前回の復習:
エッチング技術:
エッチング技術は、集積回路の様々な製造工程で使われている。
初期のエッチングは全てウェットエッチングであったが、微細化が進むと共に異方性のドライエッチングが良く使われるようになった。

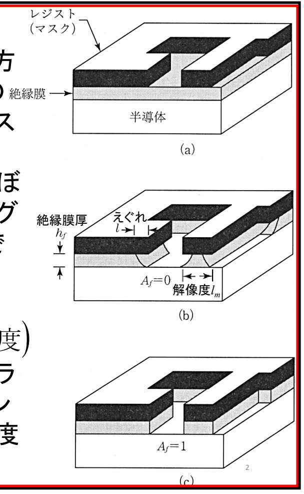
酸化膜エッチング	コンタクトホール	PR / SiO₂ / 下地 {熱酸化膜 BPSG膜等 (Si, ポリシリコン)
	ビアホール	PR / SiO₂ / 下地 {プラズマCVD TEOS/O₃ CVD SOG 等 (Al, Al/TiN)
シリコンエッチング	アイソレーションパターン (シリコントレンチ) トレンチキャパシタ	PR / SiO₂ / 下地 (Si)
	エッチバック (平坦化)	〈ホトレジスト使用せず〉
窒化膜エッチング	LOCOS パターン	PR / Si₃N₄ / SiO₂ / 下地 (Si)
	ボンディングパッド	プラズマ CVD SiN膜
	全面エッチング	LOCOS 酸化 終了後 (SiO₂マスク使用, PRは除去する)
ポリシリコン・シリサイド エッチング	ゲート電極	シリサイドまたはリフラクトリーメタル (WSi₂) (W) / PR / ポリシリコン / SiO₂ / 下地 (Si)
	キャパシタ電極	3次元構造の加工
メタルエッチング	Al電極配線	PR / 反射防止膜(TiN, α-Si等) / Al, Al合金 / 下地 (SiO₂) / バリア膜(TiN等)
	エッチバック (Wプラグ)	W / TiN / SiO₂〈ホトレジスト使用せず〉 / 下地 (Si, ポリシリコン, Al)
その他	強誘電体膜およびその電極材料のエッチング	――

(PR：ホトレジスト)

等方性と異方性エッチング:
一般にウェットエッチングは、等方性で縦方向と横方向に同程度の速さでエッチングされるので、マスクの下にえぐれができる(b)。
しかし、ドライエッチングは、ほぼ異方性で縦方向だけがエッチングされ、マスクの下にはえぐれができにくい(c)。異方度A_fは、

$$A_f = 1 - l / h_f = 1 - R_l / R_f,$$
$$(R_f, R_l: 縦横方向のエッチ速度)$$

と定義され、ウエットで0程度、ドライで1程度となる。等方性エッチングの場合は、絶縁膜厚h_fを解像度l_mの1/3以下にする必要がある。



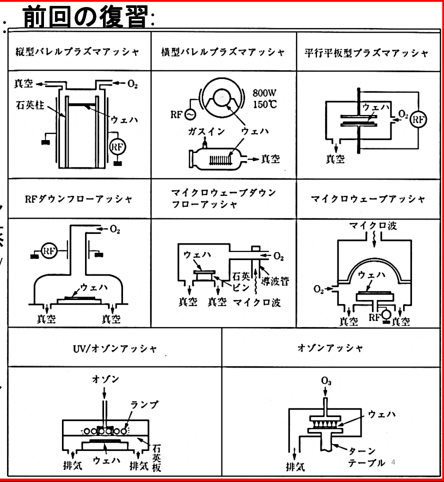
2

前回の復習:
ウェットエッチング:
エッチング液中にウェハーを侵すディップ(バッチ)式と液を吹き付けるスプレー(枚葉)式等がある。スプレー式の方がエッチ速度と均一性が高いため良く使われる。かつては、ウェットエッチングも良く使われたが、最近ではウェハーの全面エッチング等に使われる。

