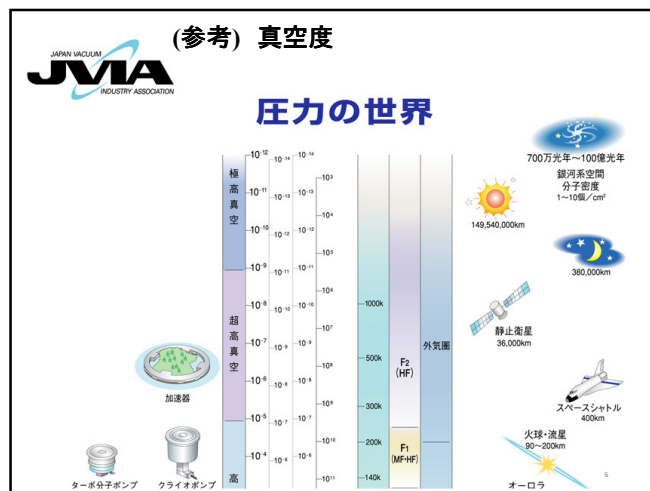
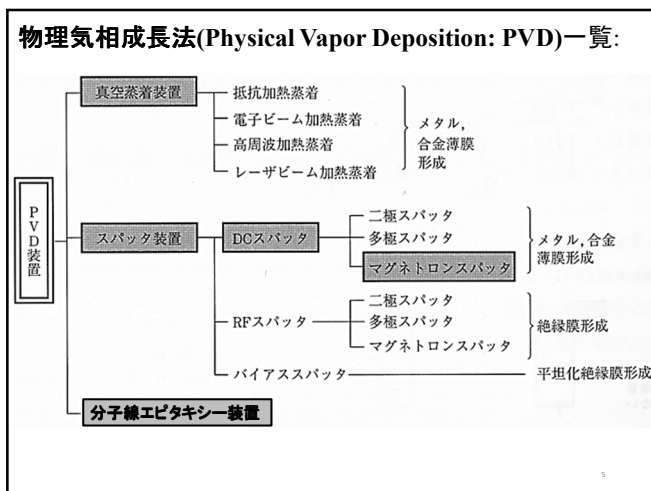
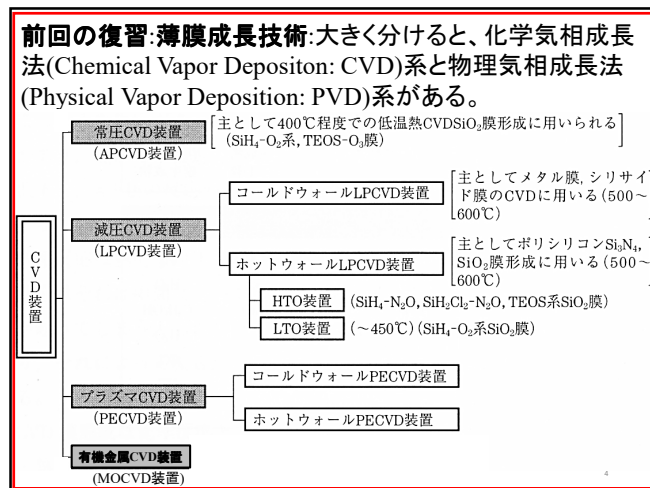
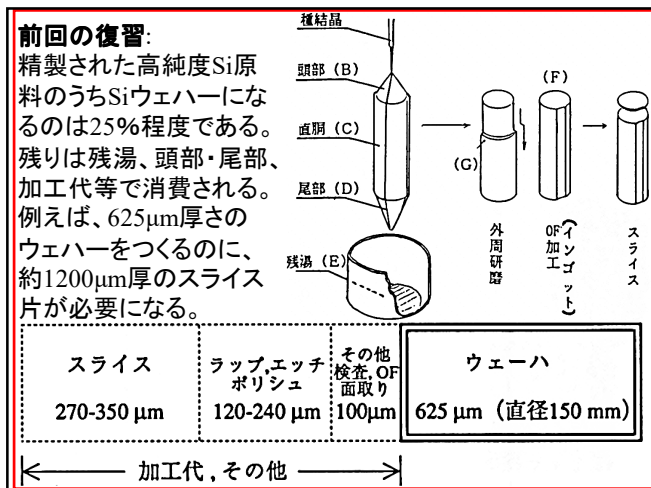
