

プラズマ処理 SiO₂ 上の水素挙動と最表面 SiO₂ の結合状態調査

Evaluation of amount of hydrogen on SiO₂ with plasma treatment

布瀬 暁志^a, 松尾 智仁^a, 光原 圭^b, 山本 安一^b, 難波秀俊^b, 城戸義明^b
Takashi Fuse^a, Tomohito Matsuo^a, Kei Mitsuhashi^b, and Yasukazu Yamamoto^b

^a東京エレクトロン技術開発センター, ^b立命館大学 SR センター

^aTechnology development center, Tokyo Electron LTD., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

SiO₂ 表面への高品質な自己組織化単分子有機膜(Self-Aligned Monolayer : SAM)の形成に向け基板表面処理の検討を行っている。弾性反跳粒子検出法(ERDA)を用いることで、種々の表面処理に対して表面に吸着した水素の絶対量および、水素の分布を明らかにすることができた。水素分子を含んだプラズマを基板表面に照射することで、基板最表面のみならず表面下2層目まで水素を吸着させることができた。

We have investigated surface treatment for self aligned monolayer (SAM). The amounts of hydrogen adsorption and depth profiles for various surface treatments were obtained with elastic recoil detection analysis (ERDA). The results showed plasma treatment with H₂ molecules was effected on not only top surface but also occupied second layer of the treated surface.

Keywords: Hydrogen, SiO₂, ERDA

背景と研究目的 :

半導体およびその製造装置材料の表面改質の方法として、SiO₂ 表面に自己組織化単分子有機膜(Self-Aligned Monolayer : SAM)を形成することを検討している。SAMにより基板の化学的物性を変化させ材料を変えることなく新しい物性表面を得ることが可能となる。一般にSAM形成はDippingなど簡便な方法で行われることが多いが、ミクروسコピックに見た場合、SAM密度が低く均質な膜の形成が難しい。そこで我々はSAM形成前の基板表面をプラズマ照射で制御することによって、高品質なSAMの形成を行うことを目的としている。

本研究では前段階として種々のプラズマ処理を行った基板表面の水素量の定量と化学結合状態を調べ、処理後表面の表面状態・水素量を明らかにする。

実験 :

シリコン上に熱酸化膜100nm成長させた基板を利用して、プラズマ処理を行う。プラズマ処理条件は、

(1)-(4)の4条件である。

立命館大学SRセンター BL-8にてSiO₂上に形成した水素の量およびその深さ方向の分布・基板の化学結合状態の変化を測定した。H量の測定は弾性反跳粒子検出法(ERDA)を化学結合状態については紫外線光電子分光(UPS)を用いた。

結果、および、考察 :

Fig. 1(a)に前章(1)で作製した試料のERDAスペクトルを示す。基板表面にのみ水素が吸着している場合はERDAスペクトルが一つのガウス分布で再現できるのに対して、Fig.1(a)では二つのガウス分布の足し合わせを用いなければピークをフィッティングすることができない。二つのピークのエネルギー差から表面下2~3Åすなわち表面2層目まで入り込んで吸着していることがわかった。これに対して、半導体製造において通常行われるHF洗浄(4)したERDAスペクトル(Fig.1(b))は単純なガウス分布を示しており、水素の分布は表面に局在している。4条件のスペクトルを調査すると、水素が入ったプラズマ条件で処理することにより、最表面だけでなく表面下の層まで水素がもぐりこむことが分かった。水素の絶対量は(1)の試料が最も多かった。

本実験は ex-situ にて行ったため、試料の大気搬送による吸水の影響を調べるために、基板を加熱し水素の脱離量を調べた。Fig.2 に熱処理温度と水素量の依存性のグラフを示す。(1)の試料すなわち水素含有プラズマでは200℃においても水素が試料に吸着している。これは吸着した水素が単純な物理吸着ではなく何らかしらの結合状態を持った化学吸着であると考えられる。

