

氏名	みや した まさ ゆき 宮 下 雅 之
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成12年3月23日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学位論文題目	シリコン酸化膜の精密エッチング技術の研究
指導教官	東北大学教授 大見 忠弘
論文審査委員	主査 東北大学教授 大見 忠弘 東北大学教授 内田 龍男 東北大学教授 室田 淳一 東北大学助教授 須川 成利

論文内容要旨

半導体製造工程における高品質化、高再現性、狙い済ましたプロセスを実現するには、超清浄な制御されたエッチング・クリーニング技術が欠かせない要素の一つとなる。著者は、フッ酸系溶液とシリコン酸化膜の反応メカニズムを明らかにし、エッチングの制御技術を温度制御、反応生成物の制御、溶液の比誘電率の制御などを検討し、ウェットエッチング・クリーニング工程を再現性、信頼性の極めて高い科学的なプロセスとして確立した。本論文は、これらの研究成果をとりまとめたので、全文5章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では過去の経験と勘に頼っていた、シリコン酸化膜のエッチング技術において、シリコン酸化膜とフッ酸、バッファードフッ酸の反応メカニズムに関して述べ、反応を支配するイオン種を同定している。さらに、反応により生成する副生成物の溶液に対する溶解度を考慮し、薬液組成の制御を検討し、その結果反応を支配するパラメータとしてエッチング温度、薬液組成を精密に制御すれば、シリコン熱酸化膜へのエッチレート（反応速度）を1-2 Å/分の制御方法を確立した。（図1）

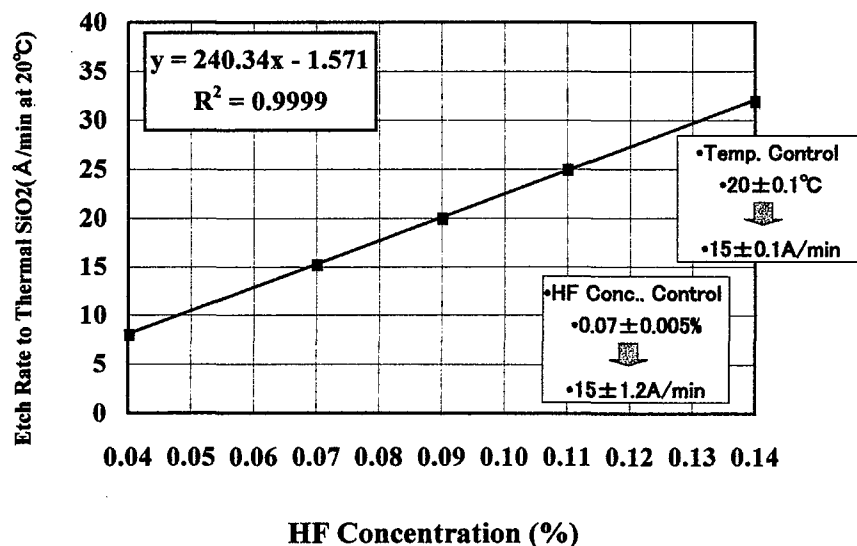


図1 薬液組成とシリコン熱酸化膜に対する25°Cでエッチレートの関係
(フッ化アンモニウム濃度: 1.7%)

第3章ではエッチング・洗浄に要求される項目を述べ、大口径ウエハへのエッチング均一性に関しては12インチウエハ対応の薬液のあるべき組成及びエッチング方法自体も検討し、将来のエッチング方法は従来のバッチ処理から枚葉式のスピネッチング技術の導入が必要である事を示した。また今後のエッチング・洗浄工程で必要とされる種々の膜種に対するエッチング選択性を自在に制御する為に、CVD酸化膜の代表である BPSG膜を例に取り、BPSG膜とのエッチングメカニズムを明らかにし、非選択性を持つ薬液組成を明らかにした(図2)。さらに薬液組成の管理方法にも取り組み、実際の製造工程でのプロセスパラメータ毎に組成に与える影響を調べ、薬液の長期間使用時のシミュレーションを実施している。その結果、量産工場での使用に耐える薬液組成管理方法を確立した。

