九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

# 誘導結合型水素プラズマによるSi基板洗浄のrfバイ アス及び基板温度の効果

**池田, 晃裕** 電子デバイス工学専攻 : 博士後期課程

岩崎, 悟 電子デバイス工学専攻:修士課程

長嶋, 秀策 電子デバイス工学専攻:修士課程

太田, 誠一 電子デバイス工学専攻:修士課程

他

https://doi.org/10.15017/1485132

出版情報:九州大学大学院システム情報科学紀要.2(1), pp.139-144, 1997-03-26. Faculty of Information Science and Electrical Engineering, Kyushu University バージョン: 権利関係: 誘導結合型水素プラズマによるSi基板洗浄のrfバイアス及び基板温度の効果 池田晃裕\*・岩崎 悟\*\*・長嶋秀策\*\*・太田誠一\*\*・塚本 敬一\*\*\*・黒木幸令<sup>†</sup>

# Effects of rf Bias and Substrate Temperature on Si Substrate Cleaning Using Inductively Coupled Hydrogen Plasma

Akihiro IKEDA, Satoru IWASAKI, Hidenori NAGASHIMA, Seiichi OHTA, Keiichi TSUKAMOTO and Yukinori KUROKI

(Received December 24, 1996)

Abstract: Effects of rf bias and substrate temperature on Si substrate cleaning using inductively coupled hydrogen plasma have been investigated using ellipsometer, surface profiler and spreading resistance profiler (SRP). Both Si and SiO<sub>2</sub> were not etched, but resist was etched without rf bias. Etching rate of resist was increased with the substrate temperature below 100 °C. On the other hand, Si and SiO<sub>2</sub> had higher etch rate at lower temperature. It is considered that the temperature dependence of Si and SiO<sub>2</sub> etch rate is caused by decrease of adsorbed hydrogen atoms on Si surface. The dependence of the hydrogen penetration on the thickness of thermal SiO<sub>2</sub> on Si under hydrogen ion bombardment effect was investigated. Ordinary rf bias power generated many defects in SiO<sub>2</sub> to the depth of around 1000Å.

Keywords: Hydrogen cleaning, Hydrogen penetration, Defect forming, Inductively coupled plasma

#### 1. はじめに

プラズマプロセスは超LSI,太陽電池,液晶ディスプレ イ等を初めとして様々な分野で広く利用されている.特に 超LSIの加工,製造に置いては半導体,金属,絶縁膜のエッ チング,レジスト除去,CVDによる薄膜の生成等必要不可 欠のものとなっている.

ところで,LSI製造プロセスにおける洗浄技術について は現在のところ超純水やブランソン溶液を用いたウエッ ト処理が一般的である.しかしながらLSIの高精度化に伴 い高い信頼性を持った薄膜の形成が求められており,基板 表面の界面準位の減少や原子分子レベルでの表面洗浄が 求められている.この様な技術要求を考えると,今後プラ ズマを用いたドライ洗浄技術が効果的であり,重要になっ てくる.

これまでの洗浄技術では数100Å程度の表面のエッチン グを伴っており、素子の微細化に伴いこの量を減らすこと が重要になる.また、酸素プラズマを用いた有機物の除去 では基板表面の酸化と言った問題も発生している<sup>1),2),3)</sup>. これに対して、水素は質量が軽いのでスパッタリング効果 が少なく酸化されては困るような表面の洗浄として有用 であると考えられる<sup>4),5)</sup>.すでに数100nm寸法の超LSI多 層配線工程で上下の金属間接触抵抗を減らすため、水素・

平成8年12月24日受付

\* 電子デバイス工学専攻博士後期課程

\*\*\* 九州電気短期大学(元九州大学電子工学専攻博士後期課程) † 電子デバイス工学専攻 アルゴン混合ガスプラズマによる洗浄の報告がなされ, 有 効な結果が得られている<sup>6)</sup>.

