

テクニカルレポート

イオンアシスト蒸着法による酸化イットリウム膜

†谷村径夫*, 岡田英一*, 石川道夫*

Yttrium Oxide Film by Ion-Assisted Vapor Deposition
by

†Michio TANIMURA*, Eiichi OKADA*, Michio ISHIKAWA*

(Received Oct. 27, 2021)

要約

半導体デバイスの微細化に伴い、半導体チップの製造工程におけるパーティクルの管理レベルがどんどん厳しくなっている。中でもエッチング装置内部の部品に対するフッ素プラズマ耐食性への要求は非常に厳しい。このフッ素プラズマ耐食性を得るためにすべての部品に Y_2O_3 成膜が行われている。本レポートでは最新の成膜方法である Ion Assist 蒸着法 (IAD) の説明と IAD により成膜した Y_2O_3 膜の特性について報告する。非常に緻密な膜が得られ、フッ素プラズマに対しても十分な耐食性を示し、次世代の半導体製造工程で使われるエッチング装置部品 (誘電体窓・シールド・リング等) の保護膜に十分適応できる事を示す。

キーワード: *Yttrium oxide, Ion assist deposition, IAD, Acceptor, Charge Balance*

1. 緒言

半導体デバイスの微細化技術は、DRAM、ロジック、3D-NAND などのデバイスごとに IRDS (International Roadmap for Devices and Systems) ¹⁾ で決められており、各社で微細化がすすめられている (図 1)。特に 2018 年の 7nm ノードで EUV 露光機 (波長 13.51 nm) の実用化が成功した事に始まり、近年、急激に競争が激しくなりメーカーの寡占化が進みつつある。しかしながら、微細化にも限界があり、現実には、特にメモリーでは微細化と同時に 3 次元化も進んでいる。製造プロセスで微細化と 3 次元化の中心は、露光装置とエッチング装置である。微細化が進むと当然パーティクルに対する要求も厳しくなる。エッチング装置では、フッ

素系プラズマを使用するため装置内の部品には全て耐食性膜の成膜が必要となる。現在ではこの耐食成膜が歩留まり、メンテナンスサイクルを決めると言っても過言ではない。従来は溶射による Y_2O_3 膜が主流であったが、膜の緻密性が不十分で AD 法 (Aerosol Deposition) ²⁾ へと変化した。しかしながら、7nm 以降はさらに緻密な保護膜が必要となり真空成膜による原子レベルでの緻密さを持つ膜が韓国大手半導体メーカーから要求され、5 年ほど前から本格的な開発が始まった。筆者らは Ion Assist 蒸着法 (IAD) を用いて非常に緻密で高耐食性を持つ膜の開発に成功した。これにより半導体の微細化がさらに進む原動力となっている。

令和 3 年 10 月 27 日受付

* つばさ真空理研株式会社: 神奈川県藤沢市遠藤 4489-105 慶
応藤沢 Innovation Village
TEL 0466-53-8727, FAX 0466-53-8728
m.tanimura@tsubasa-sci.co.jp
Tsubasa Science Corporation: SFC-IV, 4489-105 Endo,
Fujisawa, Kanagawa 252-0816, Japan

†: 連絡先/ Corresponding author

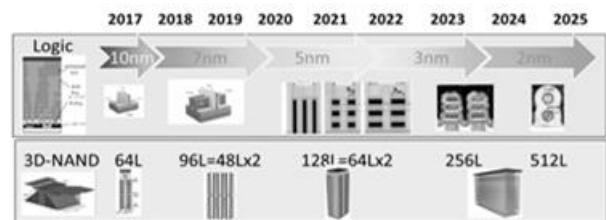


図 1 IRDS の半導体ロードマップ

2. Ion Assist 蒸着法 (IAD)

エッチング装置にて最もパーティクルに対して厳しい条件にある部品は ICP (Inductive Coupled Plasma) エッチング装置の高周波透過窓である。図 2 に示すように Si ウェハの直上にありフッ素プラズマに暴露するため腐食されパーティクルの原因となる。従って高周波透過窓から IAD 成膜応用が開始されている。高周波透過窓は焼結体アルミナで出来ているので以下ではアルミナ上の IAD 成膜について報告する。

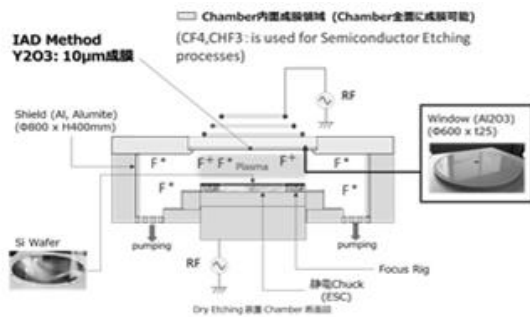


図 2 エッチング装置模式図

IAD とは図 3 に示すように真空層の中に於いて Y_2O_3 成膜材料を電子ビームで熔融して上部に設置された基板 (アルミナ基板) に成膜を行う。この際に酸素イオンを高エネルギーで照射して運動エネルギーを与えることで膜を結晶化し、さらに最稠密面である BCC の (222) 優先配向膜を得るものである。

