

Title	スパッタリングによる薄膜の形成とシリコンMOS半導 体素子への応用に関する研究
Author(s)	芹川, 正
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/389
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

スパッタリングによる薄膜の形成と シリョンMOS半導体素子への応用に展する研究



スパッタリングによる薄膜の形成と シリコン MOS 半導体素子への応用に関する研究

昭和59年4月

芹川 正

内容梗概

本論文は、著者が行ってきた「スパッタリングによる薄膜の形成とシリコンMOS半導体素子への応用に関する研究」をまとめたもので、本文8章から構成されている。

以下、その各章について、内容の梗概を述べる。

第1章 序論

本章では、本研究の目的と意義、および本研究の背景を述べ、さらに、本論文の概要と構成を示す。

第2章 反応性スパッタリング法による窒化シリコン膜の形成

本章では、ターゲットとしてSiを用いてAr-N₂ 混合ガス中で窒化シリコン膜を形成する 際のスパッタリングガス圧や膜形成速度等のスパッタリング特性、および、膜の特性につ いて述べる。スパッタリング特性の変化は、Siターゲット表面での窒化反応とスパッタエ ッチングとを考慮することにより定性的に説明できること、および、適正なスパッタリン グ条件の下では、ち密でストキオメトリの窒化シリコン膜が得られることを示す。さら に、この膜は酸素の拡散を阻止することが実験から明らかとなり、この膜が半導体素子製 作用選択酸化マスクとして有用なことを述べる。

第3章 スパッタリング法によるSiO₂ 膜の形成と特性

本章では、マグネトロン型装置により形成にしたSiO₂ 膜の特性は、スパッタリングガ ス圧に著しく依存し、適正な条件では、ち密でストキオメトリのSiO₂ 膜が得れること、 および、スパッタリングガス中に水素を混合することにより、膜特性が著しく改善される ことを示す。さらに、これらの方法によって形成したSiO₂ 膜の特性を詳細に述べる。 第4章 スパッタリング法によるSiO₂ 膜およびA1膜のステップカバレジ

本章では、SiO₂ 膜のステップカバレジと膜形成条件との関連を述べ、ステップカバレ ジの形状は、入射粒子の段差による陰影効果によって定性的に説明できることを記述す る。さらに、スパッタリングガス中に水素を混合することにより、ステップカバレジが著 しく改善されることを示す。

第5章 スパッタリング法によるSiO2 膜およびA1膜のリフトオフ加工

本章では、従来困難とされていた、スパッタリング法によるSiO₂ 膜およびA1膜のリフ トオフ加工が行えることを明らかにし、本リフトオフ加工の詳細な方法と特徴を述べる。 さらに、本加工法により形成したSiO₂ 膜を、シリコンMOS半導体素子間分離に応用 し、従来から広く使用されている選択酸化分離法に比べて、著しく優れた分離特性を示す ことを記述する。一方、A1膜のリフトオフ加工において見い出された、A1パタンの高さが 幅に依存する、サイズ効果について述べ、このサイズ効果を定量的に解析し、さらに、こ のサイズ効果の抑制法を、解析結果と実験結果の両面から明らかにする。

第6章 スパッタリング法のシリコンMOS半導体素子特性への影響と損傷改善法

本章では、スパッタリング法によりシリコンMOS半導体素子配線用AI膜を形成する際の、素子特性に与える影響を詳細に述べる。さらに、スパッタリング法による照射損傷は、水素雰囲気中熱処理により消滅すること、および、スパッタリングガス中に水素を混合することによって、この損傷を改善できることを示す。

第7章 スパッタリング法による薄膜のシリコンMOS半導体素子への応用

本章では、本研究において明らかになった結果をもとに、窒化シリコン膜、SiO₂ 膜、 およびA1膜を一貫して用いて、シリコンMOS半導体素子を製作し、スパッタリングによ る薄膜の形成がシリコンMOS半導体素子の製作に極めて有効なことを実証する。 第8章 結論

本章では、以上の各章で得た結果を総括する。

目 次

第1章 月	亨論・		1
1 - 1	研究?	D目的と意義	1
1 - 2	研究?	D背景	1
1 - 2	- 1	シリコンMOS半導体素子の概略と製作上の問題点	1
1 - 2 -	- 2	スパッタリングによる薄膜の形成の概要と特徴	5
1 - 2	- 3	本研究の位置と要求条件	9
1 - 3	本論ズ	ての概要と構成	10
	参考了	て献	12
第2章 反	え応性 ク	ペパッタリング法による窒化シリコン膜の形成	14
2 - 1	緒言		14
2 - 2	Ar - N	2 混合ガス中反応性スパッタリング特性	15
2 - 2 -	- 1	装置と実験方法	15
2 - 2 -	- 2	結果と考察	15
2 - 3	反応性	tスパッタリング法による窒化シリコン膜の特性	32
2 - 3 -	- 1	試料作製と測定	32
2 - 3 -	- 2	結果と考察	33
2 - 4	反応性	ἑスパッタリング法による窒化シリコン膜の選択酸化マスクへの応用 …	44
2 - 4 -	- 1	シリコンMOS半導体素子の製作と特性測定	45
2 - 4 -	2	測定結果と考察	46
2 - 5	結言		48
	参考文	、献	49
第3章 ス	スパッタ	,リング法によるSiO2 膜の形成と特性	52
3 - 1	緒言		52

 3 - 2
 実験方法
 52

 3 - 2 - 1
 装置と試料作製
 52

— i —

3 - 2 -	2	測定方法	5 3
3 - 3	Ar中ス	パッタリング法によるSiO2 膜の特性	55
3 - 3 -	1	測定結果	55
3 - 3 -	2	膜特性に対する考察	62
3 - 4	Ar - H	2 混合ガス中スパッタリング法によるSiO2 膜特性の改善	64
3 - 4 -	1	測定結果	65
3 - 4 -	2	H ₂ 混合効果の考察	77
3 - 5	結言		79
	参考文	献	81
第4章 ス	、パッタ	リング法によるSiO₂ 膜のステップカバレジ	83
4 - 1	緒言		83
4 - 2	ステッ	プカバレジに関する一般的考察	84
4 - 3	装置と	:実験方法	86
4 - 4	ステッ	プカバレジの形状	89
4 - 5	Ar - H	2 混合ガス中スパッタリング法によるステップカバレジの改善	96
4 - 6	結言		100
	参考文	〔献	102
第5章 ス	スパック	ヽリング法によるSiO₂ 膜およびA1膜のリフトオフ加工	104
5 - 1	緒言		10 4
5 - 2	スパッ	,タリング法によるSiO2 膜のリフトオフ加工	10 5
5 - 2 -	1	試料およびシリコンMOS半導体素子の製作と測定	105
5 - 2 -	- 2	リフトオフ加工特性	107
5 - 2 -	- 3	シリコンMOS半導体素子分離への応用	111
5 - 3	スパッ	,タリング法によるA1膜のリフトオフ加工	121
5 - 3 -	- 1	試料作製と測定	12 1
5 - 3 -	- 2	結果と考察	121
5 - 3 -	- 3	リフトオフ加工におけるサイズ効果	129

5 - 4	結言		6
	付録		7
	参考文	*献 ······ 14	0

第6章 スパッタリング法のシリコンMOS半導体素子特性への影響と損傷改善法 142

- 6-2 実験方法 ·······143
- 6 3 スパッタリング法のシリコンMOS半導体素子特性への影響 …… 144
- 6 4水素混合ガス中スパッタリング法による損傷改善法1506 5結言154

第7章	スパッタリング法による薄膜のシリコンMOS半導体素子への応用 … 15
7 - 1	緒言
7 - 2	シリコンMOS半導体素子の製作と測定
7 - 3	結果と考察
7 - 4	結言
	参考文献
第8章	結論

謝辞	•••••	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••••		• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••••	169
スパッ	ッタリングに。	よる薄膜の形	成とシリコ	ンMOS当	半導体素子~	、の応用	月に
関する	る論文リスト	••••••	••••••••		• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••••	170

第1章 序論

1-1 研究の目的と意義

近年における、シリコンを中心とする半導体素子の発展は急激であり、大規模・高密度 な半導体素子や高速な半導体素子が実現している。これらの半導体素子の製作に必要とさ れる薄膜の形成には、真空蒸着法や気相成長法が一般に用いられている。

本論文では、シリコン半導体素子、特に、シリコンMOS半導体素子の、一層の大規模・高密度化を図るために、従来からの薄膜形成法に代る方法を実現することを目的とし、スパッタリング法による窒化シリコン膜、SiO₂ 膜、および、A1膜の形成とシリコン MOS半導体素子への応用に関して行った研究の結果について述べる。

本研究の意義は、従来法に代って、スパッタリングによる薄膜の形成を実現することに より、シリコンMOS半導体素子の一層の発展に寄与し、さらに、将来における半導体素 子の開発に新たな進展と指針を与えることである。

1-2 研究の背景

1-2-1 シリコンMOS半導体素子の概略と製作上の問題点

近年、シリコンを中心とする半導体素子の発展は急激であり、その代表的なものとし て、シリコンMOS(Metal-Oxide - Semiconductor)半導体素子が挙られる。この素子は、 MOSトランジスタを基本とし、多数のトランジスタを配線により結線する構造を成して いる。図1 - 1に、このMOSトランジスタの構造を示す。半導体基板(この図では、p 型Si基板)上に、ソース電極やドレイン電極となる不純物拡散層(この図では、n⁺ 拡散 領域)を有し、これらの電極の間に、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ならびに半導体基板か ら成るMOSダイオードが形成されている。

MOSトランジスタは、図1 - 1に示すように、ソース電極、ドレイン電極、および、 ゲート電極がほぼ同一平面上に形成されたプレーナ構造を成し、さらに、ソース電極とド レイン電極が対称に形成され、極めて簡単な構造を成している。一方、MOSトランジス タの基本動作は、ゲート電極と基板との間に電圧を印加し、ゲート絶縁膜と半導体基板と の界面に、チャネルと呼れる反転層を形成し、この反転層の電気伝導度を制御して、ソー ス電極とドレイン電極間の電流を変化させることにもとづく。このように、MOSトラン



図1 - 1 シリコンMOSトランジスタの構造図

ジスタは、構造や動作原理が簡単で、かつ、プレーナ構造を成している特徴を有している。この結果、シリコンMOS半導体素子は高密度化、高集積化に適し、記憶素子においては、ゲート長(ソース電極とドレイン電極間の間隔)が1μmを切り、記憶容量が1Mビット/チップのものも実現されようとしている1)。

シリコンMOS半導体素子の製作には、通常、ボロン(B)を添加したp型Si基板が用いられている。現在一般に使用されているMOS半導体素子製作工程の概略を図1 - 2に 示す2)3)。以下、図に示す工程に従って要点を述べる。

工程(1): 面方位(100)、p型Si基板(比抵抗: 1~10 Ω ·cm)を洗浄した後、厚 さ約50nmの酸化膜を熱酸化法により、続いて、約150nmの厚さの窒化シリコン膜 を形成する。

工程(2):トランジスタ形成領域にレジストパタンを形成する。このパタンをマスクとして、プラズマエッチング法により窒化シリコン膜の加工を行う。その後、このレジスタパタンをマスクとして、 2×10^{13} cm⁻² 程度のp型不純物であるボロン(B)を基板にイオン注入する。

工程(3): レジストパタンを除去し、基板洗浄後、約1000℃の水蒸気雰囲気中で数時 間酸化し、約1µmのフィールド酸化膜を形成する4)。その後、窒化シリコン膜、ならび に、その下の酸化膜を除去する。

工程(4):塩素(C1)を含む雰囲気中でゲート酸化膜を、50~100nm厚形成する。

- 2 -



図1 - 2 シリコンMOS半導体素子の製作工程の概略図

工程(5): 燐添加多結晶シリコン膜を形成した後、ホトリソグラフィ、および、プラズマ エッチングにより、ゲート電極を形成する。

工程(6): n型不純物(燐やヒ素)をイオン注入し、活性化熱処理を施し、ソースおよび ドレイン不純物拡散領域を形成する。この際、n型不純物は、ゲート電極とフィールド酸 化膜によりさえぎられ、自己整合的に上記不純物拡散領域が形成できる。

工程(7)と(8): これらの工程は配線形成のために行う。まず、層間絶縁膜として、約0.5 μ mのSiO₂ 膜を形成した後、スルホールを開口し、次に、配線用A1合金(2%Si - A1) 膜を堆積し、エッチングする。最後に、水素を含む雰囲気中、400~500℃での熱処 理を施す。

上記工程(2)における p 型不純物の注入、ならびに、工程(3)における、厚いフィールド酸

化膜の形成の目的は、隣接したトランジスタ間のリーク電流を低減し、トランジスタ間を 分離することである。隣接するトランジスタ間では、フィールド酸化膜をゲート絶縁膜と するMOSトランジスタ(フィールドトランジスタ、または、寄生トランジスタと称され ている)が形成される。このトランジスタのリーク電流を小さくするには、フィールド酸 化膜による容量を小さくし、さらに、不純物濃度を高くし、フィールドトランジスタの閾 値電圧を大きくすればよい。

最後の工程(8)での熱処理は、不純物拡散層と配線とのコンタクト抵抗を小さくし、かつ、ゲート酸化膜とSi基板との界面の特性を改善するために行う。

シリコンMOS半導体素子の製作工程は、窒化シリコン膜、SiO₂ 膜やA1膜等の薄膜の 形成工程、これらの薄膜を微細加工するエッチング工程、ならびに、不純物の導入と熱処 理を行う工程とに大別される。

前述したように、近年のシリコンMOS半導体素子の発展は急激であり、その高密度 化・微細化は著しい。このために、従来からの製作技術には限界が見えだしてきた。その 主要な問題点と現状を次に示す。

(1)微細加工技術:エッチングマスクを形成するためのリソグラフィ技術には、紫外線照 射法が用いられ、一方、薄膜のエッチング技術には湿式法が用いられてきた。しかし、さ らに微細な寸法で設計されている半導体素子を製作するために、紫外線照射法に代って、 電子線やイオンを用いる方法が研究され、一部実用に供されている5)6)。一方、薄膜の微 細加工には、プラズマやイオンを用いる乾式法が急速にとり入れられつつある7)8)。さら に、他の微細なパタンの形成法として、リフトオフ法も検討されている9)。この方法は、 ドライエッチング装置等の高価な装置を必要としない簡単な方法であり、さらに、プラズ マエッチング等によるような損傷がない利点を有している。

(2)薄膜の形成技術:従来からの半導体素子におけるA1膜、窒化シリコン(Si₃N₄)膜や酸化シリコン(SiO₂)膜の形成には、真空蒸着法、気相成長法や、S i 基板を熱酸化する方法が広く用いられている2)3)。

微細な寸法で設計された半導体素子の基板上には、高さ1µm程度の凹凸が多く生じている。素子の信頼性を確保し、かつ、製作工程における良品率を向上するには、この表面の凹凸を出来る限り均一な厚さのA1膜やSi02 膜でおおわなければならない。しかし、従来からの、真空蒸着法によるA1膜や、気相成長法によるSi02 膜では、微細なパタンになったシリコンMOS半導体素子での上記問題には、もはや対処できなくなっている。一

方、Si₃N₄膜の形成にも、SiO₂ 膜と同様、気相成長法が用いられている。しかし、この 膜の形成には、750℃以上の高温を必要とし、さらにその制御性が困難な問題もある。 このため、従来からの方法に代り、低温度で、ステップカバレジにすぐれ、さらに、制御 性にすぐれた方法が要求されている。

(3) 不純物導入ならびに熱処理技術:図1 - 2の工程(2)および(6)における不純物導入に は、現在、イオン注入法が用いられている。これは、熱拡散法に比べて、不純物の濃度や 分布の制御が極めて容易なためである。しかし、イオン注入法により導入した不純物の濃 度や分布は、後に行う熱処理により変動する。例えば、工程(2)において導入した p 型不純 物原子Bは、素子間分離用フィールド酸化膜形成のための熱処理時に、素子形成領域に拡 散し、この結果、MOSトランジスタの閾値電圧や移動度が設計値と異ってくる120。この ことは、微細なパタンの場合には特に顕著となる。このために、工程中に受ける熱処理を 出来るだけ低温化する必要がある。この低温化法として、フィールド酸化膜の形成に高圧 酸化法を用いる等の対策がとられている。しかし、この方法でも不充分であり、抜本的な 対策が求められている。

上記技術に関する問題点の外に、基板の取扱いを含む製作工程の自動化の問題も重要で ある。同一品質の素子を製作するために、多くの細分化された製作工程から、出来るだけ 作業者の人間的要因を除去しなければならない。微細なパタンの素子を製作する場合程、 その必要性は強く、製作工程を自動化して、製作工程の信頼性を向上させることが広く行 れている。この自動化は、製作工程が低温である程、さらに、制御性にすぐれた製作工程 程容易である。中でも、作業者がピンセットで基板を取扱う薄膜の形成工程においては、 工程の自動化が切望されている。

今後のシリコンMOS半導体素子のさらに一層の大規模化・高密度化を図るには、その 製作工程の低温化・自動化をはじめ、従来までは問題とされなかった多くのことがらを解 決しなければならない。

1-2-2 スパッタリングによる薄膜の形成の概要と特徴

固体の表面に、数100 e Vから数k e Vの高エネルギ粒子を衝突させると、固体を 構成している原子が、高エネルギ粒子と運動量を交換して固体表面から放出される。この 現象はスパッタリング(sputtering)と呼れ、古く前世記の半頃には、すでに知られてい た11)。この現象を利用した薄膜形成法の有効性も明らかにされ、現在、薄膜コンデンサや 薄膜抵抗等の電子部品、ならびに、光学部品の製作に広く用いられている1213)。しかしな がら、近年著しい発展を遂げている半導体素子の製作に一般に使用されているとは言い難 い。その理由としては、次の二点が考えられる。(1)半導体素子に必要な導体膜から絶縁膜 までの薄膜を形成できるスパッタリング法が存在しなかった。(2)高品質な薄膜を、高速度 で形成できる装置がなかった。しかし、1965年に、高周波スパッタリング法が発明される におよんで第1の問題点が解決された14)。次に、第2の問題点は、マグネトロン方式スパ ッタリング法の開発により解決され、スパッタリング法の欠点が除かれた15)。

図1 - 3は、広く用いられているスパッタリング装置の概略図である。薄膜の源となる



図1-3 スパッタリング装置の概略図

ターゲットは陰極に設置され、このターゲットと対向して基板が置れる。スパッタリング 槽内に、10⁻¹~10² Paのガスを導入し、陰極に負電圧あるいは高周波電圧を印加すると、 グロー放電が起る。この際に形成された正のイオンが陰極暗部で加速され、数100e V~数keVのエネルギを有してターゲットに衝突する。この衝突した正イオンとターゲ ット原子との間での運動量の交換によって、ターゲット原子が叩き出される1617,。この原 子が基板上に堆積し、薄膜が形成される。

グロー放電を用いたスパッタリング法には、放電法、磁界印加法、および、使用するガ

スの種類により、種々の方法がある。以下に、各方法の概略と特徴について述べる。

(1) 直流スパッタリング法と高周波スパッタリング法

陰極に負の直流電圧を印加するスパッタリング法が直流スパッタリング法である。その 方法では絶縁物から成るターゲットを用いることは出来ない。しかしながら、50kHz以 上の高周波電圧(通常は13.56MHz)を印加すると、絶縁物のターゲットのスパッタリン グが可能となる。これが高周波スパッタリング法である1408。

コンデンサを直列に接続した電極に高周波電圧を印加する場合を考える。電界の時間的 変化に応じて振動する電子が気体原子と衝突し、イオン化を促進する。放電気体中でのイ オンと電子とでは、それらの移動度の差が著しいために、グロー放電の電流 - 電圧特性に 整流特性が現われる。高周波電圧の正の半周期においては、多量の電子が電極に流れる。 一方、他の半周期においては、少量のイオンしか流入しない。コンデンサが直列に接続さ れているために、電荷の流出は起らず、電極表面の電圧は、一周期あたりの平均電流値が 零となるまで、負に自己バイアスされる。その結果、パルス状の負電圧が誘起される¹⁹。 この負電圧の直流値により、イオンが加速されてターゲット表面に衝突し、スパッタリン グが起る。さらに、ターゲットのみがスパッタリングされる様に、装置が設計されてい る。すなわち、ターゲットのみがスパッタリングされる様に、装置が設計されてい る。しの電極の面積よりも小さくしてある。このようにすることにより、ターゲットと真 空槽との間に印加する電圧は、プラズマとターゲットとの間の電圧にほぼ等しくなり、プ ラズマと真空槽との間の電圧は小さくできる²⁰。このために、真空槽内壁や基板がスパッ タされることなく、薄膜の形成が行れる。

以上のように、直流スパッタリング法は、金属ターゲットのみに適用されるのに対し て、高周波スパッタリング法では、ターゲットの材質を選ばない。

(2)ダイオードスパッタリング法とマグネトロンスパッタリング法

グロー放電時のイオン化率を高め、グロー放電を安定化するために、外部から数百Gの 磁界を印加する。この磁界の印加法としては、ターゲット表面に垂直に印加する方法と平 行に印加する方法とがある。図1 - 4には、ターゲット表面に垂直に磁界を印加するダイ オード方式における磁界分布と電界分布とを示す。スパッタリングガスがイオン化される 際に生じた電子や、ターゲット表面からの二次電子は、サイクロトロン運動を行いつつイ オン化を促進する。さらに、この磁界の印加により、プラズマはターゲット - 基板間領域 に集束する。この結果、カソード電流が増大し、薄膜の形成速度を向上できる。



図1-4 ダイオードスパッタリング方式における磁界分布と電界分布

一方、図1 - 5 には、ターゲット表面と平行な磁界成分を有するマグネトロン方式にお ける磁界分布と電界分布とを示す7)21)。磁石を、図1 - 5 に示すように設けることによ り、電界 E は磁界Bと直交する。このために、電子はターゲット表面に押し留められ、 ターゲット表面をトロコイダル運動を行いつつイオン化を行う。この方式では、ダイオー ド方式に比較して、ターゲット近傍に高密度なプラズマが形成される。この結果、非常に 大きな膜形成速度が得られる。さらに、基板へのプラズマ照射を押えることができ、基板 温度の上昇やプラズマ損傷を抑制できる。



図1-5 マグネトロンスパッタリング方式における磁界分布と電界分布

マグネトロンスパッタリング法は、ターゲット形状により種々のものに分類される 7)24)。スパッタガン(通称Sガン)型マグネトロン方式、平板型マグネトロン方式や同軸 型マグネトロン方式が広く用いられている。 (3)直接スパッタリング法と反応性スパッタリング法

不活性ガスをスパッタリングガスとして使用すると、ターゲットとほぼ同一組成の薄膜 が、ターゲットから直接に形成できる。これに対して、反応性ガスを混合すると、ターゲ ット原子との化合物膜が得られる。この方法は反応性スパッタリング法と呼れ、化合物か ら成るターゲットの作製が困難な場合などに適する22)。

以上に述べたように、使用目的に応じて、各種の組み合せによるスパッタリング法を用いることが出来る。表1 - 1に、各種組合せによるスパッタリング法の分類を示す。

表1‐1 スパッタリング法の分類

(1)放電法による分類: 直流スパ	'ッタリング法、高周波スパッタリング法
(2)磁界印加法による分類: ダイ	オードスパッタリング法、マグネトロンスパッ
タリ	ング法
(3)スパッタリングガス種による分	類:(直接)スパッタリング法、反応性スパッ
	タリング法

スパッタリング法は、半導体素子製作に広く用いられている真空蒸着法や気相成長法と 比較して、プラズマを用い、高エネルギ粒子を利用する物理的方法であり、さらに、低温 プロセスである。このために、スパッタリング法は制御性に富み、すぐれた薄膜を低温で 形成できる特長を有している。

半導体素子の急激な発展に伴い生じた製作上の問題点とスパッタリング法の上記特長と が相まって、スパッタリング法を半導体素子の製作に応用する気運が急激に高まりつつあ る。この結果、配線用A1膜の形成にスパッタリング法がすでに実用化されている23)。

しかし、シリコンMOS半導体素子へ応用する観点から、スパッタリングによる薄膜の形成、MOS素子特性への影響、ならびにスパッタリング法の特長を考慮した新規使用法に 関する研究を系統的に行った例はみられない。

1 - 2 - 3 本研究の位置と要求条件

スパッタリング法は、真空蒸着法や気相成長法とは、次の点で異る。

(1)ターゲット表面からの原子が、スパッタリングガスとの衝突を繰り返しながら基板に到達するため、基板での入射角分布やエネルギ分布は、スパッタリング特有のものとな

る。

(2)薄膜形成時に、高エネルギを有する原子、電子やX線が基板表面に照射される。 (3)低基板温度で種々の薄膜を形成できる。

本研究では上記項目に注目し、シリコンMOS半導体素子製作に用いられる窒化シリコン膜、SiO₂ 膜および、A1膜を製作し、これらの薄膜の評価・適正化を図る。さらに、スパッタリング法の新規利用法を提案する。

スパッタリング法による薄膜をシリコンMOS半導体素子に応用する際の要求条件としては、次のことが挙られる。

(1)シリコンMOS半導体素子を汚染せず、清浄な薄膜もしくはプロセスであること。

(2)シリコンMOS半導体素子の特性に損傷を与えないか、あるいは、その損傷が容易 に除去できること。

(3) ステップカバレジにすぐれ、微細化が容易など、半導体素子への応用が容易なこと。

表1 - 2に、本研究でとりあげた薄膜、すなわち、窒化シリコン膜、SiO₂ 膜、および A1膜の形成のためのスパッタリング法と、本論文での関連章をまとめて示す。

膜種	スパッタリング法	関連章節
窒化シリコン膜	高周波平板型マグネトロン	第2章
	反応性スパッタリング法	第7章
	高周波平板型マグネトロン	第3章, 第4章第5節,
SiO2膜	スパッタリング法	第5章第2節, 第7章
	高周波ダイオードスパッタ	第4章第4節
	リング法	
	直流 S ガン型マグネトロン	第5章第3節,
A1膜	スパッタリング法	第7章
	高周波ダイオードスパッタ	第6章
	リング法	

表1 - 2 膜種、スパッタリング法ならびに関連章節

1-3 本論文の概要と構成

本論文は、スパッタリング法による窒化シリコン膜、SiO₂膜、およびAl膜の形成とシ

リコンMOS半導体素子への応用について述べ、本章を含めて8章から構成されている。

第2章では、ターゲットとしてSiを用い、Ar - N₂ 混合ガス中反応性スパッタリング法 により、窒化シリコン膜を形成する際の、反応性スパッタリング特性ならびにその機構を 明らかにする24)。さらに、反応性スパッタリング法により形成した窒化シリコン膜の特 性を評価し、ち密でストキオメトリの膜が低基板温度で得られることを示し、また、この 膜はMOS半導体素子製作時の選択酸化マスク用として有用なことを明らかにする25)。

第3章では、マグネトロン方式スパッタリング法によるSiO₂ 膜の形成と特性を詳細に 述べ、さらに、スパッタリングガス中に水素を混合することにより、SiO₂ 膜が著しくち 密となることを初めて明らかにする₂₆)。

第4章では、スパッタリング法によるSiO₂ 膜のステップカバレジについて述べ、この 膜のステップカバレジの形状は、入射粒子の段差による陰影効果によって説明できること を記述する27)。さらに、スパッタリングガス中に水素を混合することによって、すぐれ たステップカバレジが得られることを示す28)。

第5章では、スパッタリング法によるSiO₂ 膜およびA1膜は、リフトオフ法により微細 加工が行えることを明らかにし、本リフトオフ加工法の詳細と特徴を述べる29)30)。さら に、本加工法によるSiO₂ 膜を、シリコンMOS半導体素子間の分離に応用し、特性評価 の結果、従来から広く使用されている選択酸化分離法に比べて、著しくすぐれた分離特性 を示すことを記述する31)。一方、A1膜の場合において見い出された、A1パタンの厚さが 幅に依存する、サイズ効果を定量的に解析し、その原因と抑制法を明らかにする32)。

第6章では、配線用A1膜を形成する際の、シリコンMOS半導体素子特性に与える影響 を明らかにし、さらに、この損傷は、スパッタリングガス中に水素を混合することによっ て改善できることを示す33)34)。

第7章において、本研究で得た結果をもとに、スパッタリング法により形成した窒化シ リコン膜、SiO₂ 膜、およびA1膜を一貫して用いてシリコンMOS半導体素子を製作し、 スパッタリングによる薄膜の形成がシリコンMOS半導体素子製作に極めて有効なことを 実証する。

第8章では、以上の各章で得た結果を総括する。

第1章参考文献

- 1) 例えば、Proceedings of the 14th Conference on Solid State Devices (Tokyo, 1982) P. 3.
- 2) 徳山: MOSデバイス(工業調査会、1975).
- 3) 原、鈴木、柏木、前田:超LSIプロセスデータハンドブック(サイエンスフォー ラム、1982).
- 4) J. A. Appels, E. Kooi, M. M. Paffen, J. J. H. Schatroje and W. H. C. G. Wevkuylen: Philips Res. Rept, <u>25</u> (1970) 118.
- 5) W. D. Grobman, H. E. Luhn, T. P. Donohue, A. J. Speth, A.
 Wilson, M. Hatzakis and T.H.Chang : IEEE J. Solid State Circuits SC - 14 (1979) 282.
- 6) 難波:応用物理 51 (1982) 166.
- J. L. Vossen and W. Kern: Thin Film Processes (Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978).
- B. Chapmann: Glow Discharge Processes SPUTTERING AND PLASMA ETCHING - (John Wiley&Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1980).
- 9) H. I. Smith: Proc. I E E E. 62 (1974) 1361.
- 10) K. E. Kroell and G. K. Ackermann: Solid State Electronics<u>19</u> (1976) 77.
- 11) W. R. Grove: Phil. Trans. Roy. Soc. London 142 (1852) 87.
- 12) 神山, 菅田: 薄膜工学ハンドブック(オーム社, 1968).
- 13) L. I. Maissel and R. Glang: Handbook of Thin Film Technology (McGraw - Hill, New York, 1970).
- 14) P. D. Davidse and L. I. Maissel: Trans. 3rd Intern. Vacuum Congr. (Stuttgart, 1965).
- 15) S. D. Dahlgren and E. D. McClanahan: Proc. Symp. Deposition

-12 -

Thin Film, 3rd, (Rochester Univ. 1969).

