

SAMCO[®]

NOW

VOL.12

1991. FEB

Quarterly

発行所 株式会社サムコインターナショナル研究所
京都市伏見区竹田中宮町33
☎(075)621-7841

発行者 辻 理
編集者 岸本 北島 竹内 井上 佐藤
編集・企画協力 アドプロヴィジョン誌



Photo by 竹内 義博 製造部



新年を迎えて

研究開発力の充実と新製品の開発を行う目的で、新しく研究開発センターの建設に昨年着手し、今春竣工の運びとなりました。「薄膜技術で世界の産業科学に貢献する」という弊社の目標に向け、薄膜技術のいわゆる「ソフト」と「ハード」技術を両輪として最先端分野の技術開発に挑戦して参ります。ところで今年は羊の年。そこで社員一同『読書羊亡』という中国の故事を肝に命じて参りたいと思います。蛇足ながら『読書羊亡』とは、荘子の中で、読書に夢中になって羊の番がおろそか

になり、羊が行方不明になっても気が付かなかったことで、他のことに夢中になって心を奪われ肝心のことを怠るたとえであります。今年も肝心な事を忘れないよう努めて参りたいと思います。

より一層の御引き立ての程、宜しくお願い申し上げます。

平成三年 一月

株式会社サムコインターナショナル研究所
代表取締役 辻 理

新年、おめでとうございます。

旧年中は格別のご厚情を賜り厚く御礼申し上げます。

さて昨年来、経済情勢は国内外とも大きく変化し新たな局面を迎えつつあります。そのなかで弊社は、より一層の

Samco-Interview

未知の分野への挑戦

今回は静岡大学をお訪ねし、工学部教授稲垣訓宏先生に、プラズマ重合の先駆的な研究内容について、穏やかに、時には笑みを浮かべながらお話をいただきました。

プロフィール

稲垣 訓宏（イナガキ ノリヒロ）先生。

昭和17年静岡県生まれ。41年、静岡大学工学部大学院修士課程を修了後、静岡大学に勤務。49年、高分子の熱分解に関する研究で工学博士号を取得、53年に米国ミズーリ州立大学に留学。61年に工学部工業化学科（現在の材料精密化学科）教授に就任、現在に至る。

関係学会には、日本化学会・高分子学会・繊維学会・接着学会・Journal of Adhesion Science and Technology の Advisory Board などがある。



—他の大学ではあまり無いと思うのですが、“材料精密化学科”ではどのようなご研究をされていらっしゃるのですか

『精密化学』を和製英語ではファインケミストリーといいます。一般的な応用化学科や工業化学科と違って『材料精密化学科』というのは馴染みのない名称かもしれませんが、各種材料を用いて物質を作成するステップやプロセスを、今までよりもっと精密に研究していこうという概念から出発した学科です。現在私の研究室では、主にプラズマを利用して作ったセンサー（湿度センサー、プロパンガスのセンサー、一酸化炭素のセンサーなど）や、酸素富化膜、分離膜、磁性粉体の表面改質などについて研究をしています。私たちの研究のモットーは『自由啓発』であり、化学にはユニークさと独創性が必要だと考えていま

す。『地球温暖化や環境破壊が救えたら』『省エネルギー化が図れたら』など未来に対処する独創性を培い、何事もあきらめない、21世紀をリードする人材を育てることを、私たちの学科の目標にしております。

プラズマとの出会い

—学生時代からプラズマを手掛けられていらっしゃるのでしょうか

実は、昔はプラズマ重合に関する研究は全くしていませんでした。以前は、高分子を専門にした研究を主体に、プラスチックなどをいかに燃えにくくするか、という『難燃処理』などの研究をしていました。昭和51年頃、静岡大学に設けられた電子科学研究科というドクターコースに、『有機電子材料』という仕事で参加することにな

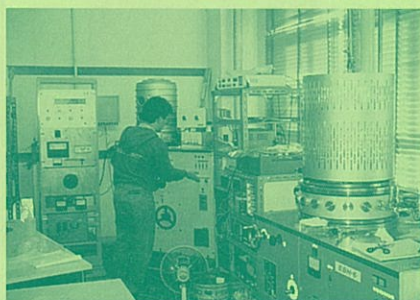
りました。そこでは、今までに経験のない電子材料を手掛けることになり、それ迄の仕事を一転せざるを得ず、大変戸惑いを感じました。しかし、やる以上は人と同じ事をしていたら伸展しませんので、私は皆がまだあまり注目していないものをやろうと考えました。当時の有機電子材料の研究には、太陽電池や電気を通すプラスチックなどがありましたが、私たちは『薄膜の機能が電子材料に利用できるのではないかと』思い始めて、未知の分野であったプラズマという分野に興味を持ち、プラズマ重合の研究で有名な米国のミズーリ州立大学に留学しました。それが今の研究を始めたきっかけです。それはアメリカでプラズマ化学シンポジウムの第1回が開催された頃のことでした。



