

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†

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 SiO₂ 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 SiO₂ had higher etch rate at lower temperature. It is considered that the temperature dependence of Si and SiO₂ etch rate is caused by decrease of adsorbed hydrogen atoms on Si surface. The dependence of the hydrogen penetration on the thickness of thermal SiO₂ on Si under hydrogen ion bombardment effect was investigated. Ordinary rf bias power generated many defects in SiO₂ 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ェ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^{1),2),3)}. 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^{4),5)}. 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・

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⁶⁾.

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⁷⁾, 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^{8),9),10)}. 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¹¹⁾. 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

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

** 電子デバイス工学専攻修士課程

*** 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

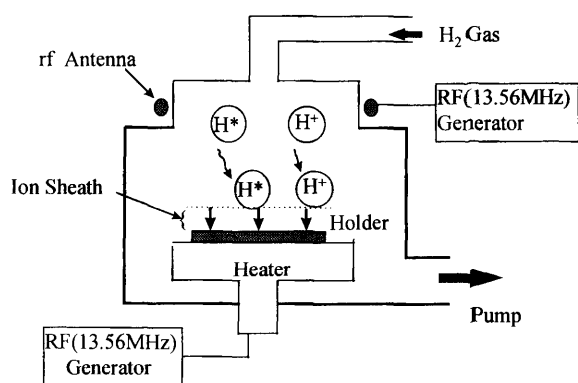


Fig.1 Schematic of inductively coupled plasma apparatus.

はトラップの影響をうけて遅くなる結果を得ている¹²⁾。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, SiO₂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¹³⁾。ステンレス製の拡散チャンバー(φ 460mm)の上部に設置された石英製の放電チャンバー(φ 266mm)の周囲に1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H₂で、チャンバーを 5×10^{-4} Paまで排気した後流量約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ブ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 Ωcmのp-type Siウエハを用いた。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18 Ωcm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(MIZOIRI 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ざ計(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, SiO₂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

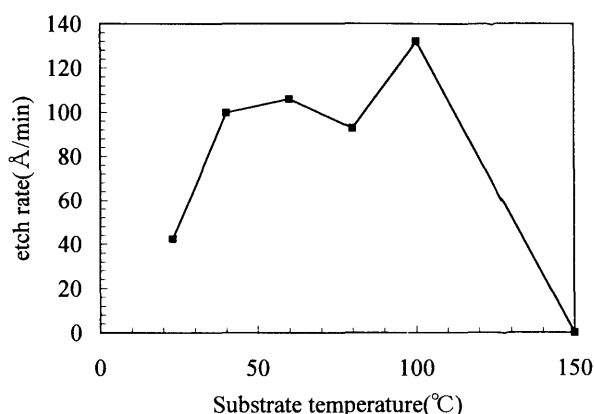


Fig. 2 Substrate temperature dependence of resist etch rate. Gas pressure was 3Pa. Flow rate was 60sccm. rf bias was 0W. Plasma treatment time was 5min

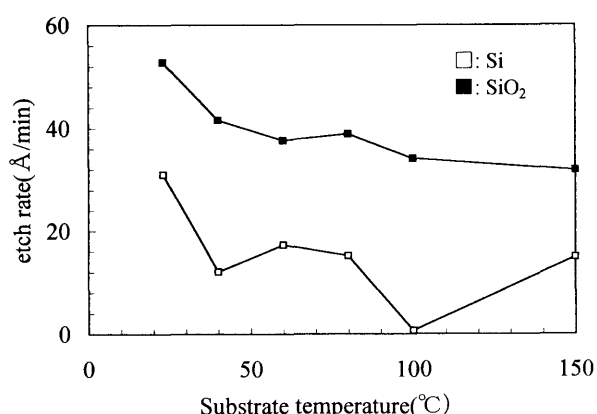


Fig. 4 Substrate temperature dependencies of Si, SiO₂ etch rate. Gas pressure was 3Pa. Flow rate was 60sccm. rf bias was 250W. Plasma treatment time was 5min.

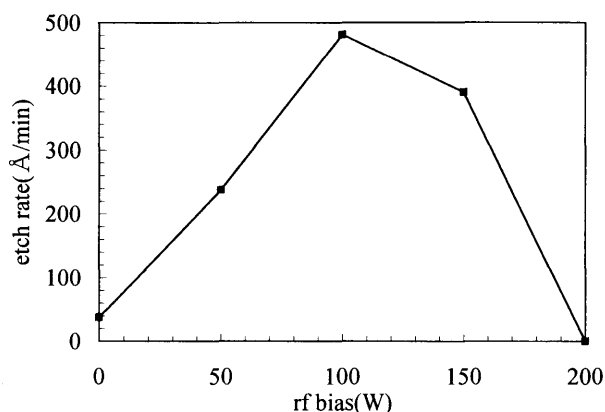


Fig. 3 rf bias dependence of resist etch rate. Gas pressure was 3Pa. Flow rate was 60sccm. Substrate temperature was room temperature. Plasma treatment was 5min.

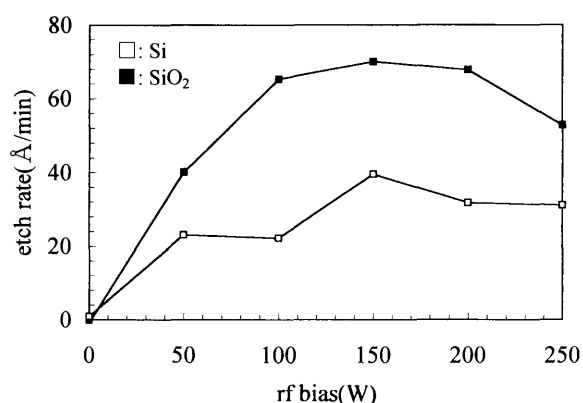


Fig. 5 rf bias dependencies of Si, SiO₂ etch rate. Gas pressure was 3Pa. Flow rate was 60sccm. Substrate temperature was room temperature. Plasma treatment time was 5min.