- 16) M. W. Thompson: Phil. Mag. 18 (1968) 377.
- 17) P. Sigmund: Phys. Rev. 184 (1969) 383.
- 18) P. D. Davidse and L. I. Maissel: J. Appl. Phys. 37 (1966) 574.
- 19) H. S. Buther and G. S. Kino: Phys. Fluids. 6 (1963) 1346.
- 20) H. R. Koenig and L. I. Maissel: IBM J. Res. Dev. <u>14</u> 1970) 168.
- 21) P. J. Clarke: U. S. Patent 3,616,450 (1971).
- 22) S. Schiller, U. Heisig and K. Goedike: Thin Solid Film <u>64</u> (1979) 455.
- 23) D. W. Wilson and L. E. Terry: J. Vac. Sci. Technol. <u>13</u> (1976) 157.
- 24) T. Serikawa and A. Okamoto: Thin Solid Film 101 (1983) 1.
- 25) T. Serikawa and A. Okamoto: submitted to J. Electrochem. Soc.
- 26) T. Serikawa and T. Yachi: Jpn. J. Appl. Phys. <u>20</u> (1981) L111.
- 27) T. Serikawa: J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 582.
- 28) T. Serikawa: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L259.
- 29) T. Sakurai and T. Serikawa: J. Electrochem. Soc. <u>126</u> (1979) 1257.
- 30) T. Serikawa and T. Yachi: J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 918.
- 31) 谷内,芹川,和田:信学会半導体トランジスタ研究会技報(1981)SSD80 41.
- 32) T. Serikawa and T. Sakurai: IEEE Trans. Electron Devices E D - 29 (1982) 834.
- 33) T. Serikawa and T. Yachi: IEEE Trans. Electron Devices <u>ED-28</u> (1981) 882.
- 34) T. Serikawa and T. Yachi: IEEE Trans. Electron Devices E D - 28(1981)1187.

第2章 反応性スパッタリング法による 窒化シリコン膜の形成

2-1 緒言

窒化シリコン膜(以下、SiN膜と略記する)は、ち密性に富むために、半導体素子の製造や保護膜として、その応用範囲は極めて広い1)。SiN膜の形成法としては、気相成長法(CVD法)、プラズマCVD法、およびスパッタリング法が一般に知られている1)2)。 CVD法による膜は、選択酸化マスク用として広く使用されているが、750℃以上での高温度処理を必要とするため、半導体素子の保護膜や層間絶縁膜としては使用できない。 一方、プラズマCVD法は、比較的低温度で膜形成が可能なため、保護膜や層間絶縁膜として多くの研究がなされている3)4)。しかし、この方法は、CVD法と同様に、SiH₄と NH₃との混合ガスを用いる。このために、膜中にN-H基やSi-H基が残り、膜特性の劣化が懸念される4)5)。さらに、この方法による膜のち密さも十分ではない3)4)5)。これらの方法に対して、スパッタリング法は、ターゲット表面から叩き出された原子が基板に堆積する原理に基づくために、N-H基やSi-H基の混入はなく、ち密な膜が、低温度で形成できる6)。

スパッタリング法によるSiN膜の形成法としては、窒化シリコンのターゲットから直接 に、SiN膜を得る方法と、Siをターゲットとして、窒素混合ガス中で形成する反応性スパ ッタリング法とがある。後者の方法は、前者の方法に比べて、高純度の膜が得れる利点を 有している。このために、SiN膜の形成には、この反応性スパッタリング法が広く用いら れている7)11)。しかしながら、反応性スパッタリング法は、ターゲット表面での反応とス パッタエッチングとが同時に起るために、化合物から成るターゲットを使用する方法に比 べて複雑な現象を呈する12)16)。

反応性スパッタリング法によるSiN膜の形成には、従来からダイオード方式が広く用い られている7)~11)。しかしながら、種々の特徴を有するマグネトロン方式を用いた報告は ない。このマグネトロン方式は、ダイオード方式に比べて、膜の形成速度が著しく大き く、また、基板表面へのプラズマ照射を抑制できる利点を有している。このために、マグ ネトロン方式による膜は、ダイオード方式による膜とは異る特性を示すと考えられる。さ らに、膜形成時の反応性スパッタリング特性にも不明な点が多い。

本研究の目的は、マグネトロン方式反応性スパッタリング特性とその機構を明らかに し、ち密な窒化シリコン膜を得ることである。本章では、反応性スパッタリング特性とそ の機構、膜特性の形成条件依存性を詳論し、さらに、適正条件の下で形成した窒化シリコ ン膜は、選択酸化マスク用として有用なことを明らかにする。

2 - 2 Ar - N₂ 混合ガス中反応性スパッタリング特性

本節では、スパッタリング装置の特徴を考慮したマグネトロン方式反応性スパッタリン グ特性を明らかにし、その機構を解明する。具体的には、ターゲットにはSiを、スパッタ リングガスにはAr - N₂ 混合ガスを使用し、スパッタリング条件による、スパッタリング ガス 圧、 膜の形成速度や膜組成等のスパッタリング特性の変化とその機構を明らかにす る。

2-2-1 装置と実験方法

本実験には、高周波平板型マグネトロンスパッタリング装置を用いた。図2-1に写真 (a)と概略(b)を示す。ターゲットとしては、5"×15"の大きさ、厚さ5mmの多結晶Si (純度99.999%、Fe<10ppm、SiO₂<1ppm)を用いた。ArとN₂の流量 は、マスフローコントローラにより制御し、所定量混合し、スパッタリング槽内に導入し た。スパッタリングガス圧は、スパッタリング槽と拡散ポンプとの間に設けた可変バルブ により調節した。基板とターゲットとの間隔は50mmである。

Si基板およびA1基板上に、厚さ500nmの膜を、基板温度:200℃、基板回転速 度:10rpm、スパッタリング電力:0.5~3.0kWで形成した。この際の、スパッタ リングガス圧、膜形成速度、膜組成、および、スパッタリングガス組成を測定した。膜組 成は、X線マイクロアナライザにより、スパッタリングガス組成は四重極質量分析装置に より測定した。ターゲットの自己バイアス電圧を、ターゲット裏面の電位を測定し求め た。

2-2-2 結果と考察

以下に、N₂ 分圧の影響、および、Ar - N₂ 混合法の効果に分けて述べる。 (A) N₂ 分圧の影響

- 15 -



図2-1(a) 高周波平板型マグネトロンスパッタリング装置の写真



図2-1(b) 高周波平板型マグネトロンスパッタリング装置の概略図

図2-2は、N₂分圧による膜の形成速度、および、膜の窒素含有量の変化である。 ArとN₂との総流量は100SCCMであり、スパッタリングガス圧は0.56Paである。



図2-2 膜の形成速度および膜中の窒素含有量の窒素分圧依存性

 N_2 分圧が 0.1 2 Paまで増大しても、膜形成速度の変化は小さい。しかし、この圧力以上 になると、膜の形成速度は急激に小さくなる。一方、膜中の窒素含有量は、 N_2 分圧 0.1 2 Pa以上で飽和する。図2 - 3 ならびに図2 - 4 は、 N_2 分圧: 0.2 8 Paで形成した 膜の赤外吸収特性ならびに電子線回折パタンである。SiとNとの結合を示す吸収ピーク が、波数8 4 0 cm⁻¹ と 4 6 0 cm⁻¹ に現われている170。この吸収ピークの位置は、C V D 法 による窒化 シリコン膜とほぼ同じ位置にある。図2 - 4 の回折パタンにはハローがみら れ、アモルファス状態の膜が得られる。



図2‐4 電子線回折パタン スパッタリングガス圧:0.5 6 Pa

反応性スパッタリング法における、SiとNとの反応可能な場所としては、次の場所が考 えられる18)。(1) ターゲット表面、(2) 基板表面、および(3) ターゲットと基板との間の 空間、である。最後の(3)の場所での反応は無視できる。なぜならば、スパッタされたSi原 子が基板に到達するまでの間に窒素と衝突する回数が高々1回のN₂分圧: 0.12Paにおいて、すでに窒化シリコン膜が得られているからである。一方、マグネトロン方式においては、高密度なプラズマがターゲット近傍に局在する。このため、基板表面よりもターゲット表面での反応がより活発である。

Siターゲット表面では、窒化反応とスパッタエッチングとが同時に進行している1619~ 21)。N₂ 分圧が小さい場合には、窒化反応速度が小さく、スパッタエッチング速度を下回 る15)。このために、ターゲット表面は、Siの状態になっている。一方、N₂ 分圧を大きく し、反応速度がスパッタエッチング速度以上になると、ターゲット表面は、窒化物でおお われる。窒化物等の化合物のスパッタエッチング速度は、Si等の金属における速度より も、一般に小さい2)。また、化合物の、高エネルギイオンの衝突による二次電子放出係数 は、金属よりも大きい2)。すなわち、入射イオンのエネルギの内、二次電子の放出に費す 割合が増大する。これらの理由から、N₂ 分圧を 0.1 2 Pa以上にすると、膜の形成速度が 急激に減少する。さらに、N₂ 分圧が小さい場合の膜は、膜中の窒素が欠乏し、一方、N₂ 分圧を大きくすると、膜中の窒素含有量が増大し、飽和する。

以上に述べたように、N₂分圧の増大に伴う膜形成速度、および、膜組成の変化は、Si ターゲット表面での、窒化反応とスパッタエッチングとから説明できる。

(B) Ar - N₂ 混合法の効果

(i) 反応性スパッタリング特性

本節での実験は、表2 - 1 に示す工程に従って行った。この方法では、ArとN₂ とを混合した後に放電を開始する、従来からの方法とは異り、Ar中で放電を開始した後、N₂ を 導入する。実験パラメータは、N₂ 流量、Ar流量、Ar圧やスパッタリング電力である。さ らに、N₂ 流量の設定法としては、徐々に増加し所定の値にする方法と、N₂ 流量を一旦大 きくした後、徐々に減少する方法とを用いた。

図2-5は、Ar流量が5SCCMの時の、膜の形成速度、膜中の窒素含有量、スパッタ リング槽内の圧力、および、ガス組成の、N₂流量,および、その増減による変化であ る。このときのAr圧は0.56Paである。膜形成速度は、N₂流量を増大すると徐々に変化 し、臨界流量 fc_1 で急激に減少し、初期の値の約25%になる。しかし、さらにN₂流量を 増し、 fc_1 以上にしても膜形成速度の変化はない。反対に、N₂流量を減少していくと、 上記臨界流量 fc_1 を過ぎても膜形成速度は増大せず、 fc_1 よりも小さな臨界流量 fc_2 で急増し、流量を増大した場合の値に戻る。すなわち、N₂流量の増減に対して、ヒステ

- 19 -

表 2-1 膜形成工程

	手 順
(1)	Arを所定の流量、スパッタ槽内に導入する。
(2)	所定の圧力に設定する。
(3)	放電を開始し、所定のスパッタリング電力とする。
(4)	所定の流量のN ₂ を導入する。
(5)	シャッタを開いて、膜形成を行う。



図2-5 N₂ 流量に対する、膜の形成速度、膜中の窒素含有量、スパッタリングガス圧,およびガス組成の変化 Ar流量:5SCCM, Ar圧:0.56Pa, スパッタリング電力:3 kW

膜中の窒素含有量は、N₂流量の増大に伴い増加し、臨界流量 fc_1 以上では変化しない。N₂流量を減少すると、流量 fc_2 までは一定値を示す。しかし、この流量以下にすると、増大した場合の値になる。スパッタリングガス圧やガス組成も、膜形成速度と同様に、臨界流量 fc_1 、および、 fc_2 で急激に変化し、さらにN₂流量の増減に対してヒステリシス現象を示す。

図2-6は、N₂流量の増減に伴う、ターゲットに誘起される自己バイアス電圧Vsbの変化である。スパッタリング条件は、図2-5と同じである。Vsbは、ターゲット裏面の電圧を測定した。N₂流量を7.8 SCCM(図2-5の f_{c_1})まで増大しても、Vsbは



図2 - 6 N₂ 流量によるターゲット自己バイアス電圧の変化 スパッタ条件は
 図2 - 5と同じ

-250 Vと一定である。しかし、これ以上の流量にすると、-250 Vから約-100 V に急激に減少し、その後は、一定となる。一方、N₂流量を減らすと、5.6 S C C M (図2-5の fc_2)までの変化は小さいが、この流量以下になると再び-250 V に戻 る。このように、自己バイアス電圧 V sbも、図2-5におけるスパッタリング特性と同様 に、臨界流量で急激に変化し、また、ヒステリシス現象を示す。

Siターゲット表面では、窒化物の形成とスパッタエッチングが同時に起っている。N₂ 流量が小さい場合、ターゲット表面を窒化物でおおうには、窒素が不充分であり、ターゲット表面は金属Si状態である16~19。このために、膜形成速度の変化は小さい。さらに、 N₂流量が、図2 - 5における臨界流量 fc_1 よりも小さい領域では、導入されたN₂ は膜 中に効率良く含有される。このために、N₂をスパッタリング槽に導入しているにもかか わらず、圧力の増大やガス組成の変化は小さく、また、膜中に含有される窒素量は、N₂ 流量の増大と共に大きくなる。

N₂ 流量が臨界流量 fc_1 に達した時に、ターゲット表面を窒化物でおおうに充分なN₂ 流量となる。この臨界流量において、スパッタリング特性が急激に変化する。この理由と して、次のことが挙げられる。まず、(1) ターゲット表面が窒化物でおおわれ、スパッタ リング率(入射イオン1 個当りのスパッタ原子数)が低下すること、次に、(2) ターゲッ ト表面が窒化物でおおわれ、二次電子放出係数が大きくなること。第二の事項は、図2 -6 に示したように、スパッタリング電力を一定としているために、ターゲットとプラズマ との間の電圧、すなわち、自己バイアス電圧 V sbを小さくする。このように、ターゲット に入射するイオンのエネルギが小さくなり、さらに、第1の事項のスパッタリング率が減 少することから、臨界流量 fc_1 で膜形成速度が急激に小さくなる。N₂ 流量が fc_1 以上 になり、膜形成速度が小さくなると、膜中に含有されて消費される窒素量も少なくなる。 導入した窒素の一部が膜中に含有され、残りは不用となるため、スパッタリングガス圧は 急激に大きくなり、また、スパッタリングガス中の窒素量も増大する。さらに、この状態 では、ターゲット表面は窒化されているために、膜中の窒素含有量は一定となる。膜中に 含有されずに不用となった窒素は、スパッタリング系外に排気される。

一方、N₂ 流量を減少しても、臨界流量 fc_1 では、N₂ 流量を増大した場合のスパッタ リング特性に戻らない。これは、ターゲット表面がすでに窒化物でおおわれ、スパッタエ ッチング速度が小さくなるために、ターゲット表面を窒化物でおおうに必要な窒素流量 は、 fc_1 よりも少なくてもよいからである。 fc_1 よりも小さな臨界流量 fc_2 におい

-22 -

て、ターゲット表面を窒化物でおおっておくことが最早出来なくなり、N₂流量を増大した場合の値に戻る。

図2-6における自己バイアス電圧Vsbの変化も、図2-5と同様に説明できる。Si ターゲットの表面が窒化物でおおわれると、高エネルギイオンの衝突による二次電子放出 係数が増大する2)8)。スパッタリング電力を一定に保持しているために、自己バイアス電 圧Vsbは急激に小さくなる。一方、N2流量が減少し、ターゲット表面が金属Si状態に戻 ると、二次電子放出係数が小さくなり、Vsbは大きくなる。この自己バイアス電圧Vsbの 変化が、ターゲット表面での窒化物と共に、図2-5でのスパッタリング特性に変化をも たらすことは前述した。

図2 - 7 は、Ar流量をパラメータとした時の、N₂ 流量によるスパッタリング時の圧力 変化である。N₂ 導入前のAr圧は、バッフルバルブのコンダクタンスを調節して、すべて の場合、0.5 6 Paとした。Ar流量が小さい場合(これは図2 - 5 に対応する)、圧力は急



図 2 - 7 Ar流量をパラメータとした時の、N₂流量によるスパッタリングガス圧の変化 Ar E: 0.56Pa,スパッタリング電力:3kW

激な変化を示し、N₂ 流量の増減に伴うヒステリシス現象は顕著である。しかし、Ar流量 を大きくし、100SCCMでは、ヒステリシス現象は現れない。図2-8は、Ar流量が 100SCCMの場合の、膜の形成速度、膜中の窒素含有量やスパッタリング時の圧力、 および、ガス組成の、N₂ 流量とその増減による変化である。いずれの特性の変化も滑ら かであり、ヒステリシス現象は現れない。

スパッタリング槽内に導入される窒素の一部は、ターゲット表面での窒化反応に消費され、膜中に含有される。残りの窒素はバッフルバルグを通じて排気される。Ar流量を増大した場合、所定のAr圧に設定するために、バッフルバルブのコンダクタンスを大きくす



図 2 - 8 N₂ 流量に対する、膜の形成速度、膜中の窒素含有量、スパッタリングガス
 圧、および、ガス組成の変化 Ar流量: 100SCCM, Ar圧: 0.56Pa、スパッタリング電力: 3 kW

る。したがって、Ar流量の増大と共に、スパッタリング槽から排気されるN₂ 流量も増大 する。このため、図2 - 7に示したように、Ar流量の増大に伴い、臨界流量 fc_1 は大き くなり、この fc_1 での圧力の変化は小さくなる。さらに、Ar流量が大きくなり、100 SCCMになると、ヒステリシスは認められなくなり、図2 - 8に示した結果となる。

図2 - 9は、Ar流量が27SCCMでの、Ar圧による臨界流量 fc_1 の変化である。 Ar圧の増大と共に、 fc_1 は減少する。すでに述べたように、Ar圧はバッフルバリブのコ ンダクタンスにより調節する。Ar圧を小さくする、すなわち、コンダクタンスを大きくす ると、スパッタリング槽から排気される窒素流量が増大し、この結果、臨界流量 fc_1 が 大きくなる。



図2 - 9 Ar圧による臨界窒素流量fc1 の変化

図2 - 10には、臨界流量fc1のスパッタリング電力による変化が、シャッタ開閉の 場合について示してある。fc1は、スパッタリング電力と共に、線型に増大する。ま た、このfc1は、シャッタを開いている方が閉じている場合よりも大きい。スパッタリ ング電力を大きくすると、スパッタエッチング速度が大きくなる。このため、ターゲット 表面を窒化物でおおっておくに必要な臨界流量 fc1 は大きくなる。一方、シャッタを閉 じると、この臨界流量 fc1 は小さくなる。しかし、この機構の詳細は不明である。



図2 - 10 スパッタリング電力による臨界窒素流量 fc1 の変化

以上のように、反応性スパッタリングの諸特性は、Siターゲット表面での窒化反応、スパッタエッチング、および、スパッタリング槽からの窒素の排気特性を考慮することにより説明できることが明らかとなった。

(ii) 反応性スパッタリング特性のモデル設定

以下では、反応性スパッタリング特性をモデル化し、考察する。

図2-11は、窒素分圧に対する、膜の形成速度と膜中の窒素含有量の変化であり、図 2-2における実験を、さらに高分圧にまで拡張したものである。膜の形成速度と窒素含 有量との積から、膜中に含有されて消費される窒素量が求まる。図2-12は、スパッタ リング槽内の四重極質量分析スペクトルであり、スパッタリング電力がON(a)、およびO



図2-11 膜の形成速度および膜中の窒素含有量の窒素分圧による変化

FF(b)の時を比較して示す。N⁺ やN₂⁺ による窒素のピークは、ONからOFFにする と高くなる。これは、スパッタリング槽内に導入した窒素の一部が、スパッタリング時に 膜中に含有されるからである。このN⁺ やN₂⁺ のピーク高さの変化とN₂ 流量から求め た、膜中に含有されて消費される窒素量の窒素分圧依存性が、図2 - 13に示してある。 同図には、図2 - 11から求めたデータも併記してある。このデータは、四重極質量分析 から求めた消費量と、窒素分圧 0.7 Paで一致するように規格した。両データは、低い窒素 分圧領域でも良く一致する。図2 - 13から、窒素分圧が小さい領域では、分圧に比例し て消費量は増大する。しかし、窒素分圧 0.1 Pa近傍に鋭いピークを成した後、急激に減少 し、一定となる。このピークよりも低分圧側では、スパッタエッチング速度が窒化速度を うわ回る。一方、高分圧側では、反対となり、ターゲット表面が窒化物でおおわれる。

スパッタリング槽内に導入した窒素の一部は、図2 - 13に示した窒素分圧依存性に従って膜中に含有されて消費されるが、残りは排気される。窒素分圧をPN₂ (Pa)、導入されるN₂ 流量をJ [SCCM]、窒素消費量をNc(PN₂) [ccPa/min]、バッフルバル



図2-12 スパッタリング電力ON(a)、およびOFF(b)時の四重極質量分析 スペクトル

ブのコンダクタンスをC [SCCM/Pa] とすると、これらの間には次式が成り立つ。 $J = Nc(PN_2) + C \cdot PN_2 \cdots (2 - 1)$

上式の第2項は、スパッタリング槽外に排気されるN₂流量である。コンダクタンスC は、Ar流量 J Ar [S C C M] やAr EP in Pa] と次式で関連している。

 $J Ar = C \cdot P in \cdots (2 - 2)$


図2-13 窒素分圧による窒素消費量の変化

式(2 - 1)、および、式(2 - 2)から、N₂流量J、Ar流量JAr、および、Ar圧Pi nが与えられると、窒素分圧PN₂の変化を求めることができる。具体的には、式(2 - 1)を、

Nc $(PN_2) = J - C \cdot PN_2 \cdots (2 - 3)$

のように変形し、式(2-3)の右辺と左辺の窒素分圧依存性を同一図面上に図示することにより、曲線 $Nc(PN_2)$ と、直線 $J - C \cdot PN_2$ との交点から窒素分 EPN_2 が求められる。直線 $J - C PN_2$ の、縦軸との切片は N_2 流量Jで、傾きはバッフルバルブコンダクタンスCである。

上記方法による、N₂ 流量による窒素分圧の変化を図2 - 14に示す。同図には、窒素 分圧対窒素消費量曲線の外に、その曲線の最大傾斜が破線で示されている。この図は、Ar 流量が5SCCMとし、コンダクタンスCを破線の傾斜Coよりも小さくした場合のもので ある。N₂ 流量がJ₁、J₂、J₃、J₄と増加すると、交点は1、2、3、4と移動 し、窒素分圧は徐々に大きくなる。しかし、J₄からJ₅に増大すると、交点は4から5



図2 - 14 Ar流量が小さい場合の、窒素消費曲線Ncと直線J-C・PN₂、および、N₂流量による窒素分圧の変化

の位置に飛び、窒素分圧は急激に増大する。逆に、 N_2 流量が J_5 から減少すると、 J_4 を過ぎても、7、8と分圧の大きい所に交点があるため、窒素分圧は連続的に変化する。 しかしながら、 J_2 より小さくすると、交点は8から2の位置に飛び、窒素分圧は急減 し、 N_2 流量を増加した場合の値に戻る。同図右上には、上述の方法により求めた、 N_2 流 量による窒素分圧の変化が示してある。窒素分圧は急激な変化を示し、また、ヒステリシ ス現象がみられる。

これに対して、図2-15は、Ar流量を100SCCMと大きくし、コンダクタンスC が破線の傾斜Coよりも大きい場合の、N₂流量によるN₂分圧の変化を示す。この場合、コ ンダクタンスCが小さな図2-14の場合と異り、N₂流量をJ₁からJ₅まで増加し、 再びJ₁まで減少しても、交点は1から9まで連続的に変化する。同図右上には、N₂流 量による窒素分圧の変化が示してある。N₂流量の増減に伴う窒素分圧の変化は滑らかで あり、ヒステリシスも現われない。また、上述の議論から、コンダクタンスCが傾斜Coよ りも小さいか否かで、ヒステリシスが現れるか否かが定まる。例えば、傾斜Coに対応する Ar流量は62SCCMであり、図2-7に示すように、これ以上の流量では、ヒステリシ スは現れない。

Ar圧による臨界流量 fc_1 の変化(図2-9)は、図2-14や図2-15における直線: Nc(PN₂) = J - C・PN₂の傾きCを変化させることにより求めることができる。Ar圧を大きくする、すなわち、コンダクタンスCを小さくすると、臨界流量 fc_1 は小さくなり、図2-9の結果となる。

以上述べたように、 $Ar - N_2$ 混合法による反応性スパッタリング特性の変化に対して、 膜中に含有され消費される窒素量、 N_2 流量、および、排気特性を考慮したモデルを提案 し、これにより、実験結果を良く説明できた。さらに窒化シリコン特有のCo(図2 - 1 4 や図2 - 15における最大傾斜)と、スパッタリング装置のコンダクタンスCとの間の大 小関係により、反応性スパッタリング特性に上記ヒステリシスが現れるか否かが定まるこ



図2 - 15 Ar流量が大きい場合の、窒素消費曲線Ncと直線J-C・PN₂、および、N₂流量に よる窒素分圧の変化

とを明らかにできた。

反応性スパッタリング法による化合物薄膜形成の利点は、本章緒言で述べたことの外 に、化合物の組成を任意に制御できることである。この利点を考慮して、電子部品とし て、A1、Ti、ZnとOやNから成る任意の組成を有する化合物薄膜の形成が、本研究と同様 な方法により行なわれている20)~24)。これらの化合物薄膜形成の機構に対する考察は、 すべて、ターゲット表面での反応速度とスパッタエッチング速度とから行なわれていた。 さらに、このヒステリシスが現れるか否かの判定は、試行錯誤的に行われていた。これに 対して、本研究では、反応速度とスパッタエッチング速度の外に、スパッタリング装置の 特性をも考慮したモデルを提案し、実験結果を良く説明できた。さらに、ここで提案した モデルは、他のスパッタリング装置を用い、他の化合物薄膜を、反応性スパッタリング法 により形成する際の良い指針となる。

2-3 反応性スパッタリング法による窒化シリコン膜の特性

本節では、スパッタリング条件による膜特性を詳細に述べ、適正条件の下では、ち密で ストキオメトリの窒化シリコン膜が得られることを述べる。

2-3-1 試料作製と測定

(A) 試料作製

本実験に用いた窒化シリコン膜は、図2 - 1 に示した装置を用い、反応性スパッタリン グ法により製作した。

Siターゲット(純度:99.9999%、大きさ15"×5")を用い、50%Ar-50% N₂ 混合ガス中で、厚さ100~200nmの膜を、Si基板、および、A1基板上に形成した。本研究での主な実験パラメータは、スパッタリングガス圧であり、0.3Paから 6.7Paの範囲で変化した。他の条件は、表2-2に示す値に固定した。

$\overline{\Delta} \Delta^{-} \Delta^{-} R R R R R R R R R R R R R R R R R R R$:件	形成条	膜	- 2	3	表2	
---	----	-----	---	-----	---	----	--

(1) スパッタリング電力	: 3 k W	(4) 基板支持台回転速度 :	10rpm
(2) 基板温度	: 2 0 0 °C	(5) 背圧 : <	$2 imes 10^{-4}$ Pa
(3) スパッタリングガス流量	: 1 0 0 SCCM	(6) 基板とターゲットとの間	隔:50mm

(B) 測定

形成した窒化シリコン膜について、次の項目を測定した。(1) 形成速度、(2) エッチン グ速度、(3) 赤外吸収特性、(4) 組成、(5) 密度、(6) 表面状態、(7) 屈折率、(8) 比抵 抗、(9) 絶縁耐圧、(10) 内部応力。

エッチング速度の測定には、30℃の緩衝弗酸溶液〔100m1 (50%HF) + 860m1 (40%NH₄ F)〕を用いた。

赤外吸収特性は、透過法により求めた。

膜の組成は、オージェ電子分光法、および、測定した屈折率と密度とを用いてLorentz-Lorenzの関係式から求めた25)。なお、膜の密度は重量法により測定した。

膜の表面状態は、カーボンレプリカ法透過電子顕微鏡写真により、膜堆積後、ならび に、上記緩衝弗酸溶液に約5秒間浸した後の試料について評価した。

膜の比抵抗と絶縁耐圧は、MIS(A1電極 - SiN膜 - Si基板)ダイオードを作製し、A1 電極に負電圧を印加して測定した。

膜の内部応力は、ニュートンリング法により測定し、計算により求めた26)。計算の詳細は、第3章に記述してある。

さらに、窒化シリコン膜の、酸素の拡散に対する阻止能を求めた。この膜を、1000 ℃の湿式雰囲気中に370分間晒し、表面酸化膜の厚さを測定して求めた。上記条件下で のSi基板上の酸化膜の厚さを、SiN膜上の酸化膜厚で割った値として、上記阻止能を定義 した。

2-3-2 結果と考察

50%Ar - 50%N₂ 混合ガスでは、アモルファス状の窒化シリコン膜が得られること は、前節において明らかにした。図2 - 16は、緩衝弗酸溶液中エッチング速度に与える スパッタリングガス圧の影響を示す。エッチング速度は、圧力: 0.56Pa近くで最小値を 示し、また、圧力: 1.5Paで急激に大きくなる。図2 - 17は、膜の組成、膜の密度,お よび、屈折率のスパッタリングガス圧による変化である。膜の組成は、同図中に示した屈 折率と密度とを用い、Lorentz - Lorenzの関係式により求めた。膜の密度、および、屈 折率は、エッチング速度が最小となる 0.56Paにおいて、最大となり、2.97 g/cm ³、および、1.97を示す。また、この圧力での膜の組成N/Siは1.42と、ストキオ メトリの値 1.33に近い。また、組成N/Siは、圧力の増大と共に、Nが欠乏する傾向を 示す。



