



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 (H₂O₂mix) for high aspect ratio structures

幸田 祥人* 村田 逸人* 高 洋志** 水野 理規***
KODA Yasuhito MURATA Hayato TAKA Hiroshi MIZUNO Tadaki

亀岡 崇史* 富田 修康**** ジェフェリー スピージェルマン*****
KAMEOKA Takashi TOMITA Nobuyasu JEFFEREY Spiegelman

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 (H₂O₂ mix) 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 H₂O₂ mix 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 Al₂O₃ ALD with the H₂O₂/H₂O mixture vapor (H₂O₂ 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 H₂O₂ and TMA is thermodynamically more likely to proceed, contributing to higher throughput by shortening the purge time. Compared to other oxidants, H₂O₂ 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) は不安定な分子で活発やすく、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®

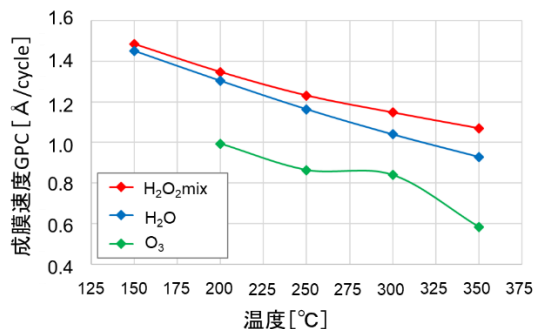


図 2 Al₂O₃ 成膜速度の温度依存

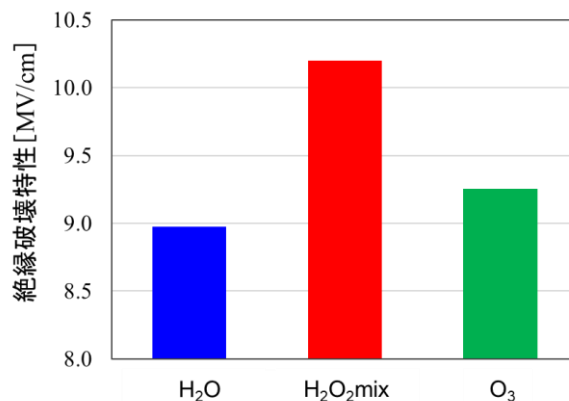


図 3 各種酸化剤で成膜した Al₂O₃ の絶縁破壊特性 (300°Cで成膜した Al₂O₃)

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 H₂O₂ mix 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。

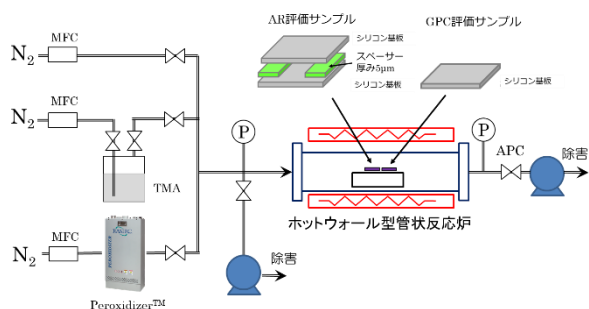


図4 ALD 成膜装置概略及び各種評価サンプル

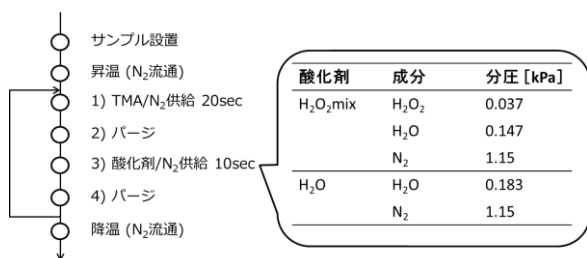


図5 ALD フロー及び酸化剤の供給条件

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 H₂O₂ 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°C 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 (-ΔHr) を算出した。

