

マイクロ波励起高密度ラジカルの
半導体製造プロセスへの応用について

山梨大学大学院
医学工学総合教育部
博士課程学位論文

2018年3月
荒井 哲司

目次

第 1 章 序論	
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的	3
1.3 本論文の構成	3
第 2 章 実験装置	
2.1 無限線路型マイクロ波プラズマ装置	
2.1.1 無限線路型マイクロ波プラズマ装置の特徴	4
2.1.2 本実験で用いた水素ラジカル照射装置	6
2.1.3 本実験で用いた PECVD 装置	8
2.2 走査型透過電子顕微鏡	11
2.3 LCR メーター	12
2.4 ESR (Electron Spin Resonance) 装置	20
第 3 章 高密度水素ラジカルの半導体製造プロセス応用について	
3.1 水素ラジカル照射加熱の試料物質依存性について	22
3.2 水素ラジカル照射による加熱の半導体プロセスへの応用	
3.2.1 Si 基板における電極形成プロセスへの応用	30
3.2.2 SiC 基板における電極形成プロセスへの応用	35
3.3 まとめ	42
第 4 章 高密度酸素ラジカルの半導体製造プロセス応用について	
4.1 SiO ₂ 膜の電気測定評価	44
4.2 ESR による SiO ₂ 膜中の欠陥評価	51
4.3 プロセスの最適化について	57
4.4 まとめ	68
第 5 章 結論	69
参考文献	71
謝辞	74

第 1 章

序論

1.1 研究背景

2011 年 11 月にドイツで公布された「High-Tech Strategy 2020 Action Plan」における「Industrie 4.0」を皮切りに、第四次産業革命の波が世界規模で広がってきている。この第四次産業革命においては、「製造ライン稼働率の向上」「装置メンテナンスの最適化」「材料管理の最適化」「熟練工員技術の自動化」「物流の最適化」など様々な恩恵が製造業者にもたらされ、それに伴い、「短納期化対応」「低コスト化」などが実現すると考えられている。このように第四次産業革命によって製造業は新たな時代へ突入すると予測されているが、第四次産業革命の影響は単に製造業へ留まるのではなく、「エネルギー問題」「地球環境」「高齢化社会の到来」など日本を始めとした先進国が現在直面している様々な社会課題の解決についても、プラスの方向へ影響を与えることが期待されている。この第四次産業革命は IoT (Internet of Things) や AI (Artificial Intelligence) を核技術として進められているが、そこで用いられている最も重要な構成部品として半導体が挙げられる。具体的には、様々なセンサー類と通信デバイスをモノに取り付けることにより、多様な情報を得ることがによって IoT がなされ、また、得られた情報を処理するためには CPU (Central Processing Unit) や GPU (Graphics Processing Unit) が用いられている。これらセンサーや通信デバイス、CPU、GPU は全て半導体を主要部品や要素として製造されていることから、半導体分野の技術発展が第四次産業革命や上記した社会課題の解決を後押しすることは疑いの無いことであり、更なる研究が望まれている。

半導体分野の内、半導体デバイスの製造に着目すると、重要な要素技術の一つとしてプラズマ技術があることが分かる。プラズマは、真空中において基底ガスに高周波を照射することにより生成するものであり、電子やイオン、ラジカルを用いて微細加工や表面処理等を実現する技術である。一般的なプラズマ装置においては、ラジオ波やマイクロ波が照射する高周波として用いられており、Figure 1 の①および②のような構成が一般的によく見られ、Si のエッチングやレジストのアッシング等のプロセスに用いられている。一方、我々は Figure 2 の③で模される無限線路型マイクロ波プラズマ装置に注目している。無限線路型マイクロ波プラズマ装置においては、装置構成に整合器が必要無く、高効率のマイ

クロ波伝搬を実現しており、高密度なラジカル生成を可能としているという特長を持っている。

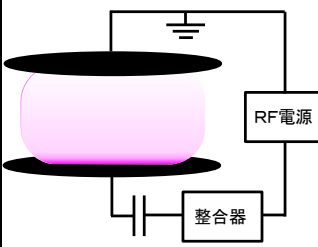
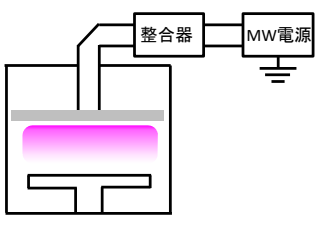
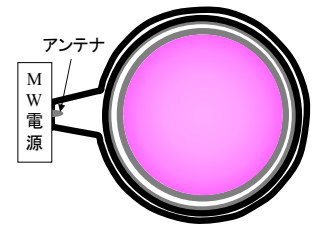
	①平行平板型RFプラズマ	②マイクロ波プラズマ	③無限線路型マイクロ波プラズマ
装置構成			
プラズマ密度	$10^{16}/\text{m}^3$	$10^{17\sim 18}/\text{m}^3$	$10^{21}/\text{m}^3$
整合機構	必要	必要	不要

Figure 3:一般的なプラズマ装置と無限線路型マイクロ波プラズマ装置の比較図

ラジカルは基底状態から励起した電子を持つ原子や分子の状態を意味しており、非常に反応性が高いという特長を持っている。このため、無限線路型マイクロ波プラズマ装置によって生成される高密度ラジカルを半導体製造プロセスに応用すると、従来型の装置ではなしえなかったようなプロセスや品質を実現できる可能性を秘めている。そこで本研究では、無限線路型マイクロ波プラズマ装置の半導体製造プロセスへ応用について研究することとした。

1.2 研究目的

半導体製造プロセスでは種々のガスを用いたプラズマが使われているが、その中でも幅広く使われている酸素ガスと水素ガスに注目し研究を進め、半導体製造の新たなプロセス開発や高品質化を目指す。具体的には、無限線路型マイクロ波プラズマ装置を水素ラジカル源として考え、水素ラジカルの再結合反応を利用した遷移金属の選択的加熱現象を利用した電極形成について知見を得ることを目指す。また、無限線路型マイクロ波プラズマ装置を酸素ラジカル源とした PECVD 装置によるゲート酸化膜形成についても知見を得ることを目指す。

1.3 本論文の構成

第2章では、本研究で用いた実験装置について述べる。

第3章では、無限線路型マイクロ波プラズマ装置を応用した、水素ラジカル加熱装置として研究を行った。種々の物質における水素ラジカルによる加熱プロファイルや、半導体の電極形成プロセスへの応用について述べる。

第4章では、無限線路型マイクロ波プラズマ装置を酸素ラジカル供給源とした PECVD 装置を用いての、半導体向けゲート酸化膜形成について述べる。

第5章では本論文の結論を述べる。

第2章

実験装置

2.1 無限線路型マイクロ波プラズマ装置

2.1.1 無限線路型マイクロ波プラズマ装置の特徴^[1]

一般的なマイクロ波プラズマ装置においては、アイソレーターや方向性結合器、整合器など、負荷にマイクロ波を伝送しエネルギーを伝えるための構成要素を必要とする。一方、無限線路型マイクロ波プラズマ装置においては、それら構成要素を必要とせずに、高効率なマイクロ波伝搬を実現しており、その結果高密度なプラズマを得ることが可能となっている。一例として、Figure 2-1 に無限線路型マイクロ波プラズマ装置の特許である、国際公開番号 No. WO 03/096769 “High Frequency Reaction Processing System”^[1]から装置の概要図（縦断面図）を抜粋する。

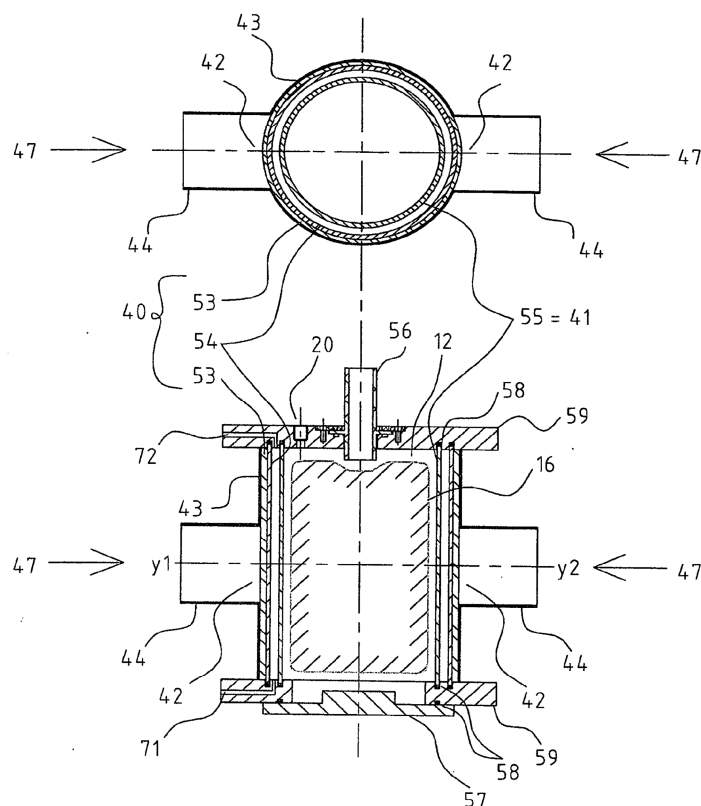


Figure 2-1 : 無限線路型マイクロ波プラズマ装置概要図（縦断面図）

なお、本装置概要図では2方向（図中 47）からマイクロ波を負荷へ照射する形式となっているが、実際の実験においては1方向から照射する形式となっていることを先に述べておく。まず、図中 47 の方向から照射されたマイクロ波は、図中 44 の導波管を通じて図中 12 の処理容器に直接照射される。本処理容器は、石英管に誘電体フィルムを巻きつけた円筒状容器（図中 54）とそれより小さい直径の石英管（図中 55）、およびアルマイト処理が施してあるアルミフランジ（図中 59）から構成されている。石英管（図中 55）にゴム製 Oリング（図中 58）を付けアルミフランジ（図中 59）で上下から挟むことにより、密閉容器が形成されており、ロータリーポンプ等の排気設備によって排気ポート（図中 56）から真空引きを行うことができる。なお、水素や酸素等のガスは、ガス流入口（図中 20）から真空容器中へ流すことができる。このように構成される無限線路型マイクロ波プラズマ装置であるが、その構造上の主な特長は以下に挙げる3点である。

- ・円筒状容器（図中 54）の外周長さが、照射する高周波の四分の一波長の整数倍となっている。
- ・円筒状容器（図中 54）の外側表面と石英管（図中 55）内側表面との距離が、照射する高周波の四分の一波長の整数倍となっている。
- ・円筒状容器（図中 54）とアルミフランジ（図中 59）とが繋がっている両端の距離が、照射する高周波の四分の一波長の整数倍となっている。

これらの構造上の特徴を持つことにより、反射波が発生することなく負荷に高周波を照射し続けることを可能としている。実際に実験に用いた装置については、2.1.2 で詳しく説明する。

2.1.2 本実験で用いた水素ラジカル照射装置

試料への水素ラジカル照射実験で用いた装置の概要図を Figure 2-2 に示す。

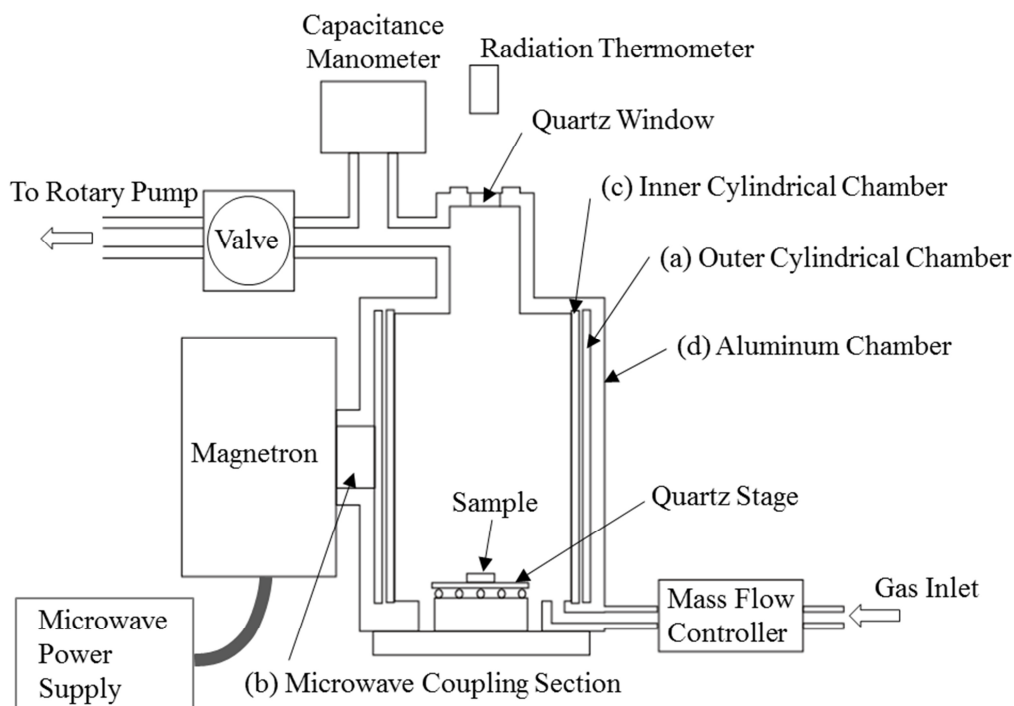


Figure 2-2 : 本実験で用いた無限線路型マイクロ波プラズマ装置概要図

2.1.1 で述べたのと同様に、本実験装置においても図中(a)および(c) という2重の円筒容器を持つ構造となっている。図中(c)は石英製で、その大きさは直径131mm、長さ206mmである。サンプルは石英ステージ上に置かれることにより、プラズマに照射される。なお、サンプルを観察するための石英窓をステージの鉛直上に設けており、放射温度計を用いてサンプルの温度プロファイルを得ることが可能となっている。本実験では、測定波長が0.8~1.6 μm であり、石英窓に吸収されることのない熱放射の波長を測定することが可能な、ジャパンセンサー株式会社製の型式FTK9-P300R-30L2を用いることとした。放射温度計とサンプルとの距離は約330mmであるが、この場合の温度測定エリアのサイズは約4mmである。参考に、温度測定エリアと測定距離との関係を示す図をFigure2-3に示す。本実験で用いる実験試料のサイズは $\square 10\text{mm}$ であることから、適切な測定距離であると言える。また、測定する実験試料の材質が変わると放射率が変ることから、電気炉を用いて所定の温度まで各実験試料を温度上昇させ、熱電対と放射温度計との両方で測定することにより、放射温度計が示す値と実際の温度との関係を示す近似直線を求めて、試料の温度測定を行

っている。一例として、□10mm 厚さ 50 μm のニッケル片を試験片とした場合の、上述した近似曲線について求めたグラフを Figure 2-4 に示す。

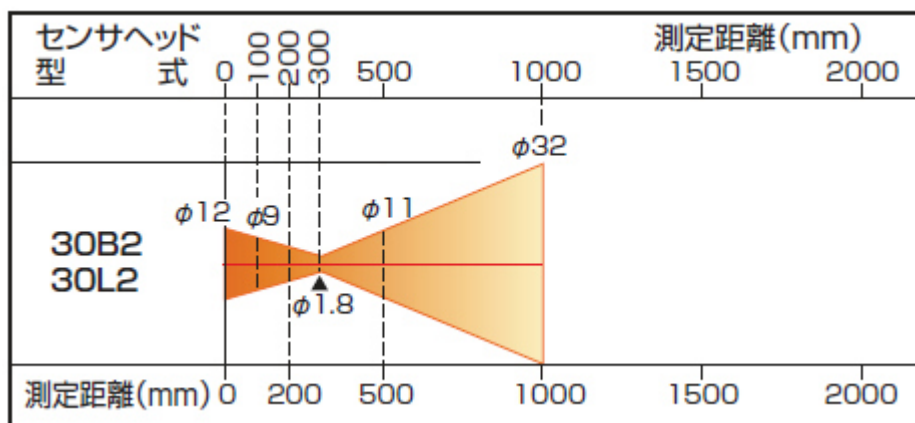


Figure 2-3 : 測定距離と測定エリアサイズ関係図
(ジャパンセンサー株式会社製ファイバ型温度計 FTK9 シリーズカタログから抜粋)

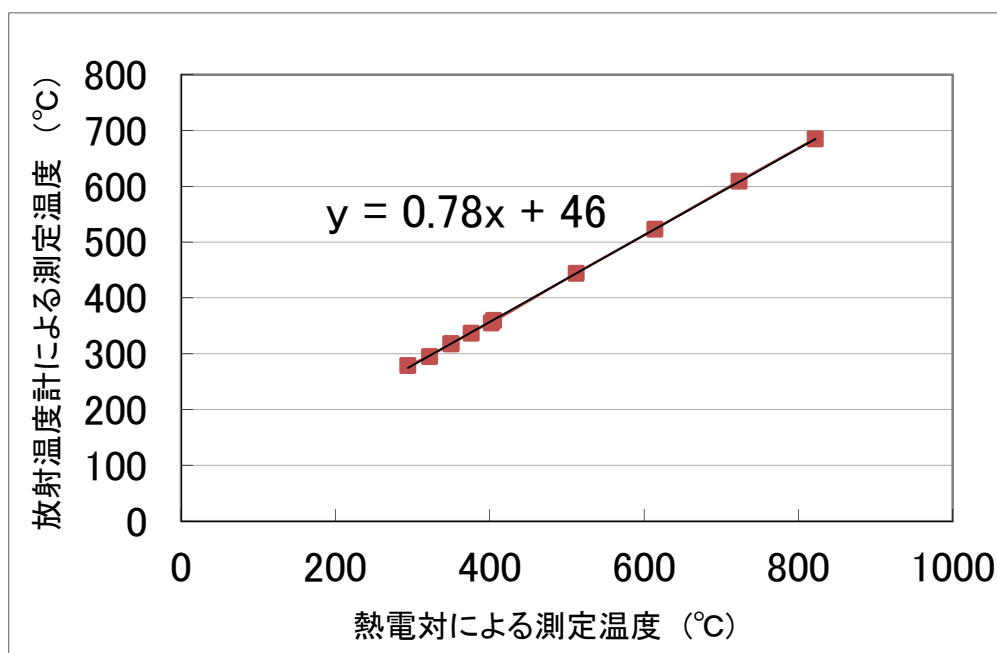


Figure 2-4 : ニッケル試験片における近似直線

マイクロ波電源は出力周波数 2.45GHz、最大出力 1.5kW の性能であり、専用のコントローラで出力と照射時間を設定することにより、任意のマイクロ波出力で生成したプラズマに任意の時間で試料を曝すことが可能となっている。

処理容器内に導入するガスはマスフローコントローラーで制御されており、1sccm 単位で流量を調整可能である。また、処理容器内の圧力は、ガス種によらず測定可能な隔膜真空計で測定を行っている。

2.1.3 本実験で用いた PECVD 装置

無限線路型マイクロ波プラズマ装置を応用した、PECVD 装置の概要図を Figure 2-5 に示す。本装置は、元々は平行平板型 RF プラズマを用いた PECVD 装置であったものを改造したものである。成膜室中に試料ステージとシャワープレートとを電極として RF プラズマを発生させ、ステージ上で試料に堆積膜を成膜していたが、無限線路型マイクロ波プラズマ装置をプラズマ発生室として応用することにより、プラズマ発生部と成膜室とを別室に

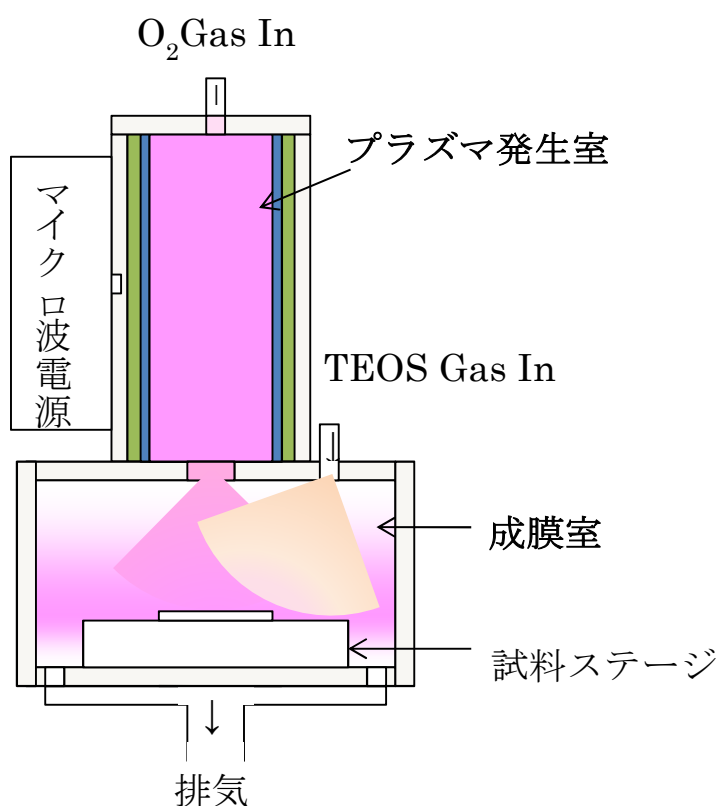


Figure 2-5 : 無限線路型マイクロ波プラズマ装置を応用したプラズマ CVD 装置

することができた。これにより、平行平板型の PECVD 装置と比べ、製膜プロセス中の基板ダメージ軽減が可能となる。本装置においては、マイクロ波電源は出力周波数 2.45 GHz、最大出力 450 W の性能となっている。

ここで PECVD の原理について簡単に説明をしておく^[2]。PECVD とは Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition の略で、化学的気相成長法のことである。PECVD は薄膜作製法の中でも、比較的自由度が高く多様性に富んだ手法であるが、その主な理由には、以下があげられる。

- ・ 薄膜を形成するための原料は気体であるため、原料物質の選択肢が広い。つまり気体原料はそのまま、また液体および固体原料は気化して用いることができる。
- ・ プラズマを用いることにより、気相中にさまざまな化学種（原子・分子、イオン、ラジカルなど）が生成される。この化学種が、薄膜形成過程においていろいろな役割を果たすことができ、多様な堆積膜を形成可能である。
- ・ ガス組成、ガス流量、圧力、プラズマ出力、基板温度など、プロセスにおいて制御可能なパラメータが多い。

この多様性ゆえに、PECVD は、無機物質から有機物質さらにそれらの複合物質まで、さまざまな物質の成膜に応用されている。実際、今回の実験においても TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を用いて SiO_2 膜を形成しているが、TEOS は常温では液体であることから気化することにより実験に用いている。

PECVD における膜堆積過程は、気相反応過程、表面反応過程、堆積膜内反応過程と大きく 3 つの過程に分けることができる。気相反応過程では、プラズマによる原料分子の解離、再結合、イオン化などが起こる。一方、表面反応過程では、気相から入射するさまざまな化学種と、表面上の化学結合、原子、官能基などが反応を起こし、膜が形成される。さらに、堆積した膜内部において、近接する原子や官能基同士の化学反応が進行する。

次に、Figure2-6 に本装置のガスフロー図を示す。原料である TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) は液体として存在しており He によって押し出され、VC+SEF(TEOS 気化装置+流量調整装置)によって 150°C で気化されながら流量を 0.1 sccsm 単位でコントロールされ、成膜室に供給される。また、反応ガスである O_2 は 1 sccm 単位でマスフローコントローラーによって制御されながらプラズマ発生室に供給される。なお、TEOS が気化した後の配管においては、ラインヒーターが取り付けられており、90°C に保つことで配管内での TEOS 固化を防いでいる。なお、 N_2 も図中に表示されているが、これは装置を立ち下げた後に、TEOS が配管で固化