また,過去の研究報告によると,水素プラズマによって 単結晶Siやpoly-Si, InP, GaSbといった半導体やその酸化 物がエッチング出来るとの報告もあり<sup>7)</sup>, ハロゲン系のガ スに比べてクリーンなエッチング技術としても利用でき る可能性もある.

このように、今後期待が一層高まると考えられる水素プ ラズマ洗浄技術であるが問題点もあり、まだ理解されてい ないことも多い.水素イオンは原子半径が小さいので、基 板表面からかなり深い層(数10nm)にわたって結合の損 傷を発生させる<sup>8),9),10)</sup>.また、低温ではB等の不純物が水 素によってその電気的性質を失いデバイスの特性を変化 させることが知られている.しかし、一方では水素原子は 絶縁膜中のダングリングボンドをターミネートして界面 準位を減らす良い働きもある<sup>11)</sup>.これらの水素プラズマ を実際に利用する場合、処理速度を上げるために高密度プ ラズマの利用が必要であると考えられる.しかしこれらの 高密度プラズマでは電離度を上げるため一般に高電子温 度の装置が使われる.この場合、紫外線やX線がプラズマ から発生し、デバイスの電気的特性や信頼性に影響を与え る可能性もある.

当研究室では、今までに拡散型水素プラズマを用いて超 LSIに使用される各種の膜を通過した水素原子のSi基板へ の侵入現象を拡がり抵抗法で測定してきた.水素原子の侵 入は膜中のトラップ密度により大きく影響を受け、トラッ プの少ない熱酸化膜では侵入速度が速く、CVD酸化膜で

<sup>\*\*</sup> 電子デバイス工学専攻修士課程



Fig.1 Schematic of inductively coupled plasma apparatus.

はトラップの影響をうけて遅くなる結果を得ている<sup>12)</sup>. 今回の報告では,洗浄技術への高密度水素プラズマの応用 という点から,低コストでクリーンな高密度プラズマとし て近年注目を集めている誘導結合型プラズマ(ICP)を用い てレジスト及びSi,SiO<sub>2</sub>のエッチング特性について評価を 行い,基板温度やこれまでの拡散型プラズマ装置では影響 の無かったイオン衝撃の原因となるrfバイアスの影響につ いて調べた.さらに,水素イオンによる損傷の程度につい て考察するため拡がり抵抗測定法を用いて水素のSi基板 中の分布について研究を行った.

#### 2. 実験装置

今回使用したプラズマ装置の模式図を**Fig.1**に示す<sup>13)</sup>. ステンレス製の拡散チャンバー(φ 460mm)の上部に設置 ターンのループアンテナがあり、13.56MHzのrf電力が供 給される. ループアンテナに流れる電流によって円周方向 に誘導電界が発生しプラズマが生成する.今回の実験で は、アンテナに供給するrf電力は1kW一定とした. 導入す るガスはH<sub>2</sub>で、チャンバーを5×10<sup>-4</sup>Paまで排気した後 に流量約60sccmで導入した. 基板ホルダーはホルダー内 に設置されたシースヒーターによって加熱が行える構造 になっている(~200°C). 基板の温度はヒーター加熱部内 に熱電対を設置しPID制御を行なった.さらに基板には周 波数13.56MHzのrfバイアスが最大300Wまで印加でき、入 射するイオンのエネルギーが制御できる.また、サンプル の出し入れはロードロック機構により行ない、エッチング 室を大気に開放する事なく再現性の良いプロセスを心が けた. 今回使用した試料は, エッチングの評価用に, 表 面に3000Åのパターン化された熱酸化膜及び9000Å のノボラック系レジストがついた4インチ,比抵抗13  $\Omega cm o p$ -type Siウエハーを用いた. また, 水素原子の 基板への侵入の評価用に、比抵抗0.01及び18Ωcmの p-type Siを用いた.