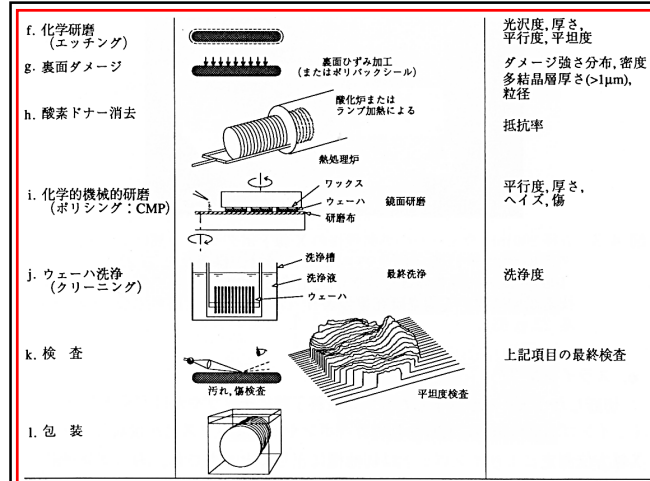
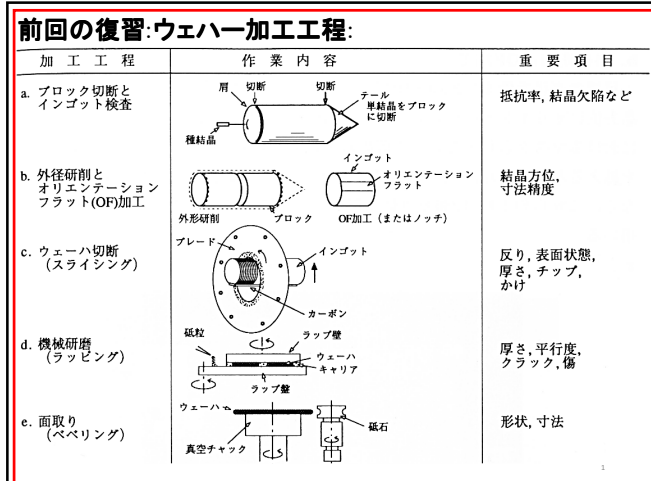
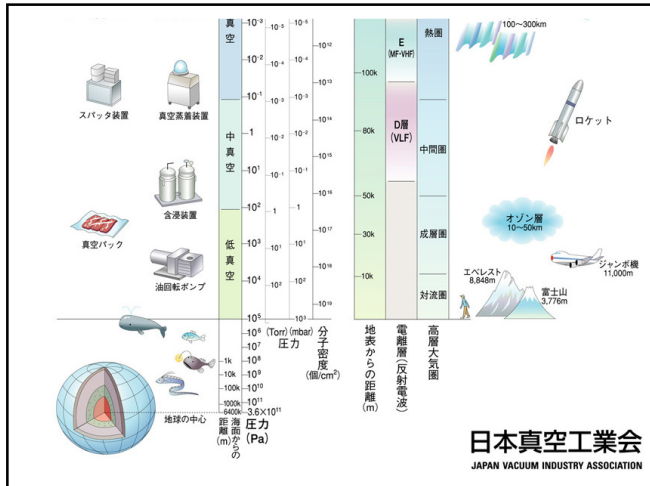
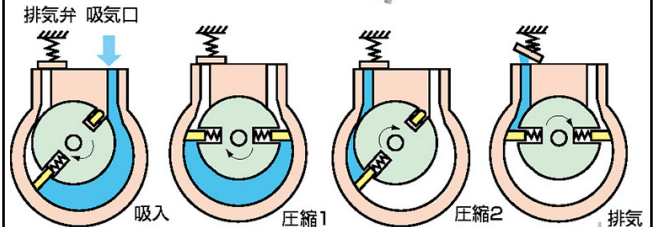