することを防ぐべく、 N_2 によって配管をパージし、配管内に残留する TEOS ガスを排出するためのものである。

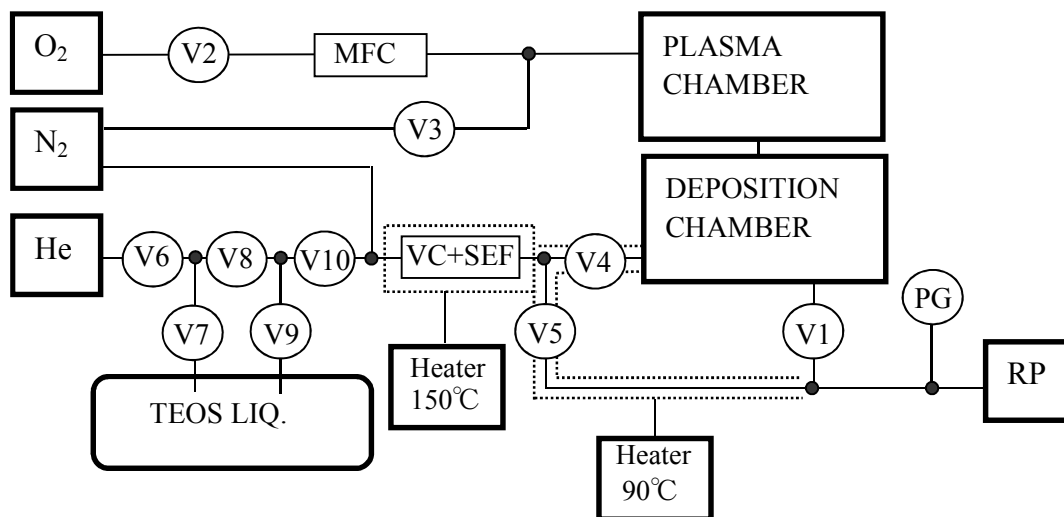


Figure 2-6 : ガスフロー図

2.2 走査型透過電子顕微鏡

走査型透過電子顕微鏡 (STEM : Scanning Transmission Electron Microscope) は、化学研磨や電解研磨、イオン研磨といった各種研磨方法を用い、薄膜化した試料を観察する装置である。具体的には薄膜化した試料面上に電子ビームを収束して2次元的に走査し、透過した電子の強度を検出して同期して走査しているオシロスコープ(CRT)上に試料の透過像を得る装置である。電子線源から放出された電子は照射系レンズで試料上に収束されるが、ビームはスキャンコイルにより試料上をスキャンされる。散乱された電子は取り込み角でSTEM 検出器により検出され、検出された信号の強度は増幅されて電子プローブの位置の関数として2次元的にプロットされ像となる。参考に Figure 2-7 に STEM 装置の概要図を示す。なお、今回用いた装置は、FEI Company の Tecnai Osiris であるが、エネルギー分散型 X 線分光分析器 (EDX : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) も備えており、元素分析も可能となっている。

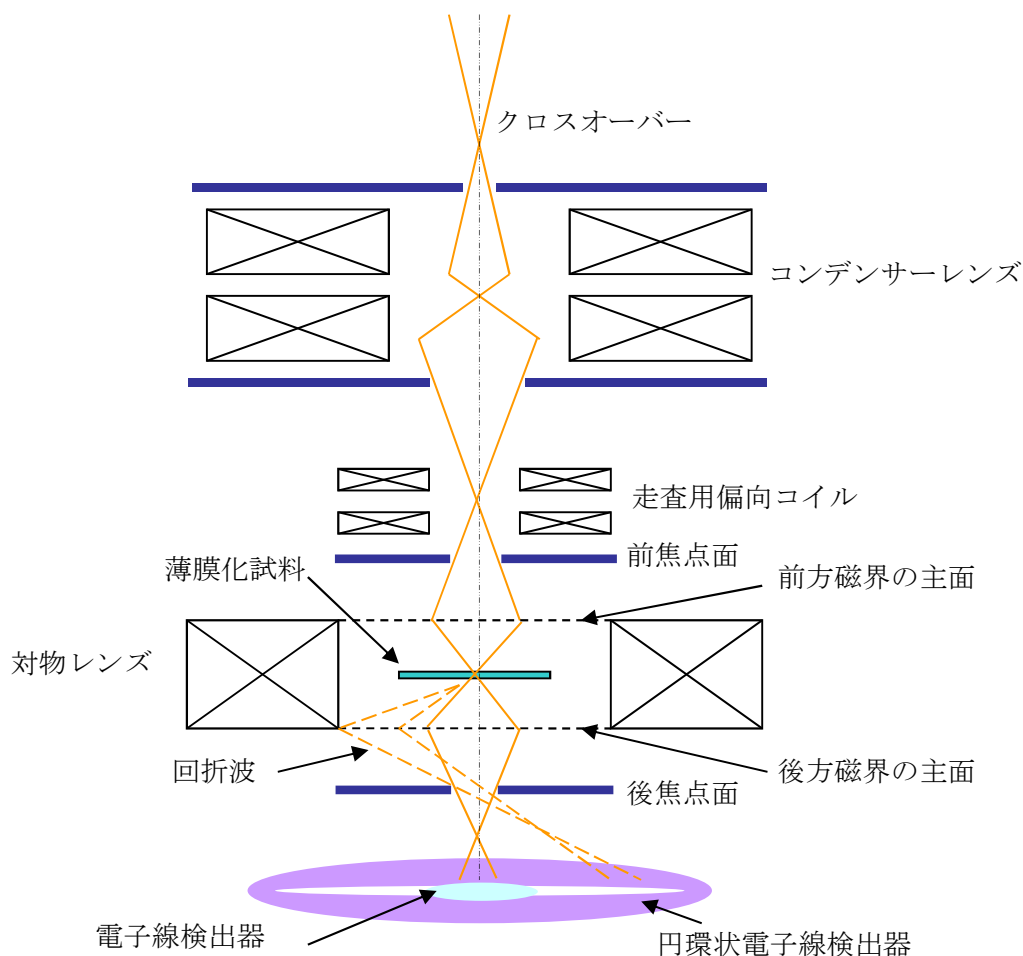


Figure 2-7 : STEM 概要図

2.3 LCR メーター

通常電気測定においては、測定端子に被測定物を直接つなぐことができることはなく、リード線等何らかの手段で測定端子と被測定物とを接続しなければならない。しかしながら、この接続部分で生じる寄生的な静電容量やリード線の抵抗などは、本来の値と合成されて測定されてしまう。このためそれらは誤差を生む要因になってしまう。一方、LCR メーターは、抵抗、コンデンサ、インダクタンスなどの値を、手軽にかつ精度良く測定できる測定器である。先ほど述べた誤差を少なくするために LCR メーターでは四端子法が用いられる。Figure 2-8 に四端子法の接続図を示す。図の中の試料が被測定物で、番号がついている丸印が LCR メーターの端子、回路記号で抵抗とコイルになっているのが接続するためのリード線とする。すると、LCR メーターでは、図のように電圧を測る端子が測定物の直近の両端に接続できるので、測定物両端の電圧を測ることになり、リード線の抵抗やインダクタンスがいくらあったとしても正しい測定結果が得られるので精度良く測定できる。

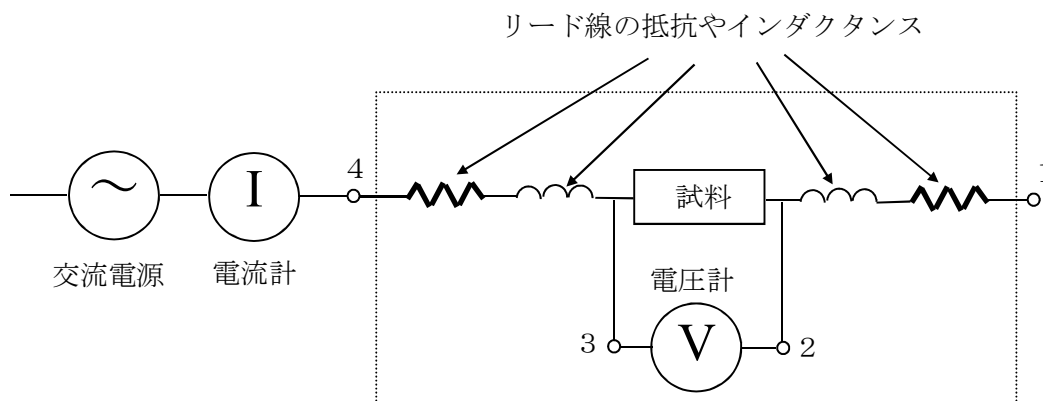


Figure 2-8 : 四端子法接続図

C-V 測定、G-V 測定は交流信号を入力して行われる。Figure 2-9 に印加信号を示す。印加電圧 V_{app} とすると、

$$V_{app} = V_{bias} + V_s e^{i\omega t} \quad (2.3.1)$$

と表せる。Figure 2-9 のように入力信号 V_{bias} に対して交流信号をのせると、その信号の高さ V_s は、 $\sim 25\text{mV}$ で周波数を 3MHz 以内で変化させ容量 C やコンダクタンス G を測る。本研究では、LCR メーターを用いて MOS ダイオードの電氣的評価([容量 C]-[電

圧 V]測定、[コンダクタンス G]–[電圧 V]測定)を行い、以下に示すように界面準位密度を導出した。

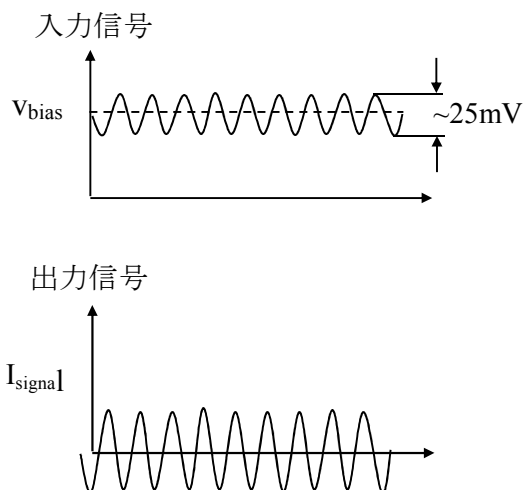


Figure 2-9 : 入力信号、出力信号図

界面準位密度の導出について^[3]

ここでは、Nicollian らの導出法に従い、界面準位密度を導出する。

まず、Figure 2-10 に MOS 構造を示す。この MOS 構造を抵抗とキャパシタでの等価回路で考えると Figure 2-11 のようになる。C_{ox} は酸化膜容量、C_D は半導体の空乏層容量、C_s と R_s は SiO₂/半導体界面準位による容量と抵抗であり、R は接触抵抗などを含んだシリーズ抵抗である。等価回路のインピーダンスを Z_{in}、アドミッタンスを Y_{in} とする。界面(黄色く囲んだ部分)によるアドミッタンスを Y_{it} とすると、

$$Y_{it} = G_p + j\omega C_p \quad (2.3.2)$$

と表すことができる。ここで等価回路全体でのインピーダンス Z_{in} は、

$$Z_{in} = \frac{1}{j\omega C_{ox}} + \frac{1}{Y_{it}} + R = \frac{1}{G_{in} + j\omega C_{in}} \quad (2.3.3)$$

と書ける。G_{in} と C_{in} は回路全体でのコンダクタンスと容量でこれは測定値として得ることができる。式 2.3.3 を変形すると、

$$\frac{1}{Y_{it}} = \frac{1}{G_{in} + j\omega C_{in}} - \frac{1}{j\omega C_{ox}} - R = \frac{G_{in} - j\omega C_{in}}{G_{in}^2 + \omega^2 C_{in}^2} + \frac{j}{\omega C_{ox}} - R$$

$$= \left(\frac{G_{in}}{G_{in}^2 + \omega^2 C_{in}^2} - R \right) + j \left(\frac{1}{\omega C_{ox}} - \frac{\omega C_{in}}{G_{in}^2 + \omega^2 C_{in}^2} \right) \quad (2.3.4)$$

となる。この式から接触抵抗 R と酸化膜容量 C_{ox} が分かれば測定値 G_{in} と C_{in} から界面のアドミッタンスを求めることができる。

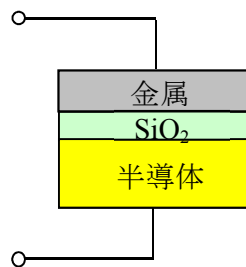


Figure 2-10 : MOS 構造

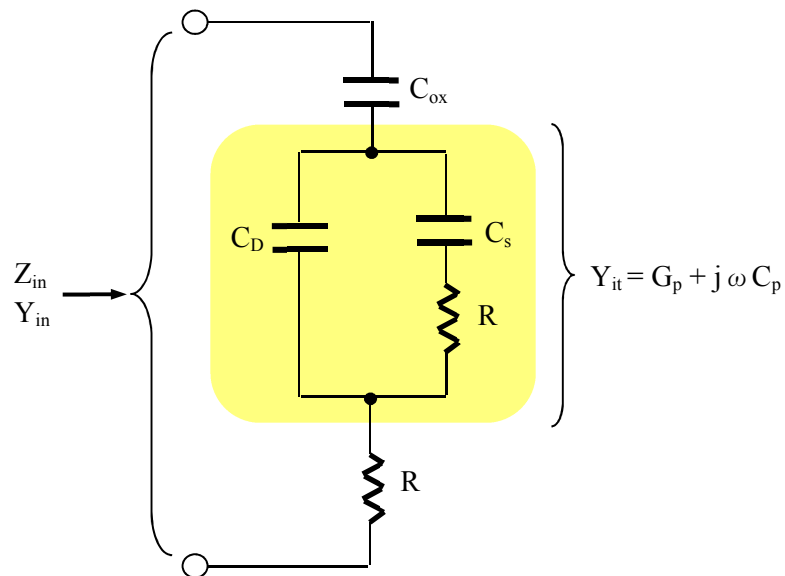


Figure 2-11 : MOS 構造の等価

次に接触抵抗 R と酸化膜容量 C_{ox} をどのようにして求めるか考える。MOS は表面電位を変化させることで3つの状態が得られる。その中の1つである蓄積状態を考えてみる。蓄積状態では、バンド図からも分かるように空乏層はなく全体では酸化膜容量と接触抵抗しか現れないために界面部分は短絡して考えることができる。つまり等価回路を書き直すと Figure 2-12 のようになる。

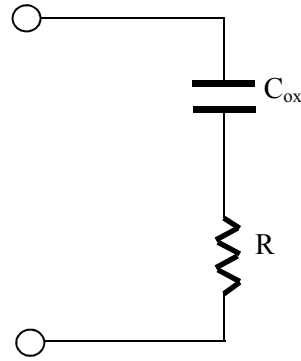


Figure 2-12 : 蓄積状態での等価回路

これより、回路全体のインピーダンス Z_{in} は、

$$Z_{in}(\text{蓄積}) = \frac{1}{j\omega C_{ox}} + R = \frac{1}{G_{in} + j\omega C_{in}} \quad (2.3.5)$$

となり、接触抵抗 R は、

$$R = \frac{G_{in}}{G_{in}^2 + \omega^2 C_{in}^2} \Big|_{\text{蓄積}} \quad (2.3.6)$$

となる。酸化膜容量 C_{ox} は測定した CV カーブより C_{max} として求めることができる。

次に Y_{it} を測定値 G_{in} と C_{in} で表す。式を変形して、

$$Y_{it} = \frac{1}{\left(\frac{G_{in}}{G_{in}^2 + \omega^2 C_{in}^2} - R\right) + j\left(\frac{1}{\omega C_{ox}} - \frac{\omega C_{in}}{G_{in}^2 + \omega^2 C_{in}^2}\right)} = \frac{\left(\frac{G_{in}}{G_{in}^2 + \omega^2 C_{in}^2} - R\right) - j\left(\frac{1}{\omega C_{ox}} - \frac{\omega C_{in}}{G_{in}^2 + \omega^2 C_{in}^2}\right)}{\left(\frac{G_{in}}{G_{in}^2 + \omega^2 C_{in}^2} - R\right)^2 + \left(\frac{1}{\omega C_{ox}} - \frac{\omega C_{in}}{G_{in}^2 + \omega^2 C_{in}^2}\right)^2} \quad (2.3.7)$$

$Y_{it} = G_p + j\omega C_p$ なので、

$$G_p = \frac{\left(\frac{G_{in}}{G_{in}^2 + \omega^2 C_{in}^2} - R \right)}{\left(\frac{G_{in}}{G_{in}^2 + \omega^2 C_{in}^2} - R \right)^2 + \left(\frac{1}{\omega C_{ox}} - \frac{\omega C_{in}}{G_{in}^2 + \omega^2 C_{in}^2} \right)^2} \quad (2.3.8)$$

$$C_p = \frac{-\left(\frac{1}{\omega C_{ox}} - \frac{\omega C_{in}}{G_{in}^2 + \omega^2 C_{in}^2} \right)}{\left(\frac{G_{in}}{G_{in}^2 + \omega^2 C_{in}^2} - R \right)^2 + \left(\frac{1}{\omega^2 C_{ox}} - \frac{C_{in}}{G_{in}^2 + \omega^2 C_{in}^2} \right)^2} \quad (2.3.9)$$

となる。これより界面準位からくる G_p と C_p を計算で求めることができる。

最後に Y_{it} を C_s と R_s と C_D で表す。

$$\begin{aligned} Y_{it} &= \frac{1}{\frac{1}{j\omega C_s} + R_s} + j\omega C_D = \frac{C_s \omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + j \left(\omega C_D + \frac{\omega C_s}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \\ &= \frac{C_s \omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + j\omega \left(C_D + \frac{C_s}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad \tau = C_s R_s \\ &\quad \equiv G_p \quad \quad \quad \equiv C_p \end{aligned} \quad (2.3.10)$$

$G_p = \frac{C_s \omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$ より $\frac{G_p}{\omega} = \frac{C_s \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$ となり $\omega \tau$ の関数として $\omega \tau = 1$ でピーク値を

取る。よって、

$\left(\frac{G_p}{\omega} \right)_{peak} = \frac{C_s}{2}$ となり C_s の値を求めることができる。この値から界面準位密度を導出

することができる。

$$\text{界面準位密度: } D_{it} = \frac{C_s}{qA} = \frac{2 \cdot \left(\frac{G_p}{\omega} \right)_{peak}}{qA} \quad A: \text{面積} \quad (2.3.11)$$

この導出法は、理想の界面つまり界面準位のエネルギーレベルが単一である場合を想定して導出している。しかし、実際の界面では、界面準位がエネルギー的に分布していたり、界面固定電荷や界面準位にトラップされた電荷などが存在したりする。そして、点電荷が存在している近傍でのバンドの曲がり、存在しない場所のそれからずれてしまう。すなわち、これらによってゲート下のバンド曲がり、がばらついていることになる。このばらつきが大きかったり小さかったりすると、エネルギーレベルが単一である場合に比べて、 G_p/ω VS $\omega \tau$ でのピーク値、ピーク幅が大きくなったり小さくなったりする。Figure 2-12 に空乏状態における G_p/ω VS $\omega \tau$ を示す。バンドのばらつきが大きいと、ピーク幅は増加しピーク値は低下することがわかる。 G_p/ω のピーク値のみで単純に界面準位を導出するとこのバンドのばらつきの問題は解決できない。そのため、その補正を行う必要がある。以下にその補正法を示す。

補正係数を $f(\sigma)$ とすると(3.15)式は、

$$D_{it} = \frac{C_s}{qA} = \left(\frac{G_p}{\omega} \right)_{peak} [f(\sigma)qA]^{-1} \quad (2.3.12)$$

と変形できる。Nicollian らによると、この補正値を決定する手順として、最初に行うのは、測定から G_p/ω VS $\omega \tau$ のグラフを求め、Figure 2-13 のようにピーク値

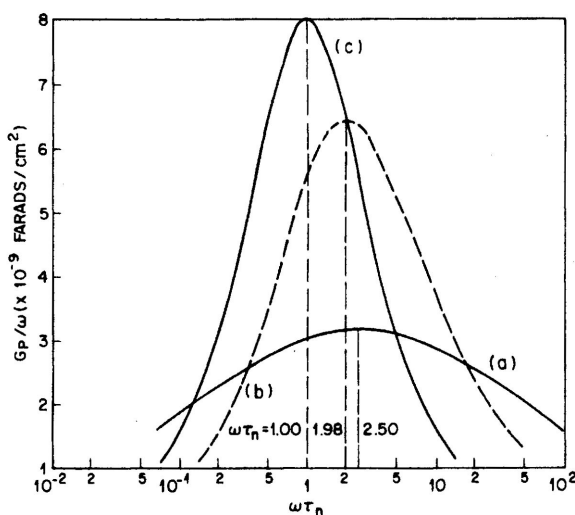


Figure 2-12 : 空乏状態における G_p/ω vs $\omega \tau$
 (a) 単一レベルの場合
 (b) エネルギー的に分布している場合
 (c) バンドのばらつきがある場合

の周波数 f_p から $5f_p$ 、あるいは $f_p/5$ の周波数の値を読み取り、ピーク値との比をとることである。そして、比をとった後、Figure 2-14 より自分の選んだ周波数比の曲線から σ の値を決める。この σ は標準偏差でありこの値が決まったら、Figure 2-15 より $f(\sigma)$ を決め、式 2.3.12 に代入し界面準位密度の補正を行う。

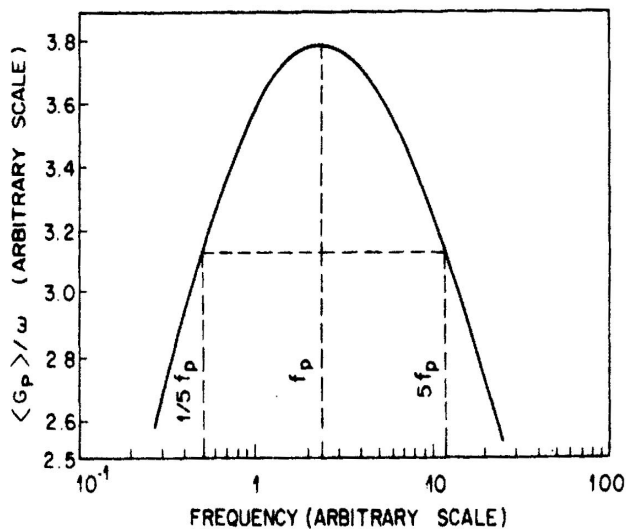


Figure 2-13 : G_p/ω vs ω プロット

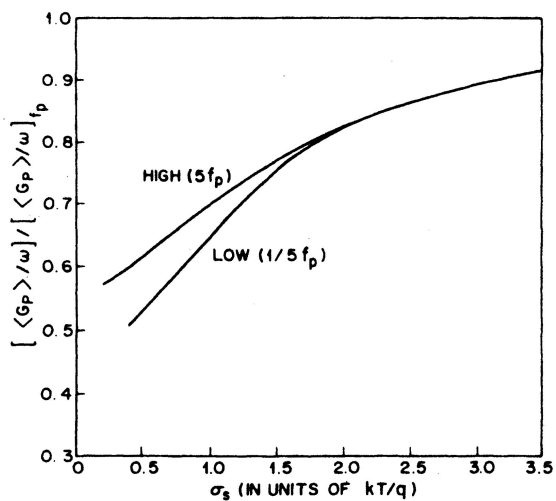


Figure 2-14 : σ vs $\frac{G_p}{\omega}(f_p)$ 値と $\frac{G_p}{\omega}(5f_p)$ or $\frac{G_p}{\omega}(f_p/5)$ の比

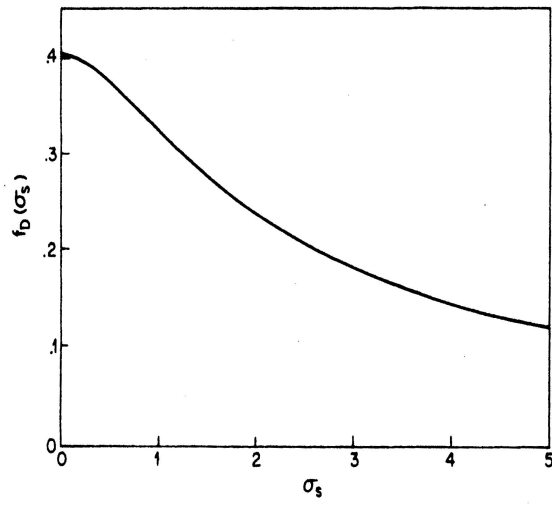


Figure 2-15 : σ と $f(\sigma)$ の関係

2.4 ESR (Electron Spin Resonance) 装置^[4]

本研究では、無限線路型マイクロ波プラズマ装置を応用したゲート酸化膜の形成について報告しているが、酸化膜内の欠陥密度を調べるために ESR 装置を用いている。

一定の大きさの磁場中に物質を置くと、原子や分子の電子軌道エネルギーはいくつかのゼーマン準位に分裂するが、特定の準位間で電子が遷移する際には電磁波の吸収が起こっている。本装置はこの原理を利用した装置である。

電子はスピンと呼ばれる性質を持ち、それ自身が磁気モーメントとをもっている。物質中の磁気モーメントは磁場が無い際には、任意の方向を向いているが、磁場を加えると、磁場に平行または反平行に配列する。ここで、磁場に平行な状態を α スピン、反平行な状態を β スピンとすると、 β スピン状態は α スピン状態より高いエネルギー状態にある。この2つのエネルギー差に等しい電磁波を系に照射すれば、 α スピンをもつ電子は電磁波を吸収して β スピンをもつ。これを式で表してみよう。

α スピン状態のエネルギーを E_1 、 β スピン状態のエネルギーを E_2 とするとそのエネルギー差 ΔE は、当然

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (2.4.1)$$

で表される。

一方、外部磁場 H_0 の中の電子のポテンシャルエネルギーは

$$E = g\beta SH_0 \quad (2.4.2)$$

で表される。ここで g は分光学的分裂因子、 β はボーア粒子、そして S は電子のスピン量子数で反平行状態では $+1/2$ 、平行状態では $-1/2$ を取る。よって、式2.3.1は2.3.2から

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \left(+\frac{1}{2} g\beta H_0 \right) - \left(-\frac{1}{2} g\beta H_0 \right) = g\beta H_0 \quad (2.4.3)$$