測定の手順は次の通りである. まず試料をロードロッ

ク室から基板ホルダーにセットしホルダーとアンテナの 距離を設定する.次にH2ガスをチャンバーに流しメイン バルブを閉めて圧力を所定の値に調整し,ループアンテナ に電流を流して出力1kWでプラズマを安定させる.反射 波はいずれの条件でも10W以下となるように整合器の調 整を行った.5~10分間プラズマ処理した後レジスト及び Si, SiO2のエッチング速度及び水素原子のSi基板中の分布 について測定を行った.

エッチング速度の測定にはエリプソメータ (MIZOZIRI DHA-XA)を用いてSiO2とレジストのエッチ ング量を求めた. Siのエッチング量は表面あらさ計 (TENCOR α -step 2000)を用いて測定したパターンの段 差とSiO2のエッチング量の差から求めた. 測定はウエハ の中心から外側に向かって約1cm間隔で5点測定しその平 均値を取った.水素原子の基板内分布の測定については試 料を斜め研磨した後、拡がり抵抗測定器(SRP SSM-150) を用いて比抵抗の基板内分布の測定を行った. 拡がり抵抗 測定法では, 試料の表面にプローブ電極を立てて針先下の 拡がり抵抗を測る. この拡がり抵抗の値からキャリア濃度 (活性なBの量)が計算できる. 試料に入った水素原子は格 子間を拡散していき結晶中の不純物と複合体を作って不 純物の電気的性質を不活性化させる.従って水素が入った 領域ではキャリア濃度が減少し拡がり抵抗が増加する.こ の値から不純物と複合体を作った水素原子の濃度が計算 できる. 今回の測定では斜め研磨した表面を測定すること で深さ3µmまでの分布を測定した.

#### 3. 実験結果

#### 3.1 レジストのエッチング特性

始めに, Fig. 2にrfバイアスを加えないときのノボラッ ク系レジストのエッチング速度に対する温度の影響を示 す. グラフに示した温度はプラズマ点火前の温度でエッチ ング後は~2°Cほど上昇した. 100°Cまでは, ほぼ温度の上 昇に従ってエッチング速度が増加する. しかし100°Cを越 えるとレジストの黒化現象が起こり, エッチング速度は0 となった.

一方, Fig. 3はrfバイアスを0~200Wまで変えた時の レジストのエッチング速度である. 基板温度は室温(26.3 ~30°C)の条件で行った. 基板温度が一定でないのはバイ アスで加速された水素イオンによる基板衝撃のためで, 200Wの時には5分間のプラズマ処理後は~4°Cほど上昇し た. 0バイアスでのエッチング速度は38Å/minとなり,以 下に示すSi, SiO<sub>2</sub>と異なり,レジストは0バイアスでもエッ チングされることがわかる. また,バイアスに比例して エッチング速度も増加するが,150Wから基板の中心付近 よりレジストの黒化現象が始まり,200Wでは完全にレジ ストは黒化してしまい,エッチング速度は0になった. 今 回使用したレジストはノボラック系のレジストでFig. 2



Fig.2 Substrate temperature dependence of resist etch rate. Gas pressure was 3Pa. Flow rate was 60sccm. rf bias was 0W. Plasma treatment time was 5min



Fig.3 rf bias dependence of resist etch rate. Gas pressure was 3Pa. Flow rate was 60sccm. Substrate temperature was room temperature. Plasma treatment was 5min.

の結果からも分かるように、100°C程度から熱分解を起こ し黒化現象が始まる.従ってrfバイアスが200Wの時には レジスト内の水素原子の水素イオンによる選択スパッタ リング効果に加えて、基板表面の温度は制御装置の指示値 以上にかなり高くなっていたことが予想できる.この様に ホルダー内に設置された熱電対で測定した温度よりも、実 際の基板表面の温度はかなり高くなっており、この点につ いては今後検討したい.

