

低溶存酸素濃度超純水による Si 表面処理 およびフッ酸溶液処理の問題点

金 谷 宏 行

(株) 東芝 材料デバイス研究所* 〒210 川崎市幸区小向東芝町 1

(1995年 9 月14日受理)

Treatment of Si Surfaces used by Ultra-Pure Water with Low Dissolved Oxygen and Problems of HF Solution Treatment

Hiroyuki KANAYA

Materials & Devices Laboratories, TOSHIBA Corporation
1 Komukai Toshiba-cho, Saiwaiku, Kawasaki 210

(Received September 14, 1995)

本解説では、フッ酸系溶液による Si 表面の水素終端化および低溶存酸素濃度超純水の今後の LSI プロセスに対する役割をはじめに概説する。つぎに、低溶存酸素濃度超純水を用いた Si 表面処理、および、フッ酸系溶液処理をプロセスに用いる場合の問題点について、筆者の実験結果をまじえて論じる。

1. フッ酸系溶液処理による Si 表面の水素 終端化と LSI プロセスへの応用

化学的に安定で、低温除去可能な Si 表面の保護膜として、フッ酸系溶液処理による水素終端化は近年たいへん注目されるようになった。フッ酸処理した Si 表面は電気的には完全な表面であり、この表面の再結合速度は、良好な Si/SiO₂ 界面よりも遅くなることが報告された¹⁾。当初、フッ酸処理した Si 表面は、フッ素によりパッシベートされていると考えられていたが²⁾、実はフッ素は前記 Si 表面上の主な元素ではなく、Si 表面上は、主に水素で覆われていることがわかった^{1,3~6)}。低速電子線回折法 (LEED)⁷⁾、電子エネルギー損失分光法 (EELS)^{3~6)} による測定結果から、フッ酸処理した Si 表面のダングリングボンドは主に水素で終端され、再構成していない面であることが示された。また、フーリエ変換赤外分光法 (以下、FT-IR) によるフッ酸処理水素終端 Si 表面の報告がなされ、その表面は原子レベルで凹凸であることが示される⁸⁾。

その後、pH 調整緩衝フッ酸溶液^{9~11)}、純水ボイル処理^{12~15)} などによる Si(111) 表面の原子レベルの平坦化が

報告され、これらの発表をきっかけに、フッ酸系溶液処理した Si 表面形態に関する多くの研究がなされてゆく。

Si(100) 基板を用いた半導体デバイスが主流であることを考えると、低温でのウェット処理により、Si(100) 表面が原子レベルで平坦化されれば、低温化が不可欠な今後の LSI プロセスにとって、その意義は大きいと考えられる。DRAM、EEPROM などに代表される半導体デバイスの高集積化に伴い、酸化膜が数 nm 以下になっていく中、酸化膜形成前の Si 表面の平坦性は重要と考えられるためである。Si(100) 表面の平坦度がどの程度必要かはまだ定量的には明示されていないが、平坦性のよりいっそうの改善は、だれもが求めているところである。

Si 表面のフッ酸系溶液処理による水素終端化は、上述のような Si(111) の原子レベルの平坦化だけで注目されたわけではない。大気中での Si 表面酸化を抑制できること^{6,16)}、また、表面上のほとんどの水素が 550℃ の前後の熱処理で除去が可能であること^{17,18)} などから、水素終端化が Si 表面の保護膜に有望であったからである。微細化が進む LSI において急峻な不純物プロファイルを実現するためには、低温プロセスは不可欠である。その意味で、550℃ の加熱処理で、清浄な Si 表面を達成することができると水素終端化法は、たいへん重宝なものとなる。

* (株) 現在、東芝 半導体デバイス技術研究所

近年、超高真空化学気相蒸着 (UHV-CVD) 法による Si 系薄膜を用いた高速トランジスタの研究がなされており、この薄膜作成の低温前処理としてフッ酸溶液処理は有効となる^{19~21)}。また、Al 電極蒸着直前の前処理に用いれば、Si 表面が酸化膜フリーとなるため、熱処理なしで直列抵抗の低下が期待できる。

2. 低溶存酸素濃度超純水

実際の LSI 工程では、フッ酸系溶液仕上げの状態でつぎの工程に進むことはなく、純水リンス工程が不可欠となる。実際、Si(111) の平坦化溶液として報告されているフッ化アンモニウム系溶液で処理した Si 表面には、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ などの物質が残存していることも報告されており²²⁾、このような物質を洗浄するためにも純水リンスは不可欠となる。