となる。ある振動数 ν を持つ電磁波のエネルギー $h\nu$ と等しい時、吸収が起こることから、式2.3.3の右辺を $h\nu$ と等しいと置くと、 g について解くことができ、

$$g = \frac{h\nu}{\beta H_0} \quad (2.4.4)$$

となる。ここで H_0 を 3300 ガウスとすると、 ν は 9.4GHz となり約 3cm の波長を持つマイクロ波となる。この周波数を用いて、磁場 H に対するマイクロ波の吸収強度を記録していくと吸収の起こる磁場の値 H_0 が分かることから、式 2.4.4 より g を求めることができる。真空中の自由電子の場合において $g = 2.0023$ となるが、原子やイオンの中では、電子スピンの磁気モーメントに電子の軌道運動によるモーメントが加わるため様々な値をとることが知られている。つまり、 g 値はその電子が入っている電子軌道の状態を反映しており、この g 値を調べることで、試料中にどんな磁性イオンや欠陥があるか同定できる。一般的には重い元素になると g 値は 2 から離れる傾向にあり、希土類元素イオンにおいては 1 から 9 までの値を取るものもある。また、装置から得られるスペクトルの面積から不対電子の濃度を求めることもできる。なお、ESR においては、分解能や S/N 比を向上させるため、磁場変調という機構を用いており、得られるスペクトルは単純な吸収波形から微分波形に変換されている。

第3章

高密度水素ラジカルの半導体製造プロセス応用について

Mozetič らは、水素ラジカルをニッケルに照射した際に起こる温度上昇について報告している^[5]。この現象は、ニッケル表面での水素ラジカル再結合によるものと考えられている。本現象は物質の種類によって温度上昇する度合が異なることから、適切に試料構造を考えれば、選択的に試料の一部のみ加熱することが可能となる。一方、加熱現象は半導体プロセスにおいても様々な方法で用いられているが、半導体にかかる熱負荷は製品の信頼性に影響を及ぼすことから熱履歴を可能な限り減らす努力が行われている。よって本章では、半導体の信頼性向上につながる可能性を秘めた、選択的加熱としての本現象の半導体プロセスへの応用について検討する。

3.1 水素ラジカル照射加熱の試料物質依存性について

まず、2.1.2 で説明した装置を用いて、種々の試料を水素プラズマに曝し、その温度変化について調べるが、その前に試料の温度上昇メカニズムについて説明する。

石英ステージ上に試料を設置し、プラズマに試料をさらすと試料の温度上昇が観測される。Figure 3-1 は、試料としてタングステンをを用いた場合の加熱されている様子である。

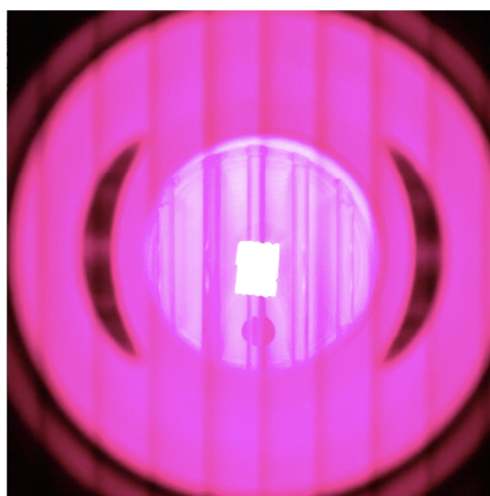


Figure 3-1 : 温度上昇中の様子 (試料材質 W)

このように、赤熱している様子が肉眼でも確認できる。一般的に、マイクロ波プラズマに試料が曝された際に温度上昇が起こる要因として考えられる現象は、マイクロ波による誘導加熱がすぐに思いつく。しかしながら、周波数 2.45GHz のマイクロ波を用いて行うような高密度プラズマ生成時においては、そのプラズマ密度が高いことから、照射される電磁波はプラズマ内部まで侵入することができず、プラズマ表面を沿って伝わる波となる。この時、生成されたプラズマは、マイクロ波がプラズマ表面でエネルギーをプラズマ中に受け渡すことによりプラズマ状態が維持される、いわゆる表面波プラズマと呼ばれる状態にある。この状態では、エネルギーの受け渡しをしているプラズマ表面は、電子密度が高い状態にあることから電磁波を遮蔽するため、マイクロ波はプラズマの表皮厚さ (skin depth) δ までしか侵入することができない。ここでマイクロ波が進入できる深さを δ 、電子プラズマ周波数を ω_p 、プラズマ電子密度を n_{pe} 、電子質量 m_e 、マイクロ波周波数を ω とすると、下記の式が成り立つ。

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{\omega_p^2 - \omega^2}} \dots \textcircled{1} \quad \omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_{pe}}{\epsilon_0 m_e}} \dots \textcircled{2}$$

ここで、第 1 章の Figure 1 で比較したような、一般的なマイクロ波プラズマで上記式を考えてみる。プラズマ密度が $10^{16} \sim 10^{17} \text{ m}^{-3}$ であることから、プラズマ電子密度として $5.0 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ と仮定しよう。この時式①および②から、 δ はおよそ 0.008 m つまり 8 mm 程度と求められる。本実験装置では、石英ステージの中心位置から石英管の内壁までおよそ 65.5mm であることから、一般的なマイクロ波プラズマ装置程度のプラズマ密度だとしても本装置の構造であれば 2.45GHz のマイクロ波は試料に照射されないことが分かる。

ここで上記電子密度の仮定が、本装置でも妥当であるかを確認するため、本装置における水素プラズマの電子密度をプラズマ吸収プローブ法で測定した結果を示す。プラズマ吸収プローブ法とは、1 mW 程度の微少な出力のマイクロ波信号をプローブ先端に送りながら周波数掃引を行い、共鳴的に吸収が起こる周波数を測定し、その値から電子密度を求める方法である。参考に一般的なプローブの構造を Figure 3- 2 に示す^[6]。ここでは詳細な説明は避けるが、プラズマ吸収プローブで観測される吸収周波数は、プローブ先端に表面波の定在波が共鳴的に励起される周波数に対応している。そこに、無限長の誘電体円筒プローブに沿う表面波の理論解析に、実際には用いられているプローブ長さが有限であるという条件からくる周期境界条件をあてはめ、プローブの形状や材料の誘電率を考慮し、誘電体管の外側と内側における電磁界の境界条件を適用した際の表面波の分散式を解くことに

より、プラズマ電子密度が求められる。

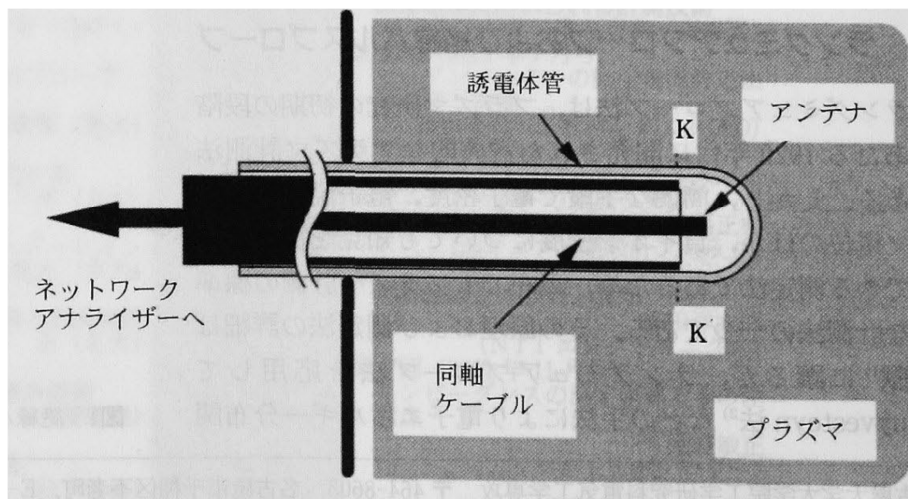


Figure 3- 2 : プロブ構造
(豊田浩孝「応用物理」第70巻 第6号(2001) P704より引用)

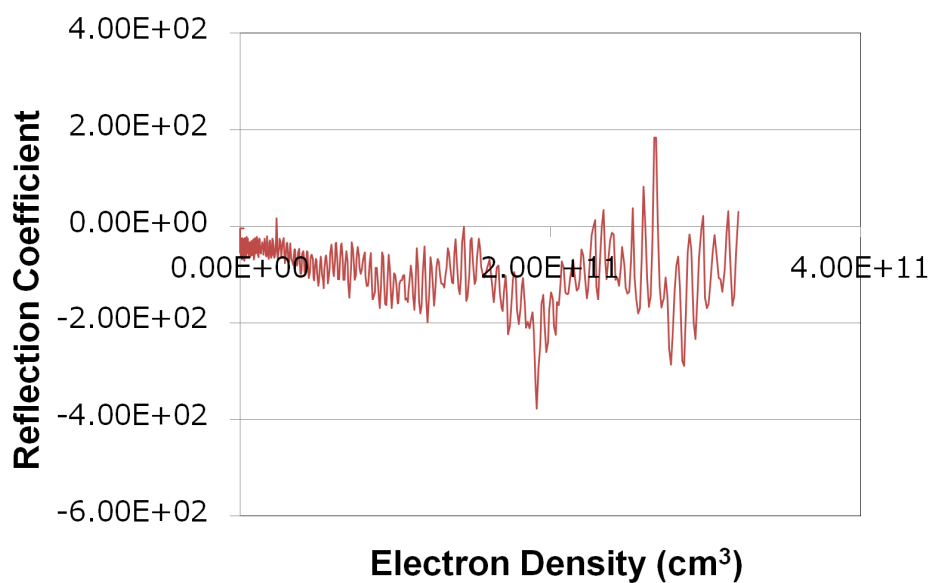


Figure 3- 3 : プラズマ吸収プローブ測定結果

Figure 3- 3 は石英ステージ中心におけるプラズマ吸収プローブの測定結果である。その吸収が起こっている値から、電子密度は $1.9 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ となっていることが分かる。石英ステージの中心から石英管の内壁までおよそ 65.5mm であることから、上記電子密度は石英管内壁付近から拡散されての値であることを考慮すると、先ほどの仮定は妥当であると考えられる。

一方、Mozetič らは、様々な物質表面での水素ラジカル再結合による温度上昇プロセスについて報告している^[5, 7-11]。水素ラジカルの再結合反応は $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2 + 435.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ という発熱反応であるが、いわゆる 3 体衝突であることからプラズマ気層中で発生する確率は低い。一方、物質表面では、物質が熱を受け取る役割を果たすため、気層中と比べ再結合反応が起こりやすい。よって Figure 3-4 で表されるような形でのエネルギーの受け渡しが、物質表面での水素ラジカル再結合に起こされていると考えられる。プラズマ中の水素ラジカルは物質表面に吸着されることにより物質表面に留まることになる。そこにもう一つの水素ラジカルが近傍に吸着または直接的に近づくことにより、2 つの水素ラジカルが水素分子となる反応が起こり、物質表面から水素ラジカルが水素分子となって離脱するというプロセスである。

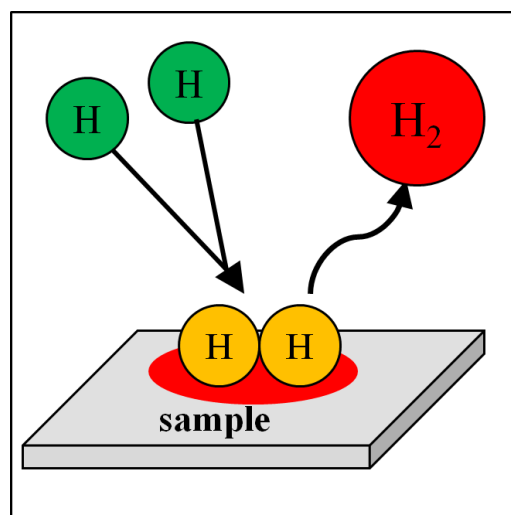


Figure 3-4 : 水素再結合模式図

ここで水素ラジカル密度を N_0 とすると、物質の質量 M 、物質の熱容量 C_p 、水素原子平均速度を v 、物質表面における水素の再結合係数を γ 、物質のプラズマに曝される表面積を S 、水素分子の結合解離エネルギー（約 4.5 eV）を W_D 、物質の温度が時間当たりどれだけ下がるかを dT/dt と表すと、下記式のように表される。

$$N_0 = \frac{8MC_p}{vW_D S \gamma} \frac{dT}{dt} \quad \dots \textcircled{3}$$

物質表面で水素ラジカルの再結合が起こる割合である再結合係数は、物質によって異なるため、物質ごとにその温度上昇割合は異なる。Mozetič らによると、大まかではあるが金属では 10^{-1} オーダーの値であるのに対し、ガラスでは 10^{-4} オーダーの値になると過去の

論文を引用し述べている。

それでは、2.1.2 で説明した装置を用いて、種々の物質に水素ラジカルを照射した場合の温度変化について調べる。なお、全ての実験において、金属試料片のサイズは□10 mm で厚さ 50 μm である。また、水素プラズマを発生させる条件は、圧力 30 Pa、マイクロ波出力 1000 W、水素ガス流量 10 sccm である。まず典型的な温度プロファイルとして、ニッケル試料を用いた場合について Figure 3-5 に示す。

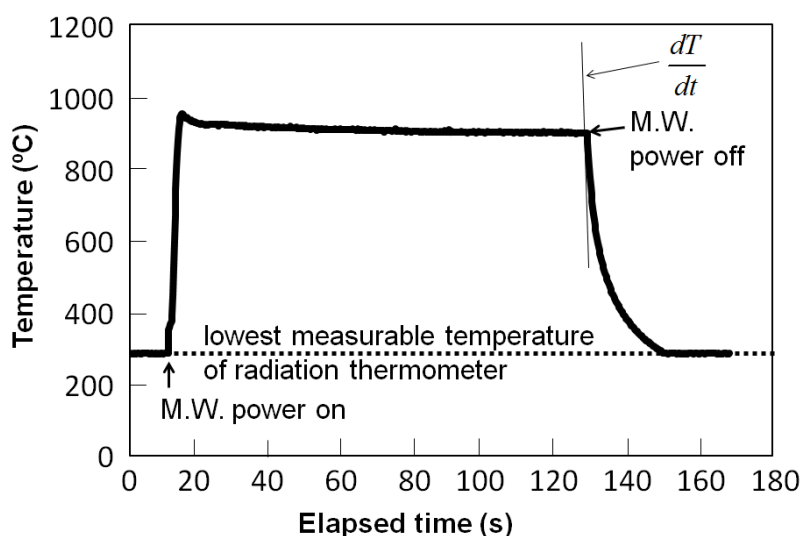


Figure 3-5 : 典型的な温度プロファイル例

本プロファイルから分かる通り、マイクロ波出力を ON、つまり水素プラズマが発生するとすぐに温度上昇が始まり、開始 5 秒以内におよそ 900°C まで試料表面温度が上昇していることが分かる。また、マイクロ波出力を OFF、つまり水素プラズマが消失すると急激に温度は下がり、プラズマ消失後 5 秒以内に約 500°C まで冷却されていることも分かる。なお、このプロファイルにおいて式③を用いると、水素ラジカル密度は 3.1×10^{21} 個 $\cdot \text{m}^{-3}$ と求められる。

このような温度測定を種々の物質の試料に対して、中村浩之氏(2011 年度山梨大学大学院修士課程修了)と共に研究しており、その結果を周期表上に表したものが Figure 3-6 である。赤色に塗られている元素においては 800°C 以上まで昇温し、緑色においては 600°C 程度まで昇温している。(ただし、Zn においては便宜上緑色に塗ったが、熔融した) そして青色に塗られている Si と Al においては温度上昇が観測されなかった。また、4 族から 10 族までの到達温度を抜き出したものを Figure 3-7 に示す。

族 周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	I a	II a	III b	IV b	V b	VI b	VII b	VIII			I b	II b	III a	IV a	V a	VI a	VII a	0	
1	H																		He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	§ 1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	§ 2	Df	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg								

Figure 3- 6 : 温度上昇一覧
(赤…800℃以上まで上昇、緑…600℃程度まで上昇、青…上昇せず)

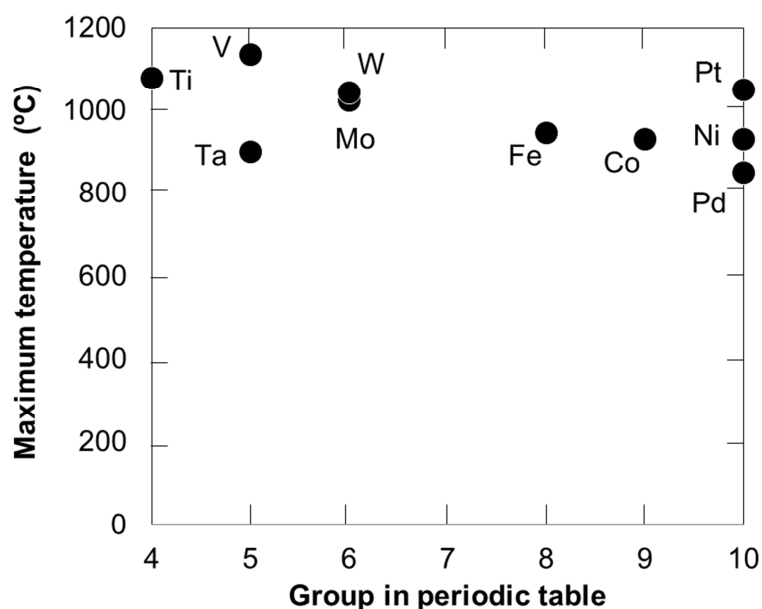


Figure 3- 7 : 到達温度一覧

これらから、周期4以降の重い元素であれば温度上昇を観測でき、特に遷移金属類では高い温度上昇を示していることが分かる。このような元素毎の到達温度の違いは、水素ラジカル再結合反応によって試料が加熱されていることに起因すると推察される。よく知られているように、遷移金属は触媒作用を持っている。このため、遷移金属が水素プラズマに曝されると、遷移金属表面には水素ラジカルが数多く化学吸着され、遷移金属の試料表面においては、CaやGeなどの試料と比べて水素ラジカルの濃度が高い状態となると考えられる。そして、このような状態になると、遷移金属表面において水素再結合反応が起こる確率は高まり、その結果、多くの水素分子の脱離が起こる。これは即ち、多くのエネルギー

一を試料に渡すこととなるため、遷移金属においては高い温度まで試料温度が上昇することとなる。これは、式③における水素の再結合係数を γ が遷移金属においては他の元素と比べ大きいことを意味すると予測される。

ここで、3-1 で述べたように、本温度上昇が誘導加熱では無いことを示すために行った補足実験について述べる。Figure 3- 8のように石英ステージ上に置かれたニッケル試料の上に、石英板を載せて水素プラズマに曝す。その時の温度変化について観察した結果が、Figure 3- 9である。実線がNi 試料での、点線がNi 試料の上に石英基板を置いた際の温度プロファイルである。石英基板でNi 試料を覆った場合は、120 秒間水素プラズマを照射した場合でも、放射温度計の測定下限以上の温度上昇は観測されなかった。なお、水素プラ

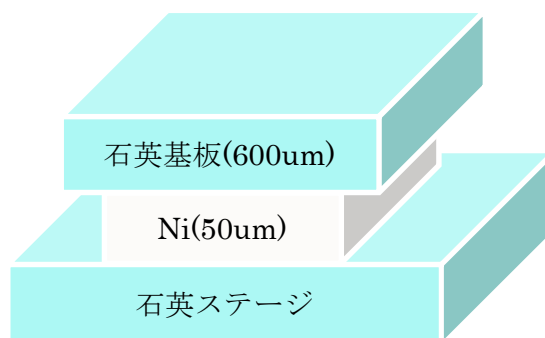


Figure 3- 8 : 補足実験試料設置模式図

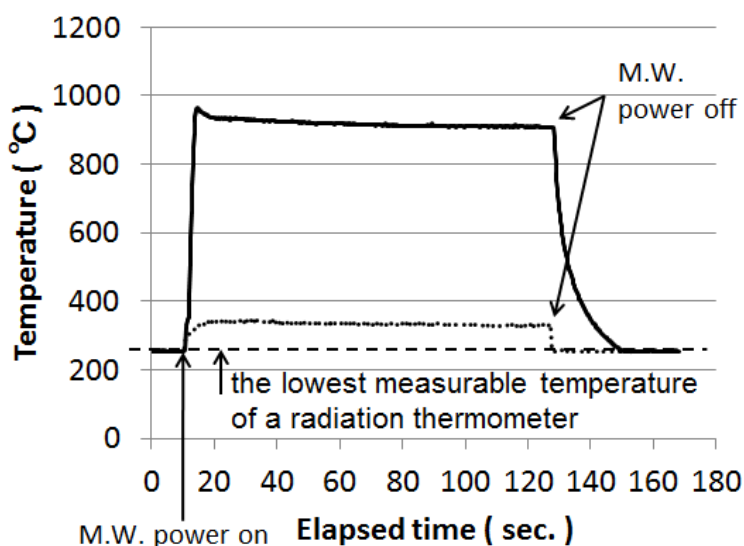


Figure 3- 9 : 石英カバー有無でのNi 試料温度プロファイル

ズマの発生条件は異なるが、有泉慧氏(2008 年度山梨大学大学院修士課程修了)も同様の結

果を得ている。石英基板で覆われている場合、石英表面での γ が小さいことから水素ラジカル再結合によるエネルギーの受け渡しは起こらない。一方、ここまで 2.45 GHz のマイクロ波が仮に届いているとすると、石英基板でのマイクロ波吸収はほとんど起こらないため Ni 試料へマイクロ波は照射されることになる。その場合、誘導加熱によって試料温度が上昇するはずであるが、観測からは 120 秒間続けても放射温度計で観測できるほどの温度上昇が見受けられない。よって、試料位置にまでマイクロ波は届いていないと考えるのが妥当である。

3.2 水素ラジカル照射による加熱の半導体プロセスへの応用

それでは、本現象の半導体プロセスへの応用について検討する。半導体の製造プロセスにおいては、不純物の活性化や電極形成工程において高温まで加熱する必要がある^[12]。しかしながら、これらのプロセスで長時間半導体基板全体を高温にすると、不純物の拡散が起こり半導体製品の性能が出なかったり、熱履歴から製品の信頼性を損なったりなど様々な弊害を生じる。このため、フラッシュランプアニール法やレーザースキャニング法による加熱が行われており、極短時間でプロセス処理を行ったり、部分加熱でプロセス処理を行ったりすることにより、上記したような弊害を防いでいる^[13-17]。しかしながら、フラッシュランプアニール法は極短時間とはいえ全体を加熱してしまうという問題を抱えており、また、レーザースキャニング法では装置が複雑な光学系を必要とすることから、装置の値段が非常に高くなるといった問題を抱えている。これに対し水素ラジカル照射による加熱法では、3.1.1 で述べた通り、遷移金属類では高い温度まで温度上昇が起こるが、半導体である Si では温度上昇が起こらないため、試料構造を工夫することにより、半導体基板の加熱が必要な部分のみを加熱することが可能である。ここでは、まず半導体の電極形成プロセスの応用について検討する。

3.2.1 Si 基板における電極形成プロセスへの応用

Si 半導体の電極形成に用いられる金属としては、Ni が広く用いられている。これは Si と Ni を接触させて高温に加熱すると、ニッケルシリサイドを形成するため、オーミックコンタクトを得ることができるためである。そこで、まずニッケルシリサイドの形成に対して水素ラジカル照射による加熱法での知見を得るため、次のような試料による実験を行った。

まず、厚さ 400 μm の Si 基板に電子ビーム蒸着法で約 60 nm の Ni を堆積し、それを口 10 mm で切り出すことにより試料を作製した。この試料をマイクロ波水素プラズマに曝した際の温度プロファイルが Figure 3-10 である。グラフから、水素プラズマ発生直後に試料温度が急激に上昇し、開始 5 秒以内に約 450°C まで到達していることが分かる。また、450°C まで到達した試料は水素プラズマに曝されているにも関わらず温度が下がっており、開始からおよそ 35 秒後にマイクロ波出力をオフした際には、放射温度計の測定限界以下の温度まで下がっていることが分かる。なお、試料温度が 450°C に到達し、温度が下がった後 380°C

