

報告番号	甲 第 13116 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 アルミニウム化合物を用いた半導体デバイス製造における原子層プロセスに関する研究
(study on atomic layer process of Aluminum compounds for semiconductor device fabrication)

氏 名 福水 裕之

論 文 内 容 の 要 旨

本論分はアルミニウム化合物を用いた半導体デバイス製造における原子層プロセスとして、 Al_2O_3 膜の原子層堆積(ALD : Atomic Layer Deposition)と AlGaN 膜の原子層エッチング(ALE : Atomic Layer Etching)プロセスについて研究した内容である。

第 1 章は序論であり、本研究の背景、半導体デバイス製造における原子層プロセスの必要性、アルミニウムおよびアルミニウム化合物の果たす役割について説明し、最後に本研究の目的と意義について論じた。

大規模集積回路のプロセッサはゲート寸法の微細化により、高集積化と高速化を実現してきた。しかし、2次元での微細化による高速化が限界を迎え、FinFET やトライゲートと呼ばれる 3次元構造へ変化した。これらの製造では、非常に微細な寸法の Si を垂直にエッチングし、その後、従来の平面だけではなく垂直方向にも誘電率の高いゲート絶縁膜を成膜する。このエッチングや成膜では原子層レベルでの膜厚制御が求められる。また、NAND フラッシュメモリにおいても微細化が限界を迎え、メモリセルを平面(2次元)ではなく垂直方向に並べた 3次元構造へと転換した。この 3次元フラッシュメモリの製造では、アスペクト比が約 50 と非常に高い孔の側壁に各種機能膜をカバレッジよく、また膜厚を原子層レベルで制御して成膜する必要がある。一方、Si 以外の化合物半導体である AlGaIn/GaN 高電子移動度トランジスタを用いたパワー半導体の市場が近年急速に拡大し

ている。従来困難であったノーマリーオフ動作を実現するデバイス構造の 1 つとしてゲートリセス型があり、この構造では AlGa_N 膜を原子層レベルの膜厚制御でダメージなくエッチングする技術が要求される。ここで、半導体製造に使われる材料としての Al に着目すると、Al は従来から使われてきた配線材料だけでなく、トランジスタのゲート絶縁膜、DRAM のキャパシタ絶縁膜、NAND フラッシュメモリのブロック膜等、幅広い用途で絶縁膜としての Al 化合物(Al₂O₃ 膜)が使用されている。以上のことから、半導体デバイス製造においては、半導体としての AlGa_N 膜、絶縁膜としての Al₂O₃ 膜の果たす役割は非常に大きく、また、これらを原子層レベルの膜厚制御で加工する技術が求められる。

第 2 章では、ALD および ALE プロセスの基本的な反応原理および過去の先行研究や実用化事例について概説した。

ALD および ALE はともに、反応性ガスを基板表面に化学吸着させる第 1 のステップ、その後、酸化や窒化を行う、あるいはイオン等で除去する第 2 のステップから構成される。この 2 つの反応ステップはそれぞれ自己停止し、これを繰り返し行うことで、レイヤーバイレイヤーで成膜するのが ALD、エッチングするのが ALE である。ALD はフィンランド国立技術研究センターの Tuomo Suntola 博士によって 1973 年に開発された技術で、薄膜エレクトロルミネッセンスを用いた大型フラットパネルディスプレイ向けに実用化された。その後、生産性が低いため実デバイスへの適用はなかったが、トランジスタの微細化に伴う課題を解決するため、2000 年代から研究開発が活発化し、2007 年に高誘電体膜のゲート絶縁膜の成膜手法として実用化された。また、ALD はカバレッジ性能がよいために、DRAM のキャパシタ材料、NAND フラッシュメモリのメモリセルを構成する機能膜の成膜等、アスペクト比が高い孔の埋め込み工程には必要不可欠なプロセスである。一方、ALE は 1990 年にその基本原理が広島大学の堀池靖浩博士らによって報告された。この ALE についても生産性が低いため長らく実用化には至らなかったが、デバイスの微細化や 3 次元化に伴うニーズが高まり、2005 年から研究開発が活発化した。トランジスタ製造時の Self-align contact 工程等の微細エッチングプロセスや、AlGa_N/Ga_N 高電子移動度トランジスタでのゲートリセス工程への適用に向けて、精力的な研究開発が進められている。

第 3 章では、Si 上に TMA(Trimethylaluminium)と H₂O を用いた ALD によりアスペクト比 50 の深孔パターンへ Al₂O₃ 膜を成膜し、カバレッジ特性を評価した結果について述べている。

パターンがない Si 基板に対し、吸着ステップと反応ステップの各プリカーサの供給時間やパージ時間を変えて成膜レートとウェハ面内の膜厚均一性を評価した。各ステップが自己停止する条件について評価した結果について論じた。また、膜厚がサイクル数に比例して増加することを確認し、成膜温度 250℃での成膜レートは 0.821 Å/cycle であった。次に、アスペクト比 50 の深い孔パターンへの成膜を行い、そのカバレッジについて評価した。パ