薄膜のメカニズムに着目

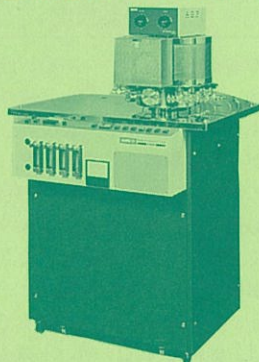
—現在のご研究に至る経緯をご紹介下さい

普通薄膜とは厚さが数100nm以下の膜をいい、プラズマ重合はプラズマ中でイオンラジカル反応により膜を形成させる方法のことをいいますが、その研究を手掛けた頃は、まず『どうして出来るのだろう』というメカニズムについて研究しました。ほしい形のポリマーを得るには何をすれば良いのか、原料は、圧力は、また反応器の形状は、という基本的なことを、失敗を繰り返しながら5、6年続けました。そして大体のアウトラインができると、次は応用として、表面が水に濡れるか、はじくのかという『ぬれ性』の機能について研究しました。そのような表面機能を研究するうちに、今度はより薄い膜で機能を出そうということをおもひ付きました。厚い膜を薄くすると、全体に対する表面の割合は増加し、薄くすればするほど表面性質が良く表れます。その後、有機物の分離膜に関する研究を経て、無機化合物の研究を行いました。そこで、今までの炭素や水素などを使った物とは違う性質を得ることができ、それをさらに現在のケミカルセンサーの研究に応用していきました。一酸化炭素を始め還元性ガスを検知する、いわゆるガスセンサーは、還元性ガスの酸化、特に半導体表面上における電導率が変化することを利用したものです。金属を微粒子状に分散させると比表面積の増大をもたらす、表面で起こる反応を飛躍的に増大させる可能性があります。最近プラズマ重合を利用して、金属化合物を含む薄膜の作成、及びその膜の化学構造を明らかにする研究を進めた結果、プラズマポリマーに含まれる金属酸化物に半導体特性が期待できることが分かりました。また、この薄膜のガスセンサー素子への応用についても現在検討しています。



SAMCO プラズマ重合装置 MODEL: PD-10S

本装置は、プラズマ重合による機能性高分子膜（例：分離膜、表面保護膜）の形成や、各種表面改質（親水性、疎水性、生体適合性）などに応用できます。



MODEL: PD-10S

プラズマ重合装置の特徴

- (1) ピンホールフリーで極めて薄い膜形成が可能（数10nm～数 μ ）
- (2) 基板とポリマーの密着性が良い
- (3) ほとんど全てのモノマーからポリマーの重合が可能
- (4) 膜表面の機能制御が可能
（例：親水性 \leftrightarrow 疎水性）

※弊社では、PD-10S以外にも、各種プラズマ重合装置を取り揃えております。

どうもろこしを燃料に…

—冒頭でお話しになった『省エネ』に携わることにはどのようなものがありますか

例えば分離膜の研究があります。これらの研究では、空気中の窒素と酸素を分けたり、アルコールと水を分離させたり、水蒸気だけが良く通る膜を作成したりしています。通常お酒を『燃料』として利用するには、その90%を占めている水分を何らかの方法で蒸発させ、アルコールだけを残す必要があります。しかし膜を通しただけでアルコールと水を分離することができれば、蒸発時に必要な高いエネルギーを使わずにアルコールだけを抽出することが可能になり、かなりの省エネにつながります。またどうもろこしやさとうきびなどを発酵させて、それらのお酒の中からアルコール分だけを抽出すると、自然界から簡単に燃料が収穫でき、大きなエネルギーの節約になるでしょう。

—プラズマが使われるメリットはどのような所でしょうか

一番の魅力は、プラズマが膜形成に最も適している事です。プラズマ重合したポリマーは安定しているし、方法は簡単で成膜性にも優れています。しかし、生成するポリマーの構造制御に最大の問題があり、微

細化には欠けるともいわれています。この問題は、プラズマ中でのモノマー分子の分裂、再配列反応をいかに制御できるかにかかっていると思われます。それが解決できたら鬼に金棒といえるかもしれません。将来的にはこれらの問題を早く解決し、何かプラズマ重合から生成した材料の工業化を、さらに多く行っていきたいと考えています。私にとって化学者の夢とは、自分の思い通りのものを人工的に作る『方法』を見付けることだと思います。