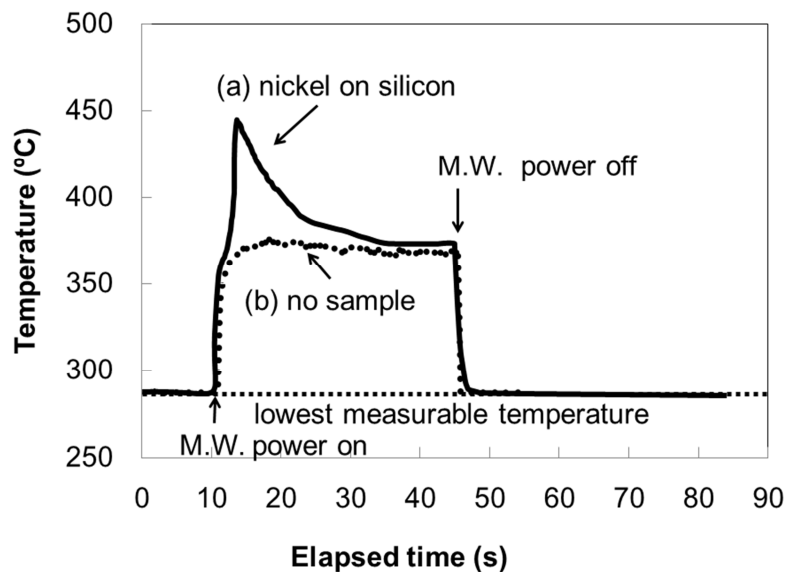


Figure 3- 10 : Ni on Si 試料の温度プロファイル

で一定温度になっているように信号は観察されているが、試料が無い場合の点線によるプロファイルと比較すると分かる通り、これは水素プラズマの発光を放射温度計が観察しているためである。

次に、上記加熱を行った試料に対し、走査型透過電子顕微鏡を用いて断面観察を行った。その結果が Figure 3- 11 である。この像から、Si 上にニッケルシリサイド層が形成されていることが分かる。また、同じ試料について、元素分析であるエネルギー分散型 X 線分析を行った結果が Figure 3- 12 である。この結果から、形成されているニッケルシリサイドは Ni と Si が 1 対 1 であるニッケルモノシリサイドであることが分かる。

これらの結果から、次のように本加熱プロセスは進んだと推察される。

- ①試料が水素プラズマに曝され、温度が急激に上昇するとともに試料表面がニッケルモノシリサイドになるまで急激に進む。
- ②表面が完全にニッケルモノシリサイドに覆われると、表面での水素再結合確率が下がり、試料は水素プラズマによって加熱されなくなる。
- ③その結果、水素プラズマに曝され続けているにも拘らず、自動的に試料温度は素早く下がり始め、水素プラズマの発光を放射温度計が観測した際の温度 380°C 以下となる。このようなステップで本プロセスは進んでいると予想される。

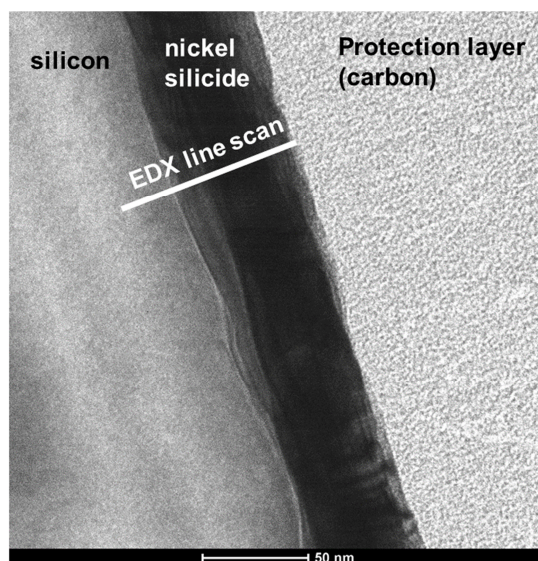


Figure 3- 11 : Figure 3-10 試料の STEM 断面観察像

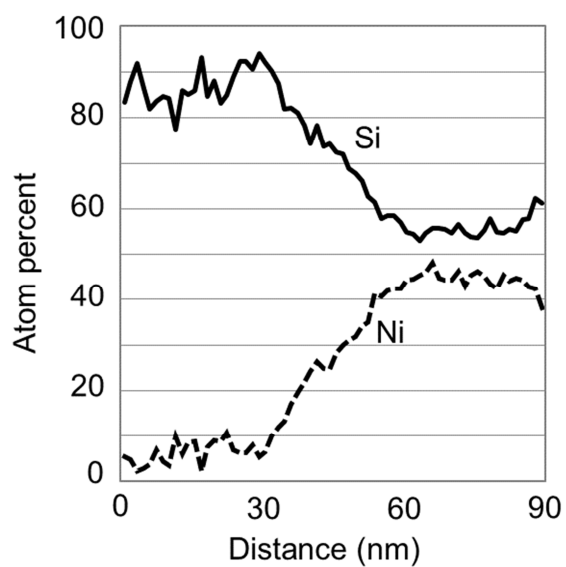


Figure 3- 12 : Figure 3-11 試料の EDX ラインスキャンプロファイル

続いて、このように形成したニッケルモノシリサイドについて、シート抵抗値を測定した。処理時間を変化させながらシート抵抗値を四端子法測定した結果が Table 3-13 である。

	シート抵抗値 [Ω/sq]	Nickel Silicide 膜厚 [nm]	抵抗率 [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]
As-depo	1.76	60	10
処理時間 2 sec	1.89	63	11
処理時間 3 sec	1.89	63	12
処理時間 4 sec	1.89	100	19
処理時間 6 sec	1.97	93	18
処理時間 10 sec	1.97	106	21
処理時間 90sec	2.1	100	21

Table 3- 13 : 加熱処理時間毎のシート抵抗値一覧

この結果から、4 秒という短い加熱処理時間で、ニッケルモノシリサイドの抵抗率($20 \mu \Omega \cdot \text{cm}$)に近い値が得られており、それ以上処理時間を延ばしても、抵抗率がほとんど変化していないことが分かる。

Figure3-13 の試料の内、As-depo、処理時間 4 秒、処理時間 90 秒のものについて、走査型透過電子顕微鏡を用いて断面観察を結果が Figure3-14 である。この観察から、4 秒の処理時間と 90 秒の処理時間においてニッケルシリサイド層にほとんど違いは見られなかった。つまり、4 秒という極短時間の処理でもニッケルモノシリサイド形成にとって十分な時間であったことを示している。

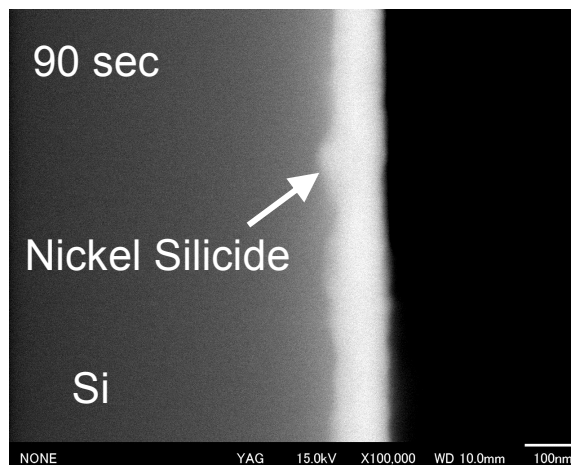
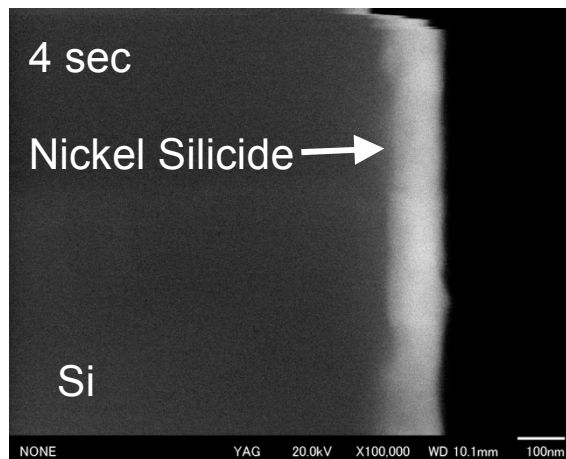
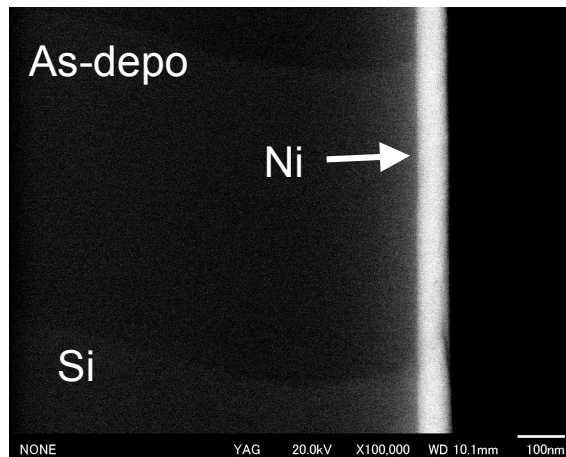


Figure 3- 14 : Figure 3-13 の as-depo、4 秒処理、90 秒処理の STEM 断面観察像

また、このように短時間でニッケルモノシリサイドを形成できる本加熱方法のもう一つの特長として、抵抗値がニッケルモノシリサイドより高くなるニッケルダイシリサイドが形成されないという点が挙げられる。Tinani らが報告しているように、ニッケルダイシリサイドはおよそ 750°Cまで加熱された際に形成されるが^[18]、Figure 3-10 から分かる通り、本加熱方法では 450°C程度にしか加熱されず自動的に加熱機構がストップするため、ニッケルダイシリサイドは形成されない。このような特長は、半導体製造という観点に立つと、非常に大きな利点となる。なぜならば、遷移金属を、Si 基板上の加熱の必要な部分に堆積することにより選択的に加熱できることから、加熱が必要ない部分には熱ダメージを与えることがなく、また、自動的に加熱プロセスが停止し低抵抗であるニッケルモノシリサイドが得られることから、加熱が必要な部分においても必要最小限の加熱で済み、余計な熱ダメージを防ぐこともできるためである。

3.2.2 SiC 基板における電極形成プロセスへの応用

これまで Si 基板における電極形成について知見を得るべく実験してきたが、昨今パワー半導体の材料として注目されている SiC 基板についても同様の実験を試みる。

n⁺4H-SiC 基板上に、電子ビーム蒸着法で Ni を約 60nm 堆積させ、□20 mm に切り出した試料についてまず検討した。Figure 3- 15 が本資料をマイクロ波水素プラズマに曝した際の温度プロファイルである。

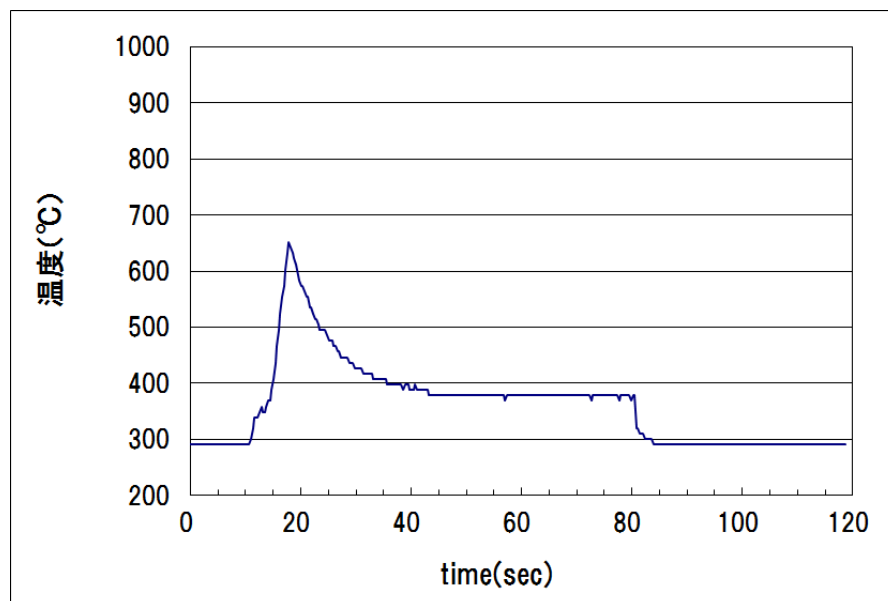


Figure 3- 15 : Ni on SiC 試料の温度プロファイル

グラフから、マイクロ波照射後 10 秒以内に約 650°C まで温度が急激に上昇し、その後速やかに温度が下降している様子が分かる。これは Si 基板における実験と同様の機構が働いていると考えられる。しかし本試料の I-V 測定を行ったがオーミック特性を示さなかった。そこで、一般的な SiC パワー半導体の電極形成においては、約 1000°C 程度まで加熱を行っていることを参考にし^[19-24]、マイクロ波水素プラズマ加熱においても 1000°C まで試料温度を上昇させるため、Figure 3-7 から 1000°C 以上まで温度上昇が認められる W を Ni の上に堆積させた試料構造を考えた。具体的には、上述した試料の Ni 層の上に、電子ビーム蒸着法で W を 40 nm 堆積させた構造である。この試料をマイクロ波水素プラズマに曝した際の温度プロファイルが Figure 3-16 である。

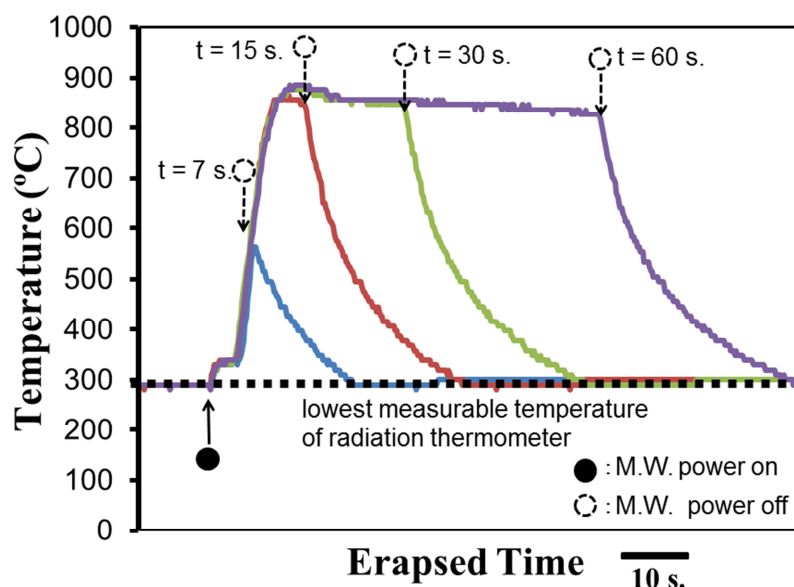


Figure 3-16 : W/Ni on SiC 試料における温度プロファイル

今回は、Figure 3-15 の場合と異なり温度の下降は見られず、プラズマに曝されている間、温度が高い状態を維持する。このため、プラズマへの暴している加熱処理時間を 7 秒、15 秒、30 秒、60 秒と変化させ、その試料それぞれについて走査型透過電子顕微鏡を用いた断面観察とエネルギー分散型 X 線分析を行った。その結果が Figure 3-17 および Figure 3-18 である。なお、両 Figure とも (a)が未処理、(b)が処理時間 7 秒、(c)が処理時間 15 秒、(d)が処理時間 30 秒、(e)が処理時間 60 秒の試料を観察したものである。

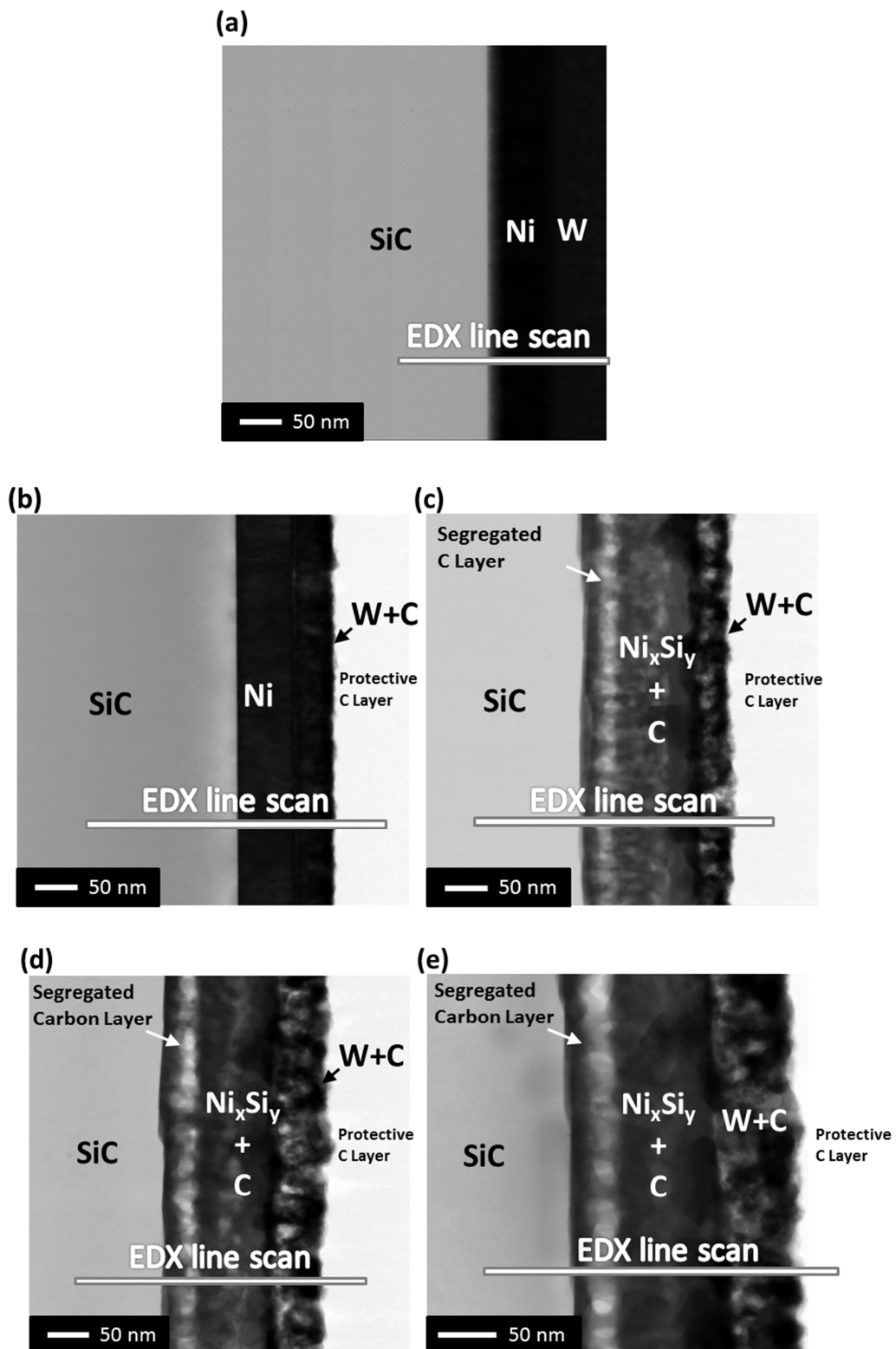


Figure 3-17 : Figure 3-16 の各試料の STEM 断面像
 (a) : 未処理、(b) : 処理時間 7 秒、(c) : 処理時間 15 秒、
 (d) : 処理時間 30 秒、(e) : 処理時間 60 秒

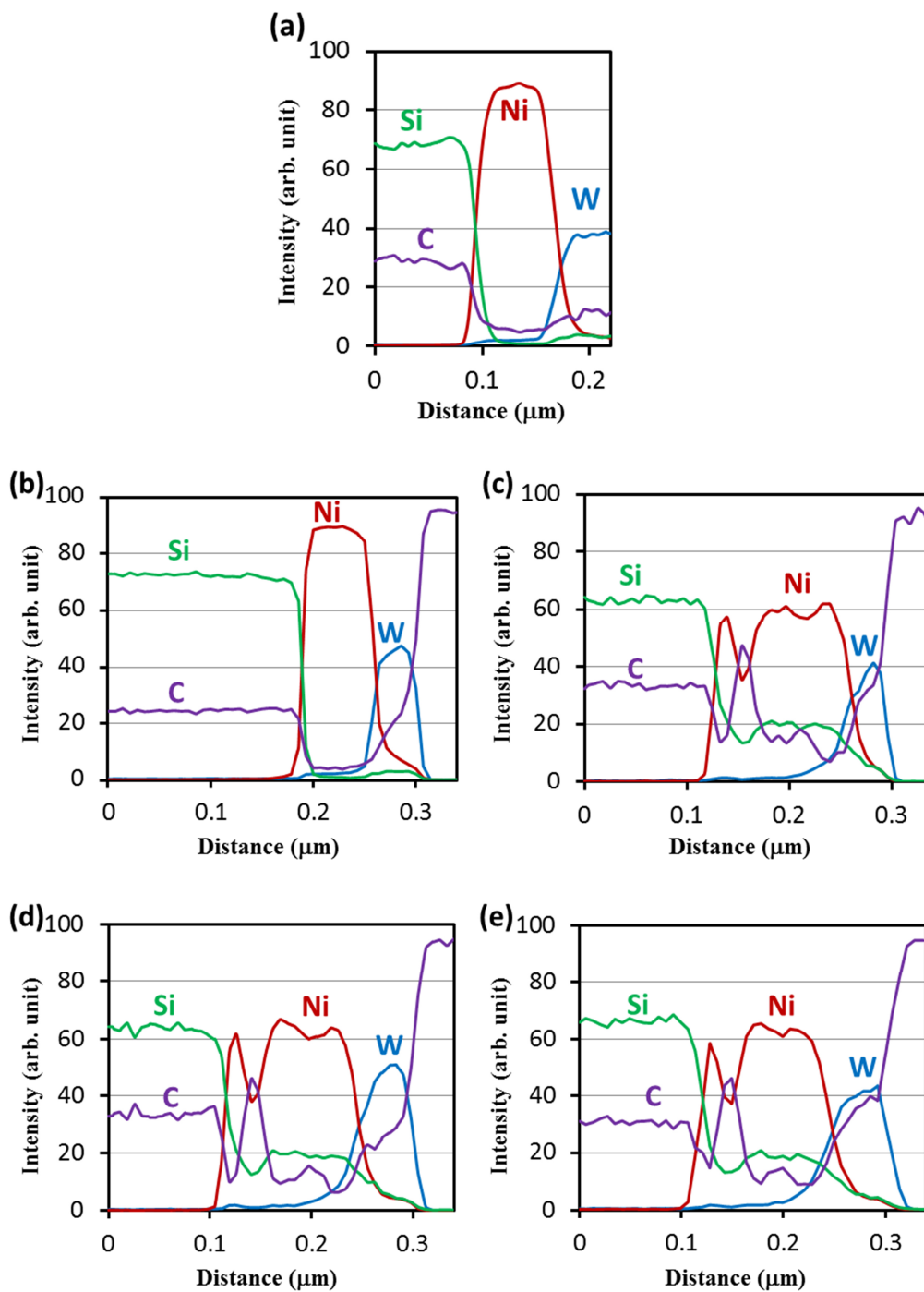


Figure 3- 18 : Figure 3-17 の EDX ラインプロファイル
 (a) : 未処理、(b) : 処理時間 7 秒、(c) : 処理時間 15 秒、
 (d) : 処理時間 30 秒、(e) : 処理時間 60 秒

処理時間 7 秒の試料と未処理の試料とを比べて見ると、C の濃度分布以外に大きな差は見られない。C の濃度分布であるが、処理時間 7 秒の試料においては、W 層において C の濃

度が上昇していることが分かる。処理時間が 15 秒、30 秒および 60 秒の試料においては、W 層だけではなくニッケルシリサイド層においても C の濃度が上昇している。そしてニッケルシリサイド層の C の濃度分布であるが、いずれの試料においても、ニッケルシリサイド層と SiC 基板との境界近くに最も濃い分布を持っていることが分かる。A. Bächli らは、Ni を 3C-SiC 基板に堆積させた試料におけるニッケルシリサイド形成において、Figure3-19 のように、その形成初期段階に C が Ni 層最表面に向かって拡散していき、ニッケルシリサイドが形成されると、ニッケルシリサイドが C の拡散を妨げることから、C はニッケルシリサイド層中に蓄積されると報告している^[25]。

