総説

エレクトロニクスと表面技術

前田 正雄*

Electronics and Related Surface Engineering

Masao MAEDA*

1. ま え が き

現在、シリコンを基板とする超LSI製作におけるプロセス技術としては、そのほとんどすべてが表面に関連した技術であることはよく知られている。すなわち酸化膜の生成、エッチング、金属、絶縁物その他の薄膜の生成等を含めた広範な技術の集積としてLSI工業が成り立っている。酸化膜の生成やエッチング等の技術は、従来は主として電気化学的な湿式法によって行われてきたが、最近では種々の理由から、水溶液、有機溶剤などを用いる代りに、気体を用いるドライプロセスが、これに代ろうとする方向にある。本小論では、まず、ドライプロセス化について簡単に述べることから出発することにする。

2. ドライ化のもつ利点

ドライプロセス技術として最も古くから取上げられていたのはパッシベーション、あるいは拡散のマスク用としての熱酸化法による SiO_2 膜の生成であろう。もちろん場合によっては陽極酸化法も用いられている。陽極酸化に限らず、一般に電気化学プロセスに用いられる水溶液は強酸性であったり、強アルカリ性のものが多く、また有機溶剤は引火性や爆発性のものや健康上有害なものも多く後処理が困難である。この点でまず気体の方がclosed systemとして取扱えるので管理は容易であると考えられる。レジストの酸素プラズマによる灰化は典型的な例であり、残留物中に残存するナトリウムイオンの SiO_2 中への侵入の問題も解決されて、広く用いられている。

3. 湿式プロセスとの比較—主として

エッチング

前項で述べた管理の容易さということ、必ずしも製

品の性能向上に直接の効果はもたらさない。ドライプロセスの持つ本質的な特徴をいくつか述べてみよう。

ドライプロセスが最も端的に効果を発揮するのは、ホトレジスト上に形成されたパターンを絶縁膜や、配線用金属膜、ポリシリコン膜上に転写する工程である。レジストの厚さは、化学処理<乾式現象方式が研究されているが、まだ湿式法に頼る場合が多い>に耐えるよう数千Åの厚さである。これはいわゆるサブミクロンとよばれるオーダーの厚さであり、現在目標とされる微細パターンと同じ程度である。このことは幅が狭く、深い溝または深くて小口径の孔を作らなければならないことを意味している。

湿式法でこのようなエッチングを行うことは、溶液の表面張力の影響や、粘性の存在によって、化学反応に関与する化学種の拡散が遅れる等の原因で、ほとんど不可

プラズマエッチング装置として代表的な2つの方式

図1 プラズマエッチング装置として代表的な2つの方式

* 北海道大学工学部 (〒060 札幌市北区北13条西8丁目)

Faculty of Engineering, Hokkaido University
(North 13 West 8, Kita-ku, Sapporo, 060)

能である。また孔の中に毛管現象によって侵入した溶液の先端には、特定の溶液成分、特に添加物である界面活性剤が集積するなどの現象が起こることもある。

さらに、上述の各種の薄膜は非晶質であるか、または極微細な結晶粒よりなるのが普通であるから、化学反応の進行は実質的には等方的であり、目的の向き以外にもエッチング<アンダーカットという>が進行して好ましくない結果を生ずることになる。

ドライエッチング法として、化学反応を利用するガスエッチング、プラズマエッチング、イオンエッチングなどがある。代表的なプラズマエッチングでは、図1に示すような2つの型が用いられる。(a)は円筒型、(b)は平行平板型とよばれるタイプである。前者は円筒型石英管を排気しながら一定量の所定の気体を導入し、反応管の外側においた板状あるいはコイル状電極に13.56MHz、100～1000 Wattの高周波電力を印加して、プラズマを発生させる。たとえば気体として CF_4 を用いると、この低温プラズマ中には、次式にしたがって、化学的に活性なラジカルが生成し、これが固体と反応する。生成化合物の蒸気圧が高いときには、表面から除去されてエッチングが進行することになる。

F^* 等のラジカルは大気中では、その活性のために直ちに酸素と結合するが、低圧下ではかなりの寿命を持ち、酸化剤を用いることなくエッチングを行うことができる。特に、 Si_3N_4 膜はフッ酸を用いてリソグラフィを行うことができないが、この方法により Si_3N_4 と SiO_2 とのエッチング速度のコントロールが可能である。