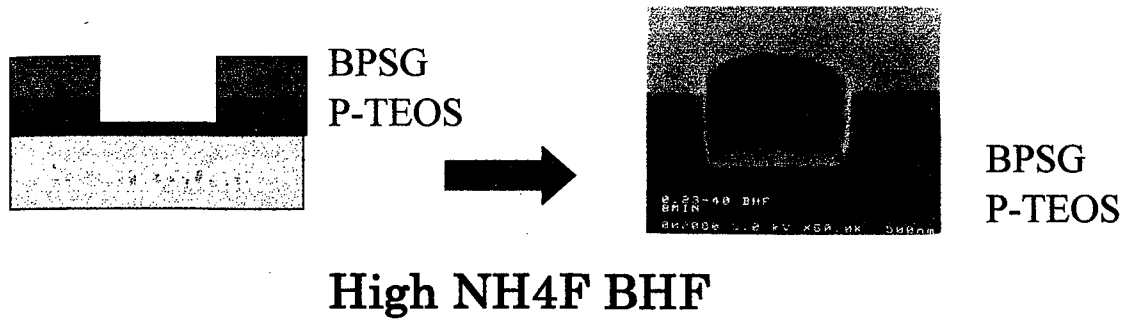


図2 コンタクトホール断面 SEM 像
(BPSG 膜と P-TEOS 膜の非選択エッチングを実現。)

第4章では新しい薬液組成の概念として、溶媒の比誘電率を制御した薬液のエッチング・洗浄工程への適用を検討している。過去は水溶液の化学であったエッチング・クリーニング工程に比誘電率を変化させた溶媒を使用する事で溶質の解離を制御し、エッチングを支配するイオン種のみを薬液中に効率よく存在させる事で熱酸化膜とBPSG膜のエッチング選択比を0.7-350まで制御する技術を確立した(図3)。こうした溶液誘電率制御による化学反応の制御技術は、概念的にも新規な重要な成果である。