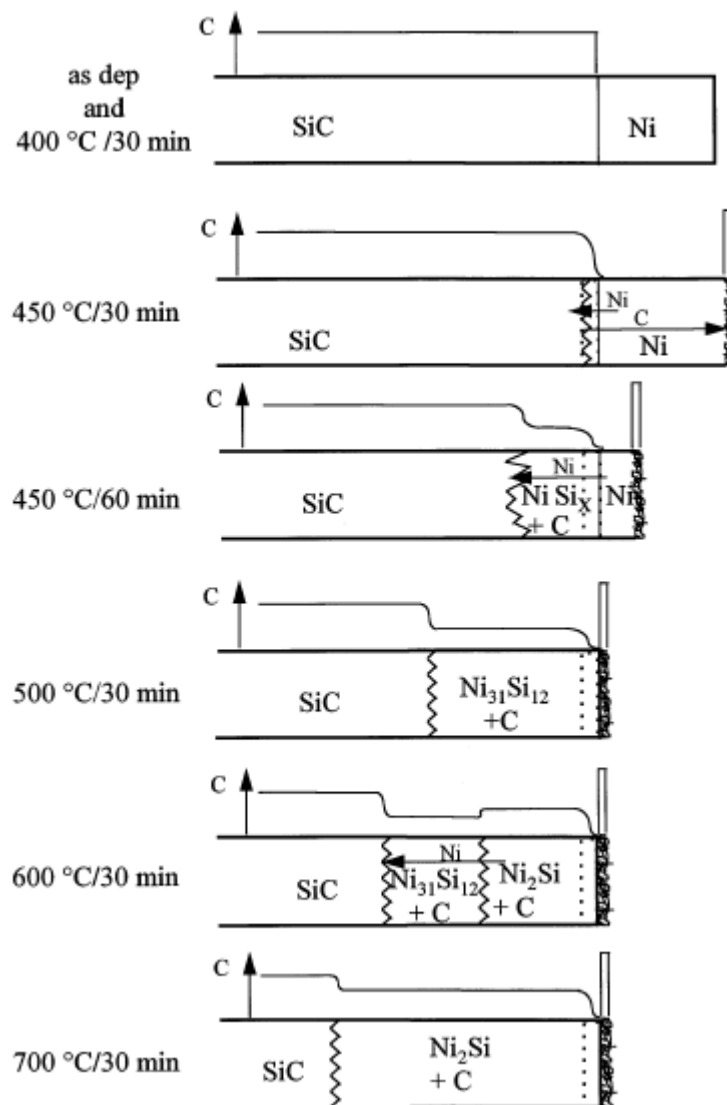


Figure 3- 19 : Ni on SiC における C の拡散、濃縮の様子
 (A. Bächli and coworkers, Nickel film on (001) SiC: Thermally induced reactions, Materials Science and Engineering B56 (1998) P13 より引用)

また、Baud, L.らは、W を 3C-SiC 基板に堆積させた試料に対して、ラピッドサーマルアニール法で 850°C、60 秒間の加熱処理を行い、X 線回折法で観察を行ったが W₂C や WC といった化合物の信号を得ることは出来ず、950°C、60 秒の処理から W と C が反応し始め、1100°C、60 秒の処理では W₂C が形成されると報告している^[26]。本実験においては、Figure 3-16 から分かるとおおり、およそ 850°Cでの熱処理となっている。これらのことから、

①ニッケルシリサイドの形成初期段階において、Ni 層を通過して W 層まで C が拡散し、W 層最表面付近の C 濃度が高くなる。

②ニッケルシリサイドが形成されるとニッケルシリサイド層を C が通過することができなくなり、ニッケルシリサイド層中で C の濃縮が起きる。

というように、我々の実験において C の拡散、濃縮が進んだと推察される。

続いて、各加熱処理時間の試料について I-V 測定を行った。測定は、各試料に対しおよそ 60 μm の深さでメッシュ状に切り込みを入れ、導電性を示すエリアを切り離して電極とすることにより行った。結果が Figure 3-20 である。結果から、処理時間 7 秒の試料につい

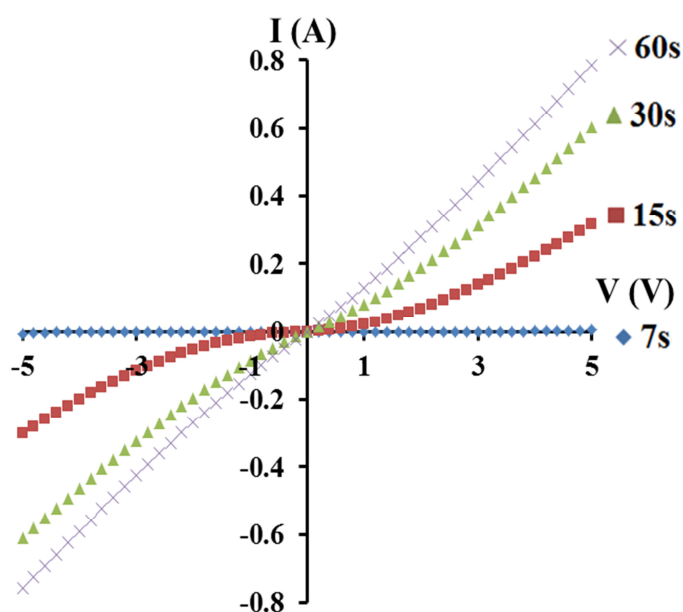


Figure 3-20 : Figure 3-16 の各試料の I-V 曲線

ては電流が流れず、処理時間 15 秒ではショットキー接合とオーミック接合両方の特性を示している。処理時間を 30 秒まで延ばすと、I-V 曲線はほとんどオーミック接合の特性を示し、処理時間 60 秒では完全にオーミック接合の特性を示している。走査型透過電子顕微鏡

を用いた断面観察とエネルギー分散型 X 線分析の結果を合わせて考えると、単にニッケルシリサイドが形成されただけではオーミック接合は得られないということが分かる。この結果は Crofton, J.らの研究成果とも一致している^[27]。

これらの結果から、マイクロ波水素ラジカル照射による加熱は 60 秒の処理時間でオーミック接合形成していると分かる。しかも、この処理時間はフラッシュランプを用いたラピッドサーマルアニール法と同じ位短い処理時間であり^[26]、その上、マイクロ波水素ラジカル照射による加熱では SiC 基板上の遷移金属部分のみを選択的に加熱できることから、加熱が不要な部分には熱ダメージを与えることがない。よって、生産性も高く SiC 半導体の信頼性の向上も期待できることから、マイクロ波水素ラジカル照射による加熱は工業的に優れた電極形成プロセスとなりえる。

3.3 まとめ

この章では、水素ラジカルの再結合反応を利用した加熱装置として、無限線路型マイクロ波プラズマ装置を応用し、その特長を調べた。また、半導体の電極形成プロセスへの応用についても検討した。その結果、以下のことが分かった。

- ・ 無限線路型マイクロ波装置を応用した水素ラジカルの再結合反応を利用した加熱装置においては、特に遷移金属が高い温度まで加熱でき、Si やアルミにおいては、放射温度計の測定できる範囲での温度上昇は見られなかった。
- ・ Si 基板上に Ni を堆積させた試料に対して水素ラジカル加熱処理を行うと、5 秒以内に 450 °C まで温度上昇するが、加熱現象は自動で停止した。
- ・ Si 基板上に Ni を堆積させた試料に対して水素ラジカル加熱処理を行った試料は、ニッケルモノシリサイド層が形成されていた。
- ・ Si 基板におけるニッケルモノシリサイド形成プロセスとして、選択的加熱で短時間処理が可能でありかつ自動停止する水素ラジカル照射加熱は、工業的にも利点の多い加熱方法と考えられる。
- ・ SiC 基板に Ni と W とを堆積させた試料に対して水素ラジカル加熱処理を行うと、15 秒以上の処理時間でニッケルシリサイドが形成された。
- ・ この時、SiC 基板中の C はニッケルシリサイド層および W 層に拡散している。また、ニッケルシリサイド層においては C が部分的に濃縮されていた。
- ・ SiC 基板を水素ラジカル処理して得られるニッケルシリサイド層は、処理時間を延ばすにつれてショットキー接合からオーミック接合へと特性が変化していき、処理時間 60 秒では完全なオーミック特性を示した。
- ・ SiC 基板におけるニッケルシリサイド形成プロセスとして、選択的加熱であり、かつフラッシュランプアニール同程度の短時間処理が可能な水素ラジカル照射加熱は、工業的にも利点の多い加熱方法と考えられる。

第4章

高密度酸素ラジカルの半導体製造プロセス応用について

Si に替わる次世代のパワー半導体として、SiC や GaN などの化合物半導体が注目されており、様々な研究が進められている^[28-29]。その進められている研究の一つとして、良質なゲート酸化膜の形成方法が挙げられる^[30]。ゲート酸化膜としては、SiO₂ 膜が広く用いられており、その形成方法は、大きくは Figure 4-1 のように分類される。半導体として広く用いられている Si においては、熱酸化によるゲート酸化膜の形成が行われているが、これは Si

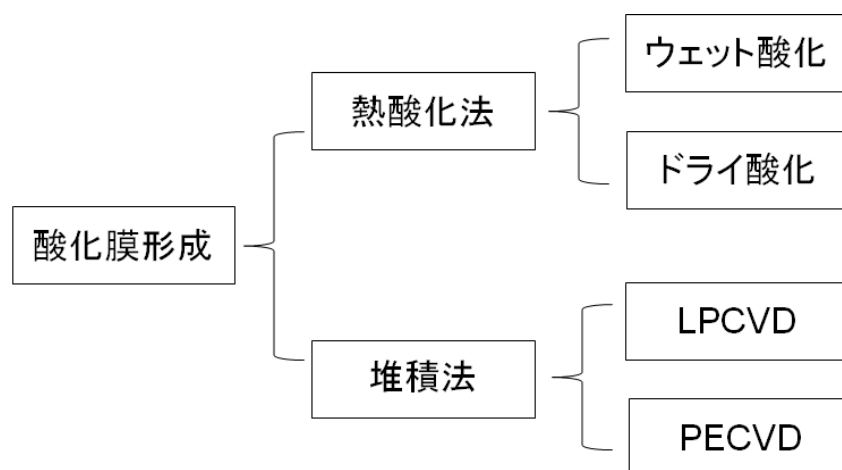


Figure 4-1 : 酸化膜形成法の分類一覧

を酸化することにより、緻密で良質な SiO₂ 膜をゲート上に形成できるためである。しかしながら、次世代のパワー半導体として研究が進められている SiC や GaN においては、熱酸化によって良質な SiO₂ 膜を得ることができていない。なぜならば、GaN においてはそもそも Si を含んでおらず、熱酸化で SiO₂ 膜を形成することはできず、また、SiC においては、熱酸化によって SiO₂ 膜を得ることはできるものの、基板と SiO₂ 膜の界面や SiO₂ 膜中にカーボンクラスタが形成されることにより、欠陥が導入されてしまうからである。そこで、基

板を酸化して SiO₂ 膜を形成するのではなく、SiO₂ を基板上に堆積させて SiO₂ 膜を得る堆積法が検討されるが、通常堆積法による SiO₂ 膜は、ゲート酸化膜より緻密性が要求されない層間絶縁膜に用いられている。なぜならば、堆積法においては、SiO₂ の原料となる SiH₄ や SiCl₂H₂、TEOS (Si(OC₂H₅)₄) などを O₂ と反応させて SiO₂ を得ているが、完全に酸化しきっていない原材料が膜中に残るなど、緻密性に問題を抱えているからである。そこで我々は堆積法の中の PECVD 法 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition 法) に着目し、無限線路型マイクロ波プラズマ装置を PECVD 法に応用することにより、良質な SiO₂ 膜を得ることを目指すこととした。堆積法においては、膜質は基板に依存しないことから、まずは Si 基板上で SiO₂ 膜を堆積し、その知見を得ることとした。

4.1 SiO₂ 膜の電気測定評価

Figure 2-5 に示した装置を用いて、PECVD 法による SiO₂ 膜を形成した場合について研究を行う。本装置によって形成される SiO₂ 膜の電気特性を評価するために、p-Si 基板上に SiO₂ 膜を形成した後、Figure4-2 で示すリフトオフ法により電極を形成することにより MOS (Metal Oxide Semiconductor) キャパシタを作製した。作製した手順は以下のとおりである。

1. Si 基板を劈開し、アセトン 10 分の超音波洗浄 + メタノールリンス + 水洗
2. PECVD 装置で、SiO₂ 膜を形成
3. SiO₂ 膜形成後の試料をアセトン 10 分の超音波洗浄 + メタノールリンス + 水洗
4. スピナーを用いて OAP(界面活性剤)を塗布
5. 試料を 90°C で 5 分プリバーク
6. 再びスピナーを用いてフォトレジストを塗布
7. 試料を 90°C で 20 分プリバーク
8. マスクアライナーに試料をセットし、マスクを上に乗せて吸引し固定したまま 10 秒間紫外線を照射

9. NMD-W 現像液に 1 分間つけて現像
10. 試料を 90°C で 20 分ポストバーク
11. 真空蒸着装置でアルミニウムを試料の表面に蒸着
12. 試料をアセトン 10 分の超音波洗浄+メタノールリンス+水洗
13. 表面にフォトリソを塗布し裏面の酸化膜をフッ化水素酸でエッチング
14. 真空蒸着装置でアルミニウムを試料の裏面に蒸着 (裏面電極形成)
15. 電気炉で 400°C、 $N_2+H_2(2.9\%)$ 雰囲気にて 15 分アニール

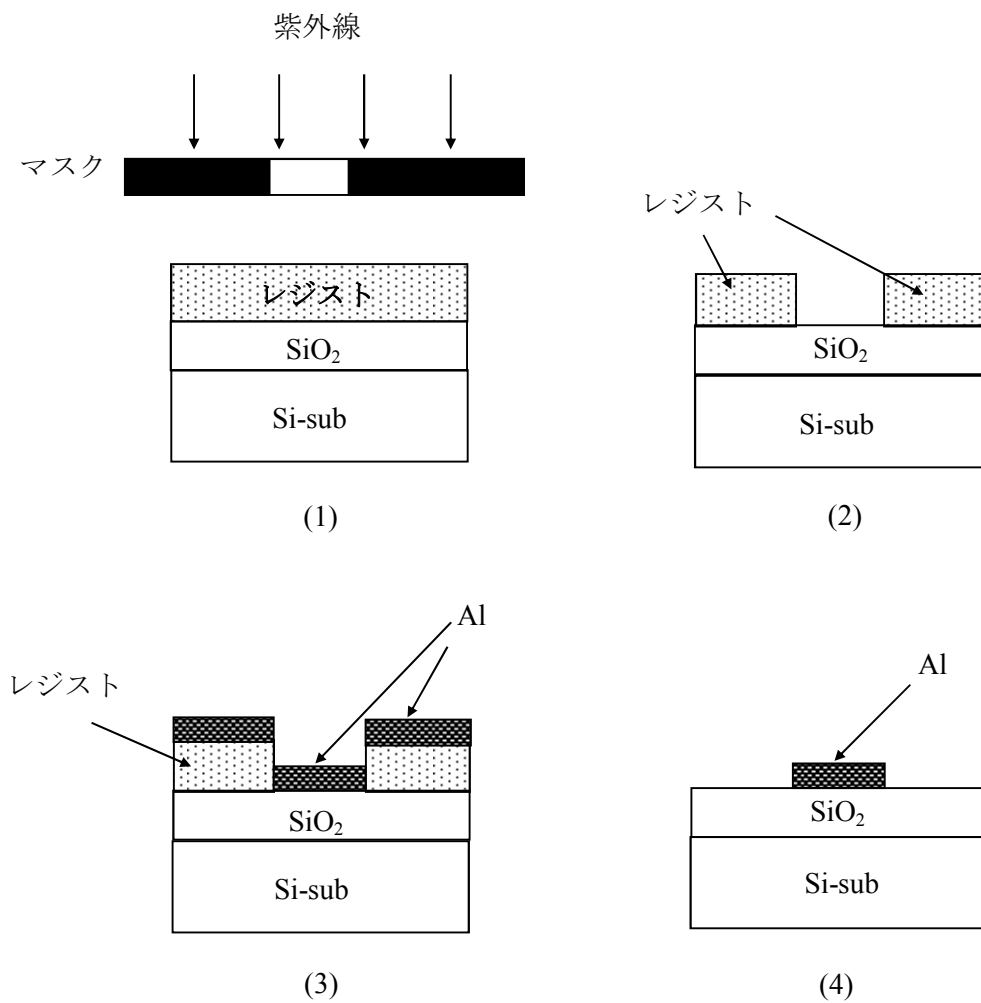


Figure 4-2 : リフトオフ法概念図

PECVD の条件は TEOS 流量 : 1sccm、O₂ ガス : 流量 90 sccm、成膜時間 : 30 min、基板温度 : 400°C、マイクロ波出力 : 450W である。この時の SiO₂ 膜の膜厚を接触段差計で測定したところ 110 nm であった。よって作製した試料構造は Figure 4-3 のようになっている。

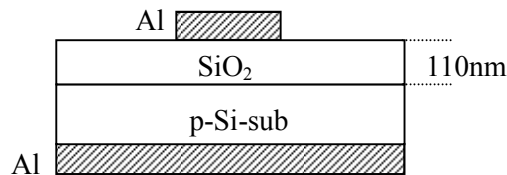


Figure 4-3 : 作製した試料構造

このようにして作製した試料の C-V 測定を行った結果が Figure 4-4、G-V 測定を行った結果が Figure 4-5 である。なお、測定周波数は 1MHz である。C-V 曲線には、SiO₂ 膜内固定電荷と界面トラップ電荷の両方の情報が現れる。SiO₂ 膜内固定電荷が存在する場合、表面電位を変化させるのでフラットバンド電圧が変化する。また、半導体表面層にアクセプタがある場合も、フラットバンド電圧が変化する。これらは C-V 曲線のシフトとして見える。つまり、SiO₂ 内固定電荷が多いほど、また、半導体表面層のアクセプタ濃度が高いほど、曲線のシフト量は大きくなる。さらに、界面トラップ電荷は界面トラップ容量を生じるので C-V 曲線のだれに見える。つまり界面準位密度が高いと界面トラップ容量を充たすために高い電圧が必要となり立ち上がりがなだらかになってしまう。

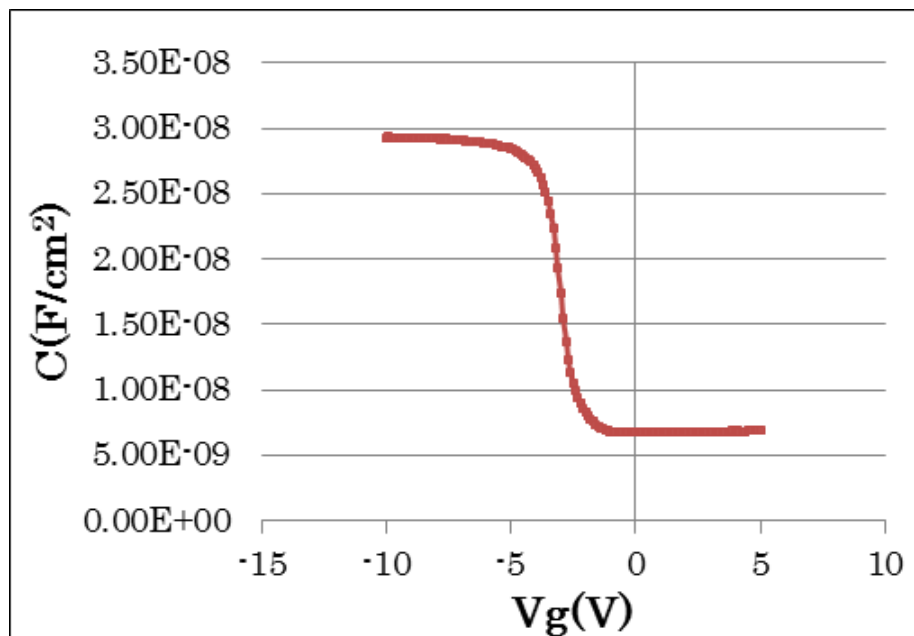


Figure 4-4 : マイクロ波プラズマを用いて作製した試料の C-V 測定結果

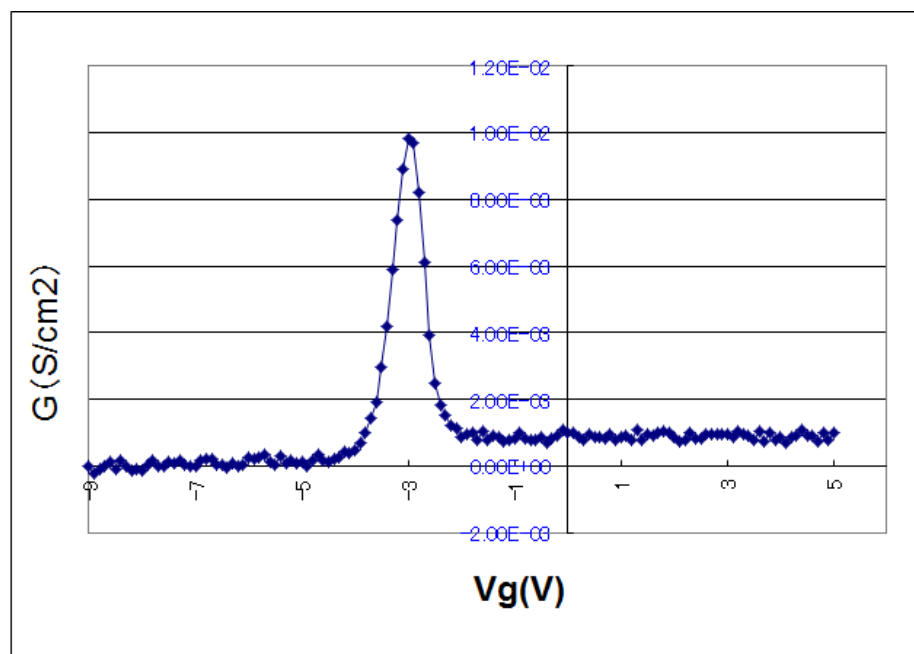


Figure 4-5 : マイクロ波プラズマを用いて作製した試料の G-V 測定結果

Figure 4-4、Figure 4-5 と比較するために、過去に土屋勇介氏(2006 年度山梨大学大学院修士課程修了)が行った、RF プラズマを用いた PECVD によって形成した SiO₂ 膜試料 (p-Si 基板) における C-V 測定結果を Figure 4-6 に、G-V 測定結果を Figure 4-7 に示す。測定周波数は同じく 1 MHz で、PECVD の条件は TEOS 流量 : 1sccm、O₂ ガス流量 : 90 sccm、基板温度 : 400°C、RF 出力 : 50~250W である。成膜時間は得られる SiO₂ 膜の膜厚がおよそ 100 nm になるように RF 出力毎に変更している。グラフ内の数値は RF 出力と得られた SiO₂ 膜の膜厚である。

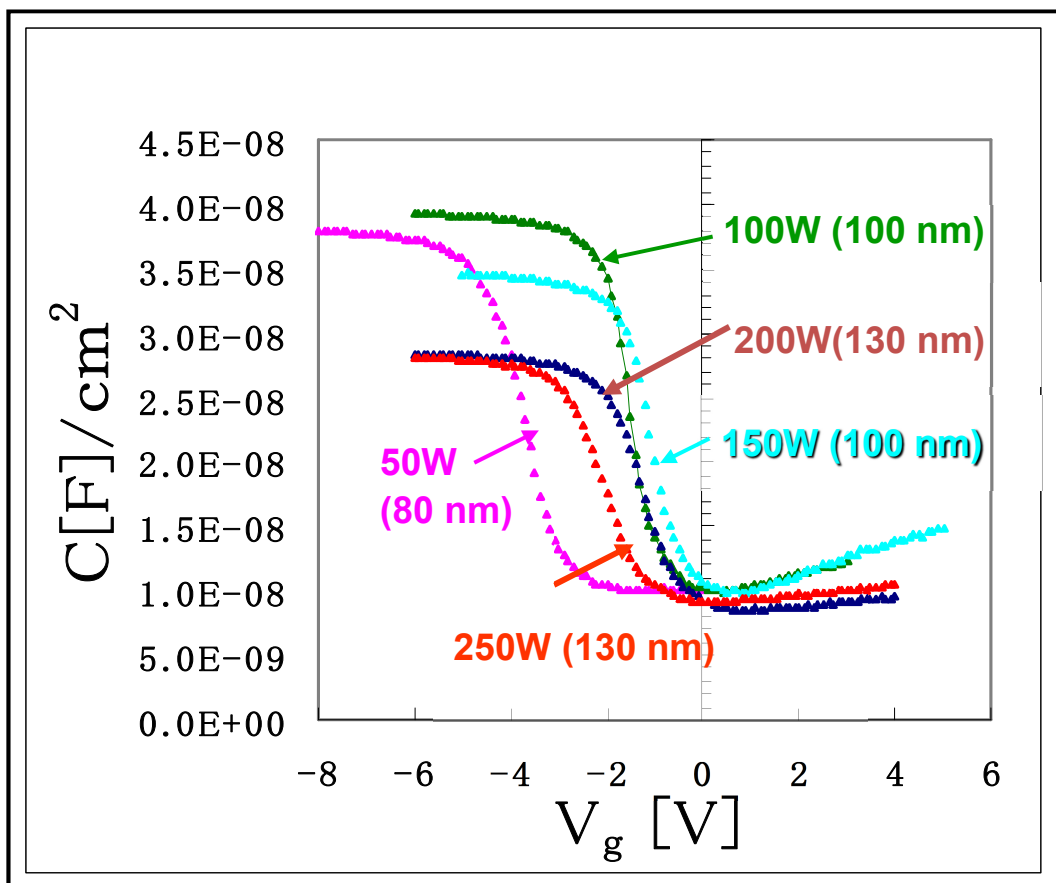


Figure 4-6 : RF プラズマを用いて作製した試料の C-V 測定結果

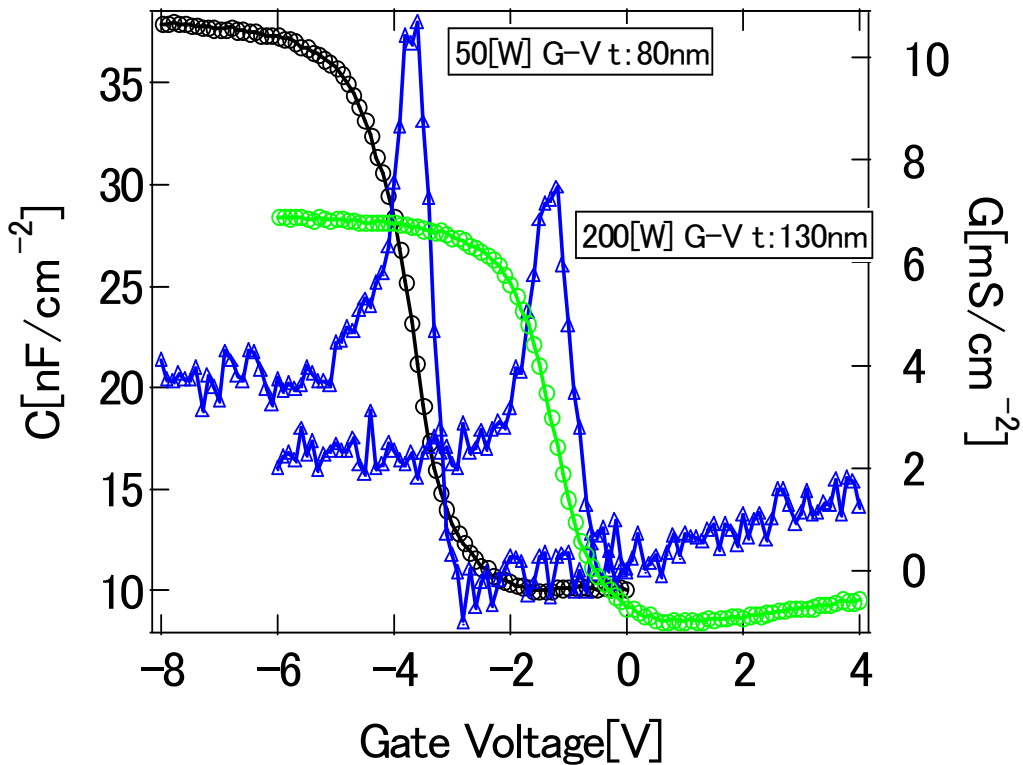


Figure 4-7 : RF プラズマを用いて作製した試料の C-V および G-V 測定結果

Figure 4-4 と Figure 4-6 とを比べると、C-V 曲線のシフト両は RF 出力 50 W の時以外に大きな差異は見受けられない。しかしながら、RF プラズマを用いた場合において、正のゲート電圧側に注目すると、RF 出力 50 W 以外の結果については、反転状態にもかかわらず C が増加していることが見える。これは、Si 基板側に欠陥があり、その欠陥が容量として見えていると考えられるが、Si 基板側の欠陥は RF プラズマによるダメージによると考えられる。RF プラズマを用いた PECVD 装置の簡単な模式図を Figure 4-8 に示す。RF プラズマを用いる場合は、試料を置くステージが高周波電極であることから、試料はプラズマに直接曝されることになる。このため、電子やイオンが加速されながら試料へ衝突することとなり、試料はダメージを受ける。このダメージが基板側に欠陥を与えたと考えられる。一方、無限線路型マイクロ波を用いた装置 Figure 2-5 の場合は、プラズマを生成する部屋と堆積酸化膜を形成する部屋が分かれており、試料は直接プラズマに曝されることはないため、