しかしながら、このようなラジカルに関与する化学反応については残された、基礎的な問題も多く、研究課題としても興味のあるところである。

図1(b)に示された方式では、2枚の平板状電極の下部電極上にウエハを置き、前者と同様の反応性ガスを導入

して、高周波電力によりプラズマを発生してラジカルを作る。ただし円筒型と異なる点は、ウエハとプラズマが接近しているので、短寿命ラジカルを有効に利用することができること、またウエハに直角な方向に電界が存在するので、もし荷電ラジカルが効いているなら、この電界方向に引張られるので、アンダーカットを少なくすることができること、さらに電界により加速されたイオンのスパッタ作用によって、表面に生成する反応物質を除去してエッチングを加速することができることである。

イオンエッチングとよばれる方法は、Arなどの不活性ガスをイオン化し、これを電界によって加速してウエハ表面を衝撃し、エッチする方法である。この方法はイオンの入射方向が比較的良好に揃えられるので、高い精度のエッチングが可能である。この種の方式では、イオンの衝撃によるダメージが発生することが大きな欠点でありまた試料の選択性の乏しいことも難点の一つである。表1¹⁾に、上述の各エッチング方法の性能比較を示す。

4. 薄膜の生成

シリコン技術で恐らく最も重要なプロセスの一つは、酸化膜<窒化膜を含めて>の形成プロセスであろう。従来、主として熱酸化法、陽極酸化法が用いられてきたことは周知の事実である。LSI技術の観点からすると、余り高温での操作は好ましくない。シリコン基板を高温で長時間処理することは、特性の変化や、熱応力に起因する欠陥の導入や不純物分布の変化を招来する原因となるので、プロセスの低温化は重要な課題である。この意味では陽極酸化法が勝れている。しかし、この2方法はいずれもシリコン基板を直接酸化する方法であって、これには次に述べるような重大な問題がある²⁾。酸化膜生長が進行するためには酸化膜を通して、基板からのシリコンイオンが表面に向かって拡散する必要がある。もちろん熱酸化の場合には、拡散のメカニズムは熱拡散であり、

表1 エッチング法の種類と主な特徴

種 類 項 目	湿 式 エッチング	ガ ス エッチング	プラズマエッチング		イオンエッチング	
			円 筒 形	平行平板形	ス パ ッ タ エッチング	イオンビーム エッチング
エッチング機構	化学反応	化学反応	化学反応	化学反応+ 電界の効果	ス パ ッ タ 作 用	ス パ ッ タ 作 用
ガス圧力(Torr)	—	10～760	0.1～10	10^{-2} ～1	10^{-4} ～ 10^{-2}	10^{-5} ～ 10^{-4}
ガ ス の 例	—	HCl, HF	CF_4 , O_2	CHF_3 , CCl_4	Ar, Xe	Ar, Xe
試 料 選 択 性	大	大	中	中	小	小
エッチング精度	低	低	中	中～高	高	高
ダ メ ー ジ	無	無	小	中	大	大

多孔質層 ×40,000

アノード処理条件

P-type Si 0.02Ωcm(111)面

50%HF, 40mA/cm², 10°C

エッチング条件

HNO₃: HF=60: /溶液

3秒

(a)

(b)

図2 多孔質層の生成

図3 陽極皮膜断面の構造と組成

陽極酸化の場合には酸化膜中の高電界によるイオンのドリフトである。この現象を逆の方向から見るとシリコンイオンが、酸化物との界面で酸化膜中にジャンプすると、1個の原子空孔が基板中に注入されることになる。通常多結晶や欠陥の多い不完全な基板では、結晶粒界や結晶欠陥が注入空孔のシンクとなり消失してしまうことになるが、デバイス用の完全結晶では、生き残った空孔は界面付近に蓄積されることになる。これが温度によってきまる平衡濃度を超えると会合してクラスター、あるいは条件によってはボイドを形成する。ボイドの側壁における表面張力は、ボイドの周囲に非常に強い応力場を形成し、歪エネルギーを蓄積する。空孔の会合によって開放される自由エネルギー<水蒸気の凝結による潜熱の開放に相当する>と、歪エネルギーの増加とが等しくなったとき平衡状態が出現して、ボイドの大きさがきまるものと考えられる。

