。

8.4.2 選択成長特性とXPSによる膜質評価

図8-16にP(100)Si基板とSiO₂基板のAl堆積速度の基板温度依存性を示す。実験は、反応圧力 1×10^{-4} Torr(キャリアガス無)、反応時間2分、ガスボンベとガスラインは80~100℃に加熱して行ったものである。DMAIHガスと同様、Si上に選択成長がみられることがわかった。選択成長は200~350℃の温度領域であらわれており、これはDMAIHを用いたときの270~350℃の選択成長温度よりも低温からおこっている。これは、結合解離エネルギーで比べてみると、AlとCH₃基(Al-Me)が66.0Kcal/molであるのに対し、AlとC₂H₅基(Al-Et)は57.8Kcal/mol⁹⁾と低いため、より低温から分解が起こり、その結果堆積が低温から始まると考えることができる。図8-17に、DMAIH、DEAIHをそれぞれ用いた場合のAl堆積膜における、膜中の炭素の混入量の基板温度依存性を示す。膜中の炭素量の評価は、XPS測定で得られたC_{1s}波形中で、Alとの結合で化学シフトしたと考えられる282eVに現れたピーク(C_{1s282})と、Al_{2p}の波形との相対積分強度により行った。DMAIHを用いた場合、選択成長温度領域全域において微量の炭素混入がみられ、非選択成長温度領域から