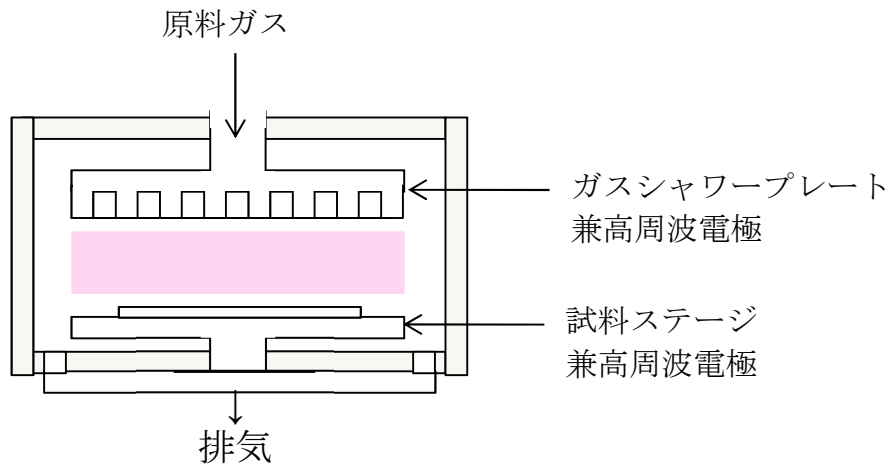


Figure 4-8 : RF プラズマ PECVD 模式図

試料のプラズマによるダメージは極めて少なくなると考えられる。実際、Figure 4-4 において、正のゲート電圧側における容量増加は見られない。また、Figure 4-6 においてシフト量や反転状態の容量増加からダメージが少ないと考えられる、RF 出力 50 W と 200 W についての C-V および G-V 曲線が Figure 4-7 である。これらの結果から、界面準位密度 D_{it} を求めると、無限線路型マイクロ波プラズマを用いた PECVD 装置で作製した試料では $1.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ となるのに対し、RF プラズマを用いた PECVD 装置で作製した試料では、出力 50 W と 200 W とともにおよそ $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ であった。下記に比較表を示す。

試料	界面準位密度 $D_{it} [\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}]$
RFプラズマ(TEOS+O ₂) on p-Si + H ₂	3.1×10^{11}
μ波プラズマ(TEOS+O ₂) on p-Si + H ₂	1.7×10^{11}
参考 熱酸化 n-Si	1.2×10^{12}
参考 熱酸化 n-Si + H ₂ アニール	4.8×10^{10}

RFプラズマ条件 = RF power: 50 W 成膜時間: 12 min TEOS流量: 1.0 sccm 酸素流量: 90 sccm 基板温度: 400°C
 μ波プラズマ条件 = MW power: 450W 成膜時間: 30min TEOS流量: 1.0 sccm 酸素流量: 90 sccm 基板温度: 400°C
 熱酸化条件 = O₂雰囲気中にて750°C 3時間

Figure 4-9 : 界面準位密度一覧

4.2 ESR による SiO₂ 膜中の欠陥評価

2.4 で述べた通り、ESR 装置を用いれば、欠陥である物質中の不対電子の濃度を求めることができる。そこで、SiO₂ 膜中の欠陥を調べるために ESR 装置を用いることとした。なお、測定の感度を上げるために、SiO₂ 膜は石英基板上に形成し測定を行った。

SiO₂ 膜を形成した PECVD プロセスの条件は、TEOS 流量：1 sccm、O₂ ガス流量：90 sccm、成膜時間：30 min、基板温度：400 °C、マイクロ波出力：450 W で、膜厚が 400 nm となるまで石英基板上に SiO₂ 膜を形成し、ESR 測定を行うための試料を作成した。

測定では、まず試料の g 値を求める。g 値を求めるには、g 値が既知である標準試料と試料とを同時に測定し、既知の g 値からの距離で試料の g 値を求める。具体的には、標準試料は、MgO に Mn²⁺ 熱拡散して作られたもので、MgO 中に含まれる Mn²⁺ の微細分裂である 6 本の ESR スペクトルの内、低磁場側から数えて 3 本目と 4 本目の g 値が、g₃ = 2.034 と g₄ = 1.981 で共振周波数 9200 MHz ~ 9400 MHz の間では変化しないという特長を利用し求める。Figure 4-10 は計算方法を表した図である。g₃ と g₄ の間隔が 86.9 G であることから、

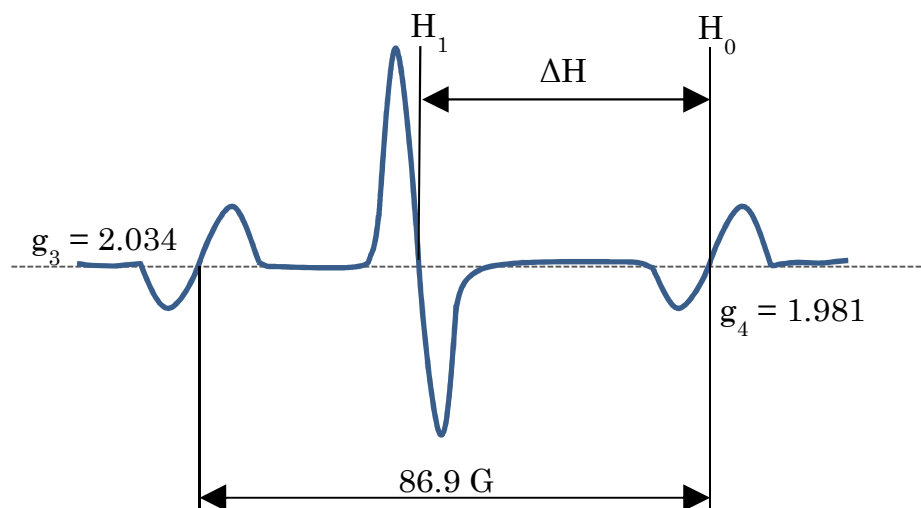


Figure 4-10 : g 値計算模式図

ΔH が比例計算で求めることができる。ΔH が分かると、式 2.4.4 を用いて以下のように試料の g が求められる。

式 2.4.4 を g_4 に用いて、

$$g_4^4 = \frac{h\nu}{\beta H_0} \quad (4.2.1)$$

両辺に βH_0 を乗じて、

$$g_4^4 \beta H_0 = h\nu \quad (4.2.2)$$

$$g\beta(H_0 - \Delta H) = h\nu \quad (4.2.3)$$

これを g について解くと

$$g = \frac{h\nu}{\beta(H_0 - \Delta H)} = \frac{\frac{h\nu}{\beta}}{\frac{h\nu}{g_4^4 \beta} - \Delta H} \quad (4.2.4)$$

となる。ここに $g_4 = 1.981$ 、周波数 ν として 9200 MHz~9400 MHz の中心周波数 9300MHz

を代入すると、

$$g = \frac{6651}{3357 - \Delta H} \quad (4.2.5)$$

となって、 ΔH から g 値が求められる。

では、 g 値からどのようなことが分かるかであるが、Holzenkämpfer らは計算により、 SiO_x 試料において考えられる g 値について報告している^[31]。Figure 4-11 に報告を引用する。Figure 中の下方にある原子結合モデルでは、大きい○が Si、小さい○が O を表す。よって、1 は Si が 3 つの Si と結合している状態、2 は Si が 2 つの Si と 1 つの O とに結合している状態、3 は Si が 1 つの Si と 2 つの O とに結合している状態、4 は Si が 3 つの O に結合している状態を示す。各々の状態が ESR で得られる信号において、図のように現れる。

それでは、無限線路型マイクロ波プラズマを用いた PECVD による SiO_2 膜についての ESR 測定について報告するが、結果は欠陥由来の ESR 信号が弱く分かりづらいことから、先に比較として用いる、過去に土屋勇介氏(2006 年度山梨大学大学院修士課程修了)が行った、RF プラズマを用いた PECVD によって形成した SiO_2 膜試料における ESR 測定結果を見てみる。PECVD の条件は RF 出力 100W、 O_2 ガス流量 : 90 sccm、TEOS 流量 : 1 sccm、基板温度 400 °C である。なお、本試料も今回の試料と同様に、石英基板上に堆積されたもので、熱アニール処理後に ESR 測定を行っている。Figure 4-12 が ESR 測定結果である。

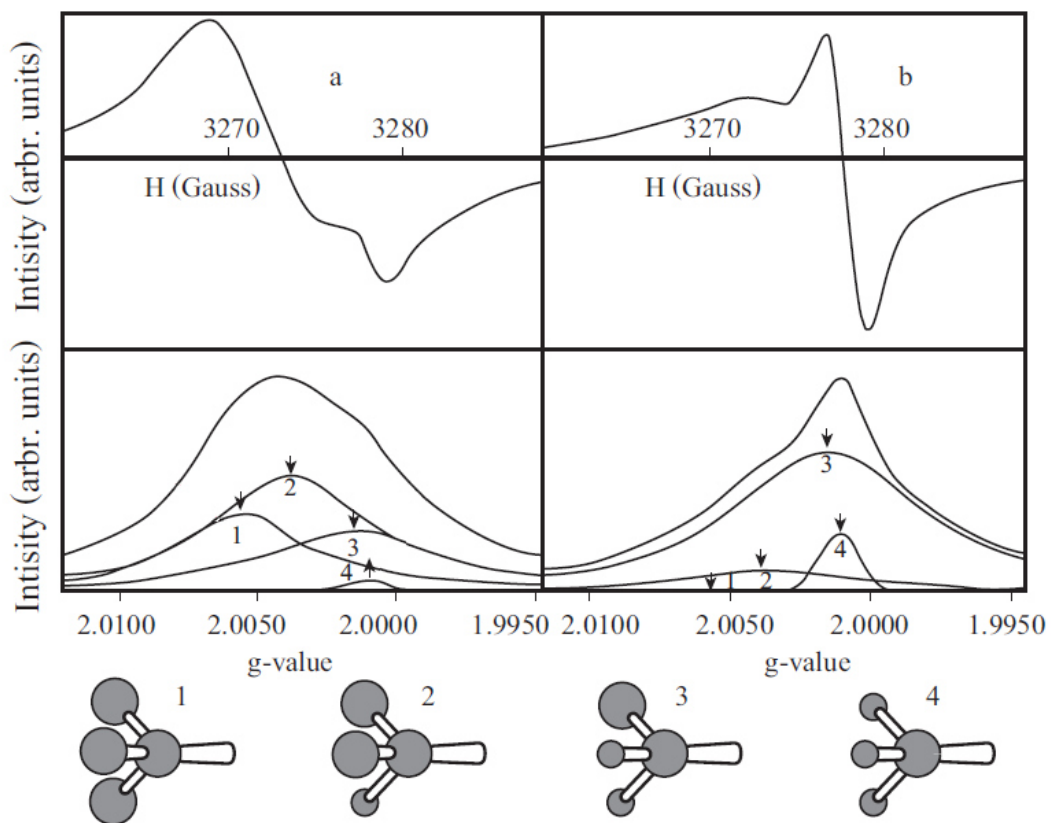


Figure 4-11 : 計算による SiO_x 膜の ESR スペクトルとそれに対応した結合モデル
(E.Holzenkampfer et al., J.Non-Cryst.Solids, 32, 327 (1979)より引用)

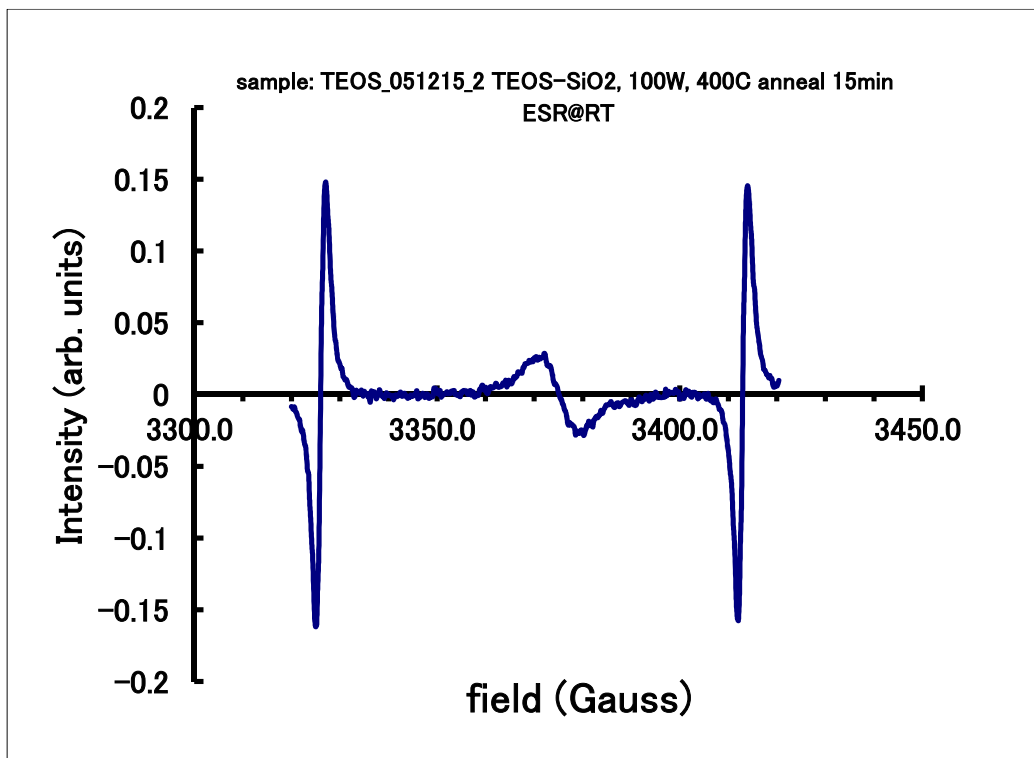


Figure 4-12 : RF プラズマを用いた PECVD による SiO₂ 膜の ESR 測定結果

このグラフから、g 値を求めると Figure 4-10 における H_1 が 3375.2、 H_0 が 3412.9 であるから ΔH は 37.7 と分かる。式 4.2.5 に求めた ΔH 37.7 を代入し、試料の g 値は 2.0037 と求められる。これは Figure 4-11 のモデルにおける、2 の Si が 2 つの Si と 1 つの O とに結合している状態に対応すると考えられる。

続いて、スペクトルの面積を求め、欠陥濃度を算出する。ESR のスペクトルはその測定方式から微分波形が得られている。よって、測定スペクトルを 2 回積分し面積を求めた。Figure 4-12 おけるスペクトルの積分結果を Figure 4-13 に示す。既に欠陥密度の分かっている標準試料においても同様にスペクトルの面積を求めておき、その面積比から欠陥密度を換算すれば、試料に含まれる SiO_2 膜の欠陥密度が分かる。 SiO_2 膜内の欠陥密度について RF 出力を変えながら測定した結果が Figure 4-14 である。最も欠陥が少ない試料は RF 出力 200 W で作製された試料で、その欠陥密度は、およそ 5×10^{17} spins / cm^3 であった。

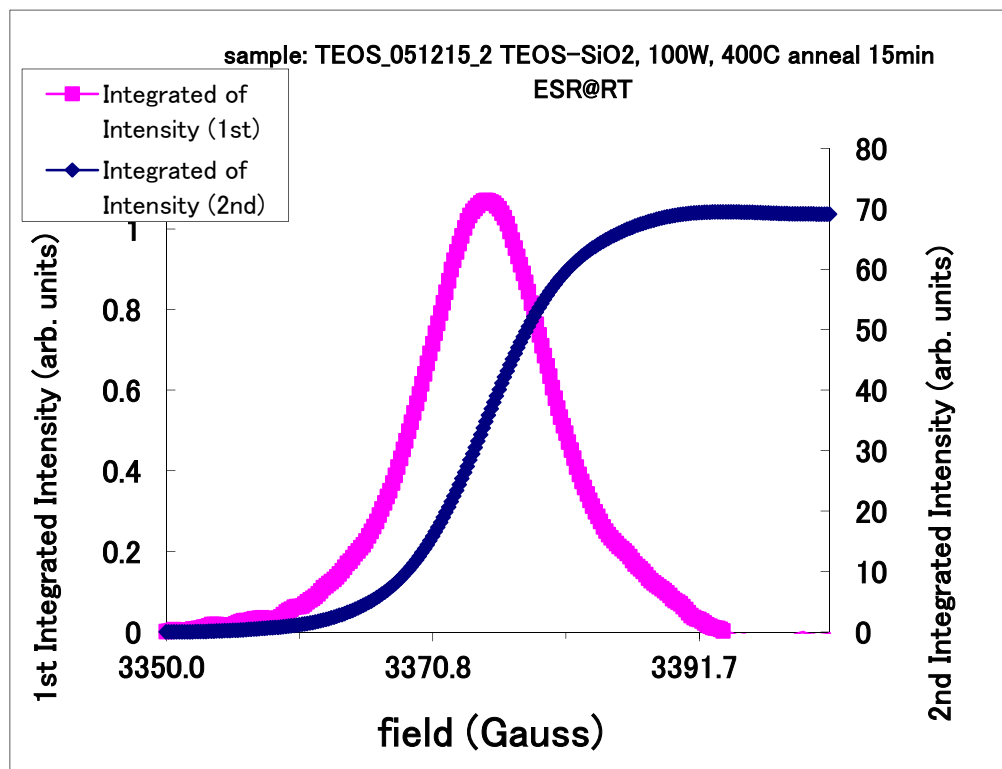


Figure 4-13 : Figure 4-12 積分結果

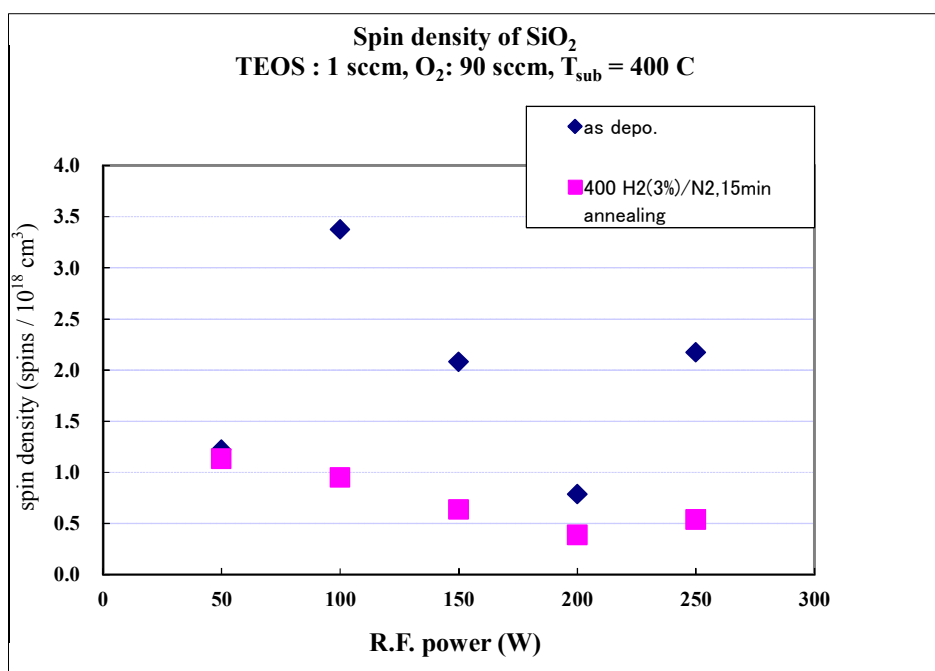


Figure 4-14 : RF 出力を変化させた際の SiO₂ 膜の欠陥密度

一方、無限線路型マイクロ波プラズマを用いた PECVD による堆積 SiO₂ 膜の ESR 測定結果は Figure 4-15 である。なお、熱アニール処理は行っていない。Figure 4-12 と比べ、欠陥由