もともと、この現象はTurnerの理論に基づいている³⁾。彼はフッ酸中ではシリコンの陽極酸化のプロセスを2段階に分けて論じた。一つは一定のアノード電位以上で起こる電解研磨であり、100Å以下の厚さのSiO₂が生成する。ところがこの電位以下では1/10ミリメートルオーダーの厚い酸化膜が生成するとしている。

これらの事実を説明するために、次のような機構が提案されている。最初のステップはシリコンの溶解である。すなわち、

e⁺, e⁻ はそれぞれ正孔, 伝導電子を示してい

る。この反応は非常に速く進行し、 $n < 2$ である。注意すべきはシリコンが2価のイオン状態で溶解することである。これにつづく次の段階は次のような順序で進行する。

(2)の段階は不均等化反応であり、生じた SiF_4 は HF と反応して可溶性の H_2SiF_6 を生ずる。 Si と H_2O との反応がおそいために、厚い SiO_2 膜が生ずるのである。生ずる酸化膜の厚さは48% HF 中で1.10 mm, 5% HF 中で0.01~0.001 mm 程度である。

生成する厚い陽極皮膜については、従来から多くの研究が発表されているが、決定的なものはない^{4)~7)}。

われわれはこの点を明らかにするために、前述のようなモデルに基づいて結果の解析を行ったのである。たしかに、酸化膜の下部に微細な孔が分散した多孔質層が観察された。その模様を模型的に示したものが、図2である。

酸化処理直後に、電子スピン共鳴吸収を測定すると、 g -値約2を示すピークが多数に観察されるが、時間の経過と共に消失し、約5の g 値を持つピークがあらわれる。これは、vacancy, vacancy-vacancy ペアあるいは vacancy-impurity ペアは約2の g -値を示すが、これらが多数会合して、もっと複雑な欠陥くここではペアを考えているが g が生成することを示唆していると考えることができる。

次に陽極皮膜の組成を調べるために、図3のように試料を斜め研磨して、断面のX線マイクロアナライザー(XMA)による分析を行った結果を、図3に同時に示してある。上段の太い線がシリコン、下段のものが酸素である。この結果をみると、Turnerが厚い陽極皮膜と称したものが、大体3層からなっていることがわかる。酸化膜の下部に、非常に酸素濃度の大きい層が存在し、その下部に多孔質層が存在する。 SiO_2 を基準として、機械的に膜の組成を SiO_x として、 x を示したものが図4である。これによると、陽極皮膜は決して SiO_2 ではないと考えられる。かなり還元状態にあると考えられ、これはTurner⁷⁾の結果と一致する。

この結果はきわめて重要である。多孔質層が生成することによって、きわめて大きな応力場が形成されることが考えられる。このストレスはデバイスが小型化すればする程、決定的な影響をもたらすと考えられる。上述のよう

図4 陽極皮膜を SiO_x と仮定したときの x の値

な厚い皮膜の場合のように、直接観察されないような薄い皮膜の場合でも、LSI プロセス技術にとっては問題となるであろう。

しかし、目的によっては、ミクロンあるいはそれ以上のオーダーの厚い酸化膜を作る必要がある場合があり、多孔質層を上述の方法によって生成させておき、その後熱酸化を行えば、極めて短時間で厚い膜をうることができる。この技術はすでに一部で実用化されている。

いずれの方法によるにせよ、基板と表面薄膜の間にはミスフィットその他の原因によって、かなりのストレスが存在する。これらのストレスを減少させるためには、直接酸化の方法を避ける必要がある。またシリコン以外の半導体では、不動態化あるいはマスク用の勝れた酸化物を作らないので、CVD(Chemical vapor deposition)等の方法によって酸化物を形成しなければならない。この方法はまた、酸化物のみならず窒化膜等の形成にも広く用いられている。

従来反応炉内の加熱板上にウェハを水平に配置して、1気圧の下で膜生成が行われていたが、最近では特に減圧CVD法が用いられるようになった。これは通常の拡散炉内のポート上に、ウェハを垂直に配列して、0.1~1 Torr という低圧の下で膜生成を行うものである。この方式では、反応気体の平均自由行程が大きくなるため、膜厚が均一になり、また通常の拡散炉と同一の構造の反応炉を用いるので、自動化が容易となるという利点があるとされている。我々の実験室でも、多結晶シリコン膜の作製に利用している。

5. その他の膜形成と問題点

集積回路で用いられる配線金属は主としてアルミニウムである。従って最終的なパッシベーション膜としては少なくとも低温(500°C以下)で形成することが要求される。特にアルミニウムとの反応が起きないことが必要であ

