

誘導結合型水素プラズマによりシリコン酸化膜に導入される損傷に関する基礎的研究

池田, 晃裕
Graduate School of Information Science and Electrical Engineering, Kyushu University

<https://doi.org/10.11501/3150903>

出版情報 : 九州大学, 1998, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

誘導結合型水素プラズマによりシリコン酸化膜に
導入される損傷に関する基礎的研究

池 田 晃 裕

誘導結合型水素プラズマによりシリコン酸化膜に
導入される損傷に関する基礎的研究

池田 晃裕

目次	
第1章 序論	1
1.1 水素プラズマのLSI洗浄プロセスへの応用	1
1.2 高密度水素プラズマの照射によるデバイスへのダメージの導入	4
1.3 本研究の目的	5
第2章 水素プラズマのプラズマパラメータ評価	11
2.1 この章の目的	11
2.2 ICPプラズマ装置の構成	11
2.3 プラズマ測定装置	15
2.3.1 ラングミュアプローブの作製と測定条件	15
2.3.2 発光スペクトル測定装置	16
2.3.3 基板電位の評価	16
2.3.4 C-t法による基板への金属汚染の評価	17
2.4 測定結果	18
2.4.1 プラズマポテンシャル、電子温度、電子密度	18
2.4.2 発光スペクトル測定	26
2.4.3 基板電位	30
2.4.4 C-t法による基板汚染の評価	33
2.5 LSI洗浄装置としてのICP水素プラズマの特徴	34
2.5.1 クリーンで洗浄効率の良いプラズマ	34
2.5.2 還元性プラズマによる表面酸化の防止	35
2.5.3 大口径で均一なプラズマの生成	35
2.5.4 低損傷、高クリーニングレートの放電条件	38
2.6 2章のまとめ	39
第3章 水素プラズマによるレジスト、SiO ₂ のエッチングレート、 及びSi基板へのH侵入の評価	42
3.1 この章の目的	42
3.2 実験手順	43
3.3 測定結果	44
3.3.1 レジストのエッチング特性	44
3.3.2 Si、SiO ₂ のエッチング特性	47
3.3.3 HのSi基板への侵入	49
3.4 考察	55
3.4.1 rfバイアスの影響	55
3.4.2 基板温度の影響	56
3.4.3 HのSi基板への侵入に対するSiO ₂ の影響	56

3.5	3章のまとめ	58
第4章	水素プラズマの照射照射がシリコン酸化膜の電気特性に与える影響	61
4.1	この章の目的	61
4.2	評価試料の形成と評価方法	61
4.2.1	基板洗浄	61
4.2.2	SiO ₂ 、Si(N)O ₂ の形成	63
4.2.3	プラズマ照射条件	66
4.3	電気特性の評価方法及び解析理論	66
4.3.1	界面準位解析の理論	67
4.3.2	固定電荷量の評価の理論	70
4.3.3	Fowler-Nordheim トンネル電流の理論	72
4.4	測定結果	75
4.4.1	界面準位、固定電荷量のアニール効果	75
4.4.2	絶縁耐圧特性への影響	81
4.4.3	Fowler-Nordheim トンネル電流特性への影響	83
4.4.4	電子注入における V _{FB} のシフト特性	85
4.4.5	ガス圧力の増加による損傷の抑制	86
4.4.6	イオン密度の低減及び Si(N)O ₂ による損傷の抑制	90
4.4.7	XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 特性	95
4.5	考察	99
4.5.1	プラズマチャージアップ損傷の影響	99
4.5.2	SiO ₂ の水素化と電子捕獲中心の導入	102
4.6	4章のまとめ	105
5章	結論	110

1章 序論

1.1 水素プラズマのLSI洗浄プロセスへの応用

ULSIの高集積化に伴い、半導体プロセスに対するクリーン化の要求レベルはますます厳しくなっている。微細化の進むULSIデバイス製造においては、アスペクト比の高い、コンタクトホールや、ビアホールへの埋め込み技術がますます重要となっている。さらに、CMP (Chemical Mechanical Polishing) による完全平坦化技術や、配線容量の低減などの要求から、より、微細な高アスペクト比のホールへの金属埋め込みが必要とされている。埋め込みに有効な金属CVD技術としては、非選択W-CVD、 WSi_2 、Ti、TiN-CVDなどがある。また選択W-CVD [1]やAl-CVD [2]、Cu-CVD [3]技術も検討が進んでいる。

これらの金属CVDはチャンバ壁でのパーティクルの発生が懸念されており、デバイスの歩留まりを著しく低下させることが知られている [4]。また、このホールの埋め込みには、CVD、スパッタ、メッキなどが用いられるが、基板表面の状態や汚染などにより、成膜状態や電気特性に不良を生じる場合がある。特にSi基板上に直接金属膜を堆積させるTi-CVDや選択W-CVDではSiとの表面反応が電気特性を支配しており、表面処理技術と得られる特性には強い相関がある。このため、金属CVDにおいては、膜堆積前の表面洗浄技術がデバイス特性の改善に非常に重要である。

現在、LSIの洗浄には、一般的に $NH_4OH-H_2O_2$ 混合液を用いたSC-1洗浄、 $HCl-H_2O_2$ 混合液を用いたSC-2洗浄が一般的に用いられている。これらの洗浄方法は1970年に米国のRCA社が開発したものであり [5]、 NH_4OH や HCl の混合比率や、薬液温度などを改善することにより現在でも、有効な洗浄方法として広く使われている。しかし、一方で、 NH_4OH にはSiのエッチング作用があり、SC-1洗浄の際にSi表面が数10nm程度エッチングされるという問題も発生している [6]。また、SC-1、SC-2洗浄には、表面酸化作用も有り、洗浄後には、数Åのケミカル酸化膜が形成される [7]。

現在 $0.13\ \mu\text{m}$ プロセスの開発が進められているが、さらに将来、画期的な低電力動作が期待される単電子素子においては、数 nm の加工精度が必要とされる。このような、超微細デバイスの洗浄においては、ウェット洗浄におけるエッチングや酸化による表面寸法の変動は重要な問題となる恐れもある。また、 $0.13\ \mu\text{m}$ 寸法の高アスペクト比微細構造のウェット洗浄ではコンタクトホールやビアホールなどへの薬液の侵入が困難となる。さらに、ウェット洗浄における廃液処理もコスト的に非常に問題となっている。

以上のような、ウェット洗浄における問題点を解決するため、ドライ洗浄技術が研究されている。ドライ洗浄の利点をまとめると以下のようになる。

- (1) パターンの微細化とデバイス構造の高アスペクト比化が進み、洗浄種の微細領域への侵入が困難になるが、ドライ洗浄では、洗浄種の侵入が容易になる。
- (2) 薬液に比較すれば遙かに少ない量の化学物質で洗浄できるので、廃棄物の処理の低コスト化が計れる。
- (3) CVD やスパッタ等の真空ベースのプロセスとの整合性がよく、自動化、クラスター化が容易である。

これまでにドライ洗浄技術として有機物除去に対して紫外線励起したオゾン洗浄 [8]、自然酸化膜に対しては HF 気相洗浄 [9] や NF_3 プラズマ洗浄 [10] が有望視されている。また、研究段階においては、紫外線分解の Cl_2 ガスによるフルオロカーボン膜や有機膜の除去が行われており、 WF_6 を用いた W の Si への直接 CVD も非常に均一に再現性よく行えることが報告されている [11]。しかしこれらのドライ洗浄技術はいずれもデバイスへの損傷や、洗浄装置による二次汚染の問題のあるものがほとんどであり、実用化されているものはほとんどない。

このように、実際の LSI 製造工場での洗浄のドライ化は、依然ほとんどなされていないが、今後デバイス構造の微細化が進んでくると、ドライ洗浄の必要性は高くなると予想される。そこで、われわれは、特に配線工程での金属 CVD の前処理とし

でのドライ洗浄を念頭に水素プラズマを中心とした洗浄・界面処理技術の開発に取り組んできた [12, 13, 14]。RIE によりコンタクトホール、ビアホールを開口する際、オーバーエッチの増加とともにコンタクト抵抗が上昇する。これはオーバーエッチ時における、コンタクト側壁から放出された O による表面酸化が原因であることが、XPS 測定より指摘されている [15]。また、コンタクトホールの RIE においては Si との選択性を維持するため、Si 表面に有機薄膜を堆積させる作用のある PFC (パーフルオロカーボン)、HFC (ハイドロフルオロカーボン) 系のガスが用いられている。しかし、このような表面の有機系残留物もコンタクト抵抗の増加の原因となる [16]。

上述の様なコンタクトホール開口時のオーバーエッチに伴うコンタクト抵抗の増加を抑制するためには、コンタクト底に残留している酸化層や有機薄膜のドライ洗浄による除去が必要となる。このため、紫外線励起オゾンによる RIE 後の有機残留物の除去が検討されている。しかし、このような酸素ガスを用いた洗浄はその酸化作用により Si 表面に酸化膜を形成するため、HF や NF_3 ガスによる酸化膜の除去工程が必要となる。また、F や O は成膜チャンバに混入すると成膜特性の劣化を引き起こすため [17]、CVD やスパッタ装置とのクラスター化が進んだ際、問題となることも予想される。また、F や O は腐食性、酸化性のガスであるため、多層配線の洗浄においては下地層の配線金属の品質を劣化させると言う問題もある。さらに、フッ素系のガスを使用した際、表面のエッチング作用のみでなく、側壁のエッチングも進行する。将来デバイス寸法をさらに微細化する際には、このような側壁エッチングによるコンタクトの寸法変動が問題となる可能性もある。また、これらの洗浄工程は一般的にかなり高いガス圧力で行われるため、RIE でもマイクロローディング効果により開口が困難な高アスペクト比のコンタクト、ビアホールの場合には、その有効性に疑問がある。従って、将来的な超微細構造のコンタクトホール洗浄においては異方性が高く、かつ表面酸化の無い、成膜反応への影響の少ない洗浄装置、ガス種での洗浄が有効と考えられる。

我々は、これまで低圧力で、高密度のプラズマを生成できる誘導結合型プラズマ装置 (Inductively Coupled Plasma, ICP) を使って励起した水素プラズマによるドライ洗浄の研究を行ってきた。ICP は低圧力で高密度のプラズマを生成出来るため、異方性洗浄が可能である。また、水素プラズマは還元性である為表面酸化の問題もなく、F と比較して絶縁膜のエッチング作用も少ないためコンタクト径の変動も少ない。水素プラズマの照射により RIE 後の有機残留物や自然酸化膜の除去が可能であるとの報告は多数あり、特に化合物半導体上へのエピタキシャル成長の前処理として広く行われている [18, 19, 20]。我々の研究においても、ICP 水素プラズマにより有機物の除去が可能であることを確認している [13]。

1.2 高密度水素プラズマの照射によるデバイスへの損傷の導入

一般にプラズマを利用したプロセスでは、各種のプラズマ損傷が発生する。プラズマイオンシース中で加速されたイオン衝撃による Si、SiO₂ 中での原子結合の切断、変位原子の発生。あるいは、プラズマの空間的な不均一性により発生するゲート絶縁膜表面へのチャージアップと電流の通過によるゲート絶縁膜中への電荷トラップの生成。さらには、高エネルギーの電子、励起ラジカルからの真空紫外線 (Vacuum Ultra Violet, VUV) の照射による絶縁膜での電子正孔対の生成などである。特に ICP は一般的に高解離度 (60%)、高電離度 ($1 \times 10^{11} \sim 10^{12} \text{cm}^{-3}$) であるとされており [21]、イオン損傷、VUV 損傷がかなり大きいと予想される。また、H 原子、イオンは最も小さな半径の原子、イオンであり、容易に Si や SiO₂ の奥深くまで侵入する。H 原子は化学的にも活性であり、ドナー不純物 [22]、アクセプタ不純物 [22]、重金属 [23]、微少欠陥 [24]、表面準位 [25] と結合してその電気特性を不活性化する。

このような、H による欠陥の電氣的不活性化の良い効果として Si や SiO₂ 中のダングリングボンドの電氣的不活性化 (水素プラズマアニール) がある。深い準位の原因となる Si 中の重金属や Si/SiO₂ 界面の準位を水素プラズマアニールにより低減するこ

とによりキャリアの発生再結合を抑制し、DRAMの保持特性の改善、CCD素子の暗電流の低減がおこなえらる。また、ガラス基板上に作成したTFTのソースドレイン間のチャンネルにおけるポリシリコン粒界面のダングリングボンドが水素プラズマ処理により電氣的に不活性化され移動度が向上することも知られており、TFTの電流電圧特性の改善にも有効である [26]。このTFTプロセスは低融点の安価なガラスを使用するため、低温でポリシリコンのアニールが行える水素プラズマアニールは非常に有効である。

一方で、Hによる悪い影響として、半導体中の不純物の電氣的に不活性化の効果がある。特にアクセプタは深刻な電氣的に不活性化を被る。HによってSi表面近傍の99%以上のBが電氣的に不活性化されるとの報告もある [24]。近年のMOSデバイスのコンタクト面積の微少化に伴う接触抵抗の増大を加速させるソース、ドレイン領域での不純物の電氣的に不活性化はMOSトランジスタの伝達特性の劣化を引き起こすと考えられる。電極や配線として使われるポリシリコンや拡散層の不純物の電氣的に不活性化は配線抵抗の増加をもたらす。現在のプロセスでは、配線工程後に金属とSiのオーミックコンタクトを形成するため400°C以上のアニールを施すことで、不活性化されたBを再活性化しているが、将来的に低温プロセスが実現された際には、このHによる不純物の電氣的に不活性化は問題となる場合があると考えられる。

1.3 本研究の目的

以上述べたように、ULSIの製造技術は年々改善されているが、今後、より高精度の加工を行うには、プラズマなどを利用したドライ洗浄技術の応用が必要になってくると考えられる。特に、還元性の水素プラズマによる洗浄は、配線工程の前処理として非常に期待されると考えられる。一方で、水素プラズマのデバイスへの照射は、SiやSiO₂へ欠陥を発生させる恐れもある。特に、ICPプラズマ等の低圧力で高密度の新しいプラズマ源を洗浄に適用しようとする、高解離度、電離度のプラズ

マであるため、深刻なイオン衝撃、VUV 損傷を発生する可能性もある。これまでに、水素プラズマの LSI 洗浄への適用という点から、水素プラズマや水素イオンビームによる Si、GaAs 基板表面の損傷が、エリプソメトリ、XPS、TEM、RHEED、DLTS、拡がり抵抗測定、SRP (Spreading Resistance Profiler) など各種の手法により評価されてきた。

しかし、ICP 等の高解離度、高電離度の水素プラズマを LSI 洗浄に適用したという報告例は無く、また、 SiO_2 への損傷を電氣的に評価したという報告も皆無である。水素を含むプラズマの LSI 洗浄工程への適用を検討する際、水素プラズマ照射による SiO_2 への導入損傷の程度、挙動を電氣的に評価しておくことは有意義であると考えられる。

本論文は、水素プラズマの配線工程前処理として ICP を LSI 洗浄へ適用しようという試みのため、ICP 水素プラズマ照射によるレジスト、 SiO_2 のエッチングレートの評価、Si 基板への H の侵入プロファイルの評価、さらに SiO_2 、及び N_2O ガスにより形成された Si(N)O_2 に導入される損傷を電氣的に評価したもので 5 章より構成されている。

第 1 章では、本研究の課題を整理し、ICP 水素プラズマによる LSI 洗浄の意義と本研究の目的を述べた。

第 2 章では、本研究で水素プラズマの励起に使用した ICP 装置について、そのプラズマパラメータ、基板への入射イオンエネルギー、プラズマ照射によるプラズマ装置からの基板への 2 次汚染の程度などを評価し、大面積で均一、クリーンなプラズマの処理が行えるという今回使用した ICP 装置の持つ洗浄装置としての長所を示す [28]。また、基板へのイオン損傷が少ない放電条件についても考察する [29]。

第 3 章では、ICP 水素プラズマの照射によるレジスト、 SiO_2 のエッチングレートとプラズマパラメータを比較、評価し、洗浄効率の点から有機物、自然酸化膜の洗浄を行う際の適当な放電条件について考察する。さらに、SRP により H の Si 基板中へ

の侵入プロファイルの評価を行うことで、プラズマパラメータ及び表面 SiO_2 の膜厚が H の Si 表面への侵入に与える影響について評価、考察を行う [30]。

第 4 章では ICP 水素プラズマを 120 Å 程度の膜厚を持つ SiO_2 に照射し、 SiO_2 の絶縁耐圧の劣化、電荷捕獲中心の導入、界面準位アニールの効果などを電氣的測定により評価する。またこれらの結果より ICP 水素プラズマの照射による SiO_2 への損傷導入の機構、損傷を低減するための放電条件などについて考察する [29, 31, 32]。さらに、我々は SiO_2 を Si(N)O_2 に改質することによりプラズマ照射以前の試料において高電界ストレスによる電荷捕獲などの損傷が低減されることを過去に示したが [33]、水素プラズマによる損傷の導入についても Si(N)O_2 の形成により低減が可能であることを示す。

5 章では、今回の研究の総括を行う。

1 章の参考文献

- [1] V. A. Well : Proceedings of 1987 Workshop on Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications, (1988).
- [2] Y. Shinzawa, K. Sugai, S. Kishida, H. Okabayasi : Proceedings of 1989 Workshop on Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications, p. 377 (1989).
- [3] N. Awaya, Y. Arita : Digest of Technical Papers of 1989 Symposium on VLSI Technology, p. 103 (1989).
- [4] E. J. McInerney, T. W. Mountsier, B. L. Chin, E. K. Broadbent : Proceedings of 1992 Workshop on Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications, p. 69 (1992).
- [5] W. Kern, D. Puotinen : RCA Rev., 31, p. 187 (1970).
- [6] H. Kobayashi, J. Ryuta, T. Shingyouji, Y. Shimanuki : Jpn. J. Appl. Phys., 32, p. L.45 (1993).
- [7] S. Aoyama, Y. Nakagawa, T. Ohmi : Ext. Abstr. 1992 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, p. 126 (1992).
- [8] M. Suemitsu, T. Kaneko, N. Miyamoto : Jpn. J Appl. Phys., 12, p. 2421 (1989).
- [9] M. Morita, T. Ohmi : Chemical Surface Preparation, Passivation and Cleaning for Semiconductor Growth and Processing Symposium, p. 19 (1992).
- [10] J. Kikuchi, M. Iga, H. Ogawa, S. Fujimura, H. Yano : Jpn. J. Appl. Phys., 33, p. 2207 (1994).
- [11] E. Ikawa, S. Sugito, N. Aoto, Y. Kuroki : Proceedings of 1987 Symposium on VLSI Technology, p. 27 (1987).
- [12] K. Tsukamoto, T. Sadou, A. Ikeda, Y. Kuroki : Research Reports on Information Science and Electrical Engineering of Kyushu University, 1, p 39 (1996).
- [13] A. Ikeda, S. Iwasaki, H. Nagashima, S. Ohta, K. Tsukamoto, Y. Kuroki : Research

Reports on Information Science and Electrical Engineering of Kyushu University, 1, p 139 (1997).

- [14] K. Tsukamoto, S. Iwasaki, T. Sadou, Y. Kuroki : Thin Solid Films, 286, p. 299 (1996).
- [15] 柏木正弘, 服部毅 : シリコンウェーハ表面のクリーン化技術 リアライズ社, p. 190 (1995).
- [16] K. M. Chang, T. H. Yeh, S. W. Wang, C. H. Li : J. Appl. Phys., 80, p. 3056 (1996).
- [17] M. R. MacLaury, R. W. Stoll, D. W. Woodruff, : Proceedings of 1986 Workshop on Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications, p. 467 (1986).
- [18] J. P. Simko, G. S. Oehrlein, T. M. Mayer : J. electrochem. Soc., 138, p. 277 (1991).
- [19] H. S. Tae, S. J. Park, S. H. Hwang, K. H. Hwang, E. Yoon, K. W. Whang, S. A. Song : J Vac. Sci. Technol., B 13, p. 908 (1995).
- [20] T. Hsu, B. Anthony, R. Qian, J. Irby, S. Banerjee, A. Tasch, S. Lin, H. Marcus, C. Magee : J. Electron. Mat., 20, p. 279 (1991).
- [21] H. Hikosaka, M. Nakamura, H. Sugai : Jpn. J. Appl. Phys., 33, p. 2157 (1994).
- [22] S. J. Pearton, J. W. Corbett, T. S. Shi : Appl. Phys., A 43, p. 153 (1987).
- [23] T. Sadou, H. Nakashima, T. Tshurushima : J. Appl. Phys., 72, p. 520 (1992).
- [24] S. J. Pearton. A. J. Tavendale : Phys. Rev., B 26, p. 7015 (1982).
- [25] E. Cartier, J. H. Stathis, D. A. Buchaman : Appl. Phys. Lett., 63, p. 1510 (1993).
- [26] T. Samejima, M. Sekiya, M. Hara, N. Sano, A. Kohno : J Appl. Phys., 76, p. 7377 (1994).
- [27] Y. Z. Hu, M. Li, J. W. Andrews, K. A. Conrad, E. A. Irene : J. Electrochem. Soc., 139, p. 2022 (1992).
- [28] K. Takagi, Y. Nakagawa, T. Tsukada : Proceedings of the 11th International Symposium on Plasma Processing, p. 116 (1996).
- [29] A. Ikeda, Y. Kuroki : to be published, Thin Solid Films

- [30] A. Ikeda, S. Iwasaki, H. Nagashima, S. Ohta, K. Tsukamoto, Y. Kuroki : Proceedings of 3rd International Conference on Reactive Plasmas and 14th Symposium on Plasma Processing, p. 490 (1997).
- [31] A. Ikeda, H. Nagashima, K. Kono, N. Yoshikawa, K. Tsukamoto, Y. Kuroki : 4th Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology and 11 th Symposium on Plasma Science for Materials, p. 83 (1998).
- [32] A. Ikeda, S. Iwasaki, H. Nagashima, S. Ohta, K. Tsukamoto, Y. Kuroki : Proceedings of 4th International Conference on Reactive Plasmas and 16th Symposium on Plasma Processing, p. 335 (1998).
- [33] A. Ikeda, C. Fujiki, Y. Kuroki : Research Report on Information Science and Electrical Engineering of Kyushu University, 3, p. 179 (1998).

2章 水素プラズマのプラズマパラメータ評価

2.1 この章の目的

デバイス構造がさらに微細化されると、プラズマを用いた ULSI のドライ洗浄技術が重要になると考えられる。その際、洗浄効率の向上、表面酸化の抑制と言った点から、低圧力高密度のプラズマ源により励起した水素プラズマの適用が有効である。一方で、水素プラズマの照射は SiO_2 の絶縁耐圧の劣化やドーパントの電氣的不活性化など様々な損傷を引き起こす可能性もあり、その低減が実際の LSI プロセスへの応用において重要である。

プラズマ損傷とイオンエネルギーと密度は密接な関係を持つ。従って、プラズマパラメータの評価は水素プラズマを洗浄プロセスに適用する際、その損傷の低減の指針とするために必要となる。この章では、低圧力高密度のプラズマを生成することの出来る誘導型結合型プラズマ装置 (Inductively Coupled Plasma, ICP) により励起した水素プラズマのプラズマパラメータ及び、基板への 2 次汚染の程度を評価する。その結果今回使用した ICP 装置は基板への汚染の少ないクリーンなプラズマを生成でき洗浄装置として有効なプラズマ生成装置であることを示す。さらに基板への入射イオンエネルギー、電流量より基板へのイオン衝撃損傷が少ない放電条件についても考察を行う。

2.2 ICP プラズマ装置の構成

Fig. 2. 1 に今回の実験で使用した ICP 装置 (アネルバ 510-ES) の構成を示す。ステンレス製のプロセスチャンバに裁置した熔融石英製の放電管 (内径 320mm、高さ 100mm) を取り囲んでループアンテナを設置してある。アンテナへの供給電力は最大で 3kW、周波数は 13.56MHz である。電力は最大で 3kW である。放電管の上端には、ステンレス製のエンドプレートがあり、接地電位となっている。放電に使用する水素ガスは、放電管上部のエンドプレート側より導入され、プロセスチャンバの下部から TMP (Turbo Molecular Pump) により排気される。ガス流量は MFC (Mass Flow Controller) を用いて設定した。最大流量はいずれのガスに置いても 100sccm である。

基板は、ロードロック室よりプロセスチャンバの中へ導入される。チャンバを大

気解放することがないため、放電管内のパーティクル汚染が少ない。装置のベースプレッシャは 1×10^{-4} Pa である。基板ホルダには、シースヒータによる基板の加熱機構 (Max 150°C) がついている。また、基板ホルダに rf バイアス (13.56 MHz、Max 300 W) を印加することで、基板への入射イオンのエネルギーの制御を行える。

プラズマプロセスにおいては、放電管壁のスパッタリングによる基板汚染がデバイス特性に重大な悪影響を及ぼすことが報告されている [1]。洗浄プラズマにおいても、装置壁からの汚染が実用化における大きな問題となっている。ICP においては、アンテナとプラズマの静電結合により壁のスパッタリングが起こることが報告されている [2]。今回使用した装置では、放電アンテナとしてプラズマの生成効率がよく、放電管壁のプラズマによるスパッタリングが少ないように構造の最適化がなされたものを用いた [3]。

Fig. 2. 2 はプラズマを含むアンテナ部分の等価回路を示したものである。上下のメッシュ部分がプラズマ部分であるが、誘導結合型プラズマ源においては誘導結合によるプラズマ生成 (上段) と同時に、プラズマとアンテナの容量結合 (下段) が存在することを示している。Fig. 2. 2 において中段の点線で囲んだ部分は大気中に置かれたアンテナで、 L はアンテナの持つ自己インダクタンス、 R_a はアンテナの抵抗。 M はアンテナとプラズマの相互インダクタンス。 C_1 、 C_2 はプラズマとアンテナの容量結合成分、 R_p はプラズマの抵抗である。この等価回路に置いて、プラズマを含む、アンテナの両端でのインピーダンスは、

$$Z = \frac{2R_p R_a \gamma + 2R_p \alpha^2 + R_a \beta^2}{(\alpha - \beta)^2 + \gamma^2} + j \frac{4R_p^2 \alpha \beta^2 - \alpha^2 \beta - R_a^2 \beta}{(\alpha - \beta)^2 + \gamma^2} \quad (2.1)$$

$$\alpha = L\omega + M\omega, \quad \beta = \left[\frac{C_1 + C_2}{C_1 C_2 \omega} \right], \quad \gamma = R_a + 2R_p$$

となる。(2.1)式より、装置の幾何学的寸法から概算した結果、 C_1 、 C_2 を含む β がインピーダンス Z に対して支配的であり、 C_1 、 C_2 を小さくすることにより、リアクタンスは大きく正方向にずれ、強い誘導性結合となる。今回の装置では、ループアンテナを Fig. 2. 2 に示すように、先端をナイフ状に尖らせた構造にすることにより、 C_1 、 C_2 を低減している。今回、使用したアンテナでの放電時のアンテナ両端の位相差は

ほぼ、90度と測定されており完全に誘導結合状態になっていることが確認されている [3]。

この章で示したすべての測定において、放電ガスとして水素を使用した。ガス圧力 (1~5Pa)、放電電力 (0.5~2.0kW) に対する電子密度、電子温度、プラズマポテンシャル、発光スペクトルの変化をLangmuirプローブ、マイクロ波干渉計、マルチチャンネル分光計より測定した。ガス圧力の設定範囲は放電の安定性と TMP の排気速度及び、最大ガス流量より決定される最小、最大ガス圧力とした。また、高耐圧プローブにより、rf バイアス電力に対する基板の DC 電位の測定を行った。さらに、基板へのプラズマ汚染の程度を評価するため、MOS ダイオードの C-t 法により基板の少数キャリアのライフタイムの測定を行った。以下に、それぞれの測定装置の構成、測定方法について述べる。

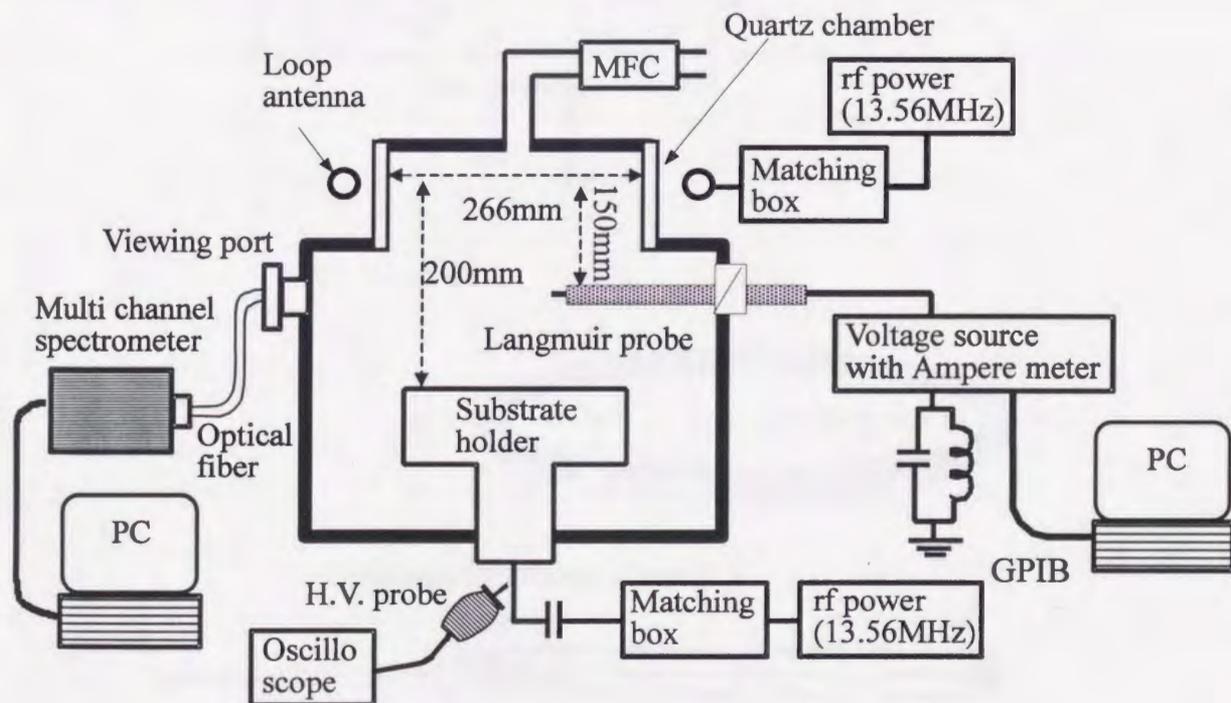


Fig. 2. 1. The apparatus of ICP and measurement set up in this study.

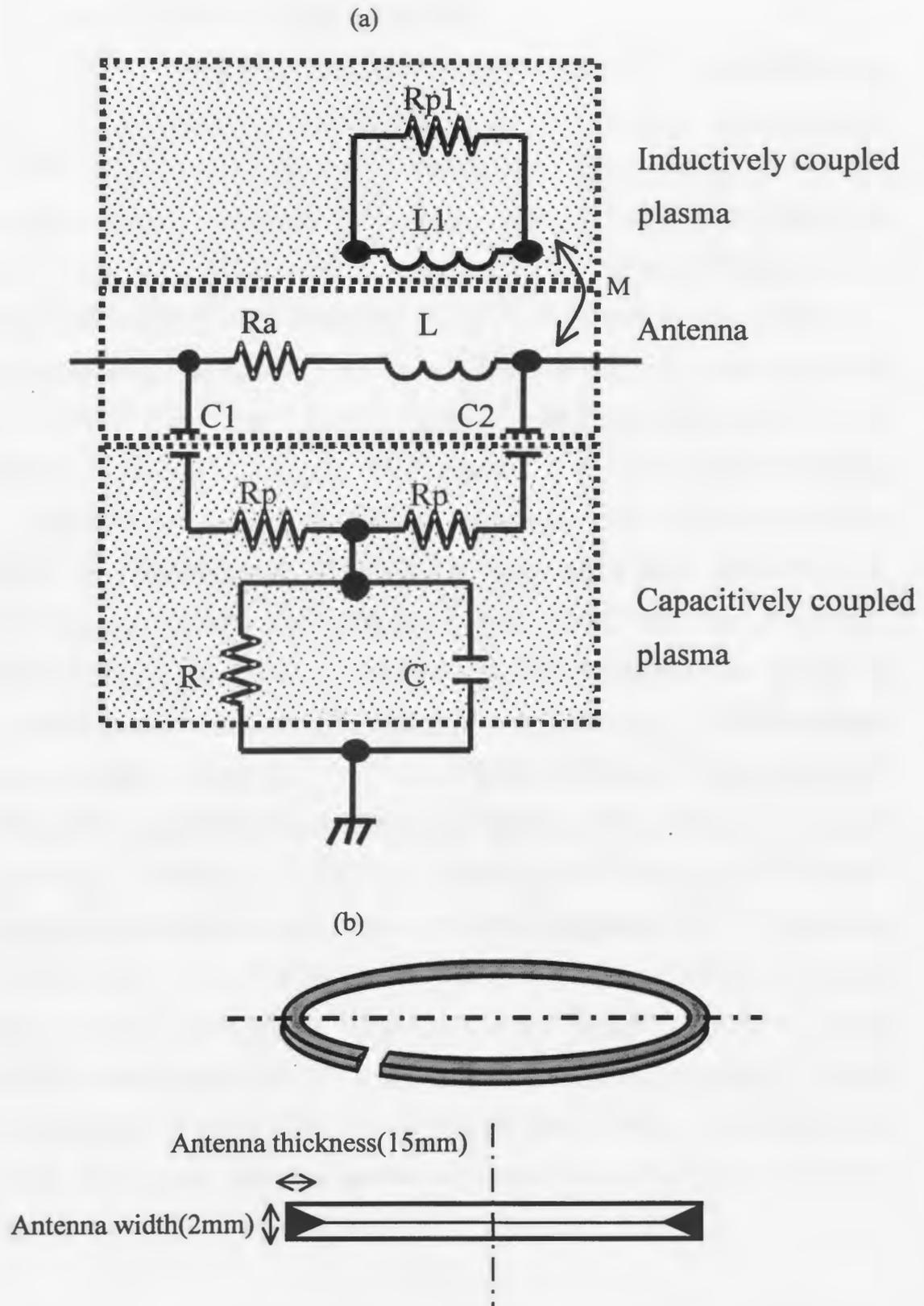


Fig. 2. 2. (a) Equivalent circuit of one-turn loop antenna with plasma and (b) schematic figure of the one-turn loop antenna with knife edge shape used in this ICP.

2.3 プラズマ測定装置

2.3.1 ラングミュアプローブの作製と測定条件

今回、プラズマパラメータ測定の為に作製したラングミュアプローブの構造を Fig. 2.3 に示す。プローブ電極の形状は平板や球状などいくつかあるが、今回は比較的簡単でかつ正確に作製できる円筒形プローブを使用した。電極となる線はタングステンで直径 0.5mm、露出している部分の長さは 4mm である。今回使用した放電ガスは H_2 のみであり、 CF_4 や Cl_2 プラズマのような W のエッチングはほとんど起こらない。また絶縁物の堆積も起こらない。先端側はセラミックで、後端はテフロンで加工し、先端から 5cm の部分には直径 1mm のセラミック管をかぶせた。以上のようにして作製したプローブにステンレス棒をかぶせて後端部分を真空漏れを防ぐためトルシールで接着した。このプローブを ICP プラズマ装置に O リング付きのポートを介して挿入し、測定を行った。基準となる電極は、接地されたステンレス製の拡散チャンバの電位とした。測定の位置は、基板位置より 50mm 上部である。測定の前に、Ar プラズマ中で 200V、5 分間のプローブ電極クリーニングを行った。またプラズマ I-V 特性の測定においてはコンピュータ制御された電流計付き電圧源 (HP 6634B) を用いた。印加電圧は -50V ~ 50V であり、測定点は 0.1V 刻みである。電流計の電流分解能は $0.25 \mu A$ である。また、プローブに LC 共振回路を取り付け、13.56MHz の高周波ノイズを除去した。高周波ノイズ電圧は LC 共振回路により、約 350mV から、10mV 程度まで低下した。プラズマ I-V 特性より、電子温度、電子密度、プラズマポテンシャルの径方向分布の測定を行った。プローブの径方向の駆動には、インダクションモータを使用した。プローブ位置は、モータに取り付けられたポテンシオメータの出力抵抗をコンピュータで読みとり決定した。また、ラングミュアプローブによる測定の精度を評価するため、マイクロ波干渉計 (日本高周波 MPI-1035K) によるプラズマ密度の測定も併せて行った。マイクロ波周波数は 35GHz、測定可能な密度範囲は $2 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ である。コバルトガラスのビューイングポートにホーンアンテナを取り付けて測定を行った。

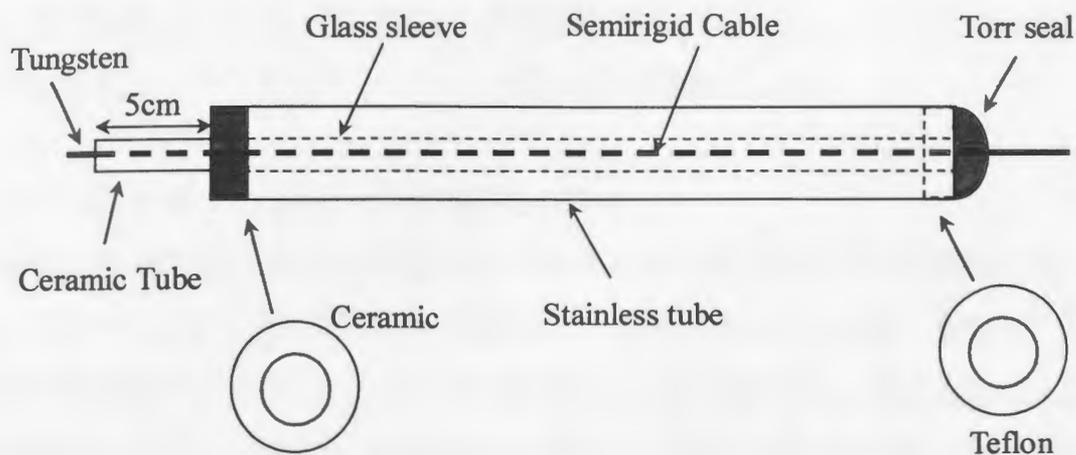


Fig. 2. 3. Schematic figure of Langmuir probe made in this experiment.

