

博士学位論文要約（令和4年3月）

高選択性半導体製造プロセスに向けた  
固体表面上の気体分子反応の計測技術と解析に関する研究

間脇 武蔵

指導教員：黒田 理人

A Study on Measurement and Analysis Technologies of  
Reactions of Gas Molecules on Solid Surfaces  
Toward Highly Selective Semiconductor Manufacturing Process

Takezo MAWAKI

Supervisor: Rihito KURODA

Semiconductor devices have been miniaturized to improve their performance such as operating speed, power consumption, and storage capacity. Accordingly, in semiconductor manufacturing processes, there is an increasing demand for further improvement of the accuracy of processing dimensions and alignments, as well as the reduction in the number of process steps for miniaturization along with high integration. Highly selective semiconductor manufacturing process has attracted much attention recently and has been reported to improve the accuracy of processing dimensions and alignments. Area selective deposition (ASD) that is kind of highly selective semiconductor manufacturing process selectively deposits a thin film onto a particular material on a substrate surface containing multiple materials. Therefore, it is essential to have techniques to analyze the interactive reaction between gas molecules and solid surfaces. The purpose of this study is to establish measurement and analysis technologies of gas molecules on solid surfaces toward the creation of highly selective semiconductor manufacturing process technologies that contribute to the further integration and functionality of semiconductor integrated circuits that support our society.

First, the reduction of copper oxide by IPA gas and its mechanism were investigated toward the highly selective semiconductor manufacturing process of copper (Cu) wiring. It has been found that by the IPA treatment the reduction of CuO is possible without deposition on the surface within the temperature range of 100 °C to 150 °C. Also, it was found that at the IPA treatment at temperatures above 150 °C, the different types of organic depositions occur on the metal Cu surface and the copper oxide surface. The appropriate criteria of IPA treatment for reducing the copper oxide was also clarified within the available temperature range of Cu processes. Next, the reaction of gases and surface conditions when IPA gas is supplied on silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) surfaces were investigated. During the IPA treatment at temperatures above 150 °C, different types of organic matter were deposited on the SiO<sub>2</sub> surfaces depending on the temperature. In addition, the amount of trimethylaluminium (TMAI) adsorbed on SiO<sub>2</sub> surface with and without IPA treatment was investigated. Then, the amount of TMAI adsorbed was reduced by the IPA treatment. It was found that the organic matter obtained by IPA treatment inhibited the adsorption of the TMAI gas on SiO<sub>2</sub> surfaces. Organic deposition by IPA treatment can be applied to highly selective semiconductor manufacturing process to form blocking carbonaceous layers. With these results, it is concluded that the measurement and analysis technology fundamentals of gas molecules on solid surfaces were developed in this dissertation toward the creation of highly selective semiconductor manufacturing process technologies that contributes to the further integration and functionality of semiconductor integrated circuits.

## 1. 序論

現代社会は、パソコンやスマートフォンといった電子機器の登場によって急速に情報化が進展しつつある。さらに近年では IoT (Internet of Things) と呼ばれるインターネットに接続できるデバイスが、家電製品を含む住宅、鉄道・自動車・街灯・信号などの社会インフラや産業用ロボット、また医療・農業に至るまでさまざまな現場で広がっている。これらのデバイスに

搭載され主に情報処理を行っている「半導体デバイス」は、名前の通り半導体から作られる電子部品であり、高集積化によって動作速度の向上や消費電力の低下といった高性能化を達成してきた。半導体製造プロセスは集積度向上のための微細化を進めるための鍵であり、微細化に伴って製造プロセス技術は大きく進化してきた。近年ではスケールリング則に則った微細化は飽和しつつあるが、NAND フラッシュにお

けるメモリセルの3次元構造に見られるように、3次元化等の新たな半導体製造プロセス技術によってさらに高集積化を進展している。また半導体製造プロセスでは微細化及び配線層数や工程数の増加に伴って、加工寸法精度やパターニング層間のアライメント精度のさらなる向上と、工程数の削減が求められている。

