

## メゾ構造のアニールによる変形と制御



技術解説

岩崎 裕\*, 須藤孝一\*\*

Thermal relaxation of mesoscopic structures

## 1. はじめに

半導体プロセスでは、メゾスケールの凹凸を持った構造を加工している。削りだした構造をアニールするとどのように変形するのかを理解することが重要となっている。3次元的な構造の変形には、予期しない現象が潜んでいる。

ここでは、最近我々が取り組んでいるいくつかの例を紹介する。第1は、シリコン基板表面に形成したトレンチのアニールプロセスにおけるコーナーのラウンディングとトレンチ側壁に形成される2次元なナノ構造の形成、第2は、イオン結晶であるSrTiO<sub>3</sub> (001) 表面の2次元構造の緩和である。

我々の研究室では、このような様々な系における表面構造、形態の時間発展を観察し、それらの現象の根底にある特徴的な挙動を抽出し、物理モデルを構築し、結晶表面構造の時間発展を記述・予測する研究を行っている。このようにメゾ構造変形のメカ

ニズムを理解することは、半導体プロセスをはじめ結晶材料を利用する様々なデバイス作製において必須の基盤となる。

加工した物の構造・形は、表面積が大きく熱力学的には不安定であるので、アニールすると変形・緩和する。それは、物の表面の原子・分子が、化学ポテンシャルの大きなところから小さなところへ移動することにより起こる。移動は、蒸発、吸着、表面上の拡散、固体中の拡散により起こる。

まず物質を連続体と見なせるサブミリメートルスケールでの現象を考える。簡単のため、表面張力は等方的とする。固体の化学ポテンシャルは、いわゆるギブス・トムソン効果のために表面の曲率に依存する。平面と、曲率Kを持った面の化学ポテンシャルを $\mu_0, \mu$ とすると、

$$\mu = \mu_0 + \Omega \gamma k \quad (1)$$

で与えられる [1]。ここで、 $\Omega$  は一分子の体積、 $\gamma$  は表面張力である。今、表面拡散によって微細構造が緩和する場合を考える。アニール中の結晶の表面は、吸着粒子で覆われており、吸着粒子の平衡濃度は、希薄気体の関係式より表面の曲率が小さい場合には、

$$c = c_0 \left( 1 + \frac{\Omega \gamma k}{kT} \right) \quad (2)$$

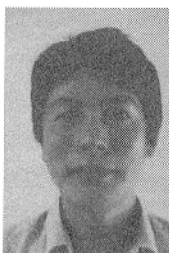
で与えられる。ここで、 $c_0$  は平らな表面の平衡吸着粒子濃度である。このように吸着粒子の平衡濃度が表面の局所的な曲率に依存して変化するため、表面上に吸着粒子の濃度勾配が生じ、以下のような吸着粒子の流れが起こる。

$$J = -D_s \frac{\partial c}{\partial s} = -\frac{D_s c_0 \Omega \gamma}{kT} \frac{\partial K(s)}{\partial s} \quad (3)$$

ここで $D_s$ は表面拡散係数、 $s$ はある点を原点としそこから測った表面に沿った弧の長さである。単位面積当たりの吸着粒子数の変化率は、 $-\partial J / \partial s$  で与え



\*Hiroshi IWASAKI  
1945年2月生  
1972年大阪大学、工学部、電子工学科  
現在、大阪大学、産業科学研究所、量子機能科学研究部門、教授、工学博士、表面物理、半導体素子  
TEL 06-6879-8400  
FAX 06-6879-8404  
E-mail: iwasaki@sanken.osaka-u.ac.jp



\*\*Koichi SUDOH  
1969年12月生  
0000年大阪大学大学院、工学研究科、博士後期課程応用物理学専攻  
現在、大阪大学、産業科学研究所、助教授、博士(工学)、表面物理、結晶成長  
TEL 06-6879-8401  
FAX 06-6879-8404  
E-mail: sudoh@sanken.osaka-u.ac.jp

られるので、表面が法線方向に向かって変位する速度  $V_n$  は、

$$v_n = \frac{D_s c_0 \Omega^2 \gamma}{kT} \frac{\partial^2 K(s)}{\partial s^2} \quad (4)$$

