

半導体製造プロセスのグリーン化

研究代表者 大阪大学産業科学研究所 助教 松本健俊

1. 序論

半導体工場では、高度なクリーン度および温度や湿度などの環境の安定性、ならびに多くの高純度薬品を必要とするため、環境に与える負荷が大きいことが知られている。そこで、この省資源化のために、真空装置を可能な限り使用せず、半導体工場内で使用可能で環境負荷の小さい薬液を使用するプロセスの開発に挑戦してきた。現在、真空装置が不可欠な減圧酸化、プラズマ酸化、プラズマ CVD や原子層堆積 (ALD) などの主な絶縁膜の形成法が利用されているが、真空装置は非常に高価であり、真空装置の製造や維持に大きなエネルギーを消費し、気体材料の利用率が低いためである。この代替技術として、装置の値段も維持費も安く、スケールアップの容易なウェット・プロセスが有望である。さらにウェットプロセスを用いれば、低温処理が可能なため、さらに環境負荷を低減できる。

本研究では、半導体工場内で使用可能で、環境負荷が小さく、安価な高純度薬液として硝酸や水に注目し、これらが酸化剤となるアルミニウムを利用し、高品質な酸化アルミニウム絶縁膜を形成する方法を開発した。硝酸は、Si 表面では高性能な酸化膜を形成できることが知られている[1]。また、アルミニウムは、半導体デバイスでは配線材料などで一般的に用いられ、非常に安価に利用できる[2]。また、酸化アルミニウムは、SiC ウェハ上に形成するパワーデバイス用の高耐圧 MOSFET のゲート絶縁膜[3]や、Si ウェハ上に形成する微細 LSI 用の金属一酸化物—半導体トランジスタ (MOSFET) の高誘電率を有するゲート絶縁膜[4]として利用する研究が盛んに行われている。また、太陽電池の高性能化に寄与できる材料としても注目されており、様々な応用展開を可能にするためにも、新規プロセスの開発は重要な課題である。

2. 実験

アルミニウム薄膜を Si(100)表面上にスパッタ法により形成した。この表面を超純水で洗浄後、68wt%および 98wt%の硝酸中に室温で浸漬する方法や沸騰した超純水中に浸漬する方法で酸化膜を形成した。

電流—電圧特性は、Four Dimension 社製 CV92M の水銀プローブにより測定した。透過電子顕微鏡像は、JEOL 社製 EM-3000F を用いて観察した。走査型トンネル電子顕微鏡像は、HITACHI S-5000 電子顕微鏡を用いて観察した。X 線光電子分光 (XPS) スペクトルは、VG Scientific 社製 Escalab 220i-XL 分光器と Al K α 線のモノクロ X 線源を用いて測定した。半球型アナライザは、パスエネルギーを 20eV とし、試料表面垂直方向に配置した。

3. 結果および考察

3.1. 硝酸を用いた酸化膜形成法の開発

図1に Al 2p 領域の XPS スペクトルを示す。(a)は 68wt%の硝酸に、(b)は 98wt%の硝酸に浸漬した後のスペクトルである。低 binding energy 側のダブルレットピークは、下地の Al 薄膜の Al 2p_{3/2} 準位および Al 2p_{1/2} 準位に帰属できる[4]。高 binding energy 側のピークは、主に硝酸によって形成された酸化膜の Al³⁺に帰属される。硝酸への浸漬時間の増加に伴い、Al のピークと Al³⁺のピーク面積比から見積もった酸化アルミニウム薄膜の膜厚は[5]、いずれの場合も、酸化時間の増加に伴い、増加することが分かった。Al³⁺のピークが、膜厚の増加に伴い高 binding energy 側へシフトしたが、これはチャージアップによるものと考えられる。つまり、光電子の放出に伴い生成する正電荷の影響によるもので、酸化膜厚が増加するほど、また、酸化膜の絶縁性が高いほど、下地のアルミニウムから正電荷を打ち消すための電子が供給されにくいためと考えられる[6]。