2.3.2 発光スペクトル測定装置

発光スペクトル測定はプラズマクリーニングプロセスのモニタリングとして広く使用されている [4]。今回使用した発光スペクトル測定装置の中心部分は、マルチチャンネル (512CH) のホットダイオードアレイ検出器を備えたポリクロメータ (Princeton Instruments, SP-320) である。分光計にセットされたグレーティングは 1200grooves/mm であり、同時測定波長域は 30nm、波長分解能は 0.065nm (ダイオード一本あたりの測定波長) である。ホットダイオードで検出されたスペクトル強度は、コンピュータによりメモリに保存される。1scan あたりの露光時間は 512CH で 16.6msec である。プラズマからの放射光は、サファイア製のビューイングポートから、高品位の熔融石英製の光ファイバ (Oriol Instruments, 77539) を用いて、分光計の入射スリットに導入した。viewing port の透過波長帯域は 300nm~4000nm であり、光ファイバの透過波長帯域は 350nm~1200nm である。ビューイングポート、光ファイバともに、透過波長帯域において、フラットな透過特性を持つ。

2.3.3 基板電位の評価

高耐圧プローブ (HP 1137A) を用いて、rf バイアス印加時の基板 DC 電位の測定を行った。高耐圧プローブは耐圧が 5kV の 1000:1 ディバイダプローブである。入力イン

ピーダンスは $50\text{M}\Omega$ で、入力容量 3pF へ短絡される。測定は、Fig. 2.1 に示すように、直接、高耐圧プローブを基板ホルダに接続し、オシロスコープ(HP 54654A)で基板の DC 電位を読みとった。DC 電位は rf 振幅の中心の電位とし、ラングミュアプローブより求めたプラズマポテンシャルとの差を基板電位とした。

2.3.4 C-t 法による基板への金属汚染の評価

MOS C-t 法では、MOS 界面近傍のバルクの発生ライフタイムが測定できることから、プラズマによる重金属汚染の評価として使用されている [5]。測定は、バイアス電圧を印加出来る LCR メータ (HP4284B) により測定した。測定方法は、高周波電圧を重ねたパルス電圧を MOS 電極に印加し、蓄積状態から、深い空乏状態にする。その後はキャリアの熱的発生により熱平衡の強反転状態に緩和していきそれにつれて、容量は Fig. 2.4 に示す様に過渡応答する。Zerbst によると

$$-\frac{d}{dt}\left(\frac{C_{OX}}{C}\right)^2 = \frac{2n_i C_{OX}}{N_{sub} \epsilon_{Si}} S_0 + \frac{2n_i C_{OX}}{N_{sub} C_f \tau_g} \left(\frac{C_f}{C} - 1\right) \quad (2.2)$$

$$\tau_g = 2m^{-1} \frac{n_i C_{OX}}{N_{sub} C_f}, \quad S_0 = \frac{N_{sub} \epsilon_{Si}}{2n_i C_{OX}} \Delta$$

となるので、Fig. 2.4 (b) に示す Zerbst の傾き (m) より再結合時間 τ_g が、切片 (Δ) より表面発生速度 S_0 が求まる。ここで、 C は全容量、 C_{OX} は酸化膜容量、 C_f は平衡容量、 n_i は真性キャリア濃度、 N_{sub} はドーピング濃度、 ϵ_{Si} は Si の誘電率である。

基板中に Fe、Cu などの重金属による汚染が存在すると、Si バンドギャップ中に Deep level を形成し、キャリアの発生速度が増加する。従って、重金属汚染の発生した基板は、 τ_g が低下する。

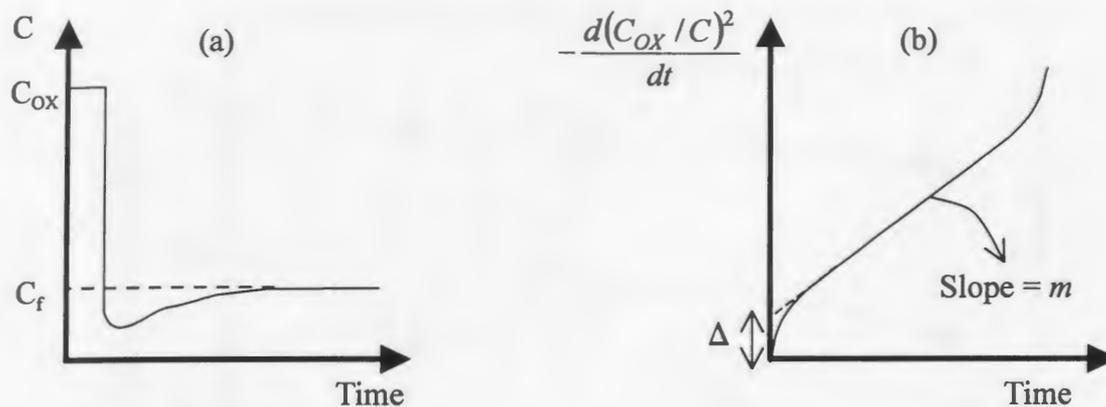


Fig. 2. 4. (a) Transient response of MOS capacitance from deep depletion to heavy inversion and (b) Zerbst plot .

2.4 測定結果

2.4.1 プラズマポテンシャル、電子温度、電子密度

Fig. 2. 5 にプラズマポテンシャルの径方向分布を示す。プラズマポテンシャルの均一性は、 SiO_2 に重大なチャージアップ損傷を引き起こすほど悪くはないといえる。ラングミュアプローブによる I-V 特性を片対数グラフにプロットし、飽和電子電流領域に引いた接線と電子電流がプローブ電圧に対して指数関数的に増加する領域に引いた接線の交点と基準電位の差をプラズマポテンシャルとした。基準となる電位は、接地されたステンレス製の拡散チャンバとした。ラングミュアプローブによるパラメータ測定では、プラズマ中の高周波ノイズが問題となる。今回の測定では高周波ノイズは完全に除去されているとはいえないが、測定的位置はアンテナから 150mm 下とかなり離れており、高周波ノイズはそれほど大きいとは考えられず、また、LC 共振回路により、13.56MHz の高周波ノイズは 10mV 程度に低下している事がオシロスコープによる測定より確認されている。

また、Fig. 2. 6、Fig. 2. 7、Fig. 2. 8 に電子密度、電子温度、飽和イオン電流の径方向の分布を示す。洗浄プロセスに重大な悪影響を与えるほどひどいばらつきではないと考えられる。

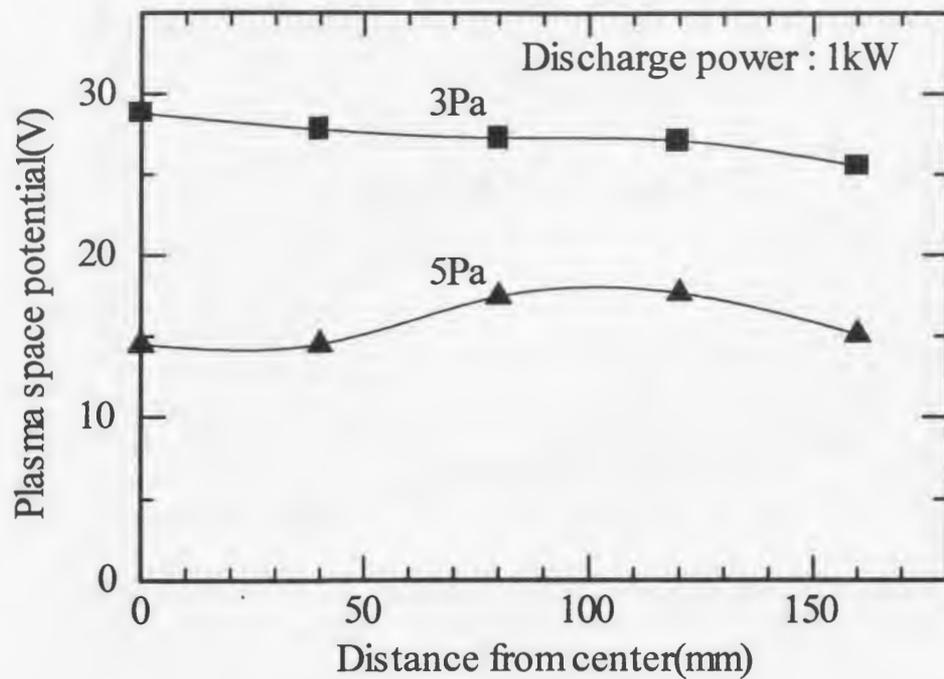


Fig. 2. 5. Distributions of plasma space potential as a parameter of gas pressure. Discharge power was 1kW.

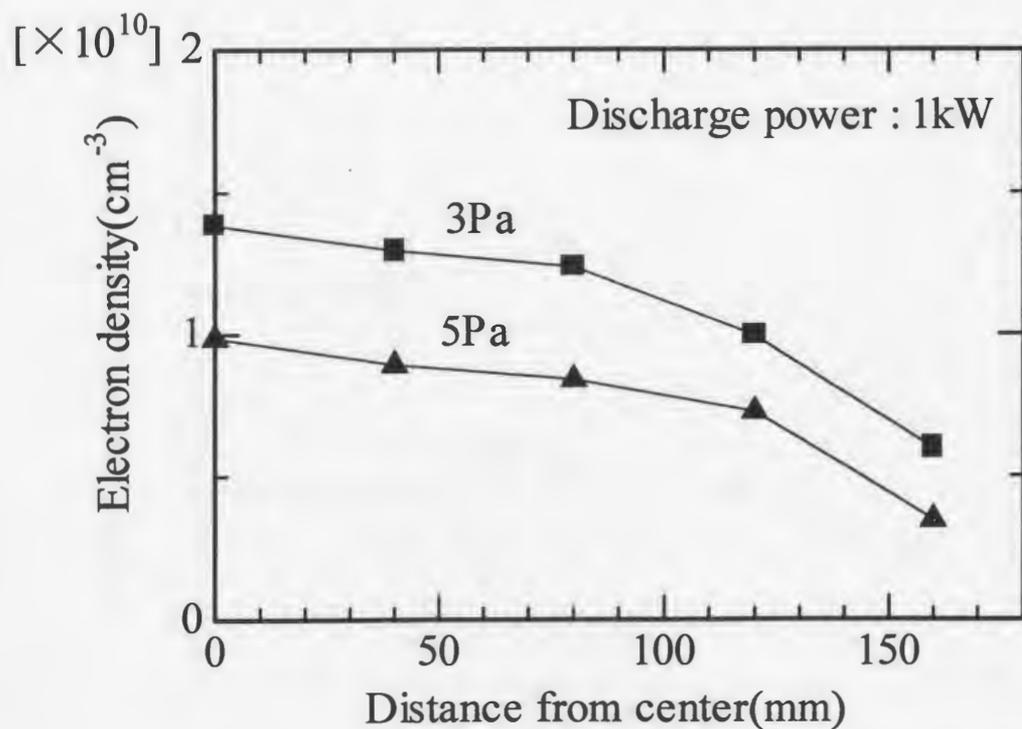


Fig. 2. 6. Distributions of electron density as a parameter of gas pressure. Discharge power was 1kW.

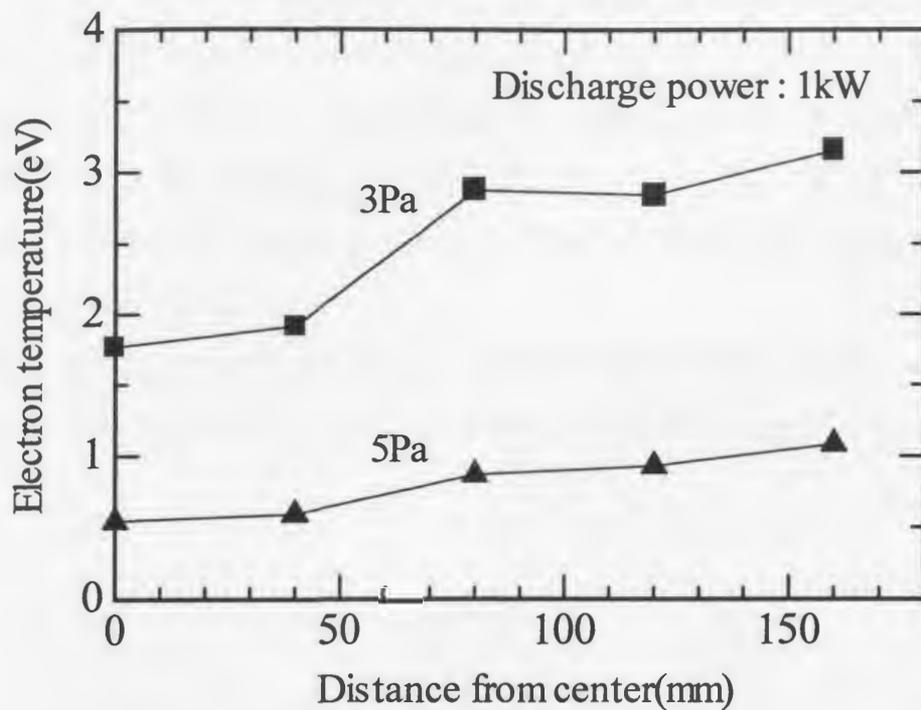


Fig. 2. 7. Distributions of electron temperature as a parameter of gas pressure. Discharge power was 1kW.

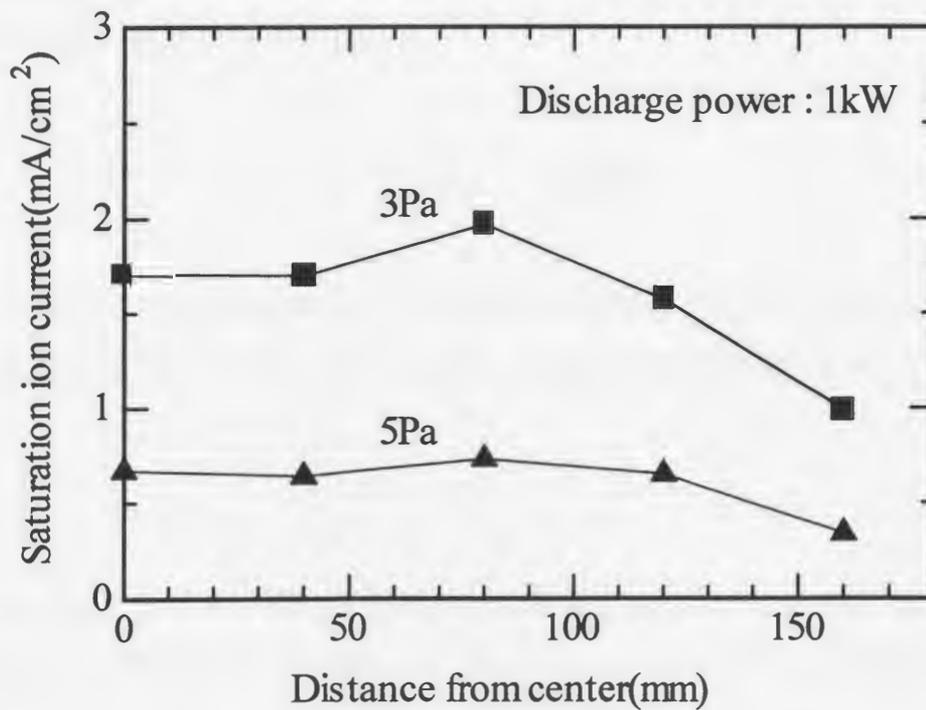


Fig. 2. 8. Distributions of electron temperature as a parameter of gas pressure. Discharge power was 1kW.

Fig. 2. 9、Fig. 2. 10 にガス圧力を関数とする、電子密度、電子温度の変化を示す。測定位置は、石英管中心軸上アンテナ下流 150mm である。ガス圧力の増加に従い、電子温度は減少するのに対し、電子密度は 3Pa で最大となり、その後減少する。また、今回測定された電子温度はかなり低い値となっているが、ラングミュアプローブの位置がアンテナから 150mm 下であり、プラズマが拡散してくる間にかなり電子温度が低下したと考えられる。

電子温度は電離領域での電子の発生と放電管壁での電子損失のバランスで決定される。プラズマ中でのガス分子と電子の衝突による電離周波数は以下のように表される。

$$\nu_i = N_g \langle \sigma_i v_e \rangle = C_1 p f(T_e) = 1/\tau_i \quad (2.3)$$

ここで、 N_g はガス分子密度、 σ_i は電離衝突断面積、 v_e は電子の平均速度である。 N_g はガス圧力 p に比例しており、 σ_i 、 v_e は電子温度の関数、 $f(T_e)$ 、として表される。 C_1 は比例定数である。 τ_i は電子の平均自由時間である。一方、放電管壁における電子の損失の時定数は以下の式で表される。

$$\tau_d = L^2/D_a \quad (2.4)$$

ここで、 L はプラズマの特性長、 D_a は両極性拡散係数である。電子の移動度、温度がイオンのそれと比較して十分大きいとき、 D_a は以下の式で表される。

$$D_a = \kappa T_e / m_i \nu_c \quad (2.5)$$

ここで、 κ はボルツマン定数、 m_i はイオンの質量、 ν_c はイオンとガス分子の衝突周波数である。 ν_c はガス圧力に比例しているため、 τ_d は以下のように表される。

$$\tau_d = C_2 L^2 p / T_e \quad (2.6)$$

C_2 は比例定数である。 τ_i と τ_d は定常状態ではバランスしているので、 $\tau_i = \tau_d$ とすると、

$$f(T_e)/T_e = \frac{1}{C_1 C_2 L^2 p^2} \quad (2.7)$$

従って、電子温度はガス圧力に対して減少関数となる。

また Fig. 2. 11 に示すように、浮遊電位は電子温度に比例しており、1kW の放電電力で 1Pa のとき、15.4V、5Pa のとき、1.8V となり圧力の増加によりかなり低下する。今回のガス圧力条件では、H イオンの平均自由行程は 10~15cm 程度と計算され、高密度プラズマの一般的なシース厚 (数 mm、[6]) と比較すると十分大きく、シース中での衝突は無視しても良いと考えられる。プローブ測定位置と照射時の基板の位置の違いを考慮する必要もあるが、0W の rf バイアスの条件では基板への入射イオンのエネルギーは、ほぼこの浮遊電位程度となると考えられる。従って、今回の圧力条件の範囲においては、基板への入射イオンエネルギーは圧力の増加に従い低下することが分かった。

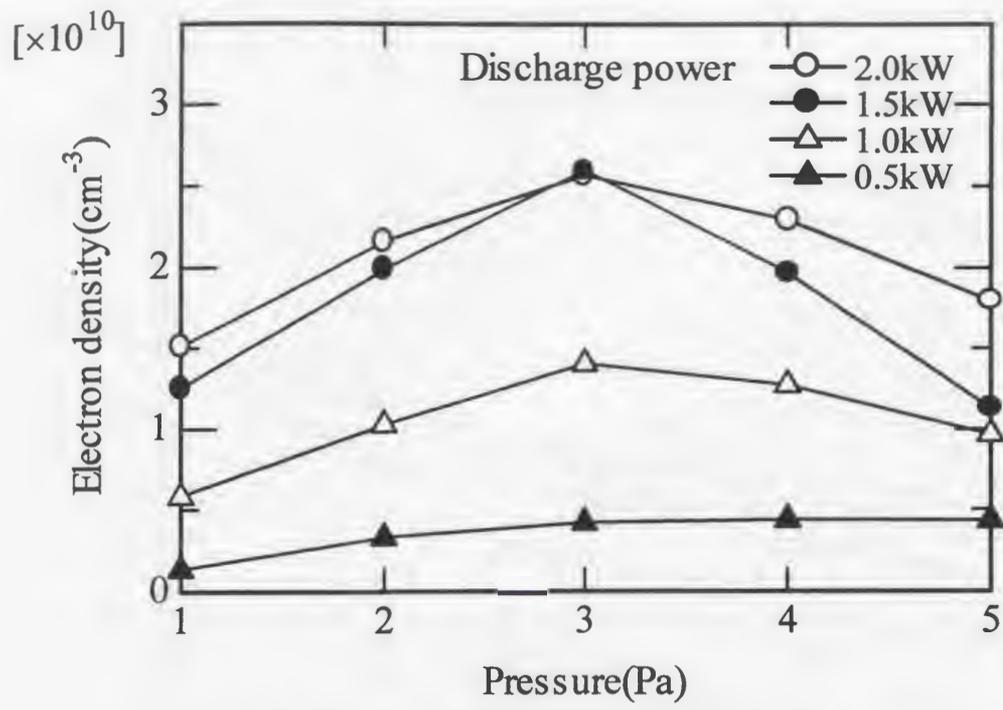


Fig. 2. 9. Electron densities versus gas pressure as a parameter of discharge power.

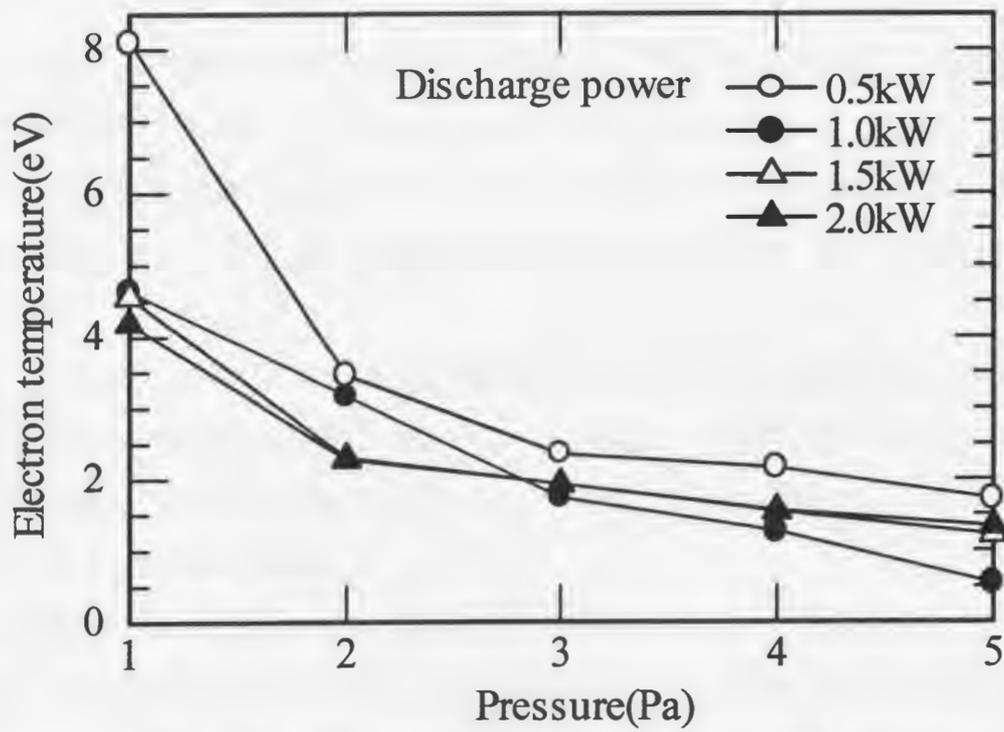


Fig. 2. 10. Electron temperature versus gas pressure as a parameter of discharge power.

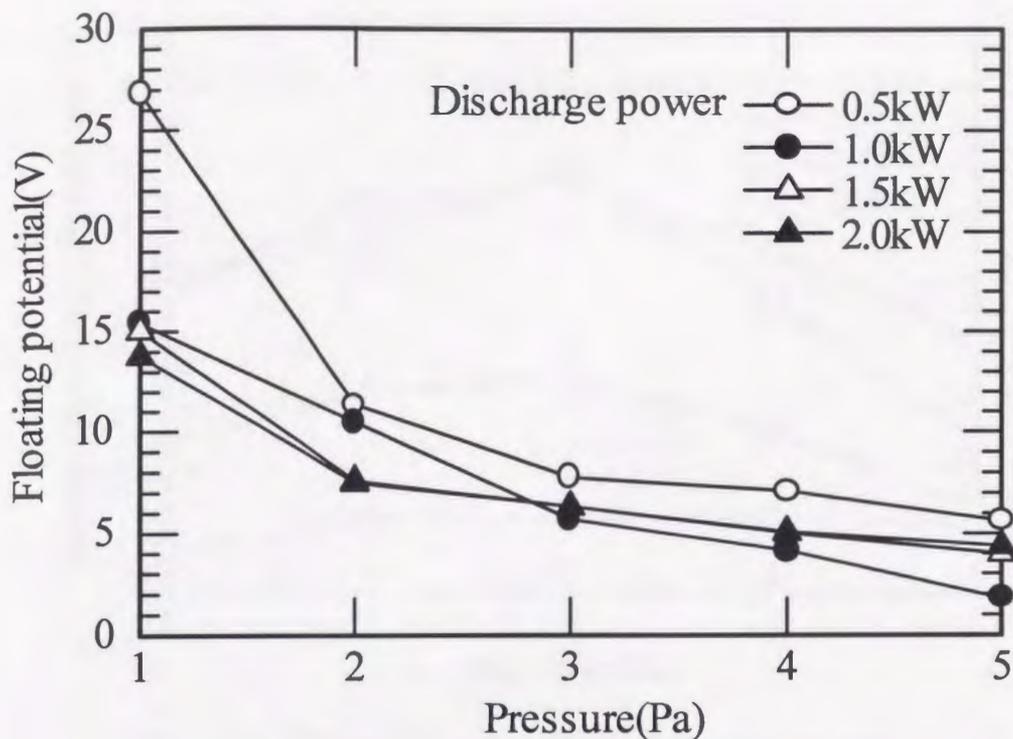


Fig. 2. 11. Floating potential versus gas pressure as a parameter of discharge power.

Fig. 2. 12 にガス圧力に対する基板への飽和イオン電流を電子密度、温度より計算し求めた結果を示す。3Pa のとき最大となり、5Pa で最小となる。従って、基板へのイオン電流も、3Pa で最大となり、5Pa で最小となることが分かる。また、分子流として計算すると中性 H 原子の入射量はイオンの入射量と比較し 1/10 程度のオーダーと考えられる。

Fig. 2. 13、Fig. 2. 14 は、マイクロ波干渉計による電子密度の測定結果である。ラングミュアプローブの測定結果と比較して、全体的に 3 倍前後値が高くなった。しかし、放電電力、ガス圧力に対する電子密度の特性の変動の傾向はラングミュアプローブのそれとほぼ同じである。

以上、ラングミュアプローブによる測定結果をまとめると、今回使用した ICP 装置は飽和イオン電流は 3Pa で最大となり、5Pa のとき最小となった。電子温度は、ガス圧力の増加に従い減少した。従って、3Pa のとき最も基板へのイオン損傷が激しく、5Pa のとき今回の範囲では最もイオン損傷が少ないと考えられる。

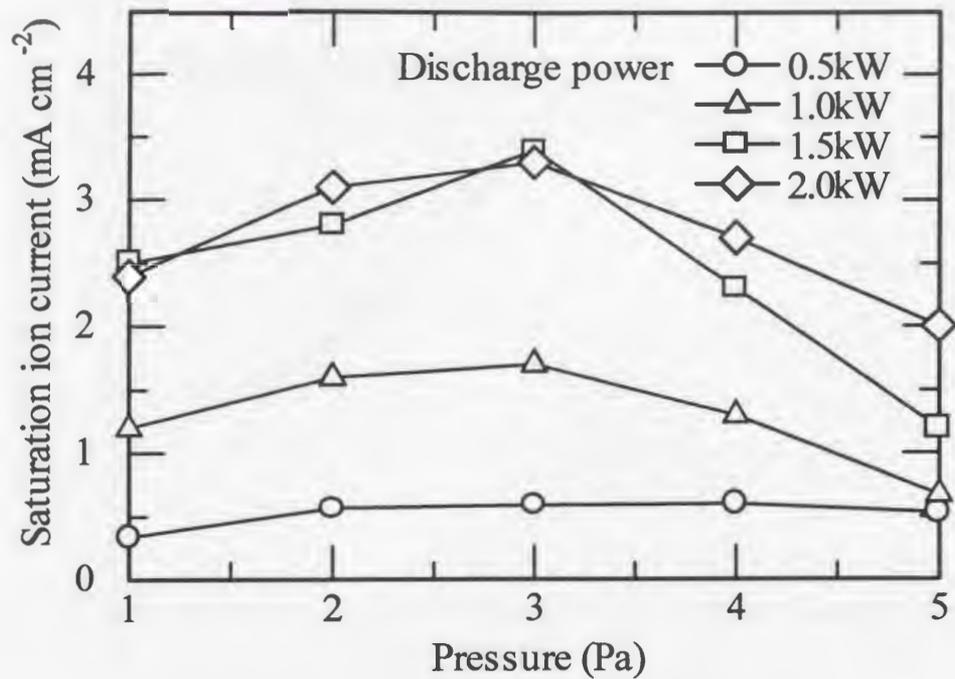


Fig. 2. 12. Saturation ion current versus gas pressure as a parameter of discharge power.

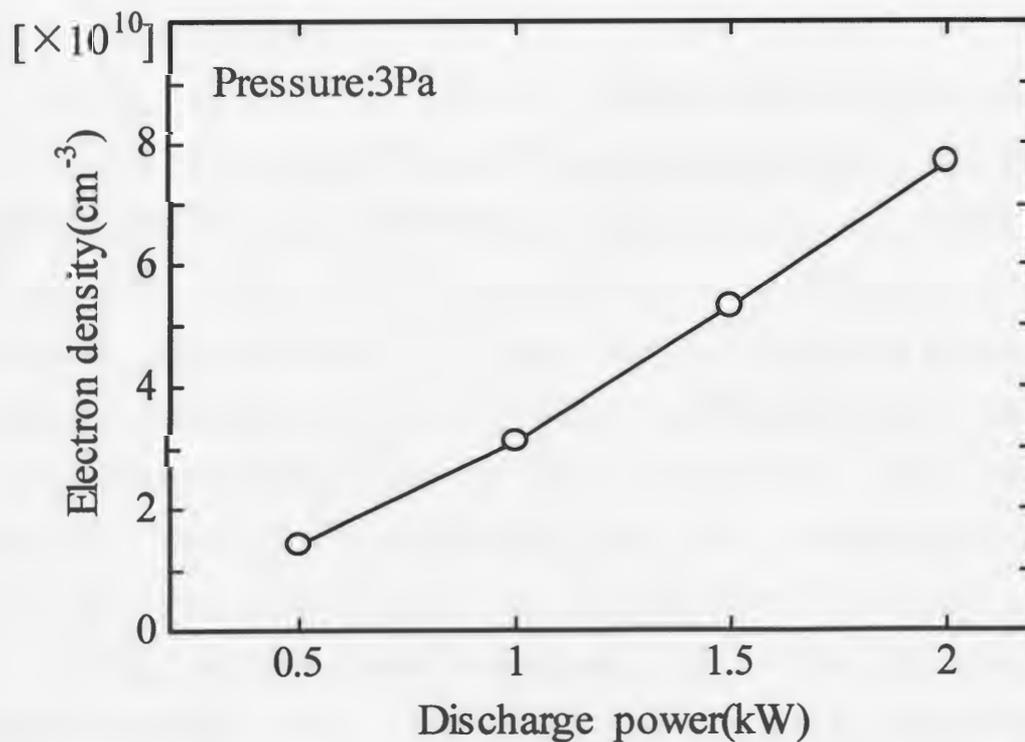


Fig. 2. 13. Electron density versus discharge power measured by microwave interferometer. Gas pressure was 3Pa.

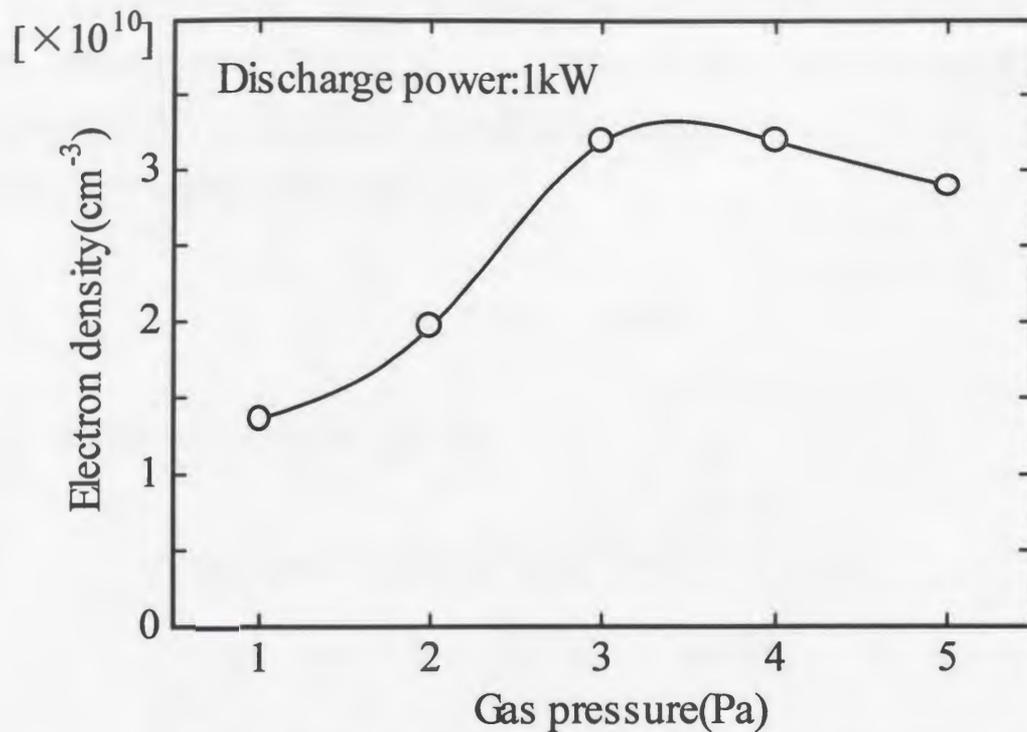


Fig. 2. 14. Electron density versus gas pressure measured by microwave interferometer. Discharge power was 1kW.

2.4.2 発光スペクトル測定

Fig. 2. 15 はガス圧力をパラメータとした、可視領域における発光スペクトル特性を示している。Fig. 2. 16 は放電電力に対する H_{α} の発光強度を示したものである。ほぼ、放電電力に比例して発光強度が増加している。Balmer H_{α} 、 H_{β} の発光強度は圧力の 3Pa から 5Pa への増加に従って、約半分に低下している。圧力の 3Pa から 5Pa への増加により、電子温度は 1.6eV から 0.5eV へ低下することが 2.3.1 節に示されている。Balmer H_{α} は主量子数 $n=3$ から 2 への遷移に伴う放出過程であるが、基底状態から、 $n=3$ の状態までの励起エネルギーは 12.1eV である。従って、電子温度分布関数の高エネルギー部分において、励起過程は行われており、ガス圧力の増加により高エネルギー電子の密度が低下した結果、 H_{α} 、 H_{β} の発光スペクトルも低下したと考えられる。Si 基板上有機物の除去レートは、rf バイアスの印加、非印加に依らずほぼ同じ程度の有機物クリーニング効率を示し、おもに H 原子による化学的反応によって除去されるとの報告がある [7]。今回使用した ICP 励起水素プラズマにおいても圧力の 3Pa から 5Pa への増加により、クリーニングレートは低下すると考えられる。

プラズマが光学的に薄く光の吸収が無視できる場合には熱平衡状態を乱す過程としては、放射脱励起のみを考えればよい。準位 n に対して熱平衡分布に到達するために要する時間を τ_{eq} 、放射過程による準位 n の減衰時間を τ_{rad} とすると、準位 n の分布がボルツマン分布となるためには、

$$\tau_{eq} \ll \tau_{rad} \quad (2.8)$$

となる。水素様イオンの場合、近似的に

$$\tau_{eq} = 4.6 \times 10^7 Z^3 \left[\kappa T_e / (Z^2 E_H) \right]^{1/2} n^{-4} N_e^{-1} \quad (2.9)$$

$$\tau_{ra} = 6.2 \times 10^{-11} n^{9/2} / Z^4 \quad (2.10)$$

と表される。ここで Z は電離段階、 n は主量子数、 E_H は水素の電離エネルギー、 N_e は電子密度、 T_e は電子温度である。従って、(2.8)式より熱平衡の成立条件は、

$$N_e \gg 7 \times 10^{17} Z^7 n^{-17/2} \left[\kappa T_e / (Z^2 E_H) \right]^{1/2} \quad (2.11)$$

となる。ここで、 Z を 1 (中性水素原子)、 n を 3 として今回測定された電子温度をもとに概算すると、熱平衡の条件は、 $N_e \gg 2.2 \times 10^{13} (\text{cm}^{-3})$ となる。従って、今回のような密度の低い条件では励起状態にある水素原子は熱平衡状態にはないと考えられる。

電子密度が熱平衡成立の条件よりも非常に低いとき、脱励起過程は放射過程が支配的で、衝突脱励起過程は無視できる。励起過程は下準位からの衝突遷移と上位の束縛準位からの放射遷移からなる。一般に中間の準位を経由する多段階励起よりも、1段階の直接励起の方が優勢になる。このような衝突励起と放射再結合の平衡をコロナ平衡という。プラズマが定常的かつ粒子流が無視できる場合、基底準位からの遷移過程のみを考慮すると、励起過程の平衡に関しては、

$$C(Z, g : Z, m)N_g N_e = \sum_i A(Z, m : Z, i)N_m \quad (2.12)$$

ここで、 $C(Z, g : Z, m)$ は電離段階 Z 、基底準位 g の原子が準位 m に励起される電子衝突過程の速度定数、 $A(Z, m : Z, i)$ は電離段階 Z 、基底準位 m の原子が準位 i に放射遷移する過程の速度定数である。 N_g 、 N_m はそれぞれ基底状態および準位 m の状態の原子密度である。 N_e は電子密度である。従って拡散を無視したコロナモデルでは、基底状態に対する励起状態の相対的原子密度は電子密度が低下すると減少する。従ってガス圧力が 3Pa から 5Pa に増加すると、紫外線領域の Lyman H_α といった発光スペクトルの強度も減少していると考えられる。

Lyman H_α の波長は 124nm であり、SiO₂ の bandgap energy (8.9eV) よりも強いエネルギーを持ち、SiO₂ 中に電子正孔対を生成することが可能である。従って、水素プラズマの照射に依る SiO₂ への損傷には VUV 放射光の影響も、かなり強いと考えられる。

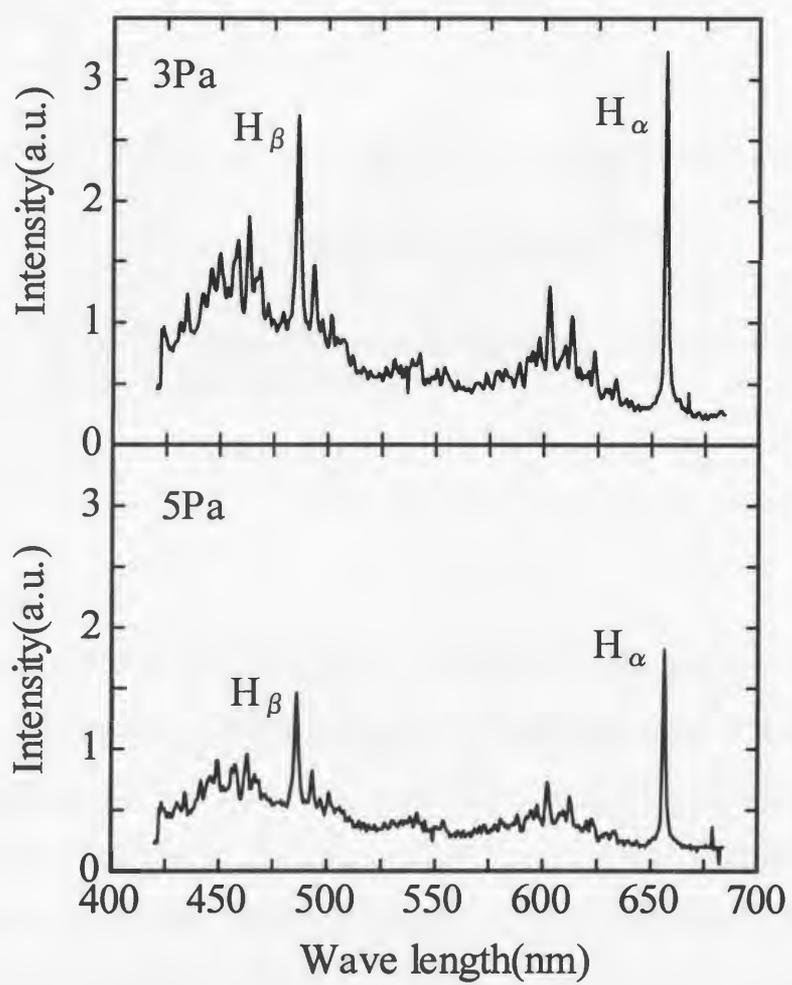


Fig. 2. 15. Optical emission spectra of the hydrogen plasma as a parameter of gas pressure.