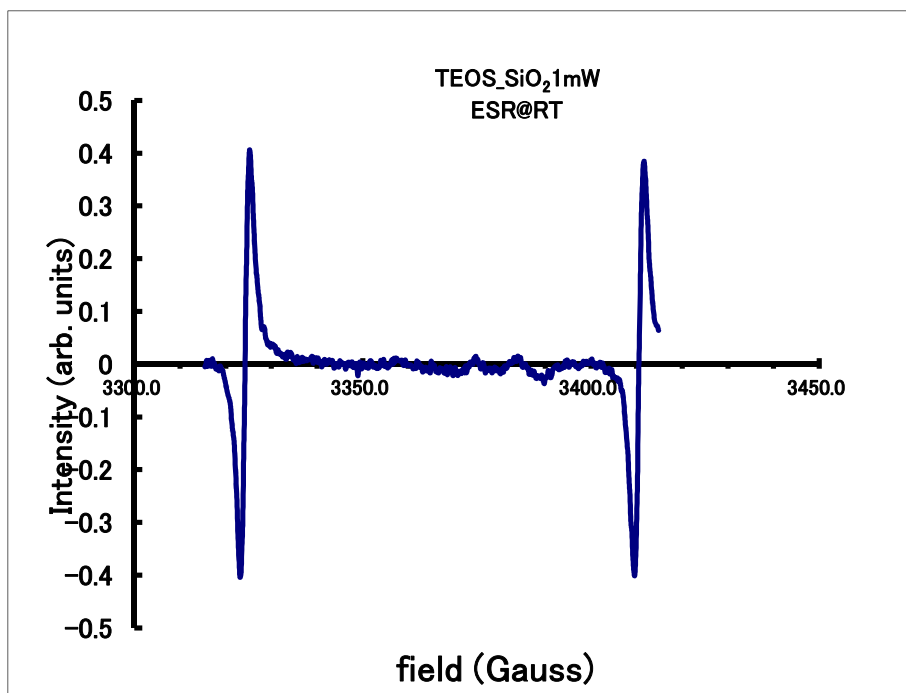


Figure 4-15 : マイクロ波プラズマ試料の ESR 測定スペクトル

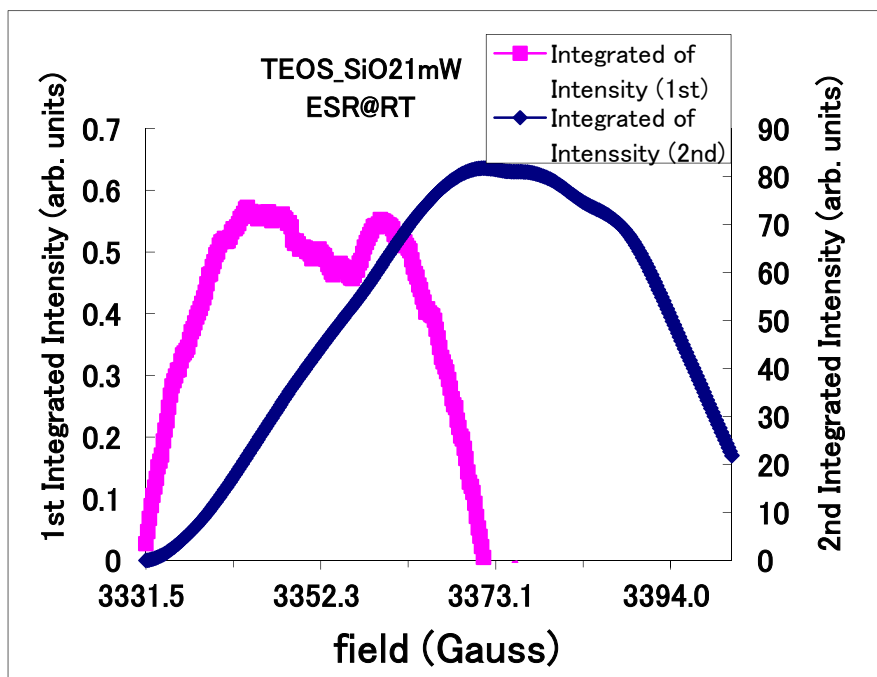


Figure 4-16 : Figure 4-15 積分結果

来の信号強度が弱い事が分かる。このスペクトルに対し積分を行った結果が Figure 4-13 である。この面積から欠陥密度を求めると、およそ 4×10^{16} spins / cm³ であった。この値は、ESR 測定で得られた欠陥由来のスペクトル強度が弱いことからシグナルノイズ比が悪かったため正確な値とは言いづらいが、一桁値が異なっていることから、少なくとも、無限線路型マイクロ波プラズマを用いた PECVD による SiO₂ 膜においては、RF プラズマを用いた PECVD で成膜しアニール処理した試料よりも、アニール処理をしなくても膜内欠陥が大幅に少ないと考えられる。

4.3 プロセスの最適化について

これまでは、TEOS 流量：1sccm、O₂ ガス流量：90 sccm という条件で実験を進めてきたが、これは装置が RF プラズマを用いていた際の最適化された条件であり、それと比較するために同じ条件を用いてきた。そこで、現在の無限線路型マイクロ波装置を用いた場合での最適化条件を求めるために、TEOS 流量と O₂ ガス流量とをパラメーターとして変更し、形成される SiO₂ 膜にどのような変化が見られるかを調べ、知見を得ることを目指す。具体的には Table 4-17 の各条件で、n-Si 基板上に成膜を行った試料について、C-V 測定および G-V 測定を行い、界面準位密度を求めた。まず、同じ TEOS 流量で C-V 測定および G-V 測定の結果を比べて見る。Figure 4-18 は測定周波数 1 kHz における測定結果である。TEOS 流量 2 sccm の条件では、条件No.2 においては、条件No.1 および条件No.3 の物と比べて、コンダクタンスの値が大きく、また、条件 3 においては、コンダクタンスの波形がブロードになっていることが分かる。これは、界面準位密度が大きくなることにより、流れる電流が大きくなったためと考えられる。また、条件 3 においては、他の条件と比べ C-V 曲線が負の電圧方向へシフトしていることから、膜内欠陥が増えていると考えられる。次に TEOS 流量 1 sccm の条件について考える。Figure 4-19 は測定周波数 1 kHz における測定結果である。条件 4 に比べ条件 5 と条件 6 ではコンダクタンスの値が大きくなっており、界面準位密度が大きいと考えられる。一方、C-V 曲線のシフト量に差異は見られなかった。Figure 4-20、Figure 4-21 は測定周波数 100 kHz における測定結果である。測定周波数 1 kHz の時と同じ傾向を示している。

条件No.	TEOS流量 [sccm]	O ₂ ガス流量 [sccm]	基板温度 [°C]	成膜時間	参考 下流での圧力 [Pa]
1	2	90	400	10min	300
2	2	60			270
3	2	30			200
4	1	90		20 min	280
5	1	60			210
6	1	30			160

Table 4-17 : 成膜条件一覧

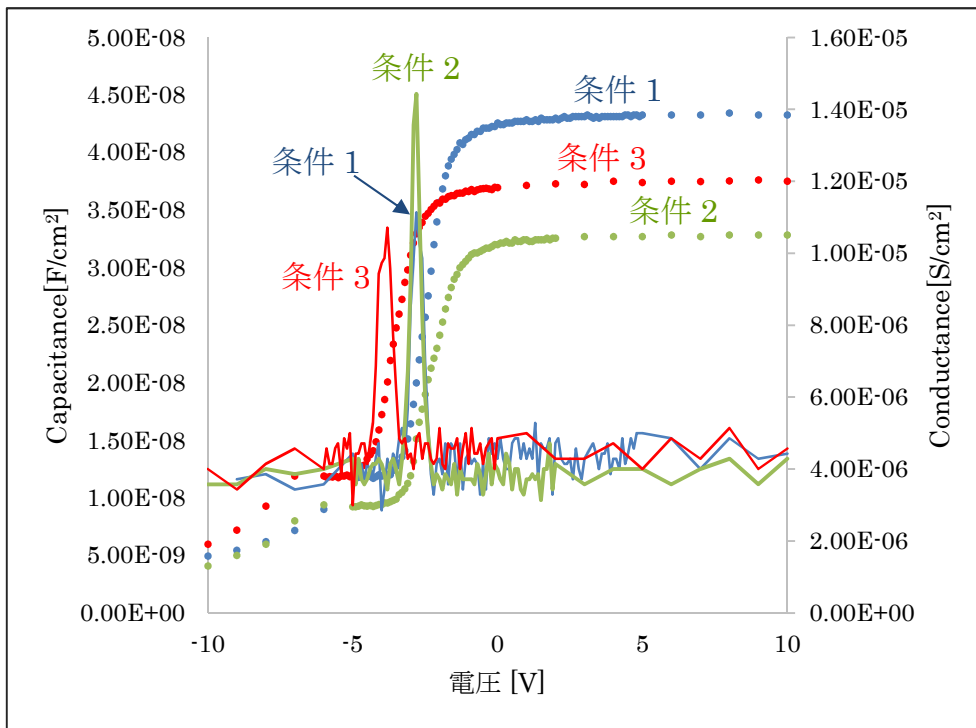


Figure 4-18 : TEOS 流量 2 sccm における電気測定結果 (測定周波数 1 kHz)

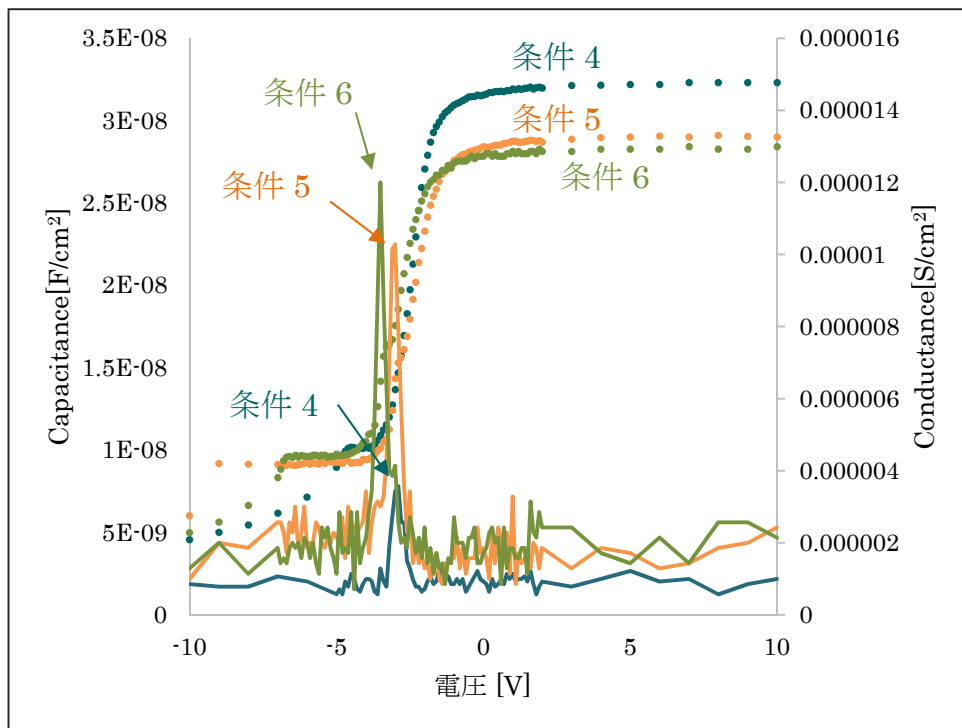


Figure 4-19 : TEOS 流量 1 sccm における電気測定結果 (測定周波数 1 kHz)

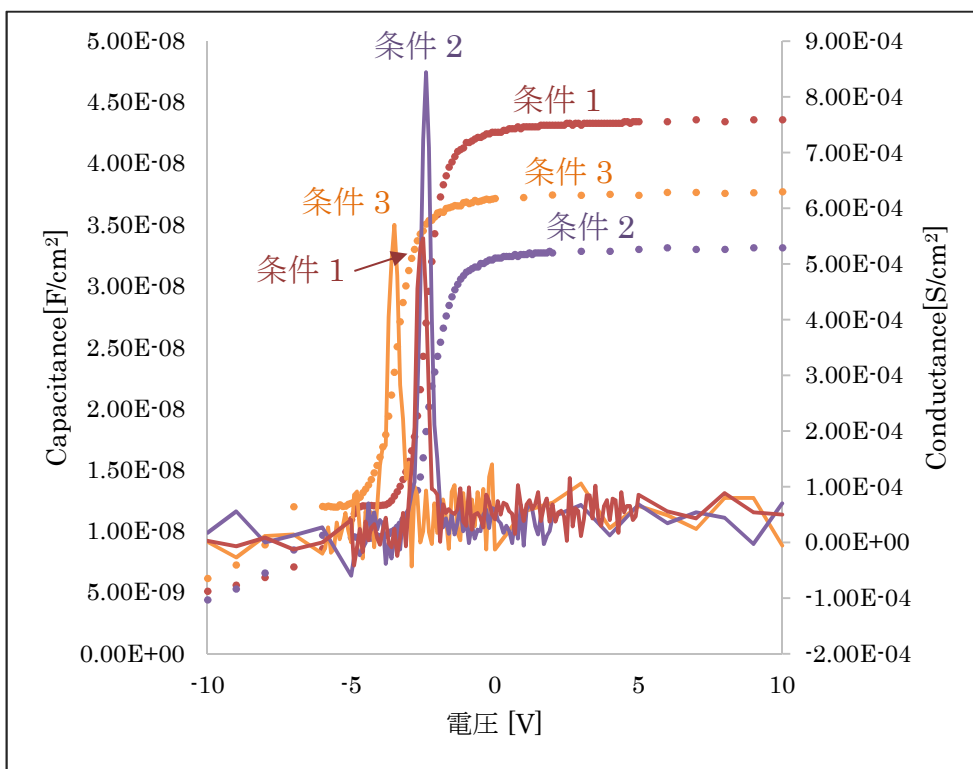


Figure 4-20 : TEOS 流量 2 sccm における電気測定結果 (測定周波数 100 kHz)

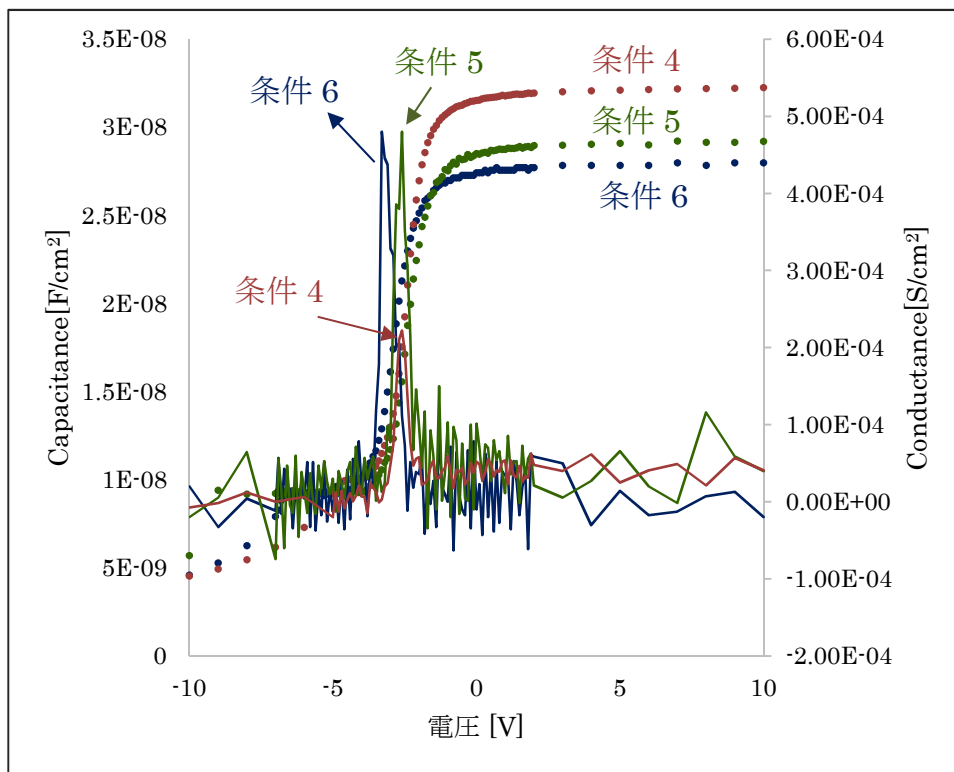


Figure 4-21 : TEOS 流量 1 sccm における電気測定結果 (測定周波数 100 kHz)

続いて、各条件の試料における界面準位密度を求めた。まず、試料1について V_g を変化させた際の $G_p / (\omega A)$ vs 周波数のプロットを Figure 4-22 に示す。

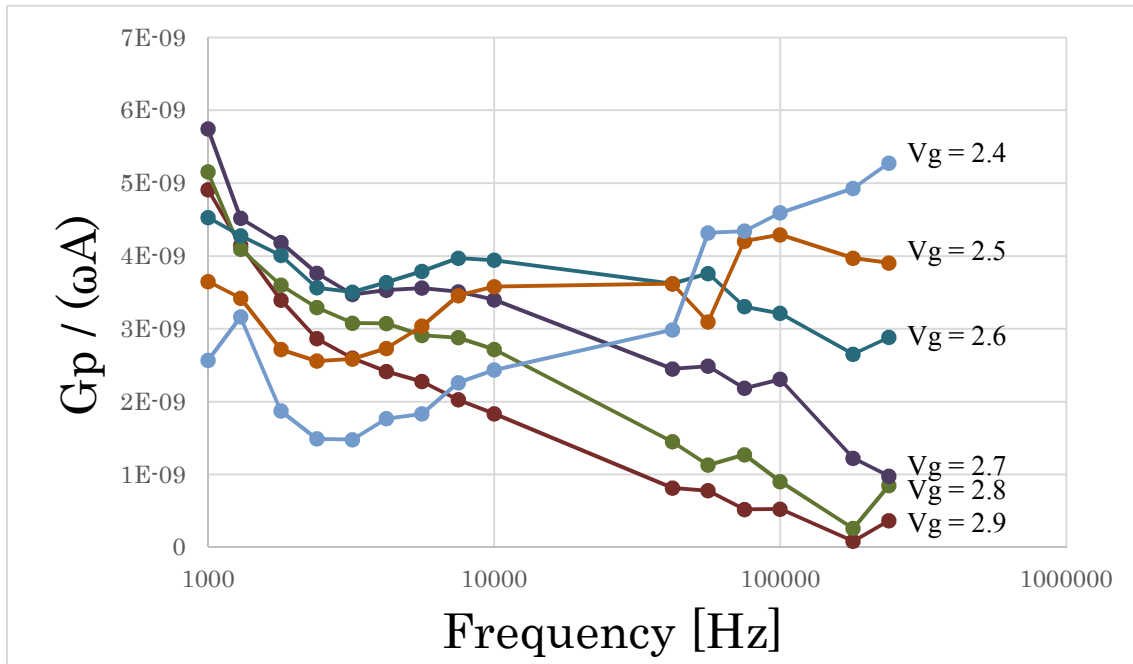


Figure 4-22 : 条件 1 における $G_p / (\omega A)$ vs 周波数プロット

プロットから、低周波側で G_p / ω のピークが大きく見えていることが分かる。つまり、低周波に応答する欠陥が存在すると考えられる。低周波側の $G_p / (\omega A)$ を切り離して考えると、 $V_g = 2.5$ と 2.6 とで $G_p / (\omega A)$ のピークが表れている。その場合の界面準位密度を計算すると、Figure 4-23 のようになる。得られた界面準位密度は 10 の 10 乗台と良好な値を示している。

V_g [V]	$V_g - V_{fb}$ [V]	$D_{it} [\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}]$
-2.6	-0.44	7.1×10^{10}
-2.5	-0.34	6.7×10^{10}

Figure 4-23 : 条件 1 における界面準位密度

次に条件 2 について同様の分析を行う。Figure 4-24 が条件 2 での $G_p / (\omega A)$ vs 周波数プロットである。条件 1 と同様に低周波側で G_p / ω のピークが大きく見えており、低周波に応答する欠陥が存在すると考えられる。低周波側の $G_p / (\omega A)$ を切り離して考えると、 $V_g = 2.3$ 、2.4、2.5 で $G_p / (\omega A)$ のピークが表れている。その時の界面準位密度を計算すると、Figure 4-25 のようになる。得られた界面準位密度は条件 1 と比べると大きくなっている

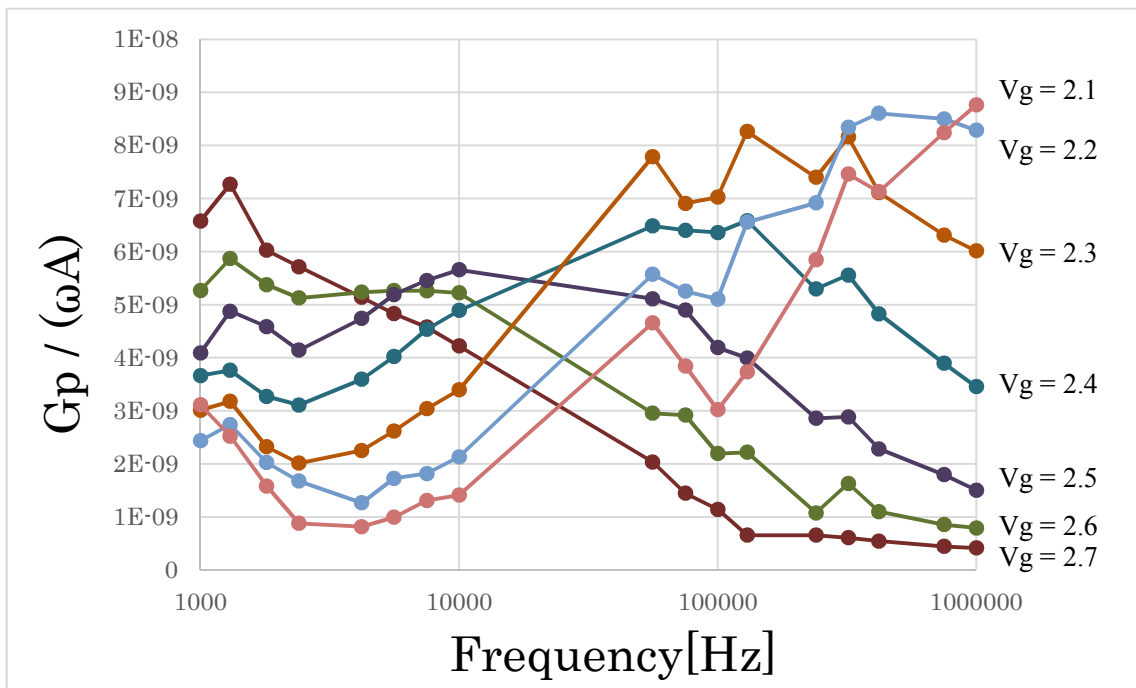


Figure 4-24 : 条件 2 における $G_p / (\omega A)$ vs 周波数プロット

V_g [V]	$V_g - V_{fb}$ [V]	$D_{it} [\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}]$
-2.5	-0.64	8.8×10^{10}
-2.4	-0.54	1.0×10^{11}
-2.3	-0.44	1.3×10^{11}

Figure 4-25 : 条件 2 における界面準位密度

次に条件3で同様の分析を行う。Figure 4-26が条件3での $G_p / (\omega A)$ vs 周波数プロットである。条件1、2と同様に低周波側で G_p / ω のピークが大きく見えており、低周波に応答する欠陥が存在すると考えられる。低周波側の $G_p / (\omega A)$ を切り離して考えると、 $V_g = 3.4, 3.5, 3.6$ で $G_p / (\omega A)$ のピークが表れている。その時の界面準位密度を計算すると、Figure 4-27のようになる。得られた界面準位密度は条件1と比べると大きく条件2と同程度である。

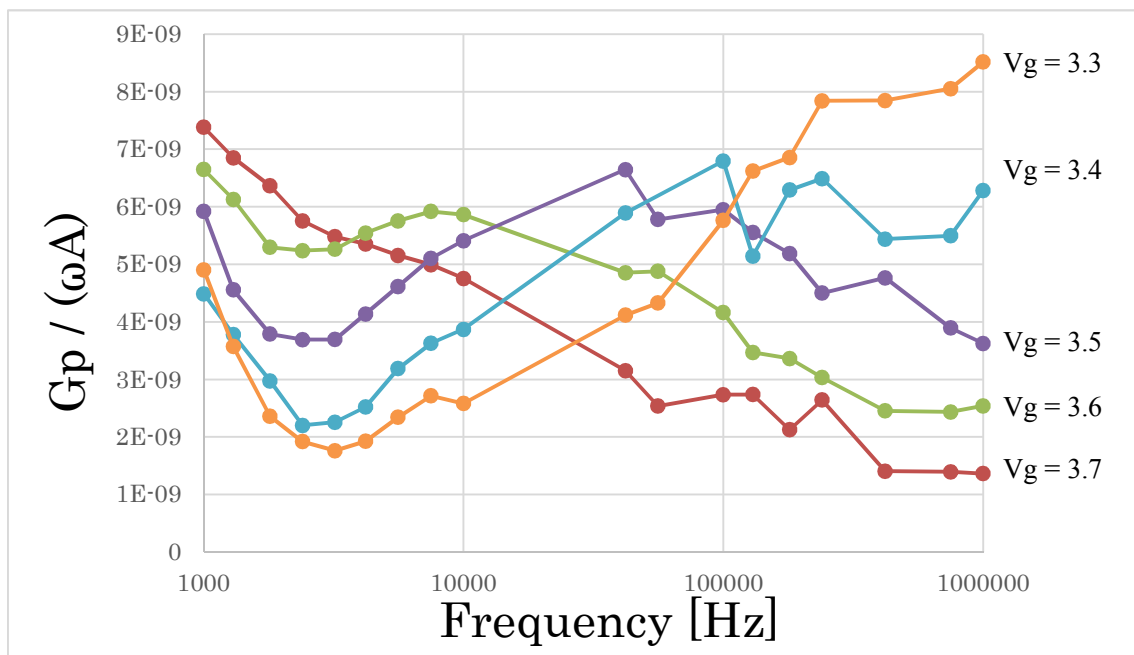


Figure 4-26 : 条件3における $G_p / (\omega A)$ vs 周波数プロット

V_g [V]	$V_g - V_{fb}$ [V]	$D_{it} [\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}]$
-3.6	-0.528	9.3×10^{10}
-3.5	-0.428	1.0×10^{11}
-3.4	-0.328	1.1×10^{11}

Figure 4-27 : 条件3における界面準位密度

次に条件 4 で同様の分析を行う。Figure 4-28 が条件 4 での $G_p / (\omega A)$ vs 周波数プロットである。 $V_g = 2.6$ と 2.7 とで $G_p / (\omega A)$ のピークが表れている。その時の界面準位密度を計算すると、Figure 4-29 のようになる。得られた界面準位密度は 2.6×10^{10} 、 $3.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ と極めて良好な値である。この値は、Figure 4-9 で示した n 型 Si 基板の熱酸化膜と同等の値である。