ドライエッチング:
反応ガスを減圧チャンバー内に流してエッチングする。反応ガスをプラズマ励起で中性ラジカルやイオンにして、ウェハー上の材料をエッチングする化学的効果と、イオンを加速してウェハーをスパッタリングする物理的効果の両方を使う。前者は等方性で後者は異方性である。この2つの効果の割合の違いで複数の手法がある。

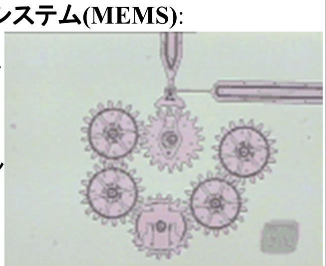
3

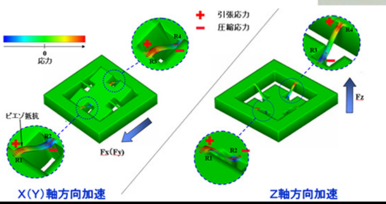
フォトレジスト除去: **前回の復習**:
ドライ剥離とウェット剥離がある。現在は、ドライ剥離が主流。プラズマアッシャは酸素を反応ガスとして、レジストをCO_2と水蒸気に分解する。光/オゾンアッシャは、オゾン(O_3)とUV光照射で発生した酸素で、レジストを分解する。



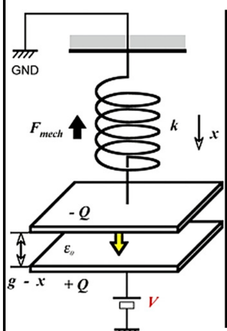
4

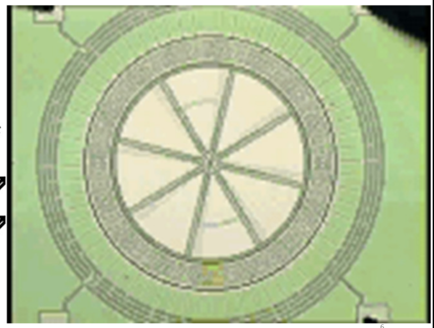
マイクロエレクトロメカニカルシステム(MEMS):
集積回路製造のフォトリソグラフィーとエッチング技術が高度に発達したので、機械部品(センサー、アクチュエータ、電子回路等)を一つのシリコン基板上に集積した微小機械製作(マイクロマシニング)ができる様になった。





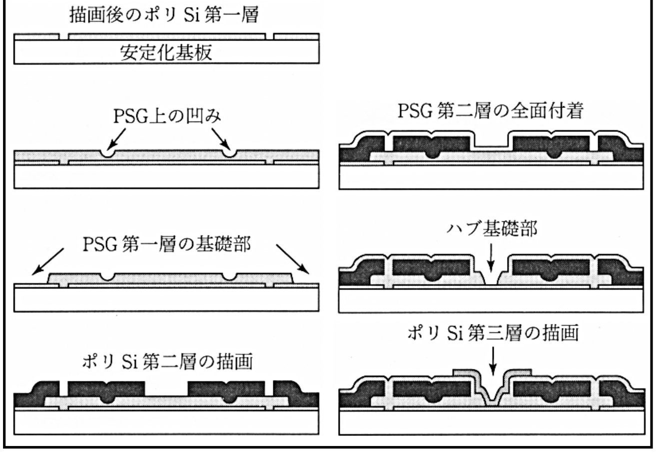
静電マイクロモータ: MEMS技術で作ったモーターである。回転子と外側の電極間に電圧をかけると、両電極に逆電荷が溜まって静電引力が発生しモーターが回る。



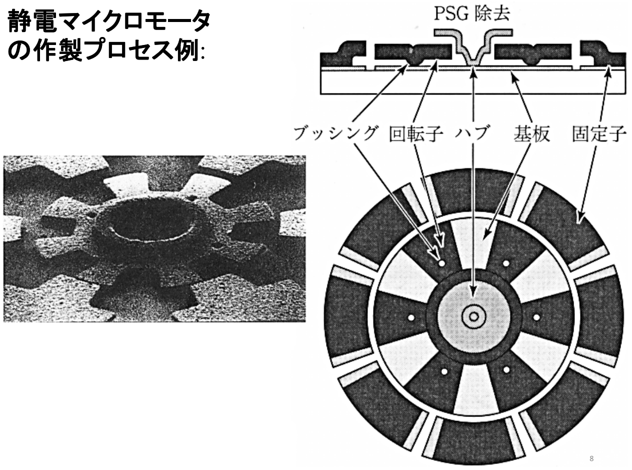


6

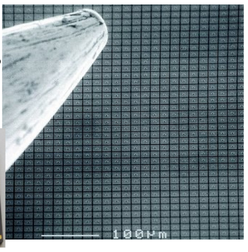
静電マイクロモータの作製プロセス例:

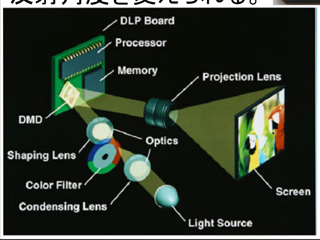


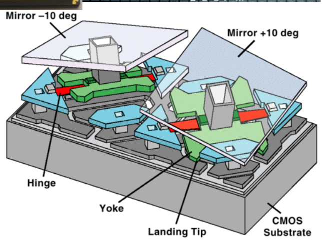
静電マイクロモータの作製プロセス例:



DLP(Digital Light Processor):
DMD(Digital Mirror Device)ともいう。10数μmのサイズのマイクロミラーを100万個程度格子状に配列した光学デバイス。各マイクロミラーはねじれ軸周りに傾斜させることができ、光の反射角度を変えられる。

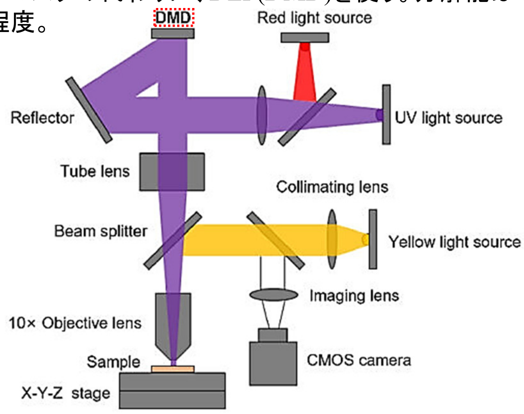




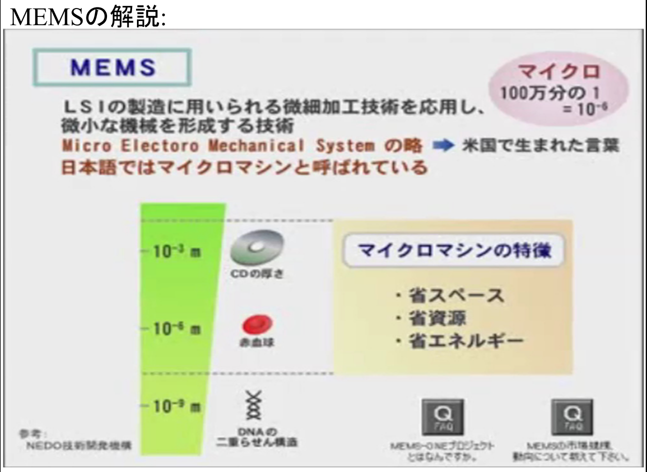


(参考) マスクレス露光装置

フォトマスクの代わりに、DLP(DMD)を使う。分解能はサブμm程度。



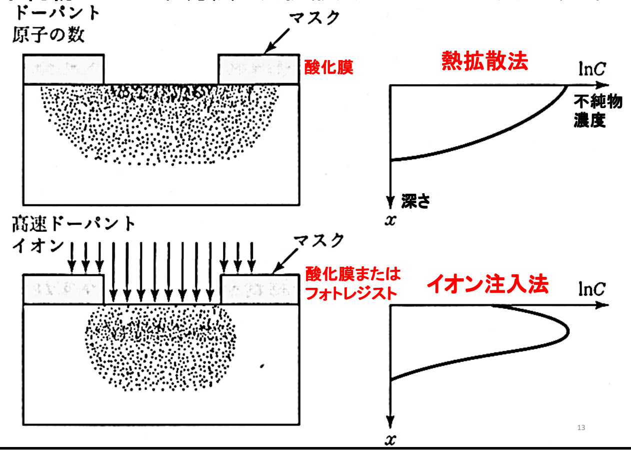
MEMSの解説:



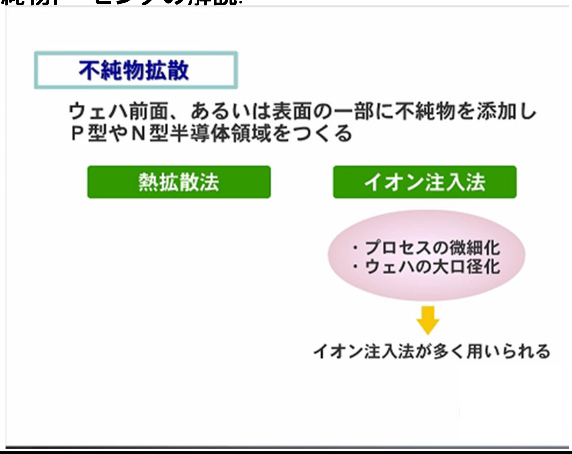
不純物ドーピング:半導体の電気的性質(n型、p型)を変える。

pn 接合の形成	バイポーラ LSI	アイソレーション領域 コレクタ埋込み領域 ベース領域 エミッタ領域 など
	CMOS LSI	ウェル形成 ソース／ドレイン形成
抵抗の形成	シリコン ポリシリコン	pn 接合による抵抗 不純物制御による抵抗値制御
不純物濃度制御	チャネルストップ（フィールドドープ） 反転層形成の防止 バイポーラトランジスタの特性向上（反転層の防止） チャネルドープ（しきい値電圧—V_{th} 制御）	
導電性の向上	ポリシリコン中への不純物導入（ゲート，配線，キャパシタ電極）	
分離層の形成	SIMOX における酸素の深い打込み	
ウェハ分離	水素イオンの注入によるウェハの分離	
ゲッタリング	Ar イオンの注入によるウェハ背面へのダメージ層導入	

不純物ドーピング方法: 熱拡散法とイオン注入法がある。



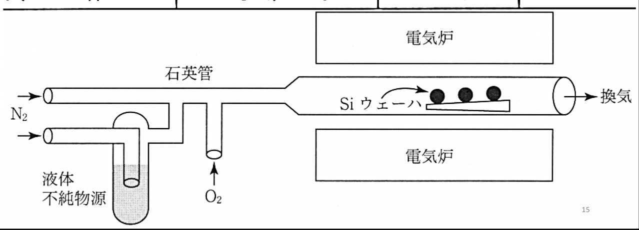
不純物ドーピングの解説:



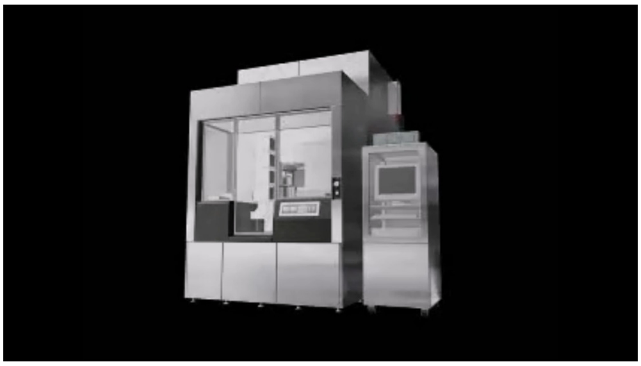
熱拡散法: 液体の不純物源を直接塗布するか、液体の不純物源を不活性ガスでバブリングするか、気体の不純物源を石英炉内に導入して、Si基板を800~1200℃で加熱する。

熱拡散に用いられる不純物源

	p 形	n 形	
	ほう素（B）	りん（P）	ひ素（As）
液　　体	BCl_3	$POCl_3$，PCl_3	
気　　体	B_2H_6，BF_3	PH_3	AsH_3



