

エタノール前処理 O_3 -TEOS-CVDを用いた $0.35\mu\text{m}$ 対応良質絶縁膜形成技術^{*1}

川崎製鉄技報
26 (1994) 2, 71-75

High Quality Dielectric Film for $0.35\text{-}\mu\text{m}$ Design Rule Application by O_3 -TEOS-CVD Using Ethanol Pretreatment



佐藤 伸良
Nobuyoshi Sato
ハイテック研究所 LSI
研究センター 主任研
究員(掛長)^{*2}



中野 正
Tadashi Nakano
ハイテック研究所 LSI
研究センター 主任研
究員(課長補)



太田 与洋
Tomohiro Ohta
ハイテック研究所 LSI
研究センター 主任研
究員(課長)・理博

要旨

テトラエチルオルソシリケート (TEOS) とオゾンを原料ガスに用いたシリコン酸化膜の常圧化学気相成長法 (APCVD) において、シリコン酸化膜形成前に新しい下地基板処理を加えることにより、段差のある下地の上にシリコン酸化膜を埋込やすく、なめらかに形成するプロセス技術を開発した。新シリコン酸化膜平坦化法は、シリコン酸化膜成膜前の下地基板に、エタノールをスピンコート法により塗布する方法である。この下地基板処理法により、従来の下地処理法では不可能な $0.3\mu\text{m}$ 幅で $1.2\mu\text{m}$ 深さの溝にシリコン酸化膜を埋込み、かつ上面は平坦な膜を形成することを見い出した。

Synopsis:

A new surface treatment, involving the spin coating of ethanol on a substrate prior to O_3 -tetraethylorthosilicate (TEOS) deposition by atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD), was found to be very effective for improving gap-filling properties and film quality. The deposited film has a flow-like surface shape, and can be used to fill trenches of $0.3\text{-}\mu\text{m}$ width and $1.2\text{-}\mu\text{m}$ depth which could not be filled by conventional O_3 -TEOS APCVD. The effects of surface treating by some other organic solvents are also reported and a possible mechanism is presented.

1 緒 言

LSI チップ内のメタル配線は、トランジスタの高密度化に伴い、一層から二層へと多層化している。多層の配線層間を電氣的に絶縁するための絶縁膜形成には、配線が多層化になるにしたがい、下地形状の凹凸を緩和するために、(1) 下地の深い溝を良好に埋め込むことができること、(2) 溝がある部分とない部分との段差を絶縁膜形成により緩和できること、(3) さらに配線の耐腐食性向上のための水分の少ない良質の絶縁膜が形成できること等が要求される。

従来、LSI 配線の絶縁膜にはシランと酸素を用いたプラズマ化学気相成長 (P-CVD, plasma enhancement chemical vapor deposition) 法、あるいは常圧化学気相成長 (APCVD, atmospheric pressure chemical vapor deposition) 法によるシリコン酸化膜等が用いられてきた。しかし、LSI の微細化により凹凸が大きくなり、特にこれらの絶縁膜を配線溝部へ完全に埋め込むことが困難になってきた。そこで、この問題を解消するために膜質および被覆形

状が比較的よい常圧 CVD 法による O_3 -TEOS^{*3}シリコン酸化膜が注目されている¹⁻³⁾。ところが、 O_3 -TEOS シリコン酸化膜は下地の種類により成膜特性が大きく異なる下地依存性^{*4}の高い膜であり、良好な成膜を達成する上で大きな課題とされている⁴⁻⁶⁾。この問題を解消する方法は大きく二つに分けることができる。一つは下地をプラズマ処理してから O_3 -TEOS シリコン酸化膜を形成する方法であり⁷⁾、もう一つは本レポートで紹介する方法であり、下地を有機溶剤で処理する方法である⁸⁻⁹⁾。前者の方法を用いた場合は、 O_3 -TEOS シリコン酸化膜をアスペクト比^{*5}が約 2 までの配線間へ埋め込むことができる。また、後者の方法を用いた場合はさらにデバイスの微細化が進んだ 4 以上の高アスペクト比の配線間へ O_3 -TEOS シリコン酸化膜を埋め込むことができる。

