

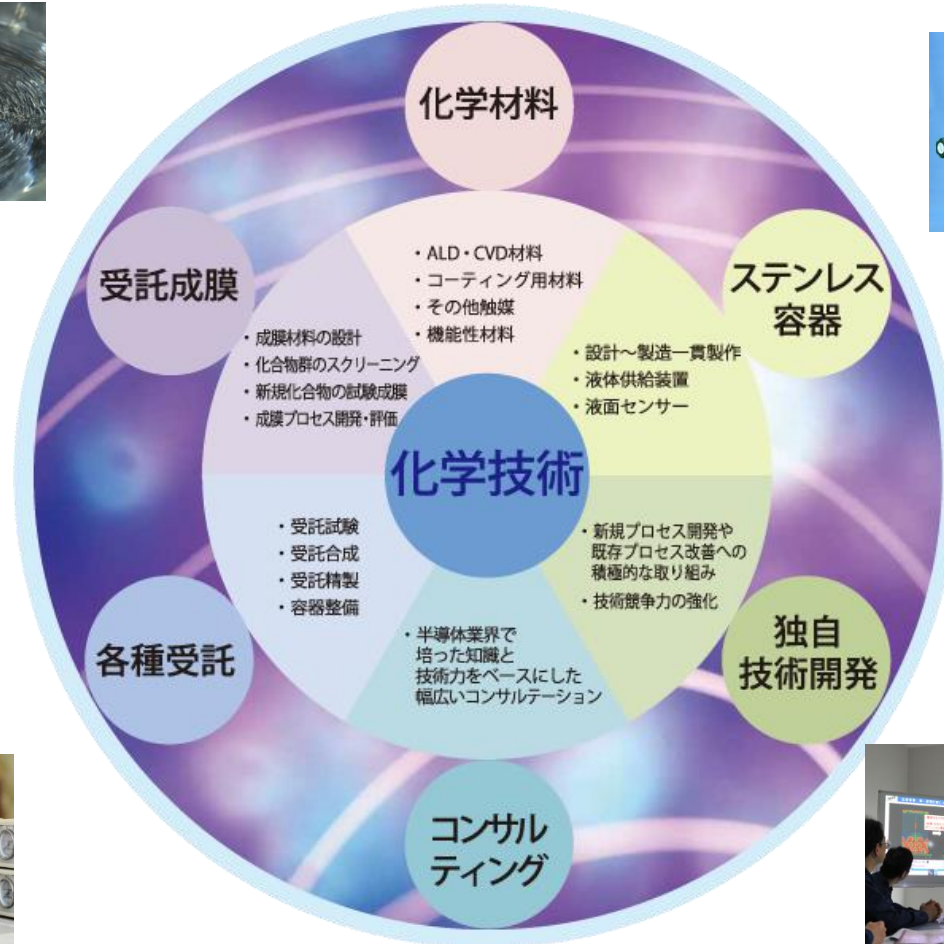
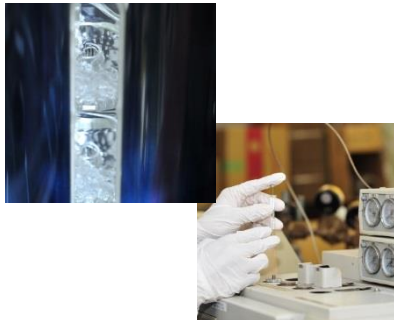
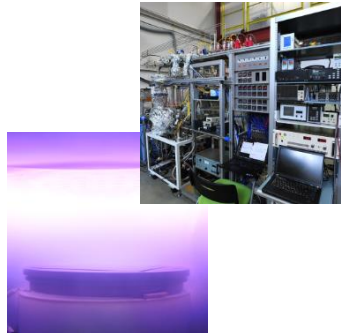
仙台市既存放射光施設活用事例創出事業 (トライアルユース事業) 成果発表会資料

(プラチナ等の貴金属上に炭化ケイ素や窒化ホウ素等を成膜する工程に関して、界面状態を測定することにより、最適な成膜条件を探索する。)

2021年3月22日
株式会社ジャパン・アドバンスト・ケミカルズ

弊社事業内容

当社は、**半導体CVD（Chemical Vapor Deposition: 化学気相成長法）材料およびALD（Atomic Layer Deposition: 原子層堆積法）材料を中心とした化学材料を取り扱う素材メーカーです。**
常に最先端の技術に適した製品を供給し続けることを使命とし、半導体業界で培った経験・知識を生かし、様々な分野からの要求に材料面からお応えいたします。



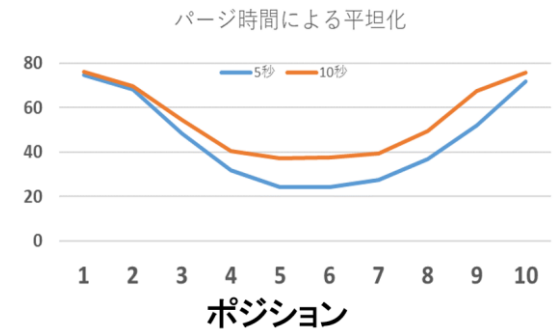
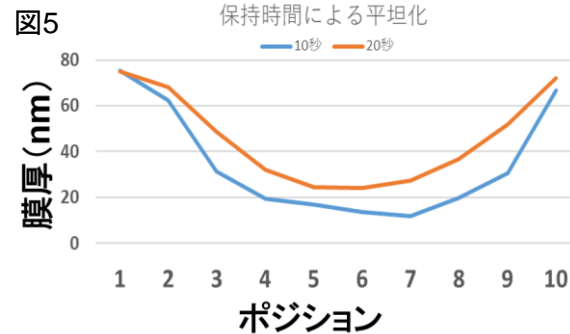
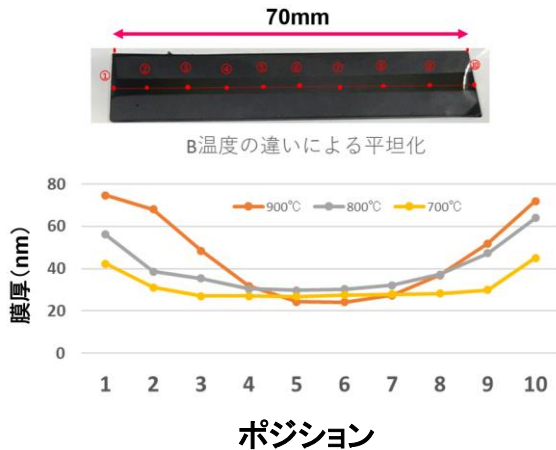
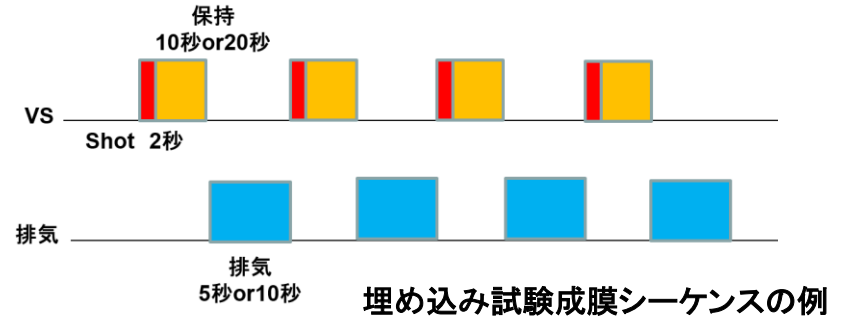
背景1