図2に酸化アルミニウム薄膜表面の SEM 像を示す。図2(a)は、硝酸酸化前の Al 薄膜表面の SEM 像で、数十 nm 程度のグレインが見られた。図2(b)は、68wt%の硝酸に室温で 20 分間浸漬した後の Al 薄膜表面の SEM 像で、数 nm の小孔が一面に形成されていた。一方、図2(c)は、68wt%の硝酸に室温で 90 分間浸漬した後の Al 薄膜表面の SEM 像で、数十 nm のグレインは残存し、その中に小さい亀裂が観察された。

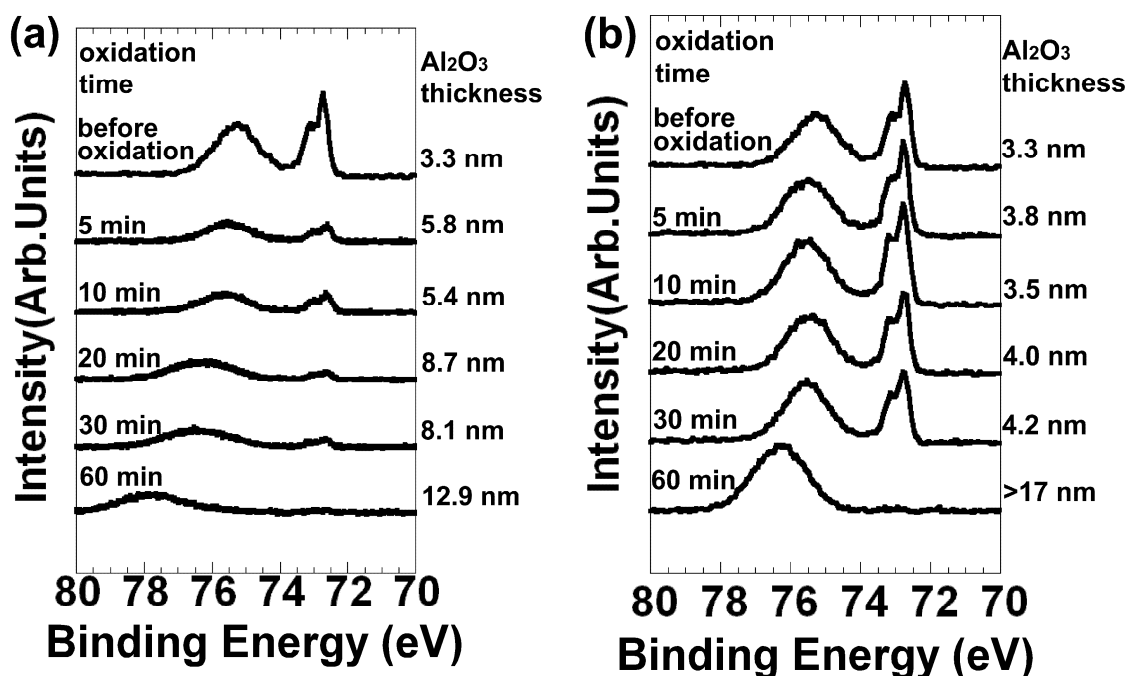


