

論文の内容の要旨

論文題目 高濃度オゾンガスを用いた半導体の低温酸化プロセスに関する研究
氏名 西口 哲也

本研究では、次世代半導体デバイス（およびその他電子デバイス）の製造プロセスにおいて現状 600~900°C程度の高温処理が要求されている各種酸化プロセス（基板の直接酸化、改質、CVD 等の堆積プロセス）の低温化を目指し、半導体プロセス適用を念頭に置いた 100%近い高濃度オゾンガスの（安定、大流量）製造供給技術、利用技術（高濃度オゾンガスの安定輸送、低金属汚染のための材質）の開発を行った。次に高濃度オゾンガスの高効率な利用を実現するために、従来明らかにされていなかったオゾンによるシリコンの酸化メカニズムを、高精度のオゾン濃度計を用いた実験および計算（熱流体化学シミュレーション）により、初めて明らかにした。さらにその結果を活用し、高濃度オゾンガスを用いた 200°Cの酸化プロセスを構築した。以下に詳細を述べる。

第2章「高濃度オゾン発生、利用技術の開発」では、半導体プロセス用酸化剤供給装置として要求される、①大流量の供給（大型基板の均一処理）、②24時間連続かつオゾン濃度およびオゾンガス流量が時間的に安定した供給、③ガス中の低不純物濃度（低金属不純物量）の全てを満たす、高濃度（90vol.%以上）オゾン発生装置を開発した。①の大流量供給を実現するためには、オゾン/酸素混合ガスから低温（90K前後）で液体オゾン进行分留貯蔵する際の液化率を常時高く保つ必要があるが、これは、オゾン/酸素混合ガスを製造する放電管（オゾナイザー）に（H₂OやCO₂等の低蒸気圧の反応副生成物の少ない）仕様のものを用いること、さらに定期的に液体オゾン貯蔵部にトラップされた不純物ガスを脱ガスする工程を設けることで、可能となった。②24時間連続安定供給、に関しては、液体オゾン貯蔵部を3個並列に設置、各貯蔵ベッセルの温度を共通の冷凍機からの熱抵抗をガススイッ

チの原理により自由に制御できるようにすることで、ベッセルごとに液体オゾンの蓄積、オゾン処理炉への高濃度オゾンの供給等、任意のタイミングで、ベッセルごとに別のフェイズの動作を実現することで可能となった。③高純度（低金属不純物）に関しては、減圧高濃度のオゾンガス中のオゾン濃度をその場（リアルタイム）で高精度（有効数字2桁で）計測が可能な「高精度オゾン濃度計」を新たに開発し、供給配管やオゾン処理炉（特に高温部）等接オゾンガス部で用いる材質に関して詳細な検討を行った。結果、高濃度オゾンガスの輸送配管、オゾン処理炉、シール部等の構成材質に関して、室温部（50℃以下）には、（事前に高濃度オゾンガス暴露を実施し表面に保護膜を作製させた）電界研磨したステンレス、アルミニウム合金を用いることができること、200℃以上の高温部には、石英、SiCセラミック等の材料が高放熱、高耐熱、高熱伝導材料として利用できることを明らかにした。接オゾンガス部をこれら材質に制限することで、オゾンガス中に混入する重金属汚染量を（ゲート酸化膜作製に要求される程度の）十分に低いレベルまで低減できることを示した。

第3章「オゾンによる酸化メカニズムの解明」では、2章で開発した高精度オゾン濃度計測技術を利用し、新たに設計した200mmシリコン基板オゾン熱処理炉システムの排気ガス中のオゾン濃度をシリコン熱酸化中にリアルタイムで計測、①本処理システムの物理的形状、境界条件、②オゾンの熱、輸送物性、③オゾンの気相の化学反応、④シリコン表面でのオゾン解離反応、を適切に組み込んだ熱流体計算との合わせこみを実施し、新たなオゾン酸化のモデルを構築し、同時に高効率なオゾン酸化法（＝高濃度に酸素原子を発生させる手法）を明らかにした。具体的には、①シリコンの表面温度が400℃以上におけるオゾン酸化（シリコン酸化膜：1～3nm）においては、従来無視していたシリコン表面でのオゾンの解離反応（ $O_3(g) + SiO_2(s) \rightarrow O_2(g) + O(s) + SiO_2(s)$ 、式1、(g)はガス、(s)は表面（に吸着）を示す）は無視できない。また紫外光照射＋高濃度オゾン（紫外光励起オゾン）による酸化時においても、200℃～300℃において、オゾンの表面解離反応が起きていると考えられ、解離率は温度に依存せず3.3%前後であることが明らかになった。また計算と実験結果の合わせこみにより、オゾン酸化時（400℃以上）および紫外光励起オゾン酸化時（200℃～300℃）において、シリコン酸化膜表面からの酸素原子の（SiO等の形で）の脱離は、酸素酸化に比べ激しい（すなわちオゾン酸化は、酸化反応とエッチング反応が競合しつつ進む酸化である）と推定されたが、オゾン酸化中の酸化膜表面をSTMにより直接観察した過去の文献、（紫外光励起）オゾンの持つポテンシャルエネルギーを考えると表面のエッチング反応が激しいことは妥当であると考えられる。また以上のように表面でのオゾンの解離反応を考慮したモデルにより、計算で得られた酸素原子濃度（分布）で、成長したシリコン酸化膜厚（分布）を定性的、定量的に説明できた。例えば表面での酸素原子濃度が $10^{14} [cm^{-3}]$ 台以上の領域においてのみ、500℃30分処理で5nm以上の熱酸化膜作製という高速な酸化処理が実現できることが明らかになった。さらに、高濃度オゾン酸化によるシリコン熱酸化速度において、見かけ上500℃より低温側と高温側で酸化速度のB定数（ $d^2= Bt$ 、ここでdは酸