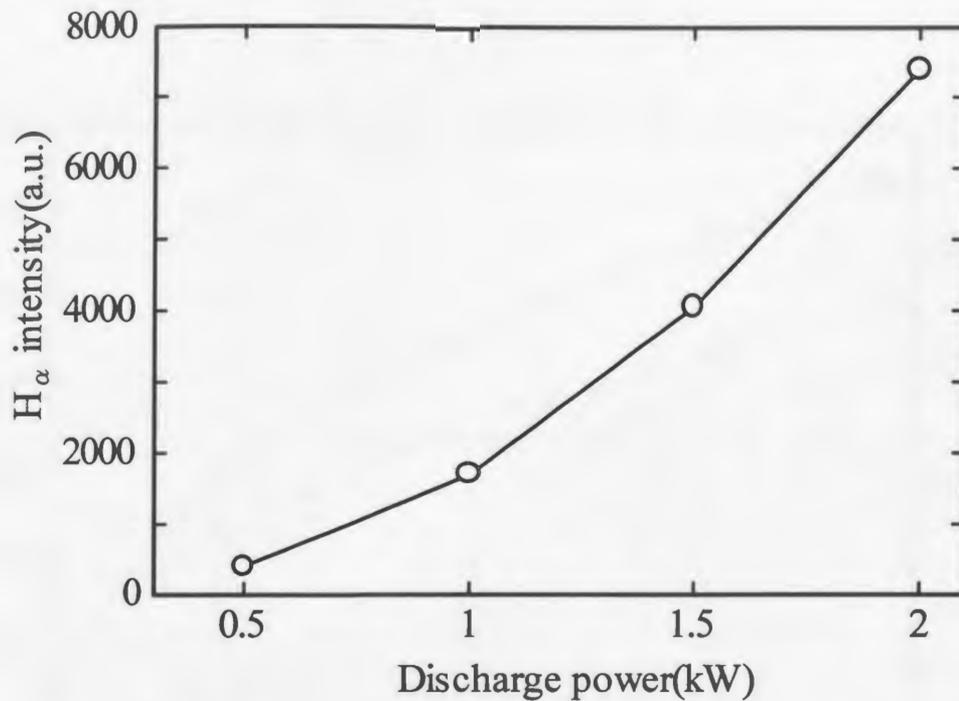


Fig. 2. 16. Balmer H_α emission intensity as a function of discharge power. Gas pressure was 3Pa.

2.4.3 基板電位

Fig. 2. 17 に rf バイアスパワーに対する、入射イオンエネルギーおよび弾性衝突による伝達エネルギーを示す。放電圧力は 3Pa、放電電力は 1kW である。ラングミュアプローブで測定したプラズマポテンシャルに対する基板ホルダの DC 電位を基板電位（入射イオンエネルギー）とした。ラングミュアプローブの測定位置は、アンテナ下流 150mm にあるため、実際の基板位置での電子密度はかなり低下していると考えられる。従って基板位置でのプラズマポテンシャルも低下しており、Fig.2. 17 に示した入射イオンエネルギーは、実際の値より少し高いと考えられる。Fig.2. 17 に示す測定結果より入射イオンエネルギーは 0W の rf バイアスの条件では、26eV と低い値であるのに対し、rf バイアス 50W 以上では、140eV 以上とかなり高くなるのが分かる。

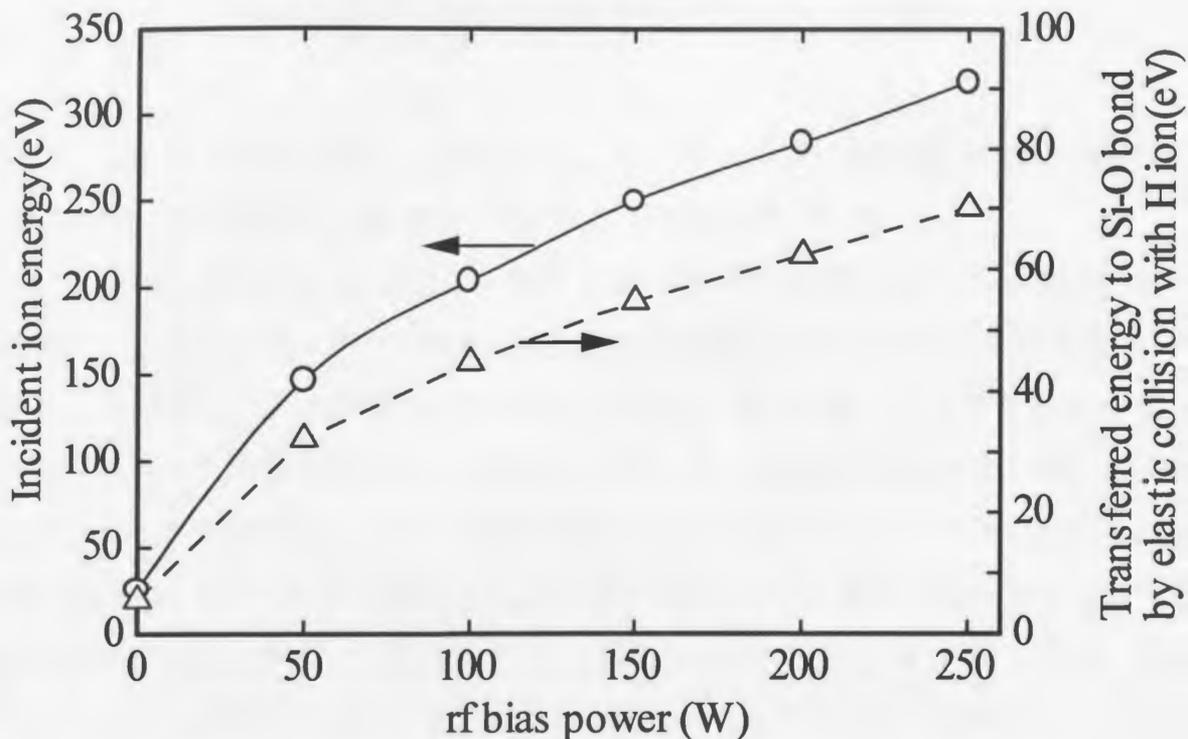


Fig. 2. 17. Incident ion energy evaluated by the self bias DC voltage and transferred energy to Si-O bond calculated with assumption of elastic collision to O atom.

固体表面に入射したイオンのエネルギー損失機構は、物質構成原子の電子を励起したり、イオン化することによるエネルギー損失（電子的損失）と、物質構成原子との弾性衝突によるエネルギー損失（核的損失）の二種類に大別される。電子的損失は、物質構成原子の電子を励起したりイオン化したりすることによるエネルギー損失であり、1keV 以下の低エネルギー領域においては入射イオンエネルギーに比例する。核的損失は構成原子との弾性衝突によるエネルギー損失であり、基板に変位をとともなう損傷を発生する。今回の条件のように数百 eV の入射イオンエネルギーでは、衝突における最近接距離が原子間隔と比較して無視できない可能性もあるが、二体衝突で近似することとする。この核的衝突において、ターゲット原子に伝達されるエネルギーはターゲット原子と、イオンの質量比によって決まる。剛体球の弾

性衝突では、伝達エネルギー (E_D) は以下のように表される [7]。

$$E_D = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \frac{1 - \cos(\pi - \theta)}{2} \quad (2.13)$$

ここで、 M_1 、 M_2 はそれぞれ、入射イオン、ターゲット原子の質量。 E は入射イオンエネルギー。 θ は質量中心系での、入射イオンの散乱角である。

Fig. 2. 17 中の破線は、(2.3)式より計算した、H イオン衝撃による Si-O 結合への核的衝突による伝達エネルギーである。散乱角は、伝達エネルギーが最も大きくなる 180 度とし、数が多く、負に帯電しやすく原子半径が Si より大きいと考えられる O 原子に衝突するとして計算を行った。伝達エネルギーが O 原子の変位エネルギー以上になると、SiO₂ 中に変位をともなう損傷が発生する。0W の rf バイアスにおいては、伝達エネルギーは、5.7eV であり、歪みのない完全な Si-O 結合に変位をともなう損傷を与えるには小さすぎると考えられる。一方、バイアス電力 50W 以上では、38eV 以上と SiO₂ に変位をともなう損傷を与えるのに十分なエネルギーを持つことがわかる。

一般的に、H は質量が軽いためイオン衝撃による変位をともなう損傷は少ないと考えられるが、今回の ICP 水素プラズマにおいては、バイアスを印加した条件では、SiO₂ がエッチングされていることから想像できるように、イオン衝撃により SiO₂ 中に変位をともなう損傷が導入されると予想される。また、0W の rf バイアスの条件でも、SiO₂ 中の歪んだ結合エネルギーの弱い Si-O 結合などは、イオン衝撃による変位をともなう損傷も考えられる。H は、質量が軽く、原子半径も小さいため、容易に、SiO₂ 中や Si 基板中深くに侵入するため、深さ方向に対して広い領域に欠陥を生成する [8]。また、Ar イオンなどと比較し、SiO₂ や Si のスパッタリング効率は小さく、H 原子やイオンが多量に侵入、停止した表面損傷層がエッチングされずにプラズマ照射後も残る。SiO₂ や Si 中の H は、ダングリングボンドなどの不対電子対と結合することで、電荷捕獲中心となることが知られている [9]。

以上この節で得られた結果をまとめると、50W 以上の rf バイアスを印加した条件では、入射イオンエネルギーは 140eV 以上と SiO₂ 中に変位をともなう損傷を形成す

るのに十分であり、大幅な SiO_2 の電気特性の劣化が予想される。一方、0W の rf バイアスの条件では、入射イオンエネルギーは 26eV 程度と比較的小さく、イオン衝撃による SiO_2 中での変位をとまなう損傷の発生は少ないと考えられる。

2.4.4 C-t 法による基板汚染の評価

平行平板 rf プラズマや、ECR プラズマなど、放電管材にステンレスなどの金属を使用したものは、放電管壁のスputタリングによる重金属汚染が例えば、 SiO_2 の絶縁破壊特性劣化など重大な電氣的損傷を与えることが知られている [1]。今回使用した ICP においては、放電管材は、熔融石英でできており、金属汚染は少ないと考えられる。また、ICP に特有の現象として、ループアンテナとプラズマとの静電結合による放電管壁のスputタリングが起こることが知られており、O による酸化の問題が発生する可能性もある。今回使用した ICP においては、ループアンテナのアンテナ先端を尖らせることで、プラズマとの静電容量を少なくする構造を採用している [3]。従って、放電管壁スputタリングによる SiO_2 への汚染の発生はすくないと予想される。

Fig. 2. 18 に、ICP 水素プラズマに照射、非照射した MOS キャパシタの C-t 特性より得られた Zerbst-plot を示す。照射条件は、ガス圧力 3Pa、放電電力 1kW、照射時間 3 分間とした。解析理論は、2.3.4 に示した通りである。深い空乏状態のためのバイアス電圧は -5V、MOS キャパシタの容量を、サンプリングレート 6.68msec で測定した。Zerbst-plot の傾きより、Si 基板のキャリアのライフタイムが求まる。Fig. 2. 18 中に、Zerbst-plot より求めた、キャリアのライフタイムを示す。プラズマの照射により、ライフタイムは増加している。Si 禁制帯中に、金属準位等の汚染が存在すると、その準位を介して、キャリアの発生速度が増加するため、ライフタイムは減少する。Fig. 2. 18 に示される C-t 測定におけるライフタイムの増加は、今回の ICP 水素プラズマ照射では、金属汚染は基板に発生せず、逆に H 原子による、界面準位や Deep level の電氣的不活性化の効果が現れていることを示すものである。

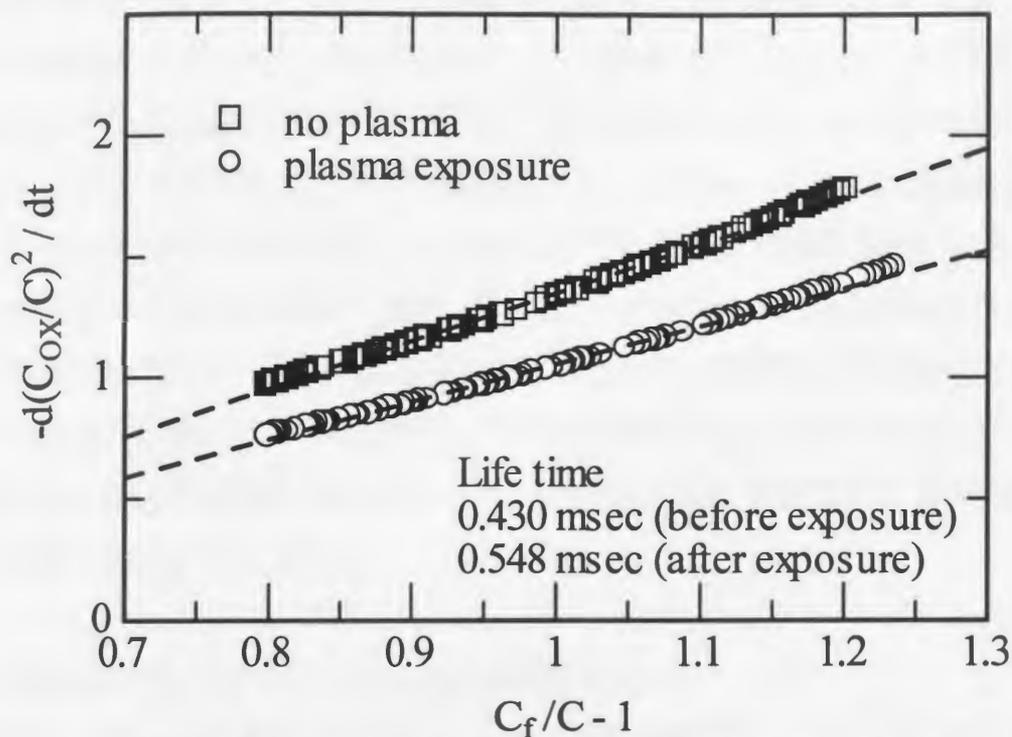


Fig. 2. 18. Zerbst plot of MOS C-t characteristics before and after the plasma exposure. Life time of minority carrier calculated from Zerbst plot were also shown in the graph.

2.5 LSI 洗浄装置としての ICP 水素プラズマの特徴

2.5.1 クリーンな洗浄効率の良いプラズマの生成

デバイス構造の微細化に伴い、Wet 洗浄では薬液の侵入が困難になりコンタクトホールや、ビアホール底面の RIE 後及び成膜前にプラズマドライ洗浄を行うことが期待されている。有機残留物のプラズマ洗浄としては、これまでに、O ラジカルや、H ラジカルを用いた例が多数報告されている。これらの報告によると、洗浄効率は、プラズマ中の O、H ラジカル密度により決定され、ラジカル密度が高いほどより効率よく洗浄が行えるとされている [7, 10]。

より微細な高アスペクト比のエッチングを行うために、ECR や ICP (Inductively Coupled Plasma)、ヘリコン波プラズマなど、低圧力 (数 mTorr) で高密度 ($10^{11} \sim 10^{12} \text{cm}^{-3}$) のプラズマの開発が進められてきた。特に ICP プラズマは平行平板 rf プラズマと比較してガス解離度が非常に高く (約 60%) [11]、今回使用した装置のように電極を石

英製放電管の外部に設置することも可能である。従って、H ラジカルや O ラジカルによる有機物のクリーニング効率が高く、その他のプラズマにおいて問題となる金属壁スパッタによる基板の汚染の心配も少ないと考えられる。2.4.4 節で述べた様に、キャリアのライフタイムはプラズマの照射によって増加しており、重金属汚染のないクリーンなプラズマが生成されていることが C-t 測定より確認されている。プラズマ照射前後における SiO_2 膜厚の変化もエリプソメトリでは見られなかった。これは 2.1 節で示したように、放電管に石英を使用しており、静電結合が少ないように構造が最適化された放電アンテナを使用しているためである。以上のような点から、今回使用した、構造の最適化されたループアンテナの ICP 装置はプラズマ洗浄用装置として有効であると考えられる。

2.5.2 還元性の水素プラズマによる表面酸化の防止

プラズマを用いた有機物洗浄方法として、紫外線励起オゾンと水素プラズマが主に研究されている。一般に、オゾン洗浄は、たとえ低温の基板温度であっても、Si や Al 等の金属表面に SiO_2 や Al_2O_3 を形成することが知られている [12]。従って、紫外線励起オゾンを洗浄として用いる際には、配線の接触抵抗の低減のため、Ar スパッタや HF ガスによる SiO_2 除去工程が必要となる。また、W や Al の CVD、スパッタ装置と洗浄装置をクラスター化する際、洗浄装置から成膜装置への O や F の混入は、酸化、腐食性のガスであるため膜特性の劣化を引き起こすことが知られている [13]。これに対し、H は還元性のガスであるため基板、金属表面の酸化が起こらず、また成膜工程に混入しても成膜特性には影響を与えない。すでに、ECR 水素プラズマを用いた、高い有機物、 SiO_2 除去レートを持つドライ洗浄が、主に GaAs や InP 等の化合物基板上的エピタキシャル成長の前処理としてなされている [14, 15]。従って、H は O のように基板表面の酸化作用が無く、金属の CVD、スパッタ成膜工程に混入しても大きな影響を与えないことから、O や F 系のガスを使った洗浄よりは、装置のクラスター化が進んだ際、有効ではないかと考えられる。

2.5.3 大口径で均一なプラズマの生成

将来的に、デバイスがさらに高集積化されてくると、ますます基板は大口径化し

ていくものと思われる。現在は主に 8 インチの基板が使われているが、1GbDRAM になると 12 インチサイズになる。従って、LSI プラズマはさらなる大口径化が必要とされているが、大口径化によるプラズマ分布の均一性の劣化が大きな問題となっている。不均一なプラズマ分布は、エッチングレート等のプロセス条件の基板内でのばらつきを引き起こし、また基板上へのチャージアップ損傷の原因ともなる [16]。高密度プラズマが生成可能な装置として開発された ECR やヘリコン波プラズマは、いずれも、外部磁界を放電管内に印加し、磁化されたプラズマ中に電磁波を伝搬させることでプラズマを生成している。プラズマ中に磁界が存在すると、電子が磁力線にトラップされ、プラズマが不均一になる傾向がある [17]。一方 ICP は外部磁界を印加する必要がないため、容易に大口径で均一なプラズマが生成できると考えられる。今回使用した ICP 装置では、測定時の高周波ノイズなどの影響も考慮しなければならないが、2.4.1 に示したように直径 300mm にわたり ±10% 以内のプラズマポテンシャルの分布を得ている。従って、洗浄時の SiO₂ へのチャージアップダメージはそれほど大きくはないと考えられる。飽和イオン電流の分布についても洗浄プロセスで重大な問題となるほどの悪い均一性ではないと考えられる。

ここで、ICP の放電機構を簡単に述べ、均一性との関連について考察する [18]。Fig. 2.19 にヘリカルアンテナタイプの ICP 装置の概略図、及び放電管内の誘導電界分布を示す。石英製の放電管の周囲に、ヘリカルアンテナが設置してあり、13.56MHz の高周波電流が供給される。アンテナに流れる高周波電流により、ループ面に対して垂直な方向 (Z 方向) に準静的な磁界 B が生成され、その時間変化から、Maxwell 方程式、

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (2.14)$$

に従う誘導電界が発生する。B は Z 成分のみであるので、誘導電界 E はアンテナの周囲に沿った (θ 方向) 成分が誘導される。この誘導電界によりプラズマ中の電子が加速され、プラズマ中でガス分子と衝突電離を起こすことによりプラズマが維持される。

一般に、外から時間変化する磁界をかけると、導体中に渦電流が流れてジュール加熱が起こる。このとき、磁界は導体表面からある深さ（表皮深さ）迄しか侵入できず、その表皮深さは、

$$\delta = \left(\frac{2}{\omega \mu_0 \sigma} \right)^{1/2} \quad (2.15)$$

と与えられる。ここで、 ω は高周波磁界の角周波数、 ϵ_0 は真空の透磁率、 σ は導体の電気伝導度を表す。プラズマの場合、その電気伝導度は

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m \nu} \quad (2.16)$$

と表される。ここで、 n はプラズマ電子密度、 m は電子質量、 ν は電子の衝突周波数である。従って、プラズマにおける表皮深さは、

$$\delta = \left(\frac{c}{\omega_p} \right) \left(\frac{2\nu}{\omega} \right)^{1/2} \quad (2.17)$$

と与えられる。ここで、 ω_p はプラズマ角周波数で、

$$\omega_p = \left(\frac{e^2 n}{\epsilon_0 m} \right)^{1/2} \quad (2.18)$$

ただし、この式は $\nu/\omega \gg 1$ であるような衝突の多い高圧力の場合に成り立つ。上に述べた衝突加熱（ジュール加熱）は $\nu/\omega = 1$ の付近で最も効率よく起こる。しかし、圧力が低くなって、 $\nu/\omega \ll 1$ になると、プラズマによる磁界の遮蔽は (2.17) 式よりも薄い層で起こり、いわゆるプラズマ表皮厚さ（plasma skin depth）、 $\delta = (c/\omega_p)$ となる。しかも、プラズマは圧力が低下すると抵抗性ではなくなるので、パワーが入らなくなると予想される。しかし、現実の誘導結合型プラズマでは、 $\nu/\omega < 0.1$ で

あっても高密度のプラズマが維持されている。最近、誘導結合型プラズマに対して無衝突の加熱機構が存在することが明らかにされている [19]。すなわち、無衝突であっても、電子が熱運動して厚さ δ の強い誘導電場の領域を通過するとき、通過時間が高周波の周期より短ければ、電子は電場からエネルギーをもらうことが出来る。このような無衝突加熱における実効的表皮深さは以下の式で与えられる。

$$\delta_e = \left[\left(\frac{2k T_e}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{c^2}{\omega_p^2 \omega} \right]^{1/3} \quad (2.19)$$

今回の電子温度、密度では表面から 20mm 程度の表皮深さとなる。ただしこの値は、アンテナより 150mm 下で測定した電子密度、温度を用いて計算しており、アンテナ近傍での表皮深さはこれよりも小さな値となる。従って、アンテナからの電磁波は放電管中心付近にはほとんど存在しておらず、この領域でのプラズマの分布は電磁波の影響を受けない。

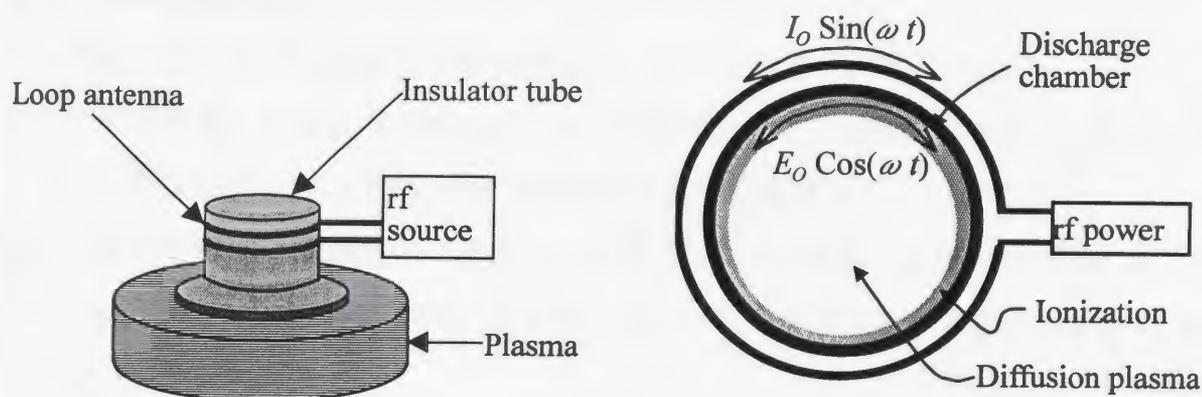


Fig. 2.19. Apparatus of helical type ICP and schematic figure of discharge mechanism of ICP.

2.5.4 低損傷、高クリーニングレートの放電条件

プラズマ照射による基板損傷の原因として、イオン衝撃がある。イオン衝撃はおもに基板中の構成原子に変位をともなう損傷を発生する。イオン損傷を低減するに

は、低イオンエネルギー、低イオン電流が必要となる。今回のラングミュアプローブによる測定結果からは、ガス圧力が高いほど飽和イオン電流が低下しており、圧力の増加が損傷の低減に有効であると考えられる。また、基板への入射イオンエネルギーは rf バイアス電力により大きく変化する。約 26eV とかなり低いのに対し、rf バイアス 50W 以上では、140eV 以上と SiO₂ にイオン衝撃による変位をともなう損傷を起こすのに十分なエネルギーとなった。従って、損傷の発生を低減するという事からは、rf バイアスを印加しない条件で洗浄する事が重要である。

一方、有機物の除去効率は H 原子密度に比例することが知られている。今回の発光強度測定より、ガス圧力を増加すると H 原子の密度が低下していると推察され、洗浄効率が低下すると考えられる。しかし、一般的な RIE 後の表面汚染層の膜厚は約 50Å と非常に薄いとされており [20]、それほど大きなエッチングレートは必要ないものと考えられる。従って、イオン損傷を低減するという点から比較的高圧力での洗浄が望ましいと考えられる。

2.6 2章のまとめ

この章において示した結果をまとめると、以下のようになる。

- (1) 今回使用した ICP 装置は圧力 3Pa~5Pa において、直径 300mm にわたり、かなり良い均一性(±10%)を持つ水素プラズマを生成することができた。
- (2) 電子温度は、放電電力 1.0kW~2.0kW において電力によらずほぼ同じ値となった。ガス圧力に対しては、1Pa から 5Pa への増加によりおよそ 4.5eV から 1eV へ減少した。
- (3) 電子密度は電離衝突による電子の発生と放電管壁での損失のバランスにより決定され、今回の放電条件では圧力 3Pa で最大となった。
- (4) Balmer H_α、H_β の発光強度はガス圧力の 3Pa から 5Pa への増加により約半分に低下した。
- (5) 高耐圧プローブを用いた基板電位の評価によると、3Pa、1kW、rf バイアス 0 W においては、プラズマポテンシャルに対して、約 26eV とかなり低いのに対し、rf バイアス 50W 以上では、140eV 以上の SiO₂ にイオン衝撃による変位をともなう損傷を起こすのに十分なエネルギーとなった。

- (6) C-t 測定より、今回の ICP 水素プラズマ照射では、基板への金属汚染は見られなかった。

以上の結果より、今回使用した ICP 装置は、大面積 (300mm) で均一なプラズマを生成できるため、将来的な基板の大口径化に対応できチャージアップ損傷も少ないといえる。また、石英製放電管外部に設置されたループアンテナを用いて放電しており、アンテナ構造にプラズマとの静電結合の少ないものを採用しているため、放電管壁スパッタリングによる汚染のないことが MOS キャパシタの C-t 測定より確認された。この様に、今回使用した ICP 装置は大口径で均一かつクリーンなプラズマを生成出来るためプラズマクリーニング装置として適していると考えられる。

飽和イオン電流は、3Pa のとき最大となり、5Pa で最小となった。電子温度は 1Pa から 5Pa への圧力増加に伴い約 4.5eV から 0.5eV へ低下した。従って、今回の放電条件の範囲においてはガス圧力が 3Pa のときイオン損傷が最も大きく、5Pa のとき最も少ないと推定される。rf バイアスに対しては、50W 程度のバイアスの印加でも入射イオンエネルギーは 160eV となり、 SiO_2 に大幅な変位をともなう損傷を誘起すると考えられる。従って、イオン損傷の低減と言う観点から、高圧力でかつ rf バイアスを印加しない条件で照射するのが望ましいと言える。

2章の参考文献

- [1] M. Sato, Y. Arita, : J. Electrochem. Soc., 144, p. 2541 (1997).
- [2] H. Hikosaka, M. Nakamura, H. Sugai : Jpn J. Appl. Phys., 33, p. 2157 (1994).
- [3] K. Takagi, Y. Nakagawa, T. Tsukada : Proceedings of the 11th International Symposium on Plasma Processing, p. 116 (1996).
- [4] H. Steffen, J. Schwarz, H. Kersten, J. F. Behnke, C. Eggs, : Thin Solid Films, 283, p. 158 (1996).
- [5] Z. Radzinski, J. Honeycutt, G. A. Rozgonyi, : IEEE Trans. Electron Devices, 35, p. 80 (1988).
- [6] T. E. Nitschke, D. B. Graves : IEEE Trans. Plasma Sci., 23, p. 717 (1995).
- [7] 難波進 編, マイクロプロセスハンドブック, p. 58, (1990).
- [8] Y. Z. Hu, M. Li, J. W. Andrews, K. A. Conrad, E. A. Irene : J. Electrochem. Soc., 139, p. 2022 (1992).
- [9] G. V. Gadiyak, : J. Appl. Phys., 82, p. 5573 (1997).
- [10] P. Wood, T. Wydeven, S. Tsuji : Mat. Res. Soc. Symp., p. 315 (1993).
- [11] H. Hikosaka, M. Nakamura, H. Sugai : Jpn. J. Appl. Phys., 33, p. 2157 (1994).
- [12] M. Offenbergl, M. Liehr, G. W. Rubloff : J. Vac. Sci. Technol., A 9, p. 1058 (1991).
- [13] M. R. MacLaury, R. W. Stoll, D. W. Woodruff, : Proceedings of 1986 Workshop on Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications, p. 467 (1986).
- [14] Y. Takanashia, N. Kondo : J. Vac. Sci. Technol., B 16, p. 216 (1998).
- [15] I. Aller, H. L. Hartnagel : J. Electrochem. Soc., 140, p. 2715 (1993).
- [16] K. P. Cheung, C. P. Chang, : J. Appl. Phys., 75, p. 4415 (1994).
- [17] Y. Ohara, M. Akiba, H. Horiike, H. Inami, Y. Okumura, S. Tanaka : J. Appl. Phys., 61, p. 1323 (1987).
- [18] A. Schwabedissen, E. C. Benck, J. R. Roberts : Phys. Rev., E 56, p. 5866 (1997).
- [19] M. M. Turner : Phys. Rev. Lett., 71, p. 1844 (1993).
- [20] J. P. Simko, G. S. Oehrlein, T. M. Mayer : J. Electrochem. Soc., 138, p. 277 (1991).

3 章 水素プラズマによるレジスト、 SiO_2 のエッチングレート及び基板への H 侵入の評価

3.1 この章の目的

水素プラズマ洗浄技術は酸化作用のないドライ洗浄として期待が一層高まると考えられるが問題点もありまだ理解されていないことも多い。H 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 [1, 2, 3]。また、低温では B 等の不純物が H によってその電氣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 [4, 5]。水素プラズマを ULSI 洗浄に利用する場合、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解離度の装置が使われる。この場合、イオン衝撃の増加や H による不純物の電氣的不活性化によりデバイスの電氣的特性や信頼性に影響を与える可能性がある。我々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 H ラジカルの Si 基板への侵入現象を拡がり抵抗法、SRP (Spreading Resistance Profiler) で測定してきた [6]。H ラジカル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、CVDSiO₂ ではトラップの影響を受けて遅くなる結果を得ている。

この章では、2 章で述べた ICP 装置を用いて、水素プラズマによる基板洗浄の特性を評価するため、レジスト及び Si、 SiO_2 のエッチング特性の測定を行い、基板温度やこれまで我々が研究を行ってきた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 バイアスの効果について評価する。また、レジストなどの有機物は rf バイアスを印加しない低入射イオンエネルギーの条件でも除去されるかどうか、その可能性について示す。

さらに、H イオンによる損傷の程度について考察するため SRP を用いて H の Si 基板中の分布について研究を行った結果について述べる。表面の不純物の不活性化のふるまいが入射イオンエネルギー、ガス圧力に対してどのように変化するかについて、また、rf バイアスが大きい条件で H の侵入長の SiO_2 膜厚依存性について調べた結果について述べる。

3.2 実験手順

今回使用した ICP 装置の構成は 2 章に示したものと、同じものである。エッチングの評価用に、表面に 3000 Å のパターン化された熱酸化膜及び、9000 Å のノボラック系レジストがついた 4 インチ、比抵抗 $13 \Omega \cdot \text{cm}$ の p-type Si ウエハを用いた。ICP 放電電力はすべての条件で 1kW とした。また、H ラジカル基板への侵入の評価用に、比抵抗 0.01、4 及び $18 \Omega \cdot \text{cm}$ の p-type Si を用いた。試料はロードロック室から基板ホルダにセットした。ループアンテナから基板までの距離は 200mm とした。ガス圧力 (1~5Pa)、rf バイアス電力 (0~280W)、基板温度 (室温~150°C) をパラメータとして測定を行った。放電ガスは H_2 ガスを使用した。rf バイアス電力、基板温度における設定範囲の上限は装置仕様における上限値である。1Pa 以下のガス圧力では、放電を安定させることが不可能であったため圧力の下限は 1Pa とした。また、TMP の排気速度と MFC の最大流量値よりガス圧力は 5Pa 以上に上げることが不可能であった。基板温度は、基板ホルダ内に設置された熱電対を使用してモニタした。5~10 分間プラズマ処理した後レジスト及び Si、 SiO_2 のエッチングレート及び H ラジカル Si 基板中の分布について測定を行った。

エッチングレートの測定にはエリプソメータ (Mizojiri DHA-XA) を用いて SiO_2 とレジストのエッチング量を求めた。レジストのエリプソメトリにおいては、レーザの入射角を異なった 4 条件として、膜厚、屈折率、吸収係数を求めた。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エリプソメータで測定した SiO_2 のエッチング量の差から求めた。 SiO_2 パターン付き試料においては、プラズマ照射以前において、すでに、パターン段差部分において Si が数 10 Å 程度エッチングされていた。これは、 SiO_2 をパターンニング (エッチング) する際に、下地層の Si もわずかにエッチングされてしまうためである。ここでは、同様の条件で作成された SiO_2 パターン付き試料を BHF を使って SiO_2 の除去を行った後、プラズマ照射前の Si のエッチング量として測定、補正した。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。

H ラジカル基板内への侵入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 (Solid State Measurement、SRP SSM-150) を用いて比抵抗の基板内分布の測定を行った。Fig. 3. 1 に SRP 測定法を図示する。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不純物濃度(活性な B の量)が計算できる。試料に入った H ラジカル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 [5]。従って H が入った領域では電気的に活性な不純物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 H ラジカル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 $3\mu\text{m}$ までの分布を測定した。測定の前に、小松電子金属(株)の協力により作成した標準試料を用いて、拡がり抵抗値の校正を行った。測定された拡がり抵抗値より、コンピュータ処理により比抵抗、不純物濃度を導出した。Fig. 3.1 から想像できるように、試料の極表面では、不純物の拡がり抵抗が台形となるため、その補正が必要となる。この補正式は、測定装置のプログラムに組み込まれている。

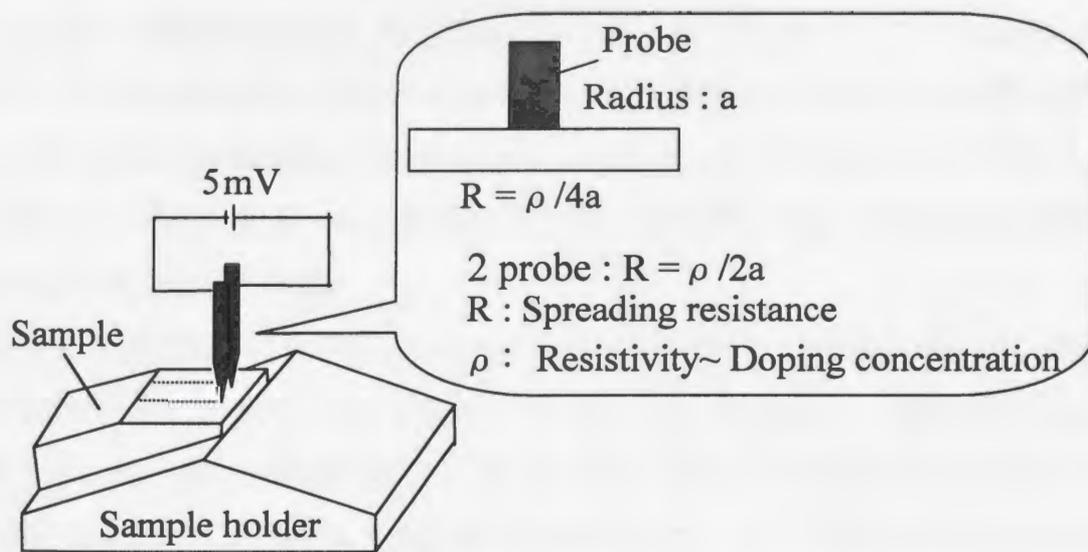


Fig. 3.1. Schematic figure of sample in SRP measurement.