図1 室温で硝酸酸化法により形成した酸化アルミニウムの XPS スペクトル。(a) 68wt%の硝酸に浸漬。(b) 98wt%の硝酸に浸漬。

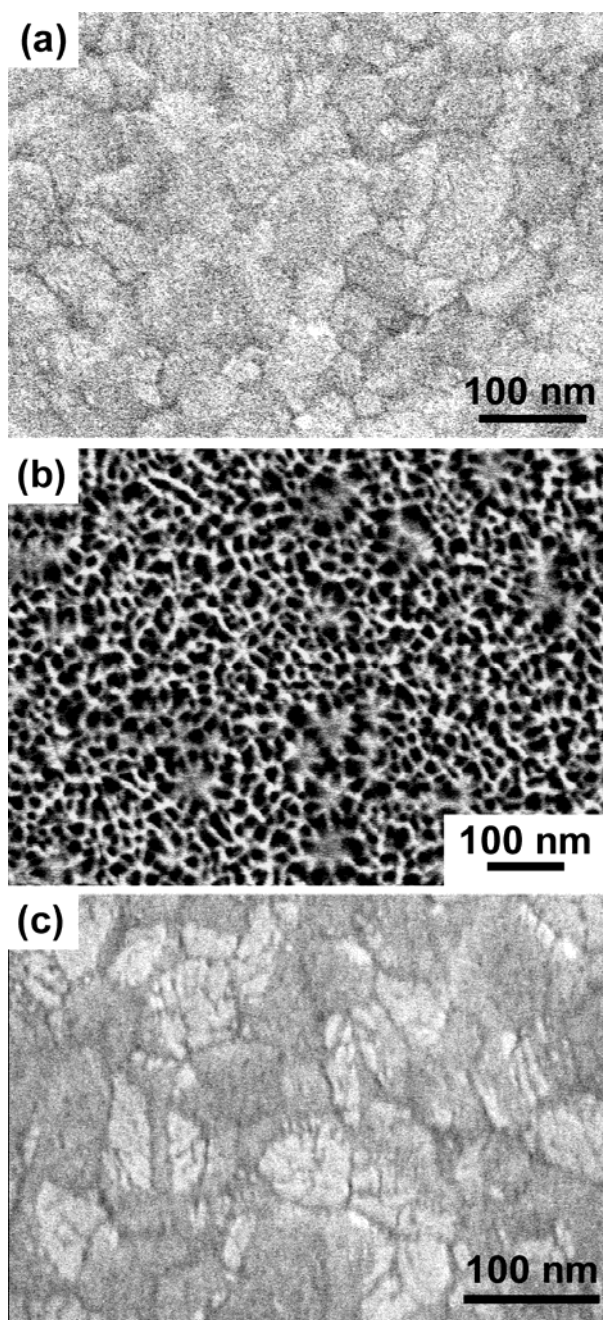


図2 アルミニウム薄膜表面のSEM像。(a) 硝酸酸化前。(b) 68wt%硝酸に室温で20 min 浸漬した後。(c) 98wt%硝酸に室温で90 min 浸漬した後。

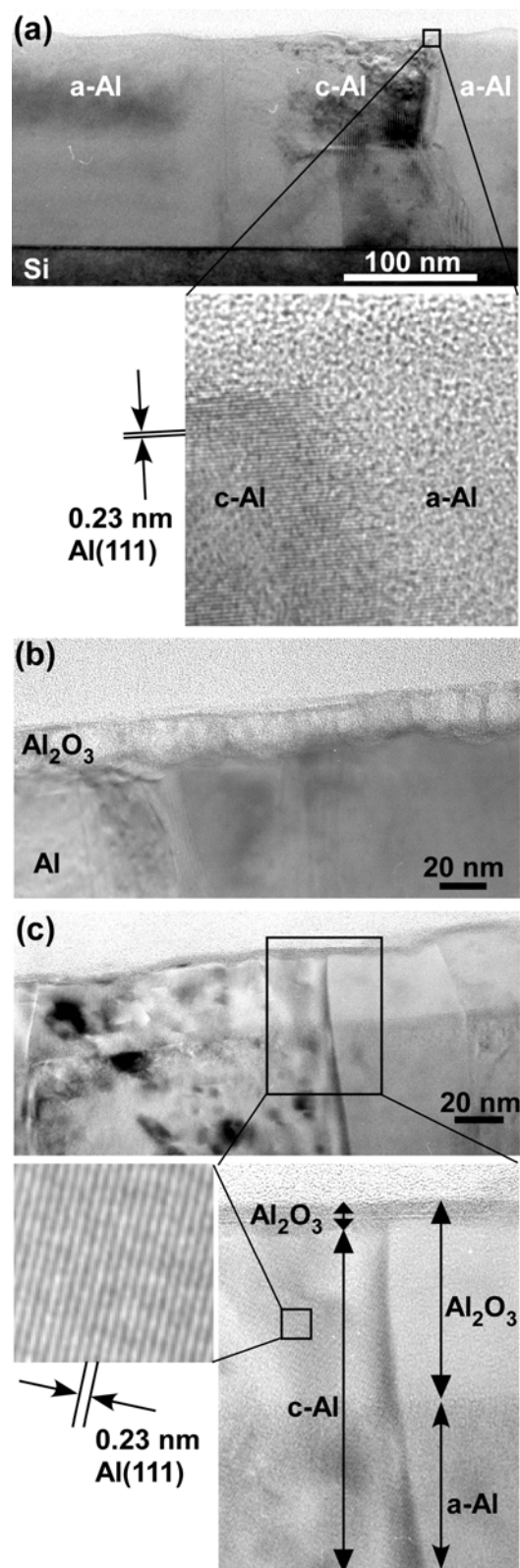
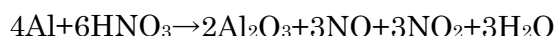