### 3.2 Si,SiO<sub>2</sub>のエッチング特性

**Fig.** 4は基板温度を室温~150°Cまで変えたときのエッ チング速度の変化である. グラフの温度はレジストの時と 同じくplasma点火前の温度である. レジストの場合とは 逆に, 温度の上昇に従ってエッチング速度は室温の時より



Fig.4 Substrate temperature dependencies of Si, SiO<sub>2</sub> etch rate. Gas pressure was 3Pa. Flow rate was 60sccm. rf bias was 250W. Plasma treatment time was 5min.



Fig.5 rf bias dependencies of Si, SiO<sub>2</sub> etch rate. Gas pressure was 3Pa. Flow rate was 60sccm. Substrate temperature was room temperature. Plasma treatment time was 5min.

も低くなっていくことが分かる. Si, SiO<sub>2</sub>とも150°Cでは 室温の時の約60%のエッチング速度となった.

次に、Fig. 5にrfバイアスの影響を示す.rfバイアスを 加えない時、Si, SiO<sub>2</sub>のエッチング速度はともに0となる. バイアス電力を上げるとエッチング速度は増加するが、Si の場合は50W、SiO<sub>2</sub>は100W以上ではほとんど一定の値と なる.150Wでのエッチング速度はSiがおよそ38Å/min, SiO<sub>2</sub>は70Å/minでSiO<sub>2</sub>の方がSiに比べ2倍程度エッチン グ速度が早いことが分かる.

#### 3.3 水素の Si 基板への侵入

**Fig. 6**に水素のSi基板への侵入に対する基板温度の影響を示す. 基板温度が室温の時,及び150°Cの時について実験を行った. 侵入長は温度によっては変わらないが, Si



Fig.6 Hydrogen depth profile as a parameter of substrate temperature. Gas pressure was 3Pa. Flow rate was 60sccm. Resistivity of Si substrate was 18 Ωcm. Plasma treatment time was 5min.

基板へ侵入する水素の濃度は温度が高くなると低下する ことが分かる.

実際の洗浄プロセスではコンタクトホール形成後のSi 表面のカーボン有機物の除去など,酸化膜のある状態で洗 浄プロセスを行う事が考えられる.そこで,酸化膜の厚さ がSi基板中への水素原子の侵入に与える影響について実 験を行った.使用した試料は厚さ500Å及び2000Åの熱酸 化膜のついた比抵抗0.01 Ωcmのp-type Siを用いた.また rfバイアスは100W及び280Wの場合についてそれぞれ実 験を行った. Fig. 7に500Å, Fig. 8に2000Åの酸化膜が ある場合のSi基板中の水素原子の分布について示す.rfバ イアスが280Wのとき,膜厚の増加にほぼ比例して水素原 子の侵入長が減少しているのに対しrfバイアスが100Wの ときには侵入長は膜厚にはほとんど依存していない事が 分かる.

#### 4.考察

#### 4.1 rf バイアスの影響

まず始めにrfバイアスがエッチング速度に与える影響に ついて考察する.今回の結果からレジストは0バイアスで も38Å/minでエッチングされるのに対し,Si,SiO2は0バ イアスではエッチングされないことが分かった.rfバイア スを加えることによって基板に入射するイオンのエネル ギーは増加するのでSi,SiO2のエッチングには水素イオン による基板の衝撃が必要であることが分かる.水素イオン のSi,SiO2エッチングに対する働きとしては,水素イオン の質量が軽くスパッタリング率が小さいことからスパッ タリング効果ではないと考えられる.杉田等はSi自然酸化 膜が水素ラジカルのみではエッチングされないが,シンク ロトロン放射光を照射すると水素ラジカルだけでもエッ チングが起こることを示している<sup>14</sup>).彼等はシンクロト



Fig.7 Hydrogen depth profile with 500Å thermal SiO<sub>2</sub>. Gas pressure was 5Pa. Flow rate was 97sccm. Resistivity of Si substrate was 0.01 Ωcm. Plasma treatment time was 10min.