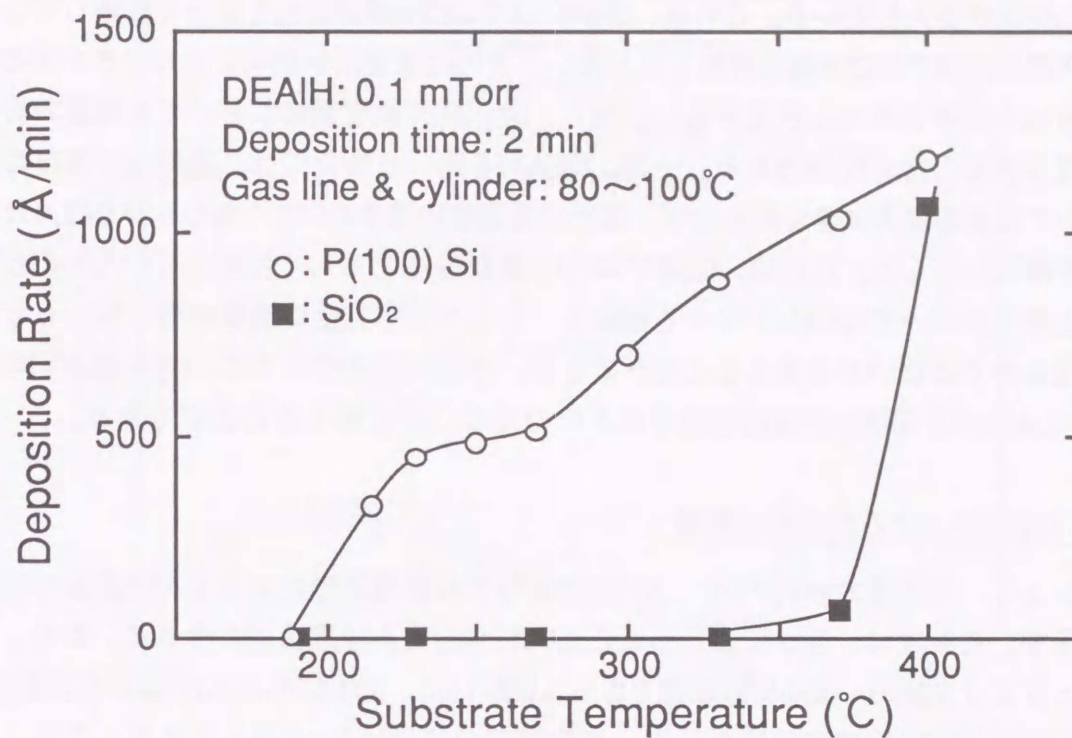


図8-16 DEAIHを用いたときのSi及びSiO₂上におけるAl堆積速度の基板温度依存性

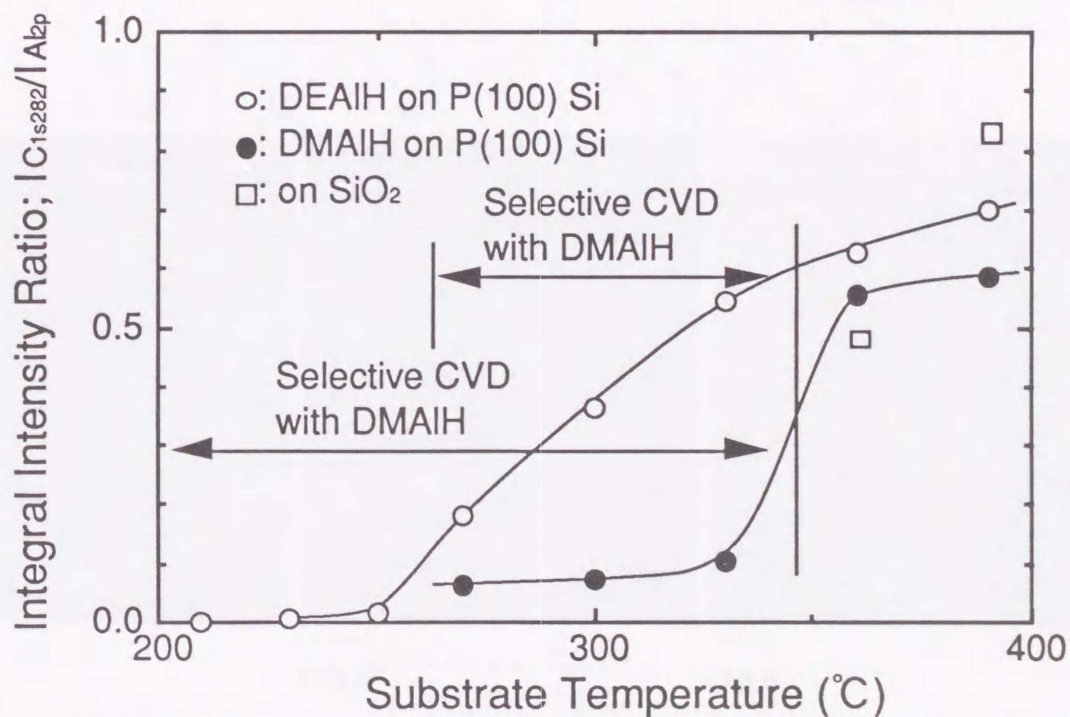


図8-17 DMAIH, DEAIHを用いたときの堆積膜中の炭素混入量の基板温度依存性

急激に炭素が混入している。これは、選択領域では CH_3 基が CH_4 となって脱離してしまうが、非選択領域では CH_3 基も分解してしまい、その結果炭素が膜中にとりこまれAl-C膜が形成されると考えることができる。しかし、選択成長温度領域においても微量の炭素混入が見られることが問題である。一方、DEAIHを用いた場合には、選択成長温度の低温においては炭素混入は全く見られず、選択成長温度の途中の 260°C あたりから徐々に炭素混入が増加してくる。これは、低温では C_2H_5 基が C_2H_6 となって脱離していたものが、温度の上昇と共に一部は CH_4 となって脱離し、したがって完全に炭素が取り除かれずに膜中に残るのではないかと考えることができる。非選択温度領域では、 C_2H_5 基が完全に分解し、DMAIHと同様Al-C膜が形成されるのではないかと考えることができる。

8.4.3 X線回折による配向性の評価

図8-18に、反応圧力 1×10^{-4} Torr、反応時間2分の各堆積温度におけるAl成長膜のSEM写真を示す。これより、互いに直行した二方向に伸びたAl核成長がみられる。また、その他にピラミッド状のAl核成長も確認できる。図8-19に、図8-18のSEM写真の基板温度 230°C の試料のX線回折測定結果を示す。この試料の膜厚は約 1000 \AA である。これより、Al(111)、Al(100)、Al(110)の配向が確認できる。ここで、互いに直行した二方向に伸びたAl核成長は、Si(100)基板の面方位に依存したAl(110)ではないかと考えることができる。これは、図8-20に示すモデル図で説明することができる。このモデル図は、Al(110)/Si(100)の膜成長の種々の報告^{10,11)}でも使われているもので、これからSiの格子定数の3倍