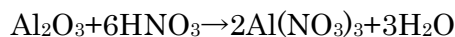
図3 アルミニウム薄膜の断面TEM像。(a) 硝酸酸化前。(b) 68wt%硝酸に室温で20 min 浸漬した後。(c) 98wt%硝酸に室温で90 min 浸漬した後。

図3に酸化アルミニウム薄膜の断面TEM像を示す。図3(a)は、硝酸酸化前のアルミニウム薄膜のTEM像で、格子像の見える領域とそうでない領域が観察された。これは、電子線後方回折散乱法(EBSD)で、結晶化した領域とアモルファスの領域が混在していることを示す結果とも一致した。格子間隔0.23 nmは、Al(111)面の面間距離に対応する。図3(b)は、68wt%の硝酸に室温で20分間浸漬した後のAl薄膜のTEM像で、表面近傍20 nmに明るく表面に垂直な方向の縞模様が入った領域が観測された。この領域は、硝酸酸化法により形成された酸化アルミニウム薄膜に帰属できる。また、図2(b)のSEM像で表面に小孔が多数形成されていること一致しており、小孔が表面から20 nmに渡り成長しているものと考えられる。図3(c)は、98wt%の硝酸に室温で90分間浸漬した後のAl薄膜のTEM像で、下地に格子像が見えない領域では、98wt%の硝酸を用いた場合より長時間酸化することにより、表面近傍20 nmに明るい領域が観測された。また、下地に格子像が見える領域には表面近傍20 nmにも格子像が観測された。このことから、結晶化した領域では、硝酸酸化の進行が抑制されていることが明らかになった。

これらの結果は、硝酸が、酸化剤として作用する



の反応により、酸化アルミニウムが生成し[7]、また、硝酸中に含まれる水があれば硝酸が酸としても作用し、



の反応により生成した水溶性の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ が水に溶解することとなる[7]。68wt%硝酸は