これらの試料に対して、化学結合状態を調べるために、UPS によって Si の Valence-Band の状態を測定した。Fig.3 に熱処理温度と Valence-band のピークシフト依存性を示す。ERDA の結果から、水素が表面から完全に脱離した 500℃アニールを基準としてシフト量を検討した。水素を含まないプラズマ照射表面では最表面にのみ水素が存在するすなわち存在する水素は物理吸着している水によるものであると考えられる。これに対して、水素を含むプラズマ処理では、Valence-band のピークシフトが大きくなっていることがわかる。水素と基板との結合が Valence-band の電子との共有結合であると考えると、(1)、(2)の処理では水素がより強固に基板と結合していると言える。(2)の処理におけるピークシフトは Si-O 間の結合も減少し、Si-H の結合によるピークシフトがおおきく見えている物だと思われる。

今回明らかとなった水素の挙動は SAM 形成のメカニズム解析に有用な情報となる。今後、この手法をさらに利用することにより SAM 形成と化学結合・水素量の相関を詳細に調べることができると考えられる。

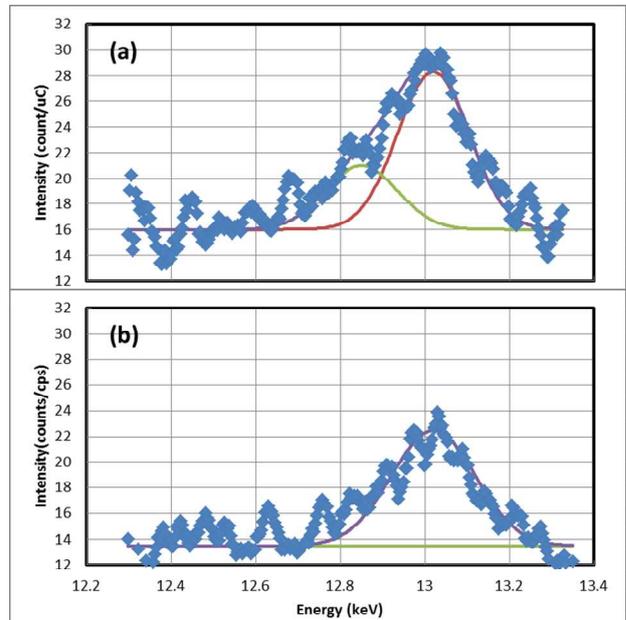


Fig. 1. ERDA spectra (a) for sample (1), and (b) for sample (4), respectively.

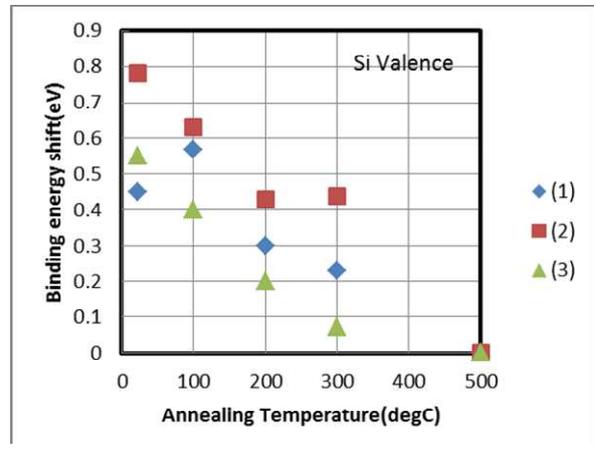


Fig. 2. Anneal temperature dependence for H signals.

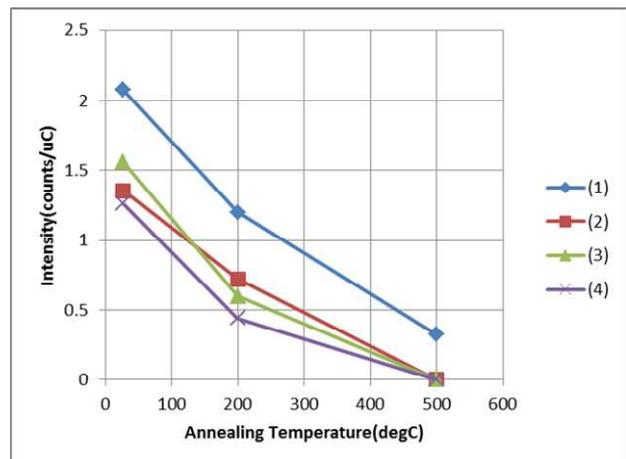


Fig.3. Si valence band Peak shift dependence of annealing temperature.