ALD, CVD用化学材料開発を行う中でその材料の持つパフォーマンスの確認が顧客側で困難な状況になりつつある中、当社は社内に薄膜を形成するための真空装置を導入し、材料開発から薄膜形成、その分析までを一貫して行える体制を整えました。

以下1事例ですが低温SiC成膜用ビニルシランガスを用いたSiC-ALDに関する試験結果を示しました。高アスペクトレシオな構造へのSiCの埋め込み特性を開発しています。

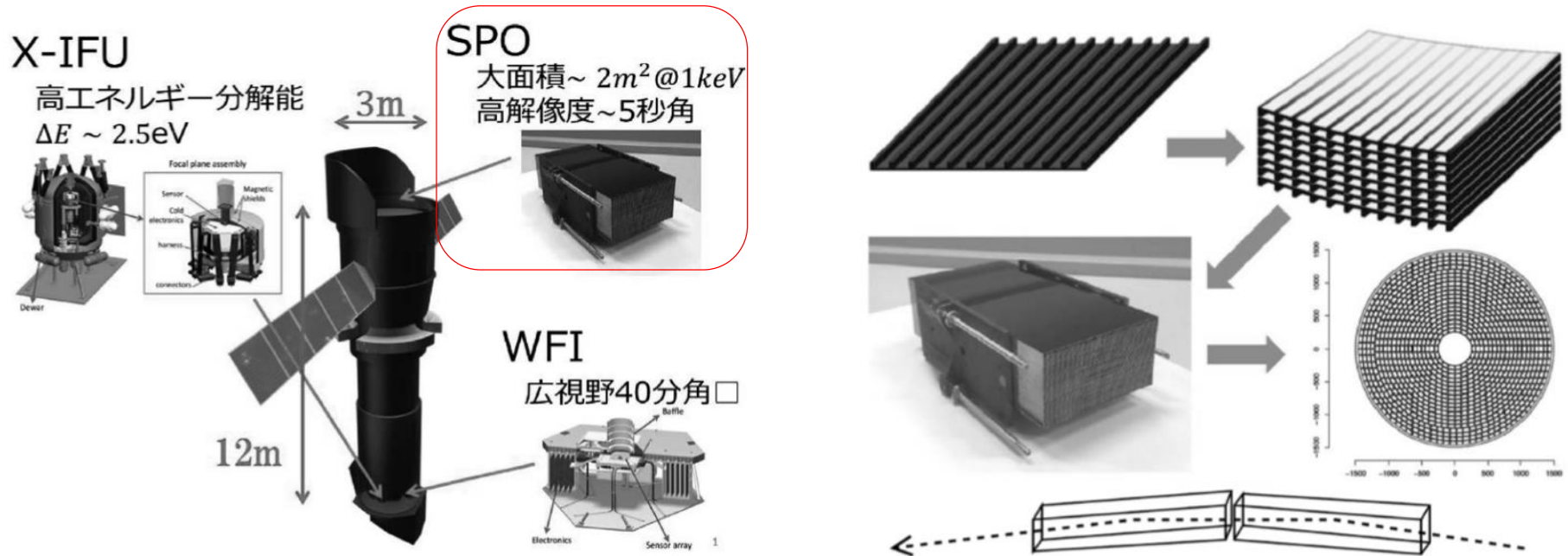


埋め込み試験用試料



背景2

様々な薄膜形成とその成膜材料に関するお問い合わせがあり、極めて稀な例として重金属と軽元素膜の組み合わせについてご依頼を頂いた。その用途は2030年に世界40カ国の協力で打ち上げるAthena計画用の試験であることが分り、弊社としても携わることになりました。



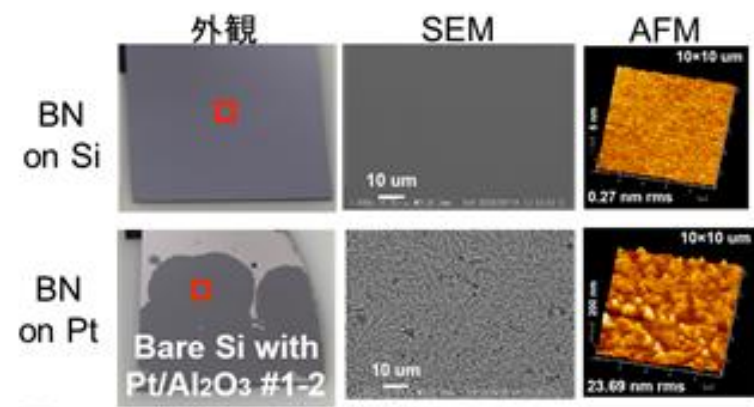
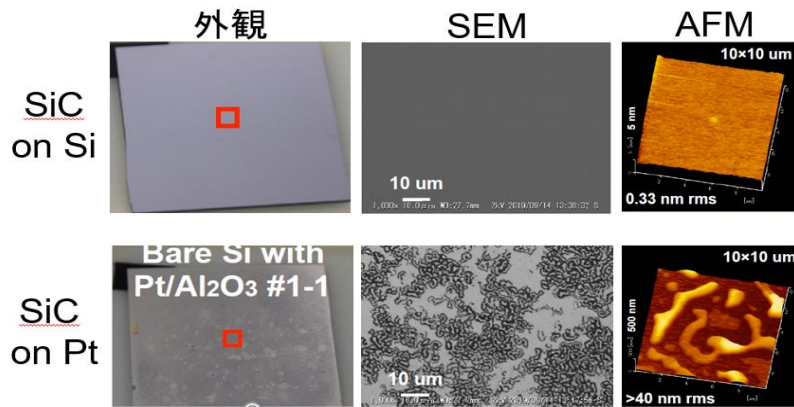
X線天文衛星Athenaと搭載機器

天文月報 2016年1月

ここで用いられるSPO部分では非常に高アスペクトで平坦な成膜技術が必要であり、化学材料、成膜装置、成膜プロセス開発を一貫して行う必要があります。

背景3

初期的な試験としてSi上へのSiC, BNおよびPt/AlO/Si上へのSiC, BN成膜をそれぞれ行いましたが結果は以下のように単純なSi上への成膜とは全く異なる結果となり、非常に荒れたサンプルとなりました。