ロン放射光の役割を基板表面の活性化であるとしている. 今回の実験での水素イオンの効果もこれと同様にSi-O, Si-Siの結合を弱めるあるいは一部切断するといった基板 表面の活性化であると考えられるが詳しいメカニズムに ついてははっきりとはまだ分かっていない.

基板洗浄に水素プラズマを使う場合を考えると、有機物 の除去にはレジストが0バイアスでエッチングされている ことから0バイアスで洗浄プロセスを行うとSi基板に対し て高い選択比を持つ洗浄プロセスが実現できると言える. 一方、自然酸化膜の除去には今回の実験から分かるように SiO2膜は0バイアスではエッチングされず自然酸化膜の エッチングにも水素イオンの効果が必要であると考えら れる.従ってある程度のrfバイアスを加える必要があるが、 100W以上のバイアスを加えてもSiO2のエッチング速度 は増加せず,また過剰に大きなエネルギーの水素イオンは 結晶に損傷を誘起する事を考えると,ここでは100W程度 のrfバイアスが適当であると考えられる.

#### **4.2 基板温度の影響**

次に基板温度の影響について考察する. レジストは,基 板温度の上昇によってエッチング速度が増加するがSi, SiO2は温度の上昇にしたがって減少している.また,Fig. 6に示す温度上昇による水素原子の侵入の低下は基板に入 射する水素原子の数が温度によって影響を受けないこと を考えると基板表面での水素の吸着量の低下と考えられ る.エッチング速度は表面に吸着した水素原子の数と, バックボンド切断の活性化エネルギーによって決まり,表 面に吸着する水素原子の減少に従ってエッチング速度が 低下する.定常状態での吸着水素原子密度は基板に流入す る水素原子数と表面からの脱離で決まる.このような点か ら,温度上昇によるSi,SiO2のエッチング速度の低下の原 因として,温度の上昇による表面での水素の脱離現象の活 性化が考えられる.

# 4.3 水素のSi基板への侵入に対する酸化膜の 影響

水素のSi基板への侵入に対する熱酸化膜の影響につい て考察する. Fig. 7, Fig. 8に示すように, 280Wのバイ アスでは熱酸化膜の厚さに比例してSi基板への水素原子 の侵入長が減少している.以前の拡散型のプラズマ装置の 実験結果では侵入長は酸化膜厚には依存していなかった 事を考えると、この結果の違いは水素イオンの影響が現れ たためといえる. この様な水素イオンの影響があるときの 侵入のモデルをFig. 9に示す. イオンシースによって加 速されたイオンは酸化膜中に格子欠陥を作りながら試料 に打ち込まれる.このとき酸化膜の膜厚が薄いと直接Si基 板までイオンが打ち込まれるが, 膜厚が厚いときには酸化 膜中で打ち込みが止まる.一方,水素原子はトラップの数 が多い場合、イオンが作った酸化膜中の欠陥にトラップさ れながら侵入して行く.酸化膜が厚い場合、欠陥の数が多 くなりトラップされながら水素原子が侵入するので拡散 速度が低下する.一方,バイアスが100Wの時には水素の 侵入長に大きな変化がない. これは水素イオンにより形成 された欠陥層がSiO2膜の表面に限られSiO2膜の厚さに依 存しなくなったものと考えられる.従って、この様な水素 イオンが熱酸化膜に欠陥を作る効果は今回の実験では 100W以上で起こってくると言える. この様な点から, Si 基板上に酸化膜がある条件で洗浄を行う場合,今回の条件 では100W以下のrfバイアスでは酸化膜の特性の劣化が少 ないと考えられる.



Fig.9 Model of hydrogen penetration with thermal SiO<sub>2</sub>. Hydrogen atom is trapped by defect generated by hydrogen ion implantation.