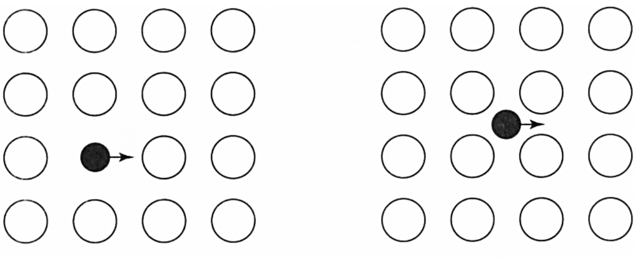
縦型熱拡散炉:



熱拡散法の拡散方程式: 熱拡散法では、不純物は結晶の空格子点(a)や格子間位置(b)を通って結晶中を拡散する。この不純物の流れFは不純物濃度Cの勾配に比例するので、深さ方向をx方向、拡散時間をt、拡散係数をDとすると、

$$F(x,t) = -D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}, \quad (9.1)$$

と書ける。



(a)　(b)

また、結晶内部の深さxにある(面積1で高さΔxの)微小体積Δx内の不純物量($C(x,t)\Delta x$)の時間変化は、(入ってくる不純物−出ていく不純物)と等しいので、

$$\{C(x,t+\Delta t) - C(x,t)\}\Delta x = \{F(x,t) - F(x+\Delta x,t)\}\Delta t,$$

$$\frac{C(x,t+\Delta t) - C(x,t)}{\Delta t} = -\frac{F(x+\Delta x,t) - F(x,t)}{\Delta x},$$

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial F(x,t)}{\partial x}, \quad (9.2)$$

となる。よって、(9.1)式を(9.2)式に代入すると、

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}, \quad (9.3)$$

が得られる。この式をフィック(Fick)の方程式という。また、拡散係数Dは温度の関数であり、活性化エネルギーE_aを使うと、

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (9.4)$$

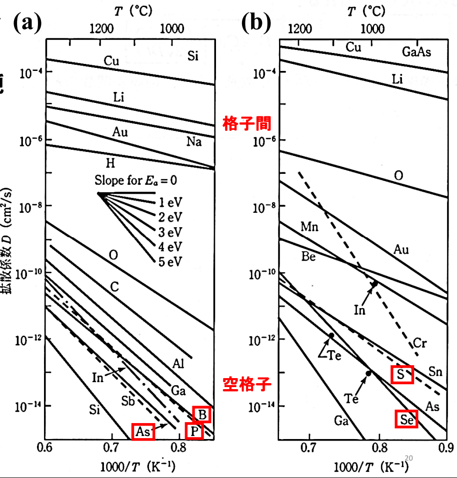
と書ける。

D_0は温度Tが∞の時の拡散係数と定義される。活性化エネルギーE_aは、格子間拡散では隣の格子間位置に移る時の障壁の高さ(0.5~2eV程度)であり、空格子拡散では移り先のSiを押しのけて空格子を形成するのに必要なエネルギー(3~5eV程度)である。従って、実験的にE_aを測定すれば、不純物拡散が格子間拡散なのか空格子拡散なのかが分かる。

次スライドの様に、Si基板ではCu,Li,Na,H等の不純物が格子間拡散で、O,C,Al,B,P,As等の不純物が空格子拡散となる。

SiとGaAs基板での格子間拡散と空格子拡散不純物:

拡散係数の温度依存性. (a) Si, (b) GaAs[4,5].



表面不純物濃度が一定の場合の拡散分布:

フィックの方程式から不純物ドーピング後の基板内の不純物濃度分布を求めてみよう。今、不純物が気相から半導体表面に常に供給されていて、表面(x=0)での不純物濃度は一定値(C_S)とする。その場合、初期条件(t =0)と境界条件は、

$$C(x,0) = 0\ (x \neq 0), \quad C(0,t) = C_S, \quad C(\infty,t) = 0, \quad (9.5)$$

となる。この時のフィックの方程式の解は、

$$C(x,t) = C_S\left\{1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2}dy\right\}$$

$$\equiv C_S\left\{1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right\}, \quad (9.6)$$

となる。(9.6)式のerfを誤差関数(補足1)という。証明のために、実際に(9.6)式をフィックの方程式に代入してみよう。

$$\left(C(x,t) = C_S\left\{1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2}dy\right\}, \quad (9.6)\right),$$