近年では、微細化に最も寄与すると考えられるパターニングを行うリソグラフィ工程において、高選択性半導体製造プロセスが注目されている<sup>1)</sup>。高選択性プロセスは、工程数の削減と高選択性による良好なアライメント精度の両立が可能であると考えられる。高選択性プロセスの一つである高選択性成膜(ASD: Area Selective Deposition)は選択堆積や選択的成長とも呼ばれ、複数材料を有する基板表面の特定材料表面だけに薄膜を堆積する技術である。ASD プロセスでは事前に自己組織化単分子膜(SAMs: Self-Assembled Monolayers)等を用いて、特定の材料表面における成膜材料の成長を抑制または許容するための表面改質を行う<sup>2)</sup>。一般的に成膜やエッチングプロセスは、気体分子(ガス)を用いたドライプロセスが多く、また SAMs 等もガスであることが多い。したがって高選択性を有する成膜・エッチングプロセスの開発・実用化のためには、使用するプロセスガスと固体(ウェハ)表面の相互的な反応を計測する技術が不可欠である。しかしながら固体表面上の吸着ガス分子、また場合によっては固体表面と結合した分子の計測、すなわち化学組成と存在量の特定を行うことが可能な分析手法は少ない。さらに反応ガスの挙動やウェハへの影響を明らかにするためには、同時に反応ガスや固体表面の分析も行えることが望ましい。以上を踏まえ、本研究では社会を支える半導体集積回路のさらなる高集積化や高機能化に資する高選択性半導体製造プロセス技術創出に向けた固体表面上の気体分子反応の計測と解析技術を確認することを目的に設定し、以下の研究内容を遂行しその成果をまとめた。

## 2. 固体表面上の気体分子反応の計測技術

固体表面上のガス反応の解析のために、固体表面上の吸着ガスと反応ガスの成分と存在量(ガス濃度)の計測、及び固体表面と表面堆積物の化学組成と存在量の計測が可能な計測システムの構築を行った。測定システムは主に製造プロセス開発以前の高選択性を付与するための基礎的な研究を対象とし、既存の分析技術である X 線電子分光法(XPS)やフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を組み込んで、供給ガス・固体表面等の評価において汎用性の高い設計を行った。基本となる測定対象には、固体表面として多くの半導体デバイスで用いられる Si ウェハと、その酸化物で絶

縁膜となる SiO<sub>2</sub>、金属配線として一般的である Cu を定めた。ガスとしては、クリーンルーム中の存在する H<sub>2</sub>O と高選択性プロセスの前処理に利用できる可能性を持つイソプロピルアルコール(IPA)を含めた低分子のアルコールを測定対象とした。構築したガス供給系・リアクタ・FT-IR を配備した固体表面上の気体分子反応の計測システムの概略図を図1に示す。