図2-16 スパッタリングガス圧による膜のエッチング速度の変化

図2 - 18は、スパッタリングガス圧が0.3Pa、0.56Pa、および、6.7Paで形成した 膜の、形成した後、および、30℃の緩衝弗酸溶液により極く短時間エッチング(スライ ト・エッチング)を施した後の、膜表面のレプリカ写真である。形成した直後での膜の表 面は、0.56Paのものが最も滑らかであり、一方、6.7Paでの膜には約100nmの周期 の起伏が見られる。スライトエッチングを施すと、いずれの膜の表面も荒れてくる。この 表面の荒れは、0.56Paでの膜が最も小さく、6.7Paでの膜が最も顕著である。6.7Paで の膜には、直径数nmの微小な空孔が多数観察され、この空孔のために、膜の密度が小さ くなる。



図2-17 スパッタリングガス圧による、膜の組成、膜の密度、および屈折率の変化

図2-16、図2-17、および図2-18から次のことが結論される。(1)0.56Pa近 傍で、密度、組成共にCVD法による膜に匹敵する膜が得られる。(2)スパッタリングガス 圧を高くすると、膜中に多量の空孔を有する、密度の小さな膜となる。

図2-19は、スパッタリングガス圧: 0.3 Pa、0.5 6 Pa、および 6.7 Paで形式した膜の電流 - 電圧特性を示す。試料は、A1(500 μ m ϕ)電極 - SiN膜 - (100) p型Si 基板の構造を成し、A1電極に負電圧を印加して測定した。圧力: 0.3 Paと 0.5 6 Paでの膜は、ln I 対 \sqrt{E} の関係が線形となり、Pool - Frenkel伝導機構を示す11)。一方、圧力が大きい場合の膜は、湾曲した関係を示す。同図には、絶縁耐圧が矢印で示してある。圧力が0.5 6 Paでの膜が最大の絶縁耐圧と比抵抗を示す。反対に、0.3 Paで形成した膜は最も小



図2-18 SiN膜表面のスパッタリングガス圧による変化を示すレプリカ写真

さな値となる。

スパッタリング時には、ターゲット表面は窒化シリコンによっておおわれている。この 窒化シリコンは、ArイオンやNイオンの衝突によって、平均値が10eVのエネルギ分布を



図2 - 19 SiN膜の電流 - 電圧特性 膜厚: 0.15 µm

有して、ターゲット表面から叩き出される27)。この窒化シリコンは、Ar原子やN原子との 衝突を繰り返しながら飛行する。この衝突によって、ターゲット表面で得たエネルギや方 向性を失う。図2-20は、スパッタリングガス圧による膜の形成速度の変化である。膜 の形成速度は、スパッタリングガス圧の増大に伴い減少する。この減少は、スパッタされ た粒子が、Ar原子やN原子との衝突により、スパッタ時の方向を失うためである28)。さ らに、この時の基板面での入射角分布は、垂直成分だけでなく、斜め成分や水平成分を有 してくる29)30)。



図2-20 スパッタリングガス圧による膜の形成速度の変化

図2 - 16に示したように、スパッタリングガス圧: 1.5 Paでエッチング速度は急激に 増大する。この圧力での、スパッタ粒子が平均熱エネルギになるまでに飛行する距離は、 スパッタ粒子をSi₃N4と仮定すると、35mmとなる29)。しかし、本実験におけるスパ ッタリングガス中には、Arよりも質量の小さなNが50%混合してあるため、さらにこの 距離は大きくなる。すなわち、圧力: 1.5 Paでは、ターゲットから50mm隔った基板上 では、ほぼ平均熱エネルギを有していると考えられる。

スパッタされた粒子がエネルギを失うと、基板上での次の効果が抑制される110。(1) 基 板面での表面拡散と、(2) 弱く結合した粒子の、基板面からの再放出、である。さらに、 エネルギを失うと同時に、基板面へのスパッタ粒子の入射角もランダムになってくる。こ のために、基板面に入射する粒子の入射角分布には、垂直だけでなく、斜め方向や水平方 向の成分が混ってくる。この斜め方向成分や水平方向成分を持つ入射粒子は、基板面や形 成しつつある膜の表面の凹凸により遮られる。さらに、表面拡散が抑制されているため に、凹凸により遮られた領域は、微小な空孔として残る2031)。その結果、図2 - 18に示 したように、スパッタリングガス圧を大きくすると、多量の微小空孔を含む膜構造とな る。さらに、スパッタリングガス圧が大きい場合、弱く結合した粒子の再放出が押えられ

-38 -



図2 - 21 オージェ電子分光法による膜組成分布 (a): 0.56Pa



図2-21 オージェ電子分光法による膜組成分布 (b):6.7Pa

る。これらの原因により、スパッタリングガス圧が1.5 Pa以上の圧力で形成した膜のエッ チング速度は、異常に大きくなり、比抵抗や絶縁耐圧は小さくなる。

図2-21は、オージェ電子分光法により測定した膜組成の厚さ方向分布である。 0.56Paで形成した膜(a)では、膜はSiとNとから構成されおり、膜表面ならびに基板と の界面にのみ酸素が検出される。しかし、6.7Paでの膜(b)では、膜中に多量の酸素が検 出される。これは、この圧力で形成した膜が多量の空孔を有する膜構造となっているた め、大気中の酸素と容易に反応したからと考えられる。

図2-16と17に示したように、スパッタリングガス圧をさらに小さくすると、エッ チング速度は大きくなり、屈折率は小さくなる。図2-22は、アース電位に対する基板 支持台の電位の、スパッタリングガス圧による変化である。基板支持台は負電位を示し、 圧力が1Pa以下になると急激に大きくなる32)33)。プラズマの電位は、スパッタリング槽 の電位すなわちアース電位とほぼ一致するため、ここに示した電位はプラズマに対する値 である34)。スパッタリングガス圧を小さくすると、膜の形成途中に膜の表面がイオンの 衝突をより多く受け、この結果、膜特性が劣化したと考えられる。このことは、外部から 高周波電圧を印加すると、膜のエッチング速度が大きくなり、また、膜の表面が荒れてく ることからも確認されている35)。



図2-22 スパッタリングガス圧による基板支持台電位の変化

- 40 -

図2-23は、1000[°]Cの湿式雰囲気中に370分間晒した時の、酸素の拡散に対する阻止能 η の、スパッタリングガス圧による変化を示す。阻止能 η は、図中に示すように、(100)面のSi基板上に形成された酸化膜厚を、窒化シリコン膜上の酸化膜厚で割った値である。この阻止能 η は、スパッタリングガス圧に顕著に依存し、0.56Paで最大



図2-23 スパッタリングガス圧による阻止能 η の変化

となる。図2-24は、熱処理を施したこの膜を、オージェ電子分光法により組成分析した時の、表面からの組成変化である。酸素Oは、スパッタエッチング時間25分間のところまでに存在し、それよりも深い位置には認められない。図2-25は、熱処理を施した膜の表面状態であり、(a)はηが最大となる0.56Paでのものを、(b)はηが小さな5.6



図2-24 熱処理を施した膜の組成分布 熱処理条件:1000℃湿式雰囲気中370分,スパッタリングガス圧: 0.56Pa

Paでのものである。 0.5 6 Paでの膜(a)は、膜形成直後(図2 - 18)におけると同様に 平滑な表面状態を示している。しかし、 5.6 Paでの膜(b)は、(a)に比べて、表面の凹凸 が激しいばかりでなく、膜形成直後(図2 - 18)よりも荒れてくる。

図2 - 17に示したように、0.56Paで形成した膜はち密であるために、高温度・長時間の熱処理においても、酸素Oの拡散を良く阻止し、阻止能 η として35が得られる。このことは、Si基板を1μm厚酸化する場合には、選択酸化用マスクとしてのSiN膜の厚さ



熱処理条件は図2-24と同じ

は30 n m で良いことを意味する。この高い阻止能のために、図2 - 24に示したよう に、酸素は表面近傍に局在し、また、平滑な表面状態となる。これに対して、高いスパッ タリングガス圧での膜は、ち密さに欠け、膜中に多量の微小空孔を有する。このために、 酸素の拡散が容易となり、酸化速度が大きくなる。この結果、阻止能ηは、圧力と共に急 激に小さくなり、図2 - 25(b)に示すように表面荒れが顕著となる。 本反応性スパッタリング法により形成した窒化シリコン膜は、すべて、圧縮応力を示し た。この応力は、スパッタリングガス圧の増大に伴い小さくなる。

以上述べたように、マグネトロン方式反応性スパッタリング法により形成した窒化シリ コン膜は、その形成条件、特に、スパッタリングガス圧に著しく依存することを明らかに した。さらに、適正圧力での膜は、CVD法による膜に匹敵する、ち密で、酸素の阻止能 にすぐれた特性を示す膜が低基板温度で初めて得られた。表2 - 3に、スパッタリングガ ス圧が0.5 6 Pa、および、6.7 Paで形成した膜の特性をまとめて示す。

P ressure	0.56Pa	6.7 Pa
Film Density	2.97g/cm ³	2.28 g / cm ³
Refractive Index	1.97	1.8 2
Composition N/Si by L-L	1.4 2	1.1 5
Correlation		
Infrared Absorption Peak	840 cm ⁻¹ , 460 cm ⁻¹	900 cm ⁻¹ , 460 cm ⁻¹
Etching Rate(30°C BHF)	1.7 nm⁄min	2 0 0 nm⁄min
Dielectric Strength	5.5 $ imes$ 1 0 6 V / cm	$3.5 imes1$ 0 6 V / cm
Resistivity(E=3×10 ⁶ V/cm)	$3 imes 1 \ 0^{11} \ \Omega$ • cm	$3 imes 1$ O 10 Ω \cdot cm
S tress	$5 imes 1$ O 9 dyn/cm²	$1 imes 1$ 0 9 dyn/cm²
	(Compressive)	(Compressive)
η	3 5	1.5

表2-3 膜の特性の比較

2 - 4 反応性スパッタリング法による窒化シリコン膜の選択酸化マスクへの応用 前節において、適正条件のもとで形成した窒化シリコン膜は、ち密で、酸素の拡散に対 する阻止能が十分大きいことを明らかにした。本節では、この窒化シリコン膜がMOS半 導体素子製作用として有用なことを明らかにする。 2 - 4 - 1 シリコンMOS半導体素子の製作と特性測定

本窒化シリコン膜を選択酸化マスクに応用し、シリコンMOS半導体素子を製作した。 その工程を図2-26に示す36)37)。Si基板(B添加p型、比抵抗3~5 Ω cm、(100) 面)表面を、厚さ60nm熱酸化した後、本SiN膜を150nm厚形成し、パタン形成を 行う(工程1)。これをマスクとして、1000℃の湿式雰囲気中で370分間熱酸化 し、素子間分離用フィールドSiO2膜を形成する(工程2)。その後、工程1でのSiN膜 と、その下の熱酸化膜を除去し、再度、酸化膜の形成と除去を行う(工程3、4および 5)。工程6で、ゲートSiO2膜を形成した後、多結晶シリコン電極やソース、ドレイン 拡散層の形成等の工程を経て半導体素子が形成される。工程4と5を行う理由は、工程2 のフィールドSiO2膜の形成中に、SiN膜のN原子が下層のSiO2膜を貫通し、Si-SiO2界 面に、SiNが新たに形成されることが考えられるからである。この状態でゲートSiO2膜を 形成すると、SiNが存在する場所では、ゲートSiO2膜の成長が阻止され、絶縁耐圧に乏し いゲートSiO2膜となる。したがって、工程4により、このSiNを酸化物に一度変え、工程 5によりこれを除去する38)。

半導体素子製作に用いた窒化シリコン膜は、50%Ar - 50%N₂ 混合ガス中で、スパ ッタリングガス圧: 0.56Pa、基板温度: 200℃で形成した。このようにして形成した



図2-26 MOS半導体素子の製作工程

シリコンMOSトンジスタの閾値電圧および移動度、さらに、ゲートSiO₂ 膜の絶縁耐圧 特性を測定した。

2-4-2 測定結果と考察

SiN膜パタンの部分に、ゲートSiO₂ 膜が形成され、能動領域となることは、図2-26 において説明した。したがって、このSiN膜パタンが大きな阻止能を有するだけでは不充 分であり、ゲートSiO₂ 膜の特性を損ってはならない。このゲートSiO₂ 膜は、フィールド SiO₂ 膜形成後、SiN膜とその下層のSiO₂ 膜を除去し、再度、薄い酸化膜を形成し、再び これを除去した後に形成される。この余計とも考えられるSiO₂ 膜の形成と除去の工程 は、ホワイトリボン効果によるといわれているゲートSiO₂ 膜の耐圧劣化を阻止する目的 で行れる37)。図2-27には、本SiN膜(0.56Paで、厚さ150nm形成)を用い、図



図 2 - 27 ゲートSiO₂ 膜の絶縁耐圧分布 ゲートSiO₂ 膜の厚さ: 6 0 nm

2 - 26に示した工程を経て、トリクレン酸化法により形成したゲートSiO₂ 膜の絶縁耐 圧特性を示す。このゲートSiO₂ 膜の厚さは60 n m である。 7.8 MV/cmにピークを有 する分布となり、すべての試料で 6.6 MV/cm以上の耐圧が得られる。

図2 - 28は、図2 - 26に示した工程に従って形成したMOSトランジスタの閾値電 圧、および、移動度のチャネル長依存性である。この時のゲートSiO₂ 膜の厚さは66 n mである。閾値電圧は、基板のアクセプタ濃度NA: 3.5×10¹⁵ 1/cm³ 、界面電荷 密度Qssが存在しないとした時の計算値と良く一致する。さらに、移動度µ_{EE}は、0.07 m² /V·s以上である。これらの結果より、スパッタリング法によるSiN膜を用いたことに よる、基板表面の汚染や基板への欠陥の導入が無いことが明らかとなった。ちなみに、同 一工程を経て形成した1トランジスタダイナミックメモリセルの情報保持特性も良好であ った。



図2-28 MOSトランジスタにおけるチャネル長による閾値電圧および移動度の変化

従来、シリコンMOS半導体素子製作のための選択酸化マスク用窒化シリコン膜は、専 ら、気相成長法により形成されていた。しかし、本研究の結果から、マグネトロン方式反 応性スパッタリング法により、選択酸化マスクとして有用な窒化シリコン膜が低基板温度 で形成できることが初めて示された。 2-5 結言

SiのAr - N₂ 混合ガス中マグネトロン方式反応性スパッタリング法による窒化シリコン 膜の形成の研究を行った。結言として、反応性スパッタリング特性に関することと、膜特 性、ならびに、選択酸化マスクへの応用に関することの二つに分けてまとめる。

2-5-1 反応性スパッタリング特性について

(1) スパッタリング時の窒素分圧により、膜形成速度、および、膜組成が著しく変化 し、分圧 0.1 2 Pa以上では、アモルファス状の窒化シリコン膜が得られる。これらの変化 は、Si ターゲット表面での、窒化速度とスパッタエッチング速度とから説明できる。

(2) Ar中で放電を開始した後、N₂を導入する方法において、膜の形成速度、膜中の窒素含有量、スパッタリングガス圧やガス組成は、N₂流量に対して急激に変化し、さらに、N₂流量の増減に伴いヒステリシス現象を示す。また、このヒステリシス現象の現われないスパッタリング条件も明らかにした。

(3) 上記(2)の変化に対し、膜中含有による窒素消費量の窒素分圧依存性、N₂流量、 および、スパッタリング装置の排気特性を考慮したモデルを提案した。さらに、このモデ ルにより実験結果を良く説明できることを示した。

以上の結果は、本研究での窒化シリコン膜以外の他の化合物薄膜を反応性スパッタリン グ法により形成する場合の有益な指針となると考える。

2-5-2 窒化シリコン膜の特性と選択酸化マスクへの応用について

(1) 窒化シリコン膜の特性は、スパッタリングガス圧に著しく依存して変化し、ち密で ストキオメトリの膜形成に適正な圧力が依存することを明らかにした。

(2) 上記適正条件で形成した膜は、低基板温度形成にもかかわらず気相成長法による膜に匹敵する、ち密で、酸素の拡散に対する阻止能にすぐれた特性を示すことを明らかにした。

(3) 本方法で得た窒化シリコン膜は、選択酸化マスク用として、Si基板への汚染を伴う ことなく、半導体素子製作に応用できることを実証した。

以上のように、本方法による窒化シリコン膜は、低基板温度で極めて良質な特性を示す ため、ここで述べた用途だけでなく、層間絶縁膜や保護膜としても有用であると考える。

<u>-48</u> --

第2章参考文献

- 1) C. E. Morosanu: Thin Solid Films 65 (1980) 171.
- J. L. Vossen and W. Kern: Thin Film Processes (Academic Press, New York, San Francisco, London, 1979) PP. 1 - 137.
- 3) A. K. Sinha, H. I. Levinstein, T. E. Smith, G. Quintana and
 S. E. Haszko: J. Electrochem. Soc.125 (1978) 601.
- 4) R. S. Rosler, W. C. Benzing and J. Baldo: Solid State Technol. J une (1976) 45.
- 5) E. A. Taft: J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1341.
- H. J. Erler, G. Reisse and C. Weissmantel: Thin Solid Films
 65 (1980) 233.
- 7) S. M. Hu: J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 693.
- 8) S. M. Hu and L. V. Gregar: J. Electrochem. Soc. <u>114</u> (1967) 826.
- 9) A. W. Stephens, J. L. Vossen and W. Kerm: J. Electrochem.
 Soc. 123 (1976) 303.
- 10) C. J. Mogab and E. Lugujjo: J. Appl. Phys. 47 (1976) 1302.
- C. J. Mogab, P. M. Petroff and T. T. Sheng: J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 815.
- R. E. Jones, H. F. Winters and L. I. Maissel: J. Vac. Sci. Technol. 5 (1968) 84.
- 13) E. Holland and D. S. Campbell: J. Mat. Sci. 3 (1968) 544.
- 14) A. T. Stirling and W. D. Westwood: Thin Solid Films 7 (1971) 1.
- 15) J. Heller: Thin Solid Films 17 (1973) 163.
- 16) S. Maniv and W. D. Westwood: J. Appl. Phys. 51 (1980) 718.
- 17) E. A. Taft: J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1341.

- 49 -

- 18) S. Maniv and W. D. Westwood : J. Vac. Sci. Technol. <u>17</u> (1980) 743.
- 19) J. Heller: I E E E Trans. Magn. MAG 12 (1976) 396.
- 20) J. H. Greiner: J. Appl. Phys. 45 (1974) 32.
- K. G. Geraghty and L. F. Donaghey: J. Electrochem. Soc. <u>123</u> (1976) 1201.
- 22) S. Maniv, W. D. Westwood and E. Colombini: J. Vac. Sci. Technol. 20 (1982) 162.
- R. McMahon, J. Affinito and R. R. Parsons: J. Vac. Sci. Technol. 20 (1982) 376.
- 24) A. R. Nyaiesh and L. Holland: J. Vac. Sci. Technol. <u>20</u> (1982) 1389.
- 25) A. K. Sinha and E. Lugujjo: Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 245.
- 26) R. Glang, R. A. Holmwood and R. L. Rosenfeld: Rev. Sci. Inst. 36 (1965) 7.
- 27) M. W. Thompson: Philos. Mag. 18 (1968) 377.
- 28) J. H. Keller and R. G. Simmons: IBM J. Res. Develop. <u>23</u> (1979) 24.
- 29) W. D. Westwood: J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 1.
- 30) T. Serikawa and T. Sakurai: IEEE Trans. Electron Devices.
 E D 29 (1982) 834.
- 31) T. Serikawa and T. Yachi: Jpn. J. Appl. Phys. <u>20</u> (1981) L111.
- 32) J. S. Logan, F. S. Maddochs and P. D. Davidse. I BM J. Res. Develop. 14 (1970) 182.
- 33) J. W. Cobarn and Evic Kay: J. Appl. Phys. 43 (1972) 4965.
- 34) H. R. Koenig and L. I. Maissel: I BM J. Res. Develop. <u>14</u>
 (1970) 168.
- 35) 岡本、芹川: 第29回応用物理学関係連合講演会4a-C-3 (1982)
- 36) J. A. Appels, E. Kooi, M. M. Paffen, J. J. Schatroje and

- 50 -

W. C. G. Wavkuylen: Philips. Res. Rept. 25 (1970) 118.

- 37) E. Kooi, J. G. van. Lierop and J. A. Appels: J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1117.
- 38) P. B. Ghate and Lou. H. Hall: J. Electrochem. Soc. <u>119</u> (1972)
 491.

第3章 スパッタリング法による SiO₂ 膜の 形成と特性

3-1 緒言

Si0₂ 膜は、半導体素子やLSIの製作用として、また、それらの構成要素として不可 欠である。この絶縁膜の形成にどのような方法を用いるかは、半導体素子やLSIの製作 における重要な鍵の一つである。近年における半導体素子やLSIの著しい進歩に伴い、 絶縁膜に対する要求も厳しくなっている。この要求の一つとして、より低温で良質な膜の 形成が行えることが挙られる。この低温プロセスには、半導体素子やLSIの製作の制御 や製作が容易となる利点がある。

低温での絶縁膜の形成には、スパッタリング法が適している1)~4)。その理由として は、スパッタリング法では、低温においても膜形成が容易であることの外に、内部応力が 小さい等、膜特性にすぐれている利点を有しているからである。しかしながら、従来から のダイオードスパッタリング法では、基板表面がプラズマに晒されるために、半導体素 子、特に、シリコンMOS半導体素子の特性が損われる恐れがあり、また、膜の形成速度 が小さい欠点があった5)~7)。このために、ダイオードスパッタリング法の適用対象は限 定されていた。ところが、近年、プラズマをターゲット近傍に閉じ込めるマグネットロン スパッタリング法が開発され、上記ダイオードスパッタリング法の欠点が一挙に解決され た。このために、スパッタリング法の適用範囲が著しく拡大し、スパッタリング法による Si02 膜の半導体素子製作への応用に関する研究が各所で開始されている8)~10%。しかし、 マグネトロンスパッタリング法により形成したSi02 膜の特性は、ほとんど明らかにされ ていない。

本研究では、マグネットロンスパッタリング法により形成したSiO₂ 膜の特性を詳細に 評価し、さらに、スパッタリングガス中にH₂ を混合することにより、SiO₂ 膜を著しく ち密にできることを示す。

3-2 実験方法

3-2-1 装置と試料作製

Si0₂ 膜の形成には、高周波平板型マグネットロンスパッタリング装置を用いた。図3 -1には、装置の概略図を示す。本装置は、2個の高周波電極、0~10rpmで回転す るドラム状基板支持台、回転式シャッタ、基板を裏面から加熱する赤外線ランプ、およ び、排気系から構成されている。ターゲットは、5"×15"の大きさの溶融石英(純 度:99.999%)である。ターゲットと基板との間隔は50mmである。排気系は、油 拡散ポンプと油回転ポンプとから成っている。



図3-1 スパッタリング装置の概略図

膜の形成は、次に示す手順で行った。面方位(100)の3" ϕ Si基板を基板支持台 に設置した後、真空度1×10⁻⁴ Paまで排気し、次に、基板の加熱を行う。その後、A r (純度99.999%)あるいはH₂との混合ガスを導入し、プリスパッタリングを行 う。その後に、シャッタを開き、所定のスパッタリング条件でSiO₂ 膜を堆積する。本実 験における主なパラメータはAr圧とH₂混合量である。基板温度は、特に断りのない限 り、200℃である。また、基板回転速度は10rpmでスパッタ電力は4kW(但し、 ターゲット2個)である。

3-2-2 測定方法

厚さ 0.2 ~ 2.5 μ mのSiO₂ 膜を形成し、次に示す膜の特性を調べた。すなわち、 (1) 形成速度、(2) エッチング速度、(3) 赤外吸収特性、(4) 表面状態、(5) 密度、

-53-

(6) 組成、(7) 比抵抗、および、(8) 応力、ある。

エッチング速度、赤外吸収特性、表面状態、および、密度の測定は、第2章第3節で述 べた方法により行った。

比抵抗は、膜形成後、0.25mm²の面積のA1 電極を形成し、チップ状に切断した 後、TO-5にカン封じし測定した。

応力はニュートンリング法を用い、SiO₂ 膜形成後の基板の曲率半径を測定して算出した。応力 σ_f は次式で表わせる¹¹)。

ここに、E_s、 ν_{s} 、d_sは、基板のヤング率、ポアソン比、厚さを示し、d_fはSiO₂ 膜の 厚さを、R_sは基板の曲率半径を示す。面方位(100)を有するSi基板では、上式 (3-1)のE_s/(1- ν_{s})は、1.81×10¹² dyne/cm²となる12)。また、本 Si基板の厚さは0.38mmである。

次に、真性応力のiは次式から求まる。

 $\sigma_{i} = \sigma_{f} - \sigma_{th}$ (3-2)

ここに、 σ_{th} は、膜形成時と測定時との温度差 ΔT に基づいて発生した応力であり、次の式で計算できる13。

$$\sigma_{\text{th}} = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \cdot (\alpha_s - \alpha_f) \cdot \Delta T \quad \dots \dots \quad (3 - 3)$$

 E_f 、 ν_f はSiO₂ 膜のヤング率とポアソン比であり、各々、 6×10ⁿ dyne / cm²、14 0.17、15) である。また、 α_s 、 α_f は、Si基板おびSiO₂ 膜の熱膨張係数 であり、各々、2.5×10⁶ deg⁻¹、0.35×10⁶ deg⁻¹ である16)。

さらに、 H_2 混合ガス中で形成した SiO_2 膜の H_2 含有量を、二次イオン質量分析法 (SIMS)により測定した。

なお、実験に用いたSi基板は、直径3"、比抵抗3~5 Ω cm、p型、面方位(100)であり、厚さ0.38mmのものである。Si基板は、アンモニア水と過酸化水素水との混合溶液ならびに、弗酸、塩酸と過酸化水素水との混合溶液を用いて洗浄し、スピンドライ法により乾燥した後、膜を形成した。

3-3 Ar中スパッタリング法によるSiO₂ 膜の特性

3-3-1 測定結果

図3 - 2は、SiO₂ 膜のエッチング速度のAr圧依存性を示す。圧力0.4 0 Paでは6 0 n m/分のエッチング速度となる。この値は、最も良質なSiO₂ 膜といわれている熱酸化 膜 に 匹 敵 す る。しかし、圧力が臨界Ar圧 0.4 6 Pa以上で、エッチング速度は著しく増大 し、飽和する。



図3-2 SiO₂ 膜のエッチング速度のAr圧依存性

図3-3は、臨界Ar圧 0.4 6 Paよりも低いAr圧 0.4 Pa(a)、および、高いAr圧 1.1 Pa(b) で形成した、1 μ mの厚さのSiO₂ 膜の、形成後と表面をわずかにエッチングした後にお ける表面状態の電子顕徴鏡写真である。圧力の低い膜の表面が高いものよりも平滑であ る。また、極くわずかにエッチングを施した膜では、直径 0.2 μ m程度の球面状の表面状 態を呈している。しかし、Ar圧を高めた膜(b)では、表面の荒れが著しく、鱗状を呈し、 数 n mの大きさの微小な空孔が多数見られる。Ar圧が 0.4 6 Pa、および 2.0 Paで形成した 膜の密度は、2.2 2 g/cm³ および、2.1 0 g/cm³ であり、Ar圧の増大と共に



As deposited



Slightly etched

1µm

図3-3 Ar圧0.4Pa(a)および1.1Pa(b)で形成した膜の形成後、およびスライトエッチン グ後における電子顕微鏡写真



As deposited



Slightly etched

(b)

1µm

図3-3 Ar圧: 0.4Pa(a)および1.1Pa(b)で形成した膜の形成後、およびスライトエッチ ング後における電子顕微鏡写真

小さくなる。Ar圧が低い場合の膜の密度は、熱酸化膜の値 2.25 g/cm³ にほぼ等しい17)。Ar圧が臨界値以上になると、微小空孔を含む多孔質な膜となり、同図(b)に示す表面状態となる。このように、臨界Ar圧よりも低い圧力領域と高い圧力領域とでは、SiO₂ 膜の特性が著しく異る。

図3 - 4および図3 - 5は、異なるAr圧力領域で形成したSiO₂ 膜の赤外吸収特性およ びオージェ電子分光スペクトルを、熱酸化膜と比較して示す。いずれのAr圧の膜の赤外吸 収特性も、熱酸化膜と同様に、Si - Oの伸縮運動に基づくSiO₂ 膜の吸収ピークが105 0 cm⁻¹ (波長: 9.5 μ m) と800 cm⁻¹ (波長: 12.5 μ m) に現われ、Si₂ O₃ による



図3-4 SiO₂ 膜の赤外吸収特性 (a)Ar: 0.4Pa, (b)Ar E: 1.0Pa, (c)熱酸化膜



図3-5 SiO₂ 膜のオージェ電子分光スペクトル (a)Ar圧:0.4Pa,(b)Ar圧:1.0Pa,(c) 熱酸化膜

吸収ピーク(880 cm⁻¹)やSiOによる吸収ピーク(1000 cm⁻¹)は見られない $_{180}$ 。さらに、オージェ電子分光スペクトルの間の差もない。これらのことは、マグネットロンスパッタリング法によりSiO₂ 膜が形成できることを示している。Maissel等は、高周波ダイオートスパッタリング法によるSiO₂ 膜の組成を調べ、その膜の組成はSiOx(x \geq 1.9

4) であることを明らかにしている19)。この結果は、マグネットロン方式による本実験結 果と矛盾しない。

図3-6は、SiO₂ 膜の応力 σ_f と、膜の真性応力 σ_i のAr圧による変化である。 σ_f およ び σ_i は、前述の式(3-1)、(3-2)および(3-3)を用いて計算した値であ る。SiO₂ 膜は、いずれのAr圧でも圧縮応力を示す。さらに、 σ_f 、 σ_i は、図3 - 2にお けるエッチング特性と同様に、臨界Ar圧 0.4 6 Pa以上になると急激に大きくなる。 この 変化は、Ar圧の増大と共に膜中に多量の空孔等の欠陥が形成されるためと考えられる。