一般的にAlO膜はトリメチルアルミニウムと水により300°C前後でALD成膜されることから膜内に大量のAl-OHを含み、高温下では脱水反応が進みます。



またプラチナという化学反応上の触媒作用の強い素材をナノレベルで成膜することから下地のAl-O、上部層のSiCやBNとの相互反応等を考え非破壊での測定が有効であると考えました。

測定サンプルの準備

様々な状況を考慮し、各工程毎の測定サンプル群を準備しました。

ID	Condition	1: AlOx	2: PDA700C	3: PDA900C	4: SiN	5: Pt	6: PDA700C	7: PDA900C	8: SiC LT	9: SiC HT	10: BN
#1	SiC LT / Pt / AlOx-A	1				1			1		
#2	SiC LT / Pt / AlOx-B	1	1			1			1		
#3	SiC LT / Pt / AlOx-C	1		1		1			1		
#4	SiC LT / Pt / SiN				1	1			1		
#5	SiC HT / Pt / AlOx-A	1				1				1	
#6	SiC HT / Pt / AlOx-B	1	1			1				1	
#7	SiC HT / Pt / AlOx-C	1		1		1				1	
#8	SiC HT / Pt / SiN				1	1				1	
#9	BN HT / Pt / AlOx-A	1				1					1
#10	BN HT / Pt / AlOx-B	1	1			1					1
#11	BN HT / Pt / AlOx-C	1		1		1					1
#12	BN HT / Pt / SiN				1	1					1
#13	Pt / AlOx-A	1				1					
#14	Pt / AlOx-B	1	1			1					
#15	Pt / AlOx-C	1		1		1					
#16	Pt / SiN				1	1					
#13-2	Pt / AlOx-A PDA700C						1				
#14-2	Pt / AlOx-B PDA700C						1				
#15-2	Pt / AlOx-C PDA700C						1				
#16-2	Pt / SiN PDA700C						1				
#13-3	Pt / AlOx-A PDA900C							1			
#14-3	Pt / AlOx-B PDA900C							1			
#15-3	Pt / AlOx-C PDA900C							1			
#16-3	Pt / SiN PDA900C							1			
#17	AlOx-A	2									
#18	AlOx-B	1	1								
#19	AlOx-C	1		1							
#20	SiN				1						
Required N		16	5	5	5	16	4	4	4	4	4
N @Depo		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Run X		4	2	2	2	4	1	1	1	1	1
Total chip (N*X)		16	8	8	8	16	4	4	4	4	4

PDA700C:成膜後にアニール（熱処理）を700℃で行った工程。

PDA900C:成膜後にアニール（熱処理）を900℃で行った工程。

SiC LT SiC成膜を低温（700℃）で行った工程。

SiC HT SiC成膜を高温（900℃）で行った工程。

可能な限りの多くの組み合わせを準備し、Spring-8での測定を行った。

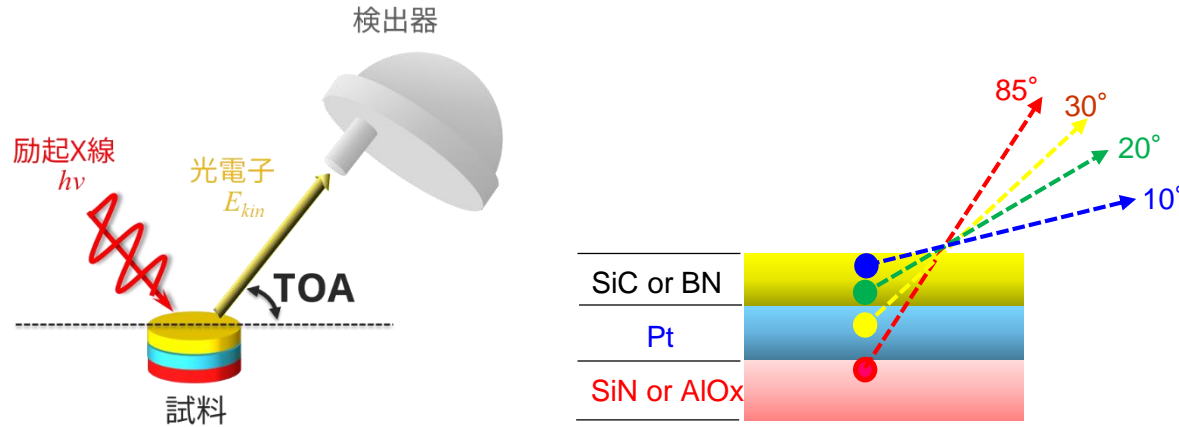
準備したサンプルの目視観察



Spring-8での測定

AR-HAXPES (Angle-Resolved Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy) 測定