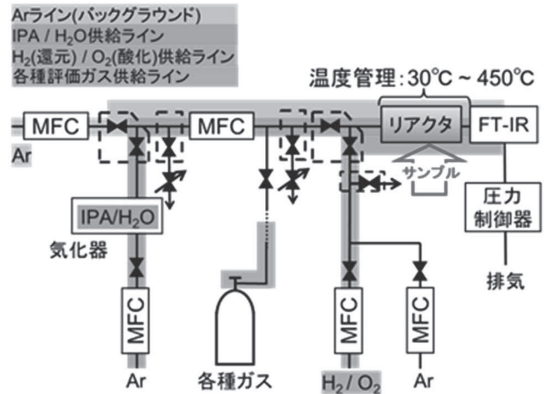


図1 固体表面上の気体分子反応の計測システム

この計測システムの最大の特徴は、リアクタ内に評価基板サンプルの設置が可能であるとともに、リアクタの材質を比較的簡単に変更して評価を行えることである。例えばリアクタを Cu 表面に変更してリアクタ内に Cu サンプルを設置し、同時にプロセスガス処理等の評価を行うことができる。サンプルとリアクタの表面材質を極力近づけることで、リアクタ自体が評価サンプルになるため、Cu 以外の他材質表面の影響を排除し、Cu 表面雰囲気のみにおけるプロセスガス処理等が可能である。したがって本計測システムの導入により、より正確な固体表面上のガス反応の計測及び解析が可能になる。リアクタへ供給する全てのガスは、流量制御器(MFC: Mass Flow Controller)により流量及び濃度の制御が可能である。ガス吸着量の計測手法の概要は次の通りである。まず評価ガスがリアクタ内表面に吸着していき、一定時間の間、評価ガスはリアクタ下流へは届かない。その後、評価ガスが吸着脱離平衡状態に達すると、リアクタ下流側の FT-IR に届くようになる。したがってリアクタ下流のガス濃度は急激に増加し、最終的には供給ガス濃度と一致する。図2に示すように、ある時点での検出されたガス量と供給ガス量の差分を積算することで、リアクタ内の残留ガスすなわち評価ガスの吸着量が算出できる。

次に  $Q_T$ : ガス吸着量 (molecules),  $N_A$ : アボガドロ数 ( $\text{mol}^{-1}$ ),  $Q$ : ガス流速 (sccm),  $D$ : 検出されたガス濃度 (ppm),  $\Delta \text{gas}$ : 供給ガス濃度 (ppm) として、ガス吸着量の計算式を(1)式として以下に示す。

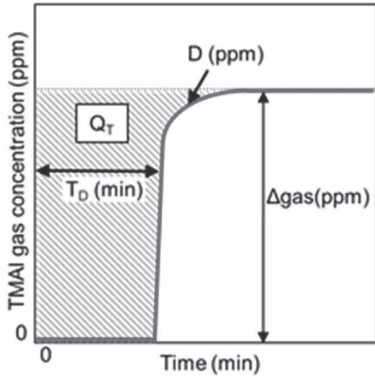


図2 ガス吸着量の算出方法

$$Q_T = \int_0^{\infty} N_A / 22.4 \cdot Q \cdot (\Delta gas - D) \cdot dt \quad (1)$$

さらに構築した計測システムを用いた実証実験として、ステンレス表面上の吸着水分量が計測できることを明らかにすることで、本システムの動作検証を行った。

### 3. Cu 及び CuO 上の IPA の反応の計測と解析

高選択性プロセスの開発に資する知見の獲得のために、固体表面上の気体分子反応の計測・解析を行った。半導体製造プロセスでは、wet 洗浄工程後の乾燥工程においてイソプロピルアルコール (IPA) を使用することが多い。IPA には還元剤の能力があることは知られており、酸化銅の還元についても報告がある<sup>3)</sup>。しかしながら IPA 処理による酸化銅の還元に関して、温度依存性・還元メカニズム・IPA ガスの挙動等を詳細に調査した研究は少ない。また IPA 自体やその反応生成物を、高選択性プロセスに適用できる可能性を調査した報告例はない。そこで構築した計測システムを用いて、Cu 表面上の IPA 処理による酸化銅 (CuO) の還元とそのメカニズム、及び Cu・CuO 表面上の IPA ガスの反応挙動と IPA 自体やその反応生成物を、SAMs 等のように成膜・エッチングを不活性化させるブロッキング層として利用できる可能性を評価した。

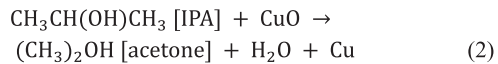
IPA 処理は、IPA/Ar (50ppm) ガスを流量: 10sccm で、Cu リアクト下流の反応ガスを FT-IR で測定した。サンプルは Cu リアクト内に設置し、実験終了後に取り出して XPS による表面分析を行った。今回使用したサンプルの基板は、スパッタリング法で Cu 膜 (1 μm) を成膜した Si ウェハである。IPA 処理による CuO の還元、IPA の反応挙動と有機物析出の温度依存性の結果を図 3 にまとめた。

約 100°C 以上で CuO 表面上に IPA ガスを供給すると、IPA ガスは (2) 式として以下に示す化学式に従って分解 (脱水素) 反応を起こし、アセトンガスへと変化

