

氏名	はやし てるゆき 林 輝幸
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成14年9月11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	減圧真空装置内ウェーハ表面有機物汚染に関する研究
指導教官	東北大学教授 高橋 研
論文審査委員	主査 東北大学教授 高橋 研 東北大学教授 坪内 和夫 東北大学教授 須川 成利 客員教授 大見 忠弘 東北大学助教授 小谷 光司

(未来科学技術共同研究センター)

## 論文内容要旨

半導体集積回路の高性能化は微細加工技術及び信頼性の高い薄膜形成技術によって促進され続けている。特に薄膜形成技術においては半導体の微細化、高集積化に伴いゲート絶縁膜の膜厚は急速に薄膜化してきている。その膜厚は次世代デバイスにおいて、2nm以下を要求され始めており、既に物理限界に近い領域での成膜技術が必要となってきた。このような極薄ゲート絶縁膜をもちいたデバイスにおいて、従来の半導体製造環境では問題視されてこなかったクリーンルーム雰囲気中に極微量存在する有機物汚染物質が、デバイス特性およびその信頼性に影響を及ぼすことが知られてきている。特にゲート周辺プロセスにおける有機物汚染は、ゲート絶縁膜の耐圧劣化等の信頼性低下が数多く報告されており、半導体製造において非常に重大な問題として挙げられ始めている。これまでの研究において、クリーンルーム雰囲気からの有機物汚染の挙動解析および汚染除去方法は、幾つか報告されている。これまでの研究により、クリーンルーム雰囲気すなわち大気圧下での有機物汚染制御方法の方向性は見出されており、実用化され始めている。しかし従来のゲート周辺プロセスにおける成膜装置は、高い生産性からウェーハを大気搬送する縦型バッチ炉によるものが主流であったが、次世代以降においてはサイクルタイムの短縮および、プラズマによる成膜プロセスの増加に伴い、ウェーハを減圧にて搬送する枚葉装置が販売比率を上げてくることが予測される。そこでゲート周辺プロセスにおいても、ウェーハを減圧下で保管、搬送する状況が増えてくることは明確である。これまで、減圧下におけるウェーハ表面への有機物汚染挙動に関する報告は、いまだかつてない。

本研究では、半導体の微細化、高集積化に伴い要求されているシリコンウェーハ表面への有機物汚染に関して、従来の研究では扱われていなかった、減圧下におけるシリコンウェーハ表面への有機物の吸着挙動に着目し、これまで用いられていた半導体製造装置における問題点を抽出するとともに、減圧下

でのウェーハ表面への有機物の吸着メカニズムを解明することにより、超高清浄な次世代半導体製造システムを実現するための減圧装置設計指針に関する以下の知見を得た。本論文はこれらの研究成果を取りまとめたもので、全文5章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、現状の半導体製造装置における減圧下でのウェーハ保管による有機物汚染の現状を解析することにより、減圧下でのウェーハ保管の問題点抽出を行うとともに、現状明確化されていない有機物汚染制御の閾値濃度の検討を行うために、ウェーハ表面へ有機物を強制的に汚染することにより、酸化膜絶縁耐圧特性への影響を評価した。

まず減圧下でのウェーハ保管による有機物汚染の現状を解析することにより、減圧下でのウェーハ保管は大気圧保管に比べ有機物汚染が大量に、かつ急速に吸着していることがわかった。また減圧下での有機物の汚染源は、大気圧下と同様に、チャンバ内部使用部材に含有している極微量の添加剤が1つの要因あることがわかったが、減圧下では大気圧下と異なり、大気雰囲気からの持ち込み汚染があることがわかった。これは、減圧チャンバを大気圧復帰した際に、クリーンルーム中に含まれる有機物汚染を内部のチャンバ材等の部材表面に吸着し、ウェーハをチャンバ内に導入し、チャンバ内圧力を減圧化した際に再脱離した有機物がウェーハ表面に吸着するといったものである。