しかし、フッ酸処理により形成した水素終端 Si 表面は、通常の純水工程で洗浄を行うと Si 表面の酸化が生じてしまう³⁾。このような純水中での酸化は、上記 Si 成膜形成や Al 電極の形成前にはなるべく抑制したい。

1989 年、東北大、大見らから「超クリーン化技術」の中のキーププロセスの一つとして“低溶存酸素濃度超純水”の報告がなされた^{23,24)}。フッ酸処理した水素終端 Si 表面の純水中での酸化が、超純水中の溶存酸素濃度に依存しており、超純水中の溶存酸素濃度を低下 (20ppb) させることにより、水素終端 Si 表面の酸化が抑制できるというものであった。また、大見らは、金属電極形成の前処理を、希フッ酸溶液処理 + 低溶存酸素濃度超純水洗浄 (N_2 中) を用いて行うことにより、金属電極の低抵抗化、ばらつきの減少が得られることを報告している²⁵⁾。

このような背景のもと、高集積化する LSI のための、「Si 表面の平坦化および低温プロセス化」にとって、低溶存酸素濃度処理した Si 表面形態の把握およびフッ酸系溶液処理プロセスの総合的な検討が重要になる。

以下、上記処理に関する筆者の研究結果およびその問題点について、次章で述べる。

3. 低溶存酸素濃度超純水処理およびフッ酸処理した水素終端 Si 表面

3.1 低溶存酸素濃度超純水中での水素終端 Si 表面形態の原子レベルの変化

図 1, 2 に、希フッ酸溶液 (1%) + 低溶存酸素濃度 (~5ppb) 超純水処理 (0~45 時間) した Si(100) 表面の透過法および減衰全反射法 (ATR)-FT-IR 測定スペクトルをそれぞれ示す²⁶⁾。

2000~2100 cm^{-1} のレンジでは、超純水リンス処理時間が増加するにつれ、ピークの強度が増加していること

がわかる。超純水 1 時間処理したサンプルは、ブロードな 2084 cm^{-1} ピークが観測されるのに対し、超純水 20 時間以上処理したサンプルは、2081, 2089 cm^{-1} の鋭いピークが観測される。図 3 は、超純水 20~45 時間処理した Si 表面の反射高速電子線回折法 (以下、RHEED) 像である²⁶⁾。スポットの回折像が観測されることから、表面には、マクロな凹凸があることがわかる。また、図 3 (1) [011] 入射の RHEED パターンでは各スポット間に [111] ストリークが、(2) [001] 入射では [110] ストリークが観測されている。これらのストリークから、超純水 20~45 時間サンプル表面には、(110), (111) ファセットの存在が示唆される。実際、図 1, 2 で観測された FT-IR スペクトルでは、2081, 2089 cm^{-1} が観測されているが、2081 cm^{-1} は (111) ファセットに起因し、2089 cm^{-1} は (110) ファセットに起因していると予想している。P. Jakob¹¹⁾, S. Watanabe²⁷⁾らは、(110) ファセットに対応する FT-IR ピークとして、2073 cm^{-1} と 2089 cm^{-1} を観測しており、これらの吸収は単一の構造から起因している振動モードとして同定している。本 FT-IR スペクトルでは、彼らが報告する 2073 cm^{-1} のピークが観測されていない、この原

