

# 総合的な材料プロセス解析システムの開発と半導体製造への適用

株式会社日立製作所 日立研究所 小林 金也

Subject : Development of Synthetic Analysis System for Material Processing and Applications to Semiconductor Manufacturing Processes.

Abstract : We have developed a synthetic analysis system which can simulate elementary process and physical property, dynamic behavior of a film structure, and the film profile in the semiconductor manufacturing process. In elementary process and physical property, the calculation program of embedded cluster model based on density functional theory was developed, and surface reactions of Cl and O radicals in the W(100) electrode etching processes were analyzed. We set potentials and potential parameters for molecular dynamics considering with dehydration condensation reaction in the system which consists of Si, O, C, H, and investigated the mechanism of film property changes of  $\text{SiO}_{1.5}(\text{CH}_3)$  in reactive ion etching. We have developed the calculation program of film profile based on the particle method for CVD and sputter processes, and the program which can describe droplet shape of the surface tension control for solder processes.

Author/ Department : Kinya Kobayashi / The Fifth Department of System Research  
Hitachi Ltd. Hitachi Research Laboratory

## 1. はじめに

シリコンIC及びDRAM等の半導体製造では、3年毎の高集積化サイクルに伴い、新規の製造加工プロセスの開発が不可欠であるが、従来の実験のみの試行錯誤的な開発では、膨大な期間・コストが必要となっている。これを削減するため、現在、計算科学への期待が急速に高まりつつある。特に、半導体製造において主要プロセスであるエッチング、CVD(化学気相堆積)、はんだプロセスでは、素過程(表面反応)からマクロ特性(膜形状)に渡って未知の現象が多く、ミクロからマクロまでを総合的に理解した開発が要求されている。このため、本課題では素過程・物性、膜内構造の動的挙動、膜形状に対応できる総合的な解析システム開発を進めている。表1に示す様に素過程・物性解析では表面反応計算用のEmbedded Cluster法プログラムを開発し、W電極エッチングの機構解析に加え新電子材料候補である金属内包(ドーブ)フラーレンの安定構造・電子状態を解析した。膜内構造の動的挙動解析では、Si、O、C、Hから成る系にて脱水縮合反応を取り扱える動力学用ポテンシャル(力場)を設定し、層間絶縁膜： $\text{SiO}_{1.5}(\text{CH}_3)$ の膜質改質機構を解析した。膜形状解析では、粒子モデル膜構造計算プログラム及び、液滴形状の計算プログラムの基礎部分を開発した。

表1 本課題の開発プログラム及び解析適用先

解析対象	基盤技術	新規開発プログラム/パラメータ設定	解析適用先
素過程・物性	密度汎関数法に基づく分子軌道法	表面反応解析用のEmbedded Cluster法プログラム	・電極(W)配線加工表面反応機構 ・新電子材料候補材(フラーレン)特性
膜内構造 動的挙動	分子動力学法	Si, O, C, H系での動力学ポテンシャルパラメータ設定	次世代低誘電率膜の膜質改質機構
膜形状	モンテカルロ形状解析	粒子モデル膜構造プログラム	高密度プラズマCVD絶縁膜形状
	表面張力解析	新規提案の圧力評価式に基づく液滴形状プログラム	はんだなど融解金属の挙動：積層四角蛇口と傾斜板上の液滴挙動



## 2. 素過程・物性解析

### 2.1 表面反応解析

#### 2.1.1 Embedded Cluster法プログラムの開発

半導体配線及び電極として利用される金属材料の製造加工プロセスにおいては、表面への分子・ラジカルの反応特性を理解する事が重要である。表面反応特性を高速・高精度に計算可能とする事を目的にEmbedded Cluster法に基づく分子軌道プログラムを開発した[1]。本プログラムでは、周囲の効果を近似的に取り込むため、(1)分子軌道関数を局在させて電子密度を解析クラスター部とそれ以外の環境部に分解し、(2)環境部の分子軌道が解析クラスター部に侵入させないための射影演算子を含む事を特徴としている。表2はAl表面解析における環境部の電

表2 Al表面の酸素吸着への適用

吸着形態		4配位吸着	ブリッジ吸着
環境領域(解析クラスターの周囲の領域)の電子密度			
結合エネルギー	環境領域有り	8.1eV (2.04 Å) <sup>*</sup>	6.4eV (1.75 Å)
	環境領域無し	7.8eV (2.06 Å)	8.3eV (1.81 Å)