Si0₂ 膜を半導体素子に使用する場合、この膜は高温度での熱処理を受けることが多い。900℃20分間の窒素雰囲気中での熱処理によりSi0₂ 膜のエッチング速度を小さくできる。この減少量は、高Ar圧領域で特に著しい。しかし、Ar圧が0.5Pa以上でのエッチング速度の異常は残っている。

図3-7(b)は、熱処理を施したSiO2 膜の表面を極くわずかにエッチングした後の膜表 面の電子顕微鏡写真である。同図(a)の熱処理を施さない場合に比べて滑らかになってい る。高Ar圧で見られた鱗状組織も不鮮明となり、さらに、微小空孔は無くなっている。し かし、鱗状組織の痕跡は残っている。

図3-8は、熱処理による赤外吸収特性の変化である。Si-Oの伸縮振動に基づく



(a)



(b)

0.1µm

1µm

図3-7 熱処理を施したSiO₂ 膜表面の電子顕微鏡写真 (a)熱処理前, (b)熱処理後 (900℃で20分間), 膜形成条件: Ar圧1.0Pa

9μm帯吸収ピークが、熱処理により、9.5μmに移動し、熱酸化膜の位置 9.3μmに近づく。この短波長に移動する原因は、熱処理を施すことにより、膜中の微小空孔等の欠陥 が減少したためである。



図3-8 熱処理による赤外吸収特性の変化 熱処理条件は図3-7と同じ

SiO₂ 膜の比抵抗を、MOS構造を用いて測定した。 熱処理を施さない膜の比抵抗は、 Ar圧依存性を示し、 0.4 Paでは 1×10^{14} Ω cm以上であるが、 1.1 Paにすると 1×10^{13} Ω cmに低下する。しかし、熱処理を施した膜では、いずれも 1×10^{14} Ω cm以上の比抵抗 となる。

以上に述べたように、Ar中で形成したSiO₂ 膜の特性の詳細を初めて明らかにでき、著しいAr圧依存性を示すことが分った。低いAr圧領域では、熱酸化法によるSiO₂ 膜に匹敵する、ち密な膜が得られる。一方、Ar圧を大きくすると、微小空孔を多量に含む、密度の小さな膜となる。

3-3-2 膜特性に対する考察

スパッタリング法においては、ターゲット構成原子あるいは分子は、数eVにピークを持 つエネルギー分布を有してターゲット表面からスパッタされる。スパッタされた粒子は、 Ar原子との衝突を繰り返しながら飛行し、基板に到達する。そのために、ターゲット表面 で得たエネルギーと方向を失う。図3-9は、Ar圧による膜形成速度の変化である。膜の



図3-9 膜形成速度のAr依存性 スパッタリング電力:4kW

形成速度は、Ar圧の増大に伴い減少する。これは、Ar圧の増大に伴い、衝突回数が増し、 スパッタ時の方向性が徐々に失れるからである200。Ar原子との衝突により、スパッタ時の エネルギを失い、最終的には熱エネルギとなる。W. D. Westwoodは、スパッタされた 粒子が熱エネルギになるまでの間に飛行する距離D (thermalization distance)を計算 している21)。図3-10は、このDのAr圧依存性を、スパッタ時のエネルギとスパッタ された粒子の質量をパラメータとして示してある。スパッタされる粒子としてSiO₂ を仮 定し、その初期のエネルギが5eVおよび1000eVの場合の、0.4 6PaでのDは、65m m、および100mmとなる。このDの値は、ターゲットと基板との間の距離50mmに 近い。従って、Ar圧0.4 6Pa以上においては、基板表面に到達する粒子は大部分熱エネル ギを有していると考えてよい。さらに、到達粒子の入射角分布には、垂直成分の外に、斜 め成分や水平成分が多く混ってくる22)。この斜め成分や水平成分を持つ入射粒子は、基 板表面や形成されている膜の表面に存在する微小な凹凸により遮られる。さらに、この入 射粒子のエネルギが小さいために、表面拡散や再放出が抑制され、微小な凹凸に遮られた 領域は微小な空孔として残る23)。このために、図3-3(b)に示すように、微小な空孔を



図3-10 Ar圧と、熱化するまでに飛行する距離Dとの関係

多量に含むSi02 膜となり、この結果、異常に大きなエッチング速度を示す。

ここで述べた、膜特性の顕著なAr圧依存性は、前章での窒化シリコン膜でも観察されている。ただし、エッチング速度が急激に大きくなる臨界Ar圧は1.5 Paと、SiO₂ 膜での値0.4 6 Paよりも大きい。これは、窒化シリコンSi₃ N₄ の質量が、SiO₂ よりも大きく、高Ar圧領域まで、スパッタ時のエネルギと方向性を保持できるためである。このように、スパッタリング法による膜の特性の顕著なAr圧依存性は、スパッタされた粒子とスパッタリングガス原子との衝突により、初期のエネルギと方向性が失なわれることによる。低Ar圧領域では良質な膜が、一方、高Ar圧領域では極めて多孔質な膜となる。このことは、ここで述べた以外の膜を、スパッタリング法により形成する場合にも有益である。

3-4 Ar-H₂ 混合ガス中スパッタリング法によるSiO₂ 膜特性の改善 前節では、マグネットロンスパッタリング法により形成したSiO₂ 膜の特性は、Ar圧に

- 64 -
より著しく変化し、ち密な膜から多孔質な膜までが得られることを明らかにした。本節で は、このSiO₂ 膜をさらに改善する方法を述べる。現在までに明らかにされている改善法 としては、バイアス・スパッタリング法と24)、スパッタリングガス中に少量のO₂ を混合 する方法とが提案されている25)。本研究において、スパッタリングガス中にH₂ を混合 する、新たな改善法を見い出すことができた。

3-4-1 測定結果

図3-11には、30℃緩衝弗酸溶液によるエッチング速度の、スパッタリングガス 圧による変化が示されている。図中には、バイアス・スパッタリング法によるデータを、 無バイアス状態でのArおよび30%H₂-70%Ar混合ガス中での結果と比較して示す。 H₂混合法は、他の方法に比べて、膜のエッチング速度を小さくでき、さらに、Ar圧依存 性を無くすることができる。



図3-11 H₂ 混合ガス中で形成したSiO₂ 膜のエッチング速度のスパッタリングガス圧 依存性

Ar中スパッタリング法では、ち密な膜形成のためのスパッタリングガス圧領域は、Ar圧が 0.4 6 Pa以下で、かつ、プラズマが安定に形成できる極く狭い領域に限定されている。 一方、バイアス・スパッタリング法によって、この圧力領域を 0.6 Paまで拡大することが できても、顕著な圧力依存性は依然として残っている。これらの方法に対して、H₂ 混合 法では、上記圧力依存性を無くすることができ、さらに、全圧力領域において、熱酸化膜 のエッチング速度 105 n m/分よりも小さな膜が形成できる。H₂ 混合法の、SiO₂ 膜 特性への影響を、以下の各項目にわたり述べる。

(A) エッチング速度、組織および密度

図3-12に、30%H₂-70%Ar混合ガス中で形成したSiO₂ 膜の表面状態のスパ ッタリングガス圧による変化が、熱酸化SiO₂ 膜と比較して示してある。同図(a)および (b)は、圧力0.47Paよび1.0Paで形成した膜であり、(c)は熱酸化法によるものである。 いずれの試料も、30℃の緩衝弗酸溶液に数+秒間浸した後のものである。H₂を混合す ると、Arだけの場合に見られた、表面荒れや微小空孔(図3-3)は無くなり、スパッタ リングガス圧が高い場合(同図(b))でも、極めて平滑となる。さらに、H₂を混合した 膜は、熱酸化法により形成した膜(同図(c))よりも平滑になっている。一方、膜の密度 は、Arの場合、スパッタリングガス圧が0.47Paから2.0Paに変化するに伴い、2.22 g/cm³ から2.11 g/cm³ に減少する。しかしながら、30%H₂-70%Ar 混合ガスの場合には、全スパッタリングガス圧において、2.33 g/cm³ と、Arの場 合は勿論のこと、熱酸化SiO₂ 膜の値2.25 g/cm³ よりも大きくなる。このよう に、H₂を混合すると、膜中における微小空孔は除去され、著しく膜のち密化が図れる。

図3-13は、H₂分圧によるエッチング速度の変化である。H₂分圧の増大に伴い、 エッチング速度は徐々に小さくなる。図3-14は、H₂濃度によるSiO₂膜表面状態の 変化である。H₂濃度が0.8%でも、Arだけの場合に存在した微小空孔は無くなってい る。しかし、表面凹凸の痕跡は残っている。H₂濃度を5%に増加すると、この痕跡も消 えて極めて平滑な表面となり、この時のエッチング速度は105 nm/分と、小さくな る。

図3-15は、 H_2 混合ガス中で形成したSiO₂膜のエッチング速度の基板温度依存性である。パラメータは H_2 混合量である。Ar単独の場合には顕著な基板温度依存性を示す。しかし、 H_2 を5%以上混合すると、エッチング速度を小さくでき、さらに、この依存性が無くなる。



図3-12 H₂混合ガス中で形成したSiO₂ 膜表面の電子顕微鏡写真 (a)30%H₂-70%Ar混合ガス,0.47Pa,(b)30%H₂-70%Ar混合ガス, 1.0Pa, (c)熱酸化法によるSiO₂ 膜



図3-13 H₂分圧によるエッチング速度の変化

(B) 赤外吸収特性、オージェ電子分光分析、および、二次イオン質量分析

図3-16は、本方法による膜の赤外吸収特性である。H₂を混合しても、SiO₂特有 のピーク(1080cm⁻¹と800cm⁻¹近傍のピーク)のみが現われ、Si₂O₃やSiOによる 吸収ピークは認められない₁₈)。また、1080cm⁻¹でのピークの位置および半値幅共に、 Arだけの場合と大差は無い。

図3-17は、水素混合ガス中で形成した膜の、オージェ電子分光法によるオージェス ペクトルである。試料は表面を極くわずかイオンエッチング法により除去してある。いず れのデータも、SiO₂によるSiおよびOのオージェピークが78eVおよび500eVに現 れ、金属Siによる92eVでのピークは見られない₂₆)。また、SiとOのピークの高さの比 Isi/loは、熱酸化SiO₂膜では0.25である(図3-5(c))。これに対して、H₂混合 法による膜のピークの高さの比は、0.47Paでは0.22であり、2.0Paでは0.27と、 熱酸化法によるSiO₂膜と大差はない。このように、オージェ電子分光法による結果も、

<u>- 68</u> -



図3-14 H₂濃度によるSiO₂ 膜表面状態の変化 (a)0.8%, (b)5% スパッタリング ガス圧:2.0Pa



図3-15 エッチング速度の基板温度による変化 スパッタリングガス圧:0.47Pa

H2混合法によるSiO2膜の組成変化がないことを示している。

表3-1には、二次イオン質量分析法(SIMS)によるH₂含有量の分析結果を、純 Ar中で形成した膜の結果と比較して示す。H単独では勿論のこと、SillやOllとしての含有 量も、純Arの場合と大差ない。すなわち、H₂混合ガス中で形成したSiO₂膜中へのH₂ 含有量は少ない。

さらに、Si0₂ 膜中での水素の含有状態を知るために、波数4000~2000 cm⁻¹の 範囲の赤外吸収特性を調べた。その結果を図3-18に示す。いずれのデータも、膜形成 後あるいは熱処理後、湿度50%の室温に約1週間放置したものである。Arだけの場合に

-70 -



図3-16 30%H₂-70%Ar混合ガス中で形成したSiO₂ 膜の赤外吸収特性 (a)0.47Pa



図3-16 30%H₂-70Ar%混合ガス中で形成したSiO₂ 膜の赤外吸収特性 (b)2.0Pa



図3-17 30%H₂-70%Ar混合ガス中で形成したSiO₂ 膜のオージェ電子分光スペクト ル (a)0.47Pa, (b)2.0Pa

表3-1 水素関	連二次イオン(DSIM	Sによ	る測定結果
----------	---------	------	-----	-------

試料製作条件	$I^{1} H^{+} / I^{28} Si^{+}$	$I^{17}(0H)^+/I^{16}0^+$	$I^{29} M^+ / I^{28} Si^+$
30%H 2 -70%混合ガス中形成、	5.0~5.4×10 ⁻³	2.7 \sim 3.0 \times 10 ⁻²	5.5×10-2
200℃			
Ar中形成、200℃	4.5×10 ⁻³	$3.3 \sim 3.4 \times 10^{-2}$	5.2×10 ⁻²
注1) $M = {}^{29}Si + {}^{29}Gi$	²⁸ SiH)		

2)(i) 1次イオンビーム : Ar⁺ 10kV 1.2µA(110µmφ)
(ii) 試料室真空度 : 5.3×10⁻⁵ Pa

比べて、SiOH(3650 cm⁻¹)やH₂0(3330 cm⁻¹)による吸収は少なく $_{18}$ 、H₂混 合ガス中形成膜の水素含有量は小さい。これは、H₂混合ガス中形成膜は、著しくち密で あるために、大気に晒した時の外部からの水分の貫通が阻止されるためと考えられる。一 方、本SiO₂膜を熱処理しても、水素の含有量の変化は小さい。この原因は、膜形成直後 における膜が十分にち密であるために、その後に施される熱処理によるち密化作用があま り有効に作用しないからと考える。このように、H₂混合ガス中スパッタリング法による SiO₂膜中への水素含有量を小さく押えることができる。







(C) 膜の形成速度と均一性

図3-19は、 H_2 分圧によるSiO₂ 膜の形成速度の変化を示す。同図には、SiO₂ 膜の 膜特性を改善する目的で広く行われている、Ar - O₂ 混合法における結果を比較してあ る。 H_2 分圧の増大に伴い、膜の形成速度は減少する。 H_2 分圧が 2.3×10^2 Pa (5% 混合) および 1.4×10^{-1} Pa (30%混合) の時の減少率は、18%および48%であ る。これに対して、酸素O₂ の場合は、分圧 2.3×10^2 Pa (5%混合) においが、すで に45%に達する。このように、膜形成速度の面からも、本方法は、従来から広く用いら れているO₂ 混合法よりもすぐれている。



図3-19 H₂分圧による膜形成速度の変化 スパッタリング電力:4kW (ターゲット2個)スパッタリングガス圧:0.47Pa

図3-20は、3インチ基板上における、エッチング時間による残留膜厚の分布の変化 である。図中に示した図は、測定した位置を、また、図中の矢印は、ターゲットに対する 基板の運動方向を示す。Ar単独の場合(a)、残留膜厚は不均一であり、基板下部ではエッ チング速度の大きな膜となっている。これに対して、H₂を30%混合した膜(b)では、 基板全面にわたって極めて均一である。

図3-21は、エッチング時間による残留膜厚の変化である。図には、基板中央部(図 3-20における位置4)と基板端部(図3-20における位置1)での変化が示してあ る。Ar単独の場合(a)、残留膜厚は、エッチング時間と共に線型には減少しない。これは、 Si02 膜の特性が厚さ方向でも不均一となっているためである。これに対して、Ar-H2 混合法(b)では、残留膜厚は、エッチング時間と共に線型に減少し、また、その減少速度 の基板内分布も非常に均一である。



図3-20 エッチング時間による残留膜厚の分布の変化 (a)Ar



図3-20 エッチング時間による残留膜厚の分布の変化 (b)30%H₂-70%Ar



図3-21 エッチング時間による残留膜厚の変化 (a)Ar, (b)30%H₂-70%Ar

本研究に用いたスパッタリング装置では、図3-1に示したように、膜形成途中、基板 支持台は回転している。膜表面は、ターゲット前面に発生したプラズマの照射を受ける。 さらに、この照射が断続的に行なわれる。このために、基板の上下、左右で異なる膜組織 となり、特性の不均一性が生じる。しかし、H₂を混合すると、微小空孔等の欠陥が除去 でき、膜の著しいち密化が図れるため、基板面だけでなく、厚さ方向の特性が著しく均一 となる。このように、Ar-H₂ 混合法は、膜特性の著しい均一化が図れるために、半導体 素子製造歩留りの向上が図れる利点を有している。 以上に述べたように、スパッタリングガス中にH₂を混合すると、低基板温度において、極めてち密なSiO₂ 膜が形成できることを明らかにした。さらにこのすぐれたSiO₂ 膜を、基板全面にわたり均一に形成できることも分った。

3-4-2 H₂ 混合効果の考察

スパッタリング法によるSiO₂ 膜の特性については、L. I. Maissel等が詳細に調べて いる27)。彼等は、不適正なスパッタリング条件の下では、SiO₂ 膜中にピンホール(本研 究における微小空孔に相当すると考えられる)が形成され、このピンホールが膜の特性を 損うことを指摘している。このピンホールの形成は、基板上に到達したSiO₂ が再び基板 から放出される、再放出効果(re-emission)に原因している。すなわち、再放出効果が 著しいと、堆積したSiO₂ とルーズに結合したSiO₂ は、基板表面から容易に放出され、ピ ンホールが少なく、ち密な膜となる。反対に、基板温度が低いなどの理由で、再放出効果 が小さい場合には、ルーズな結合状態で膜が形成され、その結果、ピンホールが形成され る。さらに、純Ar中における再放出係数R. E. (入射粒子数に対する再放出粒子数の割 合)を測定し、基板温度T(°C)との間に、次の関係式が成り立つことを明らかにした27)。

R.E.= 0.2+0.00058T ·········(3-1)
本研究においても、再放出係数を測定した。図3-22は、基板温度T(℃)によるSi
02膜の形成速度の変化である。基板温度の上昇に伴い膜形成速度は線型的に減少する。
この関係から、Ar中ならびに5%H2混合ガス中での再放出係数R.E.の基板温度T(℃)依存性を求めると、次式となる。

R.E. (Ar中) = 0.12+0.00044T ……… (3-2) および

R.E. $(5\%H_2$ 混合ガス中) = 0.08 + 0.00029T

 $\dots (3-3)$

Ar中での値(3-2)は、ダイオードスパッタリングにおける値(3-1)にほぼ等しい。 H₂を混合すると、(3-3)に示すように、小さなR.E.となる。さらに同図には、30%H₂混合の場合のデータが示されている。膜の形成速度の基板温度依存性はほとんど無くなり、R.E.はさらに小さくなる。

図3-15に示したように、Ar中で形成したSiO₂膜のエッチング速度は、基板温度に 著しく依存する。これはMaissel等が主張するように、基板温度と共に再放出係数が大き

- 77 -

くなり、その結果、膜中の欠陥が減少したためである。しかしながら、H₂を混合する方 法では、再放出係数が小さいにもかかわらず、膜特性が著しく改善されている。このこと から、H₂ 混合によるSiO₂ 膜のち密化作用は、再放出効果によるのではなく、他の理由 によると考える。

水素原子は、SiやO原子と水素化結合し、それらの活性度を減じる作用があることは広 く知られている28)。ここでは、この水素化結合に基づく、ち密化の機構を提案し、考察 する。

ターゲット表面から叩き出され、基板上に堆積したSiO₂は、SiとOとがランダムネットワークを形成し、アモルファス状態の膜となる。スパッタリングガス中に水素を混合す



図3-22 基板温度による膜形成速度の変化

ると、この水素はイオン化されたり励起され、高エネルギを有して膜表面に衝突する。この際、次式(3-4)で示すように、上記ランダムネットワークの結合(bond)が破壊され、水素化結合する。

(≡Si−O−Si≡)(ランダムネットワーク)+H₂

ランダムネットワークの結合の破壊と水素化結合の結果、(≡Si-O-H)や(H-Si ≡)の 膜表面での拡散が容易となる。拡散が容易となった(≡Si-O-H)や(H-Si ≡)は、膜表面における微小窪みや結合の弱い位置において、次式(3 - 5)に示すよう に、再度ランダムネットワークを形成し、Si0₂となる。

 $(\equiv Si - O - H) + (H - Si \equiv)$

→ (\equiv Si-O-Si \equiv) (\exists ンダムネットワーク) + H₂ ↑ …… (3 - 5) この際に水素は、再び、スパッタリングガス中に放出される。この結果、膜はち密とな り、エッチング速度が小さく、さらに、極めて均一な表面のSiO₂ 膜が得られる。さらにこ のSiO₂ 膜中へのHの含有も小さく押えることができる。

グロー放電を利用するスパッタリング法においては、膜表面だけでなく、ターゲットの 表面にも高エネルギの水素が衝突する。この結果、ターゲット表面においても、式(3-4)と同様な水素化結合が起ると考えられる。水素化結合した(=Si-O-H)や(H-Si=)がターゲット表面から叩き出されて基板表面に到達し、式(3-5)に従ってち密 なSiO₂ 膜が形成される過程も、同時に起っていると思われる。

上記の水素化反応や表面拡散に必要なエネルギは、プラズマから容易に得られる。この ために、図3-15に示したように、低基板温度においても、著しくち密なSiO₂ 膜とな る。

以上のように、水素化結合に基づく機構により、ち密なSiO₂ 膜が得られると考える。

3-5 結言

高周波平板型マグネトロンスパッタリング法を用いてSiO₂ 膜を形成し、膜特性、ならびに膜特性の改善法を研究し、以下のことを明らかにした。

- (1) 本スパッタリング法により、低基板温度で、組成ずれの少ない、ち密なSiO₂ 膜を 得ることができる。
- (2) Si02 膜の特性は、Ar圧に著しく依存し、臨界圧力以上では、従来得られなかった

多量の微小空孔を含む、密度の小さな膜となる。すなわち、Ar圧を制御することにより、熱酸化SiO₂ 膜に匹敵する膜から、ち密性に欠ける膜まで、種々の特性の膜を形成できる。

- (3) Si0₂ 膜の特性の改善法として、スパッタリングガス中にH₂ を混合する方法を新たに明らかにした。この方法にり、膜特性の著しい改善が図られ、熱酸化Si0₂ 膜よりもち密な膜が、低基板温度で得られる。
- (4) 上記Ar-H₂ 混合法により、基板上での均一性ばかりでなく、膜厚方向の均一性も 著しく改善できる。

以上のように、スパッタリング法によって種々の特性のSiO₂ 膜を、低基板温度で容易 に形成でき、本方法によるSiO₂ 膜は、半導体LSIにおける絶縁膜として極めて有効で ある。 さらに、H₂ 混合によるち密化作用に対しては、水素化結合に基づく機構を提案 し、考察した。

第3章参考文献

- J. L. Vossen and W. Kern: Thin Film Processes (Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978) P. 11-173.
- R. E. Jones, C. L. Standley and L. I. Maissel: J. Appl. Phys. 38 (1967) 4656.
- J. S. Logan, F. S. Maddocks and P. D. Davidse: IBM J. Res. Develop. 14 (1970) 182.
- 4) T. Kubota: Jpn. J. Appl. Phys. 11 (1972) 1413.
- 5) D. V. McCaughan and R. A. Kushner: Proc. I E E E. 62 (1974) 1236.
- 6) J. M. Aikten: IEEE Trans. Electon Devices ED 26 (1979) 372.
- 7) T. Serikawa and T. Yachi: IEEE Trans. Electron Devices
 E D 28 (1981) 882.
- 8) K. Urbanek: Solid State Technol. 20 (1977) 87.
- 9) K. Hara, Y. Suzuki and Y. Taga: Jpn. J. Appl. Phys. <u>18</u> (1979) 2027.
- 10) R. A. Larsen: IBM J. Res. Develop. 24 (1980) 268.
- 11) R. Glang, R. Holmund and R. Rosenberg: Rev. Sci. Inst. <u>36</u> (1965)
 7.
- 12) W. A. Brantley: J. Appl. Phys. 44 (1973) 534.
- 13) A. K. Sinha and T. T. Sheng: Thin Solid Films 48 (1978) 117.
- 14) 菅野・小野・垂井: MOS電界効果トランジスタ(日刊工業新聞社、1969) P201.
- 15) 飯田:物理定数表(朝倉書店、1969) P77.
- 16) 飯田:物理定数表(朝倉書店、1969) P93.
- A. S. Grove: Physics and Technology of Semiconductor Devices (John Wiley and Sons, Inc, New York, London and Sydney, 1967) Chap 2.
- 18) W. A. Pliskin: J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977) 1064.
- 19) W. A. Pliskin, P. D. Dawidse. H. S. Lehman and L. I. Maissel:

- 81 -

I BM J. Res. Develop. 11 (1967) 461.

- 20) J. H. Keller and R. G. Simmons: IBM J. Res. Develop. 23 (1979) 24.
- 21) W. D. Westwood: J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 1.
- 22) J. Serikawa: J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 582.
- 23) C. J. Mogab, P. M. Petroff and T. T. Sheng: J. Electrochem.
 Soc. 122 (1975) 815.
- 24) T. N. Kennedy: J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 1135.
- R. E. Jones, H. F. Winters and L. I. Maissel: J. Vac. Sci. Technol. 5 (1968) 84.
- 26) 菅野、御子柴、平木:表面電子工学(コロナ社 1979年) P71.
- 27) L. I. Maissel, R. E. Jones and G. L. Standly: IBM J. Res. Develop. 14 (1970) 176.
- 28) 例えば、菊池監修/田中編著:アモルファス半導体の基礎(オーム社, 1982年).

第4章 スパッタリング法によるSiO₂ 膜の ステップカバレジ

4-1 緒言

半導体LSIは、導電膜と絶縁膜とを交互に積層することによって形成されている。通 常、半導体LSIの表面は平担でなく、多くの段差が存在する。導電膜が段差を横切る際 に、この段差の部分で断線したり、あるいは、薄くなることがある1)2)。一方、絶縁膜が 段差の部分に不均一に形成されると、上層の導電膜が断線したり、または、下層の導電膜 と短絡する3)4)。このように、導電膜や絶縁膜の段差被覆性、すなわち、ステップカバレ ジ(step coverage)の良否は、半導体LSIの製造歩留りや信頼性に著し い影響を及ぼす。 従来、導電膜の形成には電子ビーム真空蒸着法が、SiO2 膜などの絶 縁膜の形成には、気相成長(CVD)法が広く用いられている。真空蒸着法では、ステッ プカバレジを良くする目的で、基板に極めて複雑な運動を与えている5)6)。一方、気相成 長法は、高温度で膜の形成を行うために、配線用AI膜上への絶縁膜の形成には不適である 7)。これらの方法に対して、スパッタリング法は、大きな面積を有するターゲットを用いて いるため、真空蒸着法に比べて、極めて装置が簡単となる。さらに、スパッタリング法 は、低基板温度で膜形成が行える特徴を有している7)。これらの理由により、導電膜の形 成に真空蒸着法に代ってスパッタリング法が導入され、実用化されている。

スパッタリング法により形成した膜のステップカバレジに関しては多くの報告がある3) 4)8)~11)。これらの研究では、スパッタされたターゲット原子の平均自由行程を無限大と 仮定したり、または、装置の幾何学的側面のみから、実験結果の解析や説明を行ってい る。しかし、実際の膜形成条件の下での平均自由行程は10mm程度であり、ターゲット原子 とスパッタリングガスとの衝突を無視できない。以上の理由から、スパッタリング法によ る膜のステップカバレジは、幾何学的要因だけでなく、膜形成条件によっても変化すると 考えられる。しかしながら、膜形成条件をも考慮した研究は少ない。さらに、段差部での 膜特性をも含めたステップカバレジの改善法に関する研究はない。

本研究では、まず、陰影効果に基づいて、ステップカバレジに関する一般的考察を行い、次に、SiO₂ 膜のステップカバレジの膜形成条件依存性を実験した。その結果、すぐ

れたステップカバレジが得られる適正条件を明らかにでき、また、実験結果は上記陰影効 果により定性的に説明できることを明らかにした。さらに、SiO₂ 膜のステップカバレジ に対しては、スパッタリングガス中にH₂ を混合することにより、著しく改善できること を新たに見い出した。

4-2 ステップカバレジに関する一般的考察

スパッタリング法の特徴は、膜の源となるターゲットの面積が大きく、さらにスパッタ されたターゲット原子がAr等のスパッタリングガスと衝突を繰り返しながら基板に到着す ることである8)11)12。この結果、スパッタされたターゲット原子は、種々の方向から基板 面に飛来する。このことが、基板面上の段差の形状と、膜のステップカバレジの形状とが 異る主な原因である。いま、基板表面での再放出や表面拡散が起らないと仮定すると、段 差の側壁や段差近傍には、膜が形成されなかったり、薄くしか形成しない。これは、基板 上の段差や、その上に形成された膜自身によって、入射するターゲット原子が遮られるか らである。この現象は、陰影効果(shadowing effect)と呼れている4)5)13)。

スパッタされたターゲット原子は、図4 - 1(a)に示すように、ある立体角を持つ円錐内 の方向から飛来する。この円錐を薄片に切り、同図(b)に示すように、この問題を二次元の 問題に置き換えることができる2)。さらに、この入射角分布は、基板面に垂直な成分の外 に、斜め成分や水平成分から成り立っていると考えても一般性を失うことはないと考え る。



(a)

(b)

図4-1 段差部への入射角分布 (a):円錘状入射角分布, (b):平板状入射角分布

図4 - 2は、ステップ・バイ・ステップ方式により構成した、垂直な段差でのステップ カバレジの形状である2)。同図(a)は、入射成分が垂直成分と斜め成分とから成る場合で ある。図中右からの斜め成分を持つターゲット原子は、段差や、段差上に形成されたター ゲット原子自身によって遮られる。このために、段差の近傍に窪みを有し、垂直な傾斜を 持つステップカバレジとなる。この窪みの底部から段差上の膜表面までの高さは、元の段 差よりも高くなっている。



図4 - 2 ステップ・バイ・ステップ法により構成したステップカバレジの形状 (a):垂直成分と斜め成分の場合

図4 - 2(b)は、同図(a)の場合に、さらに、水平成分が混った時のステップカバレジで ある。左側から飛来した水平成分のターゲット原子は、段差前面に形成された膜に遮られ る。このために、この水平成分のターゲット原子は、段差側壁の上側のみに形成され、下 側には形成されない。この結果、異常な窪みを有し、負の傾斜角を持つステップカバレジ となる。この場合のステップカバレジの形状は、半球面状の入射角分布の場合とほぼ同形 となる2)。上記議論から、窪みが形成される理由は、斜め成分や水平成分が入射成分に混 り、これらの成分を有するターゲット原子が段差や膜自身により遮られるからである。