—サムコの製品と社員に一言アドバイスををお願い致します

大変良い製品を作ってくれていると思います。今一番の期待は、プラズマの電子エネルギーを任意に制御できる装置が欲しいですね。又、私の研究室の卒業生がお世話になっていますが、居心地が良さそうな雰囲気がありますね。企業というよりも、大卒のライン中で、個人個人が自由に仕事をしている、大学の研究室のようなイメージを受けます。今後も大いに発展されることを期待します。

本日は大変お忙しいところ本当にありがとうございました。

Information

『サムコ研究開発センター』



昨年着工致しました弊社の研究開発センターがいよいよ完成間近となりました。

同センターは延面積1,000m²、鉄筋コンクリート3階建てで、本社から北東約200mの場所に位置します。1階には各種薄膜形成のためのCVD装置、ドライエッチング装置や測定機器が設置され、半導体、新素材などの薄膜材料についての充実した実験研究が行われます。2階には本社技術部門が移転し、心機一転、より良い製品開発に全力を尽くしてまいります。3階には多目的スペースを設け、社員が自由でより独創的な仕事を行えるよう配慮されています。また、各種文献などをすぐに閲覧出来るように情報・図書室を設けるなど、様々な工夫を凝らしています。

完成竣工式は3月上旬の予定です。今後の技術開発部門の活躍にご期待下さいます様、お願い申し上げます。

東京営業所 新電話番号のおしらせ

概に皆様御存じの様に、1月1日午前2時より東京03地区の3ケタの市内局番が4ケタに変わりました。そのため弊社東京営業所の電話番号及びFAX番号も、下記のとおり変更になりました。お電話をおかけの際は、お間違いのないよう宜しく御願ひ申し上げます。

東京営業所 〒141 東京都品川区西五反田7丁目25番3 (THビル)
TEL (03) 3492-3891 (代)
FAX (03) 3495-5796

編集部より

あけましておめでとうございます。

12号の発行が新年のご挨拶には少し遅れてしまいましたが、本年もご指導ご鞭撻の程、宜しく御願ひ申し上げます。また、昨年は『サムコNOWアンケート』に多くの方々よりご協力を賜り、誠にありがとうございました。皆様よりお寄せいただきました貴重なご意見を大切に、より充実した『サムコNOW』にしていきたいと張り切っております。

次号は、手前みそで大変恐縮ですが、新研究開発センターの完成にあわせ、その全てをご紹介させていただきます。

Technical-Report

RTP (高速加熱処理装置)

技術開発部

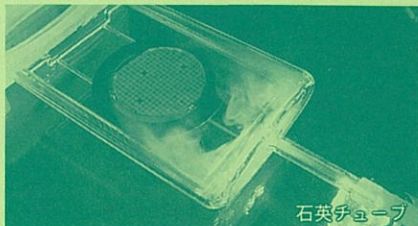
1. 概要

30余年の半導体産業の歴史を通じて、加熱処理はアニール、酸化、拡散などの多くのプロセスにとって必要不可欠な手段であった。今迄の加熱処理の大部分は、多数のウェハーを並べたポートを電気炉に入れて加熱する事により行われてきたがこの方法の欠点は、電気炉の熱容量が大きく、また間接加熱のために、加熱又は冷却時間が必然的に長くなることである。最近、ULSIデバイスの超微細化に伴い、この事は大きな問題になってきている。その対策の一つとして、RTP (Rapid Thermal Processing、高速加熱処理)装置が開発され、使用され始めている。

この度、サムコインターナショナル研究所では、AST・elektronik社(独)のRTP装置「SHSシリーズ」の輸入販売を開始した。本文では、その製品の特長及び応用について紹介する。

2. SHSシリーズについて

SHSシリーズには4モデルあり、何れも強力な近赤外線(波長 $0.7\sim 4\mu\text{m}$)によって、シリコン又はGasのウェハーを短時間で急速加熱することを目的に設計されている。SHSシリーズでは、温調システムとして、反射測定システムとチョッパー回路が付いた、光学的なパイロメーターを使用しており、充分な温度特性の再現性を保証している。又、パージサイクルの最適化、及びサンプル