Cをtで微分: $\dfrac{\partial C}{\partial t} = -\dfrac{2C_S}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \cdot \dfrac{-x}{4\sqrt{Dt^3}} = \dfrac{C_S x}{2\sqrt{\pi D t^3}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}},$

Cをxで微分: $\dfrac{\partial C}{\partial x} = -\dfrac{2C_S}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \cdot \dfrac{1}{2\sqrt{Dt}} = \dfrac{-C_S}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}},$

xでさらに微分: $\dfrac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{-C_S}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\right)$

$$= \frac{C_S}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \frac{2x}{4Dt} = \frac{C_S x}{2\sqrt{\pi D^3 t^3}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}},$$

従って、 $\dfrac{\partial C}{\partial t} = \dfrac{C_S x}{2\sqrt{\pi D t^3}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} = D\dfrac{\partial^2 C}{\partial x^2},$ (証明終)

また念のために、初期条件と境界条件も確認してみると、

$$\left\{\begin{array}{l}\text{初期条件}: C(x,0) = 0\ (x \neq 0), \\ \text{境界条件}: C(0,t) = C_S, \quad C(\infty,t) = 0,\end{array}\right\} \quad (9.5)$$

$$C(x,0) = \lim_{t\to 0} C_S\left\{1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2}dy\right\}$$

$$= C_S\left\{1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty} e^{-y^2}dy\right\} = C_S\{1-1\} = 0, \text{(補足2 参照)}$$

$$C(0,t) = C_S\left\{1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{0} e^{-y^2}dy\right\} = C_S,$$

$$C(\infty,t) = C_S\left\{1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty} e^{-y^2}dy\right\} = 0,$$

となり、初期条件と境界条件もきちんと満たされていることがわかる。

次に、不純物拡散開始時刻をt =0として、ある時間t までに基板にドーピングされた不純物総量$Q(t)$を求めよう。$Q(t)$は、

$$Q(t) = \int_0^{\infty} C(x,t)dx = \int_0^{\infty} C_S\left\{1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2}dy\right\}dx$$

$$= \frac{2C_S}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty}\left\{\frac{\sqrt{\pi}}{2} - \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2}dy\right\}dx \quad \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} = \int_0^{\infty} e^{-y^2}dy\right)$$

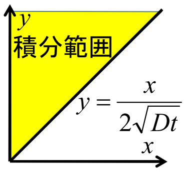
$$= \frac{2C_S}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty}\left\{\int_0^{\infty} e^{-y^2}dy - \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2}dy\right\}dx$$

$$= \frac{2C_S}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty} dx \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-y^2}dy,$$

となる。ここで、積分範囲を変換すると、

$$\int_0^{\infty} dx \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-y^2} dy = \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy \int_0^{2\sqrt{Dt}y} dx,$$

となるので、



$$Q(t) = \frac{2C_s}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-y^2} dy$$

$$= \frac{2C_s}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy \int_0^{2\sqrt{Dt}y} dx$$

$$= \frac{2C_s\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} 2ye^{-y^2} dy = \frac{2C_s\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \left[-e^{-y^2}\right]_0^{\infty} = \frac{2C_s\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}}$$

$$\cong 1.13 C_s\sqrt{Dt}, \quad (9.7)$$

となり、不純物総量$Q(t)$は時間と共に単調に増加する。また、を拡散長という。

不純物総量が一定の場合の拡散分布:
今度は、液体不純物塗布の様に、一定量(単位面積当たりQ_s)の不純物を基板表面にあらかじめ堆積させた後に不純物を拡散させる場合について、基板内の不純物濃度分布をフィックの方程式から求めてみよう。この場合の初期条件と境界条件は、

$$C(x,0) = 0 \ (x \neq 0), \int_0^{\infty} C(x,t)dx = Q_s, C(\infty,t) = 0, (9.8)$$

となるので、フィックの方程式の解は、

$$C(x,t) = \frac{Q_s}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, \quad (9.9)$$