で与えられる。これは、表面拡散による構造変形を記述するマリニズの式である [2]。

より小さなメゾスケールになってくると、表面が階段構造、すなわち原子面（テラス）と原子面間隔の段差（ステップ）で構成されていることが顕在化してくる。表面が連続的なステップとテラスで出来ていると考えるモデルを、テラス・ステップモデルという。ステップの形状に依存したステップにおける粒子の化学ポテンシャルは、ギブス・トムソン効果により、正の曲率  $K_s$  を持った点では、平坦なステップに比べて大きくなり  $\mu = \mu_0 + a\sigma K_s$  で表される。ここで、 $a$  は粒子 1 個の面積、 $\sigma$  はステップの単位長さ当たりのエネルギー（ステップ張力）である。

連続体モデルでは、表面粒子はスムーズな表面を拡散する。テラス・ステップモデルでは、吸着粒子は拡散の途中でステップに出会うと、一定の確率でそこで取り込まれる。これにより、表面構造の変形は、ステップのない連続体モデルとは異なった振る舞いを示す。

### 3. シリコンメゾ構造のアニールによる緩和

#### 1) ミクロンスケールのトレンチの変形

次世代パワー素子として、シリコンにトレンチを形成し、その側壁にトランジスタを設けたデバイスが開発されている [3]。基板表面のトレンチの角に電界集中が起こる構造が含まれるので、これを避けるためにイオンエッチングによって形成された鋭い角を丸める（ラウンディングする）必要がある。そのためのプロセスとして、水素雰囲気中でのアニールが研究されている [4]。図1a,bに、それぞれアニール前と後のトレンチの断面SEM写真を示す [5,6]。ウエハ表面は (001) 面で、トレンチは  $[\bar{1}10]$  方位に沿って形成され、トレンチ側壁は  $\{110\}$  面で構成される。このときのアニール条件は、40Torrの水素雰囲気中で1150℃、3min間である。このようにマクロスケールの顕著な変形が、シリコンの融点よりもかなり低い1150℃で起こるのは、大変興味深い。

図1cは、トレンチを連続体とみなして、第2節のマリニズの表面拡散による変形方程式にしたがって

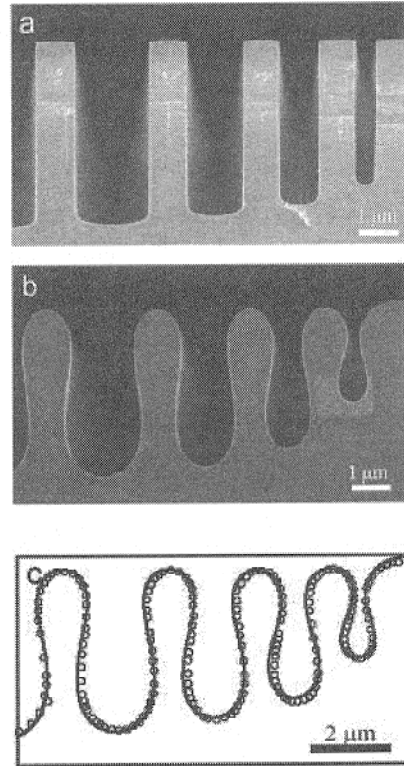


図1 シリコントレンチのアニールによる変形

シミュレートした結果（実線）と実験結果（丸印）の比較である。結晶の異方性を考慮していない連続体モデルではあるが、実験結果と非常に良く一致していることが分かる。原子移動のパスをより詳細に調べるために、蒸発と凝縮のみが起こる場合、および表面拡散のみが起こる場合の変形のシミュレーション結果を、それぞれ図2a,bに示す [7]。前者では、上の凸な角からシリコンが削られ、底の凹な角に堆積している。後者では、シリコンが、凸な角から周辺に流出し、凹な角に周辺から流入している。その結果シリコンがトレンチを塞ぐように張り出し、垂直なトレンチ側壁が傾きオーバーハングが生じている。実験結果は明らかに後者の振る舞いに一致している。さらに、マリニズの表面拡散による変形の理論に基づくと、ラウンディング過程で曲率半径  $R$  が時間に対して  $t^{1/4}$  で大きくなるものと予想される。栗林等 [5] は、コーナーの曲率半径のアニール時間依存性を調べ、 $t^{1/4}$  の時間依存性を示す結果を得ている。これらの結果から、マクロスケールでの変形挙動は単純なマリニズの連続体理論で非常に良く説明できることが分かる。栗林等 [5] は、アニールする雰囲気の水素分圧が高いほど丸まりが遅く、