- ・脱出角度 (take-off-angle: TOA) の異なる光電子を検出
- ・深さ方向を一分解し、界面構造を解析

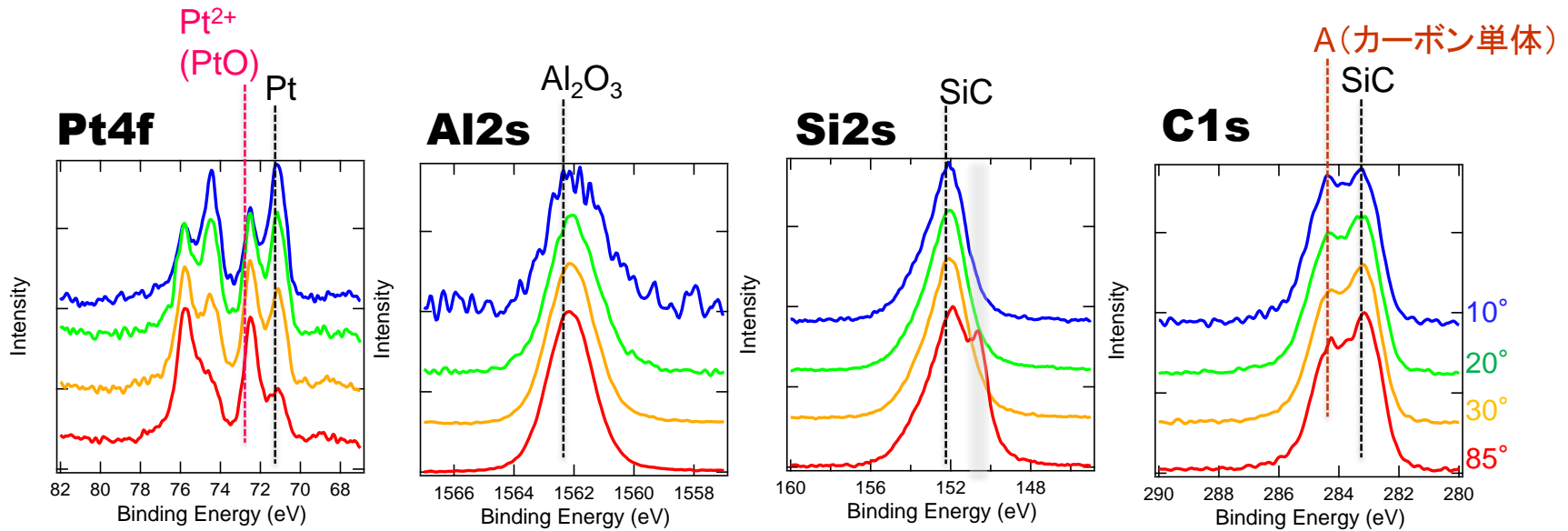


TOA (°)	検出位置		
	SiC, BN	Pt	SiN, AlOx
10	SiC, BN 上部	SiC, BN 界面	Pt界面
20	内部	内部	内部
30	内部	内部	内部
85	Pt界面	SiN, AlOx 界面	内部

*指標としてTOA=85° の場合深さ方向で30nm程度から上の情報が得られ、TOA=10° の場合は5nmから上の情報が得られる。

ID	構造	測定元素	解析狙い
#5 (完全にダメな例)	SiC HT / Pt / AlOx-A	Si2s, Pt4f, C1s, Al1s	Pt/Al ₂ O ₃ 界面の構造変化大きい
#8 (抜本的対策 良例)	SiC HT / Pt / SiN	Si2s, Pt4f, C1s, N1s	Pt/SiN界面の構造変化小さい
#12 (良例)	BN HT / Pt / SiN	Si2s, Pt4f, N1s, B1s	BN/SiN界面の構造変化小さい

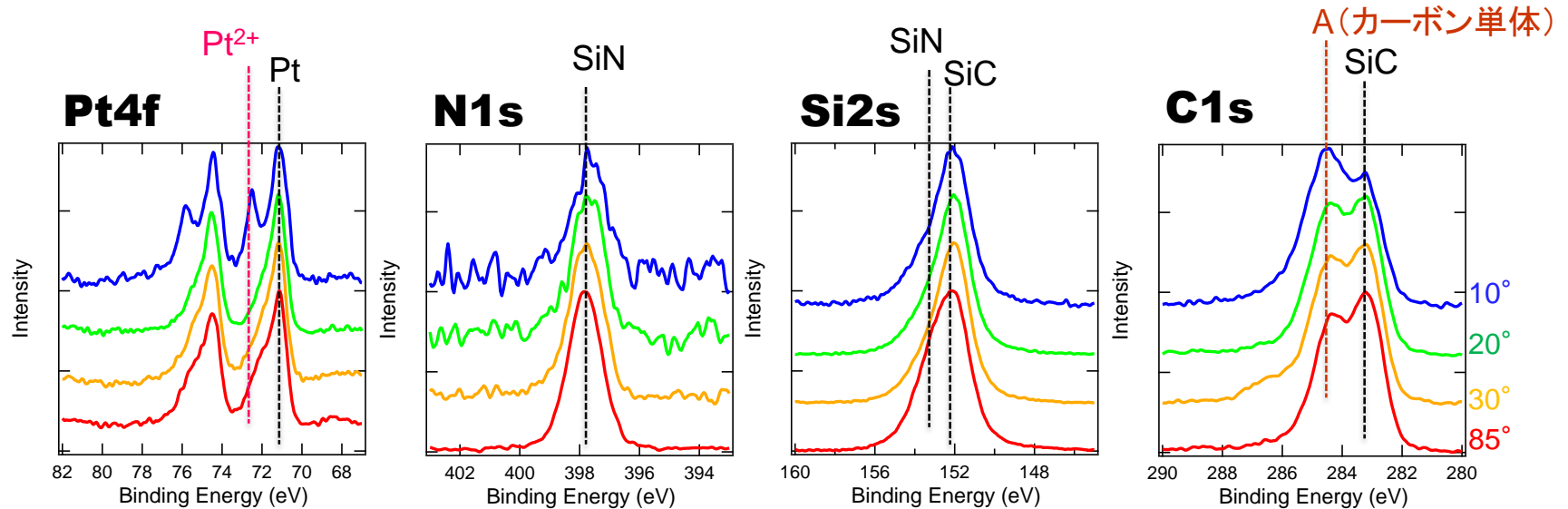
測定結果1 (#5)



- AlO_x/Pt 界面で Al_2O_3 とPtは主に2価化合物(PtO: Pt^{2+} 破線参照)が存在する。Ptの界面と内部で構造変化は大きい。# SiC側との界面も変化
 - ✓ $\text{AlO}_x - \text{Al}_2\text{O}_3$ が内部及びPt界面で形成
 - ✓ Pt - SiC界面及び内部で主に2価化合物。金属も存在。SiC界面側に向かうにつれて金属組成増加。
 - ✓ SiC - Pt/SiC界面でSiC、化合物Aの他に変性物(Si2sの赤色部分: 灰色帯)。内部はSiCと化合物A(N0.8と同種? 結合エネルギー同じ)存在。SiC上部で化合物Aの組成増加。

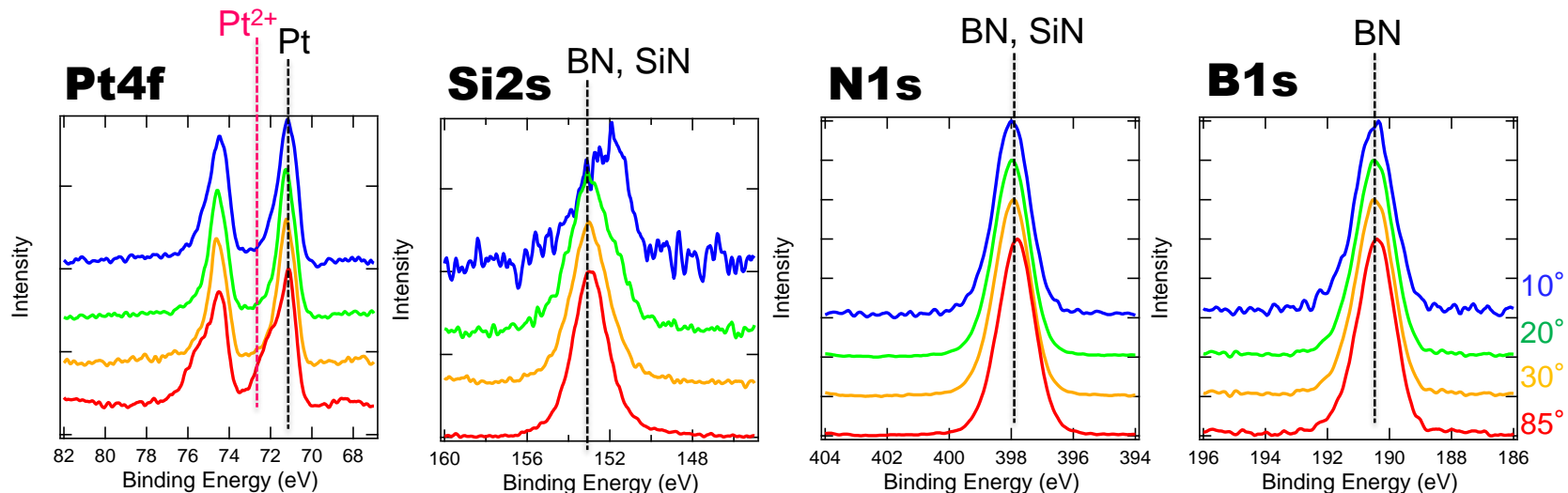
* Pt4f左の2ピークですがPtで見える特徴的な二つのピークのうちのひとつで $4f_{5/2}$ となっています。因みに右側のピークは $4f_{7/2}$ です。