またウェーハ表面へ有機物を強制的に汚染することで酸化膜厚が5nmの酸化膜絶縁耐圧特性への影響を評価したところ、 $4.4 \times 10^{13}$  molecules/cm<sup>3</sup>のDOP汚染により明らかに酸化膜絶縁耐圧の歩留まりが劣化していることがわかった。また、DOP汚染有り、無しにおいて酸化膜の膜質の違いは、C-V, I-V特性より見られないことから、DOP汚染による酸化膜の破壊は点欠陥であることがわかった。ここでウェーハ面内の点欠陥の分布がPoisson分布に従うとする。また有機物汚染のような分子状汚染の場合、有機物1分子により酸化膜絶縁破壊を起こすような点欠陥を形成できるとは考えにくいことから、点欠陥1個を形成するために必要な有機物分子数を定義することにより、チップ良品率と有機物汚染濃度の関係を得ることができた。従来の知見よりCu汚染はウェーハ表面において点欠陥を形成することが知られており、また酸化膜絶縁破壊耐圧の歩留まり劣化を起こすCu汚染濃度の閾値は、経験的に酸化膜厚の1/2乗に比例することがわかっている。このことから、DOPの強制汚染の結果を用いて、膜厚1nmにおける歩留まり97%の有機物分子数を閾値とし、 $1.0 \times 10^{11}$  molecules/cm<sup>3</sup>を得た。このことから、現状の半導体製造装置の有機物汚染量を1~2桁程度低減する必要があることを明らかにした。

第3章では、減圧下保管におけるウェーハ表面への有機物吸着メカニズムを解明するために、理想的

な実験チャンバを用い単一成分の有機物により、脱ガス、吸着、脱離の保管圧力の影響の検証をおこなった。また分子量の異なる同属の有機物を含む試料を用いて、分子量の異なる有機物のウェーハ表面への吸着挙動の保管圧力による影響の検証をおこなった。まず n-Eicosane と DOP をそれぞれ Q-mass を用いることにより脱ガス量の温度依存性および圧力依存性を評価した。これによると減圧下においても脱ガスの温度依存性は Clausius-Clapeyron の式に従い、また有機物の蒸気圧は圧力に依存しないことがわかった。

また、ウェーハ表面への有機物の吸着は減圧下においても Langmuir 単層吸着モデルに従い飽和吸着することがわかった。また圧力の低下に伴い吸着の時定数が減少する、すなわち吸着速度が増加し短時間で飽和することがわかった。このことから第 2 章で確認された減圧下保管による大量の有機物汚染は、圧力低下に伴う吸着速度の増加によるものであることが理解できる。

ウェーハ表面からの有機物の脱離は、Langmuir 単層吸着モデルの“吸着の項 = 0” とすることで理解できることがわかった。また、圧力の低下にとともに脱離速度が増加することがわかった。これは混合気体の分子の拡散係数は圧力に反比例することから、圧力の低下に伴い、ウェーハ表面最近傍において脱離有機物分子が局在せず拡散していると考えられる。また、 $N_2$  流量の増加に伴い、脱離速度は増加することがわかった。これはウェーハ表面最近傍において、 $N_2$  の流れにより脱離有機物分子が局在にくい状態であると考えられる。したがって脱離速度を増加させるためには、脱離分子の再吸着を防ぐために、圧力を低下させ、 $N_2$  流量を増加させることが有効であることを明らかにした。

分子量の異なる有機物のウェーハ表面への吸着挙動は、圧力の低下に伴いウェーハ表面へ吸着する有機物の主となる分子量は、高分子量側にシフトすることを明らかにした。これは減圧下においても、従来、大気圧下にて確認されている有機物吸着の入れ替え現象が起きており、保管圧力が低下することにより各有機物の吸着速度が増加することから、有機物の入れ替えが短時間で起こり始めることで理解できる。このことから減圧下にて使用する部材の使用可能添加剤の分子量は、大気圧のものより大きい分子量のものとする必要があることを明らかにした。

第 4 章では、これまでの理論的考察に基づき、低有機物汚染システムの設計指針およびその検証をおこなった。

3 次元クラスターツールのウェーハ搬送 BOX として考案されている BORP に関して、以下の検討を行った。BORP の材料は、素材含有汚染量の少ない材質 COP(Cyclic olefin polymer)を用いることにより、従来ウェーハ BOX にて用いられていた PC(Poly carbonate)と比べ 1~2 桁程度のウェーハ表面吸着有機

物量を低減できることを明らかにした。また材質以外の汚染源を調査することにより、クリーンルーム雰囲気からの持ち込み汚染があることを明らかにした。使用条件に関しては、BORP の様な多成分系においても Clausius-Clapeyron の式、Langmuir 単層吸着モデルに従うことを明らかにした。以上検討を行うことにより 2 章にて得た有機物汚染制御の閾値濃度を達成する設計・運用指針を提案できた。これは従来用いられていた PC 製 BORP に比べ、2 桁以上の有機物汚染の低減を実現した。

