技術報告



高アスペクト比構造への高濃度 H₂O₂ ガス供給装置 (Peroxidizer[®])を用いた ALD 成膜プロセス

ALD process using hydrogen peroxide (H_2O_2mix) for high aspect ratio structures

CAMEOKA Takashi TOMITA Nobuyasu		JEFFEREY Spiegelman		
亀岡 崇史*	富田 修康****	ジェフェリー	スピージェルマン*****	
KODA Yasuhito	MURATA Hayato	TAKA Hiroshi	MIZUNO Tadaki	
幸田 祥人*	村田 逸人*	髙 洋志**	水野 理規***	

先端半導体の高機能化に伴い,配線等の微細化,高アスペクト比(HAR)化が進んでいる。著 者らは,HAR 構造への成膜が求められている Al₂O₃に着目し,その原料となるトリメチルアルミ ニウム(TMA:Trimethylaluminium)とH₂O₂/H₂O混合蒸気(H₂O₂mix)を用いて原子層堆積法 で成膜し特性を評価した。実験により微細な構造を持つサンプルでアスペクト比 2000 相当の成 膜を実証した。また反応メカニズムの検証により,H₂O₂とTMAの反応は熱力学的に有利であり 逆反応が進行しにくく,パージ時間の短縮による高スループット化に貢献できることが示唆され た。他の酸化剤と比較してH₂O₂mixは成膜速度及び膜質も改善できるため,先端半導体の製造プ ロセスへの適用が期待される。

As semiconductors become more sophisticated, the conformal deposition on High Aspect Ratio (HAR) structures is a challenge. This paper addresses the applicability of Al_2O_3 ALD with the H_2O_2/H_2O mixture vapor (H_2O_2 mix) on HAR structures. We have investigated the deposition conditions. As a result, the film was formed up to the aspect ratio equivalent 2000. The elucidation of the reaction mechanism suggests that the reaction between H_2O_2 and TMA is thermodynamically more likely to proceed, contributing to higher throughput by shortening the purge time. Compared to other oxidants, H_2O_2 mix can improve the deposition rate and film quality, and is expected to be applied to the manufacturing process of advanced semiconductors.

1. はじめに

先端半導体の高機能化に伴い,基板上に作製される 配線や機械要素の寸法の微細化が急激に進行しており, 高アスペクト比(HAR: High Aspect Ratio)構造への段 差被覆性の良い成膜などが課題となっている。原子層 堆積法(ALD: Atomic Layer Deposition)は表面化学反 応の自己停止機構が作用するため,複雑な3次元構造 を持つ先端半導体に被覆性の良い膜を形成できる技術 として期待されている。ALDによる Al₂O₃の成膜は基 板表面に吸着した Al プリカーサーが酸化剤によって酸 化されることで成膜されるが、一般的に酸化剤として 使用されているオゾンガス(O₃)は不安定な分子で失 活しやすく、HAR 構造に対して被覆性の良い成膜が困 難とされている^{1,2)}。

これまでに我々は O₃ に代わる酸化剤として, 強い酸 化力を持つ過酸化水素 (H₂O₂) に着目し, H₂O₂/H₂O 混 合蒸気 (以下, H₂O₂ mix)を用いる ALD プロセスの開 発を行ってきた。一般に H₂O₂ 水溶液をバブリングして 供給すると,時間とともに水溶液中の H₂O₂ 濃度が増加 し,蒸気中の H₂O₂ 濃度も変動する³⁾。一方,我々が使 用する RASIRC 社製 Peroxidizer[®](図 1)は,独自に開 発した膜分離技術によって H₂O₂ 水溶液を安全に気化 でき,高濃度 H₂O₂ mix ガスを一定濃度で供給できる装 置である⁴⁾。

^{*} 技術開発ユニット つくば開発センター エレクトロニクス開発部 開発課 *** 技術開発ユニット つくば開発センター エレクトロニクス開発部 分析開発課 **** 電子機材ユニット 電子機材機器事業部 電子機材機器営業部 営業課 **** 技術開発ユニット つくば開発センター エレクトロニクス開発部 ***** RASIRC Inc.