本レポートでは下地が P-TEOS 膜の場合と熱酸化膜の場合について、 O_3 -TEOS シリコン酸化膜の埋め込み性と酸化膜質を調査するとともに、エタノール処理における下地へのエタノール溶剤分子の吸着についても評価する。なお、酸化膜質評価として O_3 -TEOS シリコン酸化膜中のボイド (膜中の微小な空孔) の有無、および、これらの膜の表面荒れの観察を行う。

^{*1} 平成 6 年 1 月 18 日原稿受付

^{*2} 現日本セミコンダクター(株)プロセス技術部 2 課 CVD Gr.リーダー

^{*3} TEOS (tetraethylorthosilicate, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) : TEOS と O_3 が反応して SiO_2 となる。P-TEOS シリコン酸化膜はプラズマによって TEOS が分解し SiO_2 となったものである。この場合 O_3 は酸化剤となる。

^{*4} 下地依存性: 下地基板の表面状態、あるいは膜質等により、その上に成長させるシリコン酸化膜の成膜速度や膜質が異なる現象。

^{*5} アスペクト比: 溝部の幅を a 、深さを b としたとき、アスペクト比 r は $r=b/a$ と定義する。

2 実験

実験の流れを Fig. 1 に示す。6 インチの Si 基板に下地となるシリコン酸化膜を形成し、2000 rpm まで回転数を上げて有機溶剤を3cc 滴下し、塗布・乾燥（室温）を行う。乾燥後、スピナーから基板を取り出し常圧 O_3 -TEOS-CVD 装置でシリコン酸化膜を形成する。

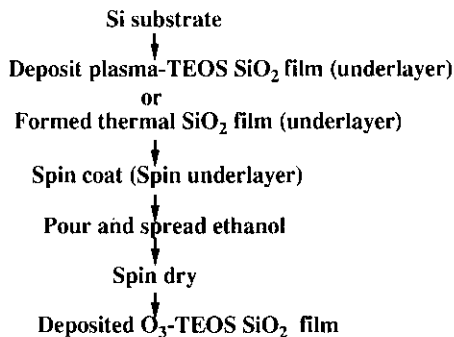


Fig.1 Coating process of Si substrate

Fig. 1 Coating process of Si substrate

2.1 成膜装置と条件

Fig. 2 はキャノン製 APT-4800 常圧 O_3 -TEOS-CVD 装置である。この装置の特徴は、(1) スリット状のガスノズルが並列に複数枚設置されたディスペンションヘッドを備え、このヘッドが反復並進運動することにより、成膜速度の均一性を向上させることができ、また、(2) Si 基板の表面を向下きに設置することで、基板表面にパーティクルを付着しにくくしている点である。Table 1 に本装置による O_3 -TEOS シリコン酸化膜の形成条件を示す。成膜温度を $413^\circ C$ 、 O_3 濃度を 120 g/Nm^3 、TEOS バブリング N_2 流量を 1.7 SLM （バブリング温度： $65^\circ C$ ）、およびキャリア N_2 流量を 18 SLM とした。また、このときの O_3 は生成 O_3 に対し約 5% となる。

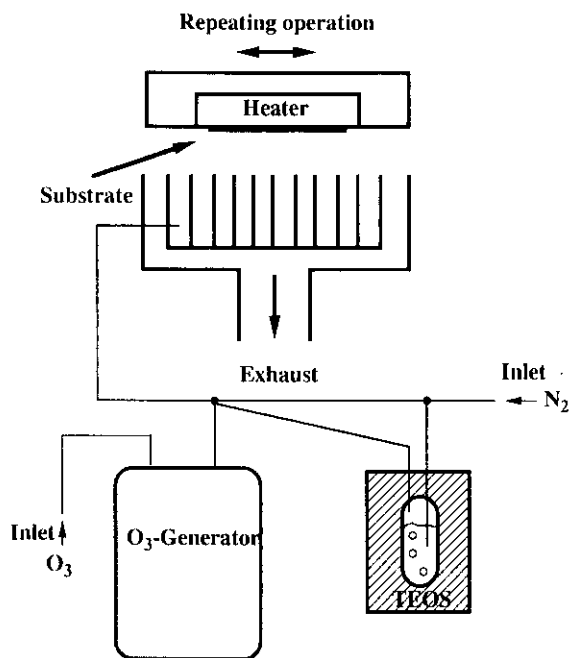


Fig. 2 O_3 -TEOS CVD apparatus

Table 1 O_3 -TEOS SiO_2 film deposition conditions

Temperature	($^\circ C$)	413
O_3 concentration	(g/Nm^3)	120
TEOS bubbling N_2	(cm^3/s)	28
Bubbling temperature	($^\circ C$)	65
Carrier N_2	(cm^3/s)	300