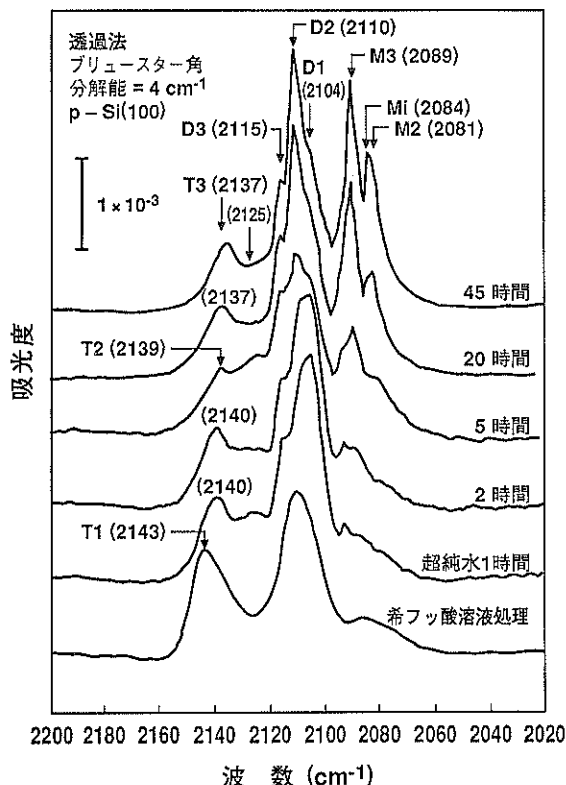


図 1 希フッ酸処理 + 低溶存酸素濃度超純水処理した Si(100) 表面の透過法 FT-IR スペクトル

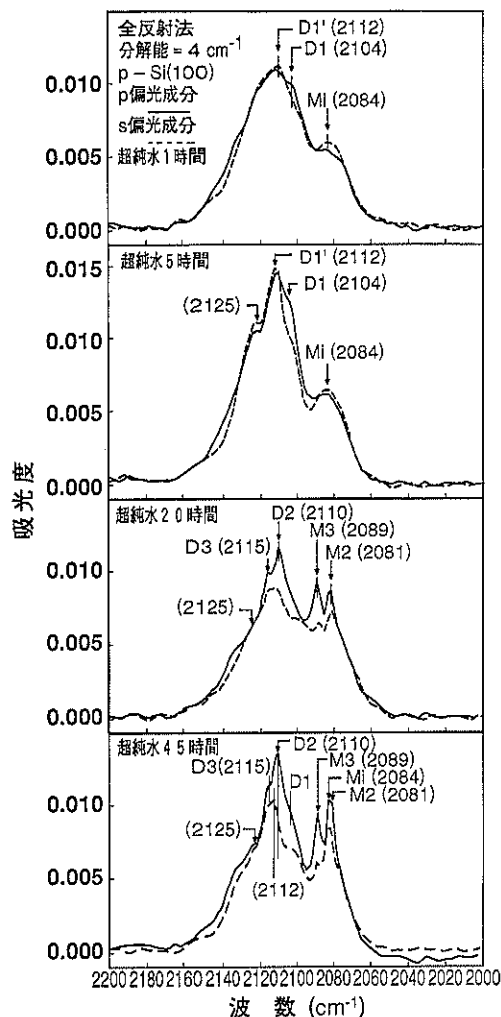


図2 希フッ酸処理 + 低溶存酸素濃度超純水処理した Si(100) 表面の減衰全反射法 FT-IR スペクトル

図は明確でない。しかし、少なくとも本 RHEED 測定からは (110) ファセットの存在が示唆される。

以上の結果より、超純水処理を長時間 (20 時間以上) 続けた Si(100) 表面上には、(110)、(111) ファセットが形成されることが示唆される。

2100~2200 cm^{-1} のレンジでも、超純水処理をしてゆくと、ピークが先鋭化し、表面の Si-H₂ 結合モードがそろってくる。超純水 1~5 時間の処理では、D1(2104 cm^{-1}) と D1'(2112 cm^{-1}) が観測される。図 2 より、D1 の p 偏光成分の強度は、s 偏光成分よりも強くなっている。この D1, D1' は、それぞれ、対称伸縮振動 (symmetry) と非対称伸縮振動 (antisymmetry) モードに対応し、表面に対して垂直な Si-H₂ (vertical dihydride) であることが推測されている^{28,29)}。しかし、この D1, D1' は、平坦な Si(100) 面上に存在する Si-H₂ が示す FT-IR ピークとは異なっており²⁸⁾、上記超純水処理 Si 表面が原子レベルで平坦でないことを示している。

以上の結果より、超純水 1~5 時間処理したサンプル表面は、フッ酸溶液処理後の表面と比べ平坦性が改善されているものの、原子レベルで平坦な (100) 面ではないことが推測される。

超純水 20 時間以上のサンプル表面は、D2(2110 cm^{-1}) ピークが顕著になり、D1, D1' は減少し始める。また、D2 ピークの p 偏光成分の強度は、s 偏光成分よりも強くなっている。超純水 20 時間以上処理を行った Si 表面上には、(110)、(111) ファセットの増加が示唆されることから、前記 D2 は、図 4 に示すような、(111)、(110) ファセットで形成されるテント構造の頂上に存在する Si-H₂ 結合であると予想している²⁶⁾。D2 ピークの半値幅は比較的狭く、ピーク強度も強いことから、D2 は比較的長い Si-H₂ 結合の列になることが予想できる。