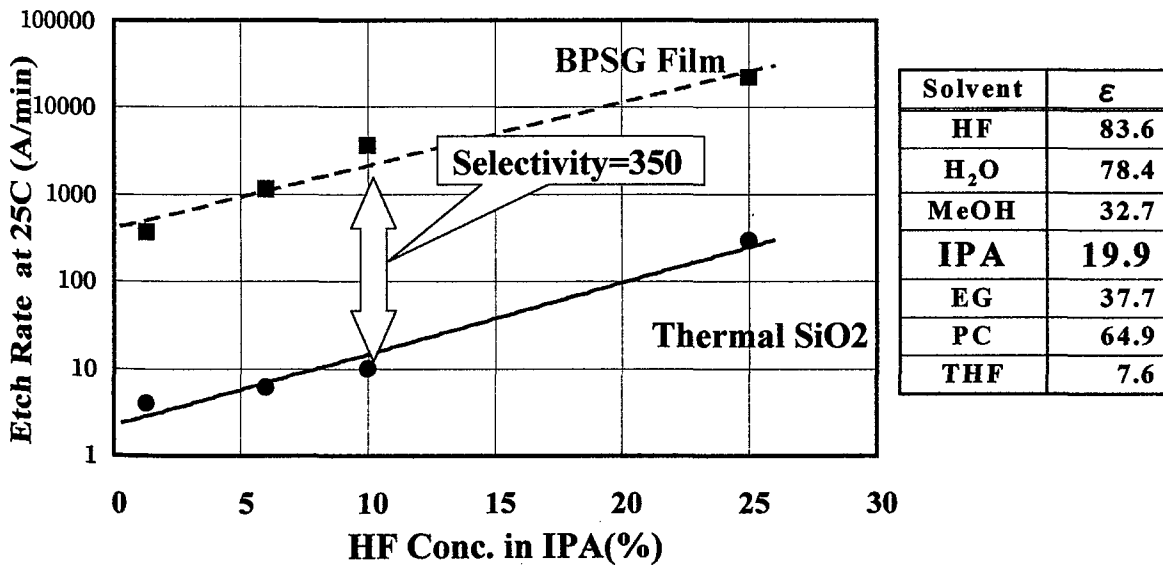


図3 HF-IPA溶液のBPSG膜と熱酸化膜に対するエッチレート

第5章は結論である。

半導体製造工程でシリコン酸化膜の精密なエッチング・クリーニングを行うために要求事項や解決するための原則をまとめた。すなわちウェットプロセスのパラメータを制御し、温度、組成・溶媒の誘電率を制御することで、ウェットプロセスは極めて再現性のある信頼できるプロセスであることがわかった。また、薬液管理方法も確立しており、トータルで実施する事で量産工場でのウェットプロセスの信頼性を得ることができると確信している。また、将来のウェットプロセスにおいて多種薄膜（BPSG膜、熱酸化膜、TEOS膜、低誘電、高誘電体、圧電膜等々）が使用されることが予想されており、溶質の誘電率制御を用いることで各膜種に対して高速であり、完全に選択性を制御できる薬品開発の大きな指針ができたと確信する。

審査結果の要旨

半導体集積回路の高品質化、高再現性を具現化し、狙いすました正確なプロセスを実現するには、超清浄で十分に制御された各種シリコン酸化膜 (SiO_2) のエッチング技術の確立が必須である。著者は、フッ酸系溶液と各種 SiO_2 膜の反応メカニズムを明らかにし、エッチングの精度の高い制御を温度、薬液組成、反応生成物、溶液の比誘電率をパラメータに検討し、各種シリコン酸化膜のウェットエッチング工程を再現性、信頼性の極めて高い科学的なプロセスとして確立した。本論文は、これらの研究成果をとりまとめたもので、全文5章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、シリコン酸化膜のエッチング技術において、シリコン酸化膜とフッ酸、バッファードフッ酸の反応メカニズムに関して述べ、反応を支配するイオン種を同定している。さらに、反応により生成する副生成物の溶液に対する飽和溶解度と薬液組成の関連を検討し、エッチング反応を支配するパラメータとしてエッチング温度、薬液組成を精密に制御することにより、シリコン熱酸化膜のエッチングレート（反応速度）のゆらぎを1~2 Å/分以下に制御する方法を確立した。これは重要な成果である。同時に、シリコン熱酸化膜のエッチング反応が化学量論比通りに進行するか否かを検討し、溶液中のイオン濃度と反応速度の関連を詳細に調査した結果を述べている。

第3章では、各種シリコン酸化膜のエッチングに要求される要件を述べ、大口径ウエーハのエッチングの面内均一性を維持するには、エッチング方法自体を従来のバッチ処理から枚葉式のスピネッチング方式に変更する必要があることを明らかにしている。また、エッチング工程で必要とされる種々の SiO_2 膜に対するエッチング選択性を自在に制御するために、CVD酸化膜の代表であるBPSG膜を例に取り、BPSG膜のエッチングメカニズムを明らかにし、 SiO_2 膜との非選択性エッチング用薬液組成を明らかにした。これは実用上重要な成果である。

第4章では、新しい薬液反応の概念として、溶媒の比誘電率を制御した薬液のエッチング工程への適用を検討している。これまで水溶液の化学であったエッチング工程に比誘電率を変化させた溶媒を使用することで溶質の解離を制御し、エッチングを支配するイオン種のみを薬液中に効率よく存在させることでBPSG膜と熱酸化膜のエッチング選択比を0.7~350の広い範囲で制御する技術を確認した。こうした溶液誘電率制御による化学反応の制御技術は、概念的にも新規な重要な成果である。

第5章は結論である。

以上要するに本論文は、ウェットエッチング工程を再現性、信頼性のきわめて高い科学的なプロセスとして確立するとともに、異種シリコン酸化膜間の完全非選択、ないしは完全選択エッチング技術を確認しており、半導体電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。