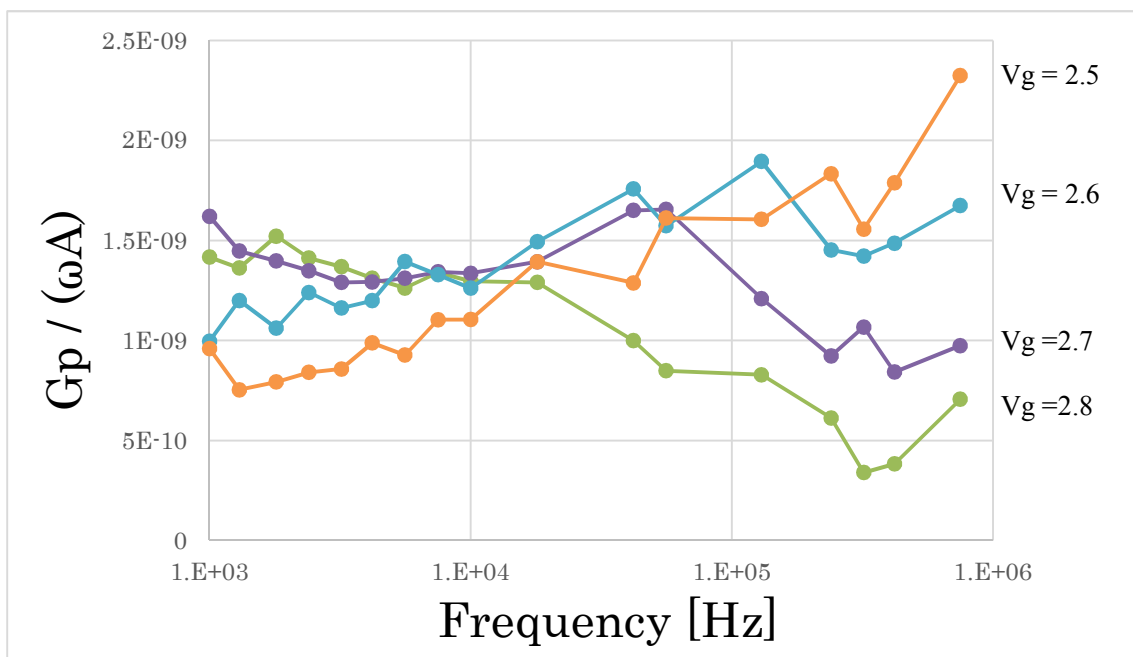


Figure 4-28 : 条件 4 における $G_p / (\omega A)$ vs 周波数プロット

V_g [V]	$V_g - V_{fb}$ [V]	$D_{it} [\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}]$
-2.7	-0.532	2.6×10^{10}
-2.6	-0.432	3.0×10^{10}

Figure 4-29 : 条件 4 における界面準位密度

次に条件 5 で同様の分析を行う。Figure 4-30 が条件 5 での $G_p / (\omega A)$ vs 周波数プロットである。若干ではあるが、TEOS 流量 2 sccm の各条件と同じように、低周波側で G_p / ω のピークが大きく見えていることから、やはり低周波に応答する欠陥が存在すると考えられる。プロットにおいては、 $V_g = 2.6$ と 2.7 とで $G_p / (\omega A)$ のピークが表れており、その時の界面準位密度を計算すると、Figure 4-31 のようになる。得られた界面準位密度は $4.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ と、条件 4 と同じく熱酸化膜と同レベルの値となっている。

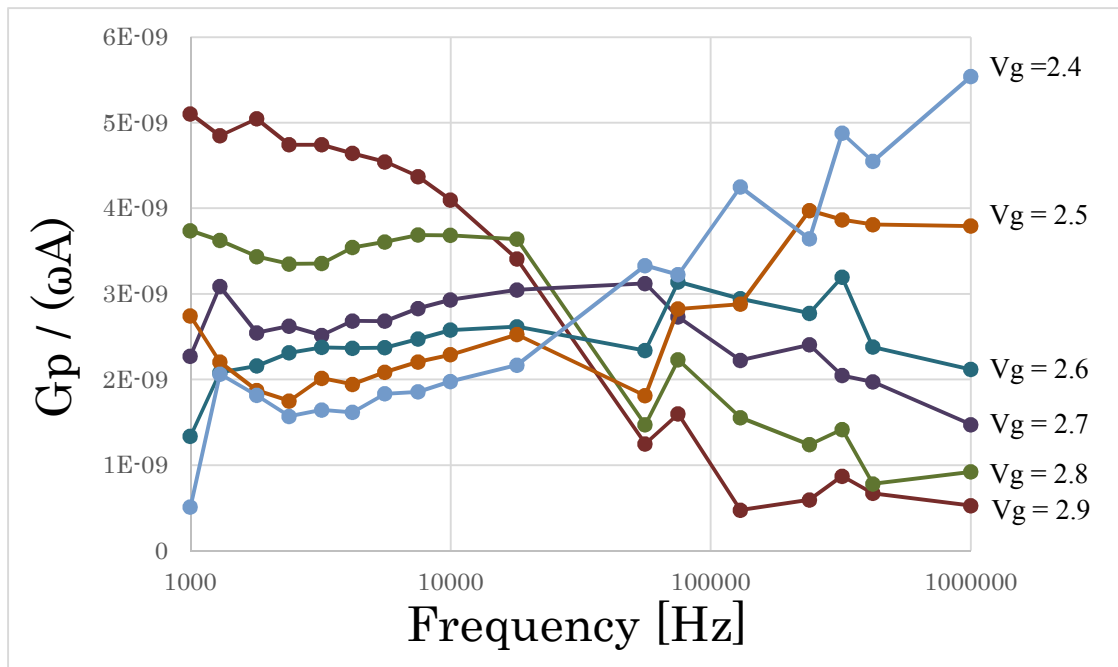


Figure 4-30 : 条件 5 における $G_p / (\omega A)$ vs 周波数プロット

V_g [V]	$V_g - V_{fb}$ [V]	$D_{it} [\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}]$
-2.7	-0.566	4.9×10^{10}
-2.6	-0.466	4.9×10^{10}

Figure 4-31 : 条件 5 における界面準位密度

最後に条件 6 で同様の分析を行う。Figure 4-32 が条件 5 での $G_p / (\omega A)$ vs 周波数プロットである。条件 5 と同じ傾向を示していることから、低周波に応答する欠陥が存在すると考えられる。プロットにおいては、 $V_g = 3.1$ 、 3.2 、 3.3 で $G_p / (\omega A)$ のピークが表れており、その時の界面準位密度を計算すると、Figure 4-33 のようになる。得られた界面準位密度は 5.1×10^{10} から $7.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ とやはり熱酸化膜と同レベルの値となっている。

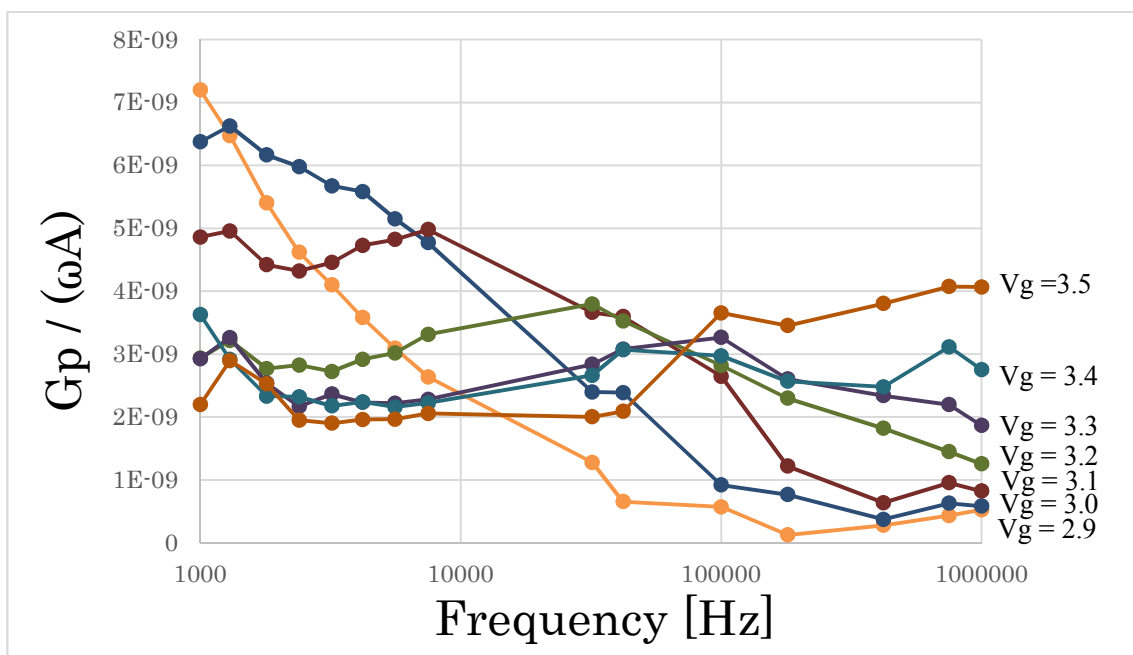


Figure 4-32 : 条件 6 における $G_p / (\omega A)$ vs 周波数プロット

V_g [V]	$V_g - V_{fb}$ [V]	$D_{it} [\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}]$
-3.3	-0.753	7.8×10^{10}
-3.2	-0.653	5.9×10^{10}
-3.1	-0.553	5.1×10^{10}

Figure 4-33 : 条件 6 における界面準位密度

以上から、TEOS 流量 2 sccm と 1 sccm とでは酸素流量が同じ場合、いずれも 1 sccm の方が界面準位密度が低いことが分かった。また、同じ TEOS 流量では、酸素流量 30 sccm と 60 sccm とでは界面準位密度が近い値を示すのに対し、90 sccm では他の 2 条件と比べ 30~40%ほど低い値を示すことも分かった。これらのことから TEOS 流量に対し十分な酸素ラジカルを供給することが、界面準位密度を低くするために重要であると考えられる。なぜなら、酸素ラジカルが十分ではない場合、完全に酸化しきっていない TEOS ガスが SiO₂ 膜中に取り込まれながら堆積が進むため、界面準位密度が上昇すると予想されるためである。一方、酸素流量 90 sccm の場合に大きく界面準位密度が下がっているが、これは供給される酸素ガス量が多いことによって生成される酸素ラジカル量が増加すると共に、ガス流量が増加していることにより試料ステージ上に供給される酸素ラジカル量が増加しているのではないかと推察している。というのも酸素ガス流量が 30 sccm と 60 sccm の時には見られなかったが、90 sccm の時はプロセス中に試料ステージ温度が数十℃下がって見えるという現象が観測されている。これは、流量が増えたことにより試料ステージ付近にまで届く酸素ガスが増えた結果、試料ステージから熱を奪いながら酸素ガスが流れて行くためと考えられるが、この時、酸素ガスだけではなく酸素ラジカルも試料ステージ付近を多く流れていると予測されるからである。

今回の実験で行った条件の中では、RF プラズマの時と同じ TEOS 流量：1sccm、O₂ ガス流量：90 sccm、基板温度：400℃という条件が最も界面準位密度を抑えられており、熱酸化膜と同レベルの界面準位であった。一方、基板は異なるが 4.1 の際に同条件で PECVD を行ったにも関わらず界面準位密度は $1.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ であったことを踏まえると、より実験回数を重ね、プロセスの再現性を確認する必要がある。一方、これ以外の条件では、低周波に応答する欠陥に由来すると考えられる、 G_p / ω が観測されており、界面準位密度も大きくなっている。これは堆積された SiO₂ 膜中に酸化しきっていない TEOS ガスが取り込まれているのではないかと考えら、TEOS 流量に対して十分な酸素ラジカルの供給を行うこ

とが界面準位密度を低くするために重要であると考えられる。よって、今後は TEOS 流量をさらに少なく、例えば 0.5 sccm などに変更した実験や、真空ポンプや排気系を見直し、さらに大きい酸素ガス流量での実験を行いたい。

4.4 まとめ

この章では、無限線路型マイクロ波装置を酸素ラジカル供給源として応用した、PECVD装置を用いて得られるSiO₂堆積膜について研究を行った。p-Si基板ならびにn-Si基板上にSiO₂膜を堆積させ、C-V測定およびG-V測定、ESR測定を行うことにより、以下のことが分かった。

- ・ 無限線路型マイクロ波装置を応用したPECVD装置によるプロセスは、RFプラズマを用いたPECVD装置によるプロセスと比べ、界面準位密度を下げる事ができた。
- ・ 無限線路型マイクロ波装置を応用したPECVD装置によるプロセスは、RFプラズマを用いたPECVD装置によるプロセスと比べ、堆積されるSiO₂膜内欠陥を減らす事ができた。
- ・ 今回実験した条件の中で最も良いと考えられる条件はTEOS流量：1sccm、O₂ガス流量：90 sccm、基板温度：400°Cという条件で、n-Si基板上に得られたSiO₂膜はSiの熱酸化膜と同程度の界面準位密度であった。

第5章

結論

本研究では、無限線路型マイクロ波プラズマ装置の半導体製造プロセスへの応用目指し、高密度水素ラジカルによる選択的加熱現象を応用した電極形成プロセスと、高密度酸素ラジカルを利用した PECVD によるゲート酸化膜形成プロセスについて、基礎的知見を得ることを目的とし研究を行った。以下に得られた知見を示す。

高密度水素ラジカルの半導体製造プロセス応用について

無限線路型マイクロ波プラズマ装置を応用した水素ラジカル照射装置によって、遷移金属が選択的に高い温度まで加熱できることを応用した、Si 基板上と SiC 基板上に遷移金属を蒸着し、水素ラジカルを照射することによる電極形成プロセスを検討した。

Si 基板に Ni を蒸着し水素ラジカルを照射した結果、加熱現象は約 450 °C を最高到達温度に自動停止し、Si と Ni の化合物の中でも低抵抗なニッケルモノシリサイドを形成した。自動停止した理由であるが、温度上昇と共に Ni と基板である Si との反応が進むが、試料表面までニッケルシリサイド化が進むと、表面での水素ラジカル再結合反応が起こる割合が少なくなり、自動的に加熱が停止したためと考えられる。さらに、加熱現象が自動停止することから、水素ラジカルを照射し続けても高い温度で形成されるニッケルダイシリサイドは形成されないと考えられる。

一方、SiC 基板においては、SiC 基板上に Ni を蒸着し、さらにその上に W を蒸着した試料を用いて実験を行った。水素ラジカルを照射した結果、照射時間が 15 秒を超えるとニッケルシリサイドの形成と C の拡散および濃縮層が確認できた。しかしながら、単にニッケルシリサイドが形成できただけではオーミック接合が得られないことも分かった。実験では 15 秒から 30 秒、60 秒と処理時間を延ばしていくに連れて、その抵抗はショットキー接合からオーミック接合へと変化していくことが分かった。

よって、無限線路型マイクロ波プラズマ装置を応用した水素ラジカル照射加熱プロセスは、その処理時間の短さ自動停止機構、選択的加熱機構などの特長を持つことから、Si 基板や SiC 基板において工業的に優れた電極形成プロセスとなりえることが分かった。

高密度酸素ラジカルの半導体製造プロセス応用について

無限線路型マイクロ波プラズマ装置を酸素ラジカル供給源として用いた PECVD 装置によるゲート酸化膜形成について検討を行った。

本装置による SiO₂ 膜は、RF プラズマを用いた装置と比べ、低い界面準位密度を実現した。特に、TEOS 流量：1sccm、O₂ ガス流量：90 sccm、基板温度：400°C という条件で n-Si 基板上に SiO₂ 膜を形成したところ、熱酸化膜と同程度の界面準位密度を持つ SiO₂ 膜を得ることができた。一方、他は同じ条件で TEOS 流量を 2 sccm に増加させると、界面準位密度は上昇した。これは、酸化しきっていない TEOS が膜中に取り込まれているためと考えられる。また、O₂ ガス流量を減らしても同様に界面準位密度は上昇した。よって、TEOS 流量に対して十分なだけの O₂ ガス流量があることが、低い界面準位密度を持つ SiO₂ 膜を形成するために重要な要素であると考えられる。

このように、本研究では高密度な水素ラジカルによる遷移金属の選択的な加熱現象は、Si における電極形成プロセスにおいて、熱負荷が最小限としながら自動停止機能も持つ安定性の高いプロセスが可能となることが示唆された。また、SiC 基板においても、フラッシュランプアニール法を同程度の短時間でオーミック接合を得ることができており、選択的な加熱が可能であることから、信頼性の向上にも寄与できる工業的に優れたプロセスとなりえることが分かった。さらに、酸素ラジカル供給源として無限線路型マイクロ波プラズマ装置を用いた PECVD 装置においては、堆積膜でありながら Si の熱酸化膜と同程度の界面準位密度を持つ膜が形成できており、SiC や GaN など良質なゲート酸化膜が得られていない次世代パワー半導体向けのゲート酸化膜形成装置として期待ができる。

今後も、無限線路型マイクロ波プラズマ装置が、その特長を活かしながら半導体技術の発展へ寄与することを信じて、本論文を終わりとする。

参考文献

- [1] T. Takamatsu, "High Frequency Reaction Processing System," The International Publication No. WO 03/096769, 2003.
- [2] 井上泰志、高井治著 "プラズマ CVD における薄膜堆積過程", Journal of plasma and fusion research 76(10), (2000), 1069-1073.
- [3] E. H. Nicollian and J. R. Brews "MOS Physics and Technology" Wiley, New York, (1981).
- [4] 庄野利行、脇田久伸著 "入門機器分析化学" 三共出版
- [5] M. Mozetic, M. Drobnic, A. Pregelj and K. Zupan, "Determination of Density of Hydrogen Atoms in the Ground State" Vacuum, Vol. 47, (1996), 943-945.
- [6] 豊田浩孝「応用物理」第 70 巻 第 6 号 (2001)
- [7] Ricard, A., Gaillard, M., Monna, V., Vesel, A. and Mozetič, M. "Excited species in H₂, N₂, O₂ microwave flowing discharges and post-discharges". Surface and Coatings Technology, 142, (2001), pp. 333-336.
- [8] Mozetič, M., Vesel, A., Monna, V. and Ricard, "A. H density in a hydrogen plasma post-glow reactor". Vacuum, 71, (2003), 201-205.
- [9] Mozetič, M. and Vesel, A. "Density of Neutral Hydrogen Atoms in a Microwave Hydrogen Plasma Reactor". Proceedings of the International Conference Nuclear Energy for New Europe 2005, Bled, Slovenia, 5-8 September 2005, 147.1-147.6.
- [10] Cvelbar, U., Mozetič, M., Poberaj, I., Babič, D. and Ricard, A. "Characterization of hydrogen plasma with a fiber optics catalytic probe". Thin Solid Films, 475, (2005), 12-16.
- [11] Vesel, A., Drenik, A., Mozetič, M. and Balat-Pichelin, M. "Hydrogen atom density in a solar plasma reactor". Vacuum, 84, (2010), 969-974.

- [12] H. Iwai and S. Ohmi, "Silicon Integrated Circuit Technology from Past to Future," *Microelectron. Reliab.*, Vol. 42, (2002), 465–491.
- [13] Tanimoto, S. and Ohashi, H. "Reliability issues of SiC power MOSFETs toward high junction temperature operation". *physica status solidi A*, 206, (2009), 2417-2430.
- [14] Tanimoto, S., Okushi, H. and Arai, K. "Ohmic contacts for power devices on SiC. In: *Silicon Carbide*", Springer, Berlin Heidelberg, (2004), 652-658.
- [15] P. Baeri, M.G. Grimaldi, E. Rimini and G. Celotti, "Pulsed Laser Irradiation of Nickel Thin Films on Silicon," *J. Phys. Colloques*, Vol. 44, (1983), 449-454.
- [16] E. D'Anna, G. Leggieri and A. Luches, "Laser Synthesis of Metal Silicides," *Appl. Phys. A*, Vol. 45, (1998), 325-335.
- [17] V. Bohac, E. D'Anna, G. Leggieri, S. Luby, A. Luches, E. Majkova and M. Martino, "Tungsten Silicide Formation by XeCl Excimer-Laser Irradiation of W/Si Samples," *Appl. Phys. A*, Vol. 56, (1993), 391-396.
- [18] M. Tinani, A. Mueller, Y. Gao, E. A. Irene, Y. Z. Hu and S. P. Tay, "In Situ Real-Time Studies of Nickel Silicide Phase Formation," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 192, (2001), 376-383.
- [19] Crofton J, Porter LM, Williams JR. "The Physics of Ohmic Contacts to SiC" *Phys Stat Sol (b)*, Vol. 202 (1997), 581-603.
- [20] Porter L M and Davis R F, "A critical review of ohmic and rectifying contacts for silicon carbide" *Mater. Sci. Eng. B* 34, (1995), 83-105.
- [21] Crofton J, McMullin PG, Williams JR, Bozack MJ. "High - temperature ohmic contact to n - type 6H - SiC using nickel". *J Appl. Phys*, 77, (1995), 1317-1319
- [22] Roccaforte F, La Via F, Raineri V, Calcagno L, Musumeci P. "Improvement of high temperature stability of nickel contacts on n-type 6H-SiC". *Appl Surf Sci.*, 184, (2001), 295-298.

- [23] M. G. Rastegaeva, A. N. Andreev, A. A. Petrov, A. I. Babanin, M. A. Yagovkina, and I. P. Nikitina, Mater. "The influence of temperature treatment on the formation of Ni-based Schottky diodes and ohmic contacts to n-6H-SiC", Sci. Eng., B B46, (1997), 254-258.
- [24] Weijie Lu, W. C. Mitchel, Candis A. Thornton, W. Eugene Collins, G. R. Landis, and S. R. Smith. "Ohmic Contact Behavior of Carbon Films on SiC", Journal of The Electrochemical Society, 150, (2003), G177-G182
- [25] Bächli, A., Nicolet, M. A., Baud, L., Jaussaud, C. and Madar, R. "Nickel film on (001) SiC: thermally induced reactions". Materials Science and Engineering B, 56, (1998), 11-23.
- [26] Baud, L., Jaussaud, C., Madar, R., Bernard, C., Chen, J. S. and Nicolet, M. A. "Interfacial reactions of W thin film on single-crystal (001) β -SiC". Materials Science and Engineering B, 29, (1995). 126-130.
- [27] Crofton, J., Porter, L. M. and Williams, J. R. "The physics of ohmic contacts to SiC". Physica Status Solidi b, 202, (1997), 581-603.
- [28] 原央編、"ULSI プロセス技術"、培風館、(1997) .
- [29] 松浪弘之編、"半導体 SiC 技術と応用"、オーム社、(2003).
- [30] K. Fukuda, M. Kato, K. Kojima, and J. Senzaki. "Effect of gate oxidation method on electrical properties of metal-oxide-semiconductor field-effect transistors fabricated on 4H-SiC C(0001) face" Appl. Phys. Lett. (2004), 2088-2090.
- [31] E. Holzenkämpfer, F.-W. Richter, J. Stuke, and U. Voget-Grote., "Electron spin resonance and hopping conductivity of a-SiO_x", J.Non-Cryst.Solids, 32, 327 (1979), 327-338.

謝辞

本研究においては、数多くの方々より多大なる御指導・ご協力を頂きました。皆様のお力添えで本論文を完成させることができたと感じている次第です。簡単ではございますが、ここで感謝の意を申し上げたいと思います。

中川清和教授には、長年にわたり研究全般において適切な御指導とご助言を頂きました。また、研究面以外にも学生の指導方法や接する姿勢から、数多くの事を学ばせていただきました。心より感謝すると共に、今後の人生の糧にさせていただきます。

有元圭介准教授には、研究室ゼミなどで常に適切な助言を頂いたこと、また、中川清和教授から指導教員を引き継いでご指導頂いたこと、深く感謝しております。

山中淳二准教授には、特に電子顕微鏡の指導をして頂き、知識および技術習得に多大なご尽力を頂き、大変感謝しております。

佐藤哲也准教授には、ESR等の装置操作を教わると共に、実験に対する真摯な姿勢を学ばせていただきました。心より感謝しております。

機器分析センターの山本千綾氏には、STEM-EDX分析において多大な協力を頂きました。大変感謝しております。

株式会社 SST 代表取締役の高松利行氏には、無限線路型マイクロ波プラズマ装置を半導体プロセスへ応用するにあたり、PECVD装置の改造や水素ラジカル照射装置の開発など多大なご尽力を頂きました。また、人生の歩み方についても色々とアドバイスを頂きました。誠にありがとうございました。

中川・山中・有元研究室、佐藤哲也研究室に属した数多くの学生の皆様には、自分が教えること以上に教わることが多かったと感じております。ありがとうございました。

また、クリスタル科学研究センターの皆様にも大変お世話になりました。心より感謝致します。

最後に、これまで常に心の支えとなってくれた家族に心より感謝致します。