ESCA による Al/SiO₂ 反応の検討

岩 田 誠 一* 石 坂 彰 利*

A Study on Al/SiO₂ Reaction by ESCA

Seiichi Iwata* and Akitoshi Ishizaka*

現在、半導体分野では半導体素子の高集積化が急速に進みつつあり、使われる材料の表面や界面の状態を知ることが、従来も重要であったが、今後ますます重要になると思われる。本報告では、半導体素子の製造工程において SiO₂† 上に Al を蒸着しただけで両者が反応して SiO₂ 表面状態を変えてしまい、それが不良の原因となった例について述べる。

半導体素子の配線には、通常、蒸着した Al が用いられるが、樹脂封止した半導体素子では、外部から侵入する水分とイオンにより Al が腐食する場合がある⁽¹⁾。この対策として、配線の絶縁保護膜にプラズマ化学蒸着した窒化シリコンと SiO₂ (こちらが下) の 2 層膜を検討した。この絶縁保護膜は、配線の Al と配線がない部分の SiO₂ (下地の SiO₂ と呼ぶことにする) の上に形成される。この下地の SiO₂ 上には一度全面 Al を蒸着してから、配線以外の部分の Al をフォトリソグラフィ(りん酸)により除去してある。この上に上記絶縁保護膜を形成すると、SiO₂/SiO₂ の接着性が悪いために機械的強度が弱い半導体素子ができてしまった。

この原因を明らかにするために、上記不良の再現実験を何回か行なった。その結果、Al 蒸着の工程を省けば、SiO₂/SiO₂ の接着性が低下することがないが、Al を一度蒸着してそれを除去してから SiO₂ を化学蒸着したときに接着性が悪くなることが分かった。そこで、一度 Al を蒸着した SiO₂†† と Al を蒸着しない SiO₂ とを ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ††† で検査して比較したが、測定された Si 2p, O 1s と C 1s ピークの位置、相対強度、半値幅について、実験の誤差範囲内では、違いを認めることはできなかった。

しかし、上記のように接着性に差が認められるからには、Al 蒸着の有無によって下地の SiO₂ の表面状態になんらかの差が現われるはずだと考えて、それぞれのピークをさらに詳細に調べたら、Al 蒸着の有無により Si 2p ピークの形状に微妙な違いを認めた。Fig.1 に測定した各種 Si 2p ピークの一例を示す。一番上が Al 蒸着なしの場合で、その下が Al を蒸着 (基板温度 250°C, 真空度 0.3 mPa, 蒸着速度 10 nm/s) した場合である††††。一見両者の

違いは分りにくい、Al を蒸着した場合の方がピークの高運動エネルギー側のすそがふくらんでいることを見出した。このことを定量化するために次のような値を測定した。即ち、半値幅ではピークのすその方の形状を十分に表わせないので、Fig.1 に示すように、ピーク高さの 1/4 の高さでピーク位置から高運動エネルギー側と低運動エネルギー側のピーク幅 (それぞれ W_+ と W_- とする) を測定して、それらの比 W_+/W_- を R と定義し、その値により上記ピーク形状の違いを定量的に表わした。

Fig.1 Change in Si 2p spectrum by Al/SiO₂ reaction. (PSG : Phosphosilicate glass containing 4 mol% P₂O₅).

† 本報告に現われる SiO₂ は化学蒸着によって形成されたもので、P₂O₅ を 4 mol% 含み、普通 PSG (Phosphosilicate Glass) と呼ばれる。

†† りん酸 (常温) で Al を除去してから 2 min 以内に ESCA 装置に入れて、検査した。

††† 日立 E-507 型で、X線には MgKα 線を用い、測定中の真空度は 0.1 mPa であった。

†††† 250°C に約 5 min 保持し、約 60 min で常温まで冷却したものである。蒸着した Al の厚さは 1 μm で、蒸着して 7d 後 Al をりん酸で除去して、ESCA の測定を行なった。

* 株式会社日立製作所中央研究所 (Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Kokubunji)

この R の値を Al 蒸着有無の場合について比較すると、Fig.1 に示すように、Al を蒸着した場合の方が R の値は大きくなった。このようになるのは次のような理由によると思われる。即ち、Al を SiO₂ 上に蒸着するだけで、Al と SiO₂ が反応して、SiO₂ が Al によって若干還元されると推定する。なぜならば、SiO₂ の Si (Fig.1 参照) を Si⁴⁺ とすれば、Si⁰ (酸化していない Si) のピークも、Si²⁺ のピークも Si⁴⁺ より高運動エネルギー側に現われるからである。Si⁰ は Si⁴⁺ より 3~5 eV^{(2)~(4)}、Si²⁺ は Si⁴⁺ より 1.5~3.5 eV 高運動エネルギー側に現われる⁽⁴⁾とえられる。Fig.1 で、ピークの幅から考えて、Si²⁺ が R の値を大きくしている可能性が強く、Si⁰ はほとんど関係していないと考えられる[†]。これらのことから、SiO₂ が還元されると、 R の値は大きくなり、完全に還元されて、Si⁰ になれば、新しいピークが高運動エネルギー側に現われると考える。

次に、このことをさらに確かめるために、Al と SiO₂ が反応するような温度で、Al と SiO₂ を接触させたまま加熱して、Al 除去後の SiO₂ 表面で R の値が大きくなるかどうかを調べた。そうすると、Fig.1 から分かるように、480°C での加熱により、 R の値が予想通り大きくなった。

† 試みに、Si⁴⁺ のピークに Si⁰ の小さなピークを重ねて、その影響を試算すると、Fig.1 で、Si⁰ が Si⁴⁺ から 3 eV 離れたところにあるとしても (最も影響が大きい)、Si⁴⁺ への影響はほとんど無視できるほどである。最も還元が進んだと思われる一番下のピークでも Si⁰ は Si⁴⁺ の R を 0.03 程度大きくするだけである。

加熱時間を長くしていくと、蒸着のままの試料では検出できなかった Al が SiO₂ 表面上に検出されるようになった。その場合には、前述の原因の他に、Al-O-Si 結合が R の値に影響を与えていることも考えられる。また、この加熱により酸化していない Si も高運動エネルギー側にピークとして観察されるようになった。なお、いずれの場合にも、P のピークは観測されなかったことから、P₂O₅ や PO₄³⁻ 等の影響はあまりないと考える。

以上の検討により、Al を SiO₂ 上に蒸着するだけで、SiO₂ が Al により若干還元されると結論した。Al が SiO₂ を還元すること自体は既に知られていること⁽⁵⁾であるが、ここで示したように、不完全な還元状態の SiO₂ の上に SiO₂ を蒸着したときに、接着性がなぜ悪いかは依然として不明であり、今後の研究課題である。

文 献

- (1) S. Iwata, A. Ishizaka and H. Yamamoto : J. Electrochem. Soc., **126** (1979), 110.
- (2) 岩田誠一, 石坂彰利 : 日本金属学会誌, **43** (1979), 380.
- (3) 岩田誠一, 石坂彰利 : 日本金属学会誌, **43** (1979), 388.
- (4) A. Ishizaka, S. Iwata and Y. Kamigaki : Surf. Sci., **84** (1979), 355.
- (5) K. N. Tu : *Thin Films-Interdiffusion and Reactions*, Ed. by J. W. Mayer, K. N. Tu and J. M. Poate, John Wiley and Sons, New York, (1978), 380.

(1980 年 12 月 10 日受理)