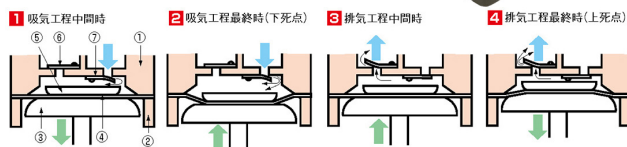
油回転ポンプ:

大気圧から中真空までの真空状態を作る。ロータと2枚の摺動翼からなり、摺動翼はスプリングで内側からケースに押し付けられている。ロータリーポンプともいう。

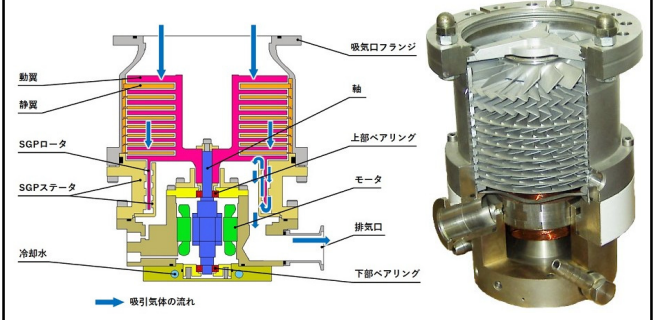


ダイヤフラムポンプ:

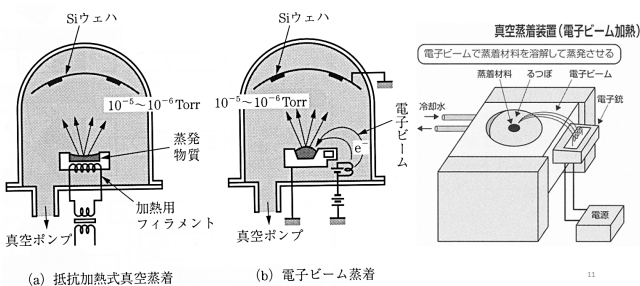
大気圧から中真空までの真空状態を作る。隔膜(ダイヤフラム)が上下運動を繰り返すことによって、吸気口から排気口へ気体を輸送する仕組み。オイルを使用していない為、クリーンな排気ができる。



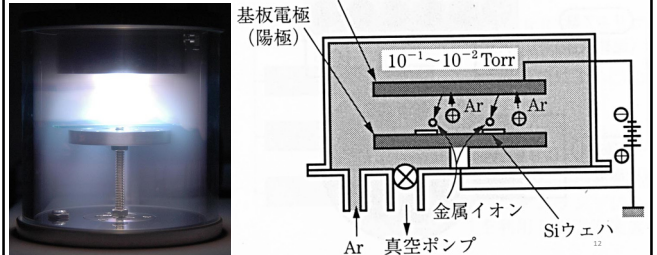
ターボ分子ポンプ: 10^{-7} [Pa] 台の超高真空の真空状態を作れる。金属製のタービン翼を持った回転体であるロータが高速回転し、気体分子を弾き飛ばすことによりガスを排気するポンプ。動作圧力に制限があるため、ロータリーポンプを補助ポンプとして用いる。



真空蒸着: 10^{-5} [Pa] 台の高真空槽内で原料を加熱蒸発させて基板上に薄膜を成膜する。残留ガスの影響が少ないので、CVD法よりも不純物の少ない薄膜を作れる。原料の加熱には、抵抗加熱や電子ビーム加熱等が使われる。装置構造は単純だが高真空が必要なため、最近の半導体プロセスではあまり使われない。



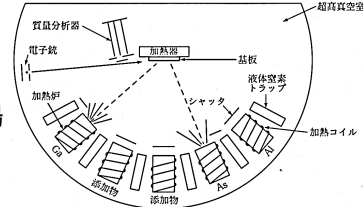
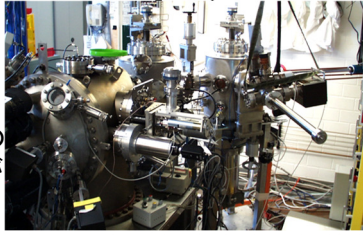
スパッタ: 数 [Pa] 台の低真空槽内にDCまたはRF高電圧を印加し、イオン化したアルゴンを加速して原料(ターゲット)に高速衝突させ、原料原子をスパッタリング現象で叩き出して対向して置かれた基板上に薄膜を成膜する。磁場を印加してイオン化率を高めたマグネトロン・スパッタもある。また、酸素ガス中でシリコンをスパッタして、 SiO_2 を成膜する反応性スパッタもある。



分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy: MBE):

10^{-8} [Pa]台の超高真空中で原料を加熱蒸発させ基板上にエピタキシー薄膜を成膜する。高精度の組成制御や原子層レベルの膜厚制御が可能であるが成長速度が遅く(約 $1\mu\text{m}/\text{時}$)量産には向かない。