Table 2 Plasma-TEOS SiO_2 film deposition conditions

	Condition 1	Condition 2	Condition 3
Temperature (°C)	350	400	420
TEOS flow rate (cm ³ /s)	3.0	3.8	2.3
O ₂ flow rate (cm ³ /s)	67	5.8	35
Pressure (Pa)	293	667	533

2.2 下地と下地処理の各種有機溶剤

O_3 -TEOS シリコン酸化膜の下地として、プラズマ TEOS シリコン酸化膜と熱酸化膜 (O_2 ガス中 $950^\circ C$, 30 分) を形成した。下地サンプルにプラズマ TEOS シリコン酸化膜を用いた理由は、 O_3 -TEOS シリコン酸化膜のクラック発生および膜中水分によるデバイスへの悪影響を解消するために用いている。プラズマ TEOS シリコン酸化膜は Table 2 に示すように成膜温度および印加周波数の異なる 3 水準の膜とした。なお、この条件はそれぞれ別々の三つの装置によるものである。下地に熱酸化膜を用いる理由は、トランジスタのゲート形成後の下地熱酸化膜上に第一層間絶縁膜として O_3 -TEOS シリコン酸化膜を用いる場合を想定したものである。下地処理用試薬はメタノール、IPA、アセトン、ジエチルエーテル、シクロヘキサン、および TEOS 等の有機溶剤も試みた。

3 エタノール前処理 O_3 -TEOS シリコン酸化膜の埋込性と膜質

3.1 下地にプラズマ TEOS シリコン酸化膜を用いた場合

3.1.1 埋め込み性と膜質

Photo 1 の SEM 写真は配線パターン上のプラズマ TEOS シリコン酸化膜を下地とした場合における O_3 -TEOS シリコン酸化膜の埋め込み形状である。エタノール前処理による O_3 -TEOS シリコン酸化膜の形状が埋め込み性がよく、上面は平坦な膜が得られている。

Photo 1 の (a) は埋め込み前の下地パターンの形状である。下地は、溝深さ $1.0\mu m$ 、溝の幅 $0.5\mu m$ 、ピッチ $1.0\mu m$ となる配線パターン上にプラズマ TEOS シリコン酸化膜を $0.3\mu m$ 形成したものであり、このことにより O_3 -TEOS シリコン酸化膜形成前の溝部のアスペクト比は約 4 と非常に大きくなっている。Photo 1 の (b), (e) および (d) は未処理の場合における O_3 -TEOS シリコン酸化膜の埋め込み性を示している。(b) および (c) は埋め込み途中であるが、 O_3 -TEOS シリコン酸化膜は下地に等厚な形状に成膜され、埋め込み性がなく表面が荒れており、膜質もかなり疎な膜であることがわかる。(d) は埋め込み後の形状であるが、 O_3 -TEOS シリコン酸化膜中に膜質の悪化と見なせるボイドの発生が確認でき、

