

技術紹介

ジクロロシランおよびヘキサクロロジシランを用いた
原子層堆積法による成膜反応メカニズムの研究The study on Reaction Mechanism of Atomic Layer Deposition to form thin films
using Dichlorosilane and Hexachlorodisilane村田 逸人*
MURATA Hayato鈴木 克昌*
SUZUKI Katsumasa

1. はじめに

シリコン窒化 (SiN) 膜は、Fin FET 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ニングのスペーサーなど半導体デバイス製造において広く使用されている。

近年、微細加工技術とともに、低温 (e.g. 450-600 °C) でなおかつ段差被覆性良好な SiN 膜形成技術が望まれている。その中で、原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition:ALD) が薄膜形成技術として注目されている¹⁾。

これまで我々は、従来よりシリコン材料 (Si 源) として用いられている SiH₂Cl₂ (Dichlorosilane : DCS) とビスターシャリブチルアミノシラン (BTBAS) の SiN-ALD 成膜特性ならびに反応メカニズムについて検討してきた^{2), 3)}。

本稿では、Si₂Cl₆ (Hexachlorodisilane : HCDS) の SiN-ALD 成膜特性、ならびにその反応メカニズムを DCS の場合と比較し、低温成膜への有用性を検討したので紹介する。

2. 実験装置および計算方法

SiN-ALD 成膜は、図 1 に示す実験装置を用いて行った。具体的には管状炉内部に設置した Si 基板の上に HCDS/NH₃ または DCS/NH₃ を用いて薄膜を形成させた。ALD プロセスは、①DCS または HCDS の Si 源を供給する吸着工程、②気相の Si 源を除去するパージ工程、③NH₃ を供給する窒化工程、④気相の NH₃ を除去するパージ工程、を順番に繰り返すことで実行した。Si 源および NH₃ の供給時間とパージ工程時間はそれぞれ 10 s とした。また、Si 源および NH₃ の供給分圧はそれぞれ 1.3 Pa および 10 Pa に設定し、成膜温度は 500~800 °C の範囲で実施した。

得られた薄膜の膜厚と屈折率 (R.I.) は、分光エリ

ブソメトリ (SOPRA 製 GES5E) を用いて測定した。また、膜厚の結果から成膜速度 (Growth Per Cycle : GPC) を算出した。

成膜反応メカニズムは Gaussian09 を用いて検討した。我々は、図 2 のような Si-NH-Si 構造を初期構造と仮定し、Si 源の吸着反応ならびにその後の NH₃ 窒化反応について、活性化エネルギー (ΔEa) と生成熱 (ΔHf) を各々計算した。計算手法は密度汎関数法のひとつである B3LYP とし、基底関数は cc-pVDZ とした。

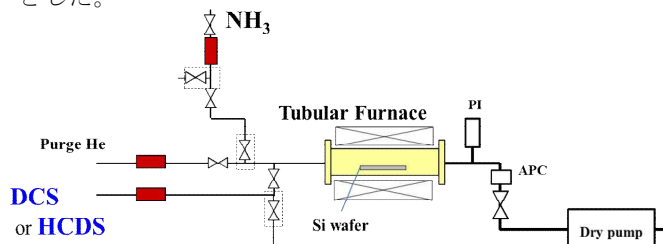


図 1 実験装置概略図

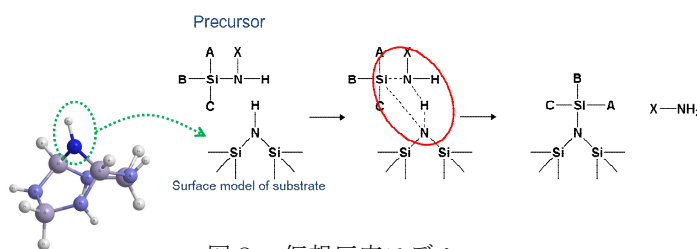


図 2 仮想反応モデル

3. ALD 成膜特性評価

DCS/NH₃ と HCDS/NH₃ の ALD 成膜特性について比較した。図 3 に各 Si 源を用いた時の GPC の温度依存、図 4 に同じく屈折率の温度依存を示す。HCDS/NH₃ は 500 °C 以上で薄膜形成が確認された。さらに、550 °C では R.I. が 1.9 (SiN 膜屈折率 : 1.8~2.1) を示すことから、良質な SiN 膜であると判断した。一方、DCS/NH₃ は 600 °C 以下において、ほとんど薄膜形成できないことが分かった。