上式の比例定数が小さくなることも示している。水素吸着により、シリコン吸着原子の拡散が押さえられるとの理論的予測が報告されており [8], 上記結果はこのことに関係があると考えられる。

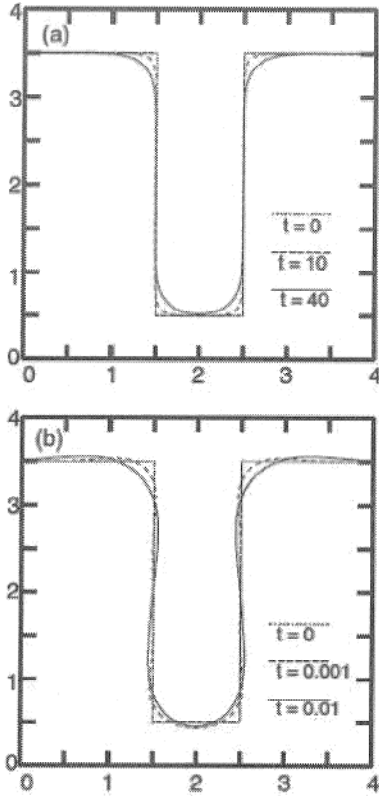


図2 (a) 蒸発・凝縮および (b) 表面拡散による変形シミュレーション

## 2) トレンチ側壁におけるナノスケールの構造形成

上で見たようなトレンチの変形において、よりミクロなスケールではどのような現象が起こっているのだろうか。SEMよりは、よりミクロスコピックなスケールで表面形状を見るために、トレンチの側壁を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した [9,10]。AFMで観察しているスケールは、原子・分子のスケールよりは十分に大きい、マクロなスケールよりは小さく、いわゆるメゾスコピックスケールである。トレンチを異方性イオンエッチングにより加工した直後の結果を図3 aに、760Torrの水素雰囲気中で1000℃、3min間水素アニールした結果を図3 bに示す。

図3 bでは、AFM像の上端がトレンチ上端に、下端が底に対応している。水素圧力が高く、温度が低めであるので、SEMで観察した加工形状は変化して

いないが、加工プロセスで生じたトレンチ側壁表面の荒れ (山と谷の高低差約6 nm) は平坦化されている。AFM像の細かい水平な線は無数のステップ列が形成されていることを示している。ステップ列が形成されるのは、トレンチ開口部がわずかに広がるようにテーパ角度を持っている (ウエハ表面に垂直方向から約1度) からである。長いスケールの表面のうねりがあり、ステップ列が緩やかにうねっている。このように、表面だけ平坦化して、加工構造はそのまま保つことは、将来のナノ加工構造の整形プロセスとして重要となる。図3 bは、このようなプロセスが、高圧水素雰囲気中では、実際実現できていることを示している。

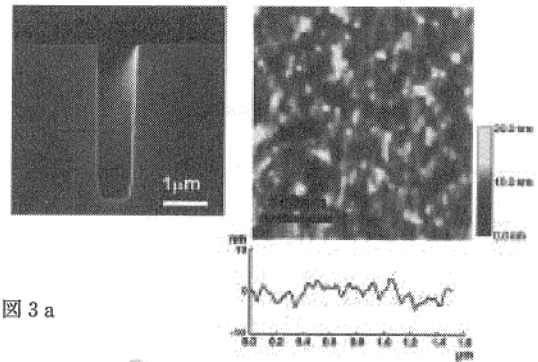


図3 a

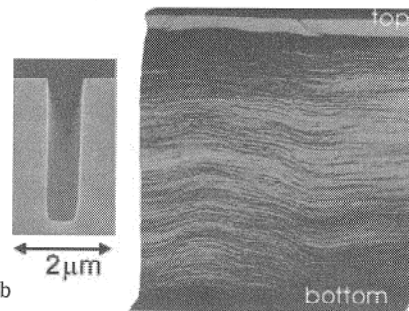


図3 b

図3 シリコントレンチ側壁のメゾ構造

図3 cに、さらにアニールを行って、マクロには角のみが丸められた状態を示す。側壁のミクロな構造は、模式図3 dに示すように、中央部のステップ列の様子は変化しないが、トレンチの上端および底で一段のステップの広いテラスが形成されている。テラスを横切るいくつかのステップが見られるのは、トレンチが  $[110]$  からわずかに傾いた方位に沿って形成されているためである。このように、表面構造はステップのパターンによって特徴づけられていて、表面の構造変化が、原子ステップが絡んだ