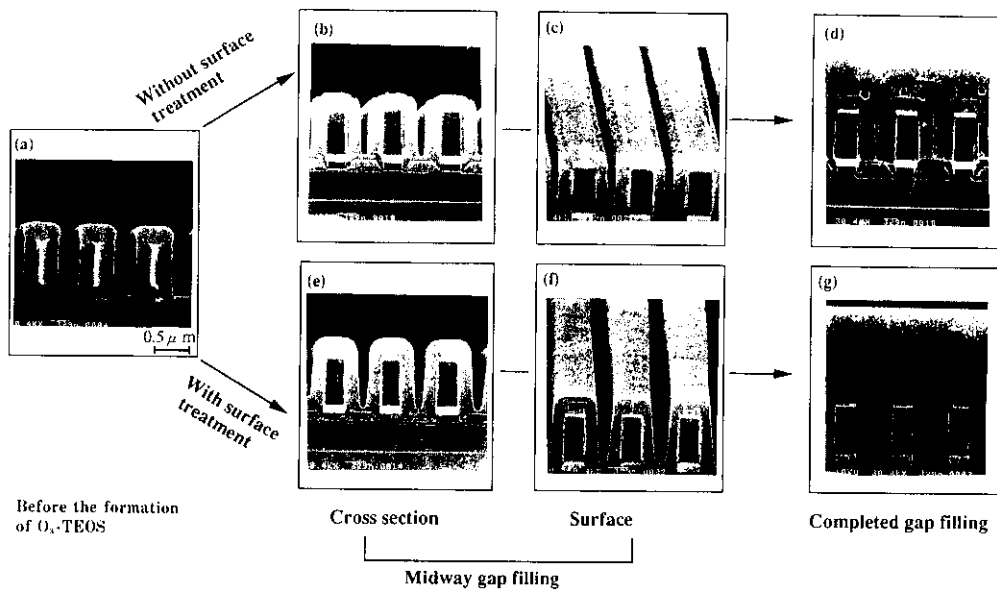


Photo 1 Cross section and surface of O_3 -TEOS films with and without ethanol surface treatment (Samples were lightly etched for several seconds with 1:20 BHF)

配線間の埋め込みも不完全である。Photo 1の(e), (f)および(g)はエタノール処理を行ったときの O_3 -TEOSシリコン酸化膜の埋め込みを示したものである。(e)および(f)は埋め込み途中を示しているが O_3 -TEOSシリコン酸化膜はフロー形状を示し、表面形状も滑らかである。また、(g)は埋め込み後を示しているが、 O_3 -TEOSシリコン酸化膜中にボイドはなく、配線間も完全に埋め込まれている。

これらから、プラズマTEOSシリコン酸化膜のエタノール処理により、 O_3 -TEOSシリコン酸化膜はフローしながら配線段差間へ埋め込まれ、かつ、形成された膜はボイドのない良好な絶縁膜となることがわかった。

3.1.2 各種有機溶剤前処理

前処理をエタノール以外の処理液に変えて O_3 -TEOSシリコン酸化膜の埋め込み性を評価したが、エタノールが大変優れている結果となった。

Photo 2は配線パターン上においてプラズマTEOSシリコン酸化膜を下地とし、エタノール以外の有機溶剤で処理した場合における O_3 -TEOSシリコン酸化膜の埋め込み形状を示している。Photo 2の(a)はメタノールの場合であるが、 O_3 -TEOSシリコン酸化膜中のボイドは解消されておらず、配線間の埋め込みは未処理の場合よりもさらに悪くなっている。(b)から(f)の写真は、下地処理の有機溶剤としてそれぞれ、IPA、アセトン、ジエチルエーテル、シクロヘキサン、およびTEOSを用いた場合であるが、 O_3 -TEOSシリコン酸化膜中にボイドが発生しており、配線間の埋め込み性も不完全となった。

3.1.3 プラズマTEOSシリコン酸化膜質の影響

Photo 3は下地のプラズマTEOSシリコン酸化膜を成膜温度、印加電圧の周波数等の異なる三つの条件で形成したときの O_3 -TEOSシリコン酸化膜の埋め込み形状および膜質を示している。Photo 3の(a)および(d)はTable 2における条件1で O_3 -TEOSシリコン酸化膜を形成した場合であり、(b)および(e)は条件2により形成した場合である。また、(c)、(f)および(g)は条件3で形成した場合である。ここで、(a)、(b)および(c)は下地のプラズマTEOSシリコン酸化膜は未処理であり、(d)、(e)および(f)はエタ

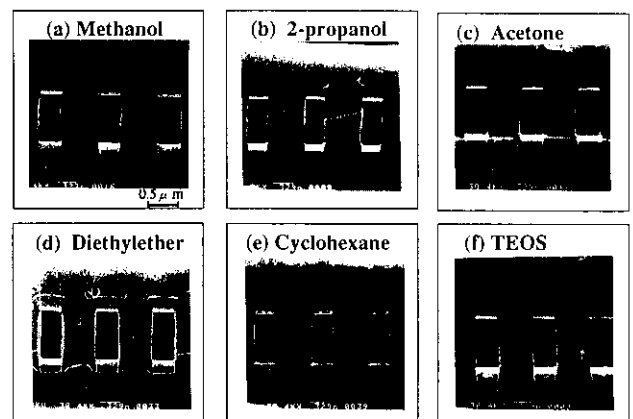


Photo 2 Cross section of O_3 -TEOS films with treatment by other organic solvents (Samples were lightly etched for several seconds with 1:20 BHF)