<sup>\*</sup>表面から酸素までの距離

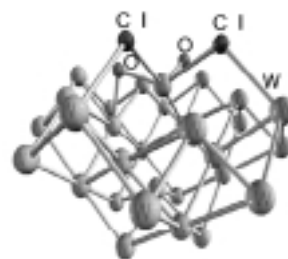


図1 W表面クラスタとCl及びOの反応解析

子密度の計算結果を示したものであるAl表面の酸素吸着では、環境領域有りではbridge吸着が4範囲吸着に比べ結合エネルギーが大きく実験に対応するのに対し、環境領域無しでは逆となった。本計算結果により、比較的少数原子のクラスタ計算でも、現実に対応した解析が可能となる見通しである。

#### 2.1.2 W(100)電極エッチング機構解析

LSI高速化を目的とするゲート電極抵抗低減用に採用されたW電極のエッチング機構の解明を目的にW(100)表面をモデル化した原子クラスタと塩素、酸素ラジカルとの反応を密度汎関数法に基づく分子軌道計算法により解析した(図1)。これから、酸素ラジカルが存在するとWW間の結合構造を壊してエッチングが容易になる事が判明し、かつ化学反応で表面に生成する前駆体が $WCl_2O_2$ 構造である事が判明し、エッチングによる気化生成物が $WCl_2O_2$ 分子であると特定できた。これはウエハ表面上にW電極が無い場合はO/Cl比率増加により、ポリSi膜のエッチング速度が減少するが、W電極が存在する場合は、W電極及びポリSi膜が両方エッチングされる実験事実と対応している。

## 2.2 新材料の物性解析

次世代以降の電子材料の候補として期待されている金属内包フラーレン、アルカリ金属ドープ $C_{60}$ は原子構造・電子状態が不明なものが多い。このため密度汎関数法に基づく分子軌道法により原子構造・電子状態を解析した[2]。最近大量に合成・分離されはじめた希土類を内包した金属内包フラーレン、 $La@C_{60}$ と $Eu@C_{60}$ の分子及び固体の安定構造及び電子状態を解析した。その結果、何れの場合も希土類原子はケージの中心からずれた位置に存在することがわかった。しかし、このずれによる電気双極子モーメントの大きさは水分子と同程度であり、原子1個あたりの電気双極子モーメントとしてはそれほど大きくないことが判明した。

### 3. 膜内構造の動的挙動解析

#### 3.1 Si、O、C、H系の力場設定

現在、半導体絶縁膜は素子高速化を目的に従来のSiO<sub>2</sub>膜からSiOCHなどの無機/有機元素を含むハイブリッド系もしくは有機系の膜に移行しつつある。これらの絶縁膜の緒性質(イオン照射による膜の変質など)を調べるためには、原子間の結合の生成及び切断を考慮している力場が必要となるが、現在このような化学反応を扱える力場に関する報告は見当たらない。このためSiO<sub>2</sub>力場をベースに、密度汎関数法に基づく分子軌道法を用いてC、Hが入るように力場を開発した。これにより、イオン照射による膜の改質現象を解析することが可能となった。さらに脱水過程の分子動力学の計算を可能とした[3]。

#### 3.2 低誘電率層間絶縁膜SiO<sub>1.5</sub>(CH<sub>3</sub>)膜の改質機構

次世代層間膜として期待されているSiO<sub>1.5</sub>(CH<sub>3</sub>)膜はO<sub>2</sub>プラズマアッシングでレジスト除去を実施すると、膜質が変化して、耐湿性の低下、誘電率の上昇、希HF液による溶解速度の増大が観測される。しかしながら、O<sub>2</sub>-RIE (reactive ion etching) プロセスでは、ある条件下では、前述の膜質の変化がおきず、改質層ができる。改質層を作ることは耐湿性、誘電性などの膜質低下を防ぐために重要である。適度な膜厚の改質層を得るためには膜質が改質されるメカニズムの解明と指針が要求されている。本改質現象の解明として、分子動力学法によりSiO<sub>1.5</sub>(CH<sub>3</sub>)構造(図2)にOイオンを打ち込んだときの膜構造変化を調べた。その結果O<sub>2</sub>プラズマアッシングではラジカルのみが膜表面に降ってきて、OH基に置換されポーラスな膜となるが、O<sub>2</sub>-RIEでは、OラジカルとともにOイオンが280eV程度の速度で降ってくる事がプラズマ解析で判明した。動力学計算よりこの高速イオンの衝突熱が膜内を伝播し(図3)、膜内のOH基が脱水縮合することにより密度が高くなり、改質層を生成する事が判明した[3]。