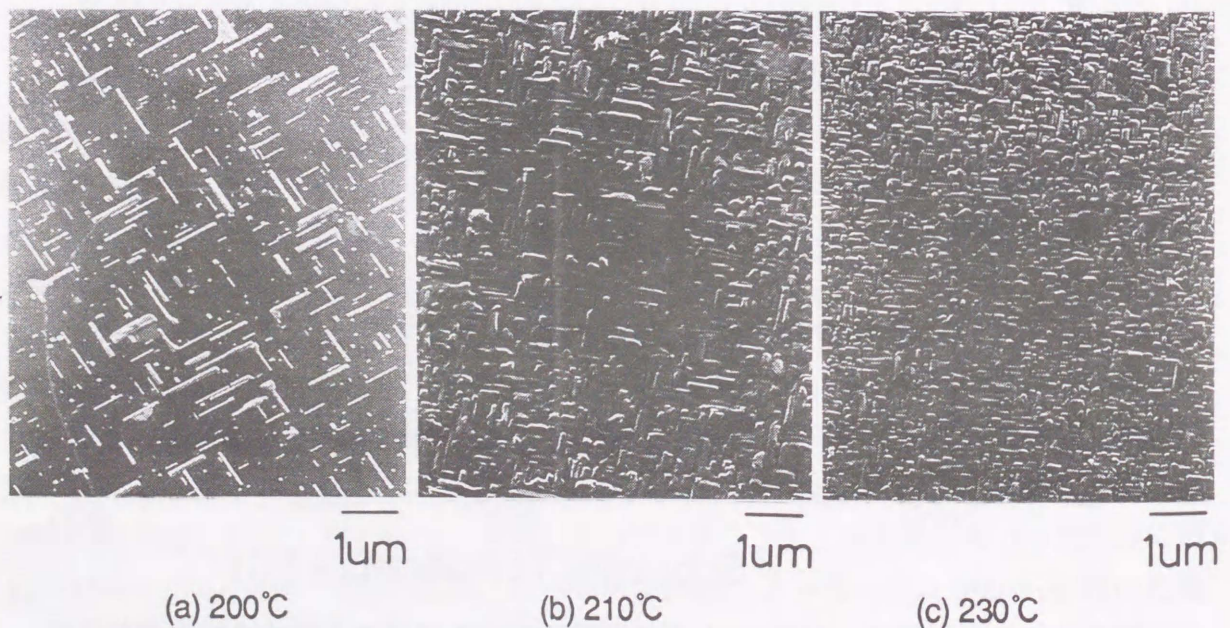


図8-18 各堆積温度におけるSi上へのAl成長膜のSEM写真

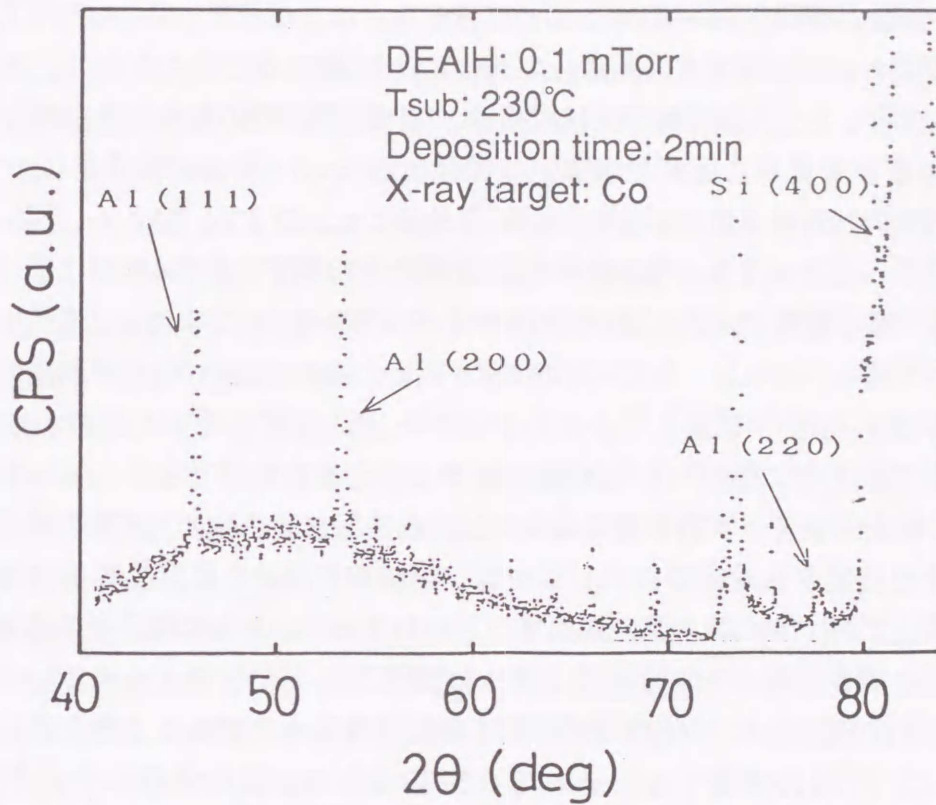


図8-19 Al堆積膜のX線回折測定結果(堆積温度: 230°C)

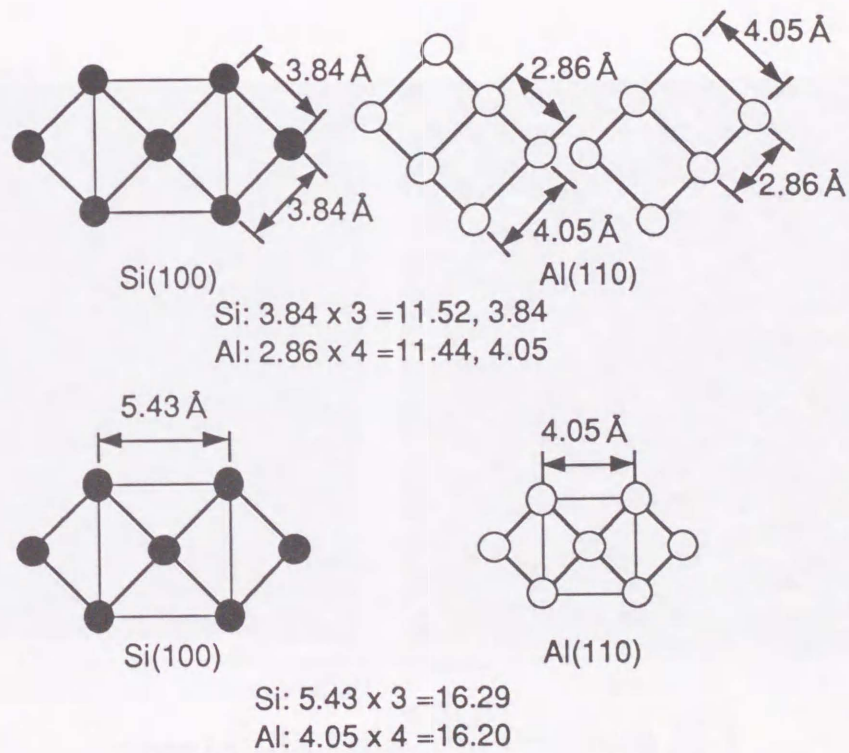


図8-20 Al(110)/Si(100)及びAl(100)/Si(100)成長の格子モデル

とAlの格子定数の4倍が良く一致することが分かる。したがって、SiとAlの格子定数が大きく異なるにもかかわらず、Si(100)上にAl(110)が成長すると考えられる。このことから、互いに直行した二方向に伸びた核成長は、Si(100)基板面の対称性を反映したAl(110)の成長であると考えることができる。また、ピラミッド状のAl核成長においては、Si(100)基板面の対称性を反映したAl(100)と考えることができる。これも、図8-20のモデル図で説明することができ、Siの格子定数の3倍とAlの格子定数の4倍がほぼ一致していることから、格子定数が大きく違うにもかかわらずSi(100)上にAl(100)が成長すると考えられるものである。これは、GTC-CVD装置を用いたAl(100)/Si(100)の単結晶成長のモデル図でも示されたものである¹⁰⁾。このことから、このピラミッド状のAl核成長は、Si(100)基板の面方位に依存したAl(100)であると考えることができる。Al(111)については、試料のSEM写真では判断し難く、またSi(100)基板上でのAl(111)成長の機構は説明しにくく、まだ提案された例はない。しかし、DMAIHを用いた単結晶成長の報告では、Si(100)基板上にAl(111)の単結晶が成長するとされており、これは原子がエネルギー的に安定な場所を探す結果、Si(100)上ではAl(111)が配列し易いと考えられている¹²⁾。したがって、Si(100)基板上にもAl(111)が成長する可能性は十分にあると考えることができる。しかし、今回の実験では、それぞれSi基板の面方位に依存したと考えられるAl(111)、Al(100)、Al(110)が核成長し混在した状態になっていると思われる。図8-21に、反応時間を4分に増やした場合の各基板温度におけるSEM写真を示す。表面形状は、非常