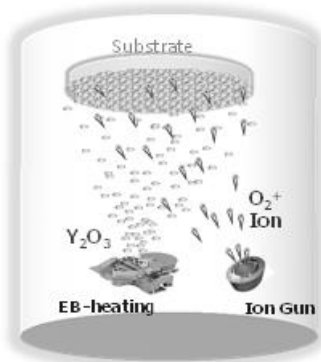


図 3 IAD 装置模式図

Y_2O_3 と YF_3 の Gibbs の生成自由エネルギー³⁾を表 1 に示す。イットリウムは酸化物、フッ化物ともに非常に安定な

表 1 酸化物とフッ化物の Gibbs の生成自由エネルギー

酸化物	kJ/mol	フッ化物	kJ/mol
Y_2O_3	-1727	YF_3	-1645
Al_2O_3	-1582	AlF_3	-1425

物質である。よってフッ素プラズマを照射すると時間とともに YF_3 に近づいていく。しかしながら、実際のエッチング工程ではエッチングの対象物によりガス組成が異なるため YO_xF_y の様にある一定に値で飽和する。これが逆にエッチングプロセスの難しさの原因の一つである。最近では初めからフッ化した保護膜を形成することが検討されているが⁴⁾、実用化には至っていない。参考に Al_2O_3 と AlF_3 の値も示す。 Y_2O_3 は Al_2O_3 よりも安定な為保護膜として使用されている。

3. 実験方法

成膜はすべて真空中で行われ基板温度を 300°C に加熱した後 Y_2O_3 材料に電子ビームを照射して熔融し、成膜開始と同時に O_2 イオン照射を行った。イオンの照射エネルギーは 1keV である。成膜中の真空度は $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ なのでイオンは多重散乱の影響を受けることなく基板までエネルギーを失わずに到達する。成膜速度は $3 \text{ \AA}/\text{sec}$ で成膜を行った。

4. 分析及び評価

アルミナ基板上に成膜された Y_2O_3 の表面モフォロジーとの結晶性については、電界放出型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて観察した。配向性、結晶性及び結晶子サイズは X 線回折法 (XRD) で測定した。

5. 実験と考察

イオン照射量を変化させてアルミナ上に Y_2O_3 を $10 \mu\text{m}$ 成膜した膜の表面 SEM 写真を図 4 に示す。A, B, C の順番にイオン照射量が大きくなっている。A はイオン照射がゼロで蒸着の膜である。表面は図 4 の A にみられるように細かな粒のように見える。X 線回折の結果からほとんどアモルファスで一部結晶が混ざっている。写真の粒はアモルファスと一部結晶が混在した柱状構造と思われる。B はイオン照射量を増加した一例である。膜表面はランダムな結晶粒の集合の様に見える。この X 線回折結果を図 5 に示す。アモルファスに加えて斜方晶と立方晶の混晶になっている事が判る。 Y_2O_3 は非常に独特の材料で通常の結晶は立方晶だが高温相に斜方晶が存在する。真空成膜は熱的に非平衡状態で成膜が進むので成膜条件によっては高温相が生じる場合がある。C の条件はさらにイオン照射を多くして成膜中に基板に到達する Y_2O_3 の分子量と照射される酸素イオンの量を同程度にした結果である。SEM 写真より 100nm 以下の丸い粒の集合になり、X 線回折から BCC の (222) に優先配向した膜であることがわかる。XRD から求めた単結晶の大きさは $7 \sim 8 \text{ nm}$ 程度である。 Y_2O_3 は立方晶なので本来