測定結果2(#8)



- SiN/Pt界面でSiNとPt金属(表面で若干の2価化合物: Pt²⁺破線参照)が存在する。界面と内部で構造変化は小さい。
 - ✓ SiN –内部及びPt界面はSiN存在。
 - ✓ Pt –SiN界面及び内部でPt (metal)が存在(+2価化合物が若干形成)。
SiC界面で金属の他に2価化合物が存在。
 - ✓ SiC – SiCの他に化合物A存在。SiC上部で組成増加。ピーク位置からカーボン単体である。

測定結果3 (#12)



- SiN/Pt界面でSiNとPt金属(+若干量の2価化合物: Pt²⁺破線参照)が存在する。界面と内部で構造変化は小さい。
 - ✓ SiN –内部及びPt界面はSiN存在。
 - ✓ Pt –SiN界面はPt (metal)と若干の2価化合物が存在。内部とSiC界面にかけてはほぼPt (metal)のみが存在。
 - ✓ BN – Pt界面より上部にかけてBNが存在。

測定結果4 (#8のTEM)

AIOからSiNへ膜種を変更したサンプルのAR-HAXPES測定結果からは、均一性が改善された初期的な結果を得た。そこでより詳細な分析を行う為、当該サンプルの透過型電子顕微鏡による測定を行いました。

試料: 多層膜試料1点: SiC(10nm)/Pt(10nm)/Si₃N₄(260nm)/Si (#8のサンプル)

分析内容: 供試された試料を集束イオンビーム(以下、FIBと記す)装置に導入し、薄片化を行いTEM観察用試料とした。作製した試料を用いて、TEM観察およびエネルギー分散型X線分光(以下、EDXと記す)装置による元素分析を行った。用いた装置名称および測定条件を下記に示した。

1 FIB加工

装置名: デュアルビーム FIB/SEM複合装置 FEI製 Nova200 NanoLab

加工条件: 加速電圧 30kV

2 TEM観察およびEDX分析

装置名: 多機能分析透過電子顕微鏡 JEOL製 JEM-F200

観察条件: 加速電圧 200kV

透過電子顕微鏡(TEM)像: 明視野像

走査透過電子顕微鏡(STEM)像: HAADF像、明視野像

装置名: エネルギー分散型X線分光分析装置 JEOL製 Dual SDD

(多機能分析透過電子顕微鏡 JEOL製 JEM-F200付属)

分析条件: 加速電圧 200kV

測定結果4 (#8のTEM)