3.3. 測定結果

3.3.1 レジストのエッチング特性

始めに、Fig. 3.2 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

グレート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 $\sim 2^{\circ}\text{C}$ ほど上昇した。 100°C までは、温度の上昇に従ってエッチングレートが増加する傾向が見られる。しかし 100°C を越えるとレジストの黒化現象が起り、エッチングレートは 0 となった。

一方、Fig. 3. 3 は rf バイアスを 0 \sim 200W まで変えたときのレジストのエッチングレートである。基板温度は室温($26.3\sim 30^{\circ}\text{C}$)の条件で行った。基板温度が一定でないのは rf バイアスで加速された H イオンによる基板衝撃のためで、200W のときには 5 分間のプラズマ処理後は $\sim 4^{\circ}\text{C}$ ほど上昇した。0W の rf バイアスでのエッチングレートは約 $70 \text{ \AA}/\text{min}$ となり、以下に示す Si、 SiO_2 と異なり、レジストは 0W の rf バイアスでもエッチングされることがわかる。また、rf バイアスに比例してエッチングレートも増加するが、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、エッチングレートは 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. 3. 2 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 のときにはレジストを構成する H 原子の H 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いる。

Fig. 3. 4 はガス圧力に対する、レジストのエッチングレートの変化を示す。1Pa \sim 4Pa まではほぼ一定であるが、5Pa ではレートが約 60% に低下する。2 章において、ガス圧力の 3Pa から 5Pa への増加により H ラジカル密度は約半分に低下することが示されている。従って、Fig. 3. 4 におけるエッチングレートの低下は H ラジカル密度が低下したためと考えられる。

以上、この節で得られた結果をまとめると、0W の rf バイアス、室温でのレジストのエッチングレートは約 $45\sim 75 \text{ \AA}/\text{min}$ であった。基板温度の増加に従いエッチングレートは増加し、 100°C では室温の約 2 倍となった。ガス圧力に対しては 1 \sim 4Pa までは、レートの減少は見られないが、5Pa では約 60% に低下した。

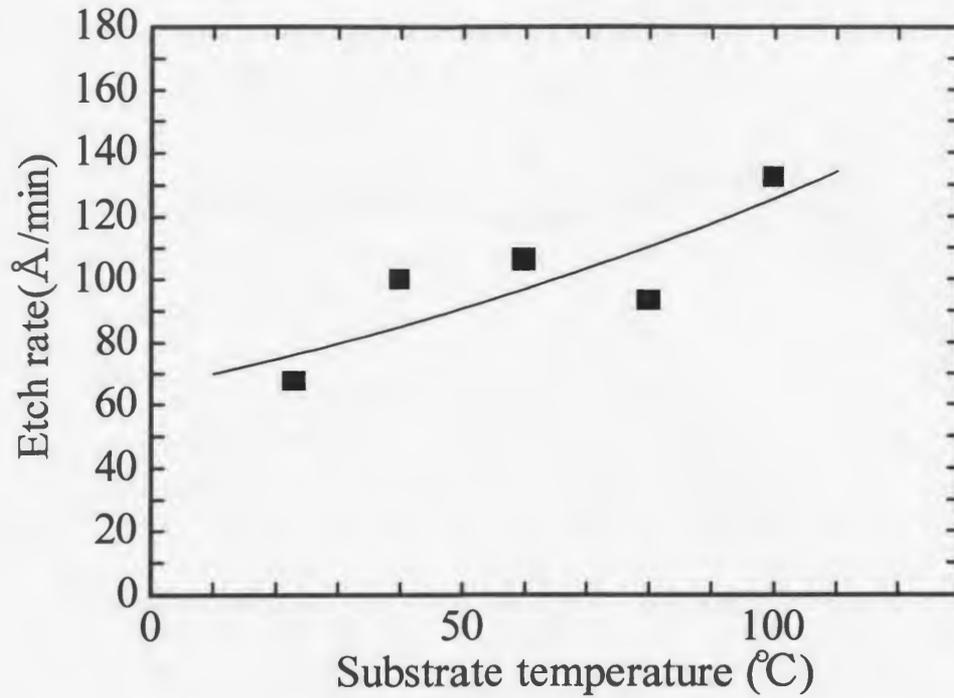


Fig. 3. 2. Etch rate of novolac-based resist as a function of substrate temperature. Discharge power was 1kW. rf bias was not applied. Gas pressure was 3Pa.

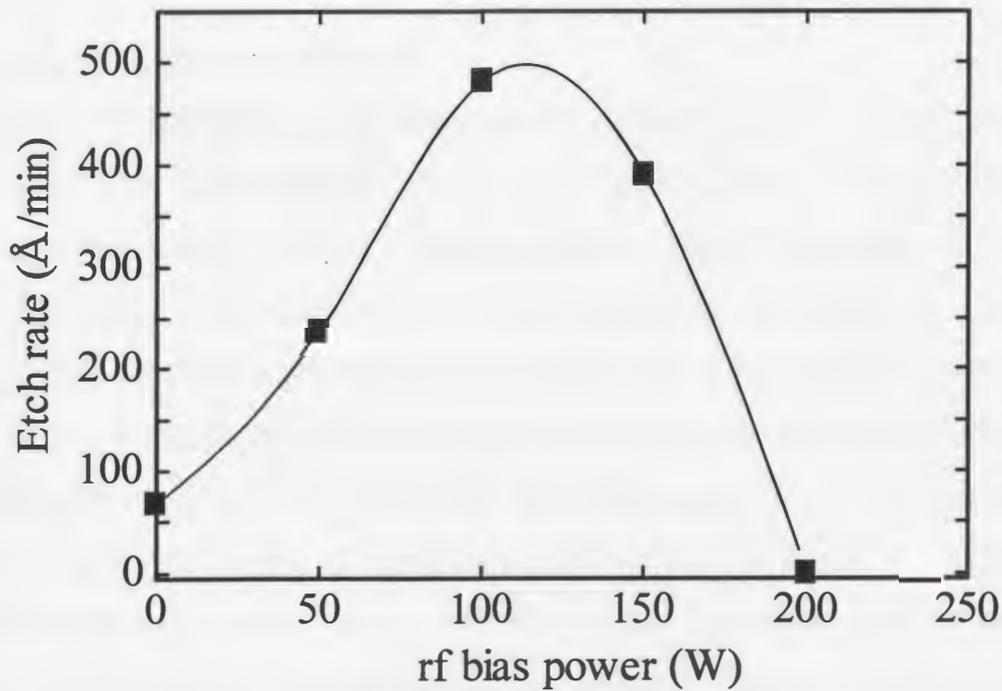


Fig. 3. 3. Etch rate of novolac-based resist as a function of rf bias power. Discharge power was 1kW. Gas pressure was 3Pa.

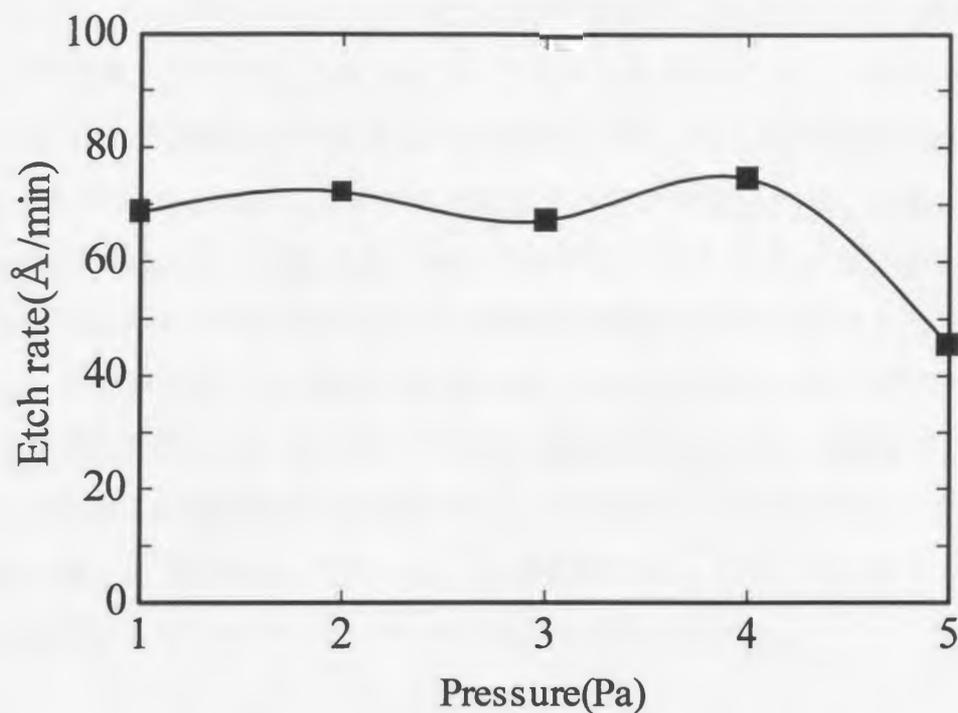


Fig. 3.4. Etch rate of novolac-based resist as a function of gas pressure. Discharge power was 1kW. rf bias was not applied.

3.3.2 Si、SiO₂のエッチング特性

Fig. 3.5 は基板温度を室温～150℃におけるエッチングレートの変化である。rf バイアスは 250W の条件で照射した。グラフの温度はレジストのときと同じく 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レートは室温のときよりも低くなっていくことが分かる。Si、SiO₂とも 150℃では室温のときの約 60%のエッチングレートとなった。Si、SiO₂の水素プラズマによるエッチングレートは基板温度に対して負の活性化エネルギーを持つとの報告はいくつかの文献においてもなされている [7, 8]。次に、Fig. 3.6 に rf バイアスの影響を示す。rf バイアスを加えないとき、Si、SiO₂のエッチングレートはともに 0 となる。rf バイアス電力を上げるとエッチングレートは増加するが、Si の場合は 50W、SiO₂ は 100W 以上ではエッチングレートの増加は見られなかった。150W でのエッチングレートは Si がおよそ 38 Å/min、SiO₂ は 70 Å/min で SiO₂の方が Si に比べ 2 倍程度エッチング

レートが早いことが分かる。これまでに報告されている結果では一般的に Si の方が SiO_2 より水素プラズマによるエッチングレートが大きい [9]。今回 Si のエッチングレートが SiO_2 と比較して少なくなった理由として、同じ厚みの中に存在する Si の数が Si の方が SiO_2 と比較して多いことによるものと考えられる。また、0W の rf バイアスの条件では、Si、 SiO_2 ともにエッチングレートは 0 となる。レジストとは異なり、Si、 SiO_2 のエッチングにはイオン衝撃の効果が必要であることを示している。

以上、この節に示した結果をまとめると、 SiO_2 は 0W の rf バイアスの条件ではエッチングされなかった。rf バイアス電力の増加に従いレートは増加するが、150W で飽和しそれ以上の増加は見られなかった。150W でのエッチングレートは、Si が約 38 Å/min、 SiO_2 は 70 Å/min であった。基板温度に対しては、レジストとは反対に、温度の上昇に対してエッチングレートの減少傾向が見られた。

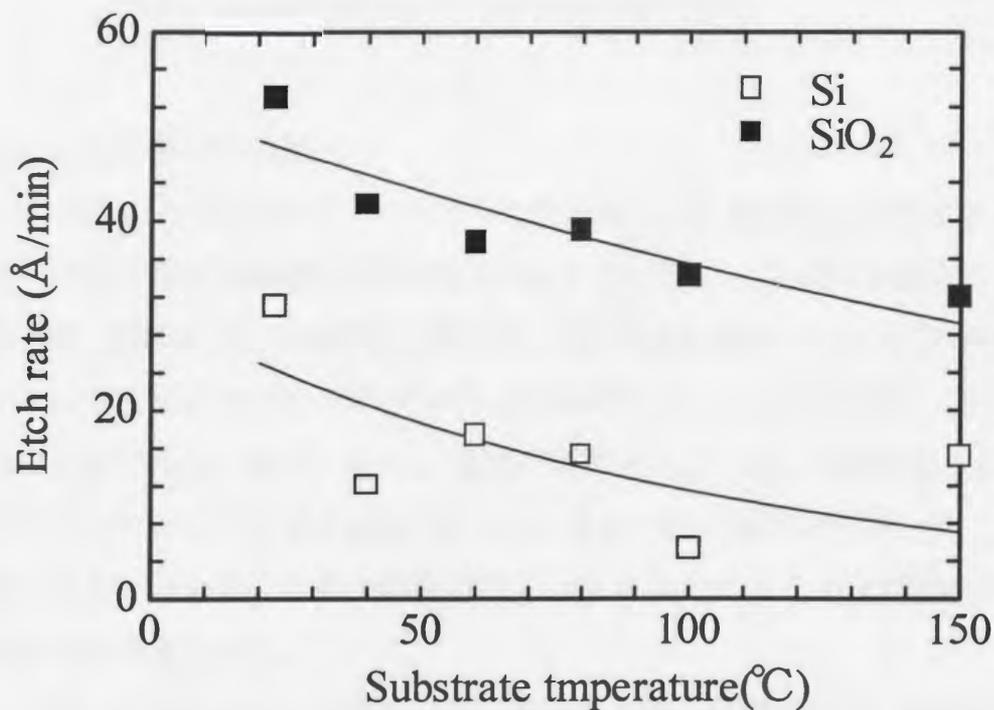


Fig. 3. 5. Etch rate of Si and SiO_2 as a function of substrate temperature. rf bias was 250W. Gas pressure was 3Pa.

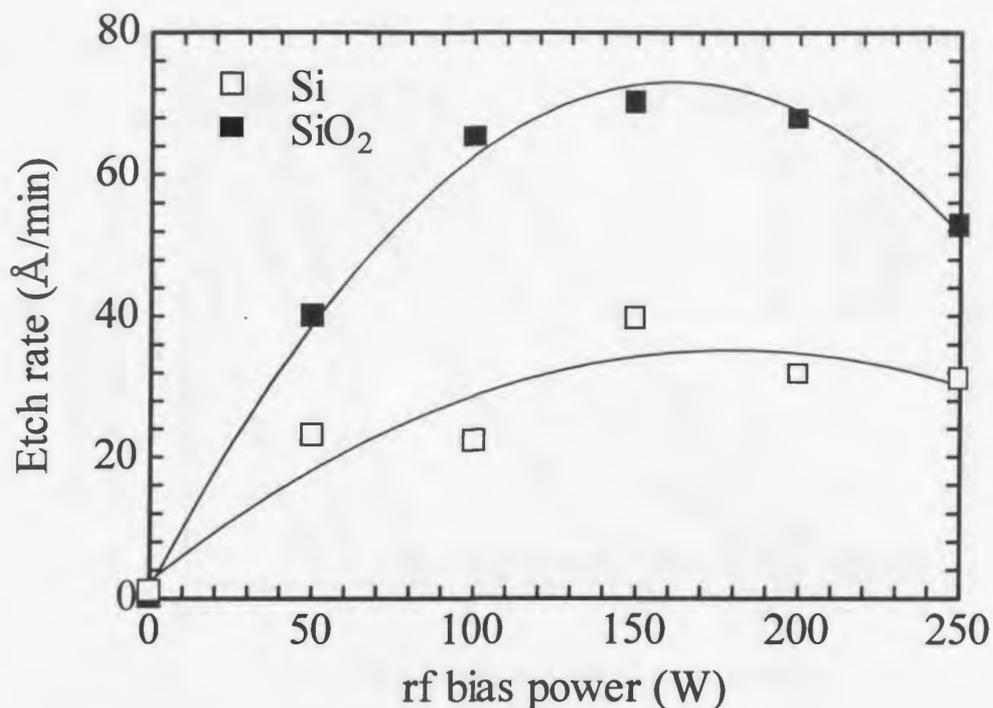


Fig. 3. 6. Etch rate of Si and SiO₂ as a function of rf bias power. Discharge power was 1kW. Gas pressure was 3Pa.

3.3.3. H の Si 基板への侵入

Fig. 3.7 は rf bias 電力をパラメータとした、H により電氣的に不活性化した B の深さ方向の分布である。基板の比抵抗は $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、これは B 濃度約 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ に相当する。基板表面には自然酸化膜以外の膜は形成されていない試料を使用した。rf バイアス 100W 以上ではほぼすべての B が深さ $0.1 \mu\text{m}$ 以上に渡って不活性化されていることが分かる。また、rf bias 電力が増加するにつれ、不活性化された B の深さも深くなっていく。B の不活性化には H イオンの入射エネルギーが、大きな影響を与えることが分かる。H 原子のみでなく、H イオンによる B の電氣的不活性化の効果もあると考えられる。

Fig. 3.8 に H 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、及び 150°C のときについて実験を行った。侵入長は温度によっては余り変わらないが、Si 基板へ侵入する H の濃度は温度が高くなると低下することが分かる。

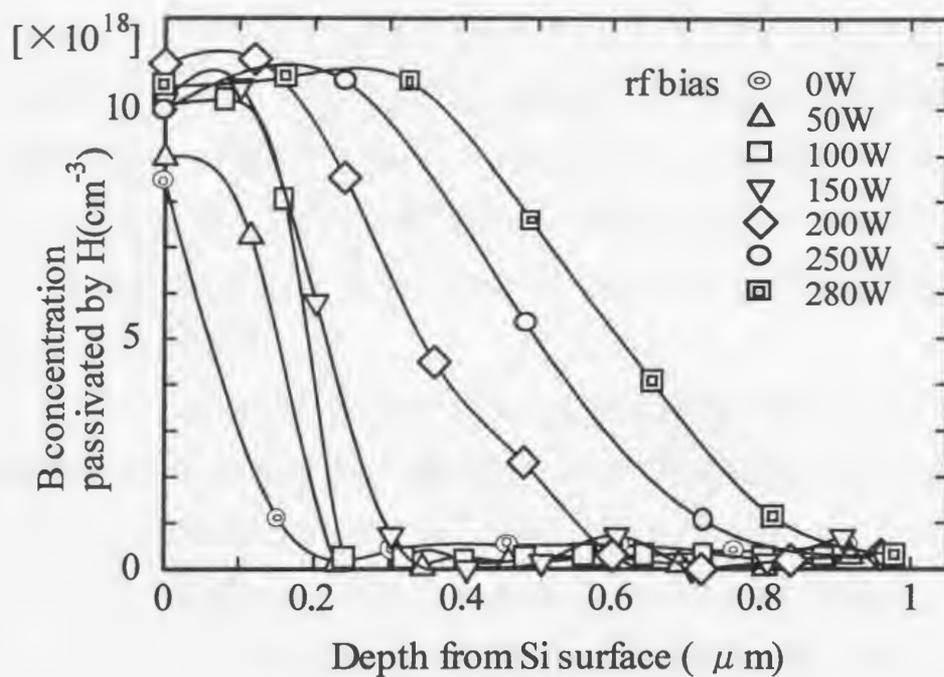


Fig. 3. 7. B concentration passivated by H in Si surface as a parameter of rf bias power. Exposure time was 10min. Gas pressure was 3Pa. Discharge power was 1kW. Substrate resistivity was $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$.

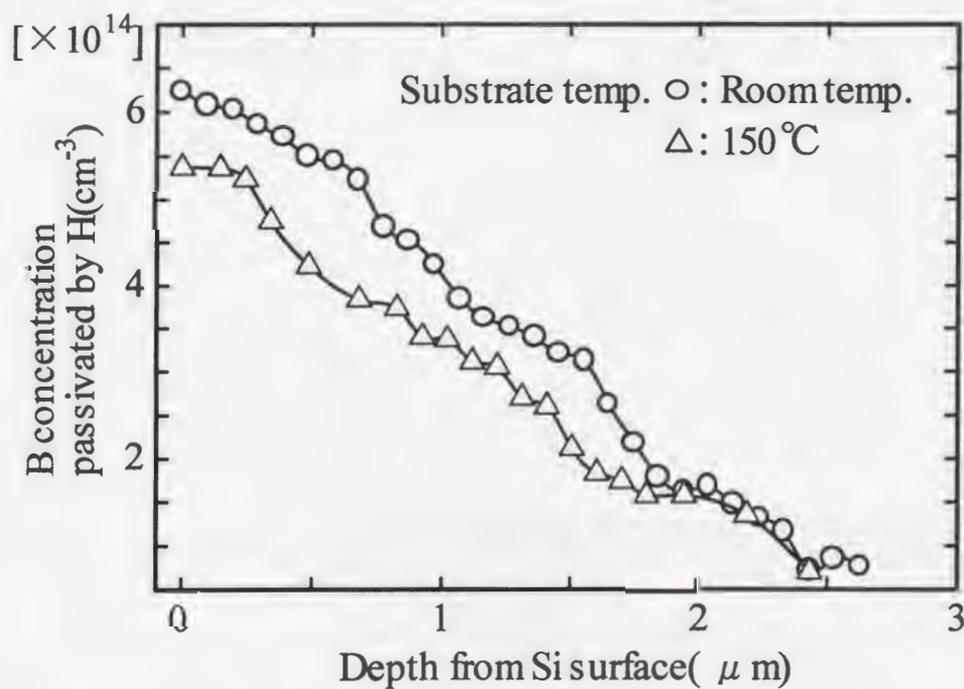


Fig. 3. 8. B concentration passivated by H in Si surface as a parameter of substrate temperature. Exposure time was 5min. Gas pressure was 3Pa. Discharge power was 1kW. Substrate resistivity was $18 \Omega \cdot \text{cm}$.

実際の洗浄プロセスではコンタクトホール形成後の Si 表面のフロロカーボン系重合膜の除去など、 SiO_2 のある状態で洗浄プロセスを行うことが考えられる。そこで、 SiO_2 の厚さが Si 基板中への H ラジカル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 500 Å 及び 2000 Å の熱酸化膜の付いた比抵抗 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 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. 3. 9 に 500 Å、Fig. 3. 10 に 2000 Å の SiO_2 がある場合の Si 基板中の H ラジカルの分布について示す。

Fig. 3. 11 には Si 基板への H の侵入深さを、 SiO_2 膜厚を関数としてプロットした。rf バイアスが 100W のときには、侵入深さは SiO_2 膜厚に影響を受けないのに対し、280W では SiO_2 膜厚の増加に従い侵入深さが減少している。これは、rf バイアス電力の増加により、膜厚の分 SiO_2 中に H トラップの原因となる欠陥がより多く形成され、H が SiO_2 中でトラップされたためと考えると説明できる。また、100W 以下のバイアス条件、及び 280W でも 2000 Å の SiO_2 の場合には不活性化された B の最大量が小さく、これらの場合 H イオンが基板まで到達していないことが推察できる。

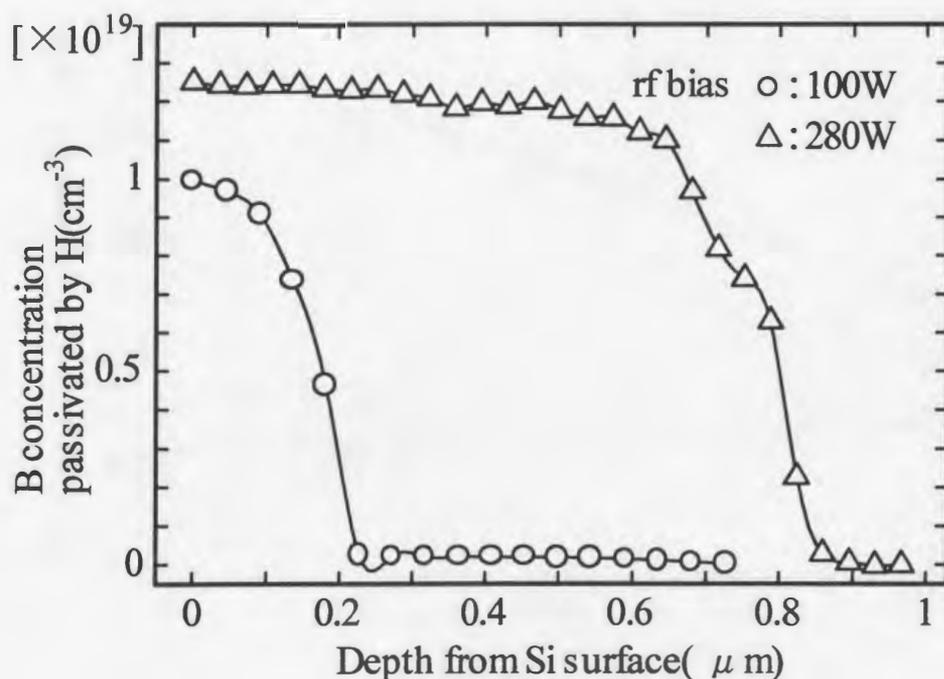


Fig. 3. 9. B concentration passivated by H in Si surface covered with 500 Å thick SiO_2 . Exposure time was 10min to the hydrogen ICP. Gas pressure was 3Pa. Substrate resistivity was $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$.

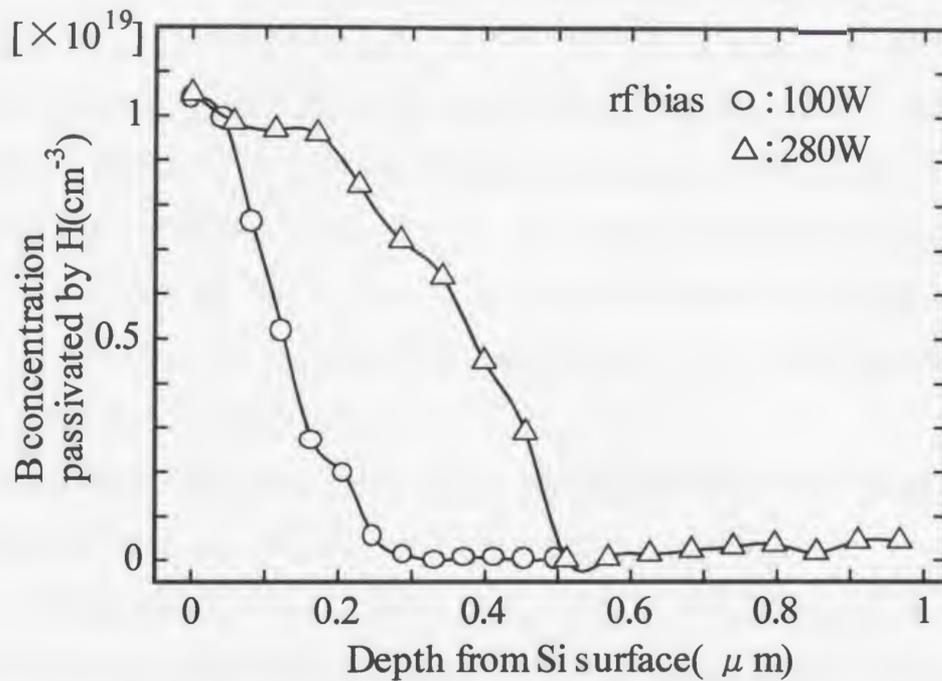


Fig. 3. 10. B concentration passivated by H in Si surface covered with 2000 Å thick SiO₂. Exposure time was 10min to the hydrogen ICP. Gas pressure was 3Pa. Substrate resistivity was 0.01 $\Omega \cdot \text{cm}$.

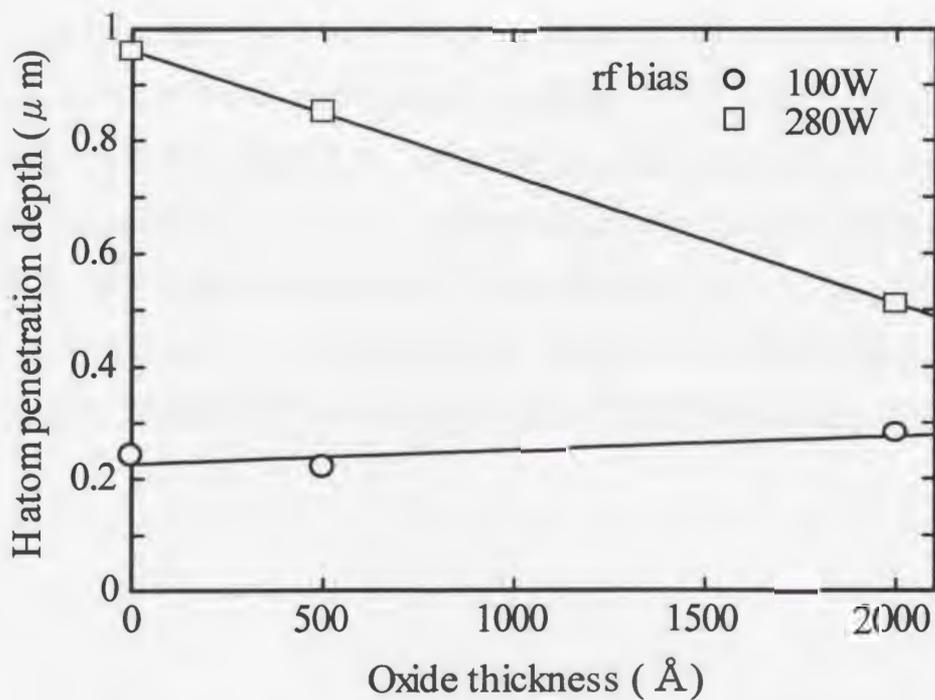


Fig. 3. 11. H penetration depth in Si surface as a function of SiO₂ thickness on Si. Exposure time was 10min. Gas pressure was 3Pa. rf bias power was 100W and 280W.

ところで、一般的にシリコン窒化膜は H の侵入を防ぐ効果があることが知られている。そこで、今回の研究において、 N_2O ガスを用いて形成した 120\AA 程度の薄い $Si(N)O_2$ (Silicon Oxynitride) 膜にも H の侵入防止の効果があるかどうかを評価した。 SiO_2 、 $Si(N)O_2$ 膜厚は 4 章で述べる急速熱酸化装置を用いて形成した。膜厚はいずれも 120\AA である。酸化ガスはそれぞれ dry O_2 、及び N_2O ガスを用いた。酸化温度はどちらも 1050°C である。Fig. 3. 12、Fig. 3. 13 に表面に形成された SiO_2 、 $Si(N)O_2$ 膜を通過して Si 中に侵入した H 密度を示す。照射時間は 3min、基板温度は室温である。圧力 3Pa、5Pa について評価した。

表面での H 密度、侵入深さともに SiO_2 、 $Si(N)O_2$ 膜において大きな変化は見られない。一般的に、シリコン窒化膜は H の侵入を防ぐことが知られているが [6]、今回使用した $Si(N)O_2$ 膜厚は 120\AA と薄く、また、RTO による $Si(N)O_2$ 膜においては、N は界面近傍の数 nm 程度の領域に局在していることが SIMS 測定より報告されており [10]、その結果、今回の測定においては窒化による H 拡散の抑制の効果が余り現れなかったと考えられる。

ガス圧力に対しては、 SiO_2 、 $Si(N)O_2$ 膜の場合ともに圧力が高い方が侵入長が短くなった。これは、2 章において発光スペクトル測定より明らかにされたように、5Pa の方が 3Pa に比べ、H ラジカルの密度が約半分に低下しているためである。

以上この節での結果をまとめると、H のベア Si 基板への侵入長は、0W の rf バイアスでも $0.2\mu\text{m}$ 程度あり、rf バイアス電力の増加に従い侵入長が増加した。基板温度に対しては、温度が高い方が表面付近での H 濃度が少なくなった。ガス圧力に対しては、圧力の 3Pa から 5Pa への上昇により H の侵入長が 30%程度減少した。表面の SiO_2 と $Si(N)O_2$ の膜質の違いによる H 侵入量への影響は見られなかった。

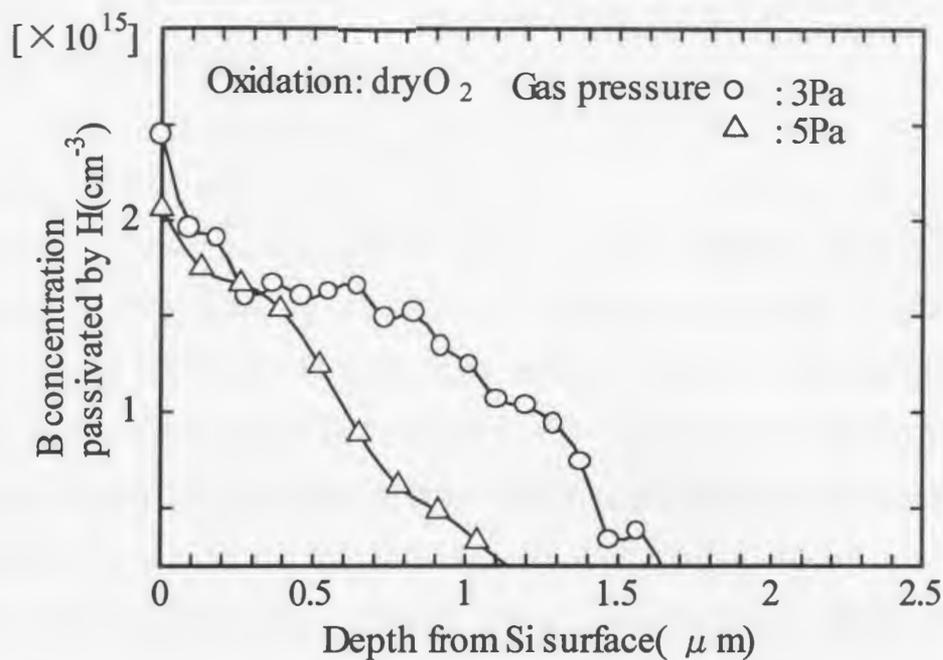


Fig. 3. 12. H penetration depth in Si surface covered with 120 Å thick SiO_2 . Exposure time was 3 min. rf bias power was not applied. Substrate resistivity was $4 \Omega \cdot cm$.

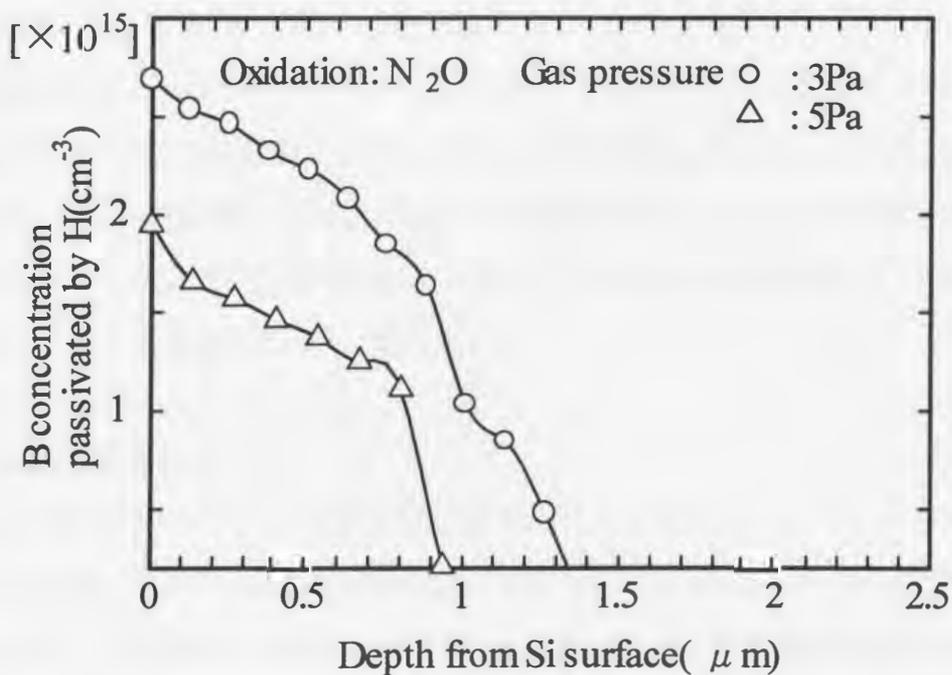


Fig. 3. 13. H penetration depth in Si surface covered with 120 Å thick $Si(N)O_2$. Exposure time was 3min. rf bias power was not applied. Substrate resistivity was $4 \Omega \cdot cm$.

3.4 考察

3.4.1 rfバイアスの影響

— エッチングレート —

まず始めに rf バイアスがエッチングレート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 0W の rf バイアスでも約 45~75 Å/min でエッチングされるのに対し、SiO₂ は 0W の rf 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 SiO₂ のエッチングには H イオンによる基板の衝撃が必要であることが分かる。H イオンの SiO₂ エッチングに対する働きとしては、H 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。今回の測定においても rf バイアス電力を 150W 以上に増加させると SiO₂ のエッチングレートは増加せず逆に減少傾向を示している。これは、H イオンがエッチング反応に寄与する極表面での衝突を起こさず、より深い SiO₂ の位置へ打ち込まれた結果、高基板バイアスの場合 SiO₂ に対する H イオンスパッタリングの効果が減少することを示す。杉田等は Si の自然酸化膜が H 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 H 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 [11]。彼等はシンクロト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 H イオンの効果もこれと同様に電子的衝突により SiO₂ 中の電子を励起、イオン化すると言った基板表面の活性化であるとも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。

— 基板洗浄効果 —

基板洗浄に水素プラズマを使う場合を考えると、0W の rf バイアスでもレジストが約 60 Å/min と RIE 後の有機汚染層除去に対しては十分と思われる値であり、0W の rf バイアスで洗浄プロセスを行うと Si、SiO₂ に対して比較的損傷の少ない条件で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 0W の rf バイアスではエッチングされておらず、自然酸化膜のエッチングには H イオンの衝撃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 rf バイアスを加えても SiO_2 のエッチングレートは増加せず、また過剰に大きなエネルギーの H イオンは Si、 SiO_2 に変位損傷を誘起することを考えると、ここでは 100W 以下の rf バイアスが適当であると考えられる。

3.4.2 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レートが増加するが Si、 SiO_2 は温度の上昇に従って減少している。このような水素プラズマによる Si、 SiO_2 エッチングが基板温度に対して負の活性化エネルギーを持つとの報告はこれまでも幾つかなされている [7, 8]。

Fig. 3. 8 に示す様に温度上昇により H ラジカルの Si 基板への侵入量が低下することは、基板に入射する H ラジカル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 H の吸着量が低下した結果とも考えられる。エッチングレートは表面に吸着した H ラジカルの数と、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 H ラジカルの減少に従ってエッチングレートが低下する。定常状態での吸着 H ラジカル密度は基板に流入する H ラジカル数と表面からの脱離で決まる。このような点から、基板温度上昇による Si、 SiO_2 のエッチングレートの低下の原因として、温度の上昇による表面での H の脱離現象の活性化が考えられる。150°C 程度では、それほど H の表面からの脱離は加速されないとも考えられるが、今回の実験においては 280W の rf バイアスのもとで基板温度を変化させており、イオン衝撃による表面の活性化作用もあると考えられ、実効的な基板表面温度は基板ホルダの温度指示値よりも高くなっていたと考えられる。従って、基板ホルダの温度指示値が 150°C 程度でも H の表面からの脱離がある程度加速されたと考えられる。

3.4.3 H の Si 基板への侵入に対する SiO_2 の影響

— H イオンの効果 —

H の Si 基板への侵入に対する SiO_2 の影響について考察する。Fig. 3. 11 に示すように、280W の rf バイアスでは SiO_2 の厚さに比例して Si 基板への H ラジカルの侵入長

が減少している。一方 100W の rf バイアスでは膜厚に依存しない。以前の拡散型のプラズマ装置の実験結果では侵入長は SiO_2 膜厚には依存していなかったことを考えると、この結果の違いは H イオンの影響が現れたためといえる。この様な H イオンの影響があるときの H 侵入のモデルを Fig. 3. 14 に示す。

280W の rf バイアス条件ではイオンシースによって加速されたイオンは SiO_2 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、入射したイオンは SiO_2 表面で電子により中和され中性の状態では打ち込まれていると考えられる。 SiO_2 の膜厚が薄いと直接 Si 基板まで H が打ち込まれるが、膜厚が厚いときには SiO_2 中で弾性衝突による散乱を多数繰り返し打ち込みが止まる。一方、H ラジカルは SiO_2 中に形成された欠陥にトラップされながら侵入して行く。 SiO_2 が厚い場合、形成される欠陥の数が多くなり捕獲されながら H ラジカルが侵入するので拡散速度が低下し Si への侵入量（不活性化された B の最大値）も少なくなる。280W の条件では 2000 Å の SiO_2 の方が 500 Å の SiO_2 よりも H 侵入量が少なくなったことから、少なくとも 500~2000 Å の間の深さにわたり SiO_2 中に H 捕獲の原因となる損傷が形成されていることが分かる。また、今回の装置では、放電管の上部のプレートは接地ステンレスとなっており、rf バイアスだけでも平行平板 rf プラズマ装置と同じ機構で放電が可能であることが確認されている。今回の測定では、rf バイアス電力に対する基板電流の評価は行っていないが、rf バイアス電力が増加すると、基板ホルダー付近での電離により、プラズマ密度が増加していると予想される。従って、280W の rf バイアスでは基板電流も 100W のときと比較すると増加していたと考えられる。また、今回の条件では、H ラジカルの基板への入射量は解離度を 1% として分子流として概算すると、イオンの入射量の 1/10 程度となる。

一方、rf バイアスが 100W のときには H の侵入長に膜厚による大きな変化がない。これは H イオンにより形成された欠陥層が SiO_2 膜厚と比較すると極表面に限られ SiO_2 膜の厚さに依存しなくなったものと考えられる。また、極表面で H イオンの打ち込みが止まるため、ほぼ、H 原子の拡散モデルとして扱うことが出来ると考えられる。我々の過去の研究では、熱酸化膜における H 原子の拡散係数は非常に大きく、 SiO_2 膜厚には H の侵入長は依存しないことが確認されている。従って、rf バイアス 100W の条件では、H イオンの打ち込みは SiO_2 の極表面で止まり、中性化された H の拡散で決定されると考えられる。

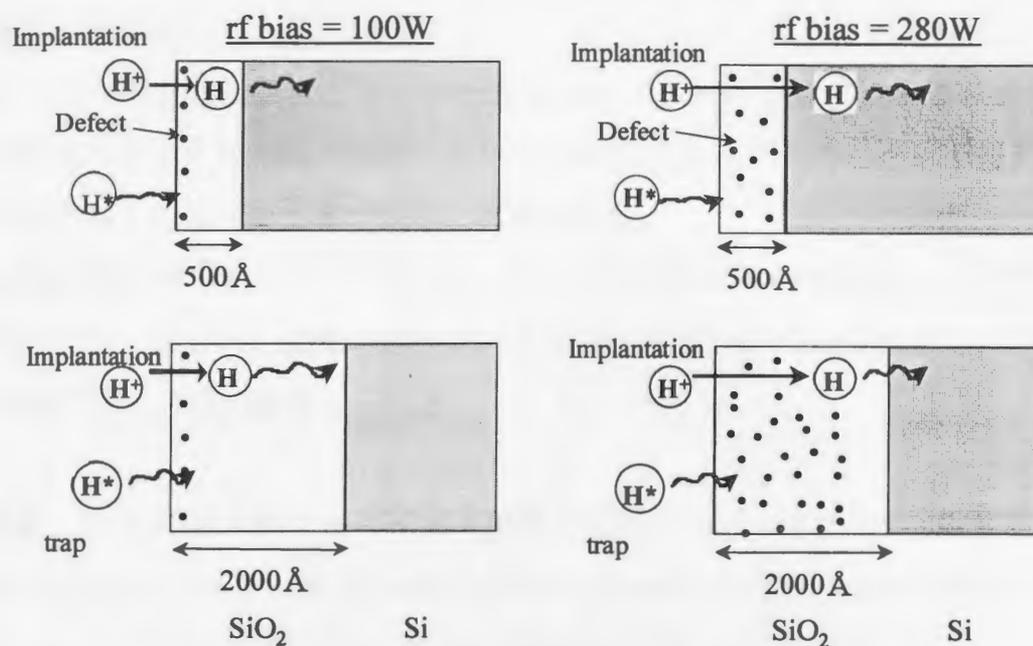


Fig. 3. 14. Model of H diffusion in Si covered with different thick oxides in the hydrogen ICP exposure. In thicker oxide case, much more trap defect was formed in SiO₂ and H diffusion velocity is decreased by trapping in SiO₂.