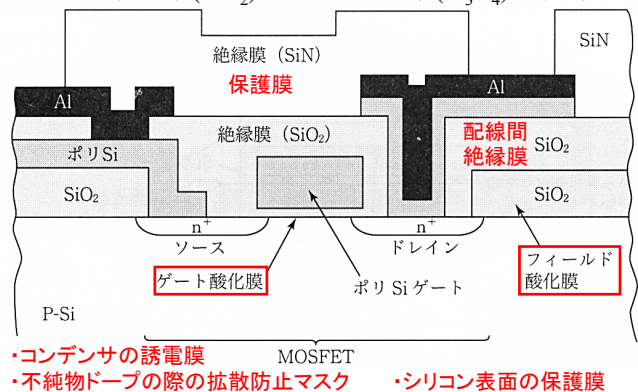
主に研究開発用途で使用される。反射高速電子回折(RHEED)で成長中に薄膜の結晶性をその場観察できる。



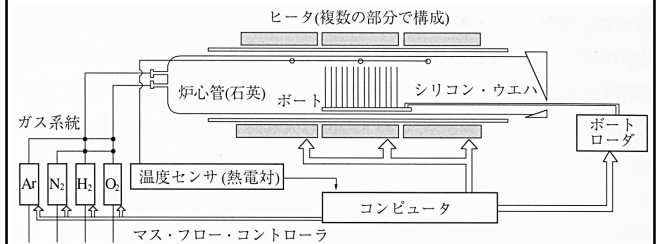
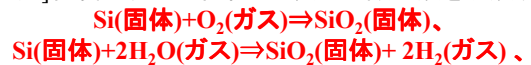
CVD法とPVD法の特徴とまとめ:

CVD 法	PVD 法
・化学的手法 (化学反応) ・基板は加熱される ・膜質は温度によって左右される ・絶縁膜, 金属・導体膜, 半導体膜などすべてに適用される ・プラズマ CVD, 減圧 CVD の場合は真空を用いる ・膜は堆積および表面反応によって形成される ・密着性はパラメータにより変わる ・膜の緻密性は温度によって決まり, ストレスは制御可能である ・段差被覆性は PVD よりも優れている ・組成の制御はガスの制御により可能	・物理的手法 (蒸着, スパッタ) ・基板は通常室温, 加熱も可能 ・主として金属・導体膜の形成, 膜の種類に制約がある ・真空装置を用いる ・膜は堆積であり, 基板への密着性は優れている ・膜は緻密であり, ストレスは大きい ・バルクに近い膜質が得られる ・段差被覆性は悪い ・組成の制御は一般に困難である (注: MBEはできる)

絶縁膜の形成法: 一般的な集積回路で使われる絶縁物質はシリコン酸化膜(SiO_2)とシリコン窒化膜(Si_3N_4)である。



熱酸化法によるSi酸化膜の成膜1: シリコン酸化膜の作製方法には、熱酸化法とCVD法がある。熱酸化法ではSiウェハを 1000°C 程度に加熱して、酸素または酸素+水蒸気を ~ 1 [$\ell/\text{分}$]程度の流量で供給して表面に酸化膜を成膜する。



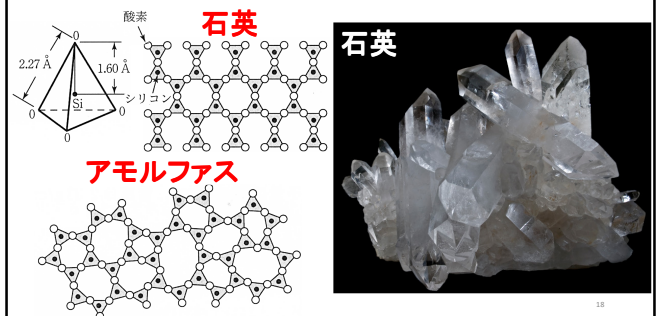
熱酸化法によるSi酸化膜の成膜2:

熱酸化法は界面でのキャリアトラップ密度(欠陥密度)が低い良質の酸化膜がつくれるので、ゲート酸化膜、フィールド酸化膜、誘電膜等に使われる。

希釈酸化、高圧酸化、プラズマ酸化等の改良版がある。

名称	酸化剤	圧力	特徴
ドライ酸化	酸素ガス	常圧	一般的に用いられる
ウェット酸化	水蒸気 (酸素ガスと酸素ガスを反応炉内で燃やして生成)	常圧	酸化速度が速く、厚い酸化膜形成に適する
希釈酸化	酸素、水蒸気を窒素ガスなどで希釈	常圧	膜厚制御が容易で、薄膜形成に適する
高圧 (加圧) 酸化	酸素ガス、水蒸気	高圧	酸化速度が速く、厚い酸化膜形成や低温酸化に適する
プラズマ酸化	プラズマ励起した酸素ラジカル	減圧	ECRプラズマ、表面波プラズマなどにより極薄酸化膜に適する