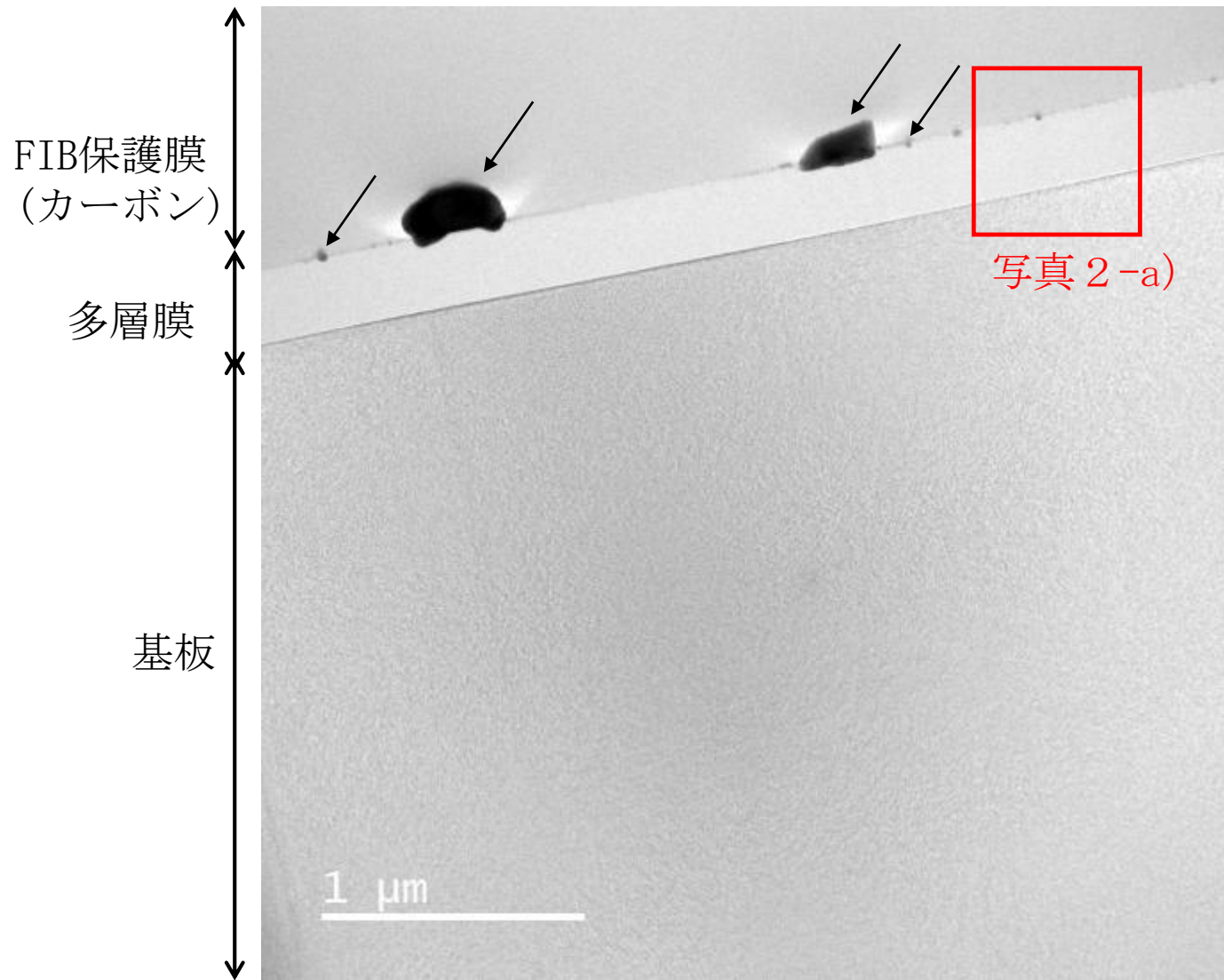
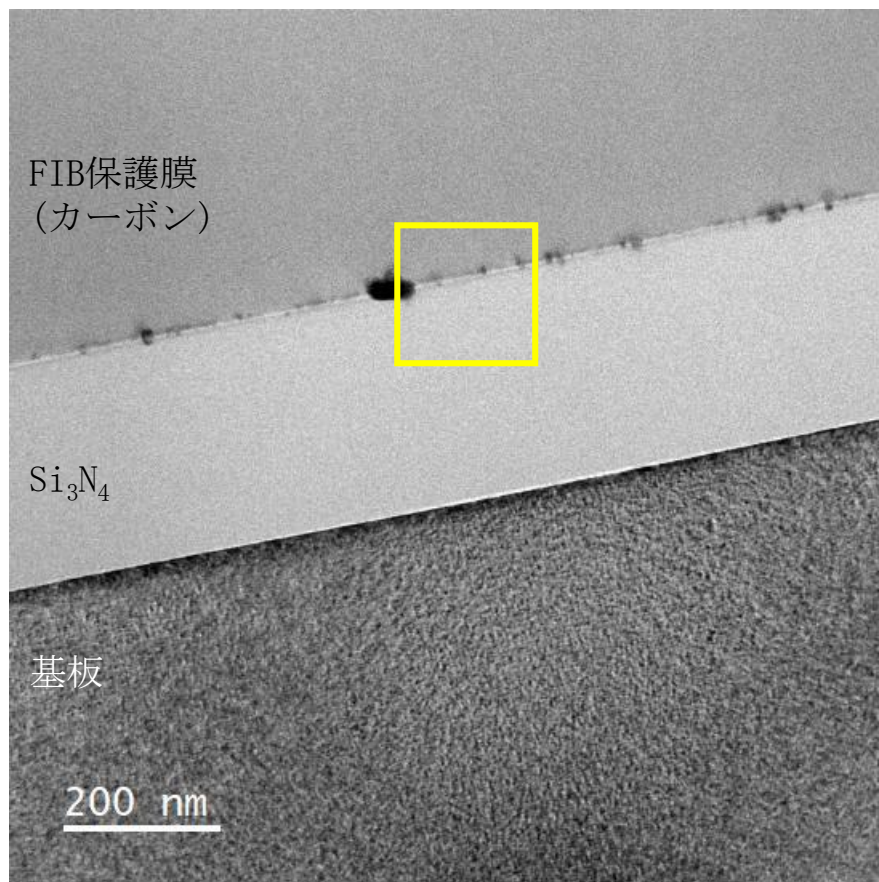
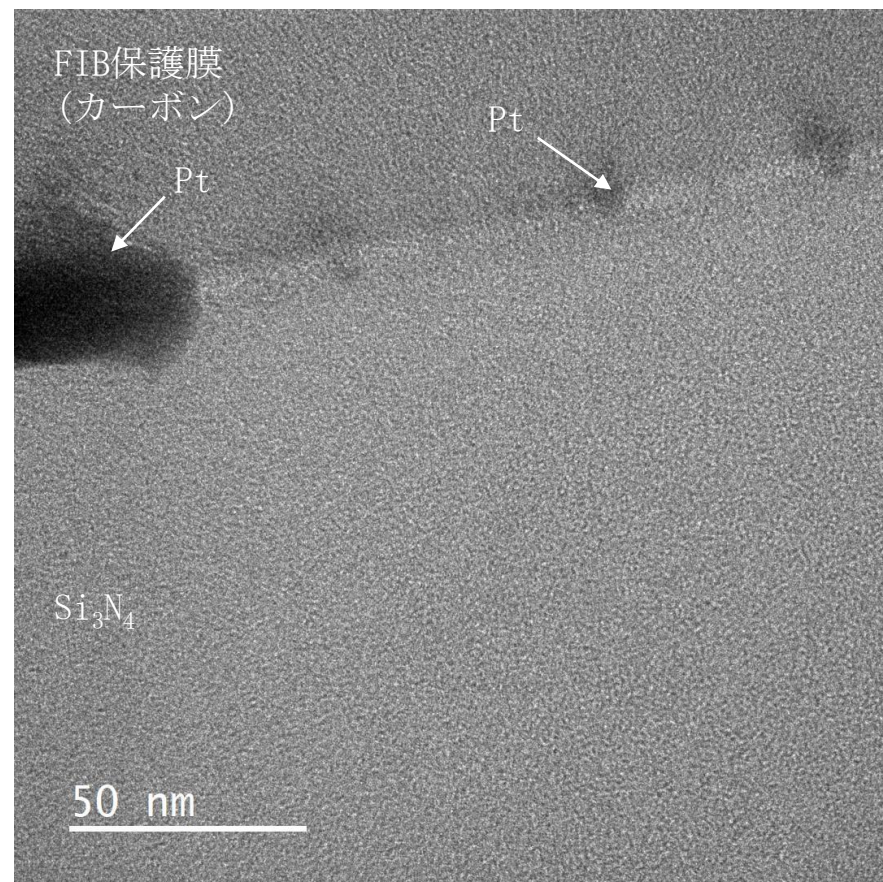


写真1：表面には矢印で示すような、大きさ数～数100nmの粒状物が存在した。後述するEDX分析の結果から、これらはPtと判断された。

測定結果4 (#8のTEM: 断面観察)