3.5 3章のまとめ

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 のエッチングレート及び H の Si 基板への侵入に対してガス圧力、基板温度、rf バイアスの与える効果について調べた。ここで、この章において得られた結果をまとめると以下のようなになる。

- (1) rf バイアスを印加しない条件においても、レジストは 45~75 Å/min のレートでエッチングされるのに対し、SiO₂ はエッチングされなかった。
- (2) rf バイアスの電力に対し、レジストは rf 電力の増加にほぼ線形にエッチングレートが増加したが 150W 以上ではレジストの黒化現象が見られエッチングレートが低下した。SiO₂ は 0W の rf バイアスではエッチングされなかったことから、自然酸化膜の除去にはある程度のイオン衝撃エネルギーが必要であると考えら

れる。

- (3) SiO_2 は 100W までは rf 電力の増加に従い増加したが、200W では逆に低下する傾向が見られた。
- (4) ガス圧力の増加に従い、レジストのエッチングレートは低下するものの、0W の基板バイアスで 5Pa の条件においても約 $45 \text{ \AA}/\text{min}$ であり、金属配線前の表面洗浄に対しては十分な値であると考えられる。
- (5) 基板温度に対して、レジストのエッチング反応は正の活性化エネルギーを持つものに対し、Si、 SiO_2 は負の活性化エネルギーを持つ。この原因としては表面に吸着する H の減少が考えられる。
- (6) 基板への H の侵入長は rf バイアス電力の増加に従い大きくなる。放電電力 1kW、ガス圧力 3Pa、照射時間 10 分間の条件で、比抵抗 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ の裸の Si において、rf バイアスが 0W でも $0.2 \mu\text{m}$ 、280W では $1 \mu\text{m}$ に達する。
- (7) ガス圧力が高いほど H の Si 基板への侵入長は短くなる。放電電力 1kW、照射時間 3 分間の条件で、5Pa のときの侵入長は 3Pa のときのそれと比較して約 30% 低下した。H ラジカル密度の減少、H イオンエネルギーの減少がその原因と考えられる。
- (8) 100W の rf バイアスのときは、H の侵入長に表面の SiO_2 膜厚依存性は 2000 \AA 以下の膜厚ではないのに対し、280W の rf バイアス条件では、 500 \AA 以下の膜厚でも膜厚依存性が現れる。これは、イオン衝撃による $500 \sim 2000 \text{ \AA}$ の間の SiO_2 への欠陥の導入を考慮した H 拡散モデルにより、この現象が説明できる。
- (9) Si 表面に形成された 120 \AA の SiO_2 と Si(N)O_2 において、H の Si 基板への侵入長に有意な差は見られなかった。

以上のように、有機物の洗浄として、水素 ICP を使用する場合は、0W の rf バイアスで高圧力の条件で洗浄を行うことで、洗浄効率の低下のあまり起こらない、基板への損傷導入の程度の少ない洗浄が行えると考えられる。

3章の参考文献

- [1] R. Rizk, P. deMierry, D. Ballutaud, M. Aucouturier, D. Mathiot, : Phys. Rev., B 44, p. 6141 (1991).
- [2] J. I. Pankove, : J. Appl. Phys., 68, p. 6532 (1990).
- [3] L. L. Kamerski, A. J. Nelson, R. G. Dhere, : J. Vac. Sci. Technol., A 5, p. 1994 (1987).
- [4] S. J. Pearton, A. J. Tavendale : Phys. Rev., B 26, p. 7015 (1982).
- [5] L. V. C. Assali, J. R. Leite : Phys. Rev. Lett., 55, p. 980 (1985).
- [6] K. Tsukamoto, S. Iwasaki, T. Sadou, Y. Kuroki : Thin Solid Films, 286, p. 299 (1996).
- [7] A. Strass, W. Hansch, P. Bieringer, A. Neubecker, F. Kaesen, A. Fischer, I. Eisele : Surf. Coat. Technol., 97, p. 158 (1997).
- [8] M. Ishii, K. Nakashima, T. Hayakawa, I. Tajima, M. Yamamoto : J. Vac. Sci. Technol., B 12, p. 2342 (1994).
- [9] R. P. H. Chang, C. C. Chang, S. Darack : J. Vac. Sci. Technol., 20, p. 45 (1982).
- [10] T. Arakawa, R. Matumoto, A. Kita : Jpn. J. Appl. Phys., 35, p. 1491 (1996).
- [11] Y. Sugita, Y. Nara, K. Horiuti, T. Ito : Technical Report of IEICE, No. SDM 92-9, 70, p. 5 (1992).

4章 水素プラズマの照射がシリコン酸化膜の電気特性に与える影響

4.1 この章の目的

高密度の水素プラズマを用いた LSI のドライ洗浄技術は、デバイス構造の微細化に伴って重要になってくると考えられる。水素プラズマ洗浄はガス状態の反応種を用いるため、微細な構造の洗浄に適しており、また、表面の酸化作用が無いため、特に配線工程の前処理としてコンタクトホール、ビアホールの洗浄に有効であると考えられる。しかし、水素プラズマは H を基板に供給して各種の欠陥を不活性化する、いわゆるアニール効果に加えて、イオン衝撃などによる各種の損傷をデバイスに与える影響がある。これまでに、LSI のドライ洗浄への応用という観点から、水素プラズマの照射による Si 基板の結晶欠陥について、TEM や RHEED、エリプソメトリなど各種の手法による評価が行われてきた [1, 2, 3]。しかし、水素プラズマの照射による SiO₂ 膜の電気的特性劣化の程度については、これまで全く報告がなされていない。そこで、将来的に水素プラズマによる洗浄プロセスを LSI 製造プロセスに組み入れる際、どの程度の電気特性の劣化、界面準位低減の効果が SiO₂ に生じるのかを評価しておくことは有意義であると考えられる。

この章では、誘導結合型プラズマ (Inductively Coupled Plasma, ICP) 励起した水素プラズマ照射による SiO₂ の界面準位アニールの効果を Quasi Static C-V 特性より評価する。また、導入される損傷の程度について TDDB (Time Dependent Dielectric Breakdown) 特性、TZDB (Time Zero Dielectric Breakdown) 特性、フラットバンド電圧のシフト特性などにより評価を行い、プラズマパラメータと導入される損傷との関連性を比較し、より損傷の少ないプロセス条件について考察を行う。さらに、SiO₂ を Si(N)O₂ 化することによるプラズマ損傷の抑制効果を検討する。

4.2 評価試料の形成と評価方法

4.2.1 基板洗浄

まず始めに、4 インチの n-type (100) Si、比抵抗 3~5 Ω · cm の基板のウェット洗浄を行った。ゲート酸化前処理における洗浄の目的は、基板上的パーティクルを始め、金属不純物、有機汚染物、自然酸化膜などのコンタミネーションを除去することで

ある。一般に、超 LSI プロセスでは、Table 4. 1 に示す処理を組み合わせ、カスケードタンクによるバッチ方式で洗浄シーケンスを組み上げる。表中の薬液混合比はそれぞれ、 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ の比を示す。その基本は、米国 RCA 社が H_2O_2 をベースにして開発した RCA 洗浄法である [4]。RCA 洗浄は $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 洗浄<SC-1>と $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 洗浄<SC-2>、及び、希ふっ酸洗浄より構成される。実際の半導体製造現場では、これらの洗浄工程をすべて行うと、装置も大規模になりコストも高くなるため、一部の工程を省略することもある。

プラズマ損傷の評価に先立ち、Table 4. 2 に示す 3 種類の洗浄シーケンスを用いて MOS キャパシタを形成し、プラズマ非照射の SiO_2 中の固定電荷量の評価を行った。SC-1、SC-2 洗浄とも温度 60°C 、洗浄時間 10min である。SC-1 洗浄のみの試料が最も固定電荷量が少ない値となった。この原因としては、純水の水質があまり良くないため、洗浄工程を増やすと逆に基板が汚染された可能性もあると考えられる。 SiO_2 中の固定電荷量は、Si 表面の Na^+ や Ca^+ など汚染による可動イオンにより増加することが知られている [5]。以上の結果をふまえ、今回の実験では、すべての試料について、SC-1 洗浄のみを行った。

SC-1 洗浄後、カスケードタンクで 15 分の超純水リンスを施した後、清浄な窒素雰囲気中でスピン乾燥を行った。スピン乾燥とは、基板を高速で回転させ、遠心力で水分を吹き飛ばす方法である。高速に回転すると、周囲からのパーティクルの巻き込みが増えるので、その最適化が重要である。その他、パーティクル対策としては、吹き飛ばされた、水分の跳ね返り対策、洗浄雰囲気の高浄化、脱酸素化が重要である。今回の実験に置いては、黙視した限りでは、スピン乾燥後には、ウォータマーク(乾燥跡)等の表面汚染の残留物は確認されなかった。従って、乾燥工程における汚染は少ないと考えられる。スピン乾燥後、直ちに RTO (Rapid Thermal Oxidation) 装置によりドライ O_2 中で SiO_2 、 N_2O 中で $\text{Si}(\text{N})\text{O}_2$ を形成した。電極を形成するために、 SiO_2 、 $\text{Si}(\text{N})\text{O}_2$ 表面に Al を堆積させた。界面準位など多数の試料を評価する必要のない一部の試料については、作製時間の低減、リソグラフィによる汚染防止のため、Hg 電極を用いた。Al の成膜には、抵抗加熱式の真空蒸着装置を用いた。抵抗加熱法は、電子ビーム蒸着のように電子線、X 線照射による SiO_2 への損傷がないと言う特徴がある。また、チャンバの真空排気には、クライオポンプを用いたので、

ポンプからのオイル汚染はないと考えて良い。Al 電極のパターンニングには、フォトリソグラフィと、65°Cに加熱した燐酸によるエッチングを用いた。Al 電極の面積は $1.225 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ である。

以上の試料作成工程はすべてクラス 1000 以下のクリーンルームで行われた。

洗浄液の名称	除去対象物	薬液組成	薬液混合比	温度(°C)	時間(分)
SC1	パーティクル、 有機物	NH ₄ OH : H ₂ O : H ₂ O	1:1:5~ 1:5:20	60~85	10~20
SC2	金属イオン	HCl : H ₂ O : H ₂ O	1:1:5~ 1:5:20	60~85	10~20
BHF、 DHF	自然酸化膜	NH ₄ F : HF : H ₂ O	—	20~25	1~3

Table 4. 1. Chemistry composition and cleaning objectives in ULSI cleaning process.

	洗浄方法	膜厚(Å)	固定電荷(/cm ³)
洗浄 1	SC1→SC2→BHF	100	6.79×10^{11}
洗浄 2	SC1→SC2→BHF→SC2	120	7.11×10^{11}
洗浄 3	SC2	122	2.73×10^{11}

Table 4. 2. Cleaning sequence and fixed charge densities in SiO₂ for the determination of the best cleaning process in this experiment.

4.2.2 SiO₂、Si(N)O₂の形成

今回の実験では、SiO₂、Si(N)O₂の形成にはタングステンハロゲンランプを光源とする急熱急冷熱酸化装置 (Rapid Thermal Oxidation、RTO、Heatpulse 610) を用いた。RTO の特徴は、ランプから放射される輻射光の波長が Si 基板の吸収帯に対応しており、加熱炉(石英チャンバ)は Cold wall となることである。典型的な半導体製造工場

においては、ゲート酸化膜の形成や、注入不純物の活性化など、高温プロセスには、バッチ方式の電気炉を使用している。バッチ処理では、20~100枚の基板を同時に電気炉で処理する。電気炉においては、基板は対流や熱伝導によって加熱され、電気炉壁と熱平衡状態にある。バッチ処理では、同時に大量の基板を処理できるため、製造コストを低下できる利点がある。しかし、この様な、Hot wall プロセスでは、加熱された壁から発生する不純物による基板汚染が問題となる。また、電気炉による高温プロセスは、RTP (Rapid Thermal Processing) と比較し、処理時間が長いいため、不純物の分布の拡がりが大きくなり、超 LSI に必要とされる極浅接合が形成できないといった問題点もある [6]。また、バッチ方式であるため、エッチング装置や CVD 装置とのクラスター化も難しい。

一方、RTO 装置は、電気炉と比較し、Thermal budget (Process time \times Process temperature) を大幅に低下できる。使用するタングステンハロゲンランプからの放射光は、 $0.5\mu\text{m}$ ~ $2.0\mu\text{m}$ にある。Si のバンドギャップは $1.2\mu\text{m}$ であり、 $1.2\mu\text{m}$ 以下の波長において、Si 基板は光吸収により加熱される。一方、RTO 装置のチャンバ壁は石英で出来ており、石英は $4\mu\text{m}$ 以上に吸収帯があり、ランプからの放射光によってほとんど加熱されない。従って、RTO はランプからの放射光を利用した Cold wall プロセスであるため、基板の急速加熱、冷却が可能であり、電気炉と比較し Thermal budget を大幅に低減できる。ランプ加熱技術の特徴としては、次の 4 点が上げられる。

- 1) 精密な短時間 (1~300 秒) の熱処理が可能である。
- 2) 低温から高温まで幅広い精密な温度 ($450\sim 1300^\circ\text{C}$) での処理が可能。
- 3) 急速な加熱 急冷却ができ、その速度をコントロールできる。
- 4) カセット ツー カセット方式の自動化による枚葉処理が可能。

RTO には、膜厚の均一性、基板への強い圧縮応力の発生と言った問題もある。しかし、これらの問題は、放射光の空間分布の改善などにより、徐々に克服されてきている。将来的に、高温プロセスは枚葉処理、短時間プロセスが可能な RTP 装置に移行していくと考えられる。

Fig. 4. 1 に今回の研究で使用した、RTO 装置の構成を示す。タングステンハロゲンランプからの放射光により Si 基板を選択的に加熱する。基板温度は、Pyrometer に

よりモニタされ、コンピュータにより、ランプからの放射光の強度を制御する。今回の実験において、定常状態での設定酸化温度と実際の基板温度の誤差は 3°C 以内と温度制御性のよい酸化が行われた。プロセスガスはコンピュータ制御されたバルブにより切り替えた。今回の実験では加熱レートは 125°C/sec、冷却レートは 5°C/sec とした。冷却レートはさらに 50°C/sec 程度まであげることも可能であるが、今回の研究では、あまり急激な冷却は、SiO₂/Si 界面にひずみを発生し、界面準位の上昇が見られたため今回は 5°C/sec の冷却レートとした。Table 4.3 に酸化条件をまとめる。酸化時間はプラズマ照射後の SiO₂、Si(N)O₂ の膜厚がともに 120 Å となるように設定した。膜厚測定は 1 波長 (He-Ne レーザー、632.8nm) のエリプソメータ (Mizojiri DHA-XA) でウエハ面内の 25 点の測定を行いその平均とした。Si(N)O₂ の屈折率は 1.58 と評価された。

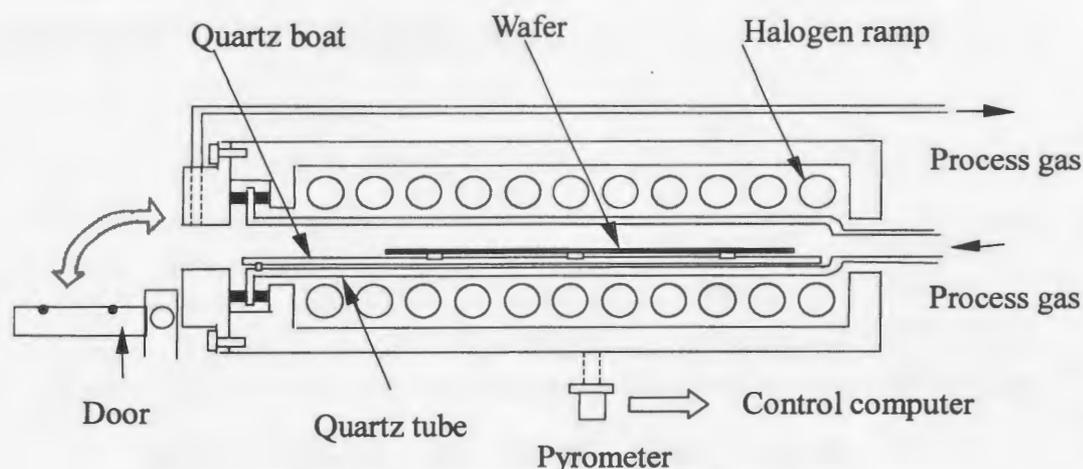


Fig. 4.1. The apparatus of RTO used in this study.

	SiO ₂	Si(N)O ₂
Oxidation gas	dry O ₂	N ₂ O
Heating rate	125°C/sec	125°C/sec
Cooling rate	5°C/sec	5°C/sec
Oxidation temperature	1050°C	1050°C
Oxidation time	90 ~ 180sec	360sec

Table 4.3. Oxidation conditions in this experiment.

4.2.3 プラズマの照射条件

SiO₂、Si(N)O₂の形成後に ICP 励起した水素プラズマにさらした。使用したプラズマ装置の構成については 2 章に述べたものと同じであるためここでは省略する。基板への汚染（チャンバ壁のスパッタリングによる不純物汚染）の少ないプラズマ装置である。今回の実験でのプラズマ照射条件を Table 4. 4 に示す。ガス圧力、rf バイアス、照射時間をパラメータとして照射を行った。照射前後の膜厚をエリプソメータで測定したが、0W の rf バイアスの条件においては特に変化は見られなかった。これは、チャンバ壁のスパッタリング効果の少ないアンテナ構造を用いているためであると考えられる。バイアスを 50W 以上印加した条件下では SiO₂ はエッチングされた。SiO₂ のエッチングレートは 3 章に示した通りである。SiO₂ の膜厚はすべての条件でプラズマ照射後に約 120 Å となるように RTO での酸化時間を設定した。以下、この章で示す膜厚はすべてプラズマ照射後の膜厚である。また、基板位置は、特に示さないときはアンテナより 200mm である。

Gas	Pressure	Discharge power	rf bias	Exposure time	Substrate position
H ₂	3, 5Pa	1kW	0~200W	1, 3, 5 min	150mm from antenna

Table 4. 4. Discharge conditions in the hydrogen ICP exposure.

4.3 電気特性の評価方法及び解析理論

プラズマ照射された膜の電気特性を、MOS ダイオードを作製して高周波 C-V 特性、Quasi-Static (Q) C-V 特性、I-V 特性の測定により評価した。測定に使用した機器は、それぞれ HP4284A、HP4140B、HP4156A である。

高周波 C-V 測定は、測定周波数 1MHz、ゲート電圧-5~5V、電圧ステップ 20mV、信号振幅 10mV の条件で行った。Q C-V 特性は電圧 ramp rate 0.01V/sec、ゲート電圧 -3~3V とした。界面準位の導出は、Visual Basic を用いて解析プログラムを作成し計

算を行った。解析において必要となる不純物のドーピング濃度は基板作製メーカ（小松電子金属（株））より校正、提供された基板の比抵抗をもとに決定した。

I-V 特性より、TZDB(Time Zero Dielectric Breakdown)特性、TDDB(Time Dependent Dielectric Breakdown)特性、及び SiO_2 の障壁高さを求めた。I-V 測定における印加電圧波形は 100mV のステップ波形である。TDDB 測定は定電流ストレスのモードで測定を行った。定電流ストレスは $8.16\text{mA}/\text{cm}^2$ ($10\mu\text{A}/\text{電極面積}$) で、このときのストレス電界は約 $10\text{MV}/\text{cm}$ であった (Fowler-Nordheim 電流モード)。ストレス電流値は、評価時間の短縮のため、プラズマに照射していない試料（最も特性の良い試料）が 500sec 以内で破壊されるように設定した。TDDB 測定におけるゲート電圧のサンプリングレートは試料の絶縁破壊までの時間に応じ 1msec~1sec とした。

また、定電流注入時のフラットバンド電圧 (V_{FB}) のシフトについても評価した。 V_{FB} のシフト特性よりプラズマ照射中に導入された電荷捕獲中心の情報が得られる。 V_{FB} シフト測定における定電流ストレスは $8.16\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($10\text{nA}/\text{電極面積}$) で、このときのストレス電界は約 $8\text{MV}/\text{cm}$ である。

さらに、ICP 励起水素プラズマ照射による SiO_2 の結合組成の変化を評価するため、九州大学中央分析センタに設置してある XPS 装置を使って測定を行った。X 線源には Mg-k_α を用いた。X 線入射角は 90 度である。

以下に今回解析に使用した界面準位、固定電荷量、 SiO_2 障壁高さの解析理論について簡単に述べる。

4.3.1 界面準位の解析理論

MOS キャパシタの界面準位を求めるには幾つかの方法があり、一般的には高周波 C-V 法 (Terman 法) がよく使われている [7]。Terman 法は最も簡単な界面準位の評価法であるが、理想曲線の精度によって誤差が大きくなり、また、バンド端近くでは界面準位に見かけ上のピークが現れることがあるので、正確な値が常に得られるとは限らない。一方、測定周波数を低くして (5Hz) C-V 測定すると、界面準位の充放電は表面電位の変化に追従できるのでより正確な界面準位を求めることができる。しかし、実際に数 Hz 以下の低い周波数で容量測定を行うことはノイズなどの問題で難しい。そこで、ランプ電圧を MOS キャパシタに印加し、そのときに流れる変位電

流を測定する方法が採られ、Quasi static C-V法(Q C-V法)と呼ばれる [8]。Q C-V法は広いエネルギー範囲にわたって N_{ss} を求めることもできる。

Quasi-static 技術は線形ランプ電圧に応じた変位電流の測定を必要とする。この回路は Fig. 4. 2 に示すように、本質的に MOS キャパシタを組み込んだアナログ微分器である。増幅器はグランドに対して N 点の電位を一定に保つ高利得、高インピーダンスの差動増幅である。印加電圧を $V_a(t)$ とすると出力電圧 V_o は次のように表される。

$$V_o = \pm RC(t) \frac{dV_a(t)}{dt} \quad (4.1)$$

よって、印加電圧を線形ランプ波形 $V(t) = V_1 \pm \alpha t$ とすると、出力電圧 V_o はキャパシタンスに比例し、

$$V_o = \pm \alpha RC(t) \quad (4.2)$$

と表せる。故に、印加電圧に対する MOS キャパシタの容量が求まり C-V 曲線がプロットできる。

界面準位を含む MOS キャパシタに対するエネルギーバンド図を Fig. 4. 3 に示す。ここで V_a は印加電圧、 V_{ox} は SiO_2 の降下電圧、 ϕ_s は表面電位、 N_{ss} は界面準位密度である。(b) はこの等価回路で C_{ox} 、 C_i 、 C_a 、 C_r はそれぞれ酸化膜容量、反転容量、空乏容量、蓄積容量で、 C_{ss} は界面準位を等価的にキャパシタンスとみたときの容量である。また R_c 、 R_v は空乏層及び反転層と界面準位との間での電子-正孔の生成消滅過程を抵抗成分で表し、 R_g は空乏層から反転層への移行時の電子-正孔の流れを抵抗成分で表したものである。さらに (c) は静的と見られる条件の下に熱平衡が保たれる場合に、この抵抗成分を短絡することで得られる等価回路である。キャパシタンスだけで表すことにより C_{ss} を簡単に算出できる。以後の議論はこの回路を基に考察していくものとする。

全体の MOS 容量 $C(V)$ は

$$\frac{1}{C(V_a)} = \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_{SC} + C_{SS}} \quad (4.3)$$

であり、これから界面準位を求めると

$$N_{SS} = \frac{C_{SS}(\psi_s)}{q} = \frac{1}{q} \left[\frac{C(V_a)}{1 - \frac{C(V_a)}{C_{OX}}} - C_{SC} \right] \quad (4.4)$$

となる。この式を用いる際に、表面電位と印加電圧との関係が必要となる。表面電位は C-V 曲線を蓄積状態から積分することによって得られる。その式は次のように与えられる。

$$\psi_s(V_a) = \int \left| 1 - \frac{C(V_a)}{C_{OX}} \right| dV_a + const. \quad (4.5)$$

理想 C-V 曲線と測定 C-V 曲線が蓄積領域で一致するように *const* を決定し印加電圧と表面電位との特性を求めておく。表面電位と規格化した MOS 容量をプロットし、これを基に表面電位に対する界面の容量（空間容量と界面準位の和、 $C_{SC} + C_{SS}$ ）をプロットする。測定値と理想値との差を電荷素量で割ることで界面準位を求めることができる。

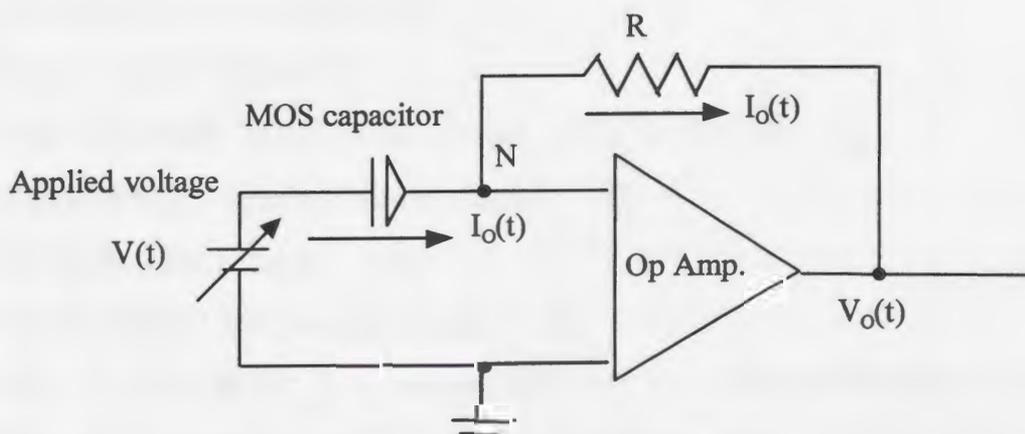


Fig. 4.2. Basic circuit of Q C-V measurement system.

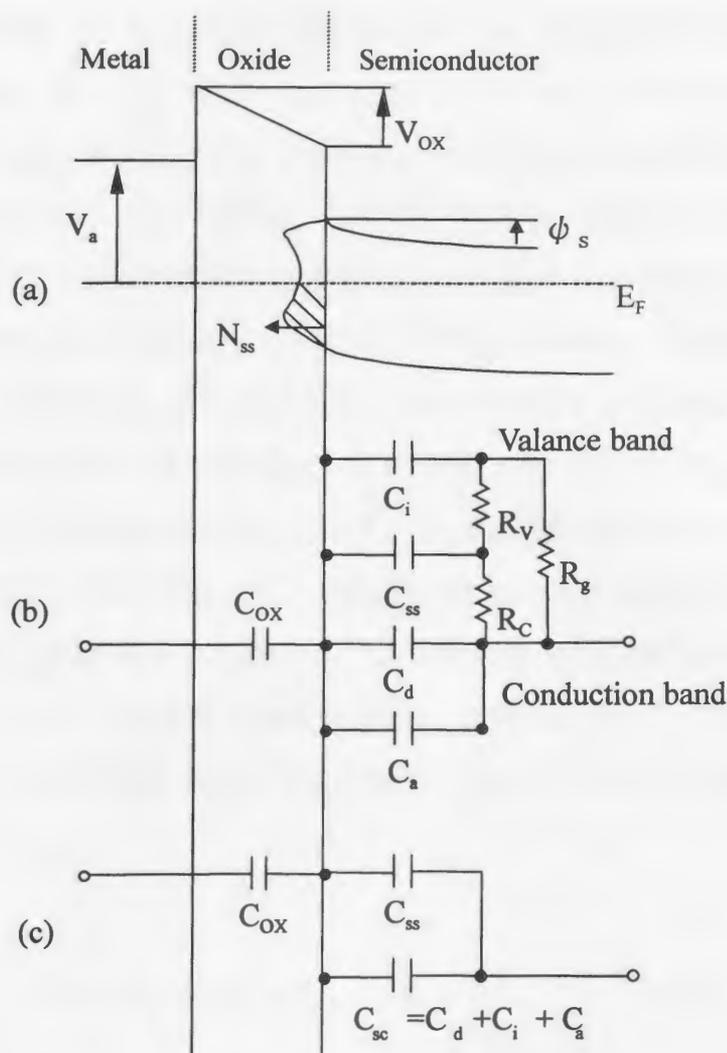


Fig. 4.3. Equivalent circuits of MOS capacitor in Q C-V measurement.

4.3.2 固定電荷量の評価の理論 [9]

SiO₂ 中には、Fig. 4.4 に示すように、

- (a) 可動イオン電荷 (mobile ionic charge) (主に Na⁺や K⁺等) : Q_m
- (b) 界面捕獲電荷 (interface trapped charge) : Q_{it}
- (c) 固定電荷 (fixed charge) : Q_f
- (d) SiO₂ 捕獲電荷 (SiO₂ trapped charge) : Q_{ot}

が存在する。これらの電荷により、実際に測定した C-V 曲線は理論曲線からシフトする。可動イオンは外部からの汚染によるものであり、ゲートのバイアス条件によ

って SiO₂ 中を移動する。SiO₂ 膜厚が減少すると SiO₂ 容量は増加するので、しきい値変動は小さくなる。従って、可動イオンは薄いゲート SiO₂ を持つ MOSFET よりも、厚いフィールド SiO₂ の寄生トランジスタ部分へより大きな影響を与える。界面準位は禁制帯中にエネルギー分布を持ち、伝導帯と価電子帯近傍でそれぞれピークを持つ。また界面準位はひとつの電子を放出して正に帯電するか中性になるドナー型と、電子を捕獲して中性か負に帯電するアクセプタ型とがある。界面準位はエネルギー分布を持つため表面電位 ϕ_s 依存性があり、かつ充放電する時定数の差異によって、異なる周波数特性を示す。その影響は、C-V 特性の形状変化となって現れる。固定電荷は SiO₂ 中でその位置が固定されており、 ϕ_s の影響を受けない。SiO₂ 捕獲電荷の準位もまた、電子か正孔を捕獲して、それぞれ負または正に帯電する。以上の 4 つの電荷はすべて等価電荷量として扱くと、C-V 特性を平行に移動する作用を持ち、Si 表面のエネルギーバンドを曲げる働きをする。この曲げたバンドをもとの平坦に戻す電圧をフラットバンド電圧と呼び V_{FB} と表す。全シフト電圧 ΔV は以下の式で表される。

$$\Delta V = \Delta V_f + \Delta V_m + \Delta V_{ot} + \Delta V_{it} = \frac{Q_o}{C_o} \quad (4.6)$$

ここで、 Q_o ($Q_f + Q_m + Q_{ot} + Q_{it}$) は SiO₂ と半導体界面において影響を及ぼすすべての電荷の密度である。また理想 MOS ダイオードにおいて電極と Si の仕事関数差

$$\phi_{ms} = \phi_m - \left(\chi + \frac{E_g}{2q} - \phi_B \right) = 0 \quad (4.7)$$

である。ここで χ は Si の電子親和力、 ϕ_B が Si のバンドギャップ中心からのフェルミ準位のエネルギーである。 ϕ_{ms} が 0 でなく、さらに Q_o が存在するとき、理論曲線でのゲート電圧 0V の MOS 容量 (フラットバンド容量) における理想曲線からのシフト電圧を V_{FB} とすると、

$$V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{x_c}{T_{OX}} \frac{Q_o}{C_o} \quad (4.8)$$

となる。ここで、 T_{OX} は SiO_2 厚、 x_c はアノード/ SiO_2 界面からの荷電中心の距離である。ここで、 SiO_2 中の電荷密度を $N_{ox}(=Q_o/q)$ とすると、

$$N_{ox} = -(V_{FB} - \phi_{ms}) \frac{C_o T_{OX}}{q x_c} \quad (4.9)$$

と求められる。

今回の研究では、 $\phi_{ms} = -0.32\text{V}$ であり、捕獲された電荷は酸化膜中に均一に分布しているとして、 $x_c = T_{OX}/2$ として計算した。

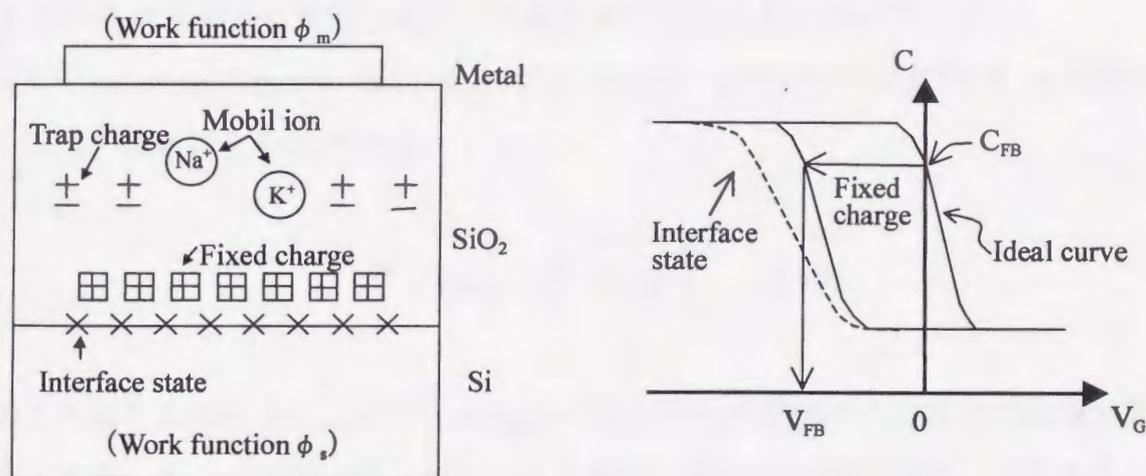


Fig. 4.4. Schematic figures of trapped charges in SiO_2 and flat band voltage shift in high frequency C-V characteristics caused by trapped charge in SiO_2 .