### 4. 膜形状解析

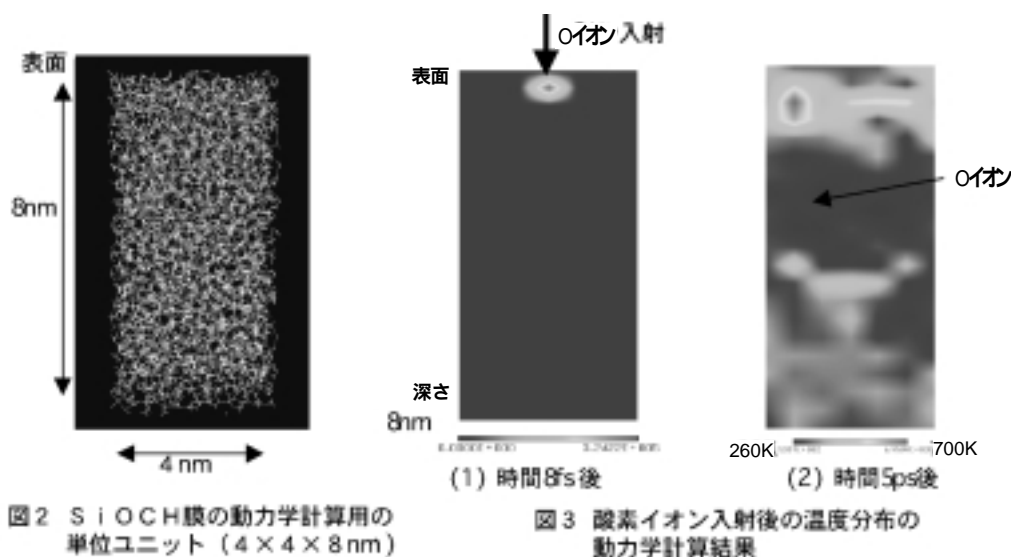


図2 SiOCH膜の動力学計算用の単位ユニット (4×4×8 nm)

図3 酸素イオン入射後の温度分布の動力学計算結果

#### 4.1 粒子モデルに基づく膜構造計算プログラムの開発

表面上に形成された溝への酸化膜、金属膜などのCVD及びスパッタによる成膜では膜内密度分布、コラム構造が、膜信頼性に大きく影響する。このため、入射粒子の集合体を、有限の大きさを持ち、変形しない粒子(円盤)として取り扱う事により、上記物理量が評価可能な下記特徴を持つ計算プログラムを開発した。(a)入射粒子の集合体を有限半径の模擬粒子(円盤)と仮定。(b)モンテカルロ計算に基づき、模擬粒子の速度分布を確率的に発生。本速度分布は気相解析部で計算した表面入射粒子分布を利用可能(c)粒子は表面原子に衝突し、表面拡散・再放出が生じる。これらが無い場合はそのまま吸着する。(d)表面拡散がある場合、拡散長さの範囲で最安定となる場所に粒子を移動

する。開発した計算プログラムを利用して、配線間の溝を埋め込んだ計算例を図4に示す。本図の膜は模擬粒子の集合体で構成されている。本図から(1)拡散を考慮しない場合は顕著な歯状構造となり、(2)拡散有り(拡散長さ0.02 μm)では、無しに比べ密度及びコラムの幅が大きくなる事が分かる。高密度プラズマ装置による配線溝間の絶縁膜埋め込みにおいて、基板に印加するバイアス電力が0の場合の膜構造は、拡散無しの膜構造の計算結果に近い事が判明した。