する。また CuO を還元すると同時に、IPA 中の H と CuO 中の O が化合し H<sub>2</sub>O ガスが発生する。

		30	100	150	200 (°C)
CuO	反応	反応無		IPA→acetone(100%) H <sub>2</sub> O発生	
	表面状態			還元 (吸着物無)	還元 及び 反応生成物吸着
metal Cu (H <sub>2</sub> 還元処理)	反応	反応無		IPA→acetone(20%)	
	表面状態			反応生成物吸着	

図3 IPA 処理による CuO 還元の温度依存性と IPA ガスの反応挙動



実験結果から、IPA 処理が CuO の還元能力を持つことが確認され、その化学反応を定式化することができた。次に IPA 処理における、Cu 及び CuO 表面上の IPA ガスの反応挙動と有機物析出について述べる。IPA ガスの、アセトン以外の物質への分解・重合等の反応は、Cu・CuO 表面ともに 150°C 程度から起こる。一方で IPA ガスの反応により析出した、生成物の化学組成は Cu と CuO 表面で異なる。CuO 表面上では C-O 結合を多く含む有機物の析出が起こり、これはアセトン由来の有機物であると考えられる。Cu 表面上では C-C 結合や C-H 結合を多く含む有機物が析出した。以上の実験結果から、IPA 処理は 100°C から 150°C の温度範囲内で、表面上に反応物を析出することなく、CuO を還元できることを明らかにした<sup>4)</sup>。

Cu 配線の高選択性プロセスに利用可能な前処理として、Cu プロセスの使用可能な温度範囲内で、CuO を主とする自然酸化膜である酸化銅を還元するための、IPA 処理の適切な条件を見出した。さらに IPA 処理による有機物析出を Cu・CuO 表面上の炭素質ブロッキング層として利用できる可能性を示し、IPA 処理を Cu 配線等に関わる高選択性プロセスに適用できる可能性を見出した。

### 4. SiO<sub>2</sub> 上の IPA の反応に関する計測と解析及び高選択性プロセスの提案

固体表面上の気体分子反応の計測・解析として SiO<sub>2</sub> 表面の IPA 処理による表面改質を評価した。IPA 処理によって SiO<sub>2</sub> 表面上に有機物の析出を生じ、かつ SiO<sub>2</sub> 表面には影響を与えないプロセス条件を調査した。実験結果に基づいて SiO<sub>2</sub> 表面上の IPA ガスの分解挙動を示し、IPA 処理によって有機物の析出を生じかつ SiO<sub>2</sub> 表面には影響を与え

ないプロセス条件を見出した。100°C以上のIPA処理により、SiO<sub>2</sub>表面上に温度により異なる組成をもつ有機物の析出を確認した。350°C以下のIPA処理では、SiO<sub>2</sub>の表面状態は変化せず還元もされないことがわかった。得られた結果から SiO<sub>2</sub>/Cu パターン上の高選択性プロセスにおいて、IPA 処理による有機物をブロッキング層として利用できる可能性を見出した。例として SiO<sub>2</sub> 表面は、還元後の金属銅表面と比較すると、IPA の分解開始温度が低いことがわかった。それに伴い SiO<sub>2</sub> 表面上では、IPA の分解・重合等で析出する有機物が、金属銅表面より 50°C程度低い温度帯から生じる。これらの結果は、IPA 処理での炭素質ブロッキング層の形成には、下地表面の選択性があることを示唆している。今後 IPA 処理は、SiO<sub>2</sub> 表面と銅等の金属表面のパターン上での高選択性プロセスの開発に活用できると考えられる。