4.3.3 Fowler-Nordheim トンネル電流の理論 [10]

SiO_2 のバンドギャップは 8.9eV と広いため、 SiO_2 を流れる電流はシリコン基板またはゲート電極からのキャリア注入 (おもに電子) によって支配される電極制限電

流となる。SiO₂ 膜中へのキャリア注入の方法としてはアバランシェ注入（ホットキャリア注入）、トンネル注入及び光励起注入がある。ここでは、トンネル注入について説明する。トンネル注入には Fowler-Nordheim (F-N) トンネル注入と直接トンネル注入がある。前者は SiO₂ 膜厚が比較的厚く、かつ印加電圧も大きいときに支配的であり、後者は SiO₂ 膜が薄く（おおよそ 4~5nm 以下）なったときに支配的となる。したがって、通常、ゲート絶縁膜として用いられる SiO₂ 膜に流れる電流は、F-N トンネリング機構によるものが支配的となっている。Fig. 4. 5 に示すように、F-N トンネリングは SiO₂ 膜に高電界のストレスが印加されたとき、カソード側の SiO₂ 膜バンドギャップの三角形障壁を電子がトンネルすることによって起こる。SiO₂ 膜の伝導帯に注入された電子は Fig. 4. 5 に示すように SiO₂ 膜中の電界により加速され、ホットエレクトロンとなるが、その運動エネルギーは電界に比例して無制限に大きくなるのではなく、フォノン散乱の影響を受けて、その電界に応じたあるエネルギー分布をもつようになる。ホットになった電子は反対側の電極に流れていき、そこで電子-正孔対を発生したり、ホット正孔を発生し SiO₂ に欠陥を生成する。

WKB(Wentzel-Kramers-Brillouin)近似によれば、ポテンシャル障壁を x 方向に透過する電子のトンネル確率 P は、

$$P \cong \exp \left[-2 \int_{x_1}^{x_2} \kappa(x) dx \right] \quad (4.10)$$

のように与えられる。ここで、 $\kappa(x)$ はポテンシャル障壁内での電子の減衰定数である。また、 x_1 、 x_2 は電子がトンネルする障壁の両端の位置を示す。バリアハイトが ϕ_b で、トンネル距離が $x_2 - x_1 = l_t$ で記述されるような三角障壁の場合にはこの障壁を通過して流れるトンネル電流 J_{FN} は

$$J_{FN} = A \epsilon_{ox}^2 \exp \left[-2 \int_0^{l_t} \kappa(x) dx \right] \quad (4.11)$$

のように与えられる。ここで、 ϵ_{ox} は SiO₂ 膜に印加される電界、 A は定数である。SiO₂ の伝導帯の底のエネルギーとトンネルする電子のエネルギー差を $E'(x)$ とすると、

$E'(x)$ は

$$E'(x) = q\phi_b - q\varepsilon_{ox}x \quad (4.12)$$

と表すことができるので、この式を使うと式 (4.11) は

$$J_{FN} = A\varepsilon_{ox}^2 \exp\left[-2 \int_0^{\phi_b} \kappa(E') dE' / q\varepsilon_{ox}\right] \quad (4.13)$$

のように書き改められる。式 (4.13) で、指数関数部分の積分を実行するためには、 SiO_2 バンドキャップ内での κ 対 E' の関係が明らかになっていなければならない。最も簡単な κ 対 E' の関係は

$$\kappa(E') = \sqrt{2m^*E'} / \hbar \quad (4.14)$$

のように与えられる。 h はプランク定数、 m^* は電子有効質量である。したがって、式 (4.14) の parabolic 分散式を用いて式 (4.13) の指数関数部分の積分を実行すると、最も簡単な Fowler-Nordheim 電流に対する式が次式で与えられる。

$$J_{FN} = A\varepsilon_{ox}^2 \exp[-B / \varepsilon_{ox}] \quad (4.15)$$

$$A = q^2 m / 8\pi h \phi_b m^*, \quad B = -\left[4\sqrt{2m^*} (q\phi_b)^{2/3} / 3q\hbar\right] \quad (4.16)$$

ここで、 q は電子素量、 ϕ_b はバリアハイト、 m^* は SiO_2 の禁制帯中の電子の有効質量であり、その値は Lenzlinger 等によって $0.42m^0$ (ただし、 m^0 は電子の静止質量) と求められた。

SiO_2 膜のようなバンドギャップの大きな絶縁膜では鏡像力によるバリアハイトの低下はあまり大きくないため、式 (4.15) でも SiO_2 膜中を流れる電流をある程度精度良く記述することができる。また、式 (4.15) から分かるように、 $\log(J_{FN} / \varepsilon_{ox}^2)$ は $1/\varepsilon_{ox}$ に比例するので、絶縁膜中を流れる電流が Fowler-Nordheim 電流であるかどうか

かの判定にはよくこの関係が用いられる。 $\log (J_{FN} / \epsilon_{ox}^2) - 1 / \epsilon_{ox}$ の関係を図に表したものを Fowler-Nordheim プロットと呼んでいる。Fowler-Nordheim プロットが一本の直線にのっていればその電流は Fowler-Nordheim 電流であると考えることができる。

今回の実験では、すべてのトンネル電子は Si 基板側より SiO₂ 中に注入した。これは、Al/SiO₂ 界面のモフォロジーの影響をできるだけ少なくし、SiO₂/Si 界面近傍の欠陥を主に評価するためである。電子が注入される界面近傍に電子捕獲等の微少欠陥が存在すると、捕獲を介してトンネル電流が流れやすくなるため、実効的 ϕ_b は低下する。界面に欠陥がないときの理想的な ϕ_b は 3.2eV となる。

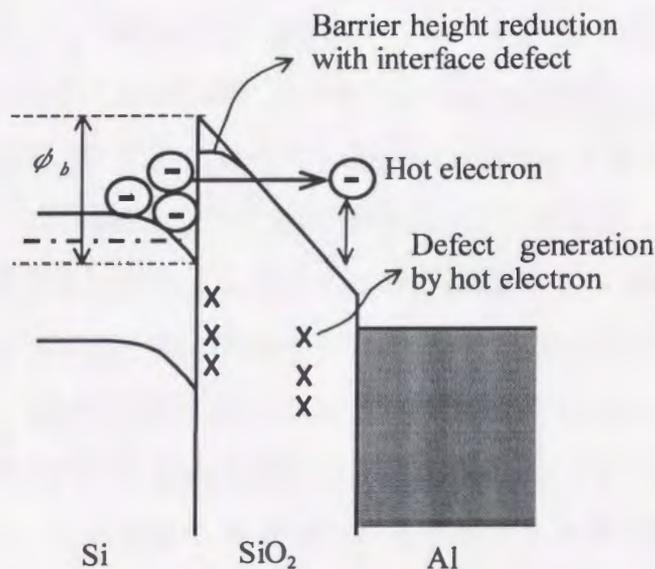


Fig. 4. 5. Energy band diagram of MOS capacitor in F-N tunneling injection. If charge trap centers exist at the SiO₂/Si interface, the barrier height is decreased.

4.4 測定結果

4.4.1 界面準位、固定電荷のアニール効果

H 原子には、SiO₂ 中の Si ダングリングボンドを末端することによって、電氣的に不活性化する効果があることはよく知られている。ICP 励起水素プラズマのガス分子の解離度は従来型の平行平板 rf プラズマに比べて高く、圧力が低くなっても多くの H 原子が存在していると考えられる。従って水素プラズマの照射により、SiO₂ 中の

界面準位、固定電荷量を低温で減少させられる可能性がある。LSIの高集積化により、低温でのプロセスが将来的に必要となる。現在、ゲート酸化膜のアニールは、400°C程度のフォーミングガス (~10% H_2 in N_2) 中で行われているが、将来的にはさらに低温でのアニールが必要となる可能性もある。この節では、水素プラズマ照射による SiO_2 の界面準位、固定電荷量のアニール効果をガス圧力、照射時間、rfバイアス電力をパラメータとして評価を行った。プラズマ照射時の基板温度は室温とした。界面準位密度はQuasi-Static CV (Q C-V) 特性より、固定電荷量はHigh-Frequency (高周波 C-V) 特性より評価した。

Fig. 4. 6にプラズマに未照射及び、照射したMOSキャパシタの界面準位の分布を示す。プラズマ照射後、 N_2 雰囲気中で400°Cのアニールを20分間行った。これはプラズマ照射後 N_2 雰囲気中で400°Cのアニールを行わない試料は、Q C-V特性においてゲート電圧を+5Vから-5Vに変化させても表面の空乏化によるMOS容量の低下が見られずフラットなC-V特性となったためである。この原因として、酸化膜中に大量の固定電荷量が蓄積されたためとも考えられるが高周波C-V特性ではプラズマ照射後にアニールを行っていない試料においても、若干の V_{FB} シフトは見られるもののそのシフト量は-0.3~-0.4V程度であり、Q C-V特性がフラットになるほど大きなものではない。水素プラズマを SiO_2 に照射すると大量のHイオンが SiO_2 に打ち込まれていると考えられる。このようなHイオンにより導入された SiO_2 の欠陥との電流の出し入れが可能となったり、あるいは、浅い浅いトラップが多く存在する場合に流れるホッピング電流が流れたとも推察される。

界面準位はプラズマ照射後の N_2 雰囲気中でのアニールにより低減し、アニール温度、時間が大きいほど界面準位はより低減する。しかし、温度400°C以上、時間20分以上のアニールを行ってもそれ以上の界面準位低減は見られなかった。従ってここでは、プラズマ照射後のアニール条件は400°C、20分とした。

Fig. 4. 6に示すように、プラズマに照射していない試料は400°Cのアニールを行ってもほとんど変化はない。一方、プラズマに照射した試料は、 $2 \times 10^{11} eV^{-1} cm^{-2}$ まで密度が低下した。プラズマ未照射の試料に見られた、Si表面電位0.75eV付近の準位の異常なピークも、ほぼ消滅している。水素プラズマ照射の効果により、界面準位密度が減少することが分かる。また、ガス圧力を3Paから5Paまで増加しても、バン

ドギャップ中央では、同程度の界面準位密度が減少している。2章に示した発光分光測定の結果によると、ガス圧力を 3Pa から 5Pa に増加すると水素ラジカルの密度は約半分に低下している。しかし、ICP では一般的にガス分子の解離度は 60%にも達するとされており [11]、5Pa でも界面準位低減に対して十分な高密度の水素ラジカルが生成され、圧力増加による、アニーリング効果の低減は今回の実験では観測されなかったと考えられる。

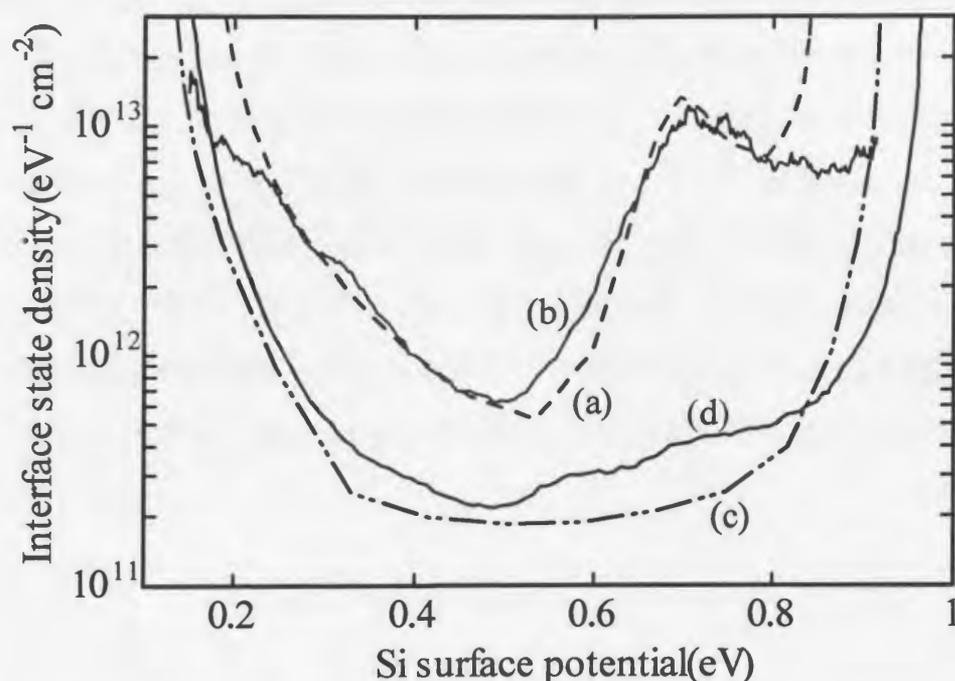


Fig. 4. 6. Distributions of interface state densities with and without exposure to the ICP. (a) without exposure. (b) without exposure and post metalization annealing (PMA) in N_2 . (c) with exposure at 3Pa and PMA. (d) with exposure at 5Pa and PMA. Exposure times were 3min for all samples.

Fig. 4. 7に照射時間の界面準位への影響を示す。照射時間3分間が最も準位の密度が低下し、それより長くても短くても逆に準位は増加する。この結果は水素プラズ

マの照射により、H 原子による界面準位の減少だけでなく、イオン衝撃、VUV 等による界面準位増加が同時に起こっていることを示す。水素プラズマにより、欠陥アニールを行う際には照射時間の最適化が重要であると言える。今回の結果から、アニリング効果という点からは照射時間 3 分間が最も最適であると考えられる。従って、以下に示すすべての結果では、照射時間を 3 分間とした。

Fig. 4. 8 に rf バイアス電力の影響を示した。バイアス電力が 100W、200W と増加するにつれ、界面準位は、照射以前の値よりも大きくなる。高エネルギーのイオン衝撃により界面での Si-O、Si-H 結合の切断が増加したためと考えられる。今回の SiO₂ は 120 Å とかなり薄く、また、H イオンは散乱断面積が他のイオンと比較しかなり小さいので、SiO₂/Si 界面においても、結合を切断するのに十分なエネルギーを持つと考えられる。H イオンの SiO₂ 中での散乱断面積を H イオンは SiO₂ 中で中性化しているとし、H 原子と Si、O 原子半径により決定されるとして、概算すると、SiO₂ 中の H イオンの平均自由行程は、94 Å となる。従って、SiO₂ 中に打ち込まれた H イオンは平均 1 回程度、散乱されるだけであることが分かる。H イオンは Si や O 原子と比較し、質量が軽く弾性散乱によるエネルギーの減衰が少ないことも考慮すると、rf バイアスを印加した場合には、SiO₂/Si 界面においても結合の切断に十分なエネルギーを持つと考えられる。

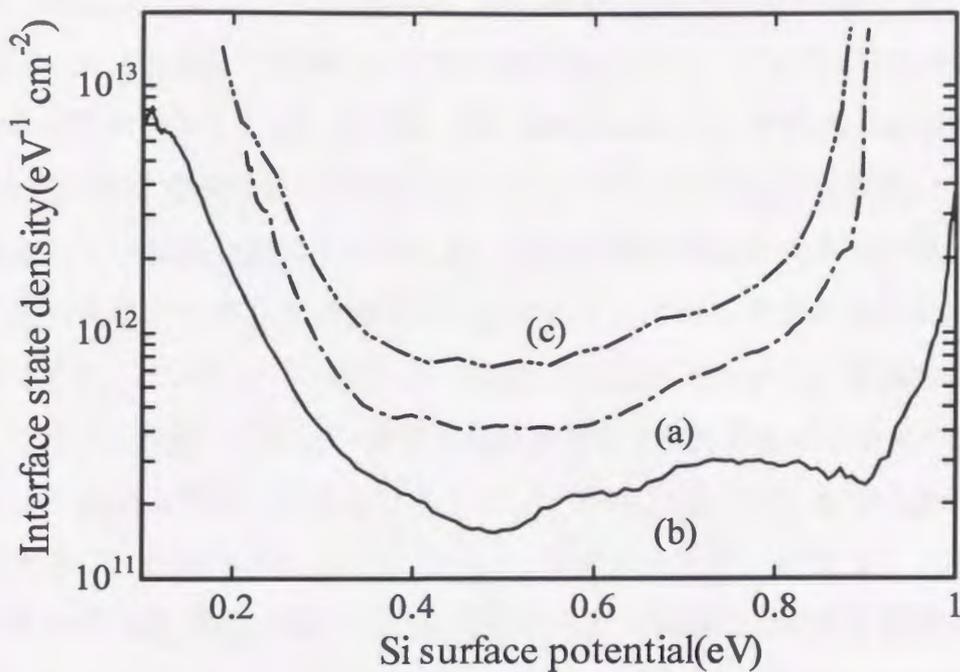


Fig. 4. 7. Distributions of interface state densities as a parameter of exposure time to the ICP. (a) exposure time of 1min. (b) exposure time of 3min. (c) exposure time of 5min. Gas pressure was 5pa. All samples were annealed in N_2 at 400°C , for 20min post metalization.

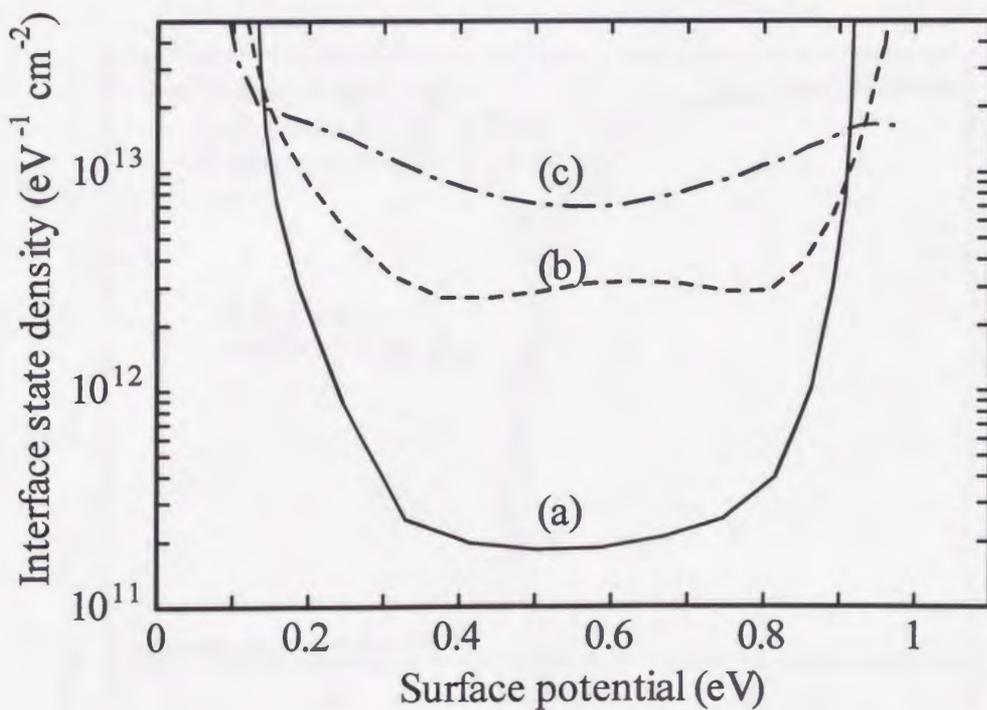


Fig. 4. 8. Distributions of interface state densities as a parameter of rf bias power. (a) 0W rf bias. (b) 100W rf bias. (c) 200W rf bias. Exposure times were 3min for all samples. Gas pressure was 3Pa.

Fig. 4. 9、Table 4. 5 にプラズマ非照射、照射試料の高周波 C-V 特性、及びフラットバンド電圧のシフト量より計算された固定電荷量を示す。プラズマの照射は rf バイアス電力をパラメータとした。高周波 C-V 特性において、プラズマ非照射の試料には 0.1V 付近に C-V 特性の歪みが現れているが、プラズマ照射した試料はこの歪みが無くなり立ち下がりが急激になっている。これは界面準位がプラズマ照射により減少した結果である。一方、固定電荷の評価ではプラズマの照射により負の電荷の蓄積が確認できた。rf バイアスパワーを 200W に増加するとさらに多量の負電荷蓄積が発生しており、基板へのイオン損傷が負電荷蓄積と関連があると考えられる。

RIE を用いて酸素プラズマによるクリーニングを行う際、 SiO_2 表面に多量の電子捕獲が発生することが報告されている [12]。この原因として、数百 eV のエネルギーを持つイオンが SiO_2 表面で停止し、表面層にイオン衝撃による変位損傷を発生させるためであるとされている。今回の水素プラズマ照射でも入射イオンエネルギーは 200W の rf バイアスを印加した場合 300eV 程度であり、表面に多量の変位損傷が残留していると考えられ、これが電子捕獲の原因となったと考えられる。

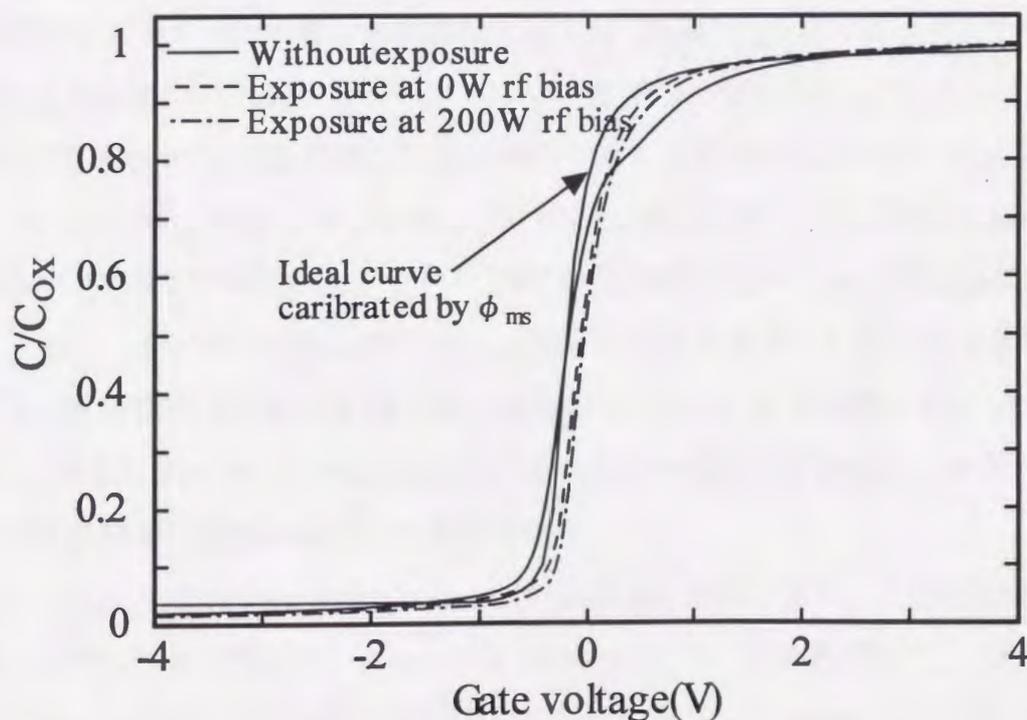


Fig. 4. 9. High frequency C-V characteristics with and without exposure to the plasma. rf bias power was 0 and 200W in the plasma exposure.

	No exposure	Exposure at 0W rf bias	Exposure at 200W rf bias
Fixed charge density (/cm ³)	1.8×10^{11}	-1.5×10^{11}	-1.1×10^{12}

Table 4. 5. Fixed charge densities in the SiO₂ calculated from the flat band voltage shifts in Fig. 4. 9.

4. 4. 2 絶縁耐圧特性への影響

SiO₂の絶縁耐圧は、MOS トランジスタの信頼性を決定する重要な特性である。特にフラッシュメモリーなどの不揮発性メモリーにおいては、書き込み、消去動作時にゲート SiO₂に 10MV/cm 以上の高電界が印加されるため、絶縁耐圧の向上が重要な課題となっている。

Fig. 4. 10 にプラズマに照射、未照射の MOS キャパシタでの TDDB(Time Dependent Dielectric Breakdown)特性を示す。Table 4. 6 は、この TDDB 特性をもとに評価した 50%の累積故障確率までの通過電荷量 (Q_{BD}) である。ストレス電流は 8.16mA/cm² である。プラズマに照射していない試料の Q_{BD}は 1.44C/cm²であった。一方 0W の rf バイアス条件でプラズマに照射した試料は 4.82×10^{-2} C/cm²と約 1/30 にも劣化した。rf bias を印加しないときの入射イオンのエネルギーは 15eV 程度と低エネルギーであるにも関わらず、SiO₂の TDDB 特性はかなり劣化することが分かる。一方、Fig. 4. 10 には示していないが rf バイアスを 200W 印加した試料はストレス印加後 1msec (測定器の最小サンプリング時間) 以下ですべての試料が破壊された。Q_{BD}では 8.16×10^{-6} C/cm² 以下であり、rf バイアスを印加しないときと比較すると著しい劣化となった。1msec という絶縁破壊時間は非常に短い。後に示す TZDB 特性に置いては rf バイアス 200W の試料においても、3MV/cm¹ 以下のストレス電界での破壊は 5%以下であり、プラズマ照射中に絶縁破壊されたとは言えない。

Fig. 4. 11 に TZDB(Time Zero Dielectric Breakdown)特性を示す。TZDB 特性は 3つの領域に分けることが出来る。A mode は 1MV/cm 以下での破壊であり、これは SiO₂中のピンホールなどによる短絡に起因したモードである。B mode は 3~8MV/cm での絶縁破壊であり、これは SiO₂中の電氣的に弱い欠陥 (Weak spot) に起因した欠陥で

ある。C mode は 8MV/cm 以上での破壊であり、真性絶縁破壊のモードである。

プラズマ照射していないキャパシタはほとんどすべての試料が C mode(8MV/cm 以上)で破壊されている。一方、プラズマ照射した試料は、rf bias 0W の条件でも B mode (8MV/cm 以下、電圧 10V 以下)破壊が 35%を越え、rf bias 200W では 98%以上の試料が B mode で破壊される。SiO₂ への変位損傷などの欠陥の導入を示す結果である。

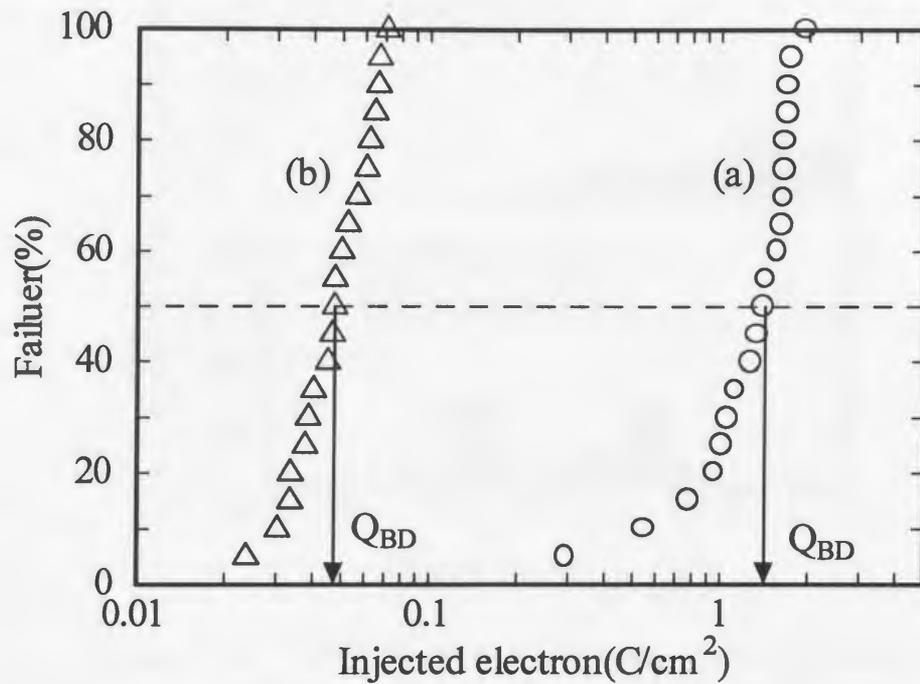


Fig. 4. 10. TDDB characteristics of the SiO₂. (a) without plasma exposure. (b) with plasma exposure at 3Pa, 3min, 0W rf bias.

	Without exposure	With exposure at 0W rf bias	With exposure at 200W rf bias
$Q_{BD}(C/cm^2)$	1.44	4.82×10^{-2}	$< 8.16 \times 10^{-6}$

Table. 4. 6. Charge to breakdown of 50% cumulative failure in TDDB measurement.

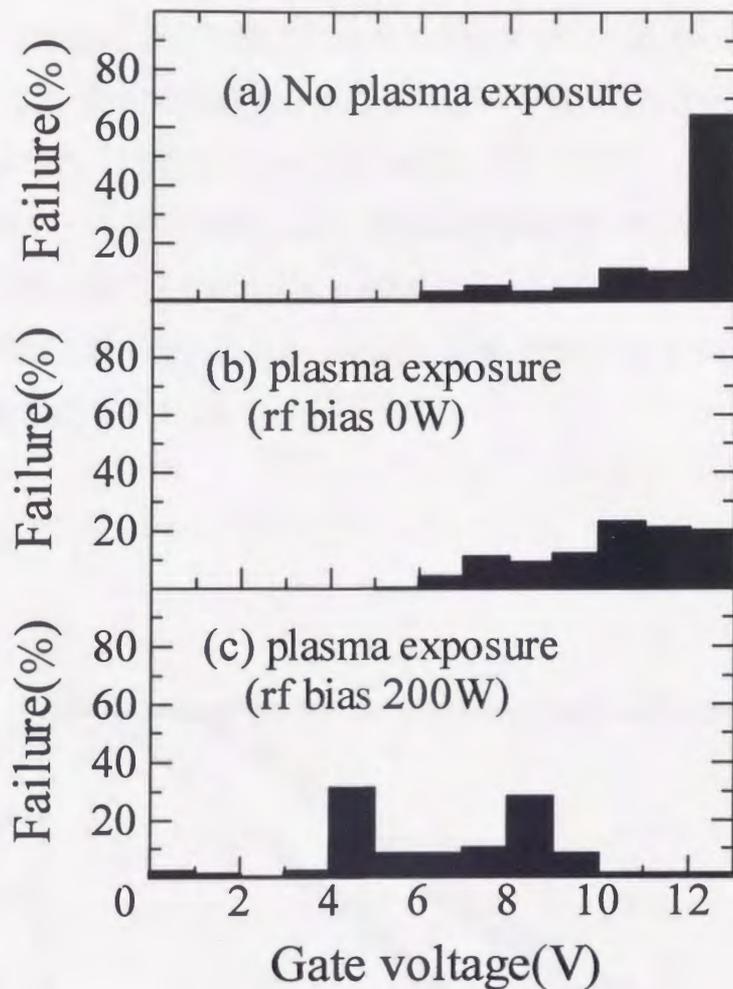


Fig. 4. 11. TZDB distributions of the SiO₂ with and without the plasma exposure. Percentage of B mode breakdown (1~8MV/cm, 1~10V) was increased with the plasma exposure and rf biasing.

4.4.3 Fowler-Nordheim トンネル電流特性への影響

Fig. 4. 12 に F-N plot、及び F-N plot より求めた SiO₂/Si のバリアハイトを示す。SiO₂/Si 界面近傍に電荷捕獲などの欠陥が存在すると、捕獲準位を介したトンネル電子が流れ易くなり、実効的バリアハイトは減少する。バリアハイトの値が大きいほど品質のよい SiO₂ である。Fig. 4. 12 に示すように、プラズマに照射した試料のバリアハイトは rf bias 0W で 2.94eV、200W の rf bias では 2.75eV とプラズマ照射していない試料の 3.13eV に比較し、かなり低下しており、SiO₂/Si 界面に電荷捕獲などの欠陥が導

入されていることを示している。また、入射イオンのエネルギーが大きいほど、より多量の欠陥が SiO_2/Si 界面に導入されることがわかる。以上の結果は、0W の rf バイアスの条件では、界面準位密度が低減したという 4. 4. 1 節の結果と矛盾するとも考えられる。しかし、前節で示された界面準位の低下は、界面での Si-H 結合の形成によるものであり、Si-H 結合は、3eV 程度の比較的弱いエネルギーで切断されることを考慮する必要がある。0W の rf バイアス照射条件でもバリアハイトが低下しているという事実は、電子注入により SiO_2/Si 界面近傍の Si-H 結合が切断されている可能性を示唆する結果である。

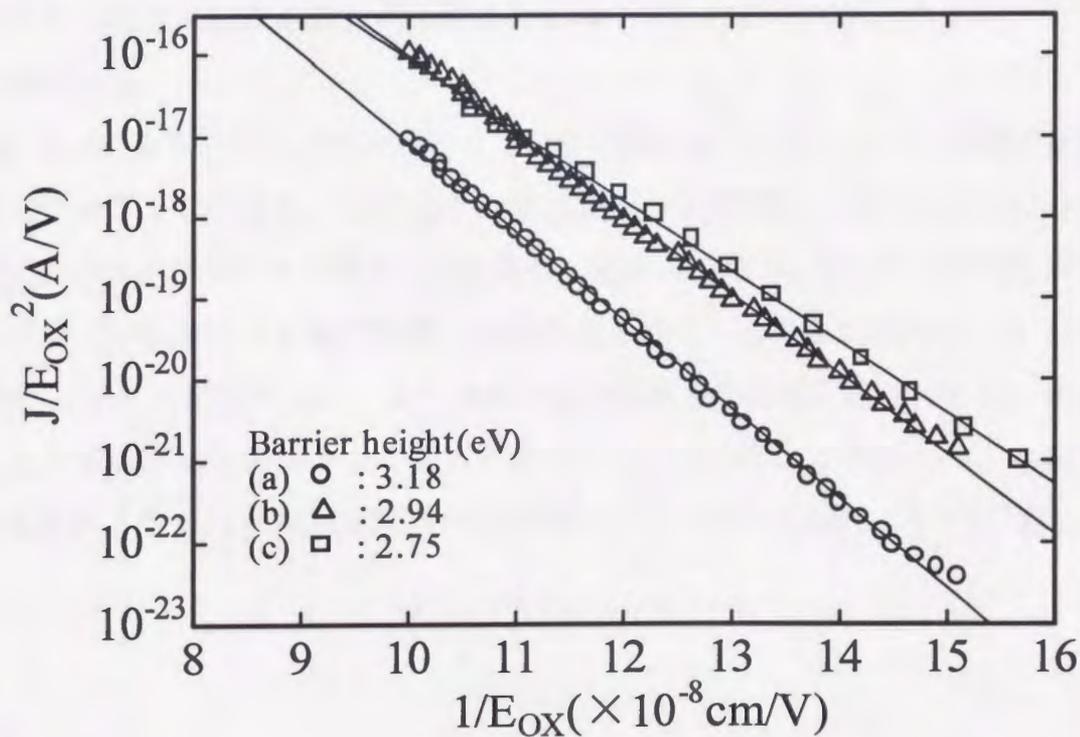


Fig. 4. 12. F-N tunneling current plot of the SiO_2 subjected to different conditions. (a) without plasma exposure. (b) with plasma exposure at 0W rf bias. (c) with plasma exposure at 200W rf bias.

4.4.4 電子注入における V_{FB} のシフト特性

ここでは、欠陥のひとつである膜中の中性捕獲中心の数を知らるために、電流を流してその捕獲中心を帯電させる実験を行う。フラットバンド電圧は高周波 C-V 特性より求めた。注入された電子、あるいは酸化膜中で加速された電子により生成された正孔が SiO_2 中で捕獲されると捕獲された電荷により Si 表面に正孔あるいは電子が誘起され Si 表面のバンドが曲がる。 SiO_2 中に電子が捕獲されたときは表面に正孔が誘起されるため、フラットバンド電圧は正の方向にシフトする。電子注入におけるフラットバンド電圧のシフト量は電荷捕獲中心の密度に比例し、正電圧方向へのシフトは電子捕獲中心の存在を、負電圧方向へのシフトは正孔捕獲中心の存在を示す。この電荷捕獲中心は、電荷を捕獲する前は電氣的に中性であるため、高周波 C-V 特性の V_{FB} 変動としては現れないため、損傷評価で見落とされる可能性もある。正確なプラズマ損傷評価を行うには、電荷を捕獲していない、中性の状態の捕獲中心の評価も行わなければならない、そのためには電子注入による電氣的ストレスを印加する必要がある。

Fig. 4. 13 より、プラズマを照射していない試料は、フラットバンド電圧は僅かに負方向にシフトしており、 SiO_2 僅かな正孔捕獲中心が存在していることが分かる。一方、0W の rf バイアスで照射した試料は、正方向への V_{FB} のシフト特性を示しており、プラズマ照射により電子捕獲中心が導入されていることが分かる。rf バイアス電力を 200W に増加すると、より多量の電子捕獲中心が導入されている。イオン衝撃による損傷が電子捕獲中心の導入の原因となっていることが分かる。水素プラズマの照射による SiO_2 への電荷捕獲中心の導入については 4.5 節において考察する。

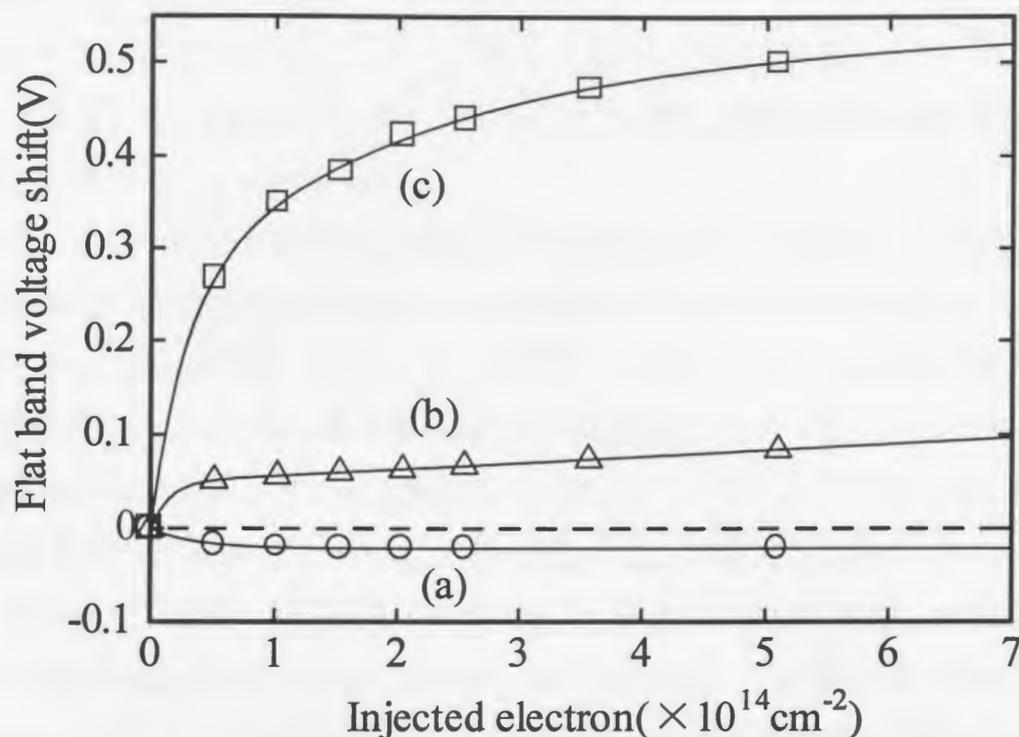


Fig. 4. 13. Flat band voltage shift in electron injection. Tunneling current density was $8.16 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. Electric field during stressing time was about 10 MV/cm . (a) without the plasma exposure. (b) with the plasma exposure at 0 W rf bias. (c) with the plasma exposure at 200 W rf bias.