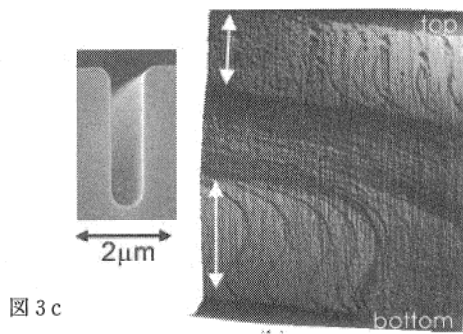


図 3c

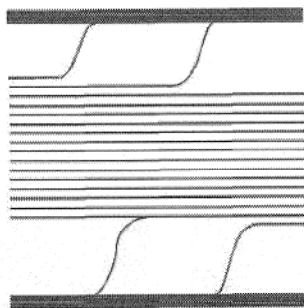


図 3d

図 3 シリコントレンチ側壁のメゾ構造 (続)

プロセスにより進んでいることを示唆している。

結晶成長の分野では、表面を拡散する吸着原子がステップで結晶化する、いわゆる「ステップフロー」による成長機構がよく知られている。これは、ステップがテラス上を2次元拡散する吸着原子の供給源及び吸い込み口としての役割を果たすためである。Burton-Cabrera-Frank (BCF) 理論では、ステップでの境界条件のもとにテラス上の吸着子の濃度に対する拡散方程式を解くことによって、ステップフロー成長を定式化している。我々がAFMで観察したような、トレンチ側壁でのステップパターンの時間変化も、BCF理論の描像を拡大することで現象を捉える事が出来る。つまり、ステップでの吸着原子の取り込み・放出によって、ステップが移動、変形することによって、ステップのパターンが変化するのである。

トレンチ角のラウンディングの初期過程において図3cに見られるように側壁に広い $\{110\}$ テラスが形成される現象をステップを単位としたモデルに基づいて説明できる。図4に、トレンチ上端コーナー部の断面構造を模式的に示す。

トレンチの側壁は $\{110\}$ 面に近いので、ステップの密度は低い。コーナー付近で表面が曲がり始めるのに伴い、ステップの密度が急激に増え始める。一

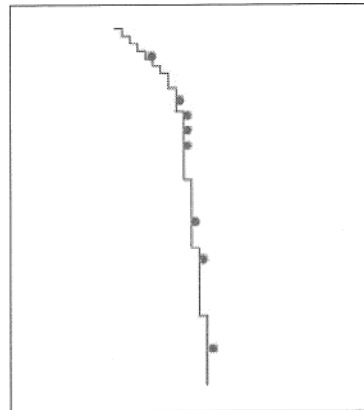


図 4 トレンチコーナーのシリコンステップと吸着原子

般に、ステップの間には、ステップ周辺に生じる歪みに起因した長距離の反発相互作用が存在する。従って、コーナー部分はこの反発相互作用のために、側壁部分と比べて自由エネルギーが高く、ステップ間隔を

広げて自由エネルギーを下げようとする。連続体モデルでは、表面の曲率に依存した化学ポテンシャルがラウンディングの駆動力であったが、メゾスコピックスケールのモデルではステップ間の反発相互作用がラウンディングの駆動力となる。

1次元のステップモデルに基づいて、コーナー付近のステップの振る舞いについて考える。各ステップの運動方程式をたてる。2本のステップ間に間隔の2乗に逆比例した斥力ポテンシャルがあるとすると、あるステップにおける粒子の化学ポテンシャルは、そのステップの両隣のステップとの間隔の関数として記述される。こうして化学ポテンシャルが空間的に異なり、表面粒子の流れが生じる。表面粒子の流れ自体も、空間的に異なり、マリニズの式を求めたように、各ステップへ流入する正味の吸着粒子数から各ステップの運動方程式が求まる。この方程式を解くことによって、表面を構成する各ステップの位置の時間変化として断面形状の時間発展を求めることが出来る。

トレンチ構造の場合、前に述べたように、コーナーの付近で急激にステップ密度が増加する。簡単のため、低いステップ密度 $\rho_l$ と高いステップ密度 $\rho_h$ の二つの平らな領域で構成されたコーナーを考える。このような初期条件で、ステップ位置の時間発展を数値的に計算した結果が図5である [11]。