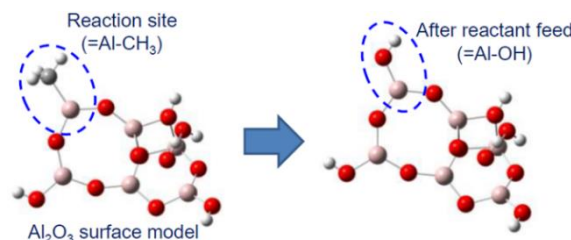


図6 Al₂O₃ の量子化学計算モデル

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 H₂O₂ mix 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°C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 ₂ O ₂ mix	H ₂ O ₂ mix	H ₂ O ₂ mix	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。

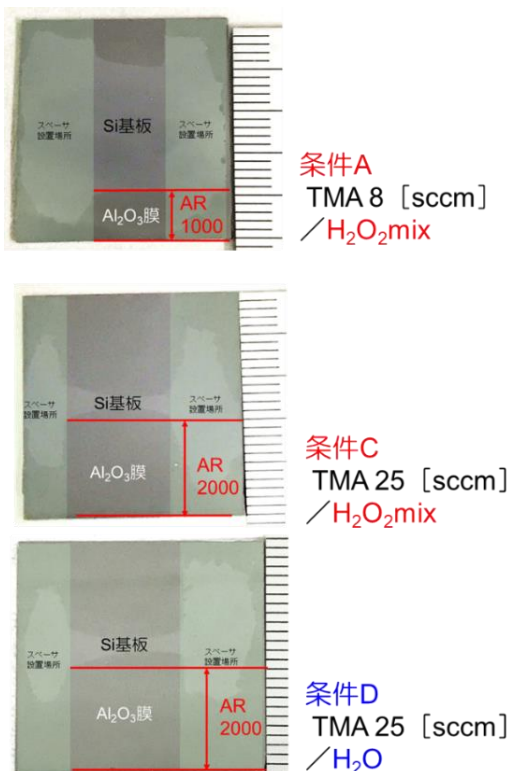


図 7 AR 評価用サンプル外観 (条件 A, C, D)

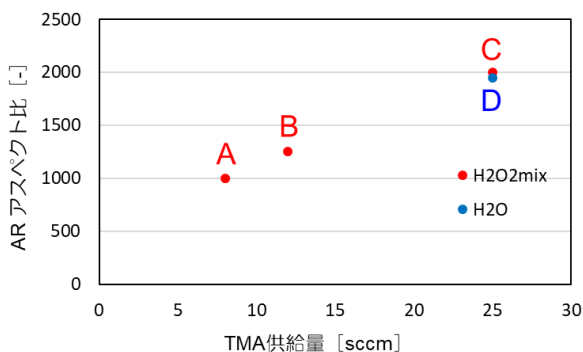


図 8 AR の供給条件依存

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 H₂O₂ mix は H₂O 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} 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。

$$Z_{TMA-OH} = \delta \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} n_{TMA} n_{OH} \quad \text{式 (1)}$$

(δ : 衝突断面積, n_{TMA} : TMA 分子の濃度, n_{OH} : 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

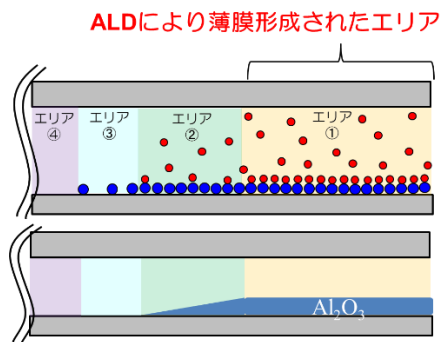


図 9 スリット内の分子分布イメージ (上段 : TMA 分子と OH 基の分布, 下段 : Al₂O₃ 膜厚分布)