石英キャリア

ロード時にチャンバー内に侵入する不純物を減らすために、ガス導入系はドアの反対側に取り付けられている。更に、石英キャリアの後部にガスディストリビューターを設置することにより、定常状態時のガスフローを層流に調節することができる。又、コンピューターコントロールによりガスの導入と排出の方向は簡単に逆転できる。SHSシリーズのヒーターの構造は各モデルとも同じで、それらのハロゲンランプは各々独立し、全てコンピューターでモニター及びコントロールされている。リフレクターは均一性を確保するため金メッキされている。温度制御については、高温領域ではパイロメーターを、低温領域ではパイロメーター、あるいはウェハートレーに入っている熱電対を各々使用して行われる。又、SHSシリーズは各モデル、クラス10の清浄度に適合でき、コンピューター制御システムと独自のソフトウェアによって、装置動作は自動化されており、プロセスデータのハードディスクへの保存も可能である。

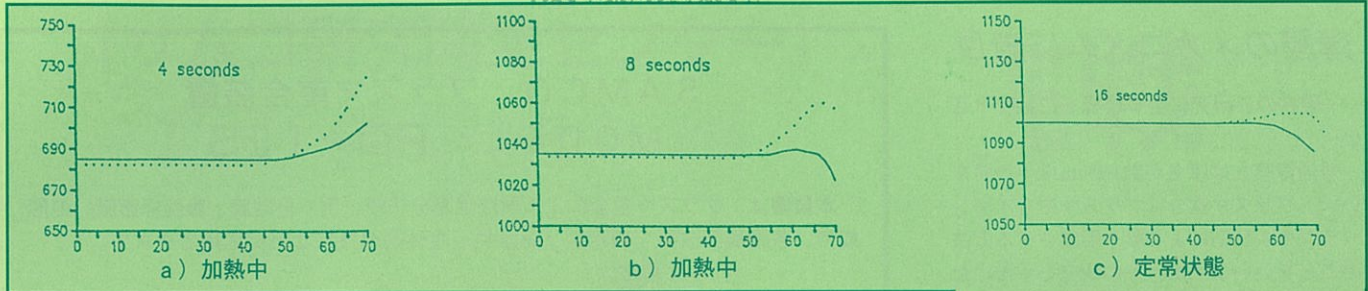
SHSシリーズには、完全に自動化された量産規模のカセット・ツー・カセットシステム(SHS1000・2000)をはじめ、研究開発用から試験的な製造用のシステム(SHS100・200)もあり、最も適当なモデルを選ぶことが出来る。

3. 温度の均一性

RTP高速加熱処理において温度の均一性は極めて重要である。この問題については、以前から多くの研究者によって研究されてきた。RTPで一番大きな問題は、ウェハーを急速に($50\sim 100^\circ\text{C}/\text{秒}$)加熱する時に、ウェハー周辺部の方が中心部より早く加熱されることである。しかし、ピーク温度に達してからのウェハー周辺部は、その中心部に比べてずっと早く冷却される。この現象はエッジ効果と呼ばれる。例えば、均一な放射及び $15\sim 20$ 秒以上の処理時間である場合、主に、ウェハー周囲 $10\sim 20\text{mm}$ の範囲に、半径方向の温度分布が発生する。(図1参照)良好な温度の均一性を得るために特に大切なことは、ウエ



Model : SHS2000



—— 照射強度が均一な場合
 ウエハーのエッジから15mm以内の照射強度が8%高い場合

図1：エッジ効果
 直径150mmのウエハーを200℃から1100℃まで加熱してその温度を15秒間保った時の温度プロファイル

ハーの幾何学的特性、光学的特性、及びドーピング特性であり、理想的な加熱プログラムは、それらとピーク温度の関数となる。しかし、ある応用に最適化されても、別の観点においてその応用に不適当なケースも生じる。

様々なRTPメーカーは、ウエハーの直径に合わせてその中心よりも周辺をより強く加熱する光学的な対策を施し、定常状態でのエッジ効果を補償しようとした。

その例として、光学的に精巧な反応器の使用やウエハー周辺部、又はランプ後部へのリフレクターの付加、レンズやフィルター、サイドランプの利用などがある。しかしそれらの方法でも最近の精密なプロセス（例：極めて浅く注入された接合の再生やスリップラインの形成）での要求には適応できない。

エッジ効果以外に温度が不均一になる原因として、ランプの不均一な放射、チャンバー内・外の不均一な冷却（機械効果）、ウエハー上の各層の異なる熱吸収（スライス効果）などが考えられる。これらの効果は、ウエハー内の熱伝導率と任意のパターンの層を持つ、ウエハーの入射と放射の関係の方程式を解けば、数学的に表現できる。するとシリコンウエハー内の全体的な温度分布をRTPのサイクルの全段階を通じて決定できる。従って、スリップラインの形成などの様々な問題につながる重要な温度の不均一を予測する事ができる。