4.4.5 ガス圧力の増加による損傷の抑制

この節では水素プラズマ照射時のガス圧力の影響について評価する。2章のプラズマパラメータの評価において示したように、ガス圧力の増加により、基板への入射イオン電流、イオンエネルギーが低下する。これまでに示してきた、rfバイアスパワーをパラメータとした結果によると、入射イオンのエネルギーが絶縁耐圧の劣化や電子捕獲の導入など SiO_2 の電気特性の劣化と強い相関を持っており、入射イオンのエネルギー、電流量の低下が SiO_2 劣化の抑制には重要であると言える。従って、ガス圧力の増加により、損傷導入を低減できる可能性がある。2章において示されたように 3 Pa のとき最もイオン電流が大きくなり、 5 Pa のとき最もイオン電流、エネルギーが小さくなる。従ってここではガス圧力 3 Pa と 5 Pa の照射条件での SiO_2 の電気

特性劣化の違いを評価した。

Table 4. 7 にガス圧力 3Pa、5Pa で照射した SiO₂ の固定電荷量を示す。rf バイアスは 0W である。5Pa で照射した方が 3Pa のときと比較して負電荷の捕獲が少なく損傷が低減されていることが分かる。

Fig. 4. 14 にその TDDB 特性を示す。ガス圧力を 5Pa に増加することにより、50% 故障確率までの通過電荷量は 0.13C/cm² と 3Pa のときの 4.82×10^{-2} C/cm² と比べ、増加した。しかし 5Pa の照射においても、プラズマに照射していない試料と比べると、まだ 1/9 程度のかかなり少ない通過電荷量で絶縁破壊する。4. 4. 1 節に示したように SiO₂ 中の固定電荷量は水素プラズマの照射により減少しているが、これは SiO₂ 中に形成された Si-H 結合が Si のダングリングボンドを電氣的に終端しているためである。従って、実際には、イオン損傷により新たに導入された Si のダングリングボンドは H によって電氣的に隠された状態になっていると言える。この様な隠された欠陥は通常の MOS トランジスタ使用条件 (ゲート電圧 3~5V) では電氣的に不活性であるが、TDDB 特性や ΔV_{FB} 特性など SiO₂ に高電界ストレスによる電子注入を行うと Si-H 結合は電子との非弾性衝突により簡単に切断されるため再びイオン損傷により導入された欠陥が現れ、TDDB 特性、 ΔV_{FB} 特性の劣化を引き起こす。

Fig. 4. 15 にプラズマ処理を行った試料に対する定電流注入時の V_{FB} のシフト特性を示す。圧力を 5Pa に増加することにより、SiO₂ 中への電子捕獲の導入は消えて、正孔捕獲が導入されることが分かる。また、圧力の増加により照射前の V_{FB} のシフト特性の変動が少なくなっており、プラズマによる損傷が低減していることが分かる。

Fig. 4. 16 には TZDB 特性を示す。ガス圧力の増加により、B mode 破壊 (1~8MV/cm, 1~10V) の割合が 36% から 27% へ低下している。これは、TDDB 特性において示されたように、プラズマ照射による電荷捕獲中心などの Weak spot の導入が減少した為と考えられる。

以上の結果により、ガス圧力の増加は SiO₂ の絶縁破壊特性の劣化、電荷捕獲中心の導入に対し、ある程度の低減の効果があることが分かった。しかし、圧力 5Pa でも依然かなりのプラズマ損傷が導入されており、さらなる圧力の増加が必要と思われる。今回の実験に用いた ICP 装置では、ガス流量、TMP のメインバルブの開口率

の関係から、5Pa以上の圧力上昇は不可能であった。

	No exposure	Exposure at 3Pa	Exposure at 5Pa
Fixed charge density (/cm ³)	1.8×10^{11}	-1.5×10^{11}	-6.6×10^8

Table 4. 7. Fixed charge densities as a parameter of gas pressure. rf bias was 0W.

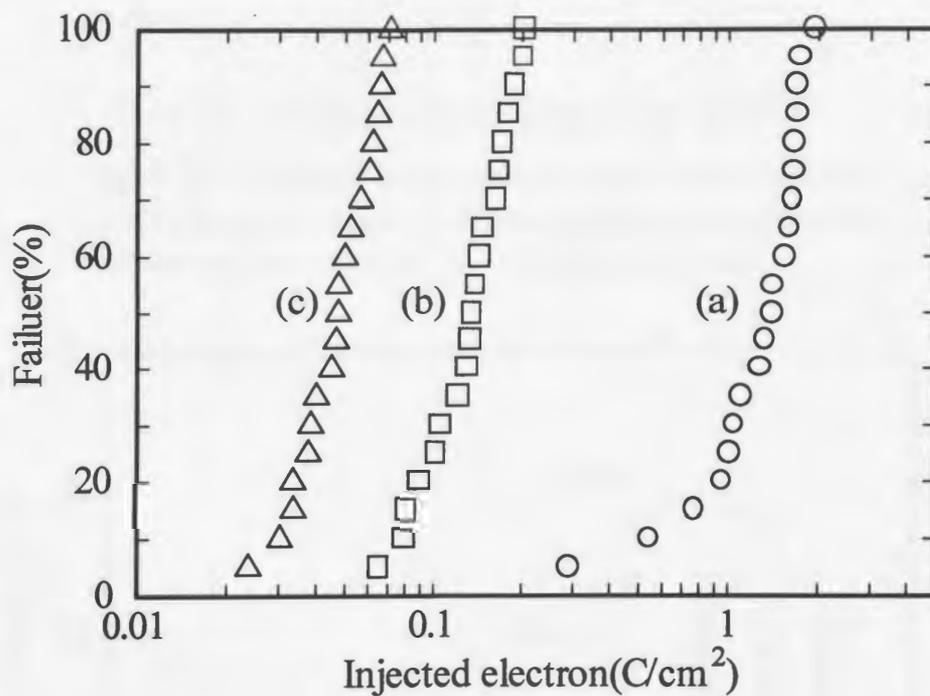


Fig. 4. 14. TDDDB characteristics of the SiO₂ as a parameter of gas pressure. (a) without the plasma exposure. (b) with the exposure at 5Pa. (c) with the exposure at 3Pa. rf bias was not applied.

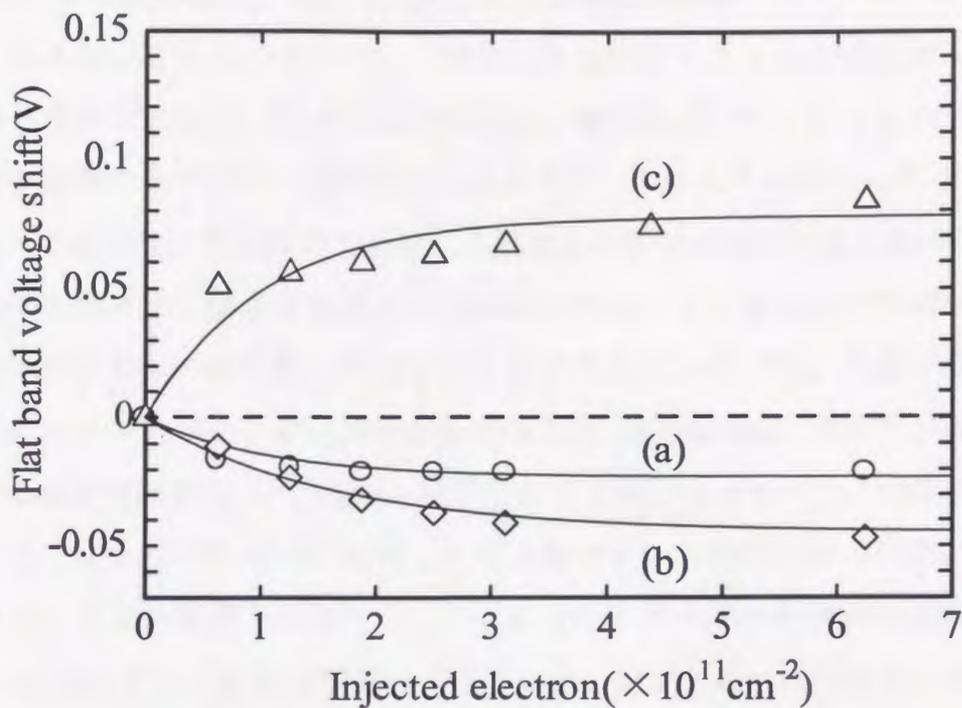


Fig. 4. 15. Flat band voltage shift in constant current injection. (a) without the plasma exposure. (b) with the plasma exposure at 5Pa. (c) with the plasma exposure at 3Pa. rf bias was not applied.

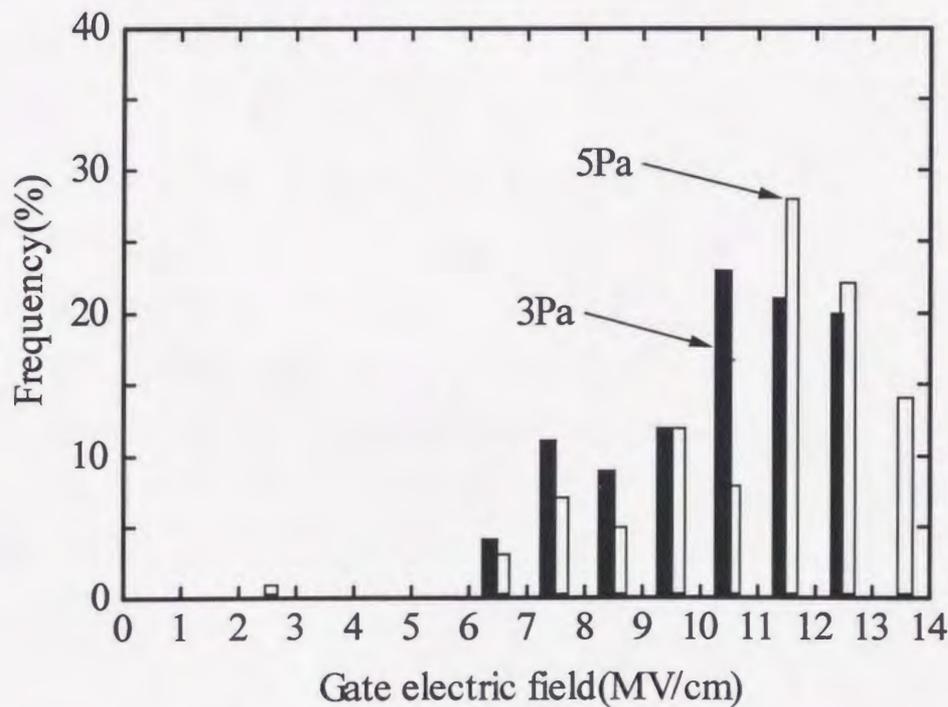


Fig. 4. 16. TZDB characteristics of the SiO_2 as a parameter of gas pressure. The percentage of B mode breakdown could be decreased with increasing gas pressure.

4.4.6 イオン密度の低減、及び Si(N)O₂ による損傷の抑制

基板への入射イオンのエネルギー、電流量を低減することが損傷抑制に対して効果的であると考えられる。ガス圧力の増加は、電子温度の低下をもたらす為、基板へのイオン衝撃エネルギー、電流量を低減させる。しかし今回使用した ICP 装置では水素ガスでは 5Pa が最大圧力であり、これ以上の圧力増加は出来なかった。

基板への入射イオン損傷を低減する手法の一つとして、基板をプラズマ生成部より離れたダウンフローの状態での照射することが考えられる [13]。水素プラズマ中における水素イオンの電子との再結合係数はおよそ 10^{-11} cm³/sec、水素ラジカルと水素ラジカルの再結合係数は 10^{-3} cm³/sec 程度である [14]。従ってプラズマ生成部から基板を離すことによりプラズマが拡散してくる間にイオンがラジカル密度に比べて大きく低下し、イオン損傷を低減する。Fig. 4. 17 にプラズマ照射時の基板の位置を 200mm、350mm としたときの TDDB 特性を示す。TDDB 特性にほとんど改善は見られなかった。これは、元々の基板位置がすでに 200mm アンテナより離れており、ダウンフローの状態にあったため基板を離れた効果があまりはっきり現れなかったとも考えられる。

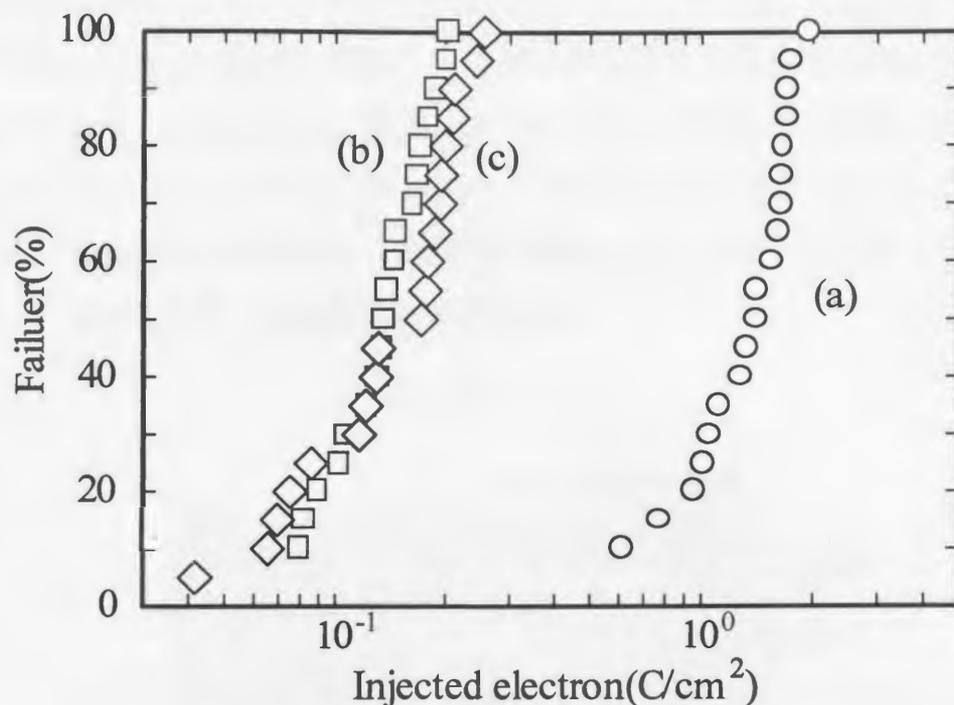


Fig. 4. 17. TDDDB characteristics of the SiO₂ as a parameter of substrate position from antenna in the plasma exposure. (a) without plasma exposure. (b) with exposure at 200mm down from antenna. (c) with exposure at 350mm down from antenna. Gas pressure was 3Pa. rf bias was not applied.

そこで、基板へのイオン損傷を低減する別の手法として、基板ホルダにカバープレート被せてプラズマに照射した。Fig. 4. 18 に基板ホルダカバーを図示する。2章において示したように今回使用した ICP 装置において、放電ガスは放電管上部のエンドプレートより導入され下部より TMP により排気される。従ってプラズマの流れは、上から下に流れており、Fig. 4. 18 に示すように基板上部にカバープレートを被せることで、プラズマが基板に直接照射されなくなり、基板位置では水素ラジカルに比較して水素イオン密度が非常に小さくなる。

Fig. 4. 19 はカバープレートをしてプラズマに照射した SiO₂ の TDDDB 特性を示したものである。カバープレートをするにより、ないとき (Fig. 4. 16) と比較して、50%の故障確率までの通過電荷量で 0.13C/cm² から 0.3C/cm² に改善された。しかし、依然プラズマ非照射と比較すると 1/4 程度の通過電荷量である。カバープレートをす

ると水素ラジカルに比較しイオン密度は非常に小さくなっていると考えられるので、水素ラジカルの還元作用による弱い Si-O 結合の切断など SiO_2 の水素化による損傷の影響もかなりあると考えられる。また、カバープレートにより、洗浄レートは大幅に低下した。カバープレートをしたときのノボラック系レジストのエッチングレートは $5 \text{ \AA}/\text{min}$ と無いときと比較し 1/10 程度に減少した。しかし、非常に小さいエッチングレートではあるが、有機物は除去された。

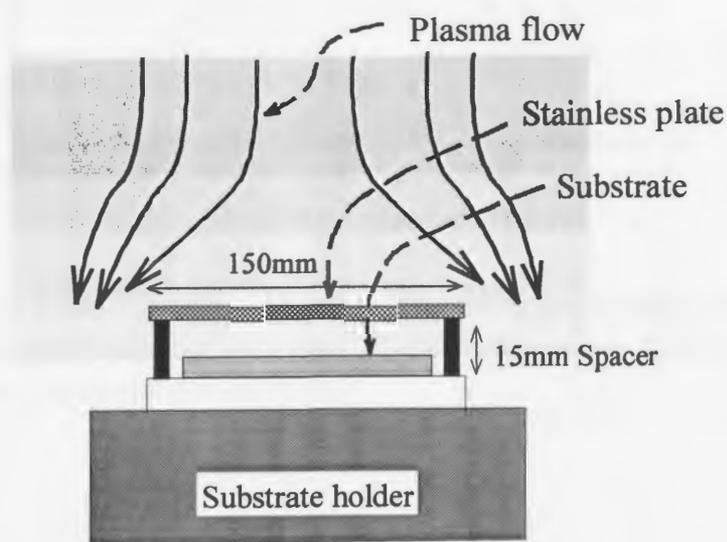


Fig. 4. 18. Schematic figure of the holder cover for the ion damage reduction. H radicals were only exposed to the substrate.

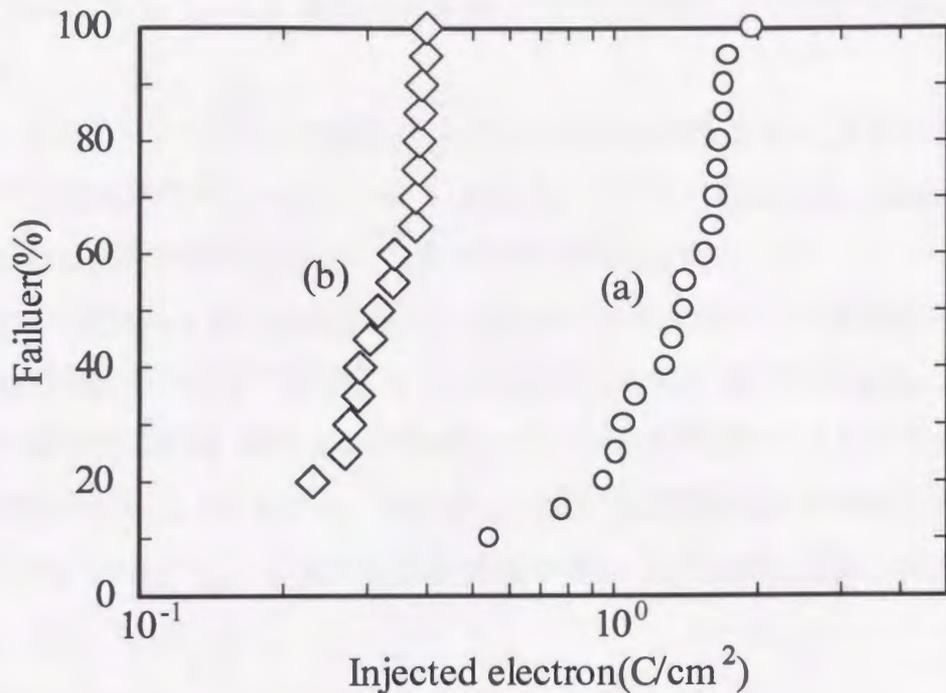


Fig. 4.19. TDDDB characteristics of the SiO₂ exposed to the plasma with the substrate holder cover plate. (a) without exposure. (b) exposure to the plasma with the cover plate.

プラズマ損傷を改善する別の方法として、照射する SiO₂ の膜質の改善が考えられる。フラッシュメモリなど不揮発性メモリにおいて高電界ストレスに対する特性改善のため、SiO₂ の酸窒化が検討されている [15]。我々の研究においても、N₂O ガスを使った Si(N)O₂ 膜の形成により、水素プラズマに照射しない場合、F-N 電子注入による電荷捕獲の発生が改善されるとの結果を得ている [16]。フラッシュメモリにおいては、F-N トンネル電流やドレイン近傍のアバランシェ崩壊により発生したホットエレクトロンをゲート SiO₂ を介して浮遊電極へ注入しデータの書き込み動作を行う。従って、ゲート酸化膜にはデバイスの動作時に 10MV/cm 前後の高電界ストレスが印加され、SiO₂ の劣化が問題となっている。NH₃ ガスを使ってゲート SiO₂ を酸窒化することにより、この様な高電界ストレスによる損傷を低減できることが報告されている。これは、SiO₂ 中の、特に SiO₂/Si 界面近傍において、弱い歪んだ切断されやすい Si-O 結合が酸窒化により結合の安定した Si-N 結合に置換するためであるとき

れている [17]。従って、ICP 励起した水素プラズマ照射による損傷も低減できる可能性がある。

Fig. 4. 20はSi(N)O₂のプラズマ照射によるTDDDB劣化特性を示す。照射以前のTDDDB特性は50%累積故障確率で0.95 C/cm²であるが、プラズマ照射後は、約0.45C/cm²とSiO₂に比べると劣化の度合いにおいて若干の改善が見られる。

Fig. 4. 21、Table 4. 8はSi(N)O₂とSiO₂のプラズマ照射前後での高周波C-V特性及び固定電荷量を示したものである。カバーホルダをした状態で照射した。Si(N)O₂は照射以前の固定電荷量はSiO₂と比べ大きい、プラズマ照射によるフラットバンド電圧の変動は少ないことが分かる。Si(N)O₂はSiO₂と比較し元々の電荷捕獲は大きいものの、プラズマ照射による新たな電荷捕獲の導入(プラズマ損傷)は少ないことが分かる。

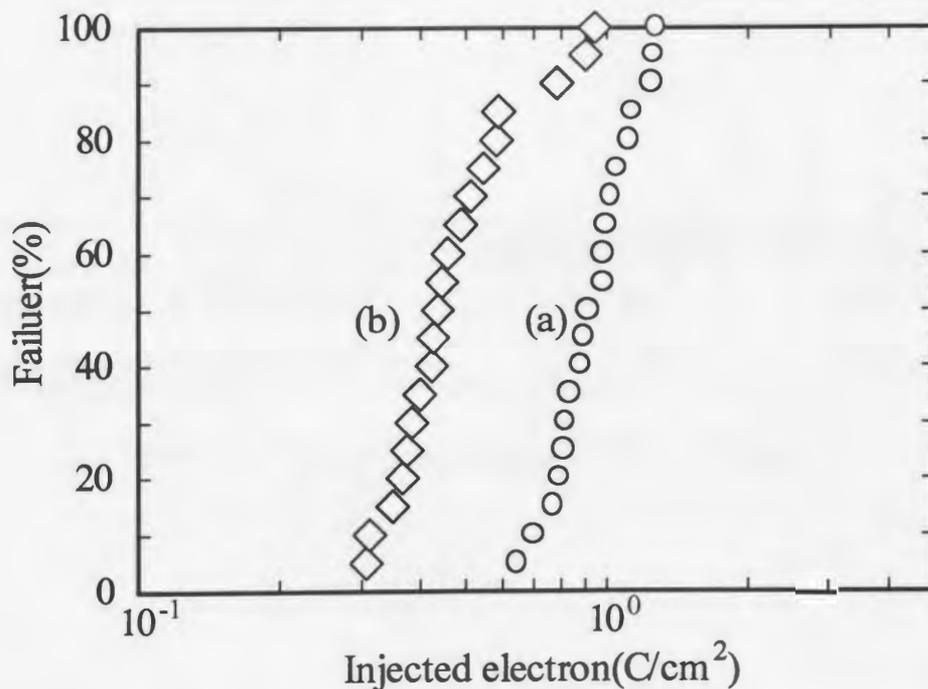


Fig. 4. 20. TDDDB characteristics of the Si(N)O₂ exposed to the plasma with the substrate holder cover plate. (a) without exposure. (b) exposure to the plasma with the cover plate.

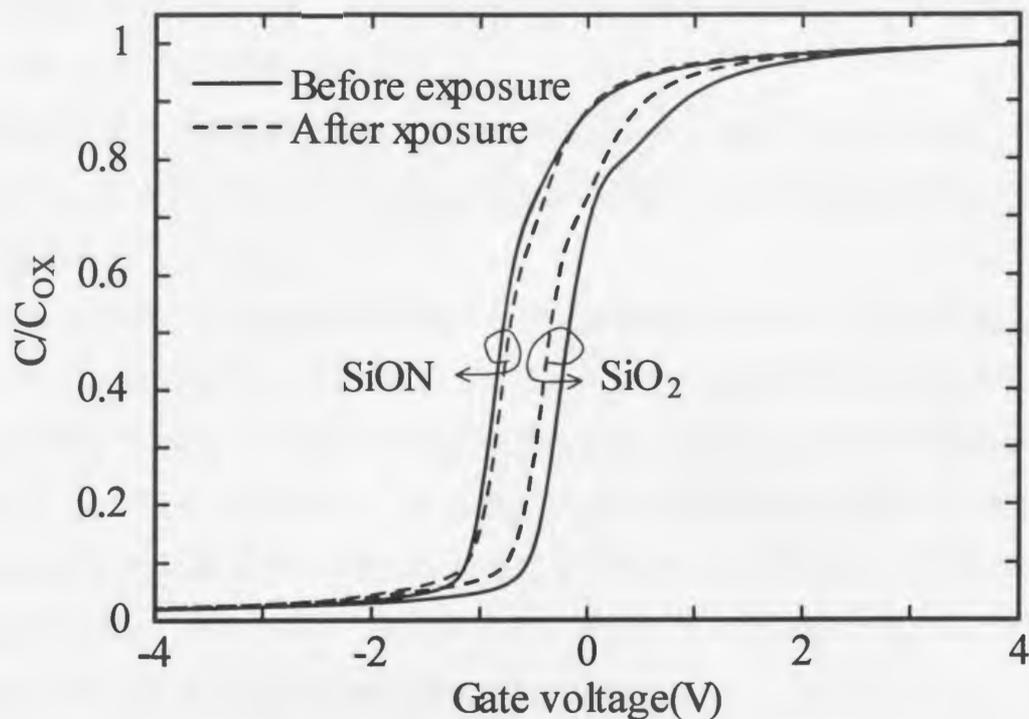


Fig. 4. 21. High frequency C-V characteristics of the Si(N)O₂ before and after the plasma exposure. Flat band voltage shift was smaller for the Si(N)O₂ than SiO₂.

	Before exposure	After exposure
Fixed charge in SiO ₂ (/cm ³)	1.8×10^{11}	4.7×10^{11}
Fixed charge in Si(N)O ₂ (/cm ³)	1.28×10^{12}	1.20×10^{12}

Table. 4. 8. Fixed charge densities calculated from Fig. 4. 21.

4.4.7 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 特性

この節では水素プラズマの照射が、SiO₂の化学組成に与える影響について XPS を用いて評価を行った。Fig. 4. 22 に SiO₂の Si2p スペクトルの結果を示す。Si2p スペクトルは3つのピークに分解出来る [18]。

- (1) 結合エネルギー約 99.35eV に現れる二つに分離したピーク。これは酸化されていない Si (Si^{0+})に関連したピーク。
- (2) およそ 103.5eV 近辺に現れる完全に酸化された Si (Si^{4+})からのピーク。
- (3) Si^{0+} と Si^{4+} の間のピーク。これは、部分的に酸化された Si ($\text{Si}^{1+}, \text{Si}^{2+}, \text{Si}^{3+}$)によるものである。

Si^{0+} のピークが2つに分裂するのはスピン-軌道相互作用によるものである。 Si^{4+} の4+というのは Si に結合した O 原子の数であり、この場合は完全に酸化された Si を表す。 Si^{0+} 、 Si^{1+} 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} についても同じ意味を表している。O 原子の電気陰性度は 3.5 であり、Si の 1.8 より大きく、Si-O 結合での Si 原子は正に帯電する。その結果、酸化された Si から放出される電子は基板の Si からのそれと比べ、より高エネルギー側にシフトする。これらのスペクトルのケミカルシフト量 (Si^{0+} からのシフト) と強度を解析することで SiO_2 の結合組成が明らかにされる。

Fig. 4. 22 の結果によると、プラズマに照射されていない SiO_2 は基板の Si 原子と、完全に酸化された Si からのスペクトルのみが現れている。これに対し、プラズマに照射した SiO_2 は Si^{0+} と Si^{4+} の間にスペクトルが現れている。これは、プラズマの照射により、 SiO_2 中に完全には酸化されていない Si の結合状態が導入されることを示している。 SiO_2 中に水素化された Si 原子が存在すると、 Si^{0+} と Si^{4+} の間に、スペクトルが現れることが報告されている [19, 20, 21]。今回の実験においても、水素プラズマの照射により SiO_2 中に Si-H、Si-OH 結合が形成され、 Si^{0+} と Si^{4+} の間にスペクトルが現れたと考えられる。

Fig. 4. 22 に点線で示した線は、測定されたスペクトルを分離解析したものである。プラズマに照射していない試料は、 Si^{0+} と Si^{4+} の二つのスペクトルのみを仮定して分離を行った。 Si^{4+} の Si^{0+} からのシフト量は約 4.8eV とこれまでに報告されている値とほぼ等しい。一方、プラズマに照射した SiO_2 については、 Si^{0+} と Si^{4+} の間に Si^{2+} 及び水素化に関連した Si^{x+} 、 Si^{y+} の存在を仮定した。 Si^{x+} 、 Si^{y+} は SiO_2 中の水素化された Si 原子に関するスペクトルを現す。これまでの報告によると、水素化された SiO_2 は、シフト量 2.5~3.3eV 近辺に2つに分離したスペクトルが現れるとされており [19]、今回のスペクトル分離においても2個の水素化された Si のスペクトルを仮定した。分離に当たっては、プラズマに照射していない試料については、各スペクトルの強

度、位置、半値幅を固定せずに求めた。プラズマに照射した試料については、 Si^{4+} のシフト量、 Si^{0+} 、 Si^{4+} の半値幅をプラズマを照射していない試料と同じ値であるとして計算した。分離の結果求めた Si^{x+} 、 Si^{y+} のシフト量は、それぞれ 3.32eV 、 2.24eV となった。

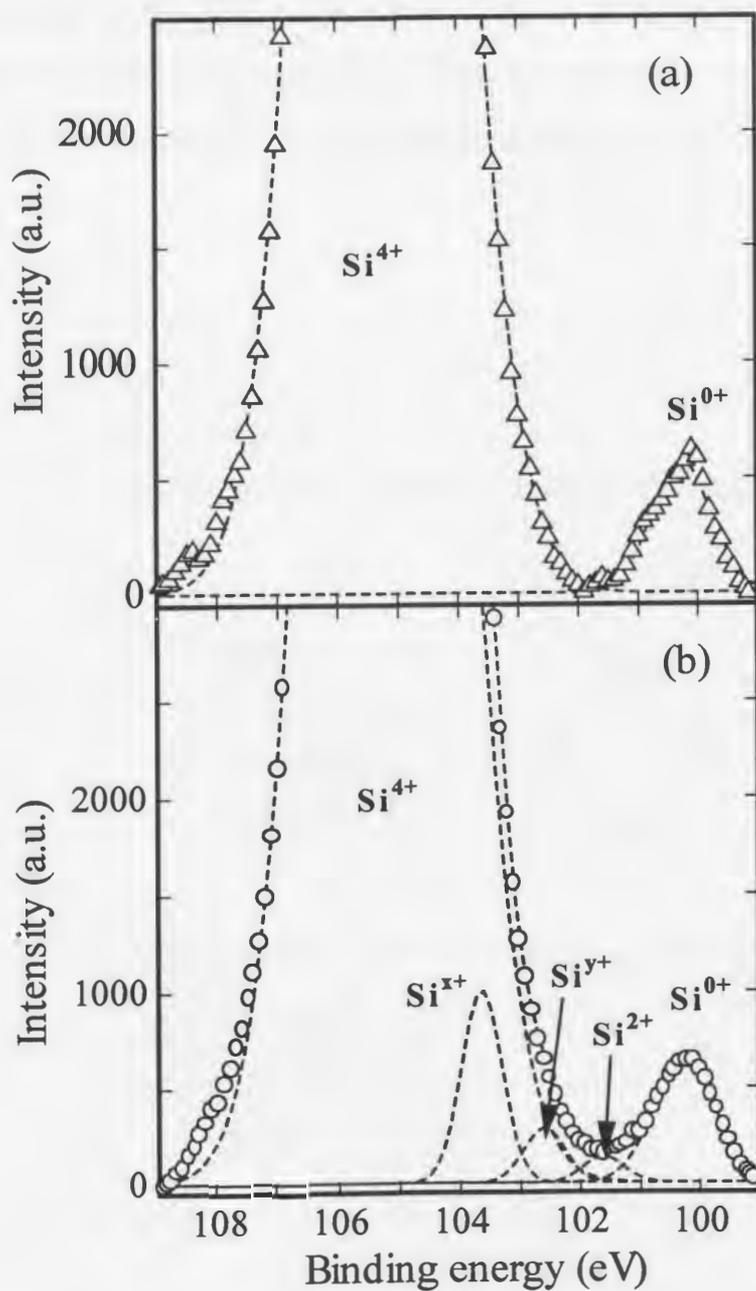


Fig. 4. 22. $\text{Si}2p$ spectra of the SiO_2 . Transition region spectra between Si substrate (Si^{0+}) and fully oxidized Si (Si^{4+}) are observed in the SiO_2 exposed to hydrogen plasma.

スペクトルのシフト量より Si 原子の結合状態を推定することができる。Fig. 4. 23 に、いくつかの水素化された Si 原子の結合状態の例を示す。Si や H、O の電気陰性度は既知の値であるので、結合における電気陰性度の総和が計算できる。電気陰性度の総和と、シフト量の関係が報告されているので [22]、それぞれの結合状態のシフト量は計算できる。計算した結果、Fig. 4. 23 に示した構造のシフト量は、(a) 2. 35eV, (b) 2. 67eV, (c) 3. 26eV, (d) 3. 43eV となる。Fig. 4. 23 (a), (c)のシフト量が、今回観察された Si^{3+} 、 Si^{2+} のシフト量に最も近い。従って、Fig. 4. 23 (a), (c)に示すような構造が水素プラズマの照射により、 SiO_2 中に形成されていると推察される。

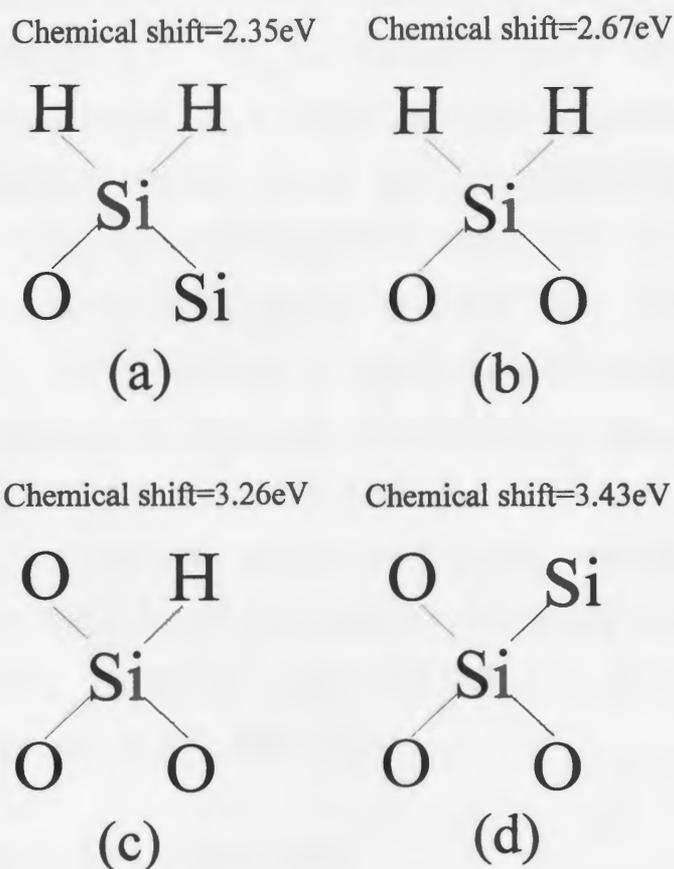


Fig. 4. 23. Examples of Si-H bond structures in the SiO_2 .

4.5 考察

この章において示された結果をまとめると以下のようになる。

- (1) rf バイアスを印加しない条件での、水素プラズマの照射により SiO_2 の界面準位、固定電荷量を低減できた。rf バイアスを 50W 以上印加した条件では、逆に界面準位の増加が見られた。界面準位低減の効果は、今回の圧力条件に置いては、照射ガス圧力には依存しなかった。
- (2) TDDB 特性、TZDB 特性ともに、水素プラズマの照射により劣化した。rf バイアスを印加しない条件でも、3Pa のガス圧力で、累積故障確率 50%までの通過電荷量は照射前の 1/30 に低下した。rf バイアス電力を増加するに従い、劣化の程度が急激に増加した。
- (3) ガス圧力の 3Pa から 5Pa への増加に従い、TDDB 特性、TZDB 特性が改善された。改善の程度は、TDDB 特性が 50%の故障確率で 1/30 から 1/10 に、TZDB 特性が B mode 破壊の割合で 15%から 10%に改善された。
- (4) 水素プラズマの照射により、 SiO_2 中に電荷捕獲中心が導入された。rf バイアスを印加しない条件においても、ガス圧力 3Pa では電子捕獲中心が導入され、5Pa では若干の正孔捕獲中心が導入される。導入される電荷捕獲中心の密度は、圧力が低いほど、また、rf バイアス電力が大きいほど大きくなる。
- (5) N_2O ガスを使って Si(N)O_2 膜を形成することにより、 SiO_2 と比較してプラズマ損傷を低減できた。プラズマ照射による Si(N)O_2 の TDDB 特性での通過電荷量は照射以前の $0.95\text{C}/\text{cm}^2$ から $0.45\text{C}/\text{cm}^2$ への劣化であり、 SiO_2 の $1.44\text{C}/\text{cm}^2$ から $0.3\text{C}/\text{cm}^2$ への低下と比較して少なくなった。
- (6) XPS 測定により、水素プラズマに照射された SiO_2 は、4 価とも O に結合した完全酸化された Si (Si^{4+}) のスペクトルの他に、不完全に酸化された Si を示すスペクトルが現れた。ケミカルシフト量の解析結果より、このスペクトルは部分的に水素化された SiO_2 中 Si と推察される。

4.5.1 プラズマチャージアップ損傷の影響

プラズマ損傷の一つとして、チャージアップ損傷が知られている。ここでは、

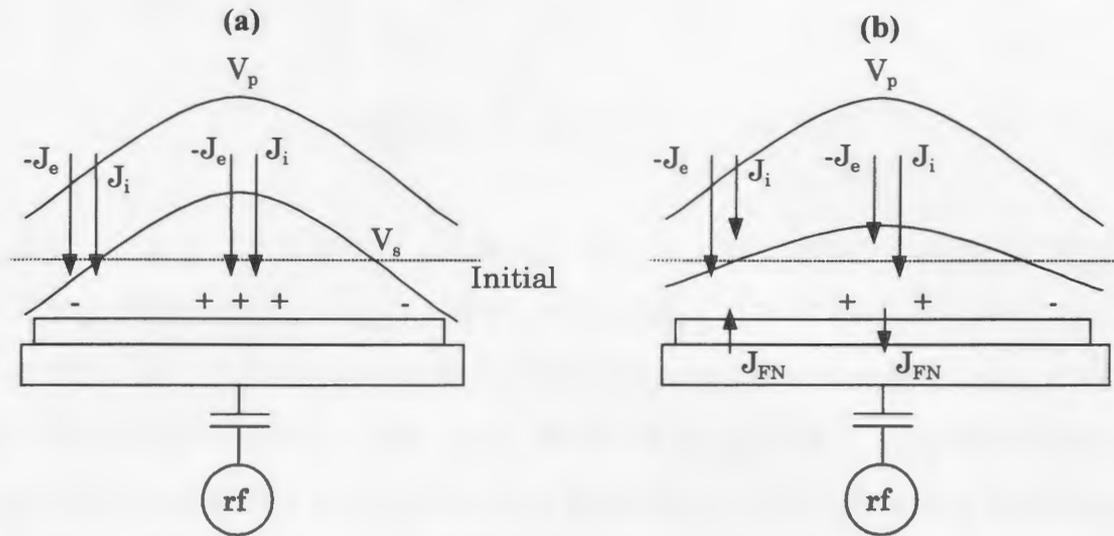


Fig. 4. 24. Schematic figures of the substrates with charge build up in plasma exposure. V_p is plasma potential. V_s is surface potential of the SiO_2 on the substrate. (a) shows without F-N current in the SiO_2 . (b) shows with F-N current in the SiO_2 .