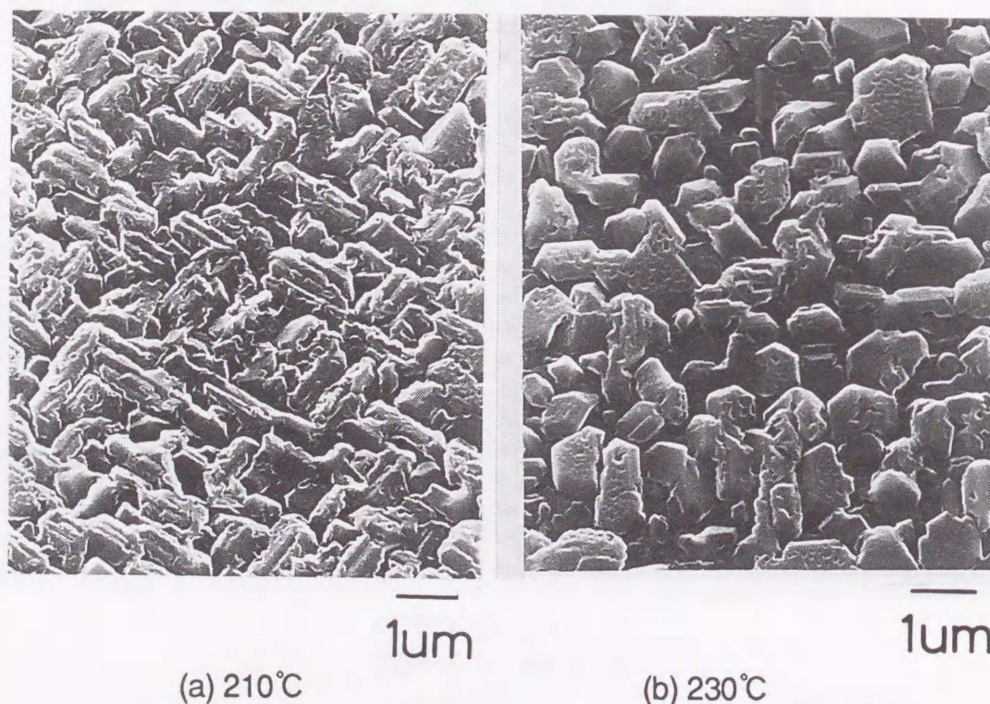


図8-21 堆積時間を増加した時のAl堆積膜のSEM写真

にゴツゴツしたものであることが分かる。これは、反応時間2分の場合と異なり、Si基板の面方位に依存したものではなくなっているように見える。図8-22に、反応圧力を変化させた場合の堆積速度の基板温度依存性を示す。圧力の増加に伴い、堆積速度は大きくなっている。圧力1Torr、0.1Torrで反応時間2分の表面形状は、圧力 1×10^{-4} Torrの反応時間4分のものでよく似通っていることがSEM写真より観察できた。また、初期過程においては同様の核成長がみられ、核の発生密度は密になっているがこれは圧力が高いためと考えられる。次に、このように比較的厚く膜が形成された状態を、X線回折測定で配向性を調べたところ、Al(111)配向を強く示すことが分かった。これは、堆積初期状態ではAl(111)、Al(100)、Al(110)がほぼ等しく混在していたが、堆積が進むにつれ、すべてが同等に成長するのではなくAl(111)の成長が支配的になるのではないかと考えることができる。逆に言えば、Si基板の面方位に依存した成長は行われていないのではないかと考えられる。以上のように、Al膜堆積過程においては二つの段階が考えられる。第一段階は、初期過程においてSi基板の面方位に依存したAl(111)、Al(100)、Al(110)配向をもった核成長の混在が起こる段階、第二段階は、第一段階が進みSi表面を覆ってしまった後に、(111)に配向したAl膜の形成が支配的に進む段階である。Al(111)の成長は、Si表面を覆った膜の(111)配向のAlを核として成長していくと考えることができるが、何故Al(111)の成長が支配的になるのかということは今のところまだ分からない。DMAIHを用いた実験で、Si表面の水素ターミネイトが重要であり、またCH₃基のメタン化反応で堆積が進む