実際の膜形成時には、上述した場合よりもさらに多くの成分が混り、また、それらの混 合比も異ってくる。このために、図4 - 2に示した形状を修正したステップカバレジとな



図4 - 2 ステップ・バイ・ステップ法により構成したステップカバレジの形状 (b):垂直成分、斜め成分、および、水平成分が混った場合

る。例えば、図4 - 2(b)における異常窪みの幅が狭まり、マイクロクラックになるなど である。一方、段差側壁上での膜の厚さは、斜め成分や水平成分の増大に伴い大きくなる ことは、図4 - 2の説明から分る。このように、入射角分布が種々の入射成分を有してく る理由としては、装置の幾何学的要因の外に、スパッタされたターゲット原子とAr原子と の衝突等のスパッタリング条件が挙られる。半導体LSIの製造歩留りや信頼性を向上す るには、段差側壁部に厚く膜を形成し、その膜のステップカバレジの傾斜を正にすること が重要である。この正の傾斜角を有するステップカバレジは、上述の説明から明らかなよ うに、入射角分布を制御することだけからは得ることができない。しかしながら、図4 -2に示した窪みを小さくし、さらに、スパッタされた原子の基板表面での表面拡散を助長 することによって、ステップカバレジを改善できる。次章以降では、本節での議論をもと にして、実験結果を述べ、考察する。

4-3 装置と実験方法

まず、高周波ダイオードスパッタリング装置を用いて、SiO₂ 膜のステップカバレジに

与える諸条件を明らかにし、次に、これらの条件を考慮して、低基板温度・高膜形成速度 の特長を有する高周波平板型マゲネトロンスパッタリング装置による実験を行った。

(A)高周波ダイオードスパッタリング装置

スパッタリング装置の写真と概略を図4 - 3に示す。ターゲットを設置する高周波電 極、基板支持台、シャッタ等から構成されている。これらは、ステンレスから出来てい る。高周波電極の裏側には、プラズマ集束用永久磁石がとりつけてあり、ターゲット表面 に垂直に、約200Gの磁界が印加されている。さらに、基板支持台には、直流電源によ り、スパッタ時に直流電圧を加えることができる。上記の基板支持台ならびに高周波電極 は、直径が170mmであり、いずれも水冷されている。

ターゲットには、直径190mmで厚さ5mmの溶融石英(純度99.99%)を使用した。基板支持 台は、電気的に浮遊状態であるか、もしくは、直流電源により、+70Vまたは、-70Vの 電圧を印加した。基板としては、高さ600nmで垂直な側壁を有するFe-Ni合金パタン、もし くは、Mo パタンを塔載したパイレックス基板(厚さ:0.3mm)を用いた。このパイレック ス基板を、基板支持台の中心から半径20mm以内の領域に設置した。この基板上に、スパッ タリング電力:2.5 W/cm でSiO₂ 膜を形成した。さらに、基板とターゲットとの間の間 隔は可変であり、20mmから70mmまで変化し、実験を行った。

ターゲット表面のエッチング速度の分布も測定した。エッチングマスク用、1μm厚の Fe-Ni合金パタンを有するパイレックス板をターゲット上に置き、スパッタリング工程 後、このパタンを除去し、エッチング深さを干渉顕微鏡により測定した。

(B) 高周波平板型マグネトロンスパッタリング装置

本装置は、第3章において用いたものと同一である。高さ800nmで、側壁傾斜角70°を 有するA1合金パタンを持つSi基板上に、純Arならびに、30%H₂-70%Ar混合ガス中でSi0 2 膜を形成した。その時の圧力は、0.47Paで、基板温度は200℃である。ターゲットに は、大きさ5"×15"で、厚さ3mmの溶融石英(純度:99.999%)を用いた。このターゲ ット2個を、同時にスパッタリングした。この時のスパッタリング電力は、各ターゲット 当り2kWであり、計4kWである。基板とターゲットとの間の間隔は50mm、基板の回転速度 は10rpmである。膜形成後、30℃の緩衝弗酸溶液に浸した後のステップカバレジも調べ た。

上記いずれの装置を用いた場合のステップカバレジも、走査型電子顕微鏡により調べた。



図4-3 高周波ダイオードスパッタリング装置の写真(a)



図4 - 3 高周波ダイオードスパッタリング装置の概略図(b)

4-4 ステップカバレジの形状

本節でのSiO₂ 膜の形成には、高周波ダイオートスパッタリング装置を用いた。基板と ターゲットとの間隔によるステップカバレジの変化が図4 - 4に示されている。間隔20mm では、正の傾斜を有するステップカバレジとなる。40mmになると、垂直な傾斜となり、側壁 部に尖頭が生じてくる。さらに、70mmにすると、異常な窪みが発生し、負の傾斜のステッ プカバレジとなる。

端部以外のターゲット表面からは、余弦則に従う角度分布でターゲット原子はスパッタ される。それらの原子は、数eVに鋭いピークを有するエネルギ分布を示す。このスパッタ された原子は、Arとの衝突によって、そのエネルギを失い、最終的には、平均ガスエネルギ まで減少する。この平均ガスエネルギになるまでは、ターゲット原子の大部分は、ターゲ ット表面に垂直に飛行する120。平均ガスエネルギになるまでに飛行する距離Dは、スパッ タされた原子の質量と初期のエネルギ、および、スパッタリングガスの質量と圧力によっ て定まる。SiO₂の状態でスパッタされると、Ar圧が3.4PaでのDは20mmとなる120。ターゲ ットと基板との間隔が20mmでは、基板へのターゲット原子の大部分は垂直方向から入射す る。このために、前節の議論から、正の傾斜を持つステップカバレジとなる。しかし、 ターゲットと基板との間隔を上記の距離Dよりも大きくすると、スパッタされた時の方向 性が失われ、斜め入射成分や水平入射成分が増してくる。その結果、図4 - 4に示すよう に、間隔40mmや70mmでは、尖頭を持つ垂直傾斜のステップカバレジや、異常窪みを伴う負 の傾斜のステップカバレジとなる。

図4 - 5 は、Ar圧によるステップカバレジの変化である。Ar圧が1.7Pa(a)では、3.4Pa (図4 - 4) に於てみられた窪みは消滅し、正の傾斜角を有するステップカバレジに改善 される。これはAr圧1.7Paでの、平均ガスエネルギになるまでに飛行する距離Dが30mm と、20mmより大きくなり、その結果、3.4Paの場合よりも垂直成分が増加したためであ る。一方、Ar圧7.9Paでは、垂直なステップカバレジとなる。

図4 - 6は、基板支持台に直流電圧を印加した時のステップカバレジである。+70Vを 印加する(a)と、側壁部での尖頭は除去され、ステップカバレジは改善される。反対に、 -70Vの場合(b)には、著しい悪影響が生じ、負の傾斜角となる。

図4 - 7には、ターゲット表面上でのスパッタエッチング速度分布を、基板支持台の電 位状態をパラメータとして示してある。スパッタリング条件は、図4 - 6と同じである。 正の電圧を印加した場合、スパッタエッチング速度が最も小さく、かつ、最も均一であ



(a)

(b)

(c)

以 図4-4 基板とターゲットとの間隔によるステップカバレジの変化 (a):20mm, (b):40mm, (c):70mm Ar圧:3.4Pa, 基板電位:浮遊状態





図4-5 Ar圧によるステップカバレジの変化 (a):1.7Pa, (b):7.9Pa 基板ターゲット間隔:40mm,基板電位:浮遊状態

る。一方、負の電圧の場合、このエッチング速度は最大となる。しかし、すべての場合、 ターゲットの端部で過度なエッチングが起っている。

花靴が40種をれ、ターゲットの装飾をしてのかりす ショ酸素密度が増たす 5からであるい。

上述した、ターゲット端部での過度なエッチングの原因は、次の機構による。その一つ は、イオン化を促進するために印加した垂直磁界の効果である。すなわち、電子の横方向



図4-6 基板支持台への直流電圧印加によるステップカバレジの変化
 (a):+70V,(b):-70V 基板・ターゲット間隔:40mm, Ar圧:3.4Pa

拡散が抑制され、ターゲットの端部付近でのArイオン電流密度が増大するからである14。 他の原因は、ターゲット外周部におけるシールドの存在により、ターゲット端部での電気 力線が平行でなくなるからである1415)。ターゲット端部においては、Arイオンは斜め方向 から入射し、垂直に入射するターゲット中央部よりも、スパッタリング率が大きくなる。 さらに、ターゲット端部での、スパッタされた原子の放出分布は、対称な余弦分布とはな



基板・ターゲット間隔: 40mm, Ar圧: 3.4Pa

らず、中心方向を向いた非対称な余弦分布となる150。一方、図4 - 7 に示したスパッタエ ッチング速度分布の変化は、次の原因によると考えられる。基板支持台に正の電圧を印加 すると、電気力線はターゲット表面の大部分にわたって、電気力線同志がほぼ平行とな り、ターゲット面に垂直となる。この結果、スパッタエッチング速度は小さく、かつ、均 ーとなる。一方、負の電圧を印加すると、ターゲットの中央部まで、電気力線は、ターゲ ット面に対して斜めとなる。このため、スパッタエッチング速度は最大となる。

正の直流電圧を基板支持台に印加した場合、上述した理由により、浮遊状態に比べて、 ターゲットの端部から基板面に入射する原子は少ない。また、端部以外のターゲット表面 からは、ターゲット原子は対称な余弦分布で放出される。このために、基板面への、ター ゲット原子の入射角分布における斜め成分や水平成分が小さくなり、側壁近くでの尖頭が 除去され、ステップカバレジは改善される。反対に、負の直流電圧を印加した場合、中心 部を向いた非対称分布で放出される原子が多くなる。このために、斜めや水平の入射角成 分が大きくなり、この結果、負の傾斜を有するステップカバレジとなる。

上述した実験から、斜めや水平の入射成分を少なくすることにより、ステップカバレジ の傾斜角を正にすることができることが示された。このことは、シールドリングを用い る、次の実験により、さらに明確になる。図4 - 8は、基板上に、高さ15mmで直径30mmの A1製のリングを置いた時のステップカバレジの走査型電子顕微鏡写真である。このリング



(a)

(b)

1µm

図4 - 8 高さ15mmで直径30mmのシールドリングを使用した時のステップカバレジ

 (a):基板電位が浮遊状態のとき,(b):基板支持台に+70Vを印加したとき
 基板・ターゲット間隔:40mm,Ar圧:3.4Pa

により、斜め成分や水平成分が除去され、著しくすぐれたステップカバレジとなる。また、基板支持台に正に電圧を印加すると、ステップカバレジの形状は滑らかとなる。図4 - 9は、Si02 膜厚によるステップカバレジの傾斜角の変化である。Si02 膜が厚くなるに伴い、傾斜は緩やかとなる。

高周波ダイオードスパッタリング法によるSiO₂ 膜のステップカバレジの実験から、次 の点を明らかにできた。(1)基板への入射角分布によって、ステップカバレジの形状は著し く変化する。斜め入射成分や水平入射成分が増すと、垂直あるいは負の傾斜を有つステッ プカバレジとなり、これらの入射成分を少なくすると、正の傾斜に改善される。(2)基板へ の入射角分布は、装置の幾何学要因の外に、スパッタリング条件によって著しく変化す る。正の傾斜を有するステップカバレジは、ターゲットと基板との間隔やAr圧を小さくす るか、あるいは、基板支持台に正の直流電圧を印加することによって得れる。

以上のように、スパッタリング法によるSiO₂ 膜のステップカバレジの形状は、装置の 幾何学的要因と共に、膜形成条件によって制御できる。したがって、ここで得られた知見



図4 - 9 シールドリングを用いた時の、SiO₂ 膜厚による傾斜角の変化 スパッタリン グ条件は図4 - 8 と同じ

は、半導体LSIの層間絶縁膜をスパッタリング法によって形成する場合だけでなく、スパッタリング装置の設計にも有益である。

4 - 5 Ar-H₂ 混合ガス中スパッタリング法によるステップカバレジの改善

ここでの実験は、高周波平板型マグネトロンスパッタリング装置を用いて行った。

Si02 膜を層間絶縁膜として使用する場合、この絶縁膜上に上層配線を形成する直前 に、Si02 膜を腐食する溶液に極く短時間浸漬することが行れている。この目的は、Si02 膜に開口されたスルホール部における下層配線上の残存Si02 膜や酸化被膜を除去して、 上下配線間の電気的接続を確保するためである。この短時間の浸漬の際に、下層配線の段 差近傍でのSi02 膜の特性が不良であると、この部分でのSi02 膜が除去され、上層配線と 下層配線とが短絡する事故が発生する。したがって、層間絶縁膜としては、ステップカバ レジの形状の外に、段差近傍での膜特性も重要である。前節では、ステップカバレジの形 状について述べたが、本節では、段差近傍でのSi02 膜特性を述べる。

図4 - 10には、純Ar中スパッタリング法により形成した、1.7µm厚のSiO₂ 膜のステッ プカバレジのSEM写真を示す。同図(a)は膜形成直後の写真で、(b)ならびに(c)は、緩 衝弗酸溶液により0.5分間および2分間エッチングを行った時のものである。膜形成直後 の試料のステップカバレジは、楔形の窪みを有つ、垂直傾斜の形状を示す。さらに、SiO₂ 膜の表面からA1膜パタンの側壁下端部に向ってマイクロクラックが形成される。同図(b) に示すように、0.5分間のエッチングを行うと、段差部におけるSiO₂ 膜は極めて容易にエ ッチングされ、A1パタンの側壁に沿って空洞が生じる。エッチング時間を長くすると、こ の空洞はさらに大きくなる。

図4 - 11には、H₂を30%混合した時のステップカバレジのエッチング時間による変化 を示す。H₂を混合すると、同図(a)に示すように、純Arにおいて現れた楔形の窪みやマイ クロラックは除去され、正の傾斜のステップカバレジに改善される。0.5分間のエッチン グを行うと、図4 - 11(b)に示す針状の窪みが形成されるけれども、純Arの場合のものに 比べると著しく小さい。エッチング時間を2分間にしても、同図(c)に示すように、この針 状の窪みはAlパタンには到達していない。

図4-12は、厚さ0.6μmの多結晶Siパタンと上層A1配線との間の絶縁耐圧実験の結果で ある。純Ar中ならびに15%H₂-85%Ar混合ガス中で1μmの厚さのSiO₂ 膜を形成した



図4-10 純Ar中で形成したSiO₂ 膜のステップカバレジのエッチング時間による変化 (a):0分、(b):0.5分、(c):2分

後、30℃の緩衝弗酸溶液に30秒間浸漬し、その上に、A1膜をスパッタリング法により、基 板温度170℃で形成した。純Ar中で形成したSi02 膜の試料は、すべて、絶縁耐圧が70V以



図4 - 11 30%H₂ - 70%Ar混合ガス中で形成したSiO₂ 膜のステップカバレジのエッチ ング時間による変化 (a): 0分, (b): 0.5分, (c): 2分

下で短絡事故が起ている。これに対して、H₂を混合すると、すべての試料が80V以上の 絶縁耐圧を示し、耐圧特性の著しい改善が図れる。これは、純Arの場合、多結晶Siパタン の側壁部でのSi0₂ 膜が大部分エッチング除去されるが、一方、H₂ を混合すると、図4 -11に示すように、下層のパタンの側壁にSi0₂ 膜が充分厚く残っているからである。



図4-12 段差部における絶縁耐圧特性 下層パタン:厚さ0.6μmの多結晶パタン,上 層膜:A1膜, 層間絶縁SiO₂膜の厚さ:1μm

前節で述べたように、スパッタリング法においては、基板表面には、種々の方向から ターゲット原子が入射してくる。段差の底部近くの基板表面には、陰影効果によって、他 の領域よりも少量のターゲット原子しか入射しない。さらに、段差の頂上でのSiO₂ 膜 が、この陰影効果を助長し、ますます、段差底部に入射するターゲット原子は少なくな る。また、段差側壁上では、ターゲット原子が斜め方向から入射する。この段差による陰 影効果と斜め入射効果のため、段差の側壁のSiO₂ 膜は欠陥を多量に含み、多孔質にな り、また、マイクロクラックが形成される8)160170180。この結果、短時間のエッチングによ り、この部分のSiO₂ 膜が除去され、パタン側壁が露出する。 一方、H₂ 混合ガス中スパッタリング法においては、膜表面のSiO₂ のランダムネット ワークが水素により破壊され、水素化結合した(\equiv Si-O-H)や(H-Si \equiv)が形成さ れる。これが、膜表面を容易に拡散し、SiO₂ の欠陥部において再びランダムネットワー クを形成し、ち密なSiO₂ 膜となる。このことは前章において述べた。この水素化結合し た(\equiv Si-O-H)や(H-Si \equiv)は、特に多く発生する段差側壁部まで拡散し、この部 分での欠陥を除去する。この結果、ステップカバレジの傾斜は垂直から正に改善される。 さらに、Ar中でのSiO₂ 膜においてみられた、側壁部での多孔質な組織やマイクロクラッ クは除去される。また、本方法により、ステップカバレジだけでなく、平担部での膜の特 性も同時に改善できる19)。

従来からのステップカバレジの改善法としては、粘性流動法とバイアス・スパッタリン ク法が広く知られている2021)。前者は、P205を多量に含むSi02膜を、1000℃前後の高 温度で熱処理すると、この膜が流動を起すことを利用し、段差部でのステップカバレジの 傾斜の緩和を図っている。この方法は、簡便ではあるが、高温度処理のために、A1配線上 に適用することはできない。さらに、半導体基板中に形成された不純物拡散領域の濃度プ ロファイルが損なわれるため、素子特性の設計上からも望ましくない。一方、後者のバイ アス・スパッタリング法は、膜形成中に、基板表面に高エネルギイオンを衝突させ、膜の一 部をスパッタエッチングする方法である。この方法は、段差の部分でのスパッタエッチン グの速度が、平担部での速度よりも大きくなることを利用している。このために、下層パ タンの段差部でのSiO2膜は、平担部よりも薄くなり、上下配線間の短絡が問題となる21) この問題を解決するには、極めて厚い絶縁膜を形成しなければならない。さらに、このバ イアス・スパッタリング法は、基板への高エネルギイオンの照射に伴い、損傷が増大する ことが懸念される。

本研究で初めて明らかにしたAr - H₂ 混合ガス中スパッタリング法は、従来法における 問題点を解決できる。すなわち、すぐれたステップカバレジを、低基板温度で実現でき る。したがって、本方法は、半導体LSIの製作に極めて有効である。

4-6 結言

スパッタリング法によるSiO₂ 膜のステップカバレジを研究し、次の結果を得た。 (1) 高周波ダイオードスパッタリング法によるSiO₂ 膜は、膜の形成条件に伴い、正、負 あるいは垂直の側壁傾斜を有するステップカバレジを示す。基板とターゲットとの間隔を
小さくすることや、基板支持台に正の直流電圧を印加することによって、正の側壁傾斜を 有すステップカバレジに改善される。

(2) 高周波マグネトロンスパッタリング法により、Ar中で形成したSiO₂ 膜では、垂直な 側壁傾斜で、かつ、下層パタンの下端から膜表面に向うマイクロクラックを伴うステップ カバレジとなり、さらに、下層パタンの側壁近傍では多孔質な膜となる。

(3) スパッタリングガス中にH₂を混合することにより、ステップカバレジを改善できる。すなわち、下層パタンの側壁下端部から膜表面に向うマイクロクラックや多孔質な膜 組織が除去され、正の側壁傾斜を有するステップカバレジとなる。

上記(1)および、(2)は、スパッタ粒子の入射角分布と下層パタンの段差による陰影効果 とを考慮することにより、定性的に説明できる。一方、(3)に対しては、水素化結合に基 づく機構により考察した。さらに、本研究で得られたステップカバレジの改善法は、極め て簡単な方法であるために、半導体素子の製作には有効である。

第4章 参考文献

5

- R. J. Anstead and S. R. Floyd: IEEE. Trans. Electron Devices E D - 16 (1969) 381.
- 2) I. A. Bleck, J. F. Campbell. Jr, and W. H. Shepperd: Proc. of the Reliability in Physics (IEEE, New York, 1970) P144.
- J. S. Logan, F. S. Maddocks and P. D. Davidse: IBM J. Res. Develop. 14 (1970) 182.
- 4) C. L. Standley, R. E. Jones and L. I. Maissel: Thin Solid Films 5 (1970) 355.
- 5) I. A. Bleck, D. B. Fraser and S. E. Haszko: J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 13.
- A. Neureuther, C. Ting and C. Y. Liu: I E E E Trans. Electron Devices E D - 27 (1980) 1449.
- J. L. Vossen and W. Kern: Thin Film Processes (Academic Press, New York, SanFrancisco, London, 1978).
- 8) J. B. Bindell and T. C. Tisone: Thin Solid Films 23 (1974) 31.
- 9) T. N. Kennedy: J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 1135.
- 10) R. W. Wilson and L. E. Terry: J. Vac. Sci. Technol. <u>13</u> (1976)
 57.
- 11) I. A. Bleck and H. A. V. Plas: J. Appl. Phys. 54 (1983) 3489.
- 12) W. D. Westwood: J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 1.
- 13) I. A. Bleck: Thin Solid Films 6 (1970) 113.
- 14) L. I. Maissel and R. Glang: Handbook of Thin Film Technology (Mc Grow-Hill, New York, 1970) P 4 - 14.
- 15) R. E. Jones: I BM J. Res. Develp. 16 (1972) 27.
- 16) N. G. Nakhodkin and A. I. Shadervan: Thin Solid Films <u>10</u> (1972)
 109.

- 17) 原, 鈴木:真空 23 (1980) 76.
- 18) A. Hiraiwa, K. Mukai, S. Harada and T. Yoshimi: Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 191.
- 19) T. Serikawa and T. Yachi: Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L111.
- 20) N. Hashimoto, Y. Yatsuda and S. Mutoh: Jpn. J. Appl. Phys. Supplement. 16-1 (1977) 73.
- 21) C. Y. Ting, V. J. Vivalda and H. G. Schadfer: J. Vac. Sci. Technol. 15 (1979) 1105.

第5章 スパッタリング法によるSiO₂ 膜および A1膜のリフトオフ加工

5-1 緒言

Si0₂ 膜やA1膜をはじめとする、半導体素子に必須である薄膜の微細加工法としては、 現在、反応性イオンエッチング法(通常RIE法と呼ばれている)を主とするドライエッ チング法が広く使用されている1)2)3)。しかし、ドライエッチング法には、パタンの側壁 に傾斜を付与することが困難なことや、高エネルギイオンの衝突による素子特性への影響 が懸念される欠点がある。一方、微細パタンの形成法として、上記エッチング法の外に、 リフトオフ加工法が知られている4)5)。一般に、リフトオフ加工法は、パタン変換差を小 さく押えることができ、また、素子特性への影響が小さい利点を有している。このため に、リフトオフ加工法は、半導体素子の製作に極めて有効な微細加工法である6)。

Si0₂ 膜の微細加工にリフトオフ加工法を用いた報告は少ない。この理由は、Si0₂ 膜の 形成には、高温度処理を必要とする気相成長法(CVD法)が広く用いられ、リフトオフ 加工が不可能なためである。また、低温度で良質な膜の形成が可能なスパッタリング法に おいても、リフトオフ加工を試みた報告はない。この理由は、スパッタリング法による膜 のステップカバレジが優れているため、リフトオフ加工が困難と考えられていたからであ る。

一方、A1膜のパタンに対しては、微細加工が容易で、かつ、エレクトロマイグレーショ ンに強いことが要求される。これらの要求は、SiやCuを添加した合金を用いたり、膜を厚 くすることによって満足される。このようなA1合金膜の形成には、スパッタリング法が優 れている 1)7)。なぜならば、膜の組成はターゲット組成により一義的に定まるからであ る。このために、微細なパタンの形成に適したリフトオフ加工法とスパッタリング法とを 組合せたプロセス、すなわち、スパッタリング法により形成したA1膜のリフトオフ法によ る加工技術が、従来からの真空蒸着法を用いる技術よりもすぐれている。しかし、スパッ タリング法によるA1膜のリフトオフ加工法に関する研究も、SiO₂ 膜の場合と同様に、報 告されていない。

パタン寸法が微細になるに伴い、上述の加工上の問題点の外に、半導体素子特性上の問

題点も生じてきている。その一つとして、MOS半導体素子における狭チャネル効果が挙 られる8)。この効果は、MOSトランジスタのチャネルの幅が狭くなるに伴い、トランジ スタの閾値電圧が変動する現象である。この効果により、チャネルの幅が異なるトランジ スタ間では閾値電圧の差異が生じ、シリコンMOSLSIの動作不良の原因となる。この 効果は、選択酸化法と呼ぶ素子分離用SiO₂ 膜形成時における長時間・高温の熱処理に伴 い、素子分離用不純物原子がトランジスタの形成領域に拡散することに原因する。この狭 チャネル効果の抑制は、素子分離用SiO₂ 膜形成時の温度を低くすることによって達せら れる。

本研究では、上記問題点を解決するために、SiO₂ 膜やA1膜の新規な微細加工法として、スパッタリング法により形成した膜のリフトオフ加工法を提案する。さらに、この方法は、シリコンMOS半導体素子製作に極めて有効なことを示す。

以下、スパッタリング法により形成したSiO₂ 膜のリフトオフ加工の詳細、および、シ リコンMOS半導体素子分離に応用した時の素子特性を述べ、次に、A1膜のリフトオフ加 工についての実験結果を記述し、考察する。

5 - 2 スパッタリング法によるSiO₂ 膜のリフトオフ加工

本研究で新たに提案する、スパッタリング法により形成したSiO₂ 膜のリフトオフ加工 法の工程を図5 - 1に示す。まず、(i)基板上にポジ型レジスト(AZ - 1370)のパタ ンを形成し、(ii)SiO₂ 膜を形成する。(ii)レジストパタンの側壁上のSiO₂ 膜を選択的に除去 するために、緩衝弗酸溶液による、極く短時間のエッチング(これをスライトエッチング と呼ぶ)を行う。(iv)レジスト除去液に基板を浸漬して、レジストと共に不用なSiO₂ 膜を 除去する。

本節では、実験方法に引き続いて、本リフトオフ加工法の特徴、および、シリコンMO S半導体素子分離への応用について述べる。

5 - 2 - 1 試料およびシリコンMOS半導体素子の製作と測定

 (A) リフトオフ実験のための試料製作と実験方法

厚さ1µmのポジ型レジスト(AZ - 1370)のパタンを、Si基板上に形成する。こ のレジストパタンは、110℃の窒素雰囲気中20分間のプルベークを行った後、密着型 紫外線露光装置を用いて形成した。この際のレジストパタンの側壁傾斜は約65°であ る。



図5 - 1 Si02 膜のリフト加工工程

SiO₂ 膜の形成は、第3章で用いたものと同じ高周波平板型マグネトロンスパッタリン グ装置により行った。この装置より、厚さ1 μ mのSiO₂ 膜を、スパッタリング電力: 1 kW、Ar圧: 0.3 Pa、基板回転速度: 1 0 r pmで形成した。この条件での膜の形成速 度は約4 nm/分であり、また、基板温度の上昇を150℃以下におさえた。

レジストパタン側壁のSiO₂ 膜の除去は、30℃の緩衝弗酸溶液に30秒間、基板を浸 漬して行い、レジストの剝離には、レジスト除去液(J-100)を用いた。本リフトオ フ法の評価は、走査型電子顕微鏡(SEM)による断面観察によった。

(B) シリコンMOS半導体素子の製作と測定

本リフトオフ加工法を用いた素子分離(以下、リフトオフ分離と呼ぶ)によるシリコン MOS半導体素子製作工程を表5 - 1に示す。比較のために、選択酸化法による素子分離 (以下、LOCOS分離と呼ぶ)を用いたシリコンMOS半導体素子も製作した9)。ゲー トSiO₂ 膜の形成には、トリクレン酸化法を用いた。チャネルストッパ用ボロンの打込み は、エネルギ25keVとし、ドーズ量(cm²)を 0.5×10^{12} 、1×10¹²、1.5×10¹²、2.0 ×10¹³の4水準とした。一方、LOCOS分離法では、打込みエネルギ:130keV、 ドーズ量: 2.0×10^{13} cm²) とした。フィールドSiO₂ 膜は、スパッタリング電力:1.5k W、ArE: 0.3Paで形成した。一方、LOCOS分離におけるフィールドSiO₂ 膜の形成に は、湿式酸化法を用い、1000℃で6時間酸化して形成した。フィールドSiO₂ 膜の厚 さは、両分離法共に、 0.8μ mである。

ゲートSiO₂ 膜形成以降の工程は、リフトオフ分離、LOCOS分離共同一である。 ゲートSiO₂ 膜形成後、ゲート電極用燐添加多結晶Si膜をCVD法により形成した。ソー ス・ドレインの形成は、燐をイオン注入し、1000℃、20分間の活性化熱処理を施し て行った。層間絶縁用SiO₂ 膜、および、配線用A1膜は、CVD法、および、直流Sガン 型マグネトロンスパッタリング法により形成し、加工は湿式法により行った。また、基板 は、p型(ボロンドープ)、面方位(100)、比抵抗4ΩcmのSi基板を用いた。

	リフトオフ分離	LOCOS分離
窒化シリコン膜	不用	膜形成とエッチング、除去
	$2 imes 1 0^{13}$ (cm ⁻²)	
チャネルストッパ	$1.5 \times 1 0^{12}$	$2 \times 1 0^{13}$ (cm ⁻²)
用Bドーズ量	$1.0 \times 1 0^{12}$	
	$0.5 \times 1 0^{12}$	
フィールドSiO2	スパッタリング法	湿式酸化法
膜形成	150℃以下,3時間,0.8µm	1 0 0 0 ℃, 6 時間, 0.8 µ m
ゲ-トSiO2 膜形成	トリクレン酸化, 60nm, 1000℃, 60分間	
ゲート電極形成	C V D法, 燐添加多結晶Si, 0.5 μ m	
ソース・ドレイン形成	燐のイオン注入(5×10 ¹⁵ cm ⁻²),1000℃20分間アニール	
配線形成	直流 S ガン型マグネトロンスパッタリングによるA1 - Si膜	