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 n_{OH} 基は一定と考えられ、 Z_{TMA-OH} 基は TMA 分子の濃度 n_{TMA} 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 $n_{TMA}=0$ すなわち Z_{TMA-OH} 基=0 のため Al_2O_3 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 n_{TMA} が高くなるが、 Al_2O_3 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 $n_{TMA(ALD)}$ とすると、エリア① (橙色) は $n_{TMA} \geq n_{TMA(ALD)}$ 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。

$$N_{TMA} = \frac{D}{RT} \left(\frac{dp_{TMA}}{dx} \right) \propto n_{TMA} \quad \text{式 (2)}$$

(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、 $n_{TMA} \geq n_{TMA(ALD)}$ 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られる。

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 H_2O_2 mix を用いた ALD の反応機構について考察する。

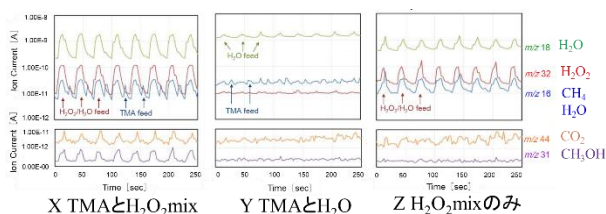


図 10 四重極質量分析計による排ガス分析結果

条件 X では、 $m/z=32$ 及び 44 の化学種が H_2O_2 mix 供給と同期して観測されている。 $m/z=16$ は H_2O_2 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 H_2O_2 あるいは H_2O と反応すると考えられるため、 $m/z=16$ は CH_4 と H_2O , $m/z=32$ は CH_3OH , $m/z=44$ は CO_2 と帰属できる。

条件 Y では、 H_2O 供給と同期して観測されているのは $m/z=16$ のみであり、 CH_4 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 H_2O_2 mix の組成成分である H_2O ($m/z=16$ 及び 18) と H_2O_2 ($m/z=32$) 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	$-\Delta H_r$ [kJ/mol]
条件X 反応剤: H_2O_2 温度: $300^\circ C$	$=Al-CH_3 + H_2O_2$ $\rightarrow =Al-OH + CH_3OH$	256
	$CH_3OH + 3H_2O_2$ $\rightarrow CO_2 + 5H_2O$	993
条件Y 反応剤: H_2O 温度: $300^\circ C$	$=Al-CH_3 + H_2O$ $\rightarrow =Al-OH + CH_4$	40

条件 X の基板に吸着した TMA ($=Al-CH_3$) と H_2O_2 の表面反応により CH_3OH が生成する反応について、エンタルピー変化量 ($-\Delta H_r$) 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、 CH_3OH が H_2O_2 で酸化されて CO_2 になる反応は、エンタルピー変化量 ($-\Delta H_r$) 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 H_2O と吸着した TMA ($=Al-CH_3$) の表面反応により CH_4 が発生する反応について、エンタルピー変化量 ($-\Delta H_r$) 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, $300^\circ C$ 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_2O	CH_3OH	CH_4	CO_2
拡散係数 [cm ² /sec] (1.33 [kPa], 300 [°C])	37.8	50.8	34.5	36.7	37.3

条件 X で生成した CH_3OH の拡散係数は、 H_2O や CH_4 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 CH_3OH 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 (=Al-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

- 1) 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)
- 2) 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).
- 4) 安達啓輔,高濃度酸化水素ガス供給装置-Peroxidizer[®],大陽日酸技報, No.38, (2019)
- 5) 土淵岳 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)
- 6) Hideharu Shimizu et al : "Enhanced Throughput of High-Aspect-Ratio ALD using Al(CH₃)₃ and Hydrogen Peroxide", ALD2021 USA (2021)
- 7) Dan Alvarez Jr. et al. : "Anhydrous Hydrogen Peroxide Gas Delivery for Semiconductor Manufacturing : Optimal Delivery Condition for ALD Processes", ALD2017 USA,AM-MoP1 (2017)
- 8) 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.