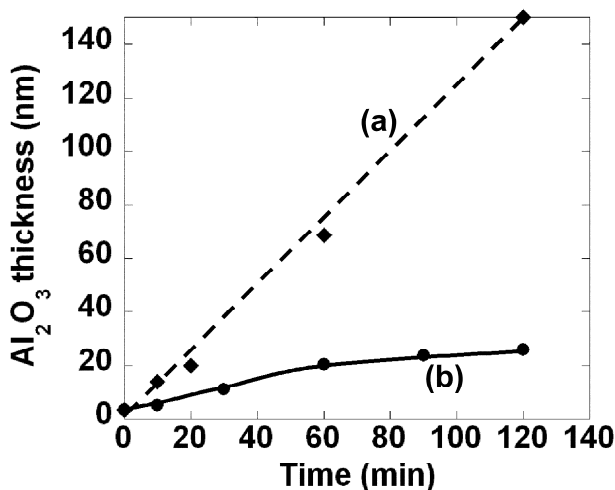


図4 TEM像から求めたアルミニウム酸化膜の厚さの硝酸中での浸漬時間依存性。
(a) 68wt%の硝酸に浸漬。
(b) 98wt%の硝酸に浸漬。

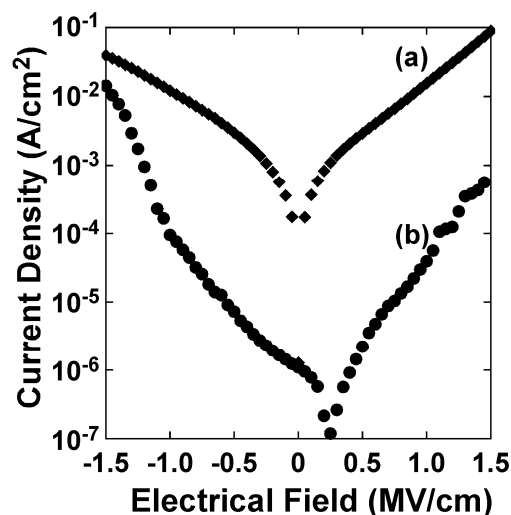


図5 20 nmの厚さの硝酸酸化膜の電流-電圧特性。(a) 68wt%硝酸に室温で20 min浸漬。(b) 98wt%硝酸に室温で60 min浸漬。

水を含んでいるので、酸化剤としてではなく、酸としても働き、アルミニウムを酸化しつつ、酸化アルミニウムを溶解し、小孔を表面に形成するが、この小孔を通してアルミニウムと酸化アルミニウムの界面に十分に硝酸や活性酸素種が供給されると考えられる。一方、98wt%硝酸は水をほとんど含んでいないので、酸化反応が主で緻密な酸化膜が形成されるが、酸化膜厚が増加するに伴い、酸化アルミニウム薄膜内の活性酸素種の拡散が律速過程となっていることを示唆している[8]。しかし、これは結晶化していない領域で起こる反応で、結晶化した領域では、おそらく自然酸化膜が安定なため、98wt%硝酸では、溶解反応や酸化反応が非常に遅く、酸化膜がほとんど成長しなかったものと推測される。

図4は、TEM像から求めた酸化アルミニウムの膜厚の酸化時間依存性を示す。図4(a)は、68wt%硝酸中で酸化した時の結果である。酸化アルミニウム薄膜の膜厚は、酸化時間に比例していることから、酸化反応が律速過程であることが分かる。一方、図4(b)は、98wt%硝酸中で酸化した時のアモルファス領域での酸化膜厚の結果である。酸化アルミニウムの膜厚は、酸化時間に比例せず、酸化種の拡散が律速過程の場合に典型的に見られる放物線に近い曲線を描いた。このことから、68wt%硝酸中で酸化した場合、硝酸が小孔を通過して、酸化アルミニウムとアルミニウムの界面に十分に供給されるのに対し、98wt%硝酸中で酸化した場合は、硝酸が酸化アルミニウム表面で分解し、活性酸素種のアルミニウムと酸化アルミニウムの界面への拡散が律速になると考えられる[8]。

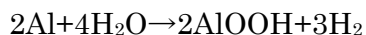
図5に膜厚が20 nmの硝酸酸化膜の電流-電圧特性を示す。この電流は、硝酸酸化膜を通して流れる漏れ電流に相当する。(a)は、68wt%硝酸中で酸化した時、(b)は、98wt%硝酸中で酸化した時の結果である。98wt%硝酸中で形成した酸化膜は、部分的に4 nmしか酸化膜厚が無い部分があるにもかかわらず、68wt%硝酸中で形成した酸化膜より、約3桁も漏れ電流が小さいことが分かった。これは、68wt%硝酸中で酸化した場合、小孔が多く形成され、この表面にある欠陥を介して電流が流れるのに対し、98wt%硝酸中で形成した酸化膜は極めて緻密で、このような欠陥がほとんどないものと考えられる。

また、この酸化膜の比誘電率を測定したところ、68wt%硝酸中で形成した酸化アルミニウム薄膜では3~6と低く、98wt%硝酸中で形成した酸化膜では10~20と高いことが分かった。68wt%硝酸中で形成した酸化膜では、小孔中に空気が存在し、この誘電率が極めて低いためと考えられる。また、98wt%硝酸中で形成した酸化膜は、自然酸化膜よりも誘電率が高かった。従って、68wt%硝酸中で形成した酸化膜は、層間絶縁膜などの低誘電率の絶縁膜に、98wt%硝酸中で形成した酸化膜は、ゲート絶縁膜などの高誘電率の絶縁膜に利用できる可能性を示すことができた。