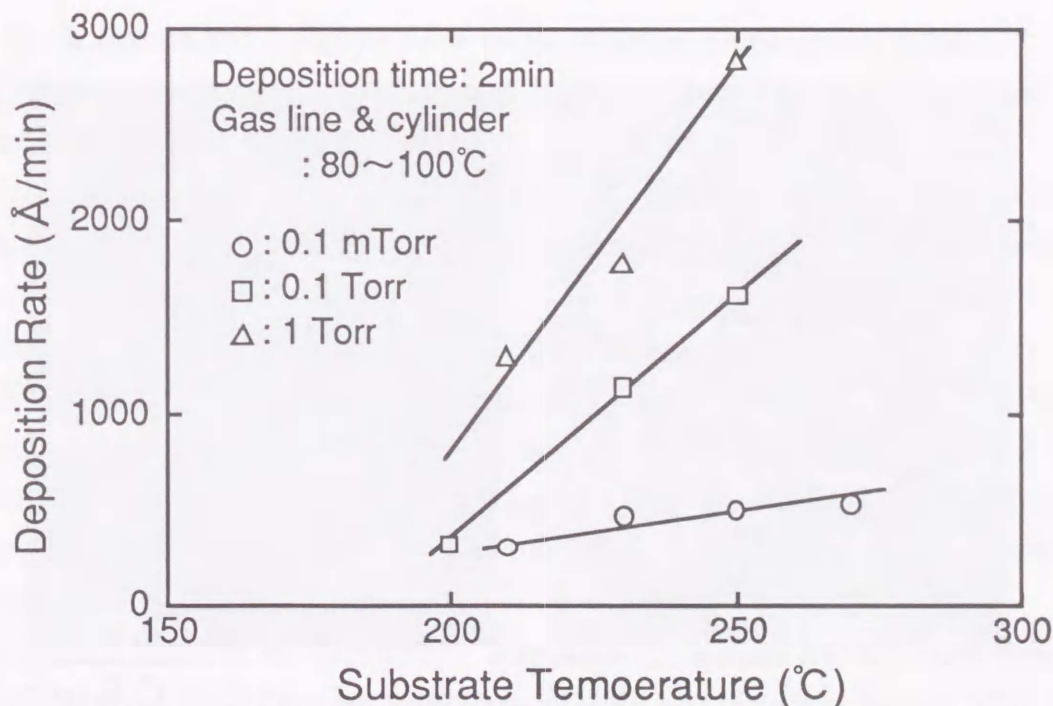


図8-22 堆積速度の反応圧力及び基板温度依存性

というモデルを考えたが、この場合も同様に考えると、DEAIHのみを反応ガスに用いた場合、 C_2H_5 基がエタン化反応で脱離し堆積が進むと考えられるが、この場合、ガス自身に C_2H_5 基を二つ、水素をひとつ持っている構造上エタン化するのに水素が不足すると考えることができる。したがって、水素を混合したDEAIH/ H_2 混合ガスを用いて実験を行った。これにより、堆積状態において変化があることを期待したが違いを認めることは出来なかった。以上のことから、堆積初期過程において基板の面方位に依存したAl(111)、Al(100)、Al(110)が核成長し混在してしまう限り単結晶成長は起こらないと考えることができる。

図8-23に、 SiO_2/Si パターニング基板にAl選択CVDを行った時のSEM写真を示す。選択性は非常によく、Si上にだけAl膜が堆積しているのが分かる。また、コンタクトホールにおいては、一つのグレインのAlが成長していることが観察される。しかし、成長したAlがそれぞれのコンタクトホールで違った方向性を持っており、すべて同一方向に成長しているわけではない。また、コンタクトホールの径が約 $1\mu m$ 以上に大きくなると、Alは一つのグレイン成長ではなく二つもしくは数個のグレインの成長がみられる。したがって、コンタクトホールの径が $1\mu m$ 以下程度であるとSi上に最初に形成された核が成長し、一つのグレインのまま成長すると考えることができる。一方、コンタクトホールの径が大きくなると、Si上の核成長の初期過程において方向性の違う数個の核成長が起こり、それぞれが成長し数個のグレインが形成されると考えることができる。

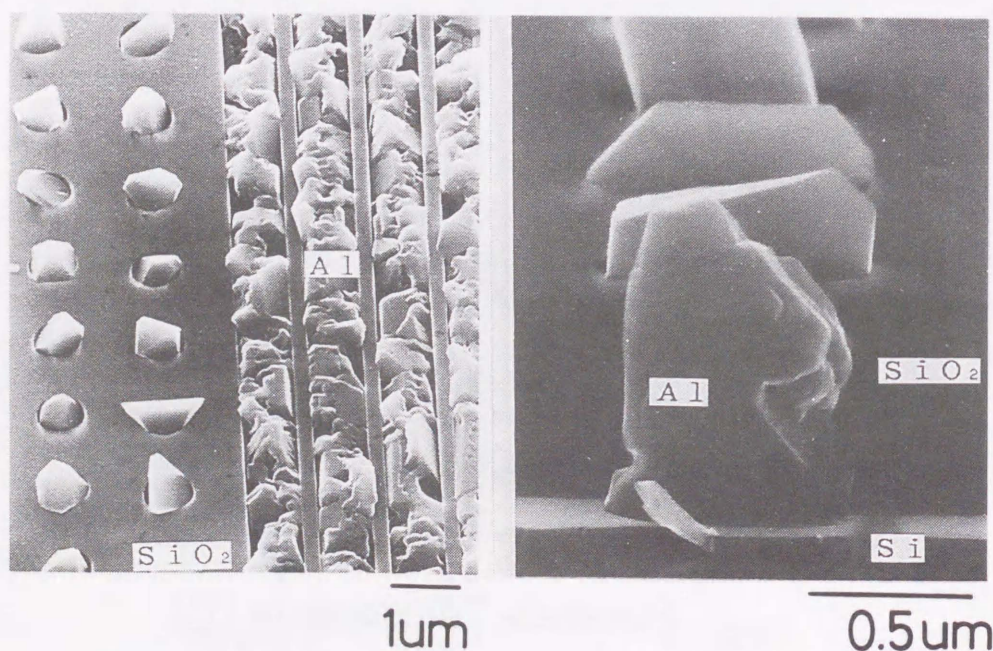


図8-23 DEAIHを用いた SiO_2/Si パターン上へのAl選択CVDのSEM写真

8.5 まとめ

DMAIH ($\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{H}$)を用いて270~350°Cの温度領域において、Si上にAlの選択堆積を行うことが実現できた。選択性の失われる360°C以上では、Al-C膜が堆積した。また、in-situ XPS測定の結果、Si上へのAlの選択堆積機構は、Si上にターミネートしたSi-H結合がDMAIH分子中のAl-H結合と反応することにより進行することが示された。また、水素ターミネイトは、Si表面のArスパッタの後、表面をマイクロ波放電で形成した水素原子に曝すことによって形成できることがわかった。また、TiN上のAl成長は、水素によって自然酸化膜が取り除かれることによって起こると考えることができる。更に、CVD反応のin-situ FTIR-ATRによる観察から、厚いDMAIH吸着層内ではDMAIH分子中のAl-H結合は、基板温度150°C以下で脱離し、150°C付近以上でDMAIH中の CH_3 基とSi表面にターミネートした水素が反応することがわかった。

最後に、Alとの結合が CH_3 基よりもより弱い C_2H_5 基をもつDEAIH ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$)を原料ガスに用いることにより、DMAIHより低温の200~350°Cの温度領域でAlの選択堆積が実現できた。DEAIHを用いた場合では、選択性の見られる温度領域である200~260°Cの温度範囲で炭素の混入の無いAl膜の堆積が達成できた。また、DEAIHを用いたAl堆積過程には、初期過程における基板の面方位に依存したAl(111)、Al(100)、Al(110)の核成長が起こる第一段階と、第一段階の核成長が進みSi表面がAl膜で覆われた後にAl(111)形成が支配的になる第二段階のふたつの段階が存在することが分かった。