続いて材料自身に汚染物質を含むグリスや O リング等の内部使用材料の選定指針を示し、多成分系においても本指針が成り立つことを明らかにし、本指針を用いて現状での最適な材料の選定を行うことができた。

また、大気環境からの持ち込み汚染の原因である内壁材料への有機物の吸着挙動を解析した。これによると各固体表面への有機物の吸着し易さは、固体表面の表面自由エネルギーを解析することにより傾向を把握することができることを示唆した。

第 5 章は結論である。

以上から、減圧下におけるウェーハ保管および搬送が有機物汚染に対して劣悪なる環境であることを明らかにした。また装置構成上、減圧化する必要のある次世代半導体製造システムにおいて、超高清浄な減圧装置設計は、以下の項目であることを提案する。

- ・汚染源（材料、持ち込み）の低減
- ・保管条件は Clausius-Clapeyron の式、Langmuir 単層吸着モデルを考慮
- ・希釈ガスを流す

また BORP においてこれら項目を忠実に守る事により、従来の汚染量に対して 2 桁以上の有機物汚染低減を行うことにより、目標とする閾値濃度以下を実現することができた。

# 論文審査結果の要旨

半導体集積回路を高い信頼性かつ高い歩留りで製造するために、従来の半導体製造環境では問題視されていなかった微量有機物によるシリコンウェーハの表面汚染の影響が大きな問題となってきた。特に、ナノメータの厚さに薄膜化してきているゲート絶縁膜の電氣的耐圧劣化に代表される信頼性の低下が極めて深刻な課題となっている。大気圧下における搬送、保管中の有機物汚染に関しては従来いくつかの研究がなされており、その制御方法も実用化され始めている。しかしながら、半導体デバイスの主体が CPU やメモリなどの汎用 LSI から多品種少量のシステム LSI へと変化し、半導体製造装置の形態がバッチ処理から枚葉処理に移行しつつある現在、減圧雰囲気下においてシリコンウェーハを搬送する製造工程が急速に増加しており、減圧下での有機物汚染機構を解明し、それに基づいた汚染制御方法を確立することが極めて重要な課題となってきた。

著者は、減圧下におけるシリコンウェーハ表面への有機物の吸着脱離実験を系統的に行い、有機物の吸着・脱離機構を定量的に明らかにし、有機物汚染のない次世代半導体製造システムを実現する為の減圧装置設計指針を明らかにした。本論文は、これらの研究成果を取りまとめたもので、全文 5 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、有機物汚染が、減圧装置内部使用部材(グリス、Oリング等)及び大気雰囲気から減圧装置内への持ち込みによること、さらに、シリコンウェーハ表面への有機物付着が圧力に反比例して増加することを系統的な実験により定量的に明らかにしている。これは大気圧下に比べ減圧下の有機物汚染がきわめて深刻であることを明らかにしたものであり、重要な成果である。

第 3 章では、減圧下での有機物汚染機構を詳細に検討し、(1) 内部使用材料からの有機物発生は、減圧下においてもクラウジウス・クラペイロンの式に従うこと、(2) 有機物のシリコンウェーハ表面への吸着は、ラングミュア単層吸着モデルに従い、圧力の低下とともに吸着時定数が短くなることにより、より短時間で飽和吸着に到ること、(3) 有機物のシリコンウェーハ表面からの脱離は、圧力の低下及びパージガス流量の増加に伴い早くなること、またシリコンウェーハ表面の全吸着サイト数は圧力に依存せず一定であること、(4) 圧力の低下にともない吸着する有機物はより高分子量のものが増加すること、等を明らかにしている。これは今までまったく不明瞭であった減圧雰囲気における有機物吸着・脱離の機構を実験的ならびに理論的に明らかにしたものであり、きわめて重要な成果である。

第 4 章では、第 3 章の結果に基づき、シリコンウェーハのみならず、平板ディスプレイ製造に使用するガラス基板をも含めた有機物吸着汚染を抑制する装置システムの設計指針を明らかにしている。すなわち、減圧装置内にて使用される部材の選定方法を提案し、その効果を実験的に検証するとともに、各装置間を搬送するシリコンウェーハ搬送ボックスの材質としては、有機物及び水分をほとんど放出しないシクロオレフィンポリマー材料が最適であることを明らかにしている。これは今後低温化プロセスが主流となる半導体・ディスプレイ製造に対してきわめて有用な成果である。

第 5 章は結論である。

以上要するに本論文は、減圧下での有機物汚染機構を明らかにし、減圧装置システムを構築する際の普遍的な有機物汚染対策の指針を確立したものであり、今後ますます微細化が進行する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。