る。一般に金属膜は、半導体との間に空間電荷層を作り、これが整流性を持つことがあるので、これを防ぎ、かつ外部との接続を良好にするためには、2種以上の金属膜を重ねて用いることがしばしば行われる。これらは製造工程中のみならず、動作中においてもしばしば互に複雑な反応を起こし、相互の拡散のみならず、共晶をつくったり、その他種々の好ましくない現象を生ずる。

シリコンと金は、融点 370°C を持つ共晶を生ずる⁹⁾。この場合、シリコンは金薄膜を通して表面にきわめて速かに拡散し、室温においてすら進行することが知られている。これはシリコンの共有結合が切れて、金属原子のように振舞うからである。同時に金原子はシリコン基板中に速かに拡散していく。しかし金の loss の速度は遅く、このことは、金と合金層、合金層とシリコンの間に比較的高いポテンシャル障壁が存在し、したがってシリコンと金薄膜の間に原子（金またはシリコン）のトラップが存在していることを意味する。この拡散障壁はプロセス技術の立場から、きわめて重要である。

このような現象は多くの化合物半導体についても見出されている⁹⁾。この場合、半導体の ionicity がそれ程高くないことが条件で、バンドギャップが 2.5eV 以下であることが必要である。

上述の例はほんの一例に過ぎないが、初期に用いられたように、オーム接触と、外部導線との役割を、1種類の金属で済ませようという時代は終って、2つの機能を別々の金属で達成しようとする方向に変わってくると、複雑な問題が生じてくる。特に外部との接続問題では、伝導度、エレクトロマイグレーション、腐食、密着性などが問題となる。

このような技術はどちらかと言えば、地味で縁の下の力持ち的な分野であるが、デバイスの信頼性を向上させるためには、欠くことのできない問題であり、地道なそして活発な研究の期待される分野である。そして一にかかって表面技術者の双肩にかかっているのである。

6. その他の問題

これまで余りにLSI技術に重点を置いて述べ過ぎたきらいがある。それにも拘らずさらに付言するならば、LSI技術として現在強く要望されているのは、プロセスを低温化し、さらにこれをコンピュータによって自動的に制御、管理することであろう。シリコンの分子線エビタクシー(MBE)も低温プロセス技術として注目されて

いる。この技術は現在まだ研究の段階にあるが、シリコン基板を長時間高温に保つ必要がないので、特性変化やドーパントの分布の変化、熱応力に基づく欠陥の導入を防ぐことになる。

以上の理由によって、シリコンを基板とするLSI技術は今後ますます、低温、ドライ化の方向に進むことになろう。しかし上述のような多層膜相互間の反応のような問題は、依然として古く新しい問題として残るであろう。この方面の勝れた解説書を掲げておく¹⁰⁾。

表面処理の関係するエレクトロニクス技術や現象にはこの他に非常に多くのものがあるが、詳細に述べることはできない。

7. むすび

大変なテーマを与えられ、材料の取捨選択に迷った。一つ一つのテーマについて詳細に述べることはもちろん不可能であるし、多種多様な対象から何を選ぶべきかは大変難しい問題であった。

雑ばくな論旨になってしまったことをお許し願いたいと思う。

文 献

- 1) 電子通信学会編; LSI技術, p.149, コロナ社 (1979)
- 2) 前田正雄; 未発表データ
- 3) D. R. Turner; Electrolytic Etching of Semiconductor, in "The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors", ed. Gatos, p. 285 (1960) Wiley
- 4) A. Uhler, Jr., Bell System Tech. J., **35**, 333 (1956)
- 5) J.W. Faust, Jr., U.S. pat. 2, 861, 931 (1958) (C.A., 53, 3944 i (1959))
- 6) P. Wang, oral presentation, Electrochem. Soc. Meeting, Oct. 1957
- 7) D. R. Turner, Jr.; J. Electrochem. Soc., **105**, 402 (1958)
- 8) N. Nakashima, M. Iwami and A. Hiraki: Thin Solid Films, **25**, 423 (1975)
- 9) A. Hiraki, S. Kim, W. Kawamura and M. Iwami; Surf. Sci., **86**, 706 (1979)
- 10) "Reliability and Degradation", ed. M. J. Howes and D.V. Morgan, John Wiley & Sons (1981)