主な特長は以下の通りである。

- ・市販の 30wt% H2O2 水溶液を原料として使用可能
- パーティクルや液滴の無い H₂O₂ mix ガス(H₂O: H₂O₂=4:1)を供給可能
- ・最大キャリアガス流量 30SLM まで供給可能
- ・最大 H₂O₂ 濃度 50000ppm まで可能

H₂O₂ mix の有効性について, 既報の Al₂O₃ 成膜事例 を紹介する ^{5, 6, 7)}。図 2 は成膜速度(GPC:Growth Per Cycle)の温度依存性を示す⁶⁾。いずれの成膜温度にお いても H₂O₂ mix > H₂O>O₃ であり, H₂O₂ mix を使用す ることで他の酸化剤と比較して約 10~30 %の GPC 上 昇が確認できる。図3 は厚さ0.1 μmのAl2O3のI-V 測 定による絶縁破壊強度を示す⁶⁾。結果は H₂O₂ mix >O₃ >H₂O であり、H₂O₂ mix を使用することで絶縁破壊特 性が改善されており、Al2O3の薄膜化による先端半導体 の微細化が期待できる。これらの結果は、OH 基の基板 表面被覆率の観点から考察されている。Anu Philip らの 研究結果より, Al₂O₃-ALD における Al プリカーサーの 飽和吸着量が基板表面の OH 基被覆率に比例すること が知られている⁸⁾。加えて, H₂O₂ mix は H₂O と比較し て基板表面を OH 基に終端する効果が高いことも示さ れていることから、H2O2 mix を使用することが GPC 上 昇及び緻密で絶縁耐性の高い Al2O3 の形成に寄与した と結論している。

本研究ではさらに H₂O₂ mix が Al₂O₃の HAR 構造への良好な成膜に寄与することを確認するとともに, ALD 反応機構を解明したので報告する。



図1 RASIRC 社製 Peroxidizer®



図2 Al₂O₃成膜速度の温度依存



図3 各種酸化剤で成膜した Al₂O₃の絶縁破壊特性 (300℃で成膜した Al₂O₃)

2. 実験

2.1 成膜方法

ALD による Al₂O₃ 成膜は,ホットウォール型管状反 応炉に設置したシリコン基板上に,Al プリカーサーと してトリメチルアルミニウム (TMA) と酸化剤として Peroxidizer[®]より H₂O₂mix または H₂O をそれぞれ供給し て成膜した。図4 に実験装置概略及び評価サンプル模 式図を示す。ALD のプロセスフロー及び条件を図5に 示す。TMA 供給工程と酸化剤供給工程の間には N₂パー ジ工程をはさみ,反応炉内での気相反応を防止した。成 膜条件は温度を 300 °C,酸化剤供給時の全圧は 1.33 kPa,ALD サイクル数は 200 回とした。

本実験では TMA 供給量及び酸化剤を変更し, アスペ クト比 (AR: Aspect Ratio) への影響を確認した。具体 的には,条件 A, B 及び C は H₂O₂ mix を用いて TMA の単位時間当たりの供給量をそれぞれ 8, 12.5 及び 25 sccm とした。また,条件 D は H₂O を用いて TMA 供給 量を 25 sccm とした。



図4 ALD 成膜装置概略及び各種評価サンプル



図5 ALD フロー及び酸化剤の供給条件

2.2 成膜評価方法

分光エリプソメーターにより,GPC 評価サンプル上 に成膜された Al₂O₃の膜厚を測定した。得られた膜厚か ら1サイクル当たりの成膜量として GPC を算出した。

AR 評価には厚さ 5µm のステンレス箔スペーサを 25mm 角のシリコン基板で挟み込んだ AR 評価用サン プル (AR:0~2500,図4参照)を使用した。AR 評価 用サンプルのスペーサでできたスリットの開口部がガ スの流れに対して垂直方向になるように反応炉内に設 置した。スリットから TMA あるいは酸化剤が交互に供 給され,基板に分子の吸着及び酸化反応が繰り返され ることで成膜される。成膜後,AR 評価用サンプルから シリコン基板を剥がして Al₂O₃ 成膜状態を確認し,端部 から中心方向への成膜エリアの長さを計測した。この 長さLが,スリット開口部からの成膜深さに相当する ため,本稿ではLをスリット幅 5µm で除した値を AR と定義する。

2.3 排ガス分析

Al2O3 成膜の反応機構を解明するために,排ガス中 に含まれる ALD による生成物を分析した。図 4 の ALD 成膜装置を用い,ホットウォール型管状反応炉 から排出されるガスを自動圧力制御機器(図 4 中で は APC と表記)の後段側から排ガスをサンプリング し,四重極質量分析計で分析した。