上記 RHEED, FT-IR 測定結果より、表面の平滑性の

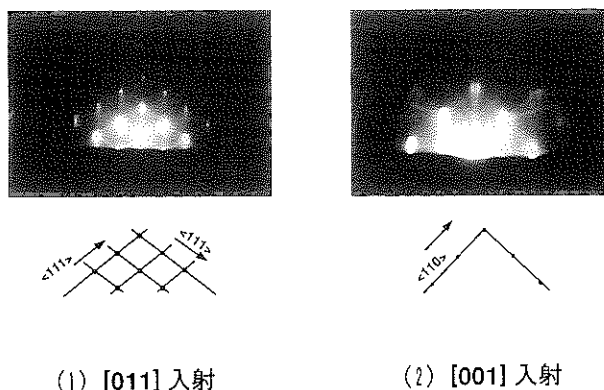


図3 希フッ酸処理 + 20~45 時間低溶存酸素濃度超純水処理した Si(100) 表面の RHEED 像 (1) [011] 入射, (2) [001] 入射

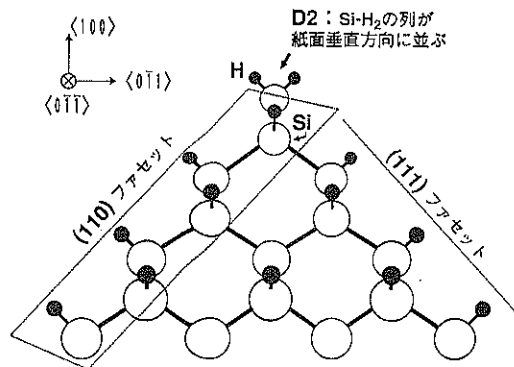


図4 長時間(20~45 時間)低溶存酸素濃度超純水処理したSi(100)表面形態のモデル

点においては、超純水1~5時間処理したSi表面が最も良く、20時間以上の超純水処理表面はマクロな凹凸があり、荒れていることが推測される。

なお、20時間超純水処理したSi表面形態は、150時間処理した表面と同じIRピークで構成されていた。すなわち、20時間以上の超純水処理以降のSi表面形態は、FT-IR測定上からは、飽和状態であると考えられる。また、本超純水処理でのSi表面のエッチング速度は、 $\sim 10\text{nm}/24\text{h}$ であった。

3.2 水素終端Si表面のクリーンルーム中での酸化

図5は、希フッ酸溶液(5%)処理した水素終端Si(100)表面を(1)大気中(クリーンルーム中)、(2)N₂中、および(3)N₂:O₂(=4:1, 湿度55%)の雰囲気中に20時間放置したときの表面酸化量をX線光電子分光法(XPS)で調べた結果である³⁰⁾。なお、(3)の雰囲気は、人工的に高純度N₂、O₂ガスを混ぜ、湿度を調節してある。

図より明らかなように、(1)のクリーンルーム中では酸化が生じているのに対し、(2)および(3)の雰囲気ではほとんど酸化が生じていない。(2)N₂中で酸化が生じないことは明らかであるが、(3)の水分と酸素を含む雰囲気中で、酸化が生じていない。

水素終端Si表面の酸化は、酸素と水分の共存により生じることが報告されているが^{23,24)}、本結果はこれとは一致しない。岡田らは、大気中の有機物(アセトン、メタノール)がフッ酸溶液処理した水素終端Si表面に吸着し、酸化を促進していることを報告している³¹⁾。彼らの結果を支持すると、クリーンルーム中に存在する有機成分が、(1)のSi表面の酸化を促進したと考えることができる。(3)の雰囲気では、有機成分の濃度が(1)に比べ低いため、酸化が生じなかったと予想できる。

水素終端Si表面の大気中での酸化は、酸素、水分だけでなく、有機成分にも依存していることが予想され

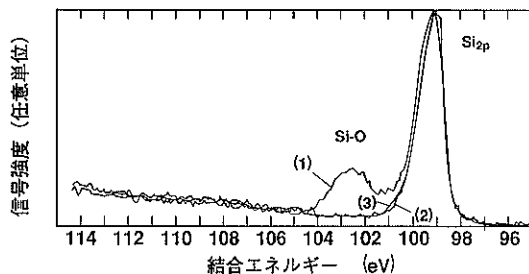


図5 希フッ酸処理したSi(100)サンプルを(1)クリーンルーム中、(2)N₂中、(3)N₂:O₂=4:1(湿度55%)中に20時間室温放置した後のX線電子分光測定結果