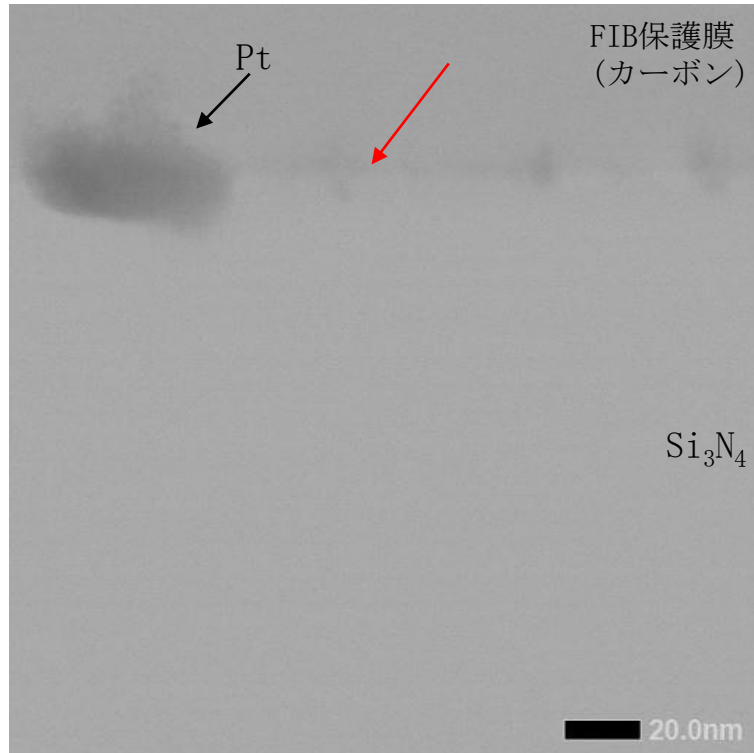
a) 写真1 拡大



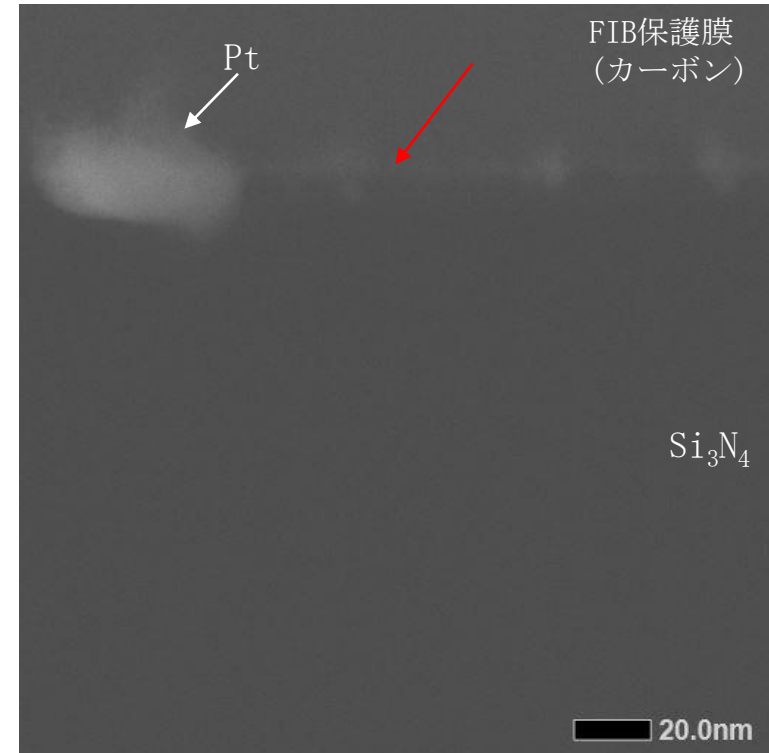
b) 同左黄色枠拡大

・TEMやSTEM像のコントラストから、粗大Pt粒子の無い箇所ではPt層は薄く、一部無い箇所も存在すると推察された。また、Ptは一部 Si_3N_4 層に入り込んでいた。SiC層のコントラストはTEMやSTEM像では不明瞭であった。

測定結果4 (#8のTEM: 断面観察)