サンプリング時の条件 X は TMA と H₂O₂ mix によ

る ALD, 条件 Y は TMA と H₂O による ALD, 条件 Z は H₂O_{2 mix} だけ供給した条件である。プロセス中, 反応炉内の圧力は絶対圧 1.33 kPa 及び温度は 300℃ に保ち, 四重極質量分析計内は差動排気を介して絶 対圧 10⁻⁴ Pa 以下を保持した。

2.4 量子化学計算

Al₂O₃ 成膜の反応機構を考察するために,量子化学 計算ソフト Gaussian 16 にて,図 6 に示すモデルを使 用して B3LYP 密度汎関数法, cc-pVDZ 基底を用い て,ALD の生成物の構造最適化を実施した。ここで は図 5 の ALD フローのうち工程 3)を想定し,排ガ ス分析の結果を参考に H₂O₂ 及び H₂O と TMA (=Al -CH₃)の反応について,反応前後の最適化構造から, ゼロ点補正したエネルギーの差を用いて反応熱(- Δ Hr)を算出した。



3. 実験結果及び考察

GPC の評価結果を表 1 に示す。いずれの条件も ALD により薄膜形成されており,酸化剤に H₂O₂mix を用いた方が H₂O より GPC は増加することが確認 できる。

表1 GPC 評価結果(300℃で成膜した Al₂O₃)

	条件A	条件B	条件C	条件D
TMA供給量[sccm]	8	12.5	25	25
酸化剤	H_2O_2mix	H_2O_2mix	H_2O_2mix	H ₂ O
GPC[Å/cycle]	1.14	1.15	1.15	1.05

AR を確認するため, 成膜後の AR 評価用サンプル から剥離したシリコン基板の外観を図 7 に示す。中 央は各反応ガスが基板表面に吸着し成膜されたガス 侵入エリアであり, 左右の箇所はステンレス箔が設 置されていた場所(画像加工により着色)である。 ガス侵入エリアにおいて Al₂O₃ が成膜されたエリア と成膜されなかったエリアが目視で確認された。2.2 節に記載の通り, 基板端部から両エリアの境界まで の長さLを計測し,算出された AR を図 7 内に併記 した。図 8 は AR の TMA 供給条件依存を示す。



図7 AR 評価用サンプル外観(条件 A, C, D)



図8 ARの供給条件依存

TMAの供給量を増加するとARも高くなることから,TMAの供給量が律速していること,すなわちAR 2000のスリット内深部まで酸化剤が十分に供給されていたことがわかる。また,酸化剤について H_2O_2 mixは H_2O と同様に,HAR構造への良好な被覆性が確認できた。今後,膜質についても評価を進める予定である。

次にTMAの供給量を増加させたことによってAR が高くなる理由について反応速度論から考察する⁹。 ここでは図 5 の ALD フローのうち工程 1) を想定 し、供給される TMA 分子が基板表面に化学吸着す る反応について考察する。当該化学吸着反応を起こ すためには TMA 分子と基板表面の OH 基が衝突す る必要がある。TMA 分子と OH 基の衝突頻度 Z_{TMA-} OH 基は式(1) で算出でき、TMA 分子の濃度及び OH 基の被覆率に比例する。

Z_{TMA-OH 基} = δ (8k_BT)^{1/2} n_{TMA} n_{OH 基} 式 (1) (δ : 衝突断面積, n_{TMA} : TMA 分子の濃度, n_{OH 基}: 膜表面にある OH 基の被覆率, k_B: ボルツマン定数, μ: 換算質量)

スリット内の分子の分布イメージを図9に示す。 なお、AR 評価用サンプルのスリット開口端は対称 な位置に2か所あるが、ここでは片側の開口端近傍 についてのみ図示している。また、図9上段は、拡 散してきた TMA 分子(赤丸)と基板表面にある OH 基(青丸)を示し、図9下段は、成膜後の Al₂O₃の 膜厚分布イメージを示す。スリット内に拡散してき た TMA 分子は基板表面の OH 基と反応し、Al-O 結 合を形成する。この反応で発生した副生成ガスは パージ工程においてスリット外に排出される。

スリット内は以下の4つのエリアに分類される。

- ・エリア①: OH 基に対して TMA 分子が十分供給されており ALD で薄膜が形成されるエリア
- ・エリア②: OH 基に対して TMA 分子が不足し部分
 的に ALD で薄膜が形成されるエリア
- ・エリア③: OH 基は吸着しているが、TMA 分子が 到達せず薄膜が形成されないエリア
- ・エリア④: OH 基が吸着しておらず, TMA 分子も 到達せず薄膜が形成されないエリア