表5 - 1 シリコンMOS半導体素子の製作工程

5-2-2 リフトオフ加工特性

図5-2は、スパッタリング法により形成したSiO₂膜のリフトオフ加工工程を示すS EM写真である。同図(a)は、SiO₂膜形成後における試料の断面である。レジストパタン の側壁の傾斜角が65°であるにもかかわらず、レジストパタン側壁には、平坦部上の約



図5-2 SiO₂ 膜のリフトオフ加工工程のSEM写真 (a)SiO₂ 膜形成後, (b)スライト エッチング後, (c)レジストパタン除去後 70%の厚さの膜が形成されている。(b)は、(a)に示した試料を、30℃の緩衝弗酸溶液に 30秒間浸漬した時の写真である。レジストパタン側避上のSiO2 膜は除去され、SiO2 膜 のパタンと、レジストパタンとの境界がV字形の溝となっている。(c)は、(b)の試料をレジ スト除去液に浸し、水流式スクラバで洗浄した後のSEM写真である。数10度の側壁傾 斜を有するSiO2 膜のパタンが得られる。

本リフトオフ加工工程の大きな特徴は、極く短時間のエッチング(スライトエッチン グ)により、レジストパタン側壁部のSiO₂ 膜を除去することにある。このSiO₂ 膜の除去 にあたっては、レジストパタンの側壁部のSiO₂ 膜が平坦部のSiO₂ 膜に比較して、20倍 以上のエッチング速度を有している現象を利用している。なお、この溶液に30秒間浸漬 した時の、平坦部での膜厚の減少は数10 nmと小さい。

図5 - 3は、スライトエッチング後の試料の断面のSEM写真であり、図5 - 2(b)に対応する。Si0₂ 膜の側壁下端部は、レジストパタンの側壁下端部に近接している。このために、本リフトオフ加工法により、パタン変換差を極めて小さく押えることができる。



図5-3 スライドエッチング後のSEM写真

図5-4(a)は、ターゲットと基板との幾何学的配置を示す。ターゲット裏側に設けられ た永久磁石により磁界がターゲットと平行となり、プラズマが集束する。プラズマが集束 した、ターゲット上の特定の領域が著しくエッチングされる。図5-4(b)は、ターゲット 表面の写真である。やや長方形の形状を成したリング状領域に、プラズマが集束し、著し く大きな速度でエッチングされる。この領域から、余弦分布を成してスパッタされる。本 研究におけるAr圧: 0.3 Paにおいては、スパッタ粒子が初期のエネルギを失うまでに飛行 する距離D(このDは、thermalization distanceと呼れる。これについては第3章に述 べた)は、約90mmである100。このDの値は、ターゲットと基板との間隔50mmよりも大 きい。したがって、ターゲット表面の上記領域からスパッタされたSi02の大部分は、ター



図5-4 ターゲットと基板との幾何学的配置(a)とターゲット表面のエッチング状況を 示す写真(b) ゲット表面で得た方向を有し、基板に垂直に入射する。このために、レジストパタン側壁 上には、斜め方向からSiO₂ が入射し、かつ、この入射角分布は法線に対して著しく非対 称となる。この斜め入射効果と非対称分布のために、レジストパタンの側壁上には、密度 の小さな膜が形成される11012。さらに、図5 - 4(a)に示したように、基板の運動に伴い、 レジストパタン近傍の基板表面へのSiO₂ の入射は、レジストパタンによって遮られる120。 この陰影効果は、レジストパタン側壁部での膜特性の劣化をさらに助長する130。このよう に、斜め入射効果、非対称入射角分布、および、陰影効果によって、レジストパタン側壁 には、エッチング速度の著しく大きな膜が形成され、リフトオフ加工が容易となる。

図5-5は、リフトオフ加工を施したSiO₂ 膜パタンの側壁傾斜角 β の、レジストパタン側壁傾斜角 α の依存性である。傾斜角 α は、レジストパタンのポストベーク温度により制御した。傾斜角 α の増大に伴い、SiO₂ 膜パタンの傾斜は緩やかとなり、これにより、傾斜角 β を制御できる。しかしながら、レジストパタンの傾斜角 α を48°以下にすると、レジストパタンの側壁上にもち密な膜が形成され、リフトオフ加工が困難となる。図5-6は、レジストパタンの側壁傾斜角が48°の場合である。スライトエッチング法を施しても、レジストパタン側壁部に小さな溝が形成されるだけであり、側壁上には厚いSiO₂ 膜が残っている。

以上に述べたように、スパッタリング法により形成したSiO₂ 膜がリフトオフ加工法に より、微細加工できることを明らかにした。本方法は、パタン変換差を極めて小さくで き、さらに、パタンの側壁に傾斜を付与できる特長を有するため、今後の半導体LSI製 作に極めて有効である。

5 - 2 - 3 シリコンMOS半導体素子分離への応用

本節では、前節で明らかにしたリフトオフ加工法を、シリコンMOS半導体素子分離に 応用できることを述べ、従来から広く使用されている選択酸化法(LOCOS法)と比較 して評価する。

図5 - 7は、ここで新たに提案するシリコンMOS素子分離工程図である。まず(i)基板 上に、薄い(厚さ数10nm)の酸化膜を熱酸化法により形成する。その後、レジストパ タンを形成し、これをマスクとして、イオン注入法によりチャネルストッパ用不純物原子 を打込む。この薄い酸化膜は、レジストによるSi基板の汚染を防ぐために形成する。次 に、(ii)スパッタリング法によりSi02 膜を形成し、続いて、(ii)緩衝弗酸溶液によるスライ



図5 - 5 Si0₂ パタンの側壁傾斜角 β のレジストパタン側壁傾斜角 α 依存性



図5-6 リフトオフ加工が不可能な時のSEM写真

-112 -

トェッチングにより、レジストパタン側壁のSi02 膜を選択的に除去する。次に、(w)レジ ストパタンと共に、レジストパタン上の不用なSi02 膜を除去し、レジストパタンの下 の、薄い酸化膜を除いて、素子分離領域の形成を終る。上記レジストパタンの領域が活性 領域となり、トランジスタは、この領域に形成される。最後に、ゲート酸化膜、ゲート電 極、ソース・ドレイン拡散層、層間絶縁膜および配線を形成し、シリコンMOS半導体素 子の製作を終る。



図5 7 リフトオフ加工を用いたシリコンMOS半導体素子分離工程図

新しく提案した、リフトオフ加工法を用いるシリコンMOS素子分離構造を、従来からの選択酸化法と比較して、図5-8に示す。本分離法の特徴としては、次のことが挙られる。

(1)スパッタリング法を用いて素子分離用フィールド酸化膜を形成するため、SiO2 膜形



図5-8 シリコンMOSトランジスタの構造図 (a)リフトオフ分離,(b)LOCOS分離

成時の基板温度を150℃以下にでき、チャネルストッパ用不純物原子の拡散を抑制できる。

(2)従来の選択酸化法においては、選択酸化マスク用窒化シリコン膜パタンの下部にもフ ィールドSiO₂ 膜が侵入し、素子形成領域が縮小する9)。このために、選択酸化法を用い る時は、予じめ、この縮小量だけ素子形成領域を拡げて設計する。これに対して、本方法 では、フィールドSiO₂ 膜のパタンの側壁下端部がレジストパタンの側壁下端部に接して 形成されるために、選択酸化法における上記問題点は生じず、高密度な半導体素子の製作 が行える。

(3)従来の選択酸化法で必要な、窒化シリコン膜の形成とエッチング、および、その膜の 除去の工程、並びに、長時間の熱酸化工程が不要である。このために、半導体素子の製作 工程を短縮できる。

以下に、本方法の上記有効性を、シリコンMOS半導体素子の製作を通じて明らかにする。まず、シリコンMOS半導体素子分離特性を述べ、次に、狭チャネル効果について記述する。

(A) シリコンMOS半導体素子分離特性

図5-9に、フィールドMOSトランジスタ(寄生MOSトランジスタとも呼れる)の 構造を示す。図中のLは、このトランジスタのチャネル長である。リフトオフ分離法にお

-114 -

けるLは、LOCOS分離に比べて大きい。これは、選択酸化分離では、フィールド SiO₂ 膜が活性領域に侵入するためである。素子分離特性は、このトランジスタの閾値電 EV_{thf}により評価した。



(a)



(b)

図5-9 リフトオフ分離を用いたフィールドMOSトランジスタ(a)とLOCOS分離 を用いたフィールドMOSトランジスタ(b)

図5-10に、閾値電圧 V_{thf} のチャネルストッパ用ボロン(B)ドーズ量依存性が示されている。図中に示したLは、フィールドMOSトランジスタのチャネル長である。リフトオフ分離における V_{thf} は、ドーズ量の1/2乗に比例して大きくなる。さらに、同一の V_{thf} を与えるボロンドーズ量は、リフトオフ分離の方がLOCOS分離に比べて1/20以下で充分である。これは、LOCOS分離では、リフトオフ分離の約20倍もの多量のボロンをイオン注入したにも関らず、高温度酸化処理により、ボロンが酸化膜中に取り込められたり(これはpile up現象としても知られている14)、基板内部深く拡散してしまうためである。

図 5 - 1 1 は、フィールドMOSトランジスタの閾値電圧V_{thf}の基板電圧依存性であ る。基板電圧が 0.9 V以上の領域においては、V_{thf} は基板電圧の1/2乗に比例する15)。LO COS分離における比例係数が、リフトオフ分離よりもやや大きくなっている。

以上のように、リフトオフ分離では、LOCOS分離に比較して、約1/20と、極めて少 量のドーズ量で、良好な素子分離特性を示すことが明らかになった。



図5-10 フィールドMOSトランジスタの閾値電圧V_{thf}のボロンドーズ量依存性

チャネルストッパドーズ量の選定には、上記素子分離特性と共に、ソース・ドレイン拡 散層と基板とのP - N接合ブレークダウン電圧を考慮する必要がある。これは、このP -N接合ブレークダウン電圧がチャネルストッパ打込み領域の不純物濃度によって決定され るためである。図5 - 9に示したように、ソース・ドレイン拡散層はチャネルストッパ領 域と重っている。さらに、この領域の不純物濃度は、元の基板における不純物濃度よりも 大きい。すなわち、拡散層のブレークダウン電圧は、不純物濃度の最も大きな領域で決定 されるため、チャネルストッパドーズ量に依存する。図5 - 12は、ブレークダウン電圧 とチャネルストッパドーズ量との関係を示す。P - N接合のブレークダウン電圧は、

150 μ m×200 μ mの長方形の接合ダイオードから求めた。また、パンチスルー電圧 は、チャネルの幅と長さが15 μ mおよび10 μ mのMOSトランジスタを用い、ゲート 電極を基板電位にして求めた。チャネルストッパドーズ量が3×10¹² cm⁻² 以下において、 P-N接合のブレークダウン電圧がパンチスルー電圧を越えている。また、ブレークダウ ン電圧は、ドーズ量の増大に伴い小さくなる。

以上のように、本リフトオフ分離では、少ないドーズ量で、すぐれた分離特性が得られ る。



図5-11 フィールドMOSトランジスタの閾値電圧Vthfの基板電圧依存性



図5-12 ブレークダウン電圧とチャネルストッパードーズ量との関係

(B) 狭チャネル効果の抑制

図 5 - 1 3は、シリコンMOSトランジスタの閾値電圧 V_{th} のチャネル幅依存性であ る。基板電圧がOVおよび-5Vの時の変化が、LOCOS分離を用いた場合と比較して ある。LOCOS分離を用いたトランジスタでは、チャネル幅5 μ m以下になると、閾値 電圧 V_{th} は急激に増大し、著しい狭チャネル効果が現れる。しかしながら、本リフトオフ 分離では、チャネル幅が2 μ mにおいても、閾値電圧 V_{th} の増大は小さく、狭チャネル効 果はほぼ完全に防げる。



図 5 - 13 シリコンMOSトランジスタの閾値電圧V_{th}のチャネル幅依存性 チャネル 長:10μm

LOCOS分離における顕著な狭チャネル効果は、素子製作中にチャネルストッパ領域 から、MOSトランジスタの能動領域にボロンが拡散することによって起る8)。LOCO S分離では、フィールド膜を熱酸化法で形成するため、このボロンの拡散が著しく、顕著 な狭チャネル効果を生じる。一方、リフトオフ分離では、フィールド膜の形成が150℃ 以下で、極めて低温で行れ、ボロンの拡散がほとんど起らないため、この効果をほぼ完全 に抑制できる。

リフトオフ分離におけるフィールド用SiO₂ 膜は、スパッタリング法を用いて形成する ため、照射損傷に伴うMOSトランジスタ特性への影響が懸念される₁₆。そこで、この分 離を用いて形成したMOSダイオードおよびトランジスタの特性を調べた。

MOSダイオードの、1 MHzでのC - V特性を図5 - 14に示す。両分離共に、同一C - V特性を示す。フラットバンド電圧VFBは-0.9 Vとなり、基板の不純物濃度、ゲート酸化膜厚等から算出した値に一値する17%。このように、本リフトオフ加工法による照射損傷は残っていない。



図5-14 MOSダイオードのC-V特性

MOSトランジスタの移動度µFEのゲート電圧Vc依存性を、LOCOS分離と比較し て、図5-15に示す。両分離共に、従来報告されている値をほぼ示す。しかし、リフト オフ分離の移動度が、LOCOS分離よりも大きな値を示す。LOCOS分離では、図5 -8で示したように、バーズビークと呼れる、フィールドSiO₂ 膜の活性領域への侵入分 だけチャネル幅が狭くなる。これに対して、リフトオフ分離では、上記バーズビークの発 生が無く、チャネル幅が狭くなることはない。この結果、リフトオフ分離ではLOCOS 分離に比べて、コンダクタンスが大きくなり、見かけ上の移動度を大きくできる。



図5-15 MOSトランジスタの移動度のゲート電圧依存性

本リフトオフ分離は、LOCOS分離に比べて、上述の特長の外に、次の点においても すぐれている。まず、素子製作工程の短縮が図れること、次に、すぐれたゲート酸化膜が 得られることである。LOCOS分離においては、窒化シリコン膜の形成や除去、および フィールド酸化膜形成等の素子分離の形成に、表5 - 1に示す全工程の約30%の時間が 費やされる。これに比べて、本リフトオフ分離では、LOCOS分離に費す時間の約%で よいために、全工程を約20%短縮できる。一方、LOCOS分離では、窒化シリコン膜 の使用に原因するホワイトリボン現象による、ゲート酸化膜の絶縁耐圧の劣化が生じる18 。しかし、本リフトオフ分離では、この現象が伴なわず、7MV/cm以上の十分高い絶縁 耐圧が得られる。

以上のように、本研究で新たに提案したリフトオフ分離は、Si - SiO₂ 界面に照射損傷 を与えることなく、狭チャネル効果をほぼ完全に阻止できる。このために、シリコンMO SLSIの設計が容易となる。さらに、LOCOS分離に比べて、素子製作工程の短縮が 図れる利点がある。 5 - 3 スパッタリング法によるA1膜のリフトオフ加工

5-3-1 試料作製と測定

以下に、使用したスパッタリング装置、試料の作製、および、測定方法について述べ る。

(A) スパッタリング装置

直流 S ガン型マグネトロンスパッタリング装置を用いてA1膜を形成した。この装置は、 1 個の S ガン電極、自転と公転が可能な 3 個の基板支持台、シャッタ、および、真空排気 系 から成る。基板とターゲットとを結ぶ直線と基板法線との間の角度は 2 0°以内であ る。また、ターゲットと基板間距離は 3 4 0 mmである。膜形成条件は、スパッタリング電 力: 7 k W, Ar E: 0.1 3 ~ 1.1 Pa、基板回転速度: 1 5 0 r pm、および、膜形成速 度: 8 5 ~ 1 1 0 n m / 分である。さらに、この時の基板上昇温度は 1 1 0 ℃である。 (B) 試料の作製

実験に用いたSi基板は直径は2"であり、面方位(111)を有するCZ単結晶であ る。この基板上に、ポジ型ホトレジスト(AZ-1350)を、種々の厚さに回転塗布し た。プリベーク、密着露光、現象およびポストベークを行い、ホトレジストパタンを形成 した。この時のホトレジストパタンの側壁は、ポストベーク温度を制御して、ほぼ垂直と した。その後、1.9%Si-Alの組成のターゲットを用い、Al合金膜を形成した。この試料 にリフトオフ加工処理を施し、配線パタンを得た。

(C) 測定方法

膜厚、寸法、形状の測定および観察には、干渉顕微鏡、触針式段差測定器(タリステッ プ)、走査型電子顕微鏡(SEM)を併用した。素子特性への影響は、本リフトオフ加工 法でA1電極を形成したMOSトランジスタを試作し、通常のエッチング法で形成したもの と比較し評価した。

5-3-2 結果と考察

以下に、スパッタリング法によるA1膜のリフトオフ加工の効果的な方法、本リフトオフ 加工の原理と特徴、および、半導体素子への応用について述べる。

(A) リフトオフ加工の効果的な方法

本実験で用いたホトレジスト(AZ-1350)は、ポストベーク温度によってそのパ タン端部の形状が大きく変化する。この様子を図5-16に示す。この場合の厚さは0.7 6µmである。ポストベーク温度が100℃の場合、現像直後の形状をほぼ保っており、 パタンの側壁はウェハ表面に対して垂直である。しかし、130℃以上の温度ではホトレ ジストの軟化が起り、パタンの側壁部が曲面化する。



100°C 130°C 160°C Postbaking Temp.

図5-16 ポストベーク温度によるホトレジストパタン形状の変化の干渉顕微鏡写真

ポストベーク温度が100℃, 130℃, 160℃の3水準について0.96µmのA1膜 を形成し、後述する手順でリフトオフ加工を行った。3者の中で100℃のものが最も容 易にリフトオフ加工ができ、ポストベーク温度が高くなる程困難となった。したがって、 ポストベーク温度は100℃とし、以下の実験では全てこの温度を用いた。

従来からのリフトオフ加工法は、レジストパタンを塔載した基板を用い、次に示す工程 を経て行れていた。

(1)真空蒸着法によりA1膜を形成する。

(2)適切な溶媒(例えばアセトン)中に浸し、超音波振動を加えて、レジストと共に不用 A1膜を除去する。

(3)溶媒を除くための水洗を行う。

(4)水洗後、N2 ガス中でスピン乾燥する。

上記リフトオフ加工法では、工程(2)での、不用A1膜の除去に必要な時間が、A1膜の厚さと 共に長くなり、1 μ m厚のA1膜のリフトオフ加工には、40~60分必要とし、実用的でない。

-122 -

これに対して、本研究で明らかにした工程を用いると、極めて短時間でリフトオフが行え ることを明らかにした。この新しいリフトオフ加工工程は次の通りである。

(1)スパッタリング法によりA1膜を形成する。

(2)アセトン中での超音波振動を5分間程度加える。

(3)流水中にウェハを浸し、不用A1膜を除去する。

(4)水洗後、N2 ガス中でスピン乾燥する。

本工程で特徴的なことは、工程(2)では、次節で述べるマイクロクラックを通じてホトレ ジストを溶解するにとどめ、不用A1膜の除去は工程(3)で行うことである。この時除去され た不用A1膜は、図5 - 17に示すように、連続した薄膜となっており、細片化する従来法 とは著しく異っている。また、A1膜の厚さを0.5 µmから1.5 µmまで変化させたが、工 程(2)の超音波振動を加える時間はほぼ同じでよく、このことも従来法とは異る。これらの 相異点の原因は、ホトレジストパタンの側壁下端部からA1膜表面に向って形成されるマイ クロクラックにある。



図5-17 リフトオフ加工法で除去した不用A1膜

(B) リフトオフ加工の原理と特徴

図5-18に、リフトオフ加工前のA1膜の付着状況(a)、および、リフトオフ加工後のA1 膜の形状(b)のSEM写真を示す。同図(a)に示すように、レジストパタンの側壁と基板表面のように、直交する面上に形成されたA1膜の間には組織の不連続性が生じ、マイクロクラ

こりクトオマが行き

・クを通じてホトレ
 ・クを通じてホトレ
 い、御店仕する従来法
 まで変化させたが、工
 とは面も、これらの
 おって接続されるマリ





(D)

mr[

図5-18 リフトオフ加工前のA1膜の付着状況(a)、および, リフトオフ加工後のA1膜の 形状(b)のSEM写真 A1膜厚:0.98µm, レジスト厚:0.76µm ックが出現する。このような状況のA1膜は、マイクロクラックを境として容易に切断され、同図(b)に示すパタンが得られる。ここで述べた新しい、スパッタリング法により形成したA1膜のリフトオフ加工法は従来の方法とは、次の点で異る。その第1は、リフトオフ材となるレジストの厚さよりも厚いA1膜のリフトオフ加工が容易に行えることである。第2は、得られたA1パタンの側壁に傾斜を付与できることである。

第1の結果は以下のように説明される。スパッタリング法で形成したA1膜は、基板温度 が低い場合、基板面に垂直な錐状組織(tapered structure)、あるいは繊維状組織(fi brous structure)となる1)19。したがって、レジスト側壁とウェハ表面から垂直に、こ れらの組織が成長する。この時、基板温度が低いために、成長方向が異なる2つの組織は 融合することなく、不連続となって、その境界がマイクロクラックとして残る。

さらに、膜形成時のAr圧が高いことは、ターゲット表面からスパッタされたA1原子の平 均自由行程を短くする。このために、入射粒子には斜め入射成分を有するA1原子が混って くる1012。このA1原子は、レジストパタンの段差によって遮られる12。この現象は、陰影 効果(shadowing effect)と呼ばれる。この陰影効果により、レジストパタンの側壁やレ ジストパタン近傍の基板表面に飛来するA1量は、他の平坦な領域に比べて少なく、マイク ロクラックの発生が助長される101220。

上に述べた理由によりマイクロクラックが形成されるために、レジストパタンよりも厚 いA1膜を形成した場合でも、マイクロクラックは残存する。したがって、厚いA1膜でも、 マイクロクラックが存在する限りリフトオフ加工が行え、実験からも、ホトレジストの約 3.7倍の、2.8 μ mのA1膜のリフトオフ加工が行えている。

膜形成時の基板温度を150℃以上にすると、リフトオフ加工が困難となってくる。図 5-19は基板温度を150℃と300℃にした時のA1膜の付着状況である。この場合の 下層パタンは、Moのパタンである。基板温度を150℃にするとマイクロクラックが消滅 し、段差の部分に窪みが残る。さらに基板温度を300℃に上昇すると、この窪みも無く なる。マイクロクラックの消滅がリフトオフ加工を困難にする。したがって、リフトオフ 加工が容易に行るためには、レジストパタンの側壁の傾斜を垂直にし、さらに、基板温度 を低く押えて、マイクロクラックの発生を助長することが必要である。

この研究で明らかにしたリフトオフ加工法の大きな特徴の1つとして、得られたA1パタンの側壁に傾斜が付けられることが挙られる。この傾斜角 θ のAr圧依存性を図5 - 20に示す。Ar圧の増大と共に傾斜角は小さくなり、50°~60°の間の傾斜角を付与できる。

ご審判に切削さ
 で法により形成
 (ね、リフトオフ
 3ととである。第

(1)換は、基税値用 は副補代指統((1) から重用れてこ たるクーの目標(3)



Iµm

図5-19 基板温度を上昇した時のA1膜の付着状況 (a):150℃,(b):300℃ 下 層パタン:厚さ0.5µmのM₀パタン

側壁の傾斜角θを決めるマイクロクラックの成長方向は、基板表面でのA1膜の形成速度 (Vs) とレジストパタン側壁上での形成速度(Vp)により、次式(5-1)で、与られ る。

 $\theta = t a n^{-1} (V_S/V_p)$ (5 - 1)

ウェハとターゲットとを結ぶ直線が基板法線と成す角度は20°以内に収っている。 ターゲット表面から放出される原子の分布は余弦分布をなす。このことから、Ar圧が低い 場合は、スパッタされた原子の平均自由行程が大きく、斜め入射成分を有するA1原子は少 なく、Vpは小さい。しかし、Ar圧の増大と共に、平均自由行程が短くなり、斜め入射成分



図5-20 Alパタンの側壁傾斜角θのAr圧依存性

が増大し、Vpが大きくなる。したがって、図5 - 20に示したように、Ar圧の増大に伴い 傾斜角 θ は小さくなる。

(C) シリコンMOS半導体素子への応用

本リフトオフ加工法を用いて、シリコンMOS半導体素子を製作し、特性への影響を調べた。

p型Si基板(比抵抗10Ωcm, 面方位(100))の表面に、120nmの厚さの熱酸 化膜を形成した後、本リフトオフ加工法によりA1ゲート電極を形成したMOSダイオード のC-V特性を図5-21に示す。超音波洗浄しリフトオフ加工を行った後のフラットバ ンド電圧V_{PB}は-1.5Vで、禁止帯中央部での界面準位密度Nssは、5×10¹⁰ cm⁻² e V ⁻¹ である21)。さらに、図5-22はnチャネルシリコンゲートシリコンMOSトランジ スタのA1配線の形成に本リフトオフ加工法を適用した時のI-V特性である。移動度、閾 値電圧共に、エッチング法による素子の特性との差異はなかった。したがって、MOSダ イオード、および、トランジスタ特性の両面から、本リフトオフ加工法がシリコンMOS 半導体素子に応用できることを明らかにした。

現在最も広く使用されているリフトオフ加工法は、レジストをリフトオフ材とし、電子



図5-21 リフトオフ加工により形成したA1電極を有するMOSダイオードのC-V特性 界面準位密度Nssは図中の式より算出した



W/L=12/10 (µm)

図5-22 nチャネルシリコンゲートシリコンMOSトランジスタのI-V特性

ビーム蒸着法を用いる方法である。この方法は、レジスト側壁に形成されるA1膜を出来る だけ薄くし、レジスト上の不用な膜を、A1パタンから切断し、レジストと共に除去する原 理に基づいている。したがって、得られるA1パタンの側壁は垂直に近く、膜厚の小さな配 線の形成には適した方法である。一方、A1パタンの側壁に傾斜を付与するため、レジスト の下側に補助膜をそう入する、改良されたリフトオフ加工法も考察されている22)。しか し、この方法も厚いA1パタンの形成には適さない。また、従来からの反応性イオンエッチ ング法においても、パタン側壁に傾斜を付与する試みがあるけれども、再現性に欠しい。 この理由は、レジストパタンの側壁傾斜角、レジストとA1とのエッチング速度比等のエッ チング条件を厳密に制御しなければならないからである。

これらの従来法に比べて、本研究での方法は次の特徴を有している。

(1)パタン変換差を小さく押えて、レジストよりも厚いA1膜のリフトオフ加工が行える。

(2)A1パタンの側壁に傾斜を容易に付与することができ、この傾斜角は、膜形成時のAr圧 によって制御できる。

レジストパタンの一層の微細化は、レジストを薄くすることによって可能である。この ことと、上記(1)の特徴とから、より微細で、厚いA1パタンを得ることができる。さらに、 (2)の特徴により、A1パタンの端部における上層膜の段差切れを阻止でき、同時に、この部 分における上層膜の特性を改善することができる。

以上のように、本研究で初めて明らかにしたリフトオフ加工法は、スパッタリング法に よる薄膜形成の利点を損うことなく、微細なAlパタンを得ることができるため、半導体素 子の製作に有効である。

5-3-3 リフトオフ加工におけるサイズ効果

本研究で明らかにしたリフトオフ加工により、微細で、側壁に傾斜を付けたA1パタンが 得られる。これは、ターゲット表面からスパッタされたA1原子が種々の方向から基板に入 射すること、および、レジストパタンの側壁上でのA1膜とパタン形成領域でのA1膜との間 にマイクロクラックが生じることによる。斜め方向から入射するA1原子は、レジストパタ ンの段差によって遮られる。このために、A1パタンの幅が小さくなるに伴い、A1パタンの 高さが小さくなる、サイズ効果が生じてくる。本節では、このサイズ効果を詳細に述べ、 この効果をモデル化し、この効果の抑制法を明らかにする。 (A) 測定結果

図5-23は、種々のパタン幅に対するA1膜の付着状況を示す。A1膜は、パタン形成領 域やレジストパタンの頂上だけでなく、レジストパタンの側壁にも形成されている。さら に、すべてのパタン幅において、マイクロクラックが形成される。このクラックを境とし て、不用A1膜がレジストと共に除去され、リフトオフ加工が行える。図5-24は、リフ トオフ加工後のA1パタンである。パタン幅の大小に関わらず、側壁に傾斜を付けたA1パタ ンが得られる。さらに、A1パタンの高さ(A1膜の厚さと区別するために、以後、高さとよ ぶ)は、パタン幅が狭くなるに伴い小さくなる。

図5-23に示したように、パタンの幅が大きい場合は、A1パタンの高さは、レジスト パタンの頂上におけるA1膜の厚さとほぼ同じである。A1パタンの幅を小さくすると、図5 -23の(b)や(c)に示すように、A1パタンの高さは低くなる。これが、本節で扱うサイズ効 果である。同図(d)の場合には、レジストパタン側壁におけるA1膜が、相互に接触してお り、同図(a)、(b)や(c)の時とは異る付着状況を示す。この場合には、A1パタンは、これ以上 に高くなれない。

本リフトオフ加工法では、レジストよりも厚いA1膜の加工も容易である。図5-25に は、A1パタンの高さhのレジストの厚さHによる変化が、A1パタンの幅Wをパラメータと して示されている。この時のA1膜の厚さDは1.18µmである。大きなA1パタン幅の時に は、A1パタンの高さhはレジストの厚さHには依存しない。一方、A1パタン幅Wが小さく なると、hは著しくHに依存し、A1膜の厚さDよりも小さくなる。しかし、Wが小さい場 合でも、レジストの厚さHを小さくすることによって、パタンの高さhを、A1膜厚Dに近 づけることができる。

Ar圧をパラメータとした時の、Alパタンの幅による、パタンの高さの変化が図5-26 に示してある。Alパタンの高さの変化は、Ar圧の増大と共に大きくなる。すなわち、サイ ズ効果は顕著となる。