となる。証明のために、実際に(9.9)式をフィックの方程式に代入してみよう。

Cをtで微分: $$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{-Q_s}{2\sqrt{\pi D t^3}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} + \frac{Q_s}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \cdot \frac{x^2}{4Dt^2}$$
$$= \left(\frac{x^2}{2Dt} - 1\right) \frac{Q_s}{2\sqrt{\pi D t^3}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}},$$

Cをxで微分: $$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{Q_s}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \cdot \frac{-2x}{4Dt} = \frac{-2Q_s x}{4Dt\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}},$$

xでさらに微分: $$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{-2Q_s}{4Dt\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$
$$-\frac{2Q_s x}{4Dt\sqrt{\pi Dt}} \cdot \frac{-2x}{4Dt} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} = \left(\frac{x^2}{2Dt} - 1\right) \frac{Q_s}{2D\sqrt{\pi D t^3}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}},$$

従って、$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{x^2}{2Dt} - 1\right) \frac{Q_s}{2\sqrt{\pi D t^3}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

(証明終)

また念のために、初期条件と境界条件も確認してみると、

$$\left(\begin{array}{l} \text{初期条件}: C(x,0) = 0 \ (x \neq 0), \\ \text{境界条件}: \int_0^{\infty} C(x,t)dx = Q_s, \quad C(\infty,t) = 0, \end{array}\right) \quad (9.8)$$

$$C(x,0) = \lim_{t \to 0} \frac{Q_s}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} = 0, \qquad \left(u \equiv \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\int_0^{\infty} C(x,t)\,dx = \int_0^{\infty} \frac{Q_s}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx = \frac{2Q_s}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-u^2} du = Q_s$$

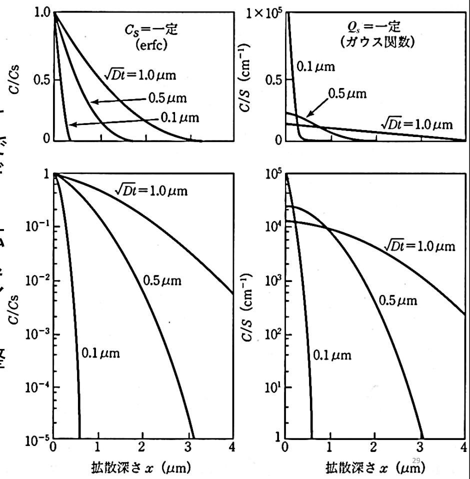
$$C(\infty,t) = \frac{Q_s}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\infty} = 0, \qquad \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} = \int_0^{\infty} e^{-u^2} du\right)$$

となり、満たされていることがわかる。また、この場合は、不純物の表面密度は、

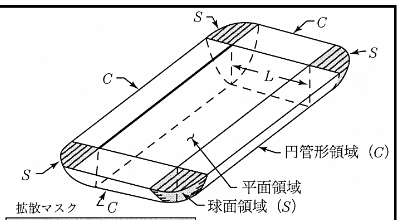
$$C(0,t) = \frac{Q_s}{\sqrt{\pi Dt}}, \quad (9.10)$$ となり、時間と共に減少していく。

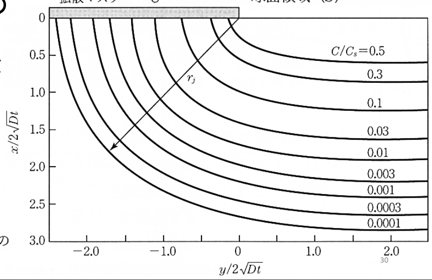
(9.6)、(9.9)式のグラフ:

最初に少量だけ表面濃度一定で拡散させ(プレデポジション)、次に総量一定で拡散させて(押し込み、またはドライブイン)、不純物濃度分布を調整する方法を2段階拡散という。