図 9 スリット内の分子分布イメージ (上段:TMA 分子と OH 基の分布, 下段:Al₂O₃ 膜厚分布)

式(1) について、パージ工程で気相の酸化剤が除 去されているため、膜表面にある OH 基の被覆率 noH 素は一定と考えられ、ZTMA-OH 素は TMA 分子の濃度 nTMA に比例する。エリア②(緑色)がその状態を示 しており、さらに深部となるエリア③及び④(順に 水色、紫色)は nTMA=0 すなわち ZTMA-OH 素=0 のため Al2O3 成膜は生じない。一方、エリア①(橙色)は、 開口部ほど TMA 分子の濃度 nTMA が高くなるが、 Al2O3 膜厚は一定となる。これは、表面化学反応の自 己制御性により 1 層ずつしか成膜されない ALD プ ロセスの特長によるものである。ALD モードで薄膜 形成できる TMA 分子の必要濃度を nTMA(ALD)が成立して いると言える。

また,全圧一定の条件下においては,TMA分子の 断面の単位面積を単位時間あたりに通過するTMA 分子の物質量 N_{TMA}は式(2)で示すことが可能であ る。

> $N_{TMA} = \frac{D}{RT} \left(\frac{dp_{TMA}}{dx} \right) \propto n_{TMA}$ 式 (2) (D:拡散係数, p_{TMA} : TMA 分子の分圧)

以上のことから、本実験で TMA 供給量を増やす ことは、式(2) に示す TMA 分子の分圧及び濃度を 高くすることになるため、 $nTMA \ge nTMA(ALD)$ が成立す るエリア①の伸長に繋がったと考えられる。結果と して、 Al_2O_3 成膜エリア(①+②)の長さ、すなわち スリット開口部からの成膜長さが伸長されたと考え る。

四重極質量分析計を用いた排ガス分析結果(図10) 及び量子化学計算の結果(表2)から,TMA及びH₂O₂ mixを用いた ALDの反応機構について考察する。



図10 四重極質量分析計による排ガス分析結果

条件 X では, m/z=32 及び 44 の化学種が H₂O₂ mix 供給と同期して観測されている。m/z=16 は H₂O₂ mix 供給時にも TMA 供給時にも増加する挙動が確 認される。以上の挙動より, Al に結合した CH₃ 基 が H₂O₂あるいは H₂O と反応すると考えられるため, m/z=16 は CH₄ と H₂O, m/z =32 は CH₃OH, m/ z=44 は CO₂ と帰属できる。

条件 Y では, H₂O 供給と同期して観測されているのは m/z=16のみであり, CH₄と帰属できる。なお条件 X と異なり, m/z=32, 44 は観測されていない。

条件 Z では H₂O₂ mix の組成成分である H₂O (m/ z=16 及び 18) と H₂O₂ (m/z=32) が観測されてい る。

表2 各条件におけるエンタルピー計算結果

ALD条件	表面吸着TMAの反応式	-∆H _r [kJ/mol]
条件X 反応剤:H ₂ O ₂ 温度:300°C	$= AI-CH_3 + H_2O_2$ $\rightarrow = AI-OH + CH_3OH$	256
	$CH_{3}OH + 3H_{2}O_{2}$ $\rightarrow CO_{2} + 5H_{2}O$	993
条件Y 反応剤:H ₂ O 温度:300°C	$= AI-CH_3 + H_2O$ $\rightarrow = AI-OH + CH_4$	40

条件 X の基板に吸着した TMA (=Al-CH₃) と H₂O₂の表面反応により CH₃OH が生成する反応につ いて, エンタルピー変化量 (- Δ Hr) は - 256 kJ/mol であることが理論計算により示され,熱力学的に反 応が進行しやすいことがわかった。また,CH₃OH が H₂O₂ で酸化されて CO₂になる反応は,エンタルピー 変化量 (- Δ Hr) がさらに大きく,容易に進行する 反応であると考えられる。

条件 Y の H₂O と吸着した TMA (=Al-CH₃)の 表面反応により CH4 が発生する反応について,エン タルピー変化量 ($-\Delta$ Hr)は - 40 kJ/mol であるこ とが理論計算により示された。熱力学的に考え,条 件 a に劣るものの,反応は進行すると考えられる。