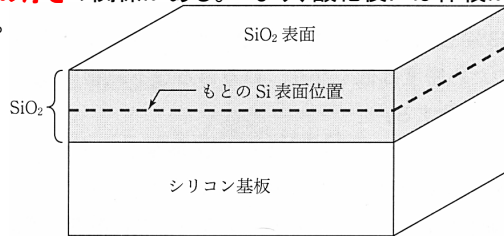
熱酸化膜の結晶構造: 石英(水晶)は、 SiO_2 が規則的に並んだ**結晶構造**(密度 2.65 [g/cm^3])をしているが、熱酸化膜は**アモルファス構造**(密度 2.21 [g/cm^3])をしている。熱酸化膜は密度が低くスカスカなので、不純物が容易に内部に入って拡散することができる。



熱酸化膜の成長1:

	モル質量 [g/mol]	密度 [g/cm ³]	モル体積 [cm ³ /mol]
Si	28.09	2.33	12.1
SiO ₂	60.08	約2.20	27.3

Siの厚さ: SiO₂の厚さ=12.1:27.3より、**Siの厚さ=0.44 × SiO₂の厚さ**の関係がある。つまり、酸化後には体積が膨張する。



熱酸化による二酸化シリコン膜の成長。

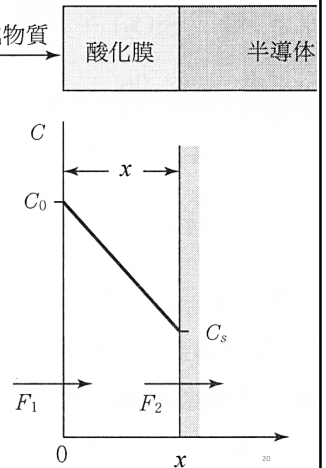
熱酸化膜の成長2:

酸化物質(酸素または水)は、表面から酸化膜中を拡散して界面に到達してSiを酸化する。今、酸化物質の濃度をC、酸化膜中の拡散係数をD、酸化膜の厚さをxとすると、酸化物質の流れF₁は、

$$F_1 = D \frac{dC}{dx} \cong \frac{D(C_0 - C_s)}{x},$$

(C₀, C_s: 表面と界面の酸化物質濃度)

となる。また、界面でSiが酸化される反応速度F₂は、



酸化物質の界面濃度C_sに比例するので、

$$F_2 = \kappa C_s, \quad (\kappa: \text{酸化反応速度定数})$$

となる。定常状態ではF₁=F₂=Fなので、C_sとFは

$$\frac{D(C_0 - C_s)}{x} = \kappa C_s, \quad \frac{DC_0}{\kappa x + D} = C_s, \quad F = \kappa C_s = \frac{DC_0}{x + D/\kappa},$$

となる。また酸化膜中には単位体たりN=2.2×10²² [個/cm³]のSiO₂分子があるので、単位時間あたりに成長する酸化膜の厚さは酸素(O₂)の場合はF/N個、水(H₂O)の場合は2分子必要なのでF/2N個となる。従って、酸化膜の厚さxは、

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F}{N'} = \frac{1}{N'} \cdot \frac{DC_0}{x + D/\kappa}, \quad (N' = N(\text{酸素}), 2N(\text{水}))$$

$$\left(x + \frac{D}{\kappa}\right) \frac{dx}{dt} = \frac{DC_0}{N'}, \quad \int \left(x + \frac{D}{\kappa}\right) \frac{dx}{dt} dt = \int \frac{DC_0}{N'} dt,$$

$$\frac{x^2}{2} + \frac{Dx}{\kappa} = \frac{DC_0}{N'} (t + \tau),$$

21

$$\left(x + \frac{D}{\kappa}\right)^2 = \left(\frac{D}{\kappa}\right)^2 + \frac{2DC_0}{N'} (t + \tau),$$

$$x = \sqrt{\left(\frac{D}{\kappa}\right)^2 + \frac{2DC_0}{N'} (t + \tau)} - \frac{D}{\kappa}$$

$$= \frac{D}{\kappa} \left\{ \sqrt{1 + \frac{2\kappa^2 C_0}{DN'} (t + \tau)} - 1 \right\},$$