スパッタされたA1原子はAr原子と衝突し、ターゲット表面から放出された時の方向を失 う9)10)。このために、基板表面への入射角分布には、斜め方向成分や水平方向成分が混っ てくる23)24)。この斜め方向や水平方向のA1原子は、レジストパタンやレジストパタン上 のA1膜自身によって遮られる。この結果、レジストパタン近傍では、入射A1原子の数が少 なくなり、A1パタンの高さhがA1膜の厚さDよりも小さくなる。A1膜厚Dを大きくし、ま た、A1パタン幅Wを小さくすると、スパッタされたA1原子が入射し得るスリットにより張



(a)

(b)

(c)

(d)

2µm

図5-23 種々のパタン幅に対するA1膜の付着状況のSEM写真 (a):10µm,(b):5µm,(c):3µm,(d):1µm レジストの厚さ:0.81µm,A1膜の厚さ:1.8µm



図 5 - 24 リフトオフ加工後のAlパタンのパタン幅依存性を示す S E M写真 (a): 3 μ m, (b) 2 μm, (c) 1 μm レジストの厚さ: 0.81μm, Al膜の厚さ: 1.8μm

られる立体角は小さくなり、この結果、サイズ効果が現れる。さらに、この立体角は、レ ジストが薄くなるに伴い大きくなる。レジストが薄い時には、レジストパタンによる陰影 効果が、A1パタン幅が小さい場合でも減じ、図5 - 25に示したように、サイズ効果を抑 制できる。Ar圧を大きくすると、平均自由行程が短くなり、斜め入射成分を有するA1原子 の数が増大する。このために、レジストパタンの側壁上のA1膜厚が厚くなり、サイズ効果 は顕著となる(図5 - 26)。

以上のように、サイズ効果の抑制法としては、レジストを薄くするか、あるいは、Ar圧 を下げるかの、二つの方法が効果的である。Ar圧の下限は、グロー放電の安定性により制 限される。このために、前者のレジストを薄くする方法がより実用的である。



図5-25 Alパタンの高さhのレジストの厚さH依存性 Ar圧:0.60Pa, A1膜の厚さD: 1.18µm



図 5 - 26 Alパタン幅WによるAlパタン高さhの変化のAr圧依存性 レジストの厚さH:0.81μm, Al膜の厚さD:1.1~1.25μm

(B) モデルの設定

スパッタされた原子の入射角分布F(Φ)は次式で近似できる20%

ここに、 $(n+1)/2\pi$ は規格化定数、 Φ は基板表面の法線に対する入射角であり、 nは分布を定める指数で、スパッタリング条件、主に、Ar圧によって定まる。nを増大す ると垂直成分は増え、斜め成分は少なくなる。すなわち、n=1およびn=0に対応する 分布は、それぞれ、余弦分布および等方分布である。

式(5-2)における斜め成分は、レジストパタンやその上に形成された膜によって遮 られ、段差近傍には堆積しない。サイズ効果は、この陰影効果に原因することは前節で述 べた。A1パタンの高さhは、パタン幅W、レジストの厚さH, A1膜の厚さD, および分布 指数nの関数として、次の式を、D=0の時h=0の境界条件の下で解くことにより得ら れる(方程式の導出は付録に示す)。

$$\frac{\mathrm{dh}}{\mathrm{dD}} = \int_{\circ}^{\phi \circ} \cos^{n+1} \phi \,\mathrm{d} \,\phi / \int_{\circ}^{\pi/2} \cos^{n+1} \phi \,\mathrm{d} \,\phi \qquad (5 - 3)$$

ここに

式(5-3)は、A1原子が入射するスリットが消滅するまで、すなわち式(5-4)、および式(5-5)において、W/2> α Dが成立する範囲で成り立つ。

図5-27は、A1パタンの幅Wによる高さhの変化が、A1膜の厚さDをパラメータとして、示してある。さらに、同図には、分布指数nが0, 1.0および2.0の場合に、式(5-3)を用いて計算したh-W曲線も示してある。同図から次の結果が得られる。(i)A1パタンの高さhは、幅Wが小さくなるに伴い小さくなる。(ii)サイズ効果はA1膜が厚くなるに伴い顕著となる。(ii)入射角分布における分布指数nが1.0の場合、A1パタンの幅WやA1膜

- 134 -

の厚さDの広い範囲にわたって、実験と計算とは良く一致する。すなわち、入射角分布は 余弦分布である。A1パタンの幅Wの減少やA1膜の厚さDの増大に伴い、入射できるA1原子 の数は少くなり、上記(i)や(ii)の結果となる。



図 5 - 27 Alパタンの高さhの幅Wによる変化の実験と計算 レジストの厚さ: 0.81 µ m, Ar E: 0.60Pa

ターゲット表面から、数 e V に ピークを有するエネルギ分布でスパッタされたA1原子 は、Ar原子と衝突を繰り返して、基板に到達する。本論文の第3章で述べたように、図5 - 27 でのAr E 0.6 0 Paでは、基板に到達するA1原子の大部分は、スパッタされた時の方 向をほぼ保持している。この結果、入射角分布は、n = 1.0 の余弦 (cosine)分布とな り、図5 - 27 に示したように、実験と計算とが良く一致する。

図5-26に示したように、サイズ効果はAr圧により影響される。Ar圧を0.6 Pa以上、 または、以下にすると、入射角分布における斜めの成分が増大したり、または、減少す る。この結果、式(5-2)における分布指数nが1.0以下になったり、あるいは、以上 となり、入射角分布がアンダコサイン(under-cosine)分布、あるいは、オーバコサイン (over-cosine)分布となる。 このサイズ効果は、素子を設計する場合望ましくない。この抑制法としては、レジスト の厚さを小さくすることや、Ar圧を下げることが挙られる。さらに、この効果は、陰影効 果に基づくモデルによって議論できる。このモデルは実験と良く一致し、また、種々の幅 のパタンの高さを予測できるため、素子の設計には有効である。

以上に述べたように、本研究において明らかにされたサイズ効果の原因と対策を述べ、 さらに、スパッタされたA1原子の入射角分布として"COSⁿ"分布を仮定したモデルを 提案した。このモデルは、広範囲にわたり実験と良く一致した。

5-4 結言

SiO₂ 膜およびA1膜の新規な微細加工法として、スパッタリング法により形成した膜の リフトオフ加工法を提案し、実験を行った。その結果、次に示す諸点を明らかにできた。 以下、SiO₂ 膜およびA1膜について明らかにしたことを分けてまとめる。

(I)Si0₂ 膜のリフトオフ加工について

(1)極めて短時間のエッチングを施した後に、通常のリフトオフ工程を用いることにより、スパッタリング法によるSiO₂ 膜のリフトオフ加工が容易に行えることを初めて示した。

(2)本リフトオフ加工により、パタン変換差を小さくおさえて、側壁傾斜を付与した SiO₂ 膜パタンが得られる。

(3)本リフトオフ加工を用いた、新しいシリコンMOS半導体素子分離法を提案し、これ により、従来から広く使用されているLOCOS分離法における特性上の問題点をほぼ完 全に除去できることを、素子の製作を通じて明らかにした。

(4)リフトオフ加工を用いる本MOS半導体素子分離法は、LOCOS分離法に比べて、 半導体製作工程の大幅な短縮が図れる利点を有している。

以上から、スパッタリング法により形成したSiO₂ 膜のリフトオフ加工は、今後の半導体素子製作に極めて有効である。リフトオフ加工が容易に行える理由は、リフトオフ材となるレジストパタンの側壁部では、脆弱な組織のSiO₂ 膜が形成されるからである。

(Ⅱ) A1膜のリフトオフ加工について

(1)リフトオフ材として使用するレジストパタンの側壁の傾斜を垂直にし、低基板温度で A1膜を形成すると、レジストパタンの側壁下端部からA1膜表面に向ってマイクロクラック が形成される。このマイクロクラックを境として、リフトオフ加工が容易に行える。
(2)マイクロクラックが存在する限りリフトオフ加工が行え、レジストの約3.7倍の厚さのA1膜のリフトオフが可能である。

(3)A1パタンの側壁に50°~60°の間の傾斜を付与できる。この傾斜角はAr圧によって制御できる。

(4)本リフトオフ加工法では、A1パタンの高さが幅に依存するサイズ効果が現れる。この サイズ効果に対して、陰影効果と"COSⁿ"入射角分布を仮定したモデルを提案し、実 験と良く一致する。

(5)サイズ効果は、Ar圧やレジストの厚さを小さくすることによって軽減できる。

以上のように、本研究で初めて明らかにしたリフトオフ加工法は、幅が小さくて、かつ、高く、また、側壁に傾斜を有するA1パタンの形成に有効である。さらに、本研究で提案したモデルは、素子設計に有益である。

付録

サイズ効果を表わす式の導出

A1パタンを形成する領域として、図5 - 28(a)に示すように、レジストパタンの側壁と 基板表面に囲れた溝を考える。基板温度が低いために、堆積後のA1原子の表面拡散はほと んどなく、したがって、同図(a)に示す付着状況と仮定してよい。



図5-28 (a)A1膜の付着状況と符号 W:A1パタン幅, h:A1パタンの高さ, D:A1膜の厚さ, H:レジストの厚さ, αD:レジストパタン側壁上のA1膜の厚さ



図5-28 (b)点 Pを示す極座標 θ_{i} 、 ϕ_{i} 、そして Φ の定義

同図(b)に示す、立体角sin θ d θ d ϕ を有する点 P から、A1原子がパタン形成領域に入射 する時の、微小時間 Δ t におけるA1パタンの高さhの場合は、入射角分布として式(5 -2)を用いると、次の式となる。

ここに、 Φ はx軸と線OPとの間の角度で、 θ や ϕ とはcos Φ =sin θ ・cos ϕ で関係している。式(A - 1)におけるAは、点Pから単位時間に入射してくるA1量である。式(A - 1)を積分することによって、種々の方向から入射することによるA1パタンの高さの場合 Δ hが計算でき、次式となる。

$$\Delta h = \frac{n+1}{2\pi} A\Delta t \int_{-\phi_0}^{\phi_0} \cos^{n+1} \phi d\phi \int_{0}^{\pi} \sin^{n+1} \theta \sin \theta d\theta \qquad \dots \qquad (A-2)$$

ここに、 ϕ_0 は同図(a)に示すように、スパッタされたA1原子が入射できる最大角であ り、式(5-4)で与えられる。同図(a)に示す、レジストパタンの側壁上のA1膜厚 α Dを 与える α は、z - x面上の膜厚を、y - z面上での値で割ることによって得られ、式(5 - 5)となる。

微小時間∆tにおけるA1膜の厚さDの増分は、同様な方法により、次のようになる。

$$\Delta D = \frac{n+1}{2\pi} A\Delta t \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos^{n+1} \phi d\phi \int_{0}^{\pi} \sin^{n+1} \theta \sin \theta d\theta \quad \dots \dots (A-3)$$

式(A - 2)と(A - 3)から式(5 - 3)が得られ、パタンの高さhと幅Wとの関係 が、レジストの厚さH、A1膜の厚さDやnをパラメータとして求まる。このhの値は、 W, H, D, nをパラメータとして、計算機により得ることができる。

e *

第5章参考文献

- J. L. Vossen and W. Kern: Thim Film Processes (Academic Press, New York, San Francisco, London, 1979) P497 - 556.
- 2) B. Chapman: Glow Discharge Processes (John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1980) P297-349.
- 3) P. G. Gloersen : J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975) 28.
- 4) H. I. Smith: Proc. IEEE. 62 (1974) 1361.
- 5) D. W. Widmann: I E E E J. Solid State Circuits <u>SC-11</u> (1979) 1257.
- 6) M. Hatzakis, B. J. Canavello and J. M. Shaw: IBM. J. Res. Develop. 24 (1980) 452.
- 7) R. W. Wilson and L. E. Terry: J. Vac. Sci. Technol. <u>13</u> (1976) 157.
- K. E. Kroell and G. K. Ackermann: Solid State Electronics <u>19</u> (1976) 77.
- 9) J. A. Appels, E. Kooi, M. M. Paffen, J. J. Schatroje and W. D. Wavkuylen: Philips. Res. Rept. 25 (1970) 118.
- 10) W. D. Westwood : J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 1.
- 11) N. G. Nakhodkin and A. I. Shaldervan: Thin Solid Films <u>10</u> (1972) 109.
- 12) T. Serikawa: J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 582.
- 13) T. Serikawa: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L259.
- 14) A. S. Grove, D. Leistiko and C. T. Sah: J. Appl. Phys. <u>35</u> (1964) 2695.
- 15) P. P. Wang and O. S. Spencer: I BM. J. Res. Develop. <u>19</u> (1975) 530.

- 16) T. Serikawa and T. Yachi: IEEE Trans. Electron DevicesED 28 (1981) 882.
- 17) J. W. Hickmott: J. Appl. Phys. 48 (1977) 723.
- 18) E. Kooi, J. V. van Lierop and J. A. Appels: J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1117.
- 19) J. A. Thornton: J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 666.
- 20) T. C. Tisone and J. B. Bindell: J. Vac. Sci. Technol. <u>11</u> (1974) 72.
- 21) M. Kuhn: Solid State Electronics 13 (1970) 873.
- 22) D. W. Widmann: IEEE J. Solid State Circuits <u>SC-11</u> (1976) 466.
- 23) J. N. Kennedy: J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 1135.
- J. S. Logan, F. S. Maddocks and P. D. Davidse: IBM J. Res.Develop. 14 (1970) 182.

第6章 スパッタリング法のシリコンMOS 半導体素子特性への影響と損傷改善法

6-1 緒言

スパッタリング法は、半導体素子の配線膜や層間絶縁膜の形成として重要な位置を占めている1)~3)。この理由は、スパッタリング法が、膜組成の制御にすぐれていることや、低基板温度で薄膜の形成が行える等の多くの利点を有しているからである。

スパッタリング法は、グロー放電を利用しているために、基板表面には、高エネルギの イオンや、電子、および、X線が照射される4)5)。これらの照射により半導体素子の特性 が劣化することが考えられる。とりわけ、シリコンMOS半導体素子は、Si-SiO2界 面を利用しているため、特性の劣化が著しいと考えられる。

高エネルギのイオンや電子あるいは、X線の照射によるシリコンMOS半導体素子特性 への影響に関しては多くの研究がある6)~9)。これらの照射により、Si-SiO2 界面近 傍には、固定電荷Qoxや界面準位Nssが形成される6)~13)。Nssは、シリコンのバンドギ ャップ内におけるエネルギ準位であり、キャリヤを捕獲する6)、14~16)。これに対して、 Qoxは、SiO2 膜中に形成された固定電荷であり、バイアス電圧により変化はしない。 従来からの多くの研究は、高エネルギ粒子が個々に照射される場合に関しており、同時に 照射されるスパッタリング法による影響についての報告は少ない。さらに、従来からの研 究は、MOSダイオードを用いた研究が多く、MOSトランジスタ特性に与える影響につ いては不明な点が多い。

一方、シリコンMOS半導体素子のゲート絶縁膜やSi-SiO2界面への照射損傷の除 去は、通常、H2を含む雰囲気中での熱処理により行われる。しかし、この熱処理によ り、配線金属と絶縁膜との化学反応や金属のSi基板への突き抜け現象が起り、素子が劣 化する懸念がある17~20。このために、熱処理の温度や時間が制限される。そこで、スパ ッタリング法により受ける損傷を軽減する方法として、スパッタリングガス中にH2を混 合する方法を新たに提案した。

本研究では、高周波ダイオードスパッタリング法により、nチャネルシリコンゲートM OSトランジスタ、および、MOSダイオードの配線用として、A1膜合金を形成し、この 際のシリコンMOS半導体素子特性への影響を調べ、さらに、この際の損傷の回復・低減 法を明らかにする。

6-2 実験方法

(A) 装置とA1膜の形成

2%Si - 4%Cu - Al合金膜を、高周波ダイオードスパッタリング法により形成した。 この装置は、本論文第4章で用いたものと同じである。ターゲットと基板との間隔は、膜 厚の分布が最も均一となる40mmとした。Al合金膜は、スパッタリングガス圧: 2.7 Pa で、厚さ:約500nm形成した。図6 - 1は、スパッタリング電力による、膜の形成速 度および基板表面温度の変化である。膜の形成速度は、スパッタリング電力に比例する。 一方、基板表面温度は、プラズマからの輻射により上昇し、スパッタリング電力: 2.0 W /cm² では、220℃に達する。





スパッタリングガスとしては、純Arと、最高50%までのH₂を混合したH₂ - Ar混合ガスを用いた。H₂を50%まで混合しても、膜の形成速度の変化は認められなかった。

(B) 試料作製と測定

MOSダイオードの電極の大きさは、1mm角である。一方、トランジスタのチャネル 長、および、幅は、50µm、および、120µmである。

スパッタリング法による損傷は、MOSダイオードを用いて、フラットバンド電圧V_{FB} と界面準位Nssを測定し、一方、トランジスタの閾値電圧V_{th},V_{th}の基板電圧V_{BG}依存 性、および、トランスコンダクタンスg_mを測定して評価した。スパッタリング法による V_{FB}の変化量は、1MHzでの容量-電圧(C-V)曲線におけるV_{FB}の、Siゲート電極 と基板との間の仕事関数差-0.9Vからの移動量である13921)。さらに、スパッタリング法 による損傷を明瞭にするために、A1配線形成前におけるV_{FB}も測定した。Nssは、準静的 C-V法により測定した22)。その時の電圧上昇速度は20mV/秒である。V_{th}の決定に は、トランジスタ特性の飽和領域におけるトランスコンダクタンスg_m-ゲート電圧V_g曲 線のタン・オン電圧で定義した。

6-3 スパッタリング法のシリコンMOS半導体素子特性への影響

-144 -

図6 - 2は、Ar中で、スパッタリング電力: 1.6 W/cm² ならびに 2.0 W/cm² にお いてAI膜を形成した時の、MOSダイオードの容量-電圧(C-V)曲線である。H₂ 混 合ガス中で熱処理した曲線と比較して示してある。熱処理を行っていない試料のフラット バンド電圧 V_{FB}は、シリコンゲート電極と基板との間の仕事関数差: -0.9 Vよりも負電 圧側に移動している。この V_{FB}は、高温度雰囲気中で、ゲート電極に電圧を印加する B-T (Bias - Temperature)処理を施しても、変化しなかった。これらのことは、Si基板 とゲートSiO₂ 膜との界面近傍に、正の電荷が生じ、これは固定化されていることを示 している。この電荷量は、フラットバンド電圧 V_{FB}の、ゲート電極と基板との間の仕事関 数差-0.9 Vからの移動量から計算により求めた13)21)。電荷量 Qoxは、スパッタリング 電力と共に増大し、1.6 W/cm² では、2.0 × 10¹¹ cm², 2.0 W/cm² では 3.0 × 10¹¹ cm²である。しかしながら、H₂ 混合ガス中熱処理により、フラットバンド電圧 V_{FB}は、-0.9 Vになり、さらに、A1配線形成前の値に回復し、この電荷を除去すること ができる。



図6-2 Ar中スパッタリングによるC - V曲線の変化

さらに、図6 - 2に示したように、熱処理を施さない試料のC - V曲線の傾きは、H₂

混合ガス中熱処理を行ったものに比べて、緩やかである。このことは、キャリアを捕獲する界面準位Nssが、Si-Si02界面に存在することを示す。図6-3は、界面準位Nss バンドギャップ内分布である。スパッタリングにより、界面準位Nssは増大し、バンド



図6-3 Ar中スパッタリングによる界面準位Nss分布の変化

ギャップ中央部での値は、 3×10^{11} cm⁻².eV⁻¹ になる。この界面準位は、正の固定電荷 と同様に、H₂ 混合ガス中熱処理により消滅し、Siの結晶方位(100)に基づく固有 固有値: 1×10^{10} cm⁻².eV⁻¹ となる23)。ゲート電圧Vgによるトランスコンダクタンス gmの変化が、ソースに対して基板に印加した電圧V_{BC}(<0)をパラメータとして、図6 - 4 に示してある。熱処理を施さない試料のgmは小さく、さらに、傾きが緩やかであ る。このトランスコンダクタンスは、チャネル内のキャリアの電界効果移動度に依存す る。キャリアは、固定電荷Qoxや界面準位Nssによって散乱をうけ、トランスコンダクタ ンス、すなわち電界効果移動度が低下する。しかしながら、この小さなコンダクタンス は、熱処理により大きな値に回復する。これは、スパッタリングにより導入されたQoxや Nssが、上記熱処理により消滅したためである。



図6-4 Ar中スパッタリングによるトランジスタにおけるゲート電圧Vg対トランスコ ンダクタンスgm曲線

図6-5に、トランジスタの閾値電圧 V_{th}の、基板電圧 V_Bによる変化を示す。図6-5から、次のことが分る。(1)スパッタリング法により、閾値電圧 V_{th}は正方向に移動し、 その移動量はスパッタリング電力と共に大きくなる。(2) V_{th}対 V_BC曲線の傾きは、熱処理 を行ったトランジスタのものよりも大きくなっている。(3)上記損傷(1)および(2)は、H₂ 混 合ガス中熱処理により消滅する。最後の第3項は、V_BCによるV_{th}の変化が、ボロン不純物 濃度を1×10¹⁵ cm⁻³ とし、また、フラットバンド電圧を-0.9 Vとして、計算した値と 良く一致することから分る24)。このV_{th}のV_{BC}依存性の回復は、熱処理によるQoxやNss の消滅による。

トランジスタの閾値電圧Vthは、基板の不純物濃度の外に、固定電荷Qoxや界面準位Nssに依存する。Qoxは正に帯電しており、キャリヤを捕獲することはない。一方、Nss

-147 -



図6-5 Ar中スパッタリングによるトランジスタの閾値電圧 Vthの基板電圧 Vttkの

は、電子もしくはホールを捕獲し、負もしくは正に帯電する。このために、V thの移動方 向は、QoxとNssとの総電荷量の符号によって定まる。図6 - 5 に示したように、熱処理 を施していないトランジスタの閾値電圧Vthは正電圧の方向に移動しているため、総電荷 量の符号は負である。すなわち、図6 - 3 に示した界面準位Nssの大部分は、アクセプタ 型の界面準位である。このアクセプタ型界面準位は、スパッタリング電力の増大に伴って 大きくなり、この結果、閾値電圧V thの移動量は大きくなる。

図6-5に示したように、熱処理を施さない試料の閾値電圧 V_{th} の、基板電圧 V_{BC} による変化は、熱処理を行ったものよりも顕著である。一方、 V_{th} の基板電圧 V_{BC} による変化は、基板内の不純物濃度が高くなるに伴い大きくなる24)。このことから、スパッタリン グ法により形成されるアクセプタ型界面準位は、Si-SiO₂界面だけでなく、Si基板内にも存在するように見うけられる挙動を示す。

図6-6には、H₂ 混合ガス中での熱処理の温度・時間による閾値電圧 V_{th}の変化が示してある。この際のスパッタリング電力は $1.6 \text{ W} / \text{cm}^2 \ge 2.0 \text{ W} / \text{cm}^2$ である。 $400 ^{\circ}$

で5分間の熱処理により、V_{th}は約1.0 Vから負の値に移行する。しかし、450℃で2 0分間行うと、0.05 Vとなり、損傷のない場合の値に回復する。

スパッタリング法により、正の固定電荷Qoxとアクセプタ型界面準位Nssが形成される。400℃の比較的低温での熱処理では、まず、後者の界面準位Nssが消滅する。その



図6-6 Ar中スパッタリングによるトランジスタの閾値電圧Vthの熱処理による変化

結果、閾値電圧Vthは負の値となる。一方、Qoxは400℃での熱処理では残存し、温度 を450℃に上昇して始めて消滅する。このようにスパッタリングにより形成されるQox とNssは、その消滅に異なる温度依存性を示す。

SiO₂内、特に、SiからSiO₂への遷移領域には、多くの欠陥やルーズな結合が存 在する16)。高エネルギ粒子の照射により、多くの(\equiv Si-O-Si \equiv) (glass) 結合が 破壊され、(\equiv Si-O-)や(\equiv Si-)のダングリング結合が形成される。このダング リング結合が、固定電荷Qoxや界面準位Nssの発生の源となる。Al合金膜の形成時、基板 表面は、高エネルギのイオン、電子やX線の照射を受ける。それらのエネルギは、スパッ

- 149 -

タリング時に印加する高周波電圧にほぼ等しく、1keVに達する。この結果、QoxやN&s が形成され、さらに、スパッタリング電力を大きくすると、これらの照射損傷も増す。し かしながら、この損傷は、450℃での、H₂混合ガス中熱処理により消滅する。この熱 処理により、H₂がSi-SiO₂界面に向って拡散し、そこで、(Si=O-H)や(= Si-H)の結合を形成し、ダングリング結合が消滅する150。このために、MOS半導体 素子の特性に与えるスパッタリング法の影響はみられなくなる。

従来、シリコンMOS半導体素子特性への損傷は、専らMOSダイオードにより研究さ れていた。しかし、トランジスタを併用した本研究から、MOSダイオードだけを用いた 実験からは予想し難い結果が得られる。例えば、トランジスタの閾値電圧Vthの変化量 や、Vthの基板電圧VBC依存性である。このように、シリコンMOS半導体素子への照射 損傷を詳細に調べるには、MOSダイオードによる測定に加えて、トランジスタを併用す ることの重要性を明らかにした。

本研究により新たに得られた次の知見に関する機構は不明である。(1)高周波ダイオード スパッタリング法により導入される界面準位がアクセプタ型となる。(2)このアクセプタ型 界面準位が、Si基板内にも形成されているような振舞をする。

6 - 4 水素混合ガス中スパッタリング法による損傷改善法

本節では、スパッタリング法による損傷の改善法として、スパッタリングガス中にH₂ を混合する方法を新たに提案する。以下に、この方法による実験結果と考察を述べる。

図6 - 7には、10%H₂ - 90%Ar混合ガス中でのスパッタリングにより製作した 試料の容量 - 電圧(C - V)曲線を示す。同図には、純Ar中で製作した試料ならびに、 450℃のH₂混合ガス中で20分間熱処理した試料の曲線も示す。スパッタリングを行 うと、C - V曲線は、熱処理を施した試料に比べて負電圧方向に移動する。このことは、 前節で述べたように、正の固定電荷QoxがSi - SiO₂界面近傍に形成されていることを 示す。しかし、H₂ - Ar混合ガス中スパッタリングによる固定電荷Qoxは、純Arの場合 の値よりも少ない。また、C - V曲線の傾きも、純Arの場合よりも急激である。図6 -8は、図6 - 7におけると同一試料の、バンドギャップ内における界面準位Nssの分布を 示す。AI配線形成後における試料のNssは、熱処理を施した試料の値よりは大きい。しか し、H₂ - Ar混合ガス中でスパッタリングを施した試料の界面準位Nssは、純Arの場合 よりも小さく、バンドギャップ中央部での値は、 3×10^{11} (m^2 , eV^{-1})より 3×10^{10} cm⁻².eV⁻¹)に減少する。



図6 - 7 H₂ - Ar混合ガス中スパッタリングによるC - V曲線の変化

図6-9は、基板電圧V^{BG}による閾値電圧Vthの変化である。この図から次の点が分る。(1)純Ar中で形成したトランジスタのVthは、熱処理を施した試料よりも正電圧の方に約1V移動し、さらに、VthのV^{BG}による変化も著しい。(2)10%H₂-90%Ar混合ガス中で形成した試料のVthは、熱処理を施した試料よりも負電圧方向に0.2V移動し、VthのV^{BG}による変化は、同程度となる。最初の第1項については、前節で述べたように、図6-8に示した界面準位Nssの大部分がアクセプタ型界面準位となるからであり、また、VthのV^{BG}による大きな変化は、このNssがSi基板内にも形成されているように振舞うからである。第2項に関しては、水素をスパッタリングガス中に混合することにより、界面準位Nssや固定電荷Qoxが減少し、さらに、混合した水素が、固定電荷Qoxよりも界面準位Nssを、より容易に消滅させる作用を有しているためである。この後者のことがらは、図6-6に示したVthの熱処理による変化とも一致する。

-151-



図6-8 H₂ - Ar混合ガス中スパッタリングによる界面準位Nss分布の変化

図6-10は、ゲート電圧Vgによるトランスコンダクタンスgmの変化である。A1配線 形成後のトランジスタのgmとその傾きは、熱処理を施したものよりも小さい。しかしな がら、スパッタリングガス中にH₂を混合すると、gmは大きくなり、さらに、その傾き も急激となる。これは、スパッタリング法によって導入されたQoxやNssが、チャネル内 でのキャリアを散乱し、キャリヤの移動度が低下したためである。しかし、H₂をスパッ タリングガス中に混合すると、正の固定電荷Qoxや界面準位Nssが減少し、この結果、gm とその傾きが回復する。

図6-11はスパッタリング電力をパラメータとした時の、H₂分圧による固定電荷 Qoxの変化である。この場合、いずれの試料のA1膜の厚さも、500nmになるようにス

-152 -



図6-9 H₂ - Ar混合ガス中スパッタリングによるトランジスタの閾値電圧 V_{th}の基板
 電圧 V₁₆依存性

パッタ時間を調整した。Qoxは、スパッタリング電力の減少や、H₂分圧の増大に伴い小 さくなる。Qoxとスパッタリング電力との関連については、前節で述べた。H₂を混合す ると、膜形成中、水素原子、分子やイオンが基板表面に衝突する。この水素がSi-SiO 2 界面に到達し、このスパッタ時に形成されるダングリングボンド(\equiv Si-O-)や (\equiv Si-)の一部が、この水素と結合して、(\equiv Si-O-H)や(\equiv Si-H)とな り、消滅する。このために、H₂の混合量の増大と共に、Qoxは減少する。また、図6-8から、NssもQoxと同様に、H₂の混合量の増大と共に減少すると考えられる。

上記H₂ - Ar混合ガス中スパッタリング法は、通常のH₂ ガス中熱処理法に比べて次の点で大きく異る。まず、本方法における基板温度は、通常の熱処理法における450 $^{\circ}$ に比べて低くても効果があること、次に、本方法でのH₂分圧は1Paと、通常の熱処理法における1×10⁵ Paに比べて極めて低いことである。前者は、スパッタリング電力:2. 0W/cm² での基板上昇温度が高々220℃であり、この時にすでに損傷改善効果が現われていることから分る。これらの原因は、スパッタリングガス中に混合した水素が、高エネルギを有して基板表面に衝突するために、Si-SiO₂ 界面への水素の拡散が助長され

-153-



図6-10 H₂-Ar混合ガス中スパッタリングによるトランジスタにおけるゲート電圧V_g 対トランスコンダクタンスgm曲線

るからと考える。

以上述べたように、新たに提案したH₂ - Ar混合法により、スパッタリング法による MOS半導体素子特性に与える損傷を改善できる。このことによりスパッタリング法によ る損傷を除去するための、熱処理温度の低温化や熱処理時間の短縮化が図れる。

6-5 結言

n チャネルシリコンゲートMOSトランジスタ、およびMOSダイオード用としてのAl 合金膜を、高周波ダイオードスパッタリング法により形成し、特性に与える影響を研究 し、以下の結果を得た。

- (1) スパッタリング法によってシリコンMOS半導体素子特性は損傷をうけ、Si-Si O₂ 界面近傍に正の固定電荷Qox、およびアクセプタ型界面準位Nssが形成される。 さらに、トランジスタの閾値電圧V_{th}の変化や移動度µの低下をきたす。
- (2) 上記アクセプタ型界面準位は、Si-SiO2界面ばかりでなく、Si基板内部にも 形成されているような振舞をし、閾値電圧Vthの基板電圧VEC依存性が著しくなる。



図6-11 H2分圧による固定電荷Qoxの変化

- (3) スパッタリングガス中にH₂を混合することによって、固定電荷Qoxや界面準位N ssを低減でき、シリコンMOS半導体素子特性への損傷を改善できる。
- (4) スパッタリング法により形成されるQoxやNssは、H2混合ガス中での熱処理により消滅できる。

さらに、スパッタリング法等による照射損傷を詳細に調べるには、MOSダイオードだけでなく、トランジスタによる測定を併用することが重要なことを示した。

第6章参考文献

- J. L. Vossen and W. Kern: Thin Film Processes (Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978) P. 3 - 173.
- R. W. Wilson and L. E. Terry: J. Vac. Sci. Technol. <u>13</u> (1976) 57.
- 3) T. Sakurai and T. Serikawa: J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 1257.
- 4) D. V. McCaughan and R. A. Kushner: Proc. I E E E. 62 (1974) 1236.
- 5) V. Orlinov, B. Goranchev, D. Hristov, G. Dimitrov and ZH. Choubriev: Thin Solid Films. 36 (1976) 411.
- 6) D. V. McCanghan and V. T. Murphy: J. Appl. Phys. 44 (1973) 2008.
- 7) D. J. Dimaria, Z. A. Weinberg and J. M. Aitken: J. Appl. Phys. 48 (1977) 898.
- P. S. Winokur Jr., J.M. McCarrity and F. B. Mclean: IEEE Trans. Nucl. Sci. NS - 24 (1977) 2113.
- 9) T. H. Ning: J. Appl. Phys. 49 (1978) 4077.
- 10) A. G. Holmes Siedle and K. H. Zaininger: RCA Rev.
 28 (1967) 208.
- U. Kamph and H. G. Wagemann: I E E E Trans. Electron Devices
 E D 23 (1976) 1976.
- 12) H. S. Lee: I E E E Trans. Electron Devices E D 25 (1978) 795.
- 13) R. A. Gdula: I E E E Trans. Electron Devices E D 26 (1979) 644.
- 14) B. E. Deal: J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 198C.
- 15) C. R. Helms: J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 608.
- 16) L. A. Kasprzak and A. K. Gaind: I BM J. Res. Develop.
 24 (1980) 348.
- 17) E. L. Alessandrini, D. R. Campbell, and K. N. Tu: J. Appl. Phys. 45 (1974) 4888.