ここで 1.33 kPa, 300℃の窒素環境下における反応 に関連するガスの拡散係数を表 3 に示す¹⁰⁾。

表3 ガスの拡散係数

	H_2O_2	H ₂ O	CH₃OH	CH₄	CO2
拡散係数[cm²/sec] (1.33[kPa], 300[℃])	37.8	50.8	34.5	36.7	37.3

条件 X で生成した CH₃OH の拡散係数は, H₂O や CH₄ よりも小さい。そのため既報の研究⁶では, パー ジ工程中での CH₃OH と TMA (=Al-OH) が反応す ることが懸念されるが,本反応は熱力学的に不利で あり,逆反応は起きにくいものと推測されている。 一方で条件 Y で生成した CH4 の拡散係数は,H2O よ りも小さく,またエンタルピー変化量は条件 a より 小さい。そのためパージ工程中に CH4 と TMA (=A1 -OH)の反応が進行し,H2O が再発生する可能性が ある。そのため,次に供給される TMA との気相反 応を防止するためには,長いパージ時間が必要にな ると考えられている。

またパージ工程において CH4 と TMA (=Al-OH) の反応が進行すると, 膜中に C が不純物として残留 するため膜質(絶縁破壊強度)は低下すると考えら れる。さらに TMA が供給されても, C が残留してい ることにより, TMA の吸着点が減少するため GPC の低下にも影響があったと考察した。

以上より、H2Oを用いた ALD では、その後のパージ工程中にH2Oが再生する可逆反応が進行する可能性があることがわかった。H2O2を用いた ALD では表面反応が不可逆的であるため、H2O2mix は化学的な観点から ALD プロセスのスループットを向上させる有望な反応物質であると考えられる。

4. まとめ

先端半導体の高機能化に伴い、基板上に作製される 配線等の微細化が進行し、高アスペクト比構造への段 差被覆性などが課題である。我々はトリメチルアルミ ニウム(TMA)と高濃度 H2O2ガス供給装置から供給さ れる H₂O₂/H₂O 混合蒸気(H₂O₂ mix)を用いて,原子 層堆積法により Al2O3 を作製した。実験により、微細な 構造を持つ評価サンプルにおいて、H2O2 mix は失活す ることなくアスペクト比2000相当の構造に成膜できる ことを実証した。また量子化学計算と排ガス分析によ る反応メカニズムの解明により、TMA と H2O2 あるい はH2Oとの反応において、H2O2の方が熱力学的に有利 であり,反応が不可逆的に進行するため,パージ時間の 短縮により高アスペクト比構造の高スループット化に 貢献できると考える。以上より他の酸化剤と比較して H2O2mix は成膜速度及び膜質も改善できるため、高機 能化が進む先端半導体の製造プロセスへの適用が期待 される。

参考文献

- G. Prechti et al : "A model for Al₂O₃ ALD conformity and deposition rate from oxygen precursor reactivity" IEEE international ELECTRON DEVICES meeting, Session9.6, (2003)
- Véronique Cremers et al ,"Conformality in atomic layer deposition:Current status overview of analysis and modelling", Appl. Phys. Rev. 6, 021302 (2019)
- 3) J.J. Van Laar. Z. Physik. Chem. 72:723 (1910).
- 安達啓輔,高濃度化酸化水素ガス供給装置-Peroxidizer[®],大陽日酸技報, No.38, (2019)
- 土渕岳他:「高濃度H₂O₂ガス供給装置 (Peroxidizer[®])を用いたALD成膜プロセス」,大陽日 酸技報,No.38,pp. 16-21 (2019)
- Hideharu Shimizu et al : "Enhanced Throughput of High-Aspect-Ratio ALD using Al(CH₃)₃ and Hydrogen Peroxide", ALD2021 USA (2021)
- Dan Alvarez Jr. et al. : "Anhydrous Hydrogen Peroxide Gas Delivery for Semiconductor Manufacturing : Optimal Delivery Condition for ALD Processes", ALD2017 USA,AM-MoP1 (2017)
- Anu Philip et al. : "Calculation of GPC of atomic layer deposited aluminium oxide nanolayers and dependence of GPC on surface OH concentration", Pramana - J. Phys., Vol. 82, No.3, pp. 563-569 (2014)
- 9) 若尾法昭,細孔内のガス拡散,化学工学第28巻第6号 (1964)
- 10) 大江修造 著,物性推算法,データブック出版社, 2002.