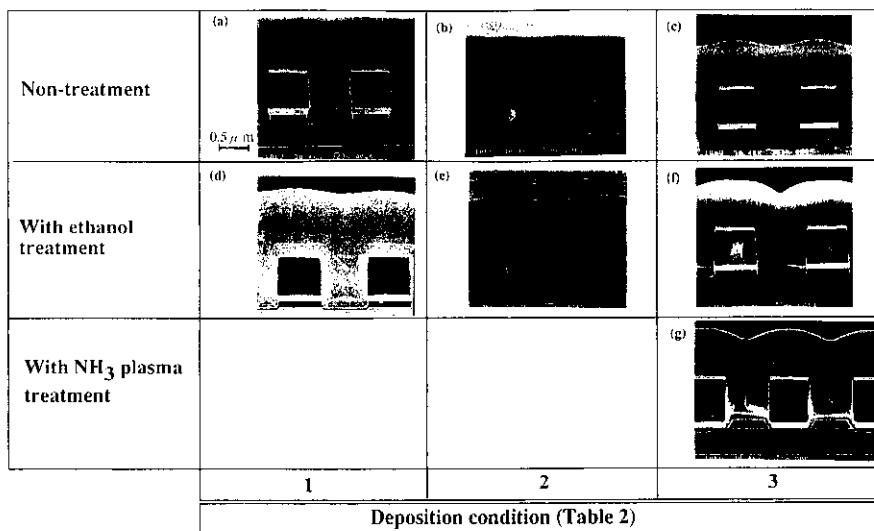
ノール処理を行い、(g)はプラズマ NH_3 処理を行っている。これらの図から下地のプラズマTEOSシリコン酸化膜の成膜条件によらず、下地が未処理の場合は、 O_3 -TEOSシリコン酸化膜は膜中にボイドをもつ悪い膜質となり、埋め込み性についても同様に改善されない。これに対し、エタノール処理したものは下地のプラズマTEOSシリコン酸化膜の成膜条件によらず、膜質と埋め込み性は共に改善されることがわかる。一方、下地のプラズマTEOSシリコン酸化膜をプラズマ NH_3 処理した場合は O_3 -TEOSシリコン酸化膜の膜質は改善されるが、埋め込み性の顕著な改善はない。

以上のことから、下地がプラズマTEOSシリコン酸化膜の場合は、エタノール処理のプロセスマージンは非常に広く、各種の条件で形成したプラズマTEOSシリコン酸化膜においても、処理効果が効果的に現れることがわかった。

3.2 下地に熱酸化膜を用いた場合

Photo 4はpoly-Si配線パターン上の熱酸化膜を下地とした場合の O_3 -TEOSシリコン酸化膜の埋め込み形状である。下地は溝の深

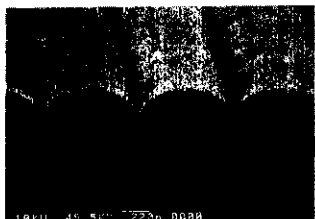
Photo 3 Dependence of the gap-filling properties and film quality of an O₃-TEOS SiO₂ films on the plasma-TEOS-SiO₂ film deposited under different conditions



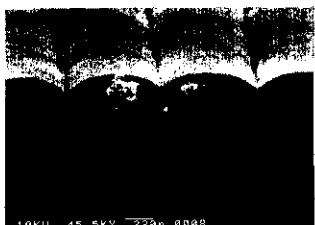
(a) Non-treatment



(b) With ethanol treatment



(c) After annealing of (b)



0.3 μ m

Photo 4 O₃-TEOS SiO₂ film deposited on thermal SiO₂

さ0.5 μ m, 溝の幅0.3 μ m, ピッチが0.6 μ mとなる溝パターン上に熱酸化膜を250 Å形成したものである。このときのO₃-TEOSシリコン酸化膜形成前の配線間アスペクト比は、約2と非常に高くなっている。Photo 4の(a)は下地の熱酸化膜が未処理の場合であるが、(c)と同じように、O₃-TEOSシリコン酸化膜の表面は非常に荒れることがわかった。(b)は下地の熱酸化膜をエタノールで処理した場合の結果であるが、O₃-TEOSシリコン酸化膜の膜質は大きく改善される。また、埋め込み性についても、配線段差間に小さなキーホールを残してはいるが、大きく改善されることがわかった。(c)は(b)を約700℃で30分間の熱処理を行ったものである。表面は非常に滑らかになることがわかった。