となる(τは積分定数)。この時、酸化膜の厚さの初期値をx(0)=d₀とすると、積分定数τは下記の様になる。

$$d_0 = \frac{D}{\kappa} \left\{ \sqrt{1 + \frac{2\kappa^2 C_0}{DN'} \tau} - 1 \right\}, \quad \tau = \frac{N'}{2\kappa^2 C_0} \left\{ \left(1 + \frac{\kappa d_0}{D}\right)^2 - 1 \right\}$$

また、tが小さい時の酸化初期の酸化膜の厚さxは、

22

$$x = \frac{D}{\kappa} \left\{ \sqrt{1 + \frac{2\kappa^2 C_0}{DN'} (t + \tau)} - 1 \right\} \cong \frac{D}{\kappa} \left\{ 1 + \frac{\kappa^2 C_0}{DN'} (t + \tau) - 1 \right\} = \frac{\kappa C_0 (t + \tau)}{N'},$$

となり、時間に対して直線的に増加する。これは、酸化初期には界面に十分な酸素濃度があるので、酸化反応が律速過程になっているためである。一方、tが大きい酸化後期の酸化膜の厚さxは、

$$x = \frac{D}{\kappa} \left\{ \sqrt{1 + \frac{2\kappa^2 C_0}{DN'} (t + \tau)} - 1 \right\} \cong \sqrt{\frac{2DC_0}{N'} (t + \tau)},$$

となり、時間のルートに比例する。

23

これは、酸化物質の拡散の方が律速過程になっている、界面の酸素濃度が低くなったためである。また、xの対数を取ると、

$$(\text{初期}) \log x \cong \log \frac{\kappa C_0 (t + \tau)}{N'} = \log(t + \tau) + \log \frac{\kappa C_0}{N'},$$

$$(\text{後期}) \log x \cong \log \sqrt{\frac{2DC_0 (t + \tau)}{N'}}$$

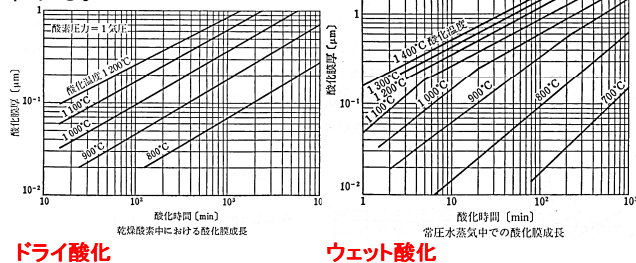
$$= \frac{1}{2} \log \frac{2DC_0 (t + \tau)}{N'} = \frac{1}{2} \left[\log(t + \tau) + \log \frac{2DC_0}{N'} \right],$$

となる(次の図)。

24

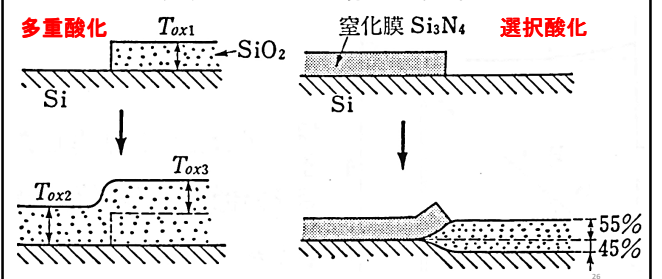
熱酸化膜の成長速度:

初期と比べて後期は傾きが半分にになる。また、一般にドライ酸化よりウェット酸化の方が成長速度が速いので、ウェット酸化は、フィールド酸化膜等の厚い酸化膜の形成に使われる。



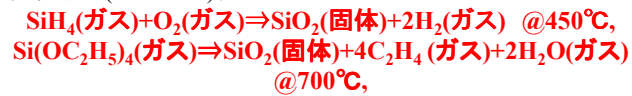
熱酸化膜による表面形状の変化:

Siを酸化すると体積が膨張するので、酸化膜の一部を除去した後再び酸化する多重酸化や、窒化膜のマスクを使って選択酸化するLOCOS(LOCAl Oxidation of Silicon)法では、表面に段差が出来たり、一部が盛り上がったりする。CMPで平らに戻すことができる場合もある。



