

技術紹介

原子層堆積法によるシリコン窒化膜形成の反応メカニズム検討
Study on Reaction Mechanism of Atomic Layer Deposition to form SiN films

村田逸人*, 鈴木克昌*

MURATA Hayato, SUZUKI Katsumasa

1. はじめに

半導体製品の大容量化, 高速化, 省電力化, 小型化などの要求に応えるため, 多くの半導体製造プロセス技術の開発が日々進められている。その中でも特に重要な開発課題の一つとして, シリコン窒化膜(SiN 膜)を低温で, かつ段差被覆性良く成膜する技術の開発が挙げられる。HKMG(High-k/Metal Gate)構造のサイドウォール, 次世代メモリのカバー膜やダブルパターンングのスペーサーなどの形成に必要な技術である。

SiN 膜の形成法としては, プラズマ支援 CVD 法や熱 CVD 法が古くから知られているが, 前記課題より, 原子層堆積法(Atomic Layer Deposition ; ALD 法)が注目されている¹⁾。また, 成膜温度としては, 熱 CVD で一般的とされる温度よりも 150°C 以上低い 400°C 以下が要求されている。難易度の高い目標であり, 各社とも研究開発の域を出ていない状況である。

このような中, 著者らは Si プリカーサ吸着工程と窒化工程を繰り返す ALD 法の特徴を勘案し, 工程別に反応メカニズムおよび成膜温度低減策を検討している。ここでは, 理論化学計算を用いた予測と, 管状炉を用いた成膜実証に基づく計算結果の妥当性検証について, 取組み経過を報告する。

2. 計算および成膜評価の方法

吸着工程については, 容易に化学吸着できる Si プリカーサが望ましいと考え, N-H 末端に Si プリカーサが化学吸着する時の遷移状態形成に必要なエネルギー, すなわち化学吸着反応の活性化エネルギー(以下, ΔE_{ab})に着目した。図 1 は, 著者らが考案した仮想反応モデルを示す。窒化工程については, プリカーサ吸着表面が窒化源と反応するときの活性化エネルギー(以下, ΔE_n)に着目した。

計算には市販ソフトウェア Gaussian09 を使用し, 計算手法および基底関数はそれぞれ密度汎関数法の一つ

である B3LYP および cc-pVDZ とした。

実証評価は, 管状炉による成膜および膜分析装置による分析・解析に基づいて行った。図 2 は実験装置概略図を示す。管状炉内部に設置した Si 基板上に薄膜を形成した。ALD 法による成膜のため, Si プリカーサを供給する吸着工程, 気相の Si プリカーサを排気するパージ工程, NH_3 を供給する窒化工程, 気相の NH_3 を排気するパージ工程, を順番に繰り返した。パージ工程は, 成膜速度(GPC ; Growth Per Cycle)の時間依存を確認した上で 10 s とした。Si プリカーサ, NH_3 の分圧および時間は, 実験内容に応じて 1~20 Pa および 3~20 s の範囲内で適宜設定した。得られた薄膜の膜厚と屈折率は分光エリプソメトリ(SOPRA 製 GES5E)で, 膜構造は FT-IR (Perkinelmer 製 spectrum400)で評価された。

本稿では ΔE_{ab} の計算値と実験値, ΔE_n の計算値を各々 ΔE_{ab-cal} , ΔE_{ab-ex} , ΔE_{n-cal} と記す。

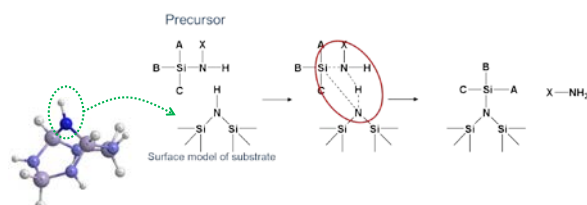


図 1 仮想反応モデル

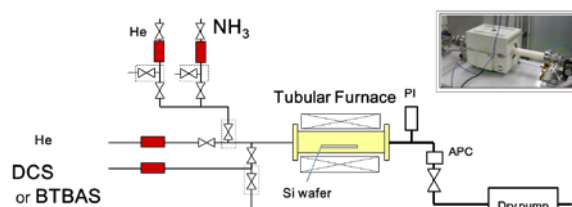


図 2 実験装置概略図

3. Si プリカーサの吸着特性

数十種類の Si プリカーサについて計算を行った結果, アミノシラン系プリカーサの ΔE_{ab} は相対的に高く, ク

* 開発・エンジニアリング本部 つくば研究所 化学合成技術部 電子機材開発課

ロシラン系プリカーサのそれは相対的に低いことがわかった。たとえば、ビスターシャリブチルアミノシラン(BTBAS)およびジクロロシラン(DCS)の ΔE_{ab-cal} は、それぞれ 106 kJ/mol および 83 kJ/mol であった。