第8章の参考文献

- 1) H. Ito, R. Nakata and T. Moriya: IEEE IEDM Technical Digest (1985) p.606.
- 2) T. Ohba and K. Wada: Digest of Papers 1988 1st Micro Process Conf., Tokyo, 1988 (Business Center for Academic Societies Japan, Tokyo, 1988) p.122.
- 3) T. Amazawa, H. Nakamura and Y. Arita: Extended Abstracts of the 18th Conf. on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1986 (Business Center for Academic societies Japan, Tokyo, 1986) p.755.
- 4) C. Sasaoka, K. Mori, Y. Kato and A. Usai: Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 741.
- 5) T. Shinzawa, S. Kishida and H. Okabayashi: Extended Abstracts of the 50th Autumn Meeting, 1989 (The Japan Society of Applied Physics, Tokyo, 1989) p.631.
- 6) T. Shinzawa, H. Uesugi, I. Nishiyama, K. Sugai, S. Kishida and H. Okabayashi: Extended Abstracts of the 50th Autumn Meeting, 1989 (The Japan Society of Applied Physics, Tokyo, 1989) p.591.
- 7) T. Sunada, T. Yasaka, M. Takamura, T. Sugiyama, S. Miyazaki and M. Hirose: Extended Abstracts of the 22nd Conf. on Solid State Devices and Materials, Sendai, 1990 (Business Center for Academic Societies Japan, Tokyo, 1990).

- 8) L. J. Bellamy ed.: The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, 3rd ed. (Chapman and Hall, London, 1975) p.13, p.374.
- 9) 金原、岡田、河津、小間、八百 編:薄膜作成ハンドブック(応用物理学会/薄膜・表面物理分科会編, 共立出版, 1991) p37.
- 10) A. Sekiguti, T. Kobayashi, N. Hosokawa and T. Asamaki: Extended Abstracts of the 21th Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1989, pp.29.
- 11) I. Yamada and T. Takagi: IEEE Transactions on Electron Devices, ED-34(1987) 1018.
- 12) K. Tsubouchi, K. Masu, N. Shigeeda, T. Matano, Y. Hiura, N. Mikoshiba, S. Matsumoto, T. Asaba, T. Marui and T. Kajikawa: Digest of Technical Papers, 1990 Symposium on VLSI Technology (1990) p.5.

第9章 結論

以上全8章を通じて「ULSIプロセスにおけるエッチング及びCVDの表面反応に関する研究」を詳述した。本研究は、反応素過程を分離し、Layer-by-layer的にエッチング/堆積するデジタルプロセスの実現と、表面分析法(XPS、FTIR)のin-situ化により表面反応過程の詳細な観察を行い、超微細/高アスペクト比構造の無損傷加工及び完全埋め込みを目指した。本研究を通して得られた成果を以下にまとめる。

- (1) 吸着・反応・脱離の各素過程を分離したデジタルエッチングを実現し、低温に冷却したSi表面に供給量を制御してフッ素を吸着/反応させ、次にAr⁺イオンを照射することにより、Si(100)の一原子層毎のエッチングを実現した。
- (2) 冷却したSi表面へのフッ素原子の吸着は物理的であり、Siとフッ素との反応は、イオン衝撃により引き起こされるという低温RIEの反応機構を明らかにした。また、室温における反応層へのイオン衝撃の役割は、F/Si表面では形成されたフッ化Si層のスパッタ除去にあるため低エネルギーから効果があるのに対し、Cl/Si表面では塩素が結合しているSi原子のバックボンドを切断するための高エネルギーイオン照射が必要であることが示された。
- (3) フッ素の吸着量はパターン幅に依存せず、従来のマイクロ・ローディングは、狭いパターン程イオンの入射量が減少するためであることを明らかにした。
- (4) n⁺多結晶Si、SIMOX細線の抵抗変化測定による損傷評価法を提案し、その測定結果から、0.1 μm幅以上のパターンにおいては顕著な側壁損傷が無いことを示した。
- (5) エッチング反応に対するレーザ照射による増速効果は、F/Si、Cl/Si系共に厚い表面反応層を形成することにより現れることが分かった。また、F/Si系の場合、照射レーザの繰り返し周波数に対ししきい値特性があることから、RIE中のレーザ照射は、基板表面の加熱に寄与していることが示された。更に、このレーザ照射表面のin-situ XPSとレーザ誘起脱離の測定結果から、F/Si反応層の主成分はSiF₃であり、これにレーザ照射を行うとレーザ照射による熱で励起した電子が、SiF₃結合のF原子に供給されてSiF結合が弱くなり、F原子が取れ最終的にSiF₁になって脱離することが示唆された。
- (6) BCl₃+Cl₂混合ガス中にArFエキシマレーザを照射してAlをエッチングする場合、微量の酸素ガスを添加し、Alの極表面層を酸化することにより、レーザパワーに対して非線型性のエッチングが実現でき、このAl酸化膜を側壁保護膜として利用することで、パターン転写エッチングが達成できた。また、酸素の注入方法はパルス状で、しかも