熱酸化膜を下地とする場合のO₃-TEOSシリコン酸化膜の利用

は、トランジスタのゲート付近の第一層間絶縁膜とされる場合が予想できる。この場合は、電気的なダメージが懸念される下地シリコン酸化膜のプラズマの下地処理採用は困難であり、このことから、ダメージフリーであるエタノール下地処理は効果が大きい。

4 エタノール前処理によるO₃-TEOSシリコン膜の平坦化向上の機構

4.1 高感度反射FTIR (RAS) によるエタノール前処理下地表面の分析

エタノール前処理によってO₃-TEOSシリコン酸化膜の埋込性、膜質が向上する。この機構を明らかにするためエタノール前処理基板の表面を高感度反射FTIR (RAS) によって調査した。

Fig. 3は下地のプラズマTEOSシリコン酸化膜をエタノールで処理した場合の高感度反射FTIRのスペクトルから未処理の場合の高感度反射FTIRのスペクトルを引いた差スペクトルである。3020 cm⁻¹, 2930 cm⁻¹, および2860 cm⁻¹にC-H基の伸縮振動ピークを確認できる。この結果からエタノール処理により、下地のプラズマTEOSシリコン酸化膜表面の吸着サイトにエトキシ基等の化学吸着が起きたものと予想される。

したがって、O₃-TEOSシリコン酸化膜の膜質が改善され、配線段差間への埋め込み性の変化が生じるのは、エタノールやメタノールの下地処理により下地表面の吸着サイトへこれらの溶剤分子等が吸着することが主因であると考えられる。この結果をもとに次項にメカ

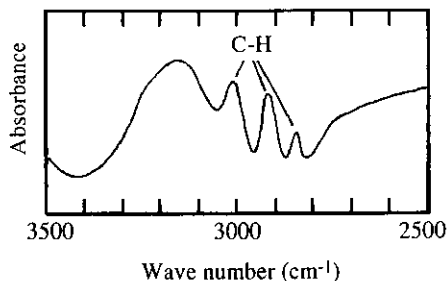


Fig. 3 High-sensitivity reflection FTIR spectrum of an ethanol-spin-coated substrate subtracted from that of an untreated substrate

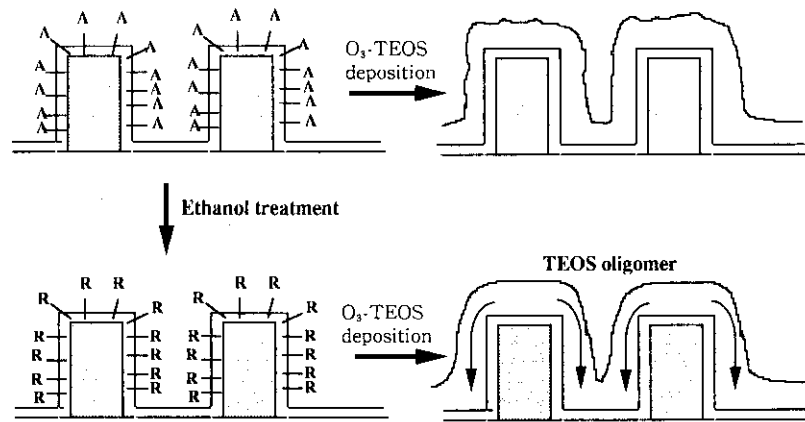


Fig. 4 Mechanism of gap filling with and without ethanol surface treatment (A, OH site; R, OC_2H_5 site)

ニズムを考察する。

4.2 O_3 -TEOS・CVD シリコン酸化膜平坦化機構

Fig. 4 にエタノール前処理により O_3 -TEOS シリコン酸化膜の埋め込み性および膜質が改善されるメカニズムについて示す。

まず、配線段差上にプラズマ TEOS シリコン酸化膜を薄く形成した場合について考察する。プラズマ TEOS シリコン酸化膜表面にはシラノールサイト (図中の文字 A) が数多く存在しており、シラノールがない部分はわずかに存在する。一方、 O_3 と TEOS による常圧 CVD 反応により、 O_3 -TEOS シリコン酸化膜の成膜種がいくつか形成される。この成膜種のうち、ライフタイムの短い高活性な成膜種は下地のシラノール吸着サイトへ高速で吸着する。このため、高活性な成膜種は溝内にフローせず、 O_3 -TEOS シリコン酸化膜を形成するので、膜の形状はコンフォーマル形状 (下地形状に従順な形状) となり、埋め込み性は悪くなる。