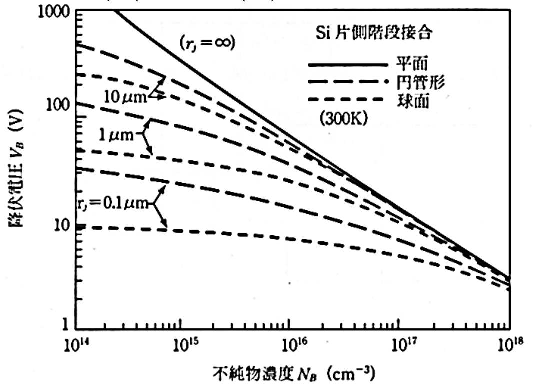
横方向の不純物拡散:
マスクの縁や角では、マスクの下にも不純物が拡散し、円管形や球面形の領域ができる。
　そこに電圧が印加されると、その部分の電界の大きさが平面領域より大きくなるので、降伏電圧が低下する。
(次のスライド)





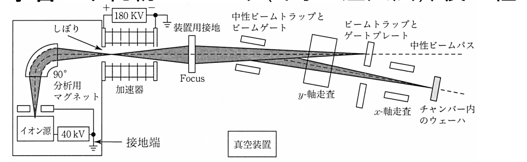
酸化膜窓の縁での拡散分布の等濃度線. r_jは曲率半径[14].

平面、円管形(縁)、球面形(角)領域の降伏電圧:

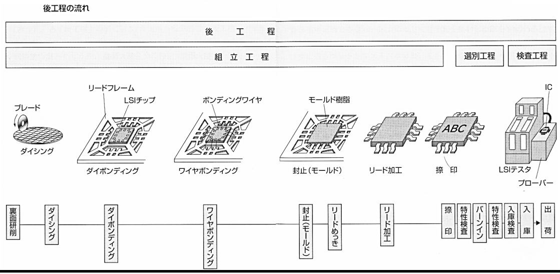


片側階段接合で円筒形および球面接合構造を有する場合の降伏電圧と不純物濃度.[7] r_j は図30に示す曲面の半径.

次回の予告: 不純物ドーピング(イオン注入法)、後工程



中エネルギーイオン注入装置の概略.



(補足1)誤差関数:

誤差関数のまとめ

$$\mathrm{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy$$

$$\mathrm{erfc}(x) \equiv 1 - \mathrm{erf}(x)$$

$$\mathrm{erf}(0) = 0$$

$$\mathrm{erf}(\infty) = 1$$

$$\mathrm{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} x \quad \text{for } x \ll 1$$

$$\mathrm{erfc}(x) \cong \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-x^2}}{x} \quad \text{for } x \gg 1$$

$$\frac{d}{dx} \mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2}$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \mathrm{erf}(x) = -\frac{4}{\sqrt{\pi}} x e^{-x^2}$$

$$\int_0^x \mathrm{erfc}(y')\, dy' = x\, \mathrm{erfc}(x) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} (1 - e^{-x^2})$$

$$\int_0^\infty \mathrm{erfc}(x)\, dx = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

(補足2)

$$\left(\int_0^\infty e^{-y^2} dy\right)^2 = \left(\frac{1}{2}\int_{-\infty}^\infty e^{-y^2} dy\right)^2 = \frac{1}{4}\int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty e^{-(x^2+y^2)} dxdy,$$

ここで、直交座標から極座標に変数変換を行うと、ヤコビアンJは以下の様になるので、(微分・積分III参照)

$$\begin{cases} x = r\cos\theta \\ y = r\sin\theta \end{cases}, J = \begin{pmatrix} \partial x/\partial r & \partial x/\partial\theta \\ \partial y/\partial r & \partial y/\partial\theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -r\sin\theta \\ \sin\theta & r\cos\theta \end{pmatrix},$$

$$dxdy = (\det J) dr d\theta = (r\cos^2\theta + r\sin^2\theta) dr d\theta$$
$$= r \cdot dr d\theta,$$

よって、求める積分は、

$$\frac{1}{4}\int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty e^{-(x^2+y^2)} dxdy = \frac{1}{4}\int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\theta \cdot r e^{-r^2} = \frac{\pi}{2}\int_0^\infty r e^{-r^2} dr$$

$$= \frac{\pi}{2}\left[-e^{-r^2}/2\right]_0^\infty = \frac{\pi}{4}, \quad \int_0^\infty e^{-y^2} dy = \sqrt{\frac{\pi}{4}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad \text{となる。}$$