τ_p (パルス間隔)が τ_r (滞在時間)と等しくなるように注入量、注入パルス周波数を設定することが重要であることがわかった。

- (7) メチルアルコールを用いたRIEによりITO膜のエッチング特性におけるセルフバイアス依存性、Ar添加効果、断面形状からITOのエッチングがイオン誘起反応であることが分かった。さらに、CH₃OHプラズマ照射表面、水素イオン照射表面及びそれに続く hidrocarbon ラジカル照射表面のin-situ XPS測定から、ITOのエッチング機構は以下の通りであることが分かった。まず、hidrocarbonあるいは水素イオン衝撃によりITOの結合が弱められ、InやSnの酸化物が還元される。そして、形成された金属In、Snはアルキルやアルコキシとなりエッチングが進行する。また、エッチング生成物の質量分析からIn(OCH₃)₃が形成されていることが示された。
- (8) 有機物質を含まないSiH₄/O₂を用いて、表面反応を優先にしたSi酸化膜のデジタルCVD堆積が実現でき、SiH₄ガス流量、基板温度を制御することでSiO₂の一分子層に相当する3Å/サイクルのLayer-by-layer堆積が実現できた。また、アスペクト比2のトレンチの埋め込みに成功した。しかし、SiH₄ガスをマイクロ波放電して使用しているため、酸素原子では酸化しきれない堆積種が生成したため良質な酸化膜は得られず、コンフォーマルCVDも実現できなかった。
- (9) TES (Si(C₂H₅)₃H)とH原子を反応させることにより有機物を含んだSi薄膜の堆積過程と、酸化あるいは窒化過程を繰り返すことにより、有機物をほとんど含まないSi酸化膜および窒化膜のコンフォーマル堆積が実現できた。更に、酸化過程前に水素原子照射を行い、有機物の除去を行うことで希HFによるエッチング速度が熱酸化膜に匹敵する高密度の膜形成が実現できた。
- (10) 酸化反応と窒化反応を交互に行うことによりSi酸化/窒化積層膜の形成に成功し、その電気的評価を行った結果、酸化膜層の厚さを厚くすることにより、窒化膜のストレスを緩和した高耐圧の積層薄膜が形成できることが分かった。
- (11) in-situ FTIR法による気相中および表面上の観察及び原料ガス材料を変化させての堆積特性から、TES/H反応は、基板表面上あるいは表面近傍でTES中のSi-H結合がH原子と反応することにより、解離/重合が進行することが示された。
- (12) DMAIH (Al(CH₃)₂H)を用いて270~350°Cの温度領域において、Si上にAlの選択堆積を行うことが実現できた。選択性の失われる360°C以上では、Al-C膜が堆積した。

- (13) in-situ XPS測定の結果、Si上へのAlの選択堆積機構は、Si上にターミネートしたSi-H結合がDMAIH分子中のAl-H結合と反応することにより進行することが示された。また、水素ターミネートは、Si表面のArスパッタの後、表面をマイクロ波放電で形成した水素原子に曝すことによって形成できることがわかった。
- (14) TIN上のAl成長は、水素によって自然酸化膜が取り除かれることによって起こると考えられることができる。
- (15) in-situ FTIR-ATRによる観察から、厚いDMAIH吸着層内ではDMAIH分子中のAl-H結合は、基板温度150°C以下で脱離し、150°C付近以上でDMAIH中のCH₃基とSi表面にターミネートした水素が反応しすることがわかった。
- (16) Alとの結合がCH₃基よりもより弱いC₂H₅基をもつDEAIH (Al(C₂H₅)₂H)を原料ガスに用いることにより、DMAIHより低温の200~350°Cの温度領域でAlの選択堆積が実現できた。DEAIHを持ちいた場合では、選択性が見られる温度領域である200~260°Cの温度範囲で炭素の混入の無いAl膜の堆積が達成できた。
- (17) DEAIHを用いたAl堆積過程には、初期過程における基板の面方位に依存したAl(111)、Al(100)、Al(110)の核成長が起こる第一段階と、第一段階の核成長が進みSi表面がAl膜で覆われた後にAl(111)形成が支配的になる第二段階のふたつの段階が存在することが分かった。

謝辞

本研究の遂行にあたり、終始、御懇切な御指導と御鞭撻を頂きました広島大学工学部教授 工学博士 堀池 靖浩先生、広島大学集積化システム研究センター長 広島大学工学部教授 工学博士 広瀬 全孝先生に心から感謝の意を表します。

また、本論文をまとめるにあたり、種々の有益なる御助言ならびに御検討いただいた広島大学集積化システム研究センター主任教授 工学博士 小柳 光正先生、広島大学工学部助教授 工学博士 新宮原 正三先生、同助教授 工学博士 宮崎 誠一先生、広島大学集積化システム研究センター助教授 工学博士 横山 新先生に深く感謝の意を表します。

本研究の一部は、日本鋼管(株) 伊勢田 誠一氏、シャープ(株) 中野 雅行氏、日本電気(株) 川本 英明氏、日本電装(株) 浅海 一志氏、東京エレクトロン(株) 石塚 修一氏、同社 川村 剛平氏、松下電工(株) 榎原 勉氏、(株)日立製作所 山本 治郎氏、中国電力(株) 岡田 忠宏氏、広島大学大学院工学研究科 楠木 隆一氏、古藤 誠氏、広島大学工学部 中宇 祢功一氏、中佐古 享氏の協力を得て行われたものであり、ここに記して深く感謝いたします。

また、本研究を進めるにあたって有益な御討論、御協力を頂いた北海道大学応用電子研究所教授 工学博士 川崎 昌博先生、広島工業大学講師 工学博士 田中 武先生、東北大学電気通信研究所助教授 工学博士 坪内 和夫先生、同助手 工学博士 益 一哉先生に深く感謝いたします。

更に、本研究の実験に使用した基板材料の作成に快く御協力頂いた、富士通(株) 中村 守孝氏、藤村 修三氏、富士ゼロックス(株) 曳地 丈人氏、作成した試料の高分解SEM観察をしていただいた(株)日立製作所 吉村 俊之氏に深く感謝いたします。

最後に、本研究の遂行にあたり、常に惜しまぬ援助をしてくださった、広島大学プラズマ工学研究室の学生諸氏、同大学結晶物理学研究室の学生諸氏に深く感謝し、心から御礼申し上げます。