4. 応用例

4-1 RTPによるULSIゲート絶縁膜の形成

サブミクロンMOSFETでは、非常に薄く（ $\leq 10\text{nm}$ ）かつ安定なゲート絶縁膜が必要となる。ULSIデバイス（例：RAM、EEPROM等）には、このようなゲート絶縁膜が必要であり、熱酸化膜より熱窒化膜のほうが高電界ストレスによる界面準位の発生防止や放射線に強い、などの点で有利であることが実証されている。しかし、その窒化プロセスは多くの電子トラップを発生させることが明らかにされたので、界面準位と電子トラップの発生の両方の緩和の為、最初の酸化膜上の窒化膜上にもう一つ酸化膜を形成する

ことが多く用いられている。最新の研究成果では、このナノメートル領域の再酸化されたオキシナイトライド（RONO）は、ULSIゲート絶縁膜として最も適しているといわれている。このRONOの量産化に、RTPは最も適した技術となる。従来の石英チューブ炉でアニールを行う場合の欠点は、比較的低い温度を用いても不純物がよく再拡散してしまうことである。SiO₂に窒素を注入する方法では、純粋のNH₃を用いる高速加熱窒化処理（RTN）が特に有望である。RTN処理の最初の数秒間は、界面に至るNの濃度を制御する為に非常に重要になる。RTN中には界面側に急峻なNの形成があるが、処理の進行と共に酸化膜の中から自由になった酸素が界面側で再酸化する。RONO/SiO₂界面にある窒素量は、固定電荷密度にもミッドギャップ界面トラップ密度にも相互に関連する。わずかな窒素濃度でも、特に窒化が短い再酸化の結果として起こると、ブレークダウンする電荷を増加するために大変有効である。最適化されたRONO処理の後では、界面の窒素濃度は単原子層程度と考えられる。

別の研究によると、RTN処理したサンプルの窒素濃度の最大値は、 $10^{15}\text{at}/\text{cm}^3$ （RTN：10秒、950℃）と $10^{16}\text{at}/\text{cm}^3$ （RTN：60秒、1150℃）の間になっていることが明らかになった。水素モデルによると、ホットキャリア界面準位は、ホットキャリアと衝突するときにSi-HもしくはSi-OH結合が破壊するために起こる水素系物質の放出によって引き起こされる。従って、ある衝突エネルギーレベルでは、水素の容量がより高いサンプルの方が照射時の界面準位をよく発生させる。

RTO（高速加熱酸化処理）は水素濃度を減少できる為、結果として界面の結合が促進される。RTN/RTOの優れた耐放射線性の解釈として、界面準位の歪結合という理論もある。つまり、SixNyOz/Si界面の方が、元のSiO₂/Siより『強い』ということである。結合した窒素はSiO₂/Si界面に内蔵するストレスを緩和して、そのためにSi/O結合の再成長がひずみなしに可能になるという訳である。

4-2 RTPによる高融点金属Tiシリサイドの形成

ゲート、コンタクト又はインターコネクト配線として、高融点金属シリサイドがよく使用されるようになってきた。高融点金属シリサイドの中でも、Tiシリサイドが極めて低い抵抗率及びセルフアラインシリサイド技術と互換性があることで注目されている。RTPで形成したTiシリサイドは、従来の電気炉での長いアニール時間のため酸化されてしまうという問題を避けられるので、ULSI量産のために特に有利である。完全に自動化されたカセット・ツー・カセット量産用SHS2000で行った、Tiシリサイドの形成の実験結果を最後に記載する。

—Tiシリサイドの形成—

実験条件

- * 処理時間：5、10、15、20、25、30秒
- * 温度：700℃
- * ガス流量：3slm N₂
- * 急速加熱時間：6秒
- * ウエハーサイズ：150mm
- * テスト直径：130mm
- * データ区分：3シグマ

結果

① 時間 (秒)	中間シート抵抗率 (ohm/sq)	$\Delta T \pm \text{dev.}$ (%)
5	13.6	3.3
10	12.3	0.3
15	12.2	1.4
20	11.9	1.3
25	11.8	1.5
30	11.7	0.7

- ② クリーンルームと適合性：150mmのウエハー PWP ≤ 2.1 粒子 $> 0.3 \mu\text{m}$
- ③ スループット 40枚/時間以上
- ④ ガスパージ能力 Ti層において酸化なし
- ⑤ 温度の再現性 $\Delta T \pm 4^\circ\text{C}$