

原子シミュレーションを用いた TiN 成膜過程における表面反応の解析

Analysis of Surface Reactions during TiN Thin Film Deposition Process Using Atomic Simulation

大阪大学¹, 東京エレクトロンテクノロジーソリューションズ(株)², Tokyo Electron America, inc.³,

○(M2) 吉田 美結¹, (B) 村上 透唯¹, 門田 太一², 李 虎³, Harry Handoko Halim¹, 森川 良忠¹

Osaka Univ.¹, Tokyo Electron Technology Solutions Limited², Tokyo Electron America, inc.³

○M. Yoshida¹, T. Morakami¹, T. Monden², H. Li³, H. H. Halim¹, Y. Morikawa¹

E-mail: myoshida@cp.prec.osaka-u.ac.jp

DRAM 等の電極材料など半導体部品に使用されている窒化チタン(TiN)薄膜は高アスペクト比の構造に成膜可能な原子層堆積法(ALD)法によって成膜されている。従来、ALD 法による主な TiN 薄膜の成膜方法として塩化チタン(TiCl₄)を Ti 源、アンモニア(NH₃)を N 源とし、TiCl₄ 導入→N₂ パージ→NH₃ 導入→N₂ パージのサイクルを繰り返し成膜する方法が広く用いられている。しかしながら、この成膜過程では低温での成膜過程において Cl 不純物による膜質の低下や TiN 薄膜の面方位の制御が課題である。ALD での成膜の際の表面反応などの原子レベルの詳細なメカニズムや面方位の制御を支配する要因は明らかになっていない。そこで本研究では成膜時の表面反応を原子レベルで詳細に解明することを目的に原子シミュレーションを用いて表面反応の解析を行なった。

今回の発表では、N で終端された(N-)TiN(111)表面において、実際の ALD プロセス(N 源が NH₃ であること)を考慮するために水素(H)で終端された Hterm-N-TiN(111)表面の温度や雰囲気による H の終端状態について、およびその終端状態の表面での TiCl₄ の反応について発表する。

TiCl₄ の吸着エネルギーと吸着の障壁を求めると、表面の N のうち全て H で終端されている構造ではそれぞれ -1.28eV 、 0.7eV 、1 つの H を取り除いてそこに TiCl₄ が吸着した構造では -2.48eV 、 0.2eV となり、表面上の H の状態によって TiCl₄ の反応が変化することが示唆された。そこで、N-TiN(111)表面上で起こりうる反応として、表面上 1NN 同士の 2 つの H から H₂ への脱離、H₂ からの吸着、表面上 H の空の 1NN への移動の 3 つを考慮し、機械学習ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションによって反応障壁を計算した結果、それぞれ約 3eV 、 1.5eV 、 1.5eV であった。これらの表面反応の反応障壁の結果と H の相互作用と吸着エネルギーの結果を元に kMC シミュレーションを行なった。温度は $400\sim 600^\circ\text{C}$ の 50°C 刻みで、真空と実験において H₂ フローを行うことで TiN の抵抗率低下、Cl 不純物低減、表面方向について(111)面の増加が見られたことから、水素雰囲気下で 10 秒間シミュレーションを行なった結果、真空では温度が高くなるのにつれて H 被覆率が下がったのに対し、水素雰囲気では、 500°C までは真空と変わらない挙動だったのに対し、 550°C 、 600°C では、H 被覆率が上昇した。また、(100)表面については真空、水素雰囲気に関わらず、表面上に H の吸着が見られなかった。これらの結果から、温度や H₂ フローによる H 被覆値の変化が、面方位の選択性や Cl 不純物の除去に寄与している可能性があり、被覆率に応じた TiCl₄ の反応について解析を行なったのでその結果と詳細なデータを当日示す。