3.2. 沸騰水を用いた酸化膜形成法の開発

図6に沸騰水を用いて形成した酸化膜の断面TEM像を示す。ポーラスな酸化膜が形

成された。これは、アルミニウムと沸騰水が反応し、



の反応で、主にベーマイトが生成したと考えられる[7]。この酸化膜の成長速度は、おおよそ 100 nm/min に達し、68wt%の硝酸を用いた時よりも、数十倍成長速度が大きいことが判明し、非常に短い処理時間で厚い酸化膜を形成することができた。また、非常にポーラスな構造を有するため低誘電率の層間絶縁膜に利用できるものと考えられる。さらに、アルミニウムと酸化アルミニウム薄膜の界面に近くなるほど酸化アルミニウム薄膜の密度が大きくなっているようにみえることから、屈折率が徐々に変わる太陽電池の反射防止膜に応用可能であることが分かった。

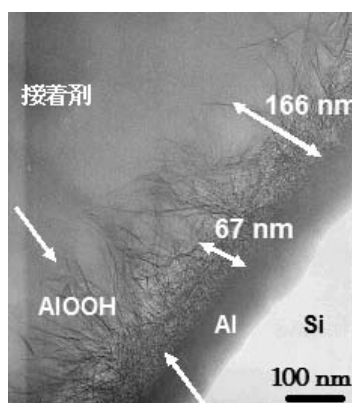


図6 沸騰水で2分間処理したアルミニウム薄膜の断面 TEM 像

4. まとめ

硝酸および超純水を用いて、半導体デバイスに応用可能なアルミニウム酸化膜を形成する方法を開発した。アルミニウム薄膜を室温で 68wt%硝酸中に浸漬することにより、ポーラスな酸化アルミニウム薄膜が 1.4 nm/min の速度で成長した。一方、98wt%硝酸中に浸漬することにより、約 20 nm 以下の膜厚の緻密な酸化アルミニウム薄膜が成長した。しかし、この場合は、均一な酸化アルミニウム薄膜を形成するためには、結晶化したグレインのない、均一なアモルファスのアルミニウム薄膜を形成する条件を見出す必要がある。また、沸騰水を用いることにより、ポーラスな酸化アルミニウム（ベーマイト）薄膜を約 100 nm/min の成長速度で形成することができた。このように、室温で硝酸の濃度を変えるだけで、また、沸騰水に短時間浸漬するだけで、誘電率やナノレベルでの構造の異なる酸化アルミニウム薄膜を容易に作り分けることができた。

硝酸や超純水は、半導体工場内で使用可能で、環境負荷が小さく、安価に高純度薬液が入手できるため、新規プロセスとして取り入れやすいことが期待される。また、アルミニウムも、配線材料として半導体工場で広く使用されており、安価な高純度品が入手できる。今後、これらの要素技術を実用化する研究につなげていきたい。

謝辞

本研究を行うにあたりご支援を賜りました JFE21 世紀財団に心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] T. Matsumoto, Asuha, W.-B. Kim, M. Yamada, S. Imai, S. Terakawa and H. Kobayashi, *Microelectron. Eng.*, 86 (2009) 1939-1941.
- [2] M. Avice, U. Grossner, O. Nilsen, J.S. Christensen, H. Fjellvåg, B.G. Svensson, *Phys. Scr.*, T126, 6, and reference there in.
- [3] J. Robertson, *J. Non-Cryst. Solids*, 303 (2002) 94.
- [4] B. R. Strohmeier, *Surf. Interface Anal.* 15, 51 (1990)
- [5] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* 11 (1988) 577.
- [6] C. Ocal, B. Basurco, S. Ferrer, *Surf. Sci.* 157 (1985) 233.
- [7] 田中元治編、無機化学全書、アルミニウム、丸善株式会社.
- [8] S. M. Sze, *VLSI Technology, International Student Edition* (McGraw-Hill, Singapore, 1984) ch. 4.