ターンがない Si 基板で適正化した条件を用いた場合、孔開口部はパターンがない Si 基板と同じ膜厚で成膜されるが、孔底にはほとんど成膜されなかった。孔底へのガス供給量が不足していると考え、TMA および H₂O の供給時間を長くすることで、穴底と開口部を同じ膜厚で成膜できることを示した。

第 4 章では、HF で水素終端した Si 基板に ALD を用いて Al₂O₃ 膜を成膜した際に観察されるインキュベーション時間の発生メカニズムについて論じた。

サイクル数を変えて Al₂O₃ 膜を成膜し、元素組成、結合状態を in-situ の X 線光電子分光法(XPS)で、膜厚を ex-situ のエリプソメータで評価した。Al₂O₃ 膜の初期成膜過程を、XPS で Al が検出されないインキュベーション期間、アイランド成長期間、エリプソメータで膜厚が測定できる連続膜成長期間の 3 つのモードに分類した。成膜温度 250°C ではインキュベーション時間は 10 サイクルであった。また、Al₂O₃ 膜と Si 基板界面に形成される Si 酸化膜の膜厚は、30 サイクルまでは 3 つのすべてのモードで、サイクル数の増加とともに厚くなった。インキュベーション期間中に水素終端した Si 表面が H₂O によって酸化され、Si-OH サイトを形成し、このサイトに TMA が吸着することで Al₂O₃ 膜の成膜が開始したと考えられる。次に、成膜温度を変えて同様の実験を行った。成膜温度が 300°C の場合は 250°C と同じくインキュベーション時間は 10 サイクルであったが、350°C では 5 サイクルへと短くなった。また、インキュベーション期間中の Si 酸化膜を XPS 計測から算出した結果、350°C で成膜した際に形成される Si 酸化膜は 250°C よりも少ないサイクル数で膜厚が増加した。HF で水素終端した Si 表面は 1×1 モノヒドライド構造であり、非常に安定で酸化しにくいためにインキュベーション時間は長くなる。この表面を真空下で加熱すると 300°C から 2×1 ダイヒドライド構造へ変化することが知られている。この 2×1 ダイヒドライド構造は H₂O によって酸化されやすいことが、350°C の成膜温度においてインキュベーション時間が 250°C よりも短くなった原因であると考えた。

第 5 章では、改質ステップに Cl₂ プラズマ、エッチングステップに Ar プラズマを用いた ALE により AlGa_{0.5}N 膜をエッチングした際の表面反応について論じた。

改質ステップでは処理時間に対して、XPS で検出した Cl の吸着量が 30s 以降で飽和していること、また、処理時間によらず AlGa_{0.5}N 膜がエッチングされなかった。次に、エッチングステップのバイアス電圧を変化させてエッチング量を評価した。25V 以下のバイアス電圧ではエッチングが起こらず、35V から 50V ではエッチング量が変化せず、60V 以上ではバイアス電圧の増加とともにエッチング量も大きくなった。バイアス電圧を 45V として、エッチング量のエッチング時間依存性を評価したところ、30s 以上でエッチング量が飽和した。以上の結果より、改質ステップとエッチングステップがそれぞれ自己停止する条件を決定した。本条件を用いて AlGa_{0.5}N 膜のエッチングを行い、エッチング量がサイクル数に比例して直線的に増加することを確認し、エッチングレートは 0.49nm/cycle となった。エッ

エッチングした表面と断面をそれぞれ原子間力顕微鏡と透過型電子顕微鏡を用いて観察し、エッチング前と同じく非常に平坦であることを確認した。

第6章では、AlGa_N/Ga_N 積層膜を ALE と RIE(Reactive Ion Etching)でそれぞれエッチングし、表面ラフネス、元素組成、ダメージについて比較した結果を議論した。

同じ45Vのバイアス電圧を用いて RIE と ALE でエッチングした AlGa_N 膜の表面ラフネスを比較した。RIE ではエッチングの進行とともに表面ラフネスが大きくなった。一方、ALE ではエッチング量に対して表面ラフネスは変化せず、エッチング前と同じ平坦な表面が得られた。また、RIE でエッチングした AlGa_N 表面は N/Ga 比が減少したが、ALE の場合はエッチング前後で N/Ga 比の変化はなかった。次に、カソードルミネッセンス法を用いてエッチングダメージを評価した。AlGa_N 膜及び Ga_N へのダメージは ALE の方が RIE よりも大きかった。これはプロセス処理時間が ALE の方が RIE よりも 15 倍長いことが原因であると考えられる。ALE における AlGa_N 膜へのダメージは、合成石英を使った切り分け実験の結果、紫外光ではなく主にイオンとラジカルによって引き起こされていることが分かった。また、AlGa_N 膜の下層にある Ga_N にはイオンとラジカルが直接侵入しないが、AlGa_N 膜を透過することができる紫外光によってダメージを受けた。この解決策として改質ステップに紫外光領域に強い発光スペクトルを持つ Cl₂ プラズマではなく Cl₂ ガスを用いた ALE を検討した。紫外光による Ga_N へのダメージは抑制できたが、エッチングレート低下に伴うサイクル数の増加により AlGa_N 膜へのイオンによるダメージが増加した。

第7章は結論であり、本研究で得られた結果を総括するとともに、ALD および ALE における生産性の改善や ALE によるダメージ低減に向けた技術開発等、今後の研究課題について言及した。