* 開発本部 つくば研究所 化学合成技術部 電子機材開発課

以上より、DCS よりも HCDS の方が低温成膜に有用な Si 源であると判断した。

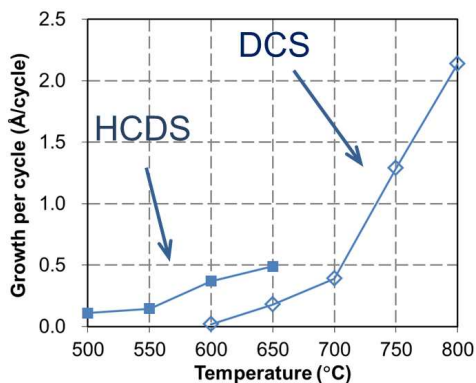


図3 成膜速度 (GPC) の温度依存性

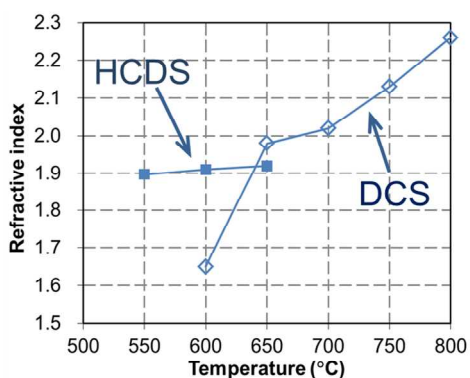


図4 屈折率 (R.I.) の温度依存性

4. 成膜反応メカニズム

HCDS が DCS よりも低温成膜に有用な Si 源である要因を ALD 反応メカニズムの観点から検討した。

4.1 吸着反応

図5に初期構造 (Si-NH-Si) に対する DCS ならびに HCDS の吸着反応モデル、および各々の ΔE_a と ΔH_f を示す。HCDS の場合、初期吸着後に隣接の Si-NH-Si と反応し、N-Si-Si-N (HCDS 吸着表面) 構造を形成する必要があるため、 ΔE_a は 84 kJ/mol と算出された。これは、DCS の場合の 83 kJ/mol と同等である。また、 ΔH_f も両者同等である。このことより、吸着反応は成膜可能温度にほとんど影響しないと考えられる。

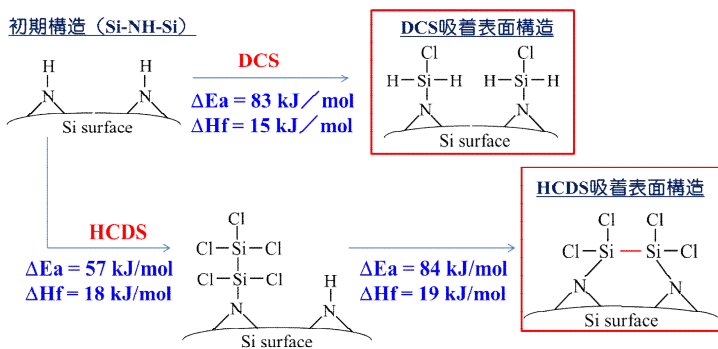


図5 DCS と HCDS の吸着反応メカニズム

4.2 吸着表面における窒化反応および逐次反応

我々は緻密な SiN 膜を得るためには、初期構造 (Si-NH-Si) に戻る反応が存在すると仮定した。そこで、NH₃ による Si 源吸着表面の窒化反応と同様、その後の逐次反応の各々について、 ΔE_a および ΔH_f を計算した。

DCS 吸着表面構造ならびに HCDS 吸着表面構造における NH₃ 窒化反応の ΔE_a は、それぞれ 60 kJ/mol ならびに 63 kJ/mol であり、ほとんど同等であった。

次に逐次反応として、図6のように表層に Si-NH-Si が形成する反応について計算した。DCS/NH₃ では ΔE_a が 156 kJ/mol であり、吸熱反応 ($\Delta H_f > 0$) であった。一方、HCDS/NH₃ では ΔE_a が 139 kJ/mol かつ、発熱反応 ($\Delta H_f < 0$) であり、有意な差が確認された。

以上より、DCS と比べて HCDS の方が低温成膜可能である要因は、Si-NH-Si 形成反応において、 ΔE_a が 20 kJ/mol 程度低く、発熱反応であったためと考えられる。

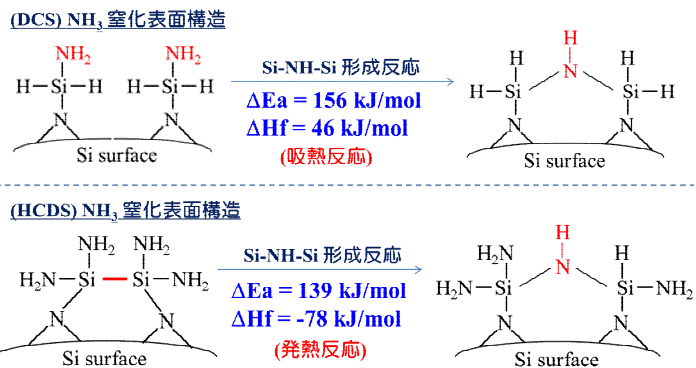


図6 窒化表面構造に対する Si-NH-Si 形成反応

5. まとめ

我々は DCS/NH₃ および HCDS/NH₃ を用いて SiN-ALD 成膜特性評価を実施し、HCDS が低温成膜に有用な Si 源であることを確認した。更に理論化学計算によって、その差異の主要因が窒化工程の ΔE_a および ΔH_f であると推定した。

今後、ますます低温化の要求が高まると予想されるため、SiN 成膜用材料として HCDS 使用量増加が期待される。

参考文献

- 1) V. Miikkulainen, M. Leskela, M. Ritala, and R. L. Puurunen. *J. Appl. Phys.*, 2013, 113, 021301.
- 2) 村田逸人, 鈴木克昌. 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. 大陽日酸技報, 2014, 33.
- 3) H. Murata, K. Suzuki, Reaction Mechanism of ALD-SiN Process Based on Quantum Chemical Calculation Comparing to Experimental Results. The 38th International Symposium on Dry Process (2016).