1993年5月
坂上 弘之

発表論文リスト

1. 主要関係論文リスト

- 1) H. Sakaue, S. Iseda, K. Asami, J. Yamamoto, M. Hirose and Y. Horiike; "Atomic Layer Controlled Digital Etching of Silicon", Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) pp. 2648-2652.
- 2) H. Sakaue, M. Nakano, T. Ichihara and Y. Horiike; "Digital Chemical Vapor Deposition of SiO₂ Using a Repetitive Reaction of Triethylsilane/Hydrogen and Oxidation", Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) pp.L124-L127.
- 3) H. Sakaue, K. Asami, T. Ichihara, S. Ishizuka, K. Kawamura and Y. Horiike; "Digital Process for Advanced VLSI's and Surface Reaction Study", Materials Research Society Symp. Proc. Vol. 222 (1991) pp.195-206.
- 4) H. Sakaue, M. Koto and Y. Horiike; "In-Situ X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Reactive-Ion-Etched Surfaces of Indium-Tin Oxide Film Employing Alcohol Gas", Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) pp.2006-2010.
- 5) H. Sakaue, S. Miyazaki and M. Hirose; "Laser-Induced Pattern Projection Etching of Aluminum", Proc. of Symp. on Dry Process, (Tokyo, 1988) pp.187-190.
- 6) H. Kawamoto, H. Sakaue, S. Takehiro and Y. Horiike; "Study on Reaction Mechanism of Aluminum Selective Chemical Vapor Deposition with In-situ XPS Measurement", Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) pp. 2657-2662.
- 7) Y. Horiike, T. Ichihara and H. Sakaue; "Filling of Si Oxide into a Deep Trench Using Digital CVD Method", Appl. Surface Sci., 46 (1990) pp. 168-174.
- 8) Y. Horiike, T. Tanaka, M. Nakano, S. Iseda, H. Sakaue, A. Nagata, H. Shindo, S. Miyazaki and M. Hirose; "Digital Chemical Vapor Deposition and Etching Technologies for Semiconductor Processing", J. Vac. Sci. Technol., A8 (1990) pp. 1845-1850.
- 9) M. Nakano, H. Sakaue, A. Nagata, H. Kawamoto, M. Hirose and Y. Horiike; "Digital Chemical Vapor Deposition of SiO₂", Appl. Phys. Lett., 57 (1990) pp. 6475-6478.

- 10) K. Kawamura, S. Ishizuka, H. Sakaue and Y. Horiike; "Diagnostics of Hydrogen Role on the Si Surface Reaction Process Employing In-situ Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflection", Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) pp.3215-3218.
- 11) Y. Horiike, K. Asami, T. Hashimoto, J. Yamamoto, H. Sakaue, H. Shindo and Y. Todokoro; "Low Energy Silicon Etching Technologies", Proc. of Microcircuit Engineering 90, Ed. by G. Declerck, L. Van den hove and F. Coopmans, (Belgium, 1990) pp. 417-424.
- 12) T. Ichihara, H. Sakaue, T. Okada and Y. Horiike; "Conformal Chemical Vapor Deposition of Insulator Films Employing Digital Method", Proc. of Symp. on Dry Process, (Tokyo, 1990) pp.35-40.
- 13) H. Sakaue, K. Asami, M. Yamamoto, M. Kawasaki and Y. Horiike; "Excimer Laser Enhanced Reactive Ion Etching", Proc. of Intern. Conf. on Laser Advanced Materials Processing (Nagaoka, 1992) pp.1159-1164.

2. 参考論文リスト

- 1) S. Iseda, K. Asami, H. Sakaue and Y. Horiike, "Digital Etching of Silicon", Digest of Papers 1990 3rd MicroProcess Conf., (Chiba, 1990) pp. 112-113.
- 2) H. Kawamoto, H. Sakaue, S. Takehiro and Y. Horiike, "Study on Reaction Mechanism of Al Selective CVD with in-situ XPS Measurement", Digest of 1990 3rd MicroProcess Conf., (Chiba, 1990) pp. 138-139.
- 3) H. Sakaue, M. Nakano, T. Ichihara and Y. Horiike, "Conformable CVD of SiO₂ into Deep Trench Using the Digital Method", Extended Abstracts of 22nd (1990 International) Conf. on Solid State Devices and Materials, (Sendai, 1990) pp. 921-924.
- 4) K. Kawamura, S. Ishizuka, H. Sakaue, S. Shingubara and Y. Horiike; "Diagnostic of Hydrogen Role on Si Surface Reaction Processes Employing in-situ FTIR-ATR", Digest of Papers 1991 4th MicroProcess Conf., (Kanazawa, 1991) pp.40-41.
- 5) H. Sakaue, M. Koto, T. Hashimoto and Y. Horiike; "In-situ X-ray Photoelectron Spectroscopy Observation on Reactive Etched Surface of Indium-Tin Oxide Film Employing Alcohol Gas", Proc. of Symp. on Dry Process (Tokyo, 1991) pp.33-37.
- 6) K. Kawamura, S. Ishizuka, H. Sakaue and Y. Horiike; "Study on Aluminum-Selective CVD Using In-situ FTIR-ATR", Technical Digests of Intern. Workshop on Science and Technology for Surface Reaction Process (Tokyo, 1992) pp.91-92.
- 7) M. Koto, H. Kitagawa, A. Narai, H. Sakaue, H. Shindo and Y. Horiike; "Si Etching Employing Steady-State Magnetron Plasma with Magnet at Anode Centered in Cylindrical Reactor", Digest of Papers 1992 5th MicroProcess Conf., (Kawasaki, 1992) pp.88-89.
- 8) N. Jiwari, H. Iwasawa, A. Narai, H. Sakaue, H. Shindo, T. Shoji and Y. Horiike; "Al Etching Characteristics Employing Helicon Wave Plasma", Proc. of Symp. on Dry Process, (Tokyo, 1992) pp.23-26.
- 9) K. Koto, A. Narai, H. Sakaue, H. Shindo and Y. Horiike; "Si Etching Employing Steady-State Magnetron Plasma with Magnet at Anode Centered in a Cylindrical Reactor", Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) pp.