CVD法によるSi酸化膜の成膜:

CVD法で作製した酸化膜は、熱酸化膜より多孔質で電気特性が悪いので、ゲート絶縁膜の様なトランジスタ性能に直結する箇所には使えない。成膜方法は、シラン(SiH_4)と酸素を原料とする方法と、テトラ・エチル・オルソ・シリケート($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; 通称TEOS)を原料とする方法がある。TEOSは室温で液体なので、キャリアガスのバブリングで基板上に供給する(MOCVD)。



シランの方は、低温成膜ができるので配線間絶縁膜を作るために良く使われる。一方、TEOSの方は高温成膜で膜質が熱酸化膜に比較的近いので、ポリシリコンゲート上の絶縁膜としてよく使われる。

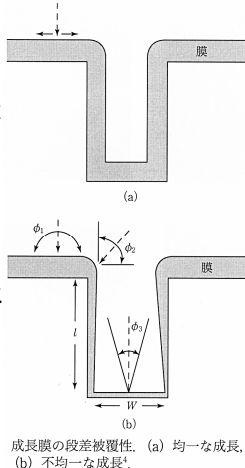
Si酸化膜の比較: 一般に低温成膜したものは、多孔質で低密度で膜質が悪いので、屈折率や絶縁耐電圧も低く、エッチング速度も速い。しかし、低温成膜でも成膜後に800°C以上で加熱すると、濃縮化が起こり、膜質が改善する。

特性	熱酸化 at 1000°C	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ at 450°C	TEOS at 700°C	$\text{SiCl}_2\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$ at 900°C
組成	SiO_2	$\text{SiO}_2(\text{H})$	SiO_2	$\text{SiO}_2(\text{Cl})$
密度 (g/cm^3)	2.2	2.1	2.2	2.2
屈折率	1.46	1.44	1.46	1.46
絶縁強度 ($10^6\text{V}/\text{cm}$)	>10	8	10	10
エッチング速度 ($\text{\AA}/\text{min}$) (100:1 $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}$)	30	60	30	30
エッチング速度 ($\text{\AA}/\text{min}$) (緩衝 HF)	440	1200	450	450
段差被覆性	—	非平滑	平滑	平滑

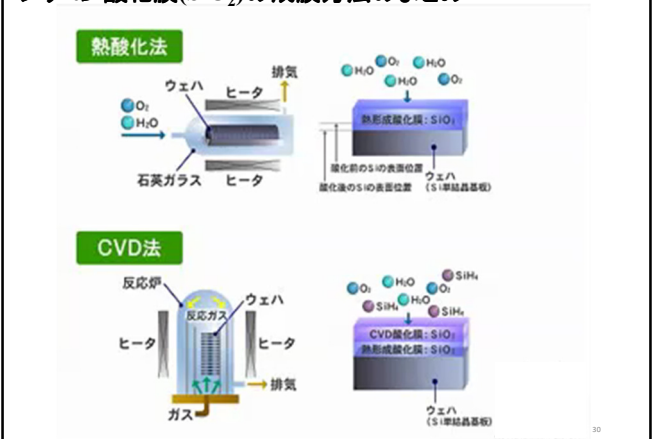
CVD法の段差被覆性:

表面に段差や穴などがあると、その場所では膜厚が均一にならない。特にシランを用いた低温のCVD法では反応物質の表面拡散が遅いため、不均一がより顕著になる。

右図で水平表面では $\phi_1=180^\circ$ の方向から反応物質が飛んで来るが、穴のふちでは半分の $\phi_2=90^\circ$ からしか来ないので、膜厚は半分になる。さらに穴の底では、 $\phi_3=\arctan(W/l)$ の方向からしか反応物質が来なくなるのでより薄くなる。穴の底で十分な膜厚がないとクラックが発生して不良品となる。



シリコン酸化膜(SiO_2)の成膜方法のまとめ:



Si窒化膜(Si₃N₄):

Si酸化膜は多孔質で水やNa原子を良く透過するので、その保護膜として高密度のSi窒化膜が良く使われる。また、Siの選択酸化(LOCOS)のマスクとしても窒化膜が使われる。