なら酸素は格子を全部埋めるためには格子の頂点に 8 個の酸素が必要だが、図 6 に示すように酸素欠損状態にある。

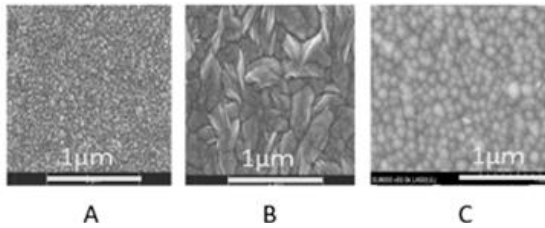


図 4 Y₂O₃ の表面 SEM 写真

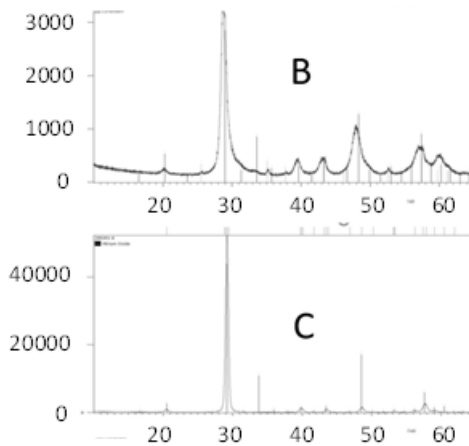


図 5 X 線回折スペクトル

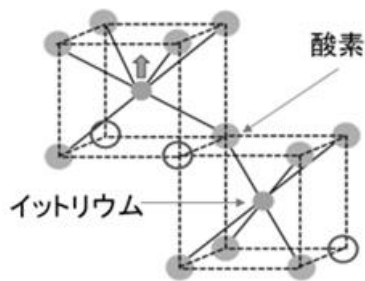


図 6 Y₂O₃ の結晶構造

複数の試料を測定した結果、成膜直後の酸素含有量の平均は Y₂O_{2.79} であり、化学量論組成からずれている。同様に、大気雰囲気 400℃ベーキング後の酸素含有量の平均は Y₂O_{2.65} であり、大気中で焼成しているにもかかわらず、酸素含有量は化学量論組成から減少している。Y₂O₃ の立方晶は酸素イオンが 1/4 周期で欠損している。単位胞にはイットリウムが 32 個、酸素が 48 個含まれている。また、Y₂O₃ の単結晶には 25% の酸素空孔があり、酸素はこの空孔を通過して結晶内を熱励起による格子振動を介して移動することができる。図 7 にイットリウムと酸素の平衡状態図を示す。Y₂O₃ の状態から立方晶で酸素が 3 でなく 2.86 の状態まで存在できる事が判る⁹⁾。しかしながら、実際得られる膜の酸

素濃度これよりはるかに少ない。SEM 観察の結果から IAD 法で成膜された Y₂O₃ では多くの粒界が観察される。一般に結晶粒界では結晶よりも構造が安定していない。結晶粒界は転位の集合体であり、広義には格子欠陥の濃度が大きい。そのため粒界に於ける拡散エネルギーが大きく、酸素は選択的に小さな熱エネルギーでも多結晶構造体の膜外に放出されると予想される⁹⁾。

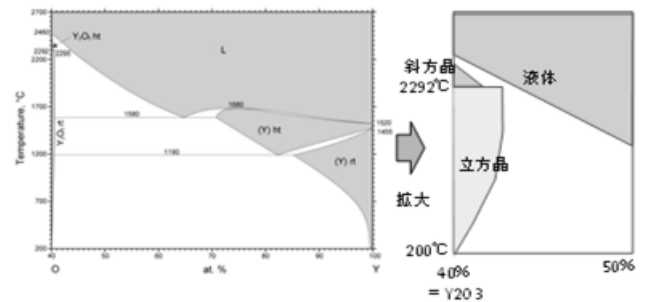


図 7 Y と酸素の平衡状態図

Y₂O₃ の光学バンドギャップは 5.8eV⁷⁾ (215 nm) であるため可視光 (短波長端 [400nm : 3.1eV]) に対して透明である。つまり、余剰準位がない場合には可視光帯で透明である。ところが、Y₂O₃ 法によって得られた酸化イットリウムの成膜直後の膜では黄色 (波長 : 580-595 nm) を帯びる。一方大気中 400℃でベーキングすると酸素量は低下するが着色が消失し透明になる。詳細な理由については現在調査中である。

フッ素プラズマ耐食性を調べるために CF₄/O₂ プラズマを用いて膜特性の変化を調べた。プラズマ処理は平衡平板型 (CCP) のエッチング装置を用いて 10Pa で 240 分の加速試験を行った。図 8 に膜 A と C についてのフッ素プラズマ処理前後の Vickers 硬度を示す。成膜直後 (プラズマ処理前) において膜 A では 600 MPa、イオン照射を十分行った膜 C では 1400 MPa 以上に値が得られている。SEM, X 線回折の