左図は、接している二つの面のステップ密度の差が比較的小さい(なだらかに接している $\rho_h/\rho_l=4$ ) 場合で、時間とともにステップ密度が連続的に遷移するなめらかな面となる。右の図は、より大きな角度で接している場合( $\rho_h/\rho_l=13$ )で、 $\rho_l$ の面の接続部に一番近いステップが一つ一つ高ステップ密

度領域に吸い寄せられるように移動して、結果として広いテラスが形成される。この結果は、実験で観察された広いテラスの形成を再現している。実験で観測した  $\rho_{H}/\rho_{L}$  の比は、シミュレーションでテラスが形成される範囲内にあった。ステップ間の斥力により、時間とともに全てのステップ間隔は広がるように移動すると予想されるが、二つの面が大きな角度で接する場合は、カイネティックな効果としてこのような特異なステップの運動が起こると考えられる。

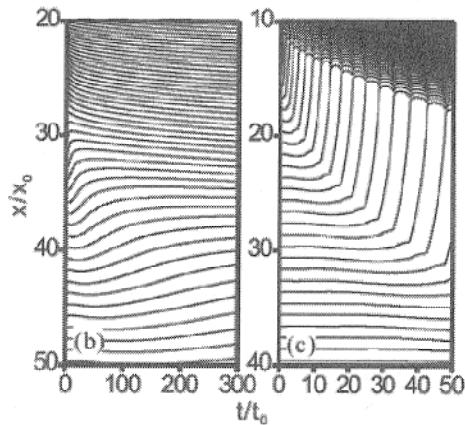


図5 トレンチコーナーのシリコンステップの位置変化

#### 4. SrTiO<sub>3</sub>基板のアニールによる平坦化

バイオセンサーや分子素子の基板として、シリコン以外にもサファイアやSrTiO<sub>3</sub>等の金属酸化物結晶が注目されている。基板表面の平坦化過程や、平坦な表面を持った薄膜の形成過程は、重要な研究課題である。我々が、SrTiO<sub>3</sub>の表面を調べた理由は、このような応用の背景に加えて、(1)表面の変形が高温で適度な速さで起こり、その場観察に適し、(2)シリコンと異なり多元素で構成されたイオン結晶で、上で述べた吸着粒子とステップの描像で現象を記述できるであろうかという興味による。ここでは、高温アニール中のSrTiO<sub>3</sub> (001)表面の2次元構造(穴)の緩和を走査トンネル顕微鏡でリアルタイム観察した結果を紹介する。穴の部分では、ステップが凹に曲がっているため、化学ポテンシャルが平坦なステップのそれに比べて小さい。従って、テラス上をランダムに運動している吸着粒子はステップに取り込まれ、このようにして穴は埋まってゆく。図6上図に、STMを用いて加工した1原子ステ

ップ深さの穴の消失過程を示す [12]。穴の面積Aは図6下図に示すようにアニール時間に依存して減少し、この依存性は以下の式で表され、

$$A = A_0 (t_0 - t)^{\alpha} \quad (5)$$

$\alpha$ は0.72  $\approx$  2/3と求まった。これは、吸着粒子が穴のシンクに取り込まれる速度が速い場合に、穴から遠いところでの平衡吸着粒子濃度が穴のところでの低くなるような濃度分布を持ち、そのため吸着粒子はドリフトにより供給され、この拡散に律則されて穴が縮小するケースに当たる。別の極端なケースとしては、吸着粒子の穴のステップへの取り込みが遅く、この過程が律則になっている場合である。拡散律則の場合、穴の近傍にステップや島がある場合には、それらからの吸着粒子の供給の影響を受けて、穴の減衰は上記の単純な時間依存性を示さなくなる [12]。拡散律則による穴の減少・消滅という描像は、表面の平坦化を理解し制御するために重要な知見であるが、この結果は孤立した穴をSTMによって加工する実験技術と相俟って得られたものである。また、3元化合物であるSrTiO<sub>3</sub>の表面構造の緩和が、吸着粒子モデルで記述できるという結果も興味深い。