シリコン窒化膜とシリコン酸化膜の性質

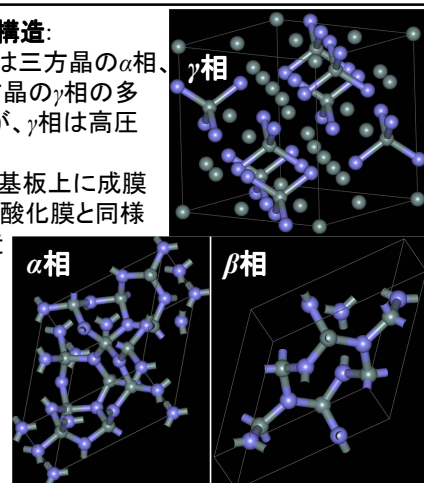
特性	単位	SiO ₂	Si ₃ N ₄
融点	℃	1600	1900
密度	g/cm ³	2.2	3.1
誘電率		3.9	7.5
熱膨張率	10 ⁻⁶ /℃	0.5	3.4
エッチレート	Å/min	1000	8

31

窒化ケイ素の結晶構造:

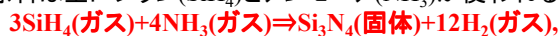
窒化ケイ素の結晶は三方晶のα相、六方晶のβ相、立方晶のγ相の多形が存在しているが、γ相は高压下でしか出来ない。

また一般的に、Si基板上に成膜したSi窒化膜は、Si酸化膜と同様にアモルファス構造になっている。



CVD法によるSi窒化膜の成膜: 10 [Pa]台の減圧CVDやプラズマCVDが良く使われる。(熱窒化膜は高温が必要なので難しい、後述) プラズマCVDは~300℃の低温で厚いSi窒化膜が成膜できるので、Al配線後の保護膜の成膜に使われるが、密度が低くて膜質も良くない。その他の用途には減圧CVD(成膜温度:700~800℃)が使われる。

原料は主にシラン(SiH₄)とアンモニア(NH₃)が使われる。

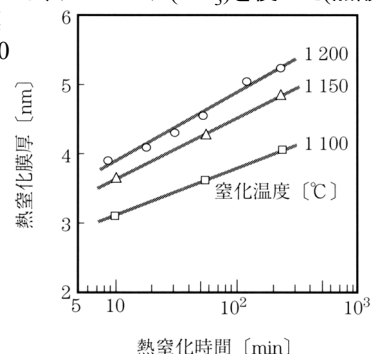


成膜法	減圧 CVD	プラズマ CVD
成膜温度 [℃]	900	300
屈折率	2.0	2.0~2.1
赤外吸収(Si-N) [cm ⁻¹]	850	~830
密度 [g/cm ³]	2.8	2.5~2.8
比誘電率	7.4	6~7

熱窒化法によるSi窒化膜(Si₃N₄)の成膜:

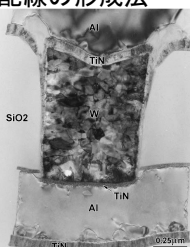
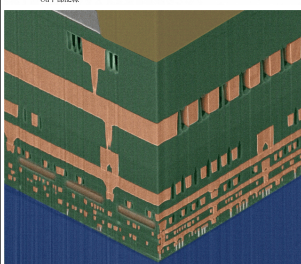
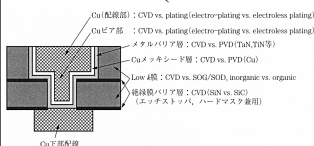
窒素ガス(N₂)を使った熱窒化膜は、成膜が困難なのでほとんど用いられない。しかし、アンモニア(NH₃)を使った(熱酸化膜を経た)熱窒化膜の成膜では1100~1200℃で3~5nmの熱窒化膜を成膜できる。

反応式は、
 $3\text{SiO}_2(\text{固体}) + 4\text{NH}_3(\text{ガス}) \Rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4(\text{固体}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ガス}),$
 となる。



熱窒化時間 [min]
アンモニアガス (NH₃) 中での熱窒化膜の生成

次回の予告: ポリシリコン膜と金属電極・配線の形成法 (プラグ、パッド、多層配線)



高融点金属・シリサイドの比抵抗

金属・シリサイド	融点 (℃)	比抵抗 (μΩcm)
W	3410	3.3
WSi ₂	2050	38.4
Mo	2625	3.4
MoSi ₂	1870	21.5
Ta	2850	13
TaSi ₂	2400	8.5
Ti	1820	54
TiSi ₂	1540	123

(Taは金属単体よりもシリサイドの方が比抵抗は低い!!)
 (R. C. Weast: "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press Inc. (1987))