化膜厚、 t は酸化時間)の活性化エネルギーが異なる(500°Cより高温側の活性化エネルギー:0.53eV、低温側:0.8eV)ように観察される原因は、低温側でのオゾンから酸素原子の生成効率の低下、高温側でのオゾンの輸送効率の低下、の両効果が合わさった結果であることが示された。前者の生成効率の低下を引き起こす要因は、オゾンから酸素原子を生成する際に必要な解離エネルギー(=1.05eV)であり、後者の高温での輸送効率の低下を引き起こす要因は、シリコン表面でのオゾン解離反応の結果新たに発生する酸素分子(式1参照)は高温ほどオゾンとの反応速度定数が大きく、高温ほどガスの流れに沿ったオゾン分子の消滅速度が大きいことである。これらの対策として、①オゾンの表面解離反応が低い(あるいは問題にならない)200°C程度の低温でオゾン雰囲気中に紫外光を照射すること(=紫外光励起オゾン処理)、あるいは②オゾン分子を(ガスの粘性の影響により輸送律速とならないよう)真空中で超音速ビーム状(オゾンの運動エネルギー>オゾンの解離のエネルギー(1.05eV))で供給することが有益であり、これら手法により酸化のB定数の活性化エネルギーは、酸素原子の酸化膜中の拡散の活性化エネルギー(0.14eV程度)まで小さくでき、その結果200°Cでの高速酸化が可能になることが明らかにされた。

第4章「高濃度オゾンによる低温酸化プロセスの開発」では、3章の結果を踏まえ、比較的均一に広領域に最も高濃度に酸素原子を供給できる紫外光励起オゾン処理(=「紫外光照射+高濃度オゾン供給」法)を利用して、低温(200°C)でシリコン基板の直接酸化、既製CVD膜の改質、CVD膜の製膜のプロセスを新たに構築した。具体的には、200°Cで従来の600°C処理並の酸化速度でのシリコンの直接酸化が可能であり、出来た酸化膜は、絶縁性に優れ、良好な(理想的なバリア高さを有する)シリコン酸化膜/シリコン界面が形成されることを明らかにした。また既製の600°C前後で製膜したCVD膜の改質(不純物の脱ガス、酸素欠損の修復)が200°Cで可能であること、さらに600°C程度で製膜した従来TEOSCVD膜にも勝る膜質を有する(膜中不純物含有量が少なく絶縁性が優れた)高品質なCVD-SiO₂膜が200°Cで製膜可能であることを示した。一方で、紫外光がシリコン酸化膜や下地基板(シリコン)に照射されることが原因で、改質や製膜の過程において長時間紫外光を照射した場合には、シリコン酸化膜/シリコン界面に歪が蓄積し、シリコン酸化膜の信頼性の劣化が引き起こされることを示した。また処理炉排気ガスのオゾン濃度を2章で開発した「高精度オゾン濃度計」にて±1%以下の精度で計測することで、CVD膜の製膜中にCVD膜と光学特性の異なる下地基板(シリコン)の間で光干渉が起きることを観測できた。光干渉の結果CVD膜堆積中の膜表面での酸素原子濃度はCVD膜の膜厚の変化に連動して周期的に変動していると予想され、実際最も酸素原子濃度が高いと思われる時間帯にCVDソースガスの供給を停止しCVD膜の改質を行ったところ、効果的な改質が実現できた。すなわち製膜中の排ガスのオゾン濃度の高精度計測がリアルタイムプロセスモニターとして活用できること、これを活用した新しいプロセス構築が可能であることを明らかにした。