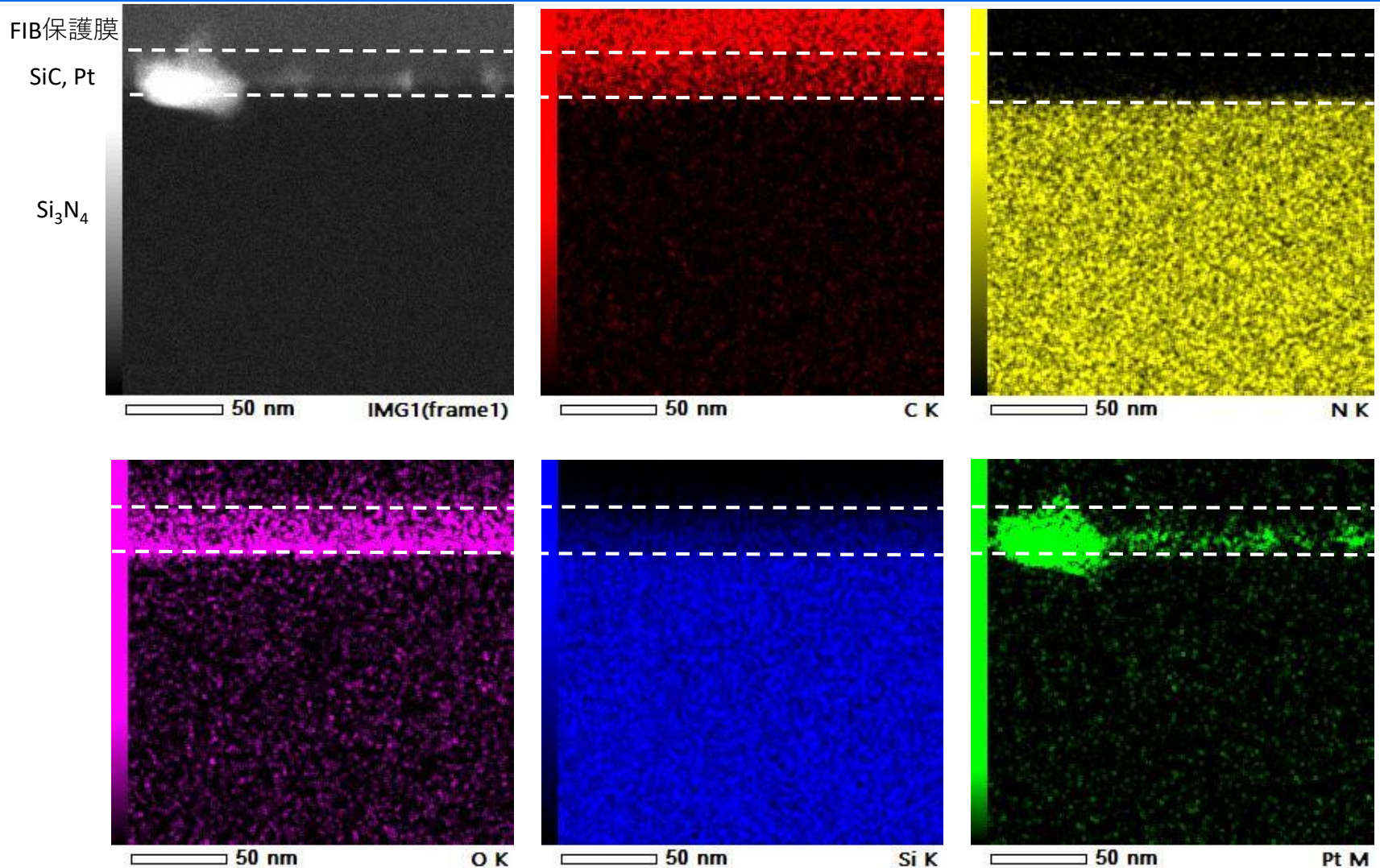
a) STEM-BF



b) STEM-HAADF

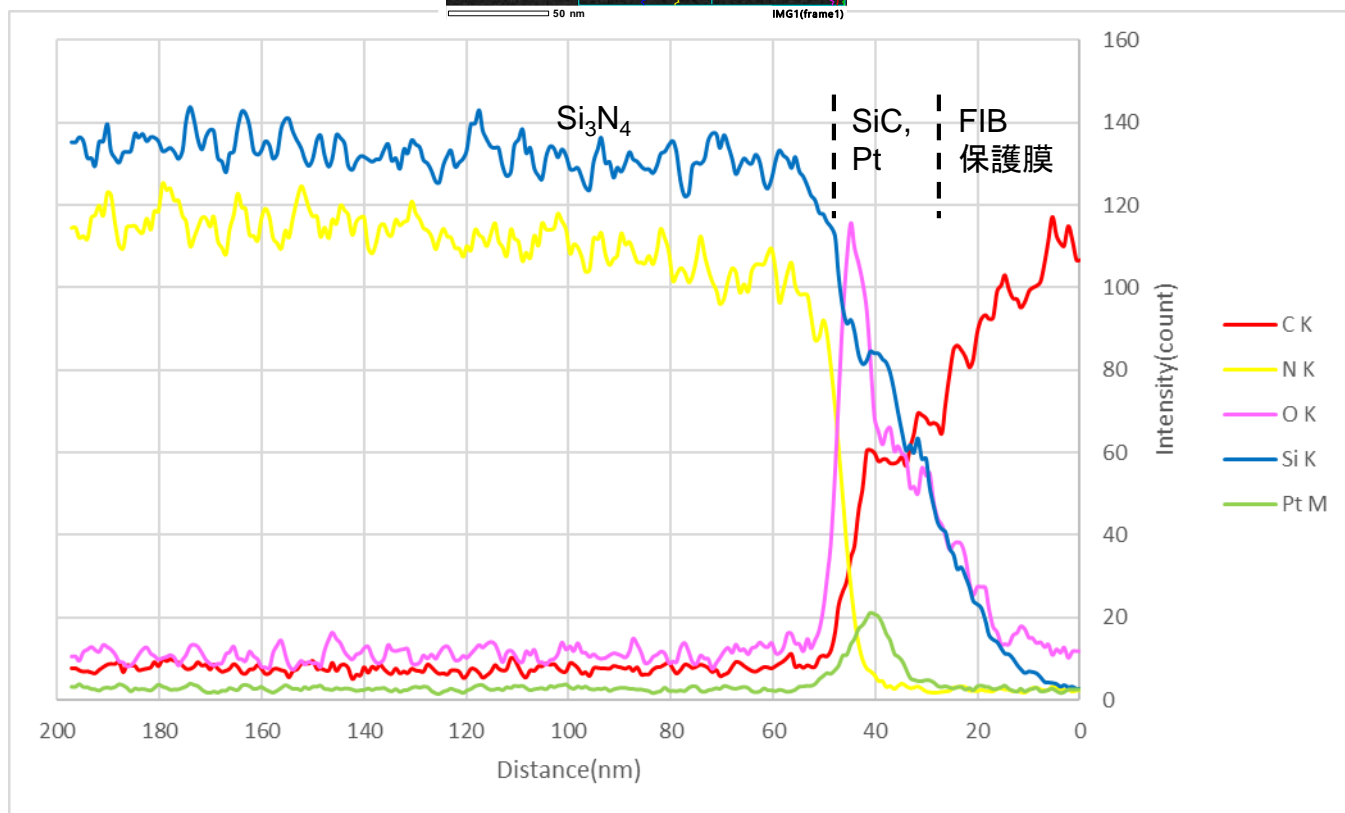
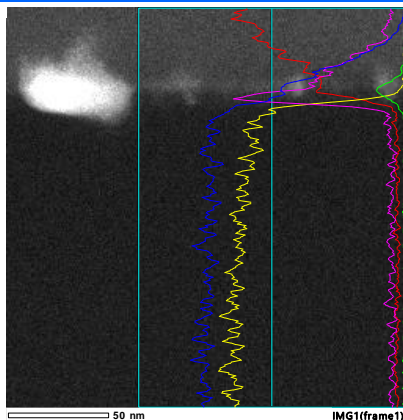
・赤矢印で示すように、Si₃N₄とFIB保護膜の間に、STEM-BFでは薄らと暗いコントラスト、STEM-HAADFでは薄らと明るいコントラストが確認され、これらがPt層に対応すると推察された。

測定結果4 (#8のTEM-EDX マッピング)



・Pt層は薄く存在していること、SiC層とPt層が混在していることが確認された。またSiC層からOが検出された。なお図中の層の境界はガイドラインで厳密なものではない。

測定結果4 (#8のTEM-EDXライン分析)



まとめと今後の課題

- 基材のシリコンとプラチナとのシリサイド化を防ぐためのバリア層としてAlO膜を用いていたがSiN層にすることで大きな構造変化を抑止出来ました。
- 700°C以下のプロセスの場合、金属光沢を残した成膜が可能でした。
- 900°C以上のプロセスの場合、SiN上10nmALDプラチナ層は凝集し数~数百nmサイズのア일랜드状プラチナが出来ていました。その結果金属光沢が消失したと考えます。ただしプラチナ粒子の無い箇所でもプラチナの極薄膜は存在していました。
- ✓ プラチナ極薄膜が安定するバリア層の探索を行いたいと思います。候補として窒化チタン (TiN) を検討いたします。
- ✓ SiC成膜時の酸素源の特定を急ぐ必要があり、材料、装置、プロセス全ての側面で検討いたします。

謝辞

仙台市のご担当者の高橋様、齋藤様には様々なご助言を賜り厚く御礼申し上げます。分析のコーディネート、測定方法のご提案、現地での測定を深夜にまでしていただきました株式会社日産アークの松本様、今井様、荒尾様、飯田様、萩生様、神奈川県産業技術研究所の金子様には厚く御礼申し上げます。

当該トライアルユースが無ければSpring-8での測定を行うことなど考えもせず、課題解決の糸口を探し続けていたかもしれません。

研究開発を行う上で非常に強力な機器としての放射光を改めて認識いたしました。本プロジェクトで得られた成果をもとにより化学材料と薄膜プロセスの研究開発を行い、Athena計画への参入を目指したいと思っております。