Osaka University Knowledge Archive

Title	非水系表面処理液の開発及びシリコン集積素子作製プロセスへの応用に関する研究
Author(s)	渡邊, 大祐
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/57464
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【32】

氏　　名	渡　邊　大　祐（わたなべ　だいすけ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２３３７４　号
学位授与年月日	平成21年９月25日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科電気電子情報工学専攻
学　位　論　文　名	**非水系表面処理液の開発及びシリコン集積素子作製プロセスへの応用に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教　授　杉野　　隆 (副査) 教　授　伊藤　利道　　教　授　森　　勇介　　教　授　片山　光浩 教　授　尾崎　雅則　　教　授　栖原　敏明　　教　授　近藤　正彦 教　授　谷口　研二　　教　授　森田　清三　　教　授　八木　哲也 准教授　青木　秀充

論文内容の要旨

本論文は、次世代Si集積素子に導入される新規材料、微細加工に適した表面処理（ウェット）プロセスを提案、及び技術確立を行い、その成果をまとめたものである。

1章では、研究背景、目的を述べた。

2章では、次世代Si集積素子に検討されているゲート絶縁膜用高誘電材料（High-K）、メタルゲート電極、層間絶縁膜用低誘電率材料（Low-K）の新規材料について述べた。また、本研究の表面処理技術の基盤となるフッ化水素系溶液を用いたエッチングメカニズムについて述べた。

3章では、本研究で用いた実験方法を述べた。

4章では、次世代のゲート絶縁膜に用いられるHigh-K材料（HfO_2膜、HfSiO膜）を、SiO_2膜に対して選択的に除去することが要求されており、そのエッチング液の開発について述べた。本研究では、無水フッ化水素酸（AHF）と有機溶媒の混合液によって、選択的にHigh-K膜を除去できることを見出した。特にAHFとエチレングリコールジメチルエーテル（EGDE）の混合液を用いることで、フッ化水素酸に比べ、エッチング速度比（High-K/SiO_2）が約1000倍改善されることが明らかになった。

5章では、High-K膜を除去するウェットプロセスにおいて、積層メタルゲートの導入によって、ガルバニックコ

ロージョンが新たな課題となっており、その評価を行った。4章にて見出したフッ化水素と有機溶媒の混合液は、ガルバニックコロージョンの抑制にも効果があることが明らかになった。

6章では、このガルバニックコロージョンが、光照射によって加速される可能性あるため、その影響を評価した。光照射によるガルバニックコロージョンは、特にn型Siにおいて加速され、サイドエッチングの許容範囲を大幅に超えた。したがって、光を遮断することが重要であることが明らかになった。

7章では、次世代のウェットプロセスにおいて、低温処理でSiN膜をSiO_2膜に対して選択的にエッチングすることが要求されており、そのエッチング液の開発を行った。4章にて見出したAHFとEGDEの混合液を応用した結果、温度、AHF濃度の最適化によって、エッチング速度比（SiN/SiO_2）を15（エッチング速度=5nm/min）と、温度100℃以下では最高値を達成した。

8章では、次世代Low-K膜候補であるBCN膜に対して、Low-K周りのウェットプロセスで用いられる水系薬液の影響を評価した。膜中の酸素濃度が10%以上のBCN膜のエッチング速度は、H^+、OH^-濃度に大きく依存することがわかった。一方、酸素濃度が10%以下のBCN膜は、pH1～13の薬液に対して耐薬品性があることを明らかにした。

9章では、非水系溶媒（AHFとEGDEの混合液）のBCN膜のポリマ剥離液としての応用を検討した。この混合液は、BCN膜（酸素濃度：10%以下）の膜質や電気的な特性へ影響を及ぼさないことより、このBCN膜に対して耐薬品性があることが明らかになった。

10章では、本研究で得られた成果を要約した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、筆者が在学中に大阪大学にて実施した、次世代シリコン集積素子に導入される新規材料、微細加工に適した表面処理プロセスを提案及び技術確立を行い、その成果をまとめたものである。

主な成果は以下の通りである。

1章は、序章であり、本論文に関する研究分野について外観し、本研究の意義と目的を明らかにしている。

2章では、次世代Si集積素子向けに検討されているゲート絶縁膜用高誘電材料（High-K）、メタルゲート電極、層間絶縁膜用低誘電率材料（Low-K）の新規材料に説明を行い、本研究の表面処理技術の基盤となるフッ化水素系溶液を用いたエッチングメカニズムについて説明している。

3章では、本研究で用いた電気化学的実験手法および各種表面分析手法について解説している。

4章では、次世代のゲート絶縁膜に用いられるHigh-K材料（HfO_2膜、HfSiO膜）は、下地SiO_2膜に対して選択的に除去することが要求されている背景について述べ、この課題を解決するためのエッチング液の研究開発の経緯について説明している。まず、無水フッ化水素酸（AHF）と有機溶媒の混合液によって、選択的にHigh-K膜を除去できるエッチング液を開発したことを報告している。特にAHFとエチレングリコールジメチルエーテル（EGDE）の混合液を用いることで、フッ化水素酸に比べ、エッチング速度比（High-K/SiO_2）が約1000倍改善されることを実証している。

5章では、High-K膜を除去するウェット工程において、新たな課題となる積層メタルゲート構造でのガルバニックコロージョン（電池腐食）について評価した結果を述べている。4章にて開発したフッ化水素と有機溶媒の混合液は、ガルバニックコロージョンの抑制にも効果があることを実証している。

6章では、光照射のガルバニックコロージョンへの影響を評価した結果を述べている。可視領域の光照射によってもガルバニックコロージョンは加速し、p型よりn型Siの方が影響を受けやすいことを明らかにしている。コロージョンによるサイドエッチング量は、デバイス作製上の許容範囲を大幅に超えるため、先端LSI製造における本プロセスでは、光を遮断することが必要になることを提言している。

7章では、次世代の枚葉ウェットプロセス向けに必要とされている、低温処理でSiN膜をSiO_2膜に対して選択的にエッチングする液を開発した結果について述べている。4章にて開発したAHFとEGDEの混合液を用いて、条件を最適化することにより、100℃以下の処理温度で、エッチング速度比（SiN/SiO_2）が15（エッチング速度=5nm/min）の最高値を実証している。

8章では、次世代低誘電率（Low-K）膜候補であるBCN膜に対して、Low-K周りのウェットプロセスで用いられる水系薬液の影響を評価した結果について報告している。膜中の酸素濃度が10%以上のBCN膜のエッチング速度は、H^+、OH^-濃度に大きく依存することを明らかにしている。一方、酸素濃度が10%以下のBCN膜は、水系薬品に対する耐性が高く、pH1～13の薬液に対しても影響を受けにくいことを実証している。

9章では、非水系溶媒（AHFとEGDEの混合液）のBCN膜のポリマ剥離液としての応用を検討した結果について報告している。この混合液は、BCN膜（酸素濃度：10%以下）の膜質や電気的な特性へ影響を及ぼさなかったことから、BCN膜に対しても適用できることを実証している。

10章では、本研究で得られた成果を要約している。

以上のように、本論文は、次世代シリコン集積素子に導入される新規材料、微細加工に適した新規な表面処理プロセスを提案し、技術確立した成果をまとめたものである。これまでに困難であると考えられてきたHf系酸化膜とシリコン酸化膜で高い選択比を実証するなど、次世代デバイスの作製に対してブレイクスルー技術を実証したと言える。

また、本技術は、シリコン集積素子のみならず、次世代の電子デバイス全般に対して、幅広い応用が期待でき、電気電子情報工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。