さらに IPA 処理で形成した有機物層によるガス吸着阻害効果の実証及び、図 4 に示すような IPA ガスを用いた高選択性を付与した ALD プロセス (AS-ALD: Area Selective-Atomic Layer Deposition) の提案を行った<sup>5)</sup>。基板表面は金属配線としてよく利用される Cu 表面と絶縁膜として広く利用されている SiO<sub>2</sub> 表面のパターンとする。提案する AS-ALD のシーケンスは大きく図 4 中の (1) の吸着プロセスと、同じく (2) の酸化プロセスに分けられる。(1) 1.において 100~150°Cの温度で IPA 処理を行い、SiO<sub>2</sub> 表面の-OH 基を炭素質ブロッキング層となる-OR 基 (R はカーバイドを含む任意の有機物) に置換する。同時に Cu 表面上の自然酸化膜である CuO 膜が還元され、-OH 基終端となる。次に (1) 2.で TMA プリカーサを供給する。このとき炭素質ブロッキング層により SiO<sub>2</sub> 表面は保護されるため、TMAI は SiO<sub>2</sub> 表面には吸着しにくいと考えられる。したがって (1) 3.のように SiO<sub>2</sub> 表面よりも選択的に Cu 表面上に、TMAI が解離した AlCH<sub>3</sub> が吸着している状態になる。ページにより不要なガスや単層以上の TMAI を除去する。そして (2) 4.において酸化のために水分 (蒸

気) を供給する。水分により表面の-CH<sub>3</sub> が反応してメタン (CH<sub>4</sub>) へ変化し、(2) 5.のように表面にはヒドロキシル化した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> だけが残る。この 1~5 のサイクルにおいて、理想的には単層の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜が堆積する。サイクルを所望の膜厚に達するまで繰り返し行うことで、Cu/SiO<sub>2</sub> パターンの Cu 表面上にだけ選択的に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を成膜することが可能になる。

5. 結論

以上の結果をもって、本研究では半導体集積回路の更なる高集積化や高機能化に資する高選択性半導体製造プロセス技術創出に向けた固体表面上の気体分子反応の計測と解析技術を確認したと結論づける。本研究で構築した計測・解析技術の導入により、表面化学反応論に裏付けされた高選択性半導体製造プロセス技術の研究開発や製造装置開発が加速され、微細加工技術の進展による先端ロジック半導体の更なる高集積化や、高アスペクト比を有する構造形成が求められる3次元構造のメモリやセンサ等の高機能化の実現に貢献できるものと考ええる。また、半導体の安定供給や成長の鍵を握る半導体製造技術分野の更なる強化に貢献できる。以上、今後の持続可能で安心・安全な社会システムを支える半導体デバイスの提供に寄与することが期待される。

文献

- 1) A.J.M. Mackus, A.A. Bol, and W.M.M. Kessels, *Nanoscale* **6**, (2014) 10941.
- 2) A.J.M. Mackus, M.J.M. Merks, and W.M.M. Kessels, *Chem. Mater.* **31**, (2019) 2.
- 3) J.C. Volta, P. Turlier, and Y. Trambouze, *J. Catal.* **34**, (1974) 329.
- 4) T. Mawaki, A. Teramoto, K. Ishii, Y. Shiba, R. Kuroda, T. Suwa, S. Azumo, A. Shimizu, K. Umezawa, Y. Shirai, and S. Sugawa, *J. Vac. Sci. Technol. A* **39**, (2020) 013403.
- 5) 東京エレクトロン株式会社, 国立大学法人東北大学, 東雲 秀司他. 選択成膜方法. 特開 2021-174960. 2021-11-1.

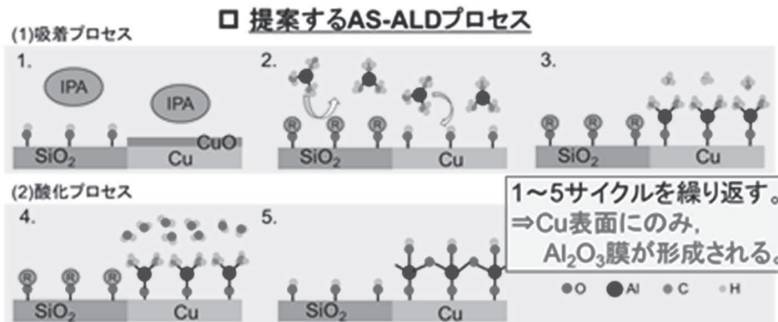


図 4  
IPA 処理を導入した AS-ALD プロセスの概要