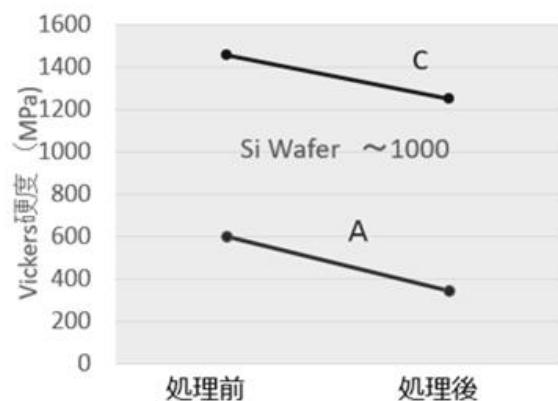


図 8 フッ素プラズマ処理前後の Vickers 硬度

結果と合わせるとイオン照射により緻密化して、最稠密面に配向することで膜の硬度も高くなることがわかる。又フッ素プラズマ処理による膜硬度の低下も少ない事が判る。図9に膜表面のEDXで測定したフッ素濃度を示す。成膜直後は当然ゼロであるが、膜Aではフッ素プラズマ処理によりフッ素濃度が42 at%迄増加しているが、膜Cでは9 at%しかフッ化していない。これよりイオン照射で緻密な膜を作成すればフッ素プラズマ耐性も向上することがわかる。

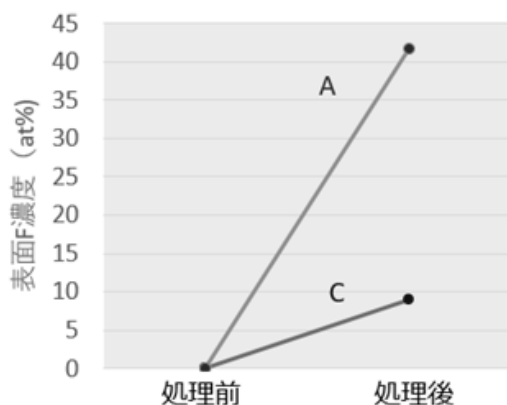


図9 フッ素プラズマ処理前後の表面フッ素濃度

Y_2O_3 膜はフッ化するに従い立方晶から YOF : 斜方晶 → $Y_5O_4F_7$: 菱面体 → YF_3 : 斜方晶と変化する。安定な中間体の規則格子としては $Y : O : F = 1 : 1 : 1$ と $5 : 4 : 7$ の 2 個しか存在しない。プラズマによるフッ化がどのようなメカニズムで進むのかは未だ完全には解明されていないが、立方晶の Y_2O_3 膜にフッ素が入るとアモルファスになり膜硬度が急激に低下することがわかっている。図8に示す膜硬度の低下は図9にあるフッ化量の違いで説明できる。規則格子である YOF : 斜方晶と $Y_5O_4F_7$: 菱面体は焼結体⁸⁾で作成しても Y_2O_3 ほどの硬度は得られず、 YF_3 : 斜方晶に至ってはへき開性を示すことが知られている。一方 YOF : 斜方晶は $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の間に相変化点を有する。この相変化の際に急激な体積膨張を伴いパーティクル発生原因となるためエッチング装置の保護膜としては YOF=1 : 1 : 1 の存在は好ましくない。これが Y_2O_3 膜の欠点である。このために緻密でフッ化しにくい Y_2O_3 膜の開発は行われ上記に示したよう

に Ion Assist 蒸着法で非常に優れた特性の膜を得ることができた。

6. 結言

以上より Ion Assist 蒸着法を用いることで非常に緻密で高硬度な Y_2O_3 膜が得られ、強いフッ素プロセス耐食性を示すことが解った。これは半導体製造装置のエッチング装置内部の保護膜と使用されデバイスの微細化と生産性向上に大きく貢献することになる。次世代の候補としては $Y_5O_4F_7$: 菱面体が期待され開発が始まっている。しかしながら、 Y_2O_3 膜ですら学問的に解明されておらず、実際に量産工程に導入されてから新たにアーキングの発生などの問題が起きている。企業では実用化のみが優先して開発されるが、薄膜に対しての結晶構造、基礎物性などの研究が進むことが期待される。

参考文献

- INTERNATIONAL ROADMAP FOR DEVICES AND SYSTEMS 2018 EDITION
- J. Akedo: Aerosol deposition of ceramic thick films at room temperature Densification mechanism of ceramic layers, J. Am. Ceram. Soc., 89(6) 1834-1839(2006) (AD)
- Catlow C R A, Chadwick A V, Greaves G N and Moroney L M 1986 J. Am. Ceram. Soc. 69 272 (安定)
- K. Kanayama, H. Osawa, T. Akibe, K. Urabe, H. Yanagida, J. Mater. sci., 25, 1503 (1990) (YOF)
- 結晶化学 : 中平光興, 講談社(1973)
- イットリアの物理と化学; Gypsum & Lime No.251 (1994), p.68, Ikegami.
- J. Robertson, J. Vac. Sci. Tech. B, 18(3), 1785-1791 (2000).
- Ryuki Tanaka, Toru Tsunoura, Katsumi Yoshida, Yukio Kishi JJAP 57,06JF04 (2018)

Fabrication of dense yttrium oxyfluoride ceramics by hot pressing and their mechanical, thermal, and electrical properties.