今回の ICP 励起水素プラズマ照射に伴うチャージアップ損傷について考察を行う。チャージアップ損傷はプラズマポテンシャルの空間的な不均一により引き起こされる [23]。Fig. 4. 24 は不均一なプラズマ照射における基板へのチャージアップの効果を図示したものである。 V_p 、 V_s はそれぞれプラズマポテンシャル、 SiO_2 の表面電位である。図に示すように、 V_p が空間的に不均一であるとき、初期状態が空間的に均一な V_s であるなら、 V_p の高いところは、イオン電流が電子電流に比較し増加し、 V_p の低いところは電子電流が増加する。 SiO_2 中を電流が流れないとすると V_p の高い領域の基板表面は+に帯電し、低い領域は-に帯電する。一方、Fig. 4. 24(b)に示すように、 SiO_2 膜厚が薄くなり、F-N トンネル電流 (J_{FN}) が無視できなくなったとき、 SiO_2 表面に帯電した電荷の一部は、 SiO_2 を流れ、Fig. 4. 23 (b)に示した状況では、基板の中央部から周辺部へと流れる電流路が形成される。チャージアップによる絶縁破壊や、電荷捕獲などの SiO_2 損傷は、この J_{FN} により発生する。

2 章に示したように、今回のプラズマは、ガス圧力に依らず、ばらつき $\pm 10\%$ 以内のプラズマポテンシャル分布となっており、均一性はそれほど悪くない。従って、チャージアップ量もそれほど大きくないと考えられる。また、チャージアップによりプラズマから基板に流入する電流 (J_p) は、 SiO_2 を流れるトンネル電流と連続でな

ければならない。従って、

$$J_p = J_i - J_e = J_{FN} \quad (4.17)$$

となる。つまり、プラズマの I-V 特性と SiO₂ トンネル電流の I-V 特性の交点がチャージアップ電流となる。Fig. 4. 25 は 2 章で示したラングミュアプローブにより測定したプラズマ I-V 特性と今回作製した MOS キャパシタの I-V 特性を示したものである。プラズマ放電条件は、3Pa、1kW、rf バイアス 0W である。I-V 特性の交点から、今回のプラズマ照射によるチャージング電流は約 $1.36 \times 10^{-5} \text{mA/cm}^2$ と見積もられた。この値は、非常に小さく、3 分間の照射時間で、SiO₂ 中に注入された電子量に換算すると、約 $2.4 \times 10^{-6} \text{C/cm}^2$ であり、一般的に SiO₂ に絶縁破壊特性などの劣化を引き起こすほど大きくはないことがわかる。

一般的に、微少な面積のゲート SiO₂ に大面積のアンテナ電極が載っている様な試料はチャージアップ損傷が大きい [24]。これは、大面積のアンテナ電極で収集された電荷が、微少な面積のゲート SiO₂ に流れ込むためである。しかし、今回使用した試料は、電極のついていない全面ゲート SiO₂ 基板である。従って、電極によるチャージアップ電荷のアンテナ効果もない。以上のような点を考慮すると、今回のプラズマ照射による損傷では、チャージアップ損傷の影響は無視できると考えられる。

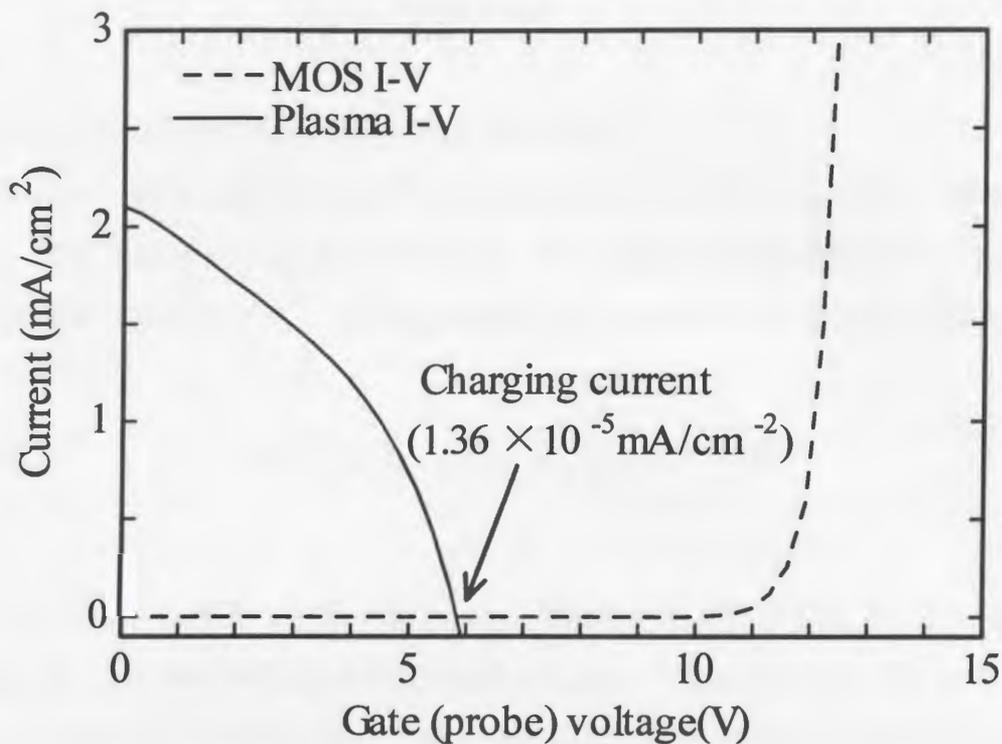


Fig. 4. 25. Plasma I-V and MOS capacitor I-V characteristics. Hydrogen plasma I-V was measured by Langmuir probe at 3Pa, 1kW antenna power. SiO₂ thickness was 120Å in MOS capacitor I-V measurement.

4.5.2 SiO₂の水素化と電子捕獲中心の導入

4.4.4節に示したように V_{FB} のシフト特性から、ガス圧力 3Pa でプラズマに照射した SiO₂ 中には中性の電子捕獲中心が導入されることが分かった。ここで水素プラズマ照射による電子捕獲中心導入の機構について議論する。

一般に SiO₂ 中の電子、正孔が、捕獲中心に捕獲される過程は、第一次の反応速度式を用いて以下のように表される。

$$dn/dt = J\sigma_c/q(C_t - n) \quad (4.18)$$

ここで、 n は捕獲された電子、 J は注入電流密度、 σ_c は捕獲への電子の捕獲断面積、 C_t はトータルの捕獲密度である。(4.18)式は簡単に積分できて、

$$n = C_i (1 - \exp[\sigma_c N_{inj}]) \quad (4.19)$$

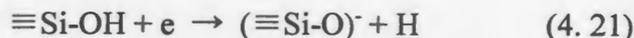
ここで、 N_{inj} は SiO_2 中に注入された電子量である。

(4.19)式は1種類の捕獲中心のみが存在すると仮定した式であるが、通常は、 SiO_2 中には、捕獲された正孔による電子捕獲、Hに関連した電子捕獲など、複数の種類の電子捕獲中心が存在する。この様な場合、(4.19)式は、以下のように変形される。

$$n = \sum_{i=1}^{n_t} \{C_{ii} (1 - \exp[\sigma_{ci} N_{inj}])\} \quad (4.20)$$

ここで、添え字 i は捕獲の種類を表し、 n_t 種類の捕獲が存在するとしている。4.4.4節の Fig. 4.13 に示す実線は(4.20)式を使って最小二乗法でフィッティングした結果である。フィッティングに当たっては、相関係数が 99.9%以上となるように n_t を決定した。Table 4.9 にフィッティング結果より求められた各捕獲断面積、密度を示す。表中の C_i の正、負号はそれぞれ、正孔、電子捕獲中心であることを表す。

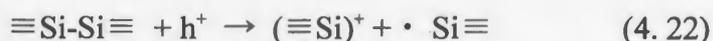
プラズマに照射した試料は、いずれのバイアス条件においても $1.4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 前後の捕獲断面積が現れている。ウェット酸化により形成された SiO_2 中にはドライ SiO_2 に比較し、より大量の電子捕獲中心が存在していることが知られている。この電子捕獲中心は、ウェット酸化時の水の分圧と電子捕獲中心の密度が比例しており、 SiO_2 中のヒドロキシル基に関連する捕獲中心とされている [25]。反応式で記述すると以下のようなになる。



$\equiv\text{Si-OH}$ 基は電子を捕獲する前は中性であるが、電子を捕獲し化学反応すると負に帯電し活性な H 原子を放出する。この電子捕獲の捕獲断面積は $1.4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ であるとされており [25]、今回の水素プラズマ照射で発生した $1.4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 前後の捕獲断面積とほぼ等しい。従って、今回の水素プラズマの照射により、 SiO_2 は水素化され、 $\equiv\text{Si-OH}$ 基が形成されることにより電子捕獲中心が導入されたと考えられる。200W

の rf バイアスを印加した試料の方が、この捕獲断面積 ($1.4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$) の捕獲中心の密度が rf バイアスを印加しない試料に比較して少なくなっている。水素イオンの衝撃による SiO_2 中での H の選択スパッタリングの効果が増加した可能性もある。

このほかに、0W の rf バイアス照射試料には、 $6.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 、200W の rf バイアス照射試料には $5.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ 及び $3.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ の捕獲断面積が計算により導出された。一般的に、 $10^{-12} \sim 10^{-14} \text{ cm}^2$ の捕獲断面積はクーロン型捕獲中心とされている。クーロン型捕獲中心としては、Na イオンなど SiO_2 中の固定電荷によるもの [26]、捕獲された正孔による電子捕獲 [27]等が知られている。紫外線に照射された SiO_2 中には正孔を捕獲することで E' センタ ($\cdot \text{Si} \equiv$) が形成されることが知られている [28]。式で示すと以下のようなになる。



(4.22) に示すように、E' センタは酸素空位に関連した欠陥であり、紫外線の照射によって生成された正孔が酸素空位結合を切断することにより形成される。水素プラズマ中には Lyman H_α (121nm) のように SiO_2 バンドギャップ以上のエネルギーを持つ強力な紫外線源が存在する。また、今回使用した SiO_2 は界面準位、固定電荷量とも実際に LSI 製造工場で作製されているものと比較するとかなり高く、酸素空位などの弱い結合がかなりの量で照射以前にすでに形成されていると考えられる。従って、今回の ICP 励起水素プラズマの照射により E' センターが多量に形成されていると思われる。以上のような点より、今回プラズマに照射された SiO_2 に現れた $1 \times 10^{-14} / \text{cm}^3$ 以上の捕獲断面積は、恐らくプラズマ照射中に捕獲された正孔による電子捕獲と考えられる。

	<i>No plasma exposure</i>	<i>Plasma exposure with 0W rf bias</i>	<i>Plasma exposure with 200W rf bias</i>
$C_{t1} (\text{cm}^{-3})$	9.2×10^{11}	-2.1×10^{14}	-1.5×10^{14}
$\sigma_{e1} (\text{cm}^{-2})$	2.7×10^{-14}	1.5×10^{-17}	1.3×10^{-17}
$C_{t2} (\text{cm}^{-3})$	-	-2.2×10^{12}	-1.1×10^{13}
$\sigma_{e2} (\text{cm}^{-2})$	-	6.5×10^{-14}	5.4×10^{-15}
$C_{t3} (\text{cm}^{-3})$	-	-	-1.0×10^{13}
$\sigma_{e3} (\text{cm}^{-2})$	-	-	3.8×10^{-14}

Table. 4. 9. Concentrations of total charge trap centers and cross sections calculated from V_{FB} shift characteristics in Fig. 4. 13.

4.6 4章のまとめ

以上、この章での結果をまとめると以下のようになる。

- (1) 3 分間、rf バイアス 0W での水素プラズマの照射により、 SiO_2 の界面準位がプラズマ照射前 ($6 \times 10^{11}/\text{cm}^2/\text{eV}$) に比較して減少した ($2 \times 10^{11}/\text{cm}^2/\text{eV}$)。放電ガス圧力 (3Pa、5Pa) が、界面準位の低減効果に与える影響はほとんどない。 SiO_2 中の固定電荷量は正方向にシフトしており、水素プラズマの照射により電子捕獲中心が発生した。プラズマ照射時に、rf バイアスを 100W 以上印加したときには、逆に照射以前に比べて界面準位が増加する。バイアス電力が大きいほど界面準位、電子捕獲の導入とも増加傾向も大きい。
- (2) 水素プラズマの照射は、高電界ストレスに対する絶縁破壊特性 (TDDB、TZDB 特性) の劣化をもたらす。基板への入射イオンエネルギーが大きいほど、またガス圧力が低いほどより劣化の度合いが著しい。3Pa、3 分間の照射条件で、rf バイアスが 0W のとき TDDB 特性における 50%の故障確率までの通過電荷量は $4.82 \times 10^{-2} \text{C}/\text{cm}^2$ 、rf バイアスが 200W のときは $8.16 \times 10^{-6} \text{C}/\text{cm}^2$ 以下と照射以前の $1.44 \text{C}/\text{cm}^2$ から大きく低下する。
- (3) ガス圧力が 3Pa のとき、水素プラズマ照射により SiO_2 中に中性の電子捕獲中心が導入される。基板への入射イオンエネルギーが大きいほどより多量の電子捕獲中心が導入される。ガス圧力を 5Pa に上昇させると、電子捕獲中心の導入が

消え、若干の正孔捕獲中心が導入された。また、導入量もガス圧力が高い方が少ない。

- (4) プラズマ照射時のガス圧力を 3Pa から 5Pa へ上げることにより、TDDB 特性での 50%の故障確率で $4.82 \times 10^{-2} \text{C/cm}^2$ から 0.15C/cm^2 に改善された。TZDB 特性についても、B mode 破壊の割合が 15%から 10%へ減少した。
- (5) プラズマ照射時に基板ホルダにカバープレートを被せ水素ラジカルに対して水素イオンの密度が非常に少ない条件で照射することによりさらに TDDB 特性での通過電荷量を 0.15C/cm^2 から 0.3C/cm^2 に改善することが出来た。しかし、照射以前の 1.44C/cm^2 と比較すると依然小さい。
- (6) N_2O ガスを使って Si(N)O_2 膜を形成することにより、 SiO_2 と比較してプラズマ損傷を低減できた。プラズマ照射による Si(N)O_2 の TDDB 特性での通過電荷量は照射以前の 0.95C/cm^2 から 0.45C/cm^2 への劣化であり、 SiO_2 の 1.44C/cm^2 から 0.3C/cm^2 への低下と比較して少なくなった。
- (7) SiO_2 の Si2p スペクトルは、プラズマを照射していない膜は、 Si^{0+} と Si^{4+} の間にスペクトルは見られなかったのに対し、プラズマに照射した膜は Si^{0+} と Si^{4+} の間にスペクトルが見られた。スペクトル分離された化学シフト量の値から、このスペクトルは、 SiO_2 中の水素化された Si 原子によるものと推察される。

入射イオンエネルギー、電流量が低いとき、H イオンは SiO_2 の表面で打ち込みが止まり、中性化された状態で SiO_2 中を拡散していく。従って、H イオンは H 原子とともに、 SiO_2/Si 界面のダングリングボンドをアニールする効果があることが分かった。一方、rf バイアスを印加して、入射イオンエネルギー、電流量を増加した条件では、より奥深くまで、中性化した H イオンが打ち込まれる。今回の 3Pa、280W、10 分間の照射では、少なくとも 500 Å 程度まで H が打ち込まれていることが 3 章において確認されている。層間絶縁膜のように膜厚が 2000 Å 以上ある場合には、イオン損傷は表面層のみに発生し、H イオンは SiO_2 中で中性化され、界面でのダングリングボンドの終端に寄与する。一方、ゲート絶縁膜に対しては、120 Å 程度と非常に薄いため、 SiO_2 全体にわたってイオン損傷が発生し、絶縁性が著しく劣化する。

このようなイオン損傷の損傷を低減するには基板への入射イオンのエネルギー、電

流量を低減するのが効果的である。ガス圧力の増加して電子温度の低下させ、基板の照射位置をイオン衝撃が無いように工夫するなどしてプラズマ損傷の低減を計ることが可能であることを示した。しかし、この様な損傷の低減は同時に洗浄効率の低下をもたらすため、レジストのエッチングレートなどによりその洗浄効率の定量的評価も併せて行う必要がある。

4章の参考文献

- [1] H. S. Tae, S. J. Park, S. H. Hwang, K. H. Hwang, E. Yoon, K. W. Whang, S. A. Song : J Vac. Sci. Technol., B 13, p. 908 (1995).
- [2] J. P. Simko, G. S. Oehrlein, T. M. Mayer : J. electrochem. Soc., 138, p. 277 (1991).
- [3] K. H. Hwang, E. Yoon, K. W. Whang, J. Y. Lee : Appl. Phys. Lett., 67, p. 3590 (1995).
- [4] W. Kern, D. Puotinen : RCA Rev., 31, p. 187 (1970).
- [5] W. C. Johnson : IEEE Trans. Nucl. Sci., 22, p. 2144 (1975).
- [6] H. Z. Massoud, : Appl. Phys. Lett., 53, p. 497 (1988).
- [7] L. M. Terman : Solid State Electron., 5, p. 285 (1962).
- [8] M. Kuhn : Solid State Electron., 13, p. 872 (1970).
- [9] 野田滋, 福田永 : 極薄シリコン酸化膜の形成と界面評価技術, p. 71 (1997).
- [10] M. Lenzlinger, E. H. Snow : J. Appl. Phys., 40, p. 278 (1969).
- [11] H. Hikosaka, M. Nakamura, H. Sugai : Jpn. J. Appl. Phys., 33, p. 2157 (1994).
- [12] L. M. Ephrath, D. J. DiMaria : Solid State Tech., p. 182 (1921).
- [13] T. Hsu, B. Anthony, R. Qian, J. Irby, S. Banerjee, A. Tasch, S. Lin, H. Marcus, C. Magee : J. Electron. Mat., 20, p. 279 (1991).
- [14] 電気学会 編 : 放電ハンドブック p. 45 (1974).
- [15] T. Hori, H. Iwasaki, K. Tsuji : IEEE Trans. Electron. Devices, 36, p. 340 (1989).
- [16] A. Ikeda, C. Fujiki, Y. Kuroki : Research Report on Information Science and Electrical Engineering of Kyushu University, 3, p. 179 (1998).
- [17] M. L. Green, D. Brasen, K. W. Evans-Lutterodt, L. C. Feldman, K. Krisch, W. Lennard, H. T. Tang, L. Manchanda, M. T. Tang : Appl. Phys. Lett., 65, p. 848 (1994).
- [18] T. Suzuki, M. Muto, M. Hara, K. Yamabe, T. Hattori : Jpn. J. Appl. Phys., 25, p. 544 (1986).
- [19] K. Sugiyama, T. Igarashi, K. Moriki, Y. Nagasawa, T. Aoyama, R. Sugino, T. Ito, T. Hattori : Jpn. J. Appl. Phys., 29, p. L 2401 (1990).
- [20] G. Fortunato, L. Mariucci, A. Pecora, S. Priori : Appl. Phys. Lett., 60, p. 1564 (1992).
- [21] T. Kuroda, H. Iwakuro : Jpn. J. Appl. Phys., 32, p. L 1273 (1993).
- [22] 広瀬全考 編 : 次世代超 LSI プロセス技術の基礎, p. 224 (1988).
- [23] K. P. Cheung, C. P. Chang, : J. Appl. Phys., 75, p. 4415 (1994).
- [24] Sychyi Fang, J. P. McVittie : IEEE Trans. Electron Devices, 41, p. 1034 (1994).

- [25] E. H. Nicollian, C. N. Berglund, P. F. Schmidt, J. M. Andrews : J. Appl. Phys., 42, p. 5654 (1971).
- [26] R. Williams : Phys. Rev., A 140, p. 565 (1965).
- [27] D. J. DiMaria, Z. A. Weinberg, J. M. Aitken : J. Appl. Phys., 48, p. 898 (1977).
- [28] F. J. Feigel, W. B. Fowler, K. L. Yip : Solid State Commun., 14, p. 159 (1974).

5章 結論

LSI 製造プロセス、特に金属配線 CVD 工程の前洗浄としての水素プラズマの応用を想定して、ICP (Inductively Coupled Plasma) により励起した水素プラズマの照射によるレジストのエッチングレート、H イオンと H ラジカルの Si への侵入の挙動、 SiO_2 、 Si(N)O_2 膜へ導入される損傷の程度、特性について評価を行った。本研究で得られた結論は以下の通りである。

(1) 洗浄用水素プラズマ励起源としての ICP 装置の特徴について

- (1.1) 今回使用した ICP 装置では圧力 3Pa~5Pa において、直径 300mm にわたり、良い均一性($\pm 10\%$)を持つ水素プラズマを生成することができた。
- (1.2) 電子温度は、放電電力 1.0kW~2.0kW において、電力によらずほぼ同じ値となった。ガス圧力に対しては、1Pa から 5Pa への増加により約 4.5eV から 0.5eV へ減少した。
- (1.3) 電子密度はガス圧力 1~5Pa の範囲において圧力 3Pa で最大となった。
- (1.4) 発光スペクトル測定より Balmer H_α 、 H_β の発光強度はガス圧力の 3Pa から 5Pa への増加により約半分に低下した。
- (1.5) 高耐圧プローブを用いて基板電位を評価した。3Pa、1kW、rf バイアス 0 W においては、プラズマ電位に対して約 26eV とかなり低いのに対し、rf バイアス 50W 以上では、160eV 以上と SiO_2 にイオン衝撃による変位損傷を起こすのに十分なエネルギーとなった。
- (1.6) MOS キャパシタ C-t 測定の結果では今回の ICP 水素プラズマの照射では、基板への金属汚染は見られなかった。

以上の結果より、今回使用した ICP 装置は、大口径で均一かつクリーンなプラズマを生成出来るため、プラズマクリーニング装置として適していると考えられる。また、今回の放電条件の範囲に於いてはガス圧力が 3Pa のときイオン損傷が最も大きく、5Pa のときイオン損傷は最も少ないと予測される。

(2) ICP 励起水素プラズマの照射による有機物、 SiO_2 の洗浄効率について

(2.1) rf バイアスを印加しない条件においても、ノボラック系レジストは 45~75 Å/min のレートでエッチングされた。配線工程の表面洗浄としては十分と考えられる値であると思われる。これは、今回使用した ICP 装置が従来の平行平板 rf 装置と比較しラジカル密度が大きかったためと考えられる。今回の条件では分子流として計算すると約 6.2×10^{14} (/cm²/sec)となる。

(2.2) rf バイアスの電力の変化に対し、レジストは rf 電力の増加とともにエッチングレートが増加したが 150W 以上ではレジストの炭化現象が見られた。SiO₂ のエッチングレートは 100W までは rf 電力の増加とともに、200W では逆に低下する傾向が見られた。

以上の結果より、2章において考察したように、ガス圧力が高い方が基板へのイオン衝撃損傷が低下することを考慮すると、今回の照射条件の範囲においてはより高圧力、rf バイアス 0W の条件で有機物の洗浄をした方が良いと考えられる。

(3) ICP 励起水素プラズマの照射による Si への H の侵入について

(3.1) 基板への H の侵入長は rf バイアス電力の増加に従い大きくなった。放電電力 1kW、ガス圧力 3Pa、照射時間 10 分間の条件で、rf バイアスが 0W でも 0.2 μm、280W では 1 μm に達した。

(3.2) ガス圧力が高いほど H の Si 基板への侵入長は短くなった。放電電力 1kW、照射時間 3 分間の条件で、5Pa のときの侵入長は 3Pa のときのそれと比較して約 30%低下した。

(3.3) 100W の rf バイアスのときは、H の侵入長に対して表面の SiO₂ 膜厚依存性は 2000 Å 以下の膜厚では無いのに対し、280W の rf バイアス条件では、500 Å 以下の膜厚でも膜厚依存性が現れた。イオン衝撃による SiO₂ への欠陥の導入を考慮した H 拡散モデルにより、この現象が説明できる。

(3.4) Si 表面に形成された 120 Å の SiO₂ と Si(N)O₂ において、H の Si 基板への侵入長に有意な差は見られなかった。

これらのことから層間絶縁膜など厚い絶縁膜においても過剰な rf バイアス(今回の放電条件では 100W 以上)の条件では数百 Å のかなり深い領域にわたってイオン損傷

を導入するが、またそれは H の供給源ともなりアニール効果に寄与すると考えられる。

(4) ICP 励起水素プラズマの照射による SiO_2 、 Si(N)O_2 へのアニール効果、損傷の導入について

(4.1) 3 分間、rf バイアス 0W での水素プラズマの照射により、 SiO_2 の界面準位がプラズマ照射前 ($6 \times 10^{11}/\text{cm}^2/\text{eV}$) に比較して減少した ($2 \times 10^{11}/\text{cm}^2/\text{eV}$)。rf バイアスを 100W 以上印加したときには、逆に照射以前に比べて界面準位が増加した。

(4.2) 水素プラズマの照射は、高電界ストレスに対する絶縁破壊特性 (TDDB、TZDB 特性) の劣化をもたらす。基板への入射イオンエネルギーが大きいほど、またガス圧力が低いほどより劣化の度合いが著しい。3Pa、3 分間の照射条件で、rf バイアスが 0W のとき TDDB 特性における累積故障確率 50%までの通過電荷量は $4.82 \times 10^{-2}\text{C}/\text{cm}^2$ 、rf バイアスが 200W のときは $8.16 \times 10^{-6}\text{C}/\text{cm}^2$ 以下と照射以前の $1.44\text{C}/\text{cm}^2$ から大きく低減した。

(4.3) ガス圧力が 3Pa のとき、水素プラズマの照射により SiO_2 中に中性の電子捕獲中心が導入された。ガス圧力を 5Pa に上昇させると、電子捕獲中心が消えた。このとき、TDDB 特性は 50%の故障確率で 0W の rf バイアスの条件において $4.82 \times 10^{-2}\text{C}/\text{cm}^2$ (3Pa) から $0.15\text{C}/\text{cm}^2$ (5Pa) に改善された。

(4.4) N_2O ガスを使って Si(N)O_2 膜を形成することにより、 SiO_2 と比較してプラズマ損傷を低減できた。プラズマ照射による Si(N)O_2 の TDDB 特性での通過電荷量は照射以前の $0.95\text{C}/\text{cm}^2$ から $0.45\text{C}/\text{cm}^2$ への劣化となり、 SiO_2 の $1.44\text{C}/\text{cm}^2$ から $0.3\text{C}/\text{cm}^2$ への低下と比較して少なくなった。

(4.5) SiO_2 の $\text{Si}2p$ スペクトルは、プラズマを照射していない膜は、 Si^{0+} と Si^{4+} の間にスペクトル成分は見られなかったのに対し、プラズマ照射した膜ではスペクトル成分が見られた。化学シフト量の値から、これらのスペクトル成分は、 SiO_2 中の水素化された Si 原子によるものと推察される。

(5) 水素プラズマにより SiO₂ に導入される損傷とアニール

ICP では、無バイアス、高圧力の条件で、界面準位のアニールが行えるが、処理速度を向上させるために、基板バイアスを印加し、ガス圧力を低下してイオン衝撃の効果を増すと SiO₂ への損傷の発生も発生する。SiO₂ への損傷の原因として、イオン衝撃による Si-O 結合の切断が考えられる。Si-O 結合の切断は、ダングリングボンドの発生、歪んだ Si-O 結合の発生、あるいはエッチング反応を引き起こす。また、そのほかに、チャージアップ損傷が報告されている。しかし、今回の放電条件では、プラズマの I-V 特性と MOS キャパシタの I-V 特性を比較すると、チャージアップ電圧は 6V 程度と考えられ、チャージアップ損傷はイオン損傷と比較してほとんど考慮しなくても良いと考えられる。

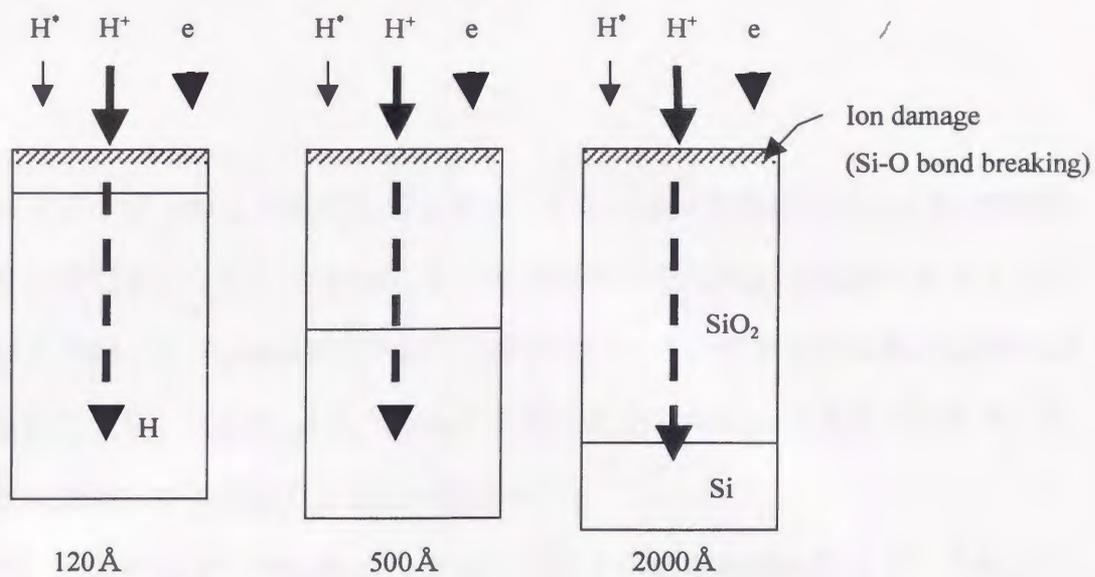
一方で、水素プラズマには H 原子による欠陥のアニール効果も同時に存在する。今回の実験において、入射イオンエネルギー、電流量が低い条件では低温で SiO₂ のアニールが行えることが確認された。

Fig. 5. 1 に入射イオンエネルギー、電流量が異なる条件での SiO₂ に発生するイオン損傷を示す。入射イオンエネルギー、電流量が低いとき、H イオンは SiO₂ の表面で打ち込みが止まり、中性化された状態で SiO₂ 中を拡散していく。従って、H イオンは H 原子とともに、SiO₂/Si 界面のダングリングボンドをアニールする効果があることが分かった。また、膜厚が 2000 Å に増加しても H は界面まで侵入しており厚い層間絶縁膜のアニールにも効果があることも分かった。

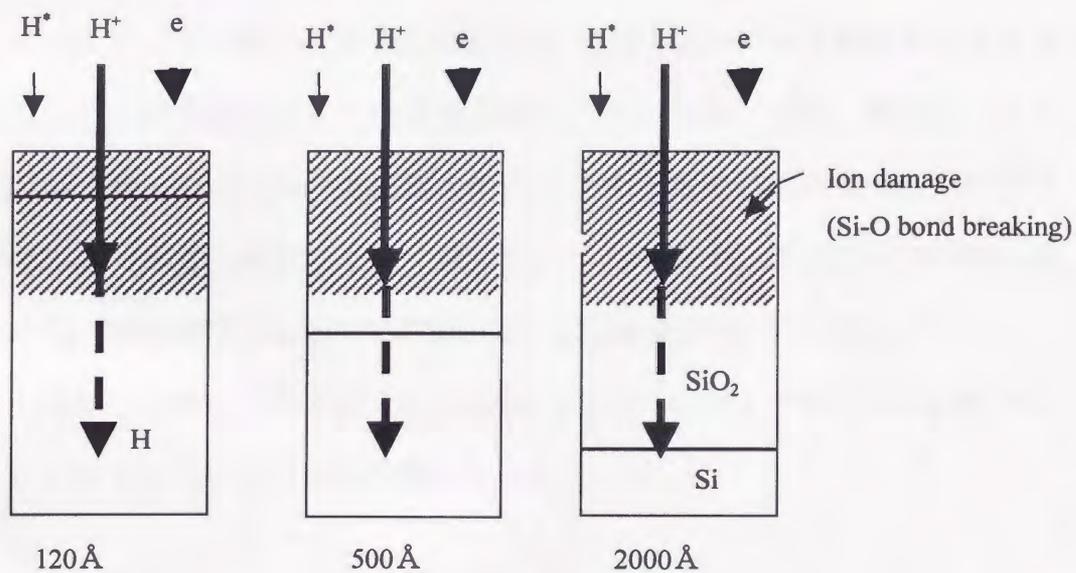
一方、rf バイアスを印加して、入射イオンエネルギー、電流量を増加した条件では、より奥深くまで、中性化した H イオンが打ち込まれる。今回の 3Pa、280W、10 分間の照射では、少なくとも 500 Å 程度まで H が打ち込まれていることが SRP 測定より確認されている。層間絶縁膜のように膜厚が 2000 Å 以上ある場合には、イオン損傷は表面層のみに発生し、H イオンは SiO₂ 中で中性化され、界面でのダングリングボンドの終端に寄与する。一方、ゲート絶縁膜に対しては、それが 120 Å 程度と非常に薄いため、SiO₂ 全体にわたってイオン損傷が発生し、絶縁性が著しく劣化する。

以上より、配線工程での洗浄では、層間絶縁膜は数 μm とかなり厚く、表面近傍でのイオン損傷は許容されるため、無バイアス、高圧力条件での洗浄により配線工

程での洗浄に今回の ICP により発生した水素プラズマを使用できるといえる。



(a) Low incident ion energy and current condition



(b) High incident ion energy and current condition

Fig. 5. 1. Ion damage region in SiO_2/Si in hydrogen plasma exposure. (a) low incident ion energy and current. (b) high incident ion energy and current.

謝辞

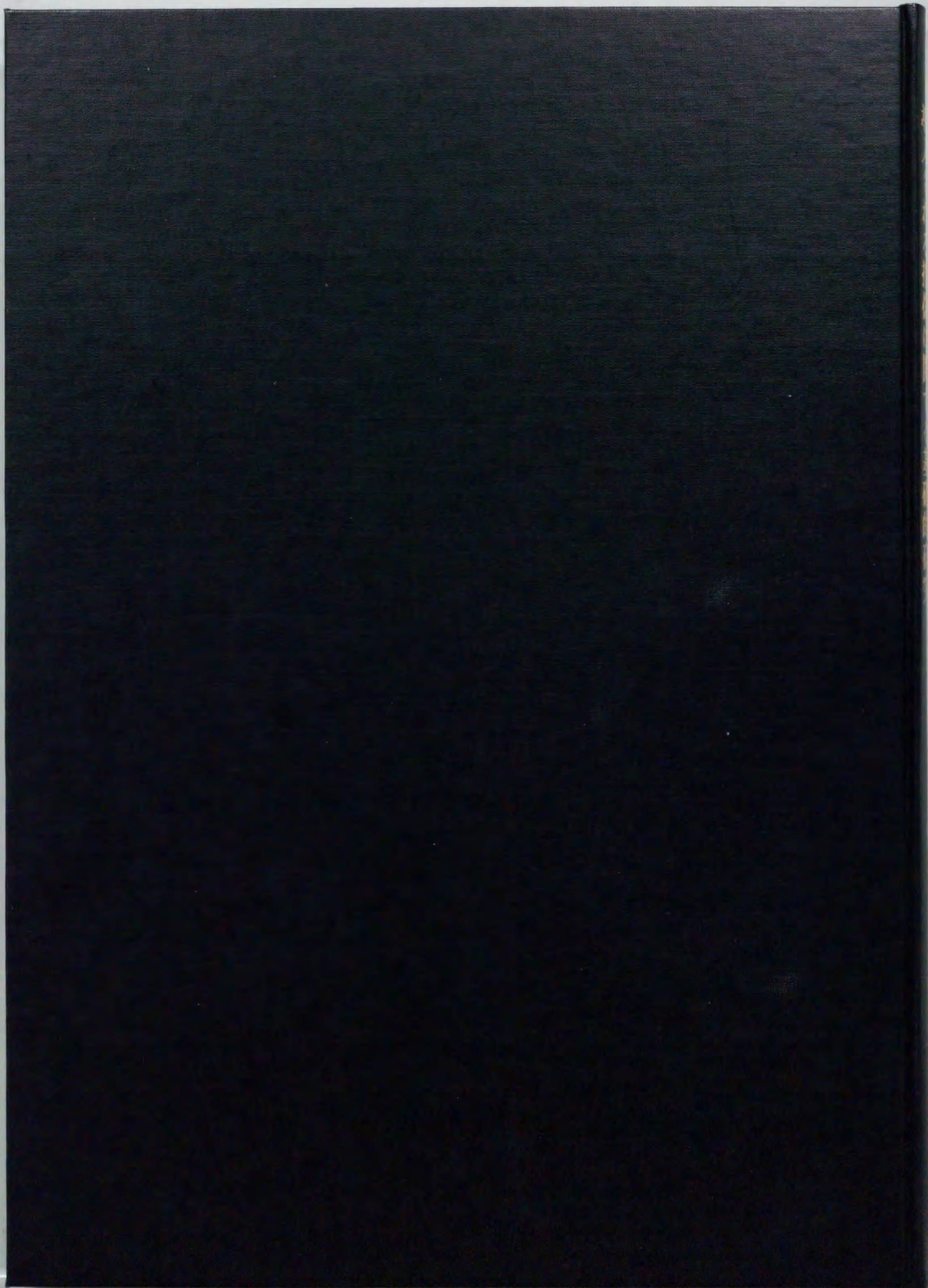
九州大学学部4年より現在に至るまで、研究・論文投稿にあたって常に提案、助言をいただき、またこの学位論文の執筆において大変お世話になりました九州大学大学院システム情報科学研究科電子デバイス工学専攻黒木幸令教授に深く感謝致します。お忙しい中、勉強不足の私に対し終始面倒を見ていただいたことには感謝しても感謝しきれない思いです。

また、ご多忙な中、学位論文の作成に当たり懇切な指導を賜りました九州大学大学院システム情報科学研究科電子デバイス工学専攻渡辺征夫教授、工学研究科材料物性工学専攻本岡輝昭教授に深く感謝致します。

電子デバイス工学専攻の佐道泰造助教授にも本論文のデータ測定をはじめとしていろいろとお世話になり、大変感謝致しております。また、電子デバイス工学専攻高木憲一助手にも、本研究で使用したプラズマ装置の管理、プラズマ計測などの面で大変お世話になり、感謝致しております。黒木研究室技官松尾かよ氏にも、実験遂行にあたっての資材購入にお世話になりました。

私は、学部の4年から黒木研究室に在籍いたしておりますが、私の在籍中に研究をともにしたすべての人に感謝いたします。

太陽堂三浦製本所謹製
092-651-2644



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