# 5.まとめ

我々は誘導結合型水素プラズマを用いてレジスト及び Si, SiO2のエッチング速度及び水素のSi基板への侵入に対 して基板温度,バイアスの与える効果について調べた.今 回の実験ではレジストと熱酸化膜についてエッチング速 度を求めたが有機物や自然酸化膜の除去においても今回 と同じようなエッチング特性になると考えられる.今回の 結果によると,0バイアスでもレジストは38Å/minのエッ チング速度であるのに対し,Si,SiO2はエッチングされな いことが分かった.従って有機物の除去に水素プラズマを 使用する場合にはSi基板との高い選択性を求めるならば0 バイアスの条件で洗浄を行なうほうがよいと考えられる. 一方,自然酸化膜の除去にはある程度のイオンエネルギー が必要であると考えられ,rfバイアスの必要性がある.

基板温度の影響としては、レジストは黒化現象が始まる までは温度とともにエッチング速度が増加し、熱平衡時の 一般の反応と同じように考えられるが、Si, SiO<sub>2</sub>は室温の ときに高く、温度の上昇にしたがって減少することが分 かった.この原因としては表面に吸着する水素の減少が考 えられることが水素の侵入に対する基板温度の影響から 予想される.

また,水素のSi基板へ侵入に対する熱酸化膜厚の影響に ついては,280W以上のrfバイアスではSiの侵入長に酸化 膜厚依存性が現れることが分かった.これは過剰なエネル ギーをもった水素イオンの入射によって酸化膜中に欠陥 が発生するためと考えられる.一方,100Wのrfバイアス では酸化膜厚に水素の侵入長が依存していないことから 酸化膜中の格子欠陥は極表面に限られると考えられる.こ れらのことから酸化膜がある場合の洗浄に水素プラズマ を使う場合,過剰なrfバイアス(今回の放電条件では100W 以上)の条件では酸化膜の特性を劣化させると予想される.

#### 6. 謝辞

本研究は平成7年度政府補正予算で九州大学ベンチャー ビジネスラボラトリーに据置されたナノ構造エッチング 装置を用いて行われた.

#### 参考文献

- Oehrlein, G.S.; Clabes, J.G.; Spirito, P.: J. Electrochem. Soc. 133(1986)1002.
- Vitkavage, D.J.; Mayer, T.M.: J. Vac. Sci. Technol. A B4(1986)1283.
- Oehrlein, G.S.; Scilla, G.J.; Jeng, S.J.: Appl. Phys. Lett. 52(1998)907.
- Shibata, T.; Kondo, K.; Nanishi, Y.: J. Electrochem. Soc. 136(1989)3489.

- Suemune, I.; Kunitugu, Y.; Tanaka, Y.; Ken, Y.; Yamanishi, M.: Appl. Phys. Lett. 53(1988)2173.
- Bernstein, J.D.; Qin, S.; Chan, C.; King, T.J.: Electron Devices 43(1996)1876.
- Chang, R.P.; Chang, C.C.; Darack, S.: J. Vac. Sci. Technol. A 20(1982)45.
- Rizk, R.; de Mierry, P.; Ballutaud, D.; Aucouturier, M.; Mathiot, D.: *Phys. Rev. B* 44(1991)6141.
- 9) Pankove, J.I.: J. Appl. Phys. 68(1990)6532.
- Kamerski, L.L.; Nelson, A.J.; Dhere, R.G.: J. Vac. Sci. Technol. A 5(1987)1994.
- Cartier, E.; Stathis, J.H.; Buchanan, D.A.: Appl. Phys. Lett. 63(1993)1510.
- Tsukamoto, K.; Sadou, T.; Iwasaki, S.; Kuroki, Y: Thin Solid Films (1996) now printing.
- Takagi, K.; et.al.: Proc. 12th Symp. on Plasma Processing (1995)443.
- 14) Sugita, Y.; Nara, Y.; Horiuti, K.; Ito, T.: Technical Report of IEICE (1992)5