る。すなわち、クリーンルーム中の雰囲気から、Si表面の酸化に寄与する有機成分を制御すれば、水素終端Si表面のクリーンルーム中での酸化抑制が可能であることが予想される。

3.3 フッ酸系溶液を前処理に用いた際に生じるSi選択エビ表面上ピットの検討

酸化膜(100nm)でパターンニングされたSiウエハを希フッ酸溶液(1%) + 超純水処理(10分)した後、超高真空気相蒸着法で選択Si膜(250nm)をエビタキシャル成長した。選択成膜条件としては、Si₂H₆分圧= $2.5 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 、成長温度=700℃であり、使用した装置の到達真空度は $\sim 10^{-8}\text{Pa}$ である¹⁹⁾。

図6は、上記条件で成膜した選択Siエビ表面の顕微鏡写真である。5~ 10×10^6 個/cm²のピットが観測された³²⁾。このピットは、選択成長条件下でのみ観測され、非選択条件下でのSi成膜では観測されなかった。このピット部を透過型電子顕微鏡(TEM)により観測を行った。結果を図7に示す³²⁾。ピットの中心部に核部分(幅100~200nm, 高さ50~100nm)があり、非晶質であることが確認された。この核部分をエネルギー分散X線分光法(EDX)で評価したところ、酸素、シリコンで構成されていることがわかった。すなわち、選択条件下では、前記核部分(Si-O系非晶質)を回避しながらSiが成膜する結果、ピットが形成されていくことがわかった。

このピットは、酸化膜でパターンニングされたSi基板上的選択エビ条件下でのみ観測されたが、ミラーSi基板(酸化膜パターンが存在しない)上では、選択エビ条件下でも観測されなかった。すなわち、前記Si-O系非晶質は、希フッ酸溶液 + 超純水処理の際に酸化膜が溶解した物質がその起源になっていると推測できる。