#### 5. 今後の展開

本稿では、シリコン基板上に形成した微細トレンチ構造の変形を例に、高温アニールによる微細構造の変形がマクロスコピック及びメゾスコピックな描像で、それぞれどのように理解できるかを解説した。マリニズの連続体モデルは、ラフニング温度以下の結晶表面におけるミクロプロセスを仮定しておらず、そのモデルとしての妥当性は不明確であるにもかかわらず、実験で観察されたマクロな変形の様子を良く説明できる。そういう意味では、マリニズ理論は適用範囲が広く実用的に有用な理論であると言える。一方、原子ステップの挙動に注目した理論は、メゾスコピックスケールの表面構造の現実的な描像に基づいた信頼性の高い理論的な枠組みであるが、任意の形状の微細構造の時間発展が理解できるレベルには到達しておらず、今後の大きな研究課題と言える。また、マクロスケールとメゾスコピックスケールでの構造変化の階層性を明らかにすることも大きな課題として残っている。

工業的には、シリコン微細構造の高温アニールによる変形は、パワーデバイスの製造プロセスだけで

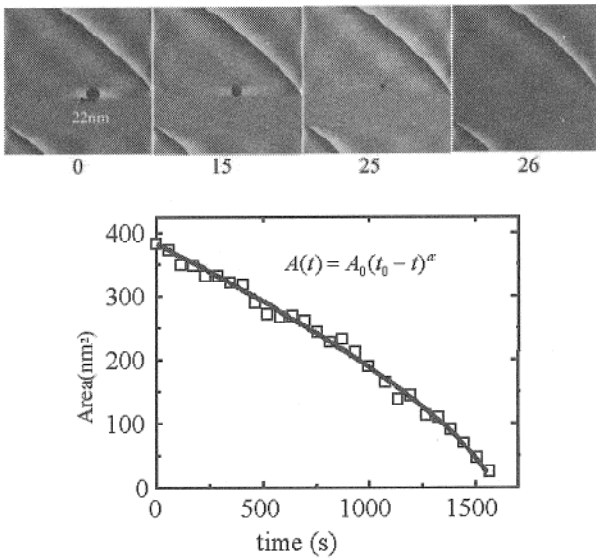


図6 SrTiO<sub>3</sub>表面の穴の減衰

なく、Si on nothing (SON) 構造の形成プロセスとしても応用されている。今後、幅広いナノ構造形成プロセスへの応用が期待される。また、シリコン以外の材料への応用も期待される。

以上のように高温アニール処理による結晶表面の形態形成や構造変化のメカニズムを理解することは、半導体プロセスをはじめ結晶材料を利用する様々なデバイス作製において必須となる重要な課題である。連続体モデル、および原子ステップの運動に着目したモデル化を行い、メゾスコピックスケールでの表面形態の形成・構造変化の数値シミュレーションを実現し、次世代デバイス全般、半導体、有機デバイスへの応用を図っていく。

謝 辞

本稿で紹介したシリコントレンチに関する研究は、富士電機アドバンステクノロジー株式会社、清水了典、栗林均、蛭田玲子と共同で行ったものである。

参考文献

- 1) Pimpinelli A., Villain J. (1998) Physics of crystal growth. Cambridge University Press.
- 2) W. W. Mullins : J. Appl. Phys. 28, 333 (1957).
- 3) N. Fujishima, and T. A. Salama : IEDM. Tech. Dig. 359 (1997).
- 4) J. Kim, T. M. Roh, S.-G. Kim, D. W. Lee, J. G. Koo and K.-I. Cho : Proceedings of ISPSD, p. 139, 2001.
- 5) H. Kuribayashi, R. Hiruta, R. Shimizu, K. Sudoh and H. Iwasaki : J. Vac. Sci. Technol. A21, 1279 (2003).
- 6) H. Kuribayashi, R. Shimizu, K. Sudoh, and H. Iwasaki : J. Vac. Sci. Technol. A22, 1406 (2004).
- 7) K. Sudoh, H. Iwasaki, H. Kuribayashi, R. Hiruta, and R. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. : 43, 5937 (2004).
- 8) S. Jeong and A. Oshiyama : Phys. Rev. Lett. 79, 4425 (1997) .
- 9) R. Hiruta, H. Kuribayashi, R. Shimizu, K. Sudoh, and H. Iwasaki : Appl. Surf. Sci. 237, 63 (2004).
- 10) R. Hiruta, H. Kuribayashi, R. Shimizu, K. Sudoh, and H. Iwasaki: to be published in Appl. Surf. Sci. in 2006.
- 11) K. Sudoh, H. Iwasaki, H. Kuribayashi, R. Hiruta, and R. Shimizu: Surf. Sci. 600, L67 (2006).
- 12) H. Goto, K. Sudoh, H. Iwasaki: e-J. Surf. Sci. Nanotech. 4, 307 (2006) .