— 156 —

- A. E. Gershinshi, A. A. Khoromenko, and F. L. Edelman: Phys. State. Sol.(a), 25 (1974) 645.
- 19) J. S. Best and J. O. McCaldin: J. Appl. Phys. 46 (1975) 4071.
- 20) A. J. Learn: J. Electrochem. Soc. <u>123</u> (1976) 894.
- 21) J. W. Hickmott: J. Appl. Phys. <u>48</u> (1977) 723.
- 22) M. Kuhn: Solid State Electron 13 (1970) 873.
- 23) E. H. Nicollian: J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977) 1112.
- 24) P. P. Wang and O. S. Spencer: I BM J. Res. Develop.
 19 (1975) 530.

第7章 スパッタリング法による薄膜のシリコン MOS半導体素子への応用

7-1 緒言

スパッタリングによる薄膜の形成法は、真空蒸着法や気相成長法に比べて、低基板温度 での形成が可能なことや、制御性にすぐれる等の多くの特長を有している。これらの特長 を鑑み、スパッタリング法によるSi₃ N₄ 膜、SiO₂ 膜、および、Al膜の研究を行い、 すぐれた特性が得られることは前章において述べた。一方、外部機関においても、スパッ タリング法によるAl膜やSiO₂ 膜の、半導体素子、特に、シリコンMOS半導体素子へ の応用に関する研究が盛んであり1)~3)、Al膜についてはすでに実用化されている4)。従 来までの、スパッタリング法のシリコンMOS半導体素子への応用に関する研究は、上記 の薄膜を個々に応用した時のものであり、スパッタリング法による薄膜を一貫して応用し た報告はない。

一方、半導体素子の大規模・高密度化に対処するために、製造工程の自動化が図られて いる。スパッタリング法は、製造工程の自動化にも適している。この理由は、スパッタリ ング法が、制御性にすぐれたドライプロセスであり、さらに、低温プロセスであるためで ある。製造工程の自動化により、半導体素子の歩留りの向上も図れる。このために、半導 体素子の製造工程としては、一貫した自動化が理想である。

本研究では、上述の観点から、選択酸化マスク用Si₃ N₄ 膜、層間絶縁用SiO₂ 膜、 および、配線用A1膜の形成にスパッタリング法を用いてシリコンMOS半導体素子の製作 を行い、スパッタリング法のシリコンMOS半導体素子特性に与える影響を調べた。その 結果、スパッタリング法による薄膜がシリコンMOS半導体素子製作上、極めて有効なこ とを明らかにした。

7-2 シリコンMOS半導体素子の製作と測定

スパッタリング法によりSi₃ N₄ 膜、SiO₂ 膜、および、Al膜を形成し、第1章第2 節に述べた工程に従って、シリコンMOS半導体素子を製作した。ゲート絶縁膜には、熱 酸化法により形成した、厚さ60 n mのSiO₂ 膜を用いた。ゲート電極材には、CVD

-158 -

法による多結晶Si膜を使用した。選択酸化マスク用Si₃N₄膜、および層間絶縁用Si O₂膜は、本研究で明らかにした最適条件下で形成した。さらに,配線用A1膜も、マグネ トロンスパッタリング法により形成した5)。表7-1に、これらの薄膜の形成に使用した 装置と形成条件をまとめる。

ソース・ドレイン不純物拡散層は、燐をイオン注入した後、熱処理を施し形成した。 Si₃ N₄ 膜、および、多結晶Si膜の微細加工には、CF₄ + O₂ 混合ガス中プラズマエ ッチング法を用いた。他の薄膜の加工は、湿式法によって行った。

膜 種	スパッタリング装置	·····································
Si₃N₄膜	高周波平板型マグネ	スパッタリングガス:50%N 2 - 50%
	トロンスパッタリン	Ar混合ガス,
	グ装置	スパッタリングガス圧:0.56Pa ,
		基板温度:200℃,形成速度:5.5nm/分.
		膜厚:150nm
SiO₂膜	高周波平板型マグネ	スパッタリングガス:30%H ₂ - 70%
	トロンスパッタリン	Ar混合ガス,
	グ装置	スパッタリングガス圧:0.48Pa ,
		基板温度:200℃,形成速度:12.5 n m/
		分, 膜厚:600nm
A1膜	直流S ガン型マグネ	膜組成:A1-2.0%Si-4.0%Cu,
	トロンスパッタリン	Ar圧:7.9Pa, 基板温度:250℃,
	グ装置のおいたのである。	膜厚:700 n m

表7-1 装置と形成条件

以上の方法によりMOSLSIを製作し、さらに、nチャネルMOSトランジスタの諸 特性を調べた。

7-3 結果と考察

図7 - 1は、MOSトランジスタの電流 - 電圧特性である。A1配線形成後(a)と、通常の 工程に於て行れる水素混合ガス中熱処理を施した時(b)との特性が示してある。A1配線形成 後の試料(a)では、MOSトランジスタの電流が減少している。しかし、水素混合ガス中熱 処理により、特性は回復する。図7 - 2は、n⁺ - p接合におけるリーク電流特性であ



図7-1 MOSトランジスタの電流 - 電圧特性 横軸: 1 V/div. 縦軸: 0.2mA/
 div. ステップ: 1 V/step (a): 熱処理前, (b): 熱処理後

る。水素混合ガス中での熱処理を施さない試料(同図中破線)では、熱処理を施した試料 (同図中実線)に比べて、リーク電流が大きい。図7 - 1、および、図7 - 2における特 性の変化は、スパッタリング法によりSiO₂ 膜やA1膜を形成した際に、ゲートSiO₂ 膜 と基板Siとの界面が、プラズマ照射により損傷を受けるからである6)。しかしながら、 通常のシリコンMOS半導体素子製作時に施される水素混合ガス中熱処理により、これら の損傷を除去できる。この結果、トランジスタの電流が増大し、リーク電流は低減でき



図7 - 2 n+ - p 接合におけるリーク電流特性

る。n+ - p接合の耐圧特性を図7 - 3に示す。熱処理の有無に関りなく、ほぼ同一の接 合耐圧を示す。このように、スパッタリング法を一貫して用いても、正常な特性のシリコ ンMOS半導体素子が得られる。

図7 - 4は、上記トランジスタと同一工程によって形成した1MビットマスクROM* LSIの写真である。このLSIの正常な動作の確認が行えた。

スパッタリング法によりA1膜やSiO₂ 膜を個々に形成し、シリコンMOS半導体素子 を製作した例は、過去に報告されている。しかし、スパッタリング法を多用して、MOS 半導体素子を製作し、その動作を確認できたのは、本研究が最初である。

本論文では取り扱わなかった、シリコンMOS半導体素子に於る薄膜としては、ゲート SiO2 膜およびゲート電極用Si膜がある。前者のゲートSiO2 膜に対して、スパッタ リング法の特徴を考慮して研究が進められている7)8)。このゲートSiO2 膜は、膜の特

* ROM: 読み出し専用メモリ (Read Only Memory) の略称。

- 161 -



図7-3 n⁺ - P接合の耐圧特性 横軸:1 V/div. 縦軸:0.2m A/div. (a): 熱処理前, (b): 熱処理後

性だけでなく、Si基板との間の界面特性をも考慮しなければならない。しかし、近年、 この界面特性をも制御し、すぐれたシリコンMOS半導体素子が得られている9)。一方、 後者のゲート電極用Si膜の研究も行れている。しかし、その比抵抗が高く、使用に耐え るSi膜は得られなかった1011)。筆者等は、スパッタリング槽内の不純物残留ガス圧を1



chip size : 15.5 x 9.6 mm rule : 2.5 µm

図7 - 4 スパッタリング法を一貫して用いて形成した1MビットマスクROMLSIの 写真

0⁻⁶ Pa台にし、さらに、スパッタリングガス圧や基板温度等の膜形成条件を制御することにより、その比抵抗を、従来からのCVD法による膜に匹敵する値に低下できた12)。さらに、シリコンMOS半導体素子に適用し、素子特性もすぐれていることを、最近明らかにできた13)。

以上のように、スパッタリング法による薄膜の形成は、シリコンMOS半導体素子の製 作に極めて有効である。さらに、スパッタリング法は、低温・ドライプロセスであり、制 御性にすぐれているため、半導体素子製作工程の自動化に適している。また、スパッタリ ング法は、CVD法におけるシランガス等のような危険性を伴うガスを用いないため、製 作工程の安全管理が容易な利点をも有している。したがって、半導体素子製作に、スパッ タリング法を一貫して用いることにより、その特長がさらに発揮されると考える。

-163 -

7-4 結言

スパッタリング法により形成したSi₃ N₄ 膜、SiO₂ 膜、および、A1膜を一貫して用 いて、MOS半導体素子を製作し、正常な動作の確認ができ、スパッタリング法による薄 膜がMOS半導体素子製作に極めて有効なことを示した。

スパッタリング法は、低温・ドライプロセスであること、種々の特性の薄膜を容易に形 成できることや、安全性にすぐれている等の利点を有しているため、今後のシリコンMO S半導体素子の製作に、ますます重要な位置を占めてくると考える。

第7章参考文献

- 1) R. W. Wilson and L. E. Terry: J. Vac. Sci. Technol. <u>13</u> (1976) 157.
- 2) R. A. Larsen: I BM J. Res. Develop. 24 (1980) 268.
- 3) H. S. Lee and S. C. Chang: IEEE Electron Device Letters EDL - 3 (1982) 310.
- J. L. Vossen and W. Kern: Thin Film Processes (Academic Press, New York, San Francisco, London 1978).
- 5) 芹川, 谷内: 第39回応用物理学会学術講演会 5P-T-7(1978).
- 6) T. Serikawa and T. Yachi: IEEE Trans. Electron Devices ED-28 (1981) 882.
- 7) H. U. Schreiber and E. Froschle: J. Electrochem. Soc. <u>123</u> (1976) 30.
- 8) K. Haberle and E. Froschle: J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 878.
- 9) H. S. Lee and S. C. Chag: IEEE Electron Device Letters EDL - 3 (1982) 310.
- 10) K. Haberle and E. Froschle: Thin Solid Films 61 (1979) 105.
- 11) K. Haberle and E. Froschle: Solid State Electronics <u>23</u> (1980)
 855.
- 12) 岡本, 芹川: 第30回応用物理学関係連合講演会 6a-P-8 (1983).
- 13) 岡本,関根,芹川:昭和58年度電子通信学会半導体・材料部門全国大会講演会102. (1983).

— 165 —

第8章 結論

第2章から第7章までの、スパッタリングによる薄膜の形成とシリコンMOS半導体素 子への応用に関する実験を行い、得た結果を考察した。それらを以下にまとめる。

- (I) 反応性スパッタリング法による窒化シリコン膜の形成について
 - (1) Siをターゲットとして用い、Ar-N2混合ガス中で窒化シリコン膜を形成する際の、スパッタリングガス圧や膜形成速度等のスパッタリング特性を明らかにし、さらに、N2導入量の増減に対して、上記スパッタリング特性にヒステリシスが現れることを見い出した。この特性の変化は、ターゲット表面での窒化速度、スパッタエッチング速度、および、窒素の排気速度を考慮することによって説明できることを示した。
 - (2) 適正なスパッタリング条件の下では、低基板温度にもかかわらず、気相成長法による膜に匹敵する、ち密でストキオメトリの膜が得られることを示した。
 - (3) 適正な条件下で形成した膜は、酸素の拡散を良く阻止することが示され、さらに、 選択酸化マスク用として有効なことが、シリコンMOS半導体素子の分離特性の測定 結果から明らかとなった。
- (Ⅱ) SiO₂ 膜の形成と特性について
 - (1) SiO₂ 膜の特性は、臨界スパッタリング圧を境として急激な変化を示し、臨界圧 力以下ではち密な膜が、一方、この圧力以上では、密度の小さな膜が得られることを 示した。
 - (2) スパッタリングガス中に、5%以上の水素を混合することにより、SiO2膜の特性を著しく改善でき、熱酸化法によるSiO2膜よりもち密な膜が得られることを明らかにした。
 - (3) 上記Ar H₂ 混合法により、基板面上の均一性、および、膜厚方向の均一性を著 しく改善できることが分った。
- (Ⅲ)スパッタリング法によるSiO₂ 膜のステップカバレジについて
 - (1) SiO₂ 膜のステップカバレジにおけるプロファイルや欠陥と膜形成条件との関連 を明らかにし、これらプロファイルや欠陥は、スパッタ粒子の入射角分布と段差によ

る陰影効果とによって説明できることを示した。

- (2) SiO₂ 膜形成のためのスパッタリングガス中に水素を混合することにより、段差部分でのSiO₂ 膜のマイクロクラックや多孔質な組織を除去でき、ステップカバレジの著しい改善が図れることを明らかにした。
- (IV) スパッタリング法による SiO 2 膜のリフトオフ加工について
 - (1) SiO₂ 膜の新規微細加工法として、リフトオフ加工法を提案し、極く短時間のエ ッチング処理を施すことによって容易にリフトオフ加工が行えることを明らかにした。
 - (2) 本リフトオフ加工により、パタン変換差を小さく押え、側壁に傾斜を付与して、微細なSiO2 膜が得られることを明らかにした。
 - (3) 本リフトオフ加工をシリコンMOS半導体素子分離技術に応用し、従来から広く使用されている選択酸化法に比べて、すぐれた分離特性を示すことを実証した。
- (V) スパッタリング法によるA1膜のリフトオフ加工について
 - (1) リフトオフ材として使用するレジストパタンの側壁の傾斜をほぼ垂直とし、低基板 温度でA1膜を形成すると、レジストパタンの側壁下端からA1膜表面に向ってマイクロ クラックが発生し、このマイクロラックを境として、リフトオフ加工が行えることを 示した。
 - (2) A1パタンの側壁に、50°~60°の間の傾斜を付与でき、リフトオフ材の厚さの約3.7倍までの厚くて、かつ、微細なA1パタンが得られることを明らかにした。
 - (3) A1パタンの厚さが幅の減少と共に小さくなるサイズ効果を見い出し、この効果に対して、A1原子の入射角分布と陰影効果に基づくモデルを提案し、この効果を定量的に説明できることが実証でき、本モデルは半導体素子を設計する際に有効なこと、さらに、この効果の抑制法を明らかにした。
- (VI) スパッタリング法のシリコンMOS半導体素子特性への影響と損傷改善法について
 - (1) 高周波ダイオードスパッタリング法によりA1合金膜を形成する際に、シリコンMO S半導体素子は損傷を受け、Si-SiO2界面近傍に正の固定電荷Qoxと界面準位N ssが形成され、MOSトランジスタの閾値電圧の変動および移動度の低下がもたらさ れること、および、これらの損傷は、H2混合ガス中での熱処理によって消滅できる ことを明らかにした。
 - (2) 界面準位Nssの大部分はアクセプタ型準位であり、MOSトランジスタの閾値電圧

を正の電圧方向に移動し、さらに、閾値電圧の基板電圧依存性を顕著にすることが分った。

- (3) スパッタリングガス中に、水素を混合することによって、正の固定電荷Qoxや界面 準位Nssを少なくでき、MOSトランジスタの閾値電圧の変動や移動度の低下を軽減 できることを明らかにした。
- (4) スパッタリング法等による照射損傷を詳細に調べるには、MOSダイオードだけで なく、MOSトランジスタによる測定を併用することが重要なことを示した。
- (Ⅶ) スパッタリング法による薄膜のシリコンMOS半導体素子への応用について
 - (1) 本論文ですでに明らかにした条件の下で形成した、選択酸化マスク用窒化シリコン 膜、層間絶縁用SiO₂ 膜、および、配線用A1膜を一貫して用いて、MOS半導体素 子を製作し、特性測定を行い、スパッタリング法による薄膜が半導体素子製作に有効 なことを示した。

以上に述べたように、スパッタリング法による窒化シリコン膜、SiO₂ 膜、および、A 1膜を形成し、シリコンMOS半導体素子に応用する観点から、これらの薄膜の特性、特 徴、および、新規利用法を明らかにした。さらに、これらの薄膜を用いてシリコンMOS 半導体素子を製作し、スパッタリングによる薄膜の形成が、シリコンMOS半導体素子の 製作に極めて有効なことを実証した。また、本研究において得た知見は、今後の半導体素 子の製作に寄与するばかりでなく、他の分野に応用する場合にも有用な基礎データとなる と考える。

謝 辞

本論文をまとめるに当り、御指導と御助言を賜りました大阪大学 基礎工学部 難波進 教授,浜川圭弘教授,藤沢和男教授,末田正教授,山本錠彦教授に深甚なる感謝の意を表 します。

本研究を遂行するに際し、御指導、御鞭撻を頂いた日本電信電話公社 武蔵野電気通信 研究所 電子装置研究部 寺島諒前部長、同部山田正計部長、同部石本明輝調査役、長谷 川欽一前室長に厚くお礼申し上げます。また、本研究を進める上で、御指導頂いた長谷川 太彦前研究専門調査役,和田力研究専門調査役に厚くお礼申し上げます。

種々の討論や実験の協力を頂きました、機能設計研究室 谷内利明室長補佐、岡本章雄 研究主任、および、集積加工研究部 高速度集積研究室 桜井哲真研究専門調査員に、厚 くお礼申し上げます。

本研究は、以上のように、多くの方々の御理解と御支援によって、はじめて完遂された ものであります。ここに心からの謝意を表します。

スパッタリングによる薄膜の形成とシリコンMOS 半導体素子への応用に関する論文リスト

論文

- (1) "RFスパッタ法により製作したパーマロイ膜の保磁力と比抵抗"応用物理 45 (1976) 397.
- (2) "Lift-Off Metallization of Sputtered Al Alloy Films"
 J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 1257. (T. Sakurai)
- (3) "Step coverage of rf-diode-sputtered SiO₂ films" J. Vac.
 Sci. Technol. 17 (1980) 582.
- (4) "Enhanced Step Coverage of SiO₂ Films Sputtered in Hydrogen-Argon Mixed Gas" Jpn. J Appl. Phys. 19 (1980) L 259.
- (5) "Lift Off Patterning of Sputtered SiO₂ Fims" J. Electrochem.
 Soc. 126 (1981) 918. (T. Yachi)
- (6) "Effect of Mixing Hydrogen Argon on Magnetron Sputtered SiO₂ Films" Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L111. (T. Yachi)
- (7) "Electrical Damage in MOS Devices by RF Diode Sputtered Aluminum Metallization" I E E Trans. Electron Devices E D-28 (1981) 882. (T. Yachi)
- (8) "Effect of Hydrogen Mixing for Sputtered Aluminum Metallization on MOS Devices" IEEE Trans. Electron Devices <u>ED-28</u> (1981) 1187. (T. Yachi)
- (9) "The Size Effect in Lift-Off Metallization of Sputtered Aluminum Films" IEEE Trans. Electron Devices <u>ED-29</u> (1982) 834. (T. Sakurai)
- (10) "EFFECT OF N₂ Ar MIXING ON THE REACTIVE SPUTTERING CHARACTERISTICS OF SILI-CON" Thin Solid Films 101 (1983) 1. (A. Okamoto)

-170 -

- (11) "Properties of Reactively Magnetron Sputtered Silicon Nitride Films" submitted to J. Electrochem. Soc. (A. Okamoto)
- (12) "Dependences of Magnetron Sputtered SiO₂ Film Properties on Argon Pressure" submitted to J. Electrochem. Soc. (T. Yachi)
- (13) "Magnetron Sputtered SiO₂ Films in Hydrogen Argon Mixtures" submitted to J. Electrochem. Soc. (T. Yachi)
- (14) "MOS Device I solation Using Lift Off Patterning of Sputtered SiO₂ Films" in preparation for publication. (T. Yachi)
- (Ⅱ) 社内論文
 - (1) "RFスパッタ法によるパーマイ膜の製作"通研実報 25(1976)383.
 - (2) "Permalloy Film Preparation by RF Sputtering" Review of the Electrical Communication Laboratories 25 (1976) 209.
- (Ⅲ) 研究会発表
 - (1) "RFスパッタリング法による磁気バルブ素子用パーマロイ膜の製作"電子通信学会・電子部品・材料研究会資料 CPM74 67 (1974).
 - (2) "RFスパッタ・パーマロイ膜の膜厚分布"電子通信学会・電子部品・材料研究会 資料 CPM76-60 (1976).
 - (3) "RFスパッタ法によるMOS素子用A1配線膜の製作"電子通信学会・半導体トランジスタ研究会資料 SSD77-87 (1978). (谷内,和田)
 - (4) "スパッタSiO₂ 膜のリフトオフ加工(LOPAS)を用いた素子間分離法"電子通信学会・半導体トランジスタ研究会資料 SSD80-141(1981). (谷内, 和田)
 - (5) "スパッタSiO2 膜のリフトオフ加工"半導体・集積回路技術第19回シンポジ ウム予稿集 P. 18 (1981). (谷内,和田,山内)
 - (6) "REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING CHARAC TERISTICS IN SILICON NITRIDE FILM PRE-PARATION"第5回「イオン源とイオンを基礎とした応用技術ISIAT' 81」予稿集p29(1981).(岡本,和田)

- (7) "マグネトロン・スパッタ法による窒化シリコン膜形成と選択酸化マスクへの適用"電子通信学会・半導体トランジスタ研究会資料 SSD81-22 (1981).
 (岡本・和田)
- (8) "埋込みLOPAS法を用いた素子平担化技術"電子通信学会・半導体トランジス
 タ研究会資料 SSD81 45 (1981). (谷内,和田,山内)
- (9) "Plasma Etching of Sputtered SiO₂ Films" 第3回ドライプロセス
 シンポジウム予稿集p. 61 (1981). (H. Shibata, A. Okamoto)
- (10) "マグネトロンスパタ SiO₂ 膜の製作と膜特性"電子通信学会・半導体トランジ スタ研究会資料 SSD83-54 (1983). (谷内)
- (Ⅳ) 学会発表
 - (1) "RFスパッタリングによる磁気バルブ用パーマロイ膜の製作"信学会全大
 257 (1974). (箕輪)
 - (2) "バイアス・スパッタ・パーマロイ膜の膜厚分布と付着速度"第35回応用物理 学会学術講演会8p-P-12(1974). (箕輪)
 - (3) "スパッタ・パーマロイ膜の保磁力と比抵抗"日本金属学会の春期大会(1975) (箕輪)
 - (4) "H₂ Ar混合ガス中で製作したスパッタ・パーマロイ膜の保磁力とその分布"第36回応用物理学会学術講演会22p F 9 (1975). (箕輪)
 - (5) "RFスパッタSiO₂ 膜によるステップ・カバリング効果"第36回応用物理
 学会学術講演会24p M 6 (1975).
 - (6) "RFスパッタ法によるMOS素子用SiO2 膜の製作"第17回真空に関する
 連合講演会27p-2 (1976).
 - (7) "スパッタ法によるMOS素子用A1膜の製作"信学会半導体部門全国大会 51(1977). (谷内,和田,石本)
 - (8) "Ar H₂ 混合ガス中スパッタによるMOS素子のスパッタ損傷回復効果"
 24回応用物理学関係連合講演会29p P 2(1977). (谷内,和田,石本)
 - (9) "スパッタAl合金膜のリフトオフ加工"第39回応用物理学会学術講演会
 5p-T-6(1978). (桜井)
 - (10) "マグネトロン・スパッタA1膜のステップ・カバレジ"第39回応用物理学会学
術講演会5p-T-7(1978). (谷内)

- (11) "RFスパッタフィールド膜を用いたMOS素子の製作"信学会半導体部門全国 大会330 (1979). (谷内,和田)
- (12) "スパッタ法により形成したシリコン膜の比抵抗"第26回応用物理学関係連合 講演会27p-P-5(1979).(岡本,和田)
- (13) "マグネトロン・スパッタ法によるSiO₂ 膜の製作と膜特性"第26回応用物
 理学関係連合講演会29p Q 11 (1979). (谷内,和田)
- (14) "スパッタSiO2膜のリフトオフ加工"第40回応用物理学会学術講演会2a
 K 8 (1979). (谷内,和田)
- (15) "H₂ Ar系スパッタ法によるSiO₂ 膜特性の改善"第27回応用物理関係連
 合講演会3p B 7 (1980). (谷内,和田)
- (16) "スパッタ膜のリフトオフ加工における寸法効果"第27回応用物理学関係連合 講演会4p-D-6(1980). (桜井)
- (17) "選択酸化マスク用マグネトロンスパッタ窒化シリコン膜の形成"第27回応用 物理学関係連合講演会4p-D-1 (1980). (岡本,和田)
- (18) "マグネトロンスパッタ窒化シリコン膜特性のガス圧依存性"第27回応用物理
 学会関係連合講演会3a B 4 (1980). (岡本,和田)
- (19) "スパッタSiO₂ 膜のリフトオフ加工を用いた素子間分離法"第41回応用物
 理学会学術講演会 18p C 12 (1980). (谷内,和田)
- (20) "スパッタ酸化膜のプラズマ・エッチによるスルホール加工"信学会全大487
 (1981). (柴田, 岡本)
- (21) "反応性スパッタ法による窒化シリコン膜形成機構"第42回応用物理学会学術 講演会7p-T-9(1981).(岡本,和田)
- (22) "埋込みLOPAS法を用いた素子間分離部の平担化"第42回応用物理学会学
 術講演会7p-C-5(1981). (谷内,和田,柴田,岡本)
- (23) "レーザアニールのMOS素子特性への影響"信学会全大499(1982). (岡本,和田)
- (24) "反応性スパッタ窒化シリコン膜特性に及ぼす基板バイアスの影響"第29回応 用物理学関係連合講演会4a-C-3(1982). (岡本,和田)
- (25) "スパッタ・シリコン膜の比抵抗のアルゴン圧依存性"第30回応用物理学関係

連合講演会6a-P-8(1983). (岡本)

- (26) "MOSFET電極用スパッタSi膜の形成"信学会半導体材料部門全国大会102
 (1983) (岡本, 関根)
- (27) "プラズマ損傷を受けたMOSトランジスタの閾値電圧のチャネル長依存性"第
 44回応用物理学会学術講演会28a O 8(1983). (関根, 岡本)
- (28) "複数個のターゲットを有する平板マグネトロンスパッタ電極"第44回応用物
 理学会学術講演会25p-U-1 (1983). (岡本)