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はかなり高くなっていくことが予想できる。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, SiO₂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

も低くなっていくことが分かる。Si, SiO₂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, SiO₂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, SiO₂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がおおよそ38Å/min, SiO₂は70Å/minでSiO₂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

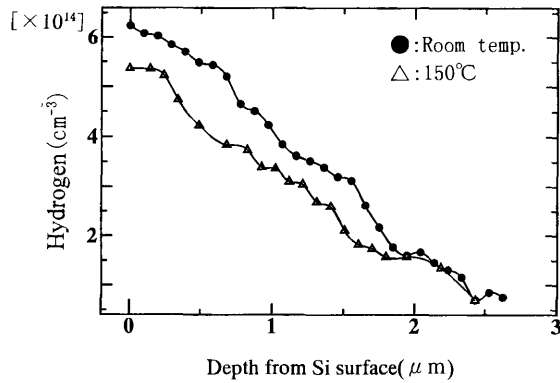


Fig. 6 Hydrogen depth profile as a parameter of substrate temperature. Gas pressure was 3Pa. Flow rate was 60sccm. Resistivity of Si substrate was 18 Ωcm. Plasma treatment time was 5min.

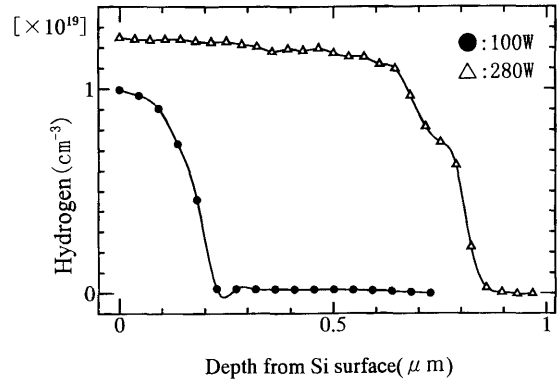


Fig. 7 Hydrogen depth profile with 500Å thermal SiO₂. Gas pressure was 5Pa. Flow rate was 97sccm. Resistivity of Si substrate was 0.01 Ωcm. Plasma treatment time was 10min.

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ることが分かった。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¹⁴⁾。彼等はシンクロト

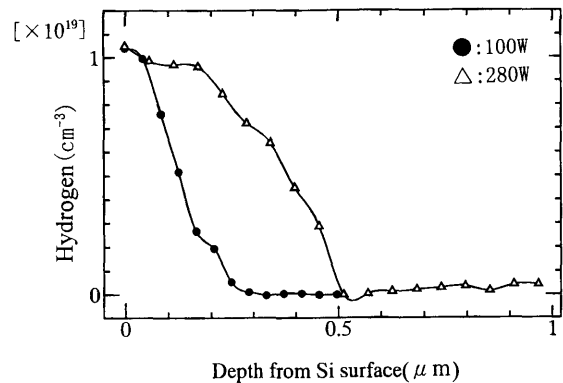


Fig. 8 Hydrogen depth profile with 2000Å thermal SiO₂. Gas pressure was 5Pa. Flow rate was 97sccm. Resistivity of Si substrate was 0.01 Ωcm. Plasma treatment time was 10min.

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。

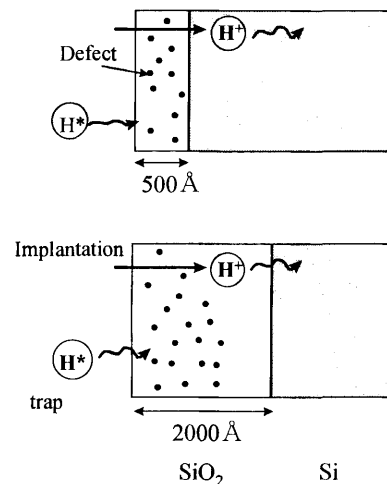


Fig.9 Model of hydrogen penetration with thermal SiO₂. Hydrogen atom is trapped by defect generated by hydrogen ion implantation.

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, SiO₂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

- 1) Oehrlein, G.S.; Clabes, J.G.; Spirito, P.: *J. Electrochem. Soc.* **133**(1986)1002.
- 2) Vitkavage, D.J.; Mayer, T.M.: *J. Vac. Sci. Technol. A* **B4**(1986)1283.
- 3) Oehrlein, G.S.; Scilla, G.J.; Jeng, S.J.: *Appl. Phys. Lett.* **52**(1998)907.
- 4) Shibata, T.; Kondo, K.; Nanishi, Y.: *J. Electrochem. Soc.* **136**(1989)3489.
- 5) Suemune, I.; Kunitugu, Y.; Tanaka, Y.; Ken, Y.; Yamanishi, M.: *Appl. Phys. Lett.* **53**(1988)2173.
- 6) Bernstein, J.D.; Qin, S.; Chan, C.; King, T.J.: *Electron Devices* **43**(1996)1876.
- 7) Chang, R.P.; Chang, C.C.; Darack, S.: *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**(1982)45.
- 8) 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.
- 10) Kamerski, L.L.; Nelson, A.J.; Dhere, R.G.: *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**(1987)1994.
- 11) Cartier, E.; Stathis, J.H.; Buchanan, D.A.: *Appl. Phys. Lett.* **63**(1993)1510.
- 12) Tsukamoto, K.; Sadou, T.; Iwasaki, S.; Kuroki, Y.: *Thin Solid Films* (1996) now printing.
- 13) 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