次に、膜中ボイドの発生について考察する。シラノールサイトが存在していない部分では低速の成膜となるので、シラノールがある部分での高速成膜との間に、成膜速度の差が生じ、このことが原因で膜中にボイドが生じる。すなわち、成膜速度の差により O_3 -TEOS シリコン酸化膜中にボイドが生じる。これに対し、下地をエタノールで処理した場合は下地のシラノールサイトがエトキシ基等 (図中の R) でふさがれて、下地表面はエトキシ基で覆われる。これは Fig. 3 の高感度反射 FTIR の結果からも予想できる。すなわち、高活性でライフタイムの短い成膜種は下地に吸着できず、成

膜種間で脱水縮合反応を繰り返してオリゴマー (重合体) を形成する。このオリゴマーはライフタイムが長いので配線段差表面を流動的に移動しながら段差間を埋め込んでいく。

以上が、現段階で考えられるエタノール前処理 O_3 -TEOS シリコン酸化膜形成のメカニズムである。

5 結 論

本レポートでは常圧 O_3 -TEOS・CVD 法を用いたシリコン酸化膜の形成において、成膜前の下地有機溶剤処理により埋め込み性、および膜質が改善できることについて述べた。

この結果は下記のとおりである。

本有機溶剤処理はプラズマダメージフリーであり、

- (1) アスペクト比 4 以上の配線溝を埋め込むことができる。
- (2) O_3 -TEOS 膜中のボイドを解消できる。

従来の下地処理ではプラズマを用いることに視点が置かれており、このため下地処理の利用できる範囲が、プラズマダメージを考慮して基板から離れた層間絶縁膜としての使用に限定される。また、プラズマ処理がチャンバー内の変化に伴い不安定となることが予想される。これに対し、本レポートで紹介した有機溶剤処理は、スピンコート法およびベーパー処理が採用できるため、プラズマダメージフリーとすることができる。ここに示した層間絶縁膜の新平坦化技術は、今後の超 LSI プロセスにおける高信頼性多層配線形成技術の一つとして重要技術に位置づけられる。

参 考 文 献

- 1) K. Fnjino, Y. Nishimoto, N. Tokumasu, and K. Maeda: *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990), 2883
- 2) M. Matsuura, Y. Hayashide, H. Kotuni, and H. Abe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30 (1993), 1530
- 3) C. Chiang, K. Yoshioka, N. Cox, J. Ren, and D. B. Fraser: "APCVD SiO_2 film Using O_3 and TEOS for Intermetal Dielectric Application," VLSI Multilevel Interconnection Conference, IEEE, Santa Clara, CA (USA), (1992), 115
- 4) K. Fujino, Y. Nishimoto, N. Tokumasu, and K. Maeda: "Dependence of Deposition Rate on Base Materials in TEOS/ O_3 APCVD," VLSI Multilevel Interconnection Conference, IEEE, Santa Clara, CA (USA), (1990), 187
- 5) K. Kishimoto, M. Suzuki, T. Hirayama, Y. Ikeda, and Y. Numasawa: "Planarized SiO_2 Interlayer Formed by Two Step O_3 /TEOS APCVD and Low Temperature Annealing," VLSI Multilevel Interconnection Conference, IEEE, Santa Clara, CA (USA), (1992), 149
- 6) K. Fnjino, Y. Nishimoto, N. Tokumasu, and K. Maeda: *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991), 550
- 7) 久保 亨, 池田康郎, 沼沢陽一郎: 「 O_3 /TEOS SiO_2 膜成長/膜特性への下地 PE-TEOS 膜表面処理効果」, 第 39 回春期応用物理学会予稿集, (1992), 596
- 8) N. Sato, T. Nakano, H. Yamamoto, and T. Ohta: *Jpn. J. Appl. Phys., Let.* 39 (1993), 110
- 9) N. Sato, T. Nakano, and T. Ohta: "Improving Gap-filling Property and Quality of O_3 -TEOS NSG film by Surface Pre-Spin-Coating of Ethanol," VLSI Multilevel Interconnection Conference, IEEE, Santa Clara, CA (USA), (1992), 155