なお、水素中($\sim 10\text{Torr}$)、1000℃以上の加熱処理を行うと上記Si-O系非晶質が除去できることを確認している。

現時点で、上記Si-O系非晶質の生成過程、起源などは明確でない。このようなSi-O系非晶質の存在は、LSI

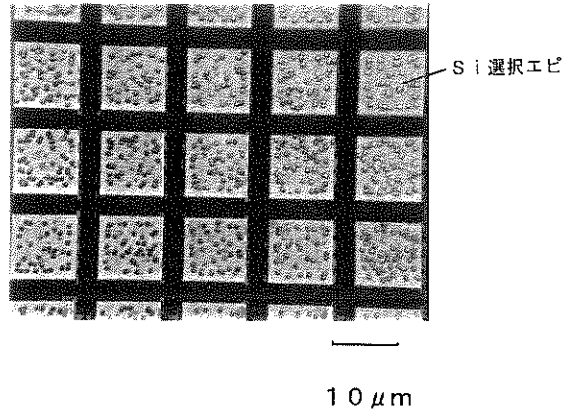


図6 選択成長条件で成膜した Si(100) エピ表面上ピットの顕微鏡写真

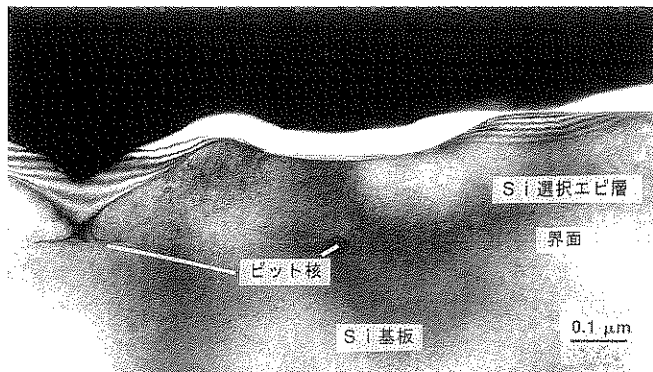


図7 ビット断面の透過型電子顕微鏡写真

形成の歩留まりの低下に結びつくことは明らかである。今後のLSIプロセスにフッ酸系溶液を用いた水素終端技術を適用してゆくには、上記問題の解決が不可欠となる。

4. ま と め

以上、フッ酸系溶液による Si 表面の水素終端化および低溶存酸素濃度超純水の今後のLSIプロセスに対する役割、問題点を述べた。

希フッ酸溶液処理後、低溶存酸素濃度超純水処理した Si 表面の平坦性は、その純水処理時間に依存することから、最適な処理時間の設定が必要である。

クリーンルーム中において、希フッ酸処理した水素終端 Si 表面の酸化を抑制するには、クリーンルーム中内の酸化に寄与する有機成分を見出す必要がある。

また、フッ酸系溶液プロセスを実際のLSI工程に適用していく場合、上記 Si-O 系非晶質の生成過程を検討する必要があるだろう。

文 献

- 1) E. Yablonovitch, D. L. Allara, C. C. Chang, T. Gmitter and T. B. Bright : Phys. Rev. Lett. **57**, 249 (1986).
- 2) B. R. Weinberger, G. G. Peterson, T. C. Eschrich and H. A. Krasinski : J. Appl. Phys. **60**, 3232 (1986).
- 3) M. Grunder and R. Schultz : "Deposition and Growth Limits for Microelectronics" ed. by G. W. Rubloff and G. Lucovsky, AIP Conf. Proc. No. 167 (American Institute of Physics, New York, 1988), pp. 329-337 ; Am. Vac. Soc. Ser. No. 4 (American Vacuum Society, Anaheim, 1988).
- 4) M. Grundner and H. Jakob : Appl. Phys. **A39**, 73 (1986).
- 5) D. Graf, M. Grundner and R. Schulz : J. Vac. Sci. Technol. **A7**, 808 (1989).
- 6) D. Graf, M. Grundner and R. Schulz : J. Appl. Phys. **68**, 5155 (1990).

- 7) P. O. Halm : Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **54**, 645 (1986).
- 8) V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari and S. B. Christman : Appl. Phys. Lett. **53**, 998 (1988).
- 9) G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari : Appl. Phys. Lett. **56**, 2104 (1990).
- 10) P. Jakob and Y. J. Chabal : J. Chem. Phys. **95**, 2897 (1991).
- 11) P. Jakob, Y. J. Chabal, K. Kuhnke and S. B. Christman : Surf. Sci. **302**, 49 (1994).
- 12) S. Watanabe, N. Nakayama and T. Ito : Appl. Phys. Lett. **59**, 1458 (1991).
- 13) S. Watanabe, M. Shigeno, N. Nakayama and T. Ito : Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 3575 (1991).
- 14) S. Watanabe and Y. Sugita : Appl. Phys. Lett. **66**, 1797 (1995).
- 15) S. Watanabe and Y. Sugita : Surf. Sci. **327**, 1 (1995).
- 16) T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishida, H. Kuroda and Y. Nagasawa : J. Appl. Phys. **64**, 3516 (1988).
- 17) N. Yabumoto, K. Minegishi, Y. Komine and K. Saito : Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L490 (1990).
- 18) S. Maruno, H. Iwasaki, K. Horioka, S. T. Li and S. Nakamura : Jpn. J. Appl. Phys. **21**, L263 (1982).
- 19) T. Oguro, K. Yamada, N. Sugiyama, K. Usuda, Y. Akasaki, T. Yoshitomi, C. Fiegna, M. Ono, M. Saito and H. Iwai : in IEDM '93 Technical Digest, P. 433.
- 20) B. S. Meyerson : Proc. IEEE **80**, 1592 (1992).
- 21) S. S. Iyer, M. Arienzo and E. de Fresart : Appl. Phys. Lett. **57**, 893 (1990).
- 22) T. Yasaka, K. Kanda, K. Sawara, S. Miyazaki and K. Suma : Appl. Phys. Lett. **55**, 562 (1989).
- 23) M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami and K. Suma : Appl. Phys. Lett. **55**, 562 (1989).
- 24) M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawasaki and M. Ohwada : J. Appl. Phys. **68**, 1272 (1990).
- 25) M. Miyawaki, S. Yoshitake and T. Ohmi : IEEE Electron Device Letters **11**, 448 (1990).
- 26) H. Kanaya, K. Usuda and K. Yamada : Appl. Phys. Lett. **67**, 682 (1995).
- 27) S. Watanabe, K. Horiuchi and T. Ito : Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 3420 (1993).
- 28) P. Dumas, Y. J. Chabal and P. Chakob : Surf. Sci. **269/270**, 867 (1992).
- 29) Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari and V. A. Burrows : J. Vac. Sci. & Technol. **A7**, 2104 (1989).
- 30) H. Kanaya : unpublished results.
- 31) C. Okada, H. Kobayashi, I. Takhashi, J. Ryuta and T. Shingyougi : Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L1031 (1993).
- 32) 金谷宏行, 今井聖支, 杉山直治 : 1995夏期応用物理学会講演会 28a PD 30.