図 3 は、BTBAS および DCS に関する吸着速度定数のアレニウスプロットを示す。全条件の薄膜について、屈折率は 1.8~2.0 の範囲であること、 880 cm^{-1} 近傍に最も大きなピークを有する FT-IR スペクトルを示すことが確認されており、SiN 膜と判断される。BTBAS および DCS の ΔE_{ab-ex} は、それぞれ 100 kJ/mol および 75 kJ/mol であった。

計算値と実験値の差異が 10%未満であり、計算値の方が若干高くなる傾向も同じであることから、計算モデルの妥当性が確認されたと考える。一方で、 ΔE_{ab} が低い BTBAS の方が高い GPC を示した。このことは、成膜温度の低温化に対して、 ΔE_{ab} は必要条件であって十分条件ではないことを示唆している。

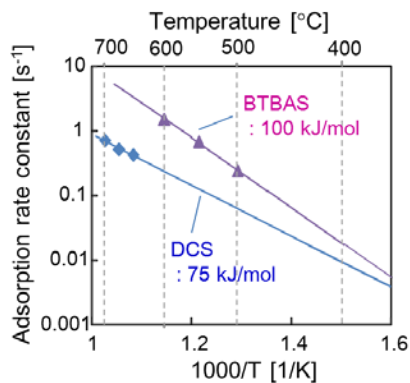


図 3 吸着速度定数の温度依存

4. 吸着表面の窒化反応

ここでは、窒化源の違いが成膜温度に及ぼす影響について検討した。具体的には、 NH_3 をそのまま供給する場合(以下、Th-ALD)と、プラズマ源で NH_3 を励起してから供給する場合(以下、PE-ALD)を比較した。PE-ALD では NH_3 活性種が窒化源であり、 NH_3 活性種の主成分は NH_2 ラジカルである。Si プリカーサは DCS 共通とした。装置は図 2 を基本とし、 NH_3 供給ポートと DCS 供給ポートの間に 2MHz-ICP プラズマ源を設置して、窒化工程の間のみ放電させた。

図 4 は、Th-ALD と PE-ALD のそれぞれに関する GPC の温度依存を示す。PE-ALD の GPC は 200~500°C の広い温度範囲でほぼ一定の $0.5\sim 0.6\text{ \AA/cycle}$ であることがわかる。このことは、DCS が 200°C でも化学吸着して

いること、および DCS を用いる PE-ALD が広い ALD ウィンドウを有することを意味する。また、Th-ALD の GPC は温度が低いほど GPC が小さく、600°C では 0.1 \AA/cycle 以下である。

一方、DCS 吸着表面が NH_3 および NH_2 ラジカルと反応するときの ΔE_{n-cal} は、それぞれ 60 および 7kJ/mol であった。このことは、 NH_2 ラジカルが反応に寄与する PE-ALD の方が低い温度で成膜できたことと良い一致を示している。

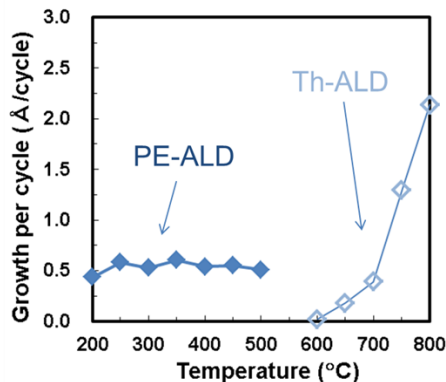


図 4 成膜速度(GPC)の温度依存

5. まとめ

Si プリカーサの化学吸着反応の活性化エネルギーを計算及び実験で求め、整合性の高い結果が得られた。また、同活性化エネルギーが低いことは、成膜温度の低温化に対する十分条件でないこともわかった。また、窒化源に NH_3 活性種を使うことで、 NH_3 を使う場合よりも成膜温度を下げられる点についても、実験と計算に整合性が認められた。

今後、理論化学計算に基づく予測と成膜実証を併用する開発手法を進展させ、シリコン窒化膜の低温成膜材料を始めとする半導体プロセス材料の開発を進める予定である。

参考文献

1) V. Miikkulainen, M. Leskela, M. Ritala, R. L. Puurunen. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition : Overview and general trends. J. Appl. Phys. 113, 021301 (2013).