#### 4.2 表面張力支配の液滴形状の計算プログラムの開発

はんだ表面実装プロセスの様に、固体境界上の熔融金属挙動を取り扱うプロセスでは、接合部での良・不良の分岐現象を解析可能なシミュレーション技術が強く望まれている。このような良・不良の分岐現象を扱うためには熔融金属の形状解析において、(固液、液固)の遷移状態の形状を的確に計算可能なモデルが必要である。ところが、遷移状態を取り扱える従来の液滴形状解析手法においては、表面張力は表面曲率に依存し、表面曲率は空間座標による非線形微分として与えられる。このため、液体と接触する固体の境界条件が複雑になると、連立非線形微分方程式を解く必要があり、境界が簡単な場合(例えば平板上の液滴形状)以外への適用は困難であった。今回、微分方程式を解く事無く、空間格子の座標点から、高精度に圧力を評価できる新規の圧力評価関数を導出した。新規提案の関数式(図7)は、多階の微分が解析式で表現出来るため、従来困難であった一般の固体面での(a)接触点での圧力、(b)遷移状態の解析が可能となった[4]。

新規提案の圧力評価関数式に基づく、表面張力支配の液滴形状計算プログラムの基本部分を開発した。これによる蛇口の液滴形状の計算結果を図7に示す。5.0 Gまでは安定な形状となるが8.1 Gでは不安定な形状となり、液滴が分裂する遷移状態の形状を評価可能である事が判明した。さらに本モデルを楕円・四角蛇口及び傾斜板上の液滴に適用した(図8)。

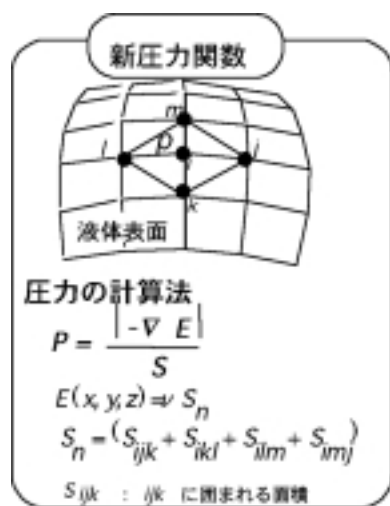


図7 新圧力関数及び液滴形状解析結果

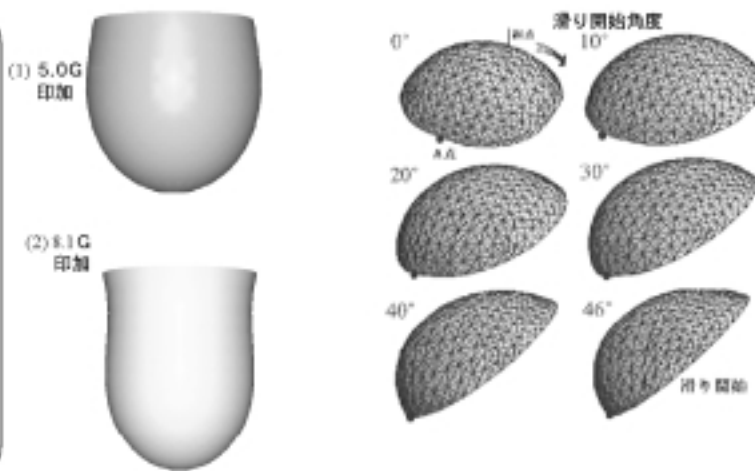


図8 傾斜板角度と液滴形状の関係

#### 5. 参考文献

- [1] A . Sano and K . Kobayashi, " Investigation of Oxygen on Metal Surface by Embedded Cluster Model ", 2000 March Meeting Abstract of American Physical Society, p799-800.
- [2] S . Suzuki et al, " Density Functional Study on Geometry and Electronic Structure of Eu@C60 " to be published Chem. Phys. Lett. (2000) .
- [3] A . Koike and K. Tago, " The Study of Property Changes of Methyl Silicon Oxide Films in Ashing Process ", 2000 March Meeting Abstract of American Physical Society , T21.003.

[4] L. Chang and Park Minseok, "Bistability of the liquid bridge under lateral oscillation", to be published Physics of Fluid.

## 6. ネットワークの活用

株式会社 日立製作所 日立研究所と筑波大 中尾研究室間で、計算結果のデータ受け渡しにネットワーク (SINET など) を活用中。

## 7. まとめ及び今後の予定

半導体製造プロセスにおける 素過程・物性、膜内構造の動的挙動、膜形状解析に対応できる総合的な解析システム開発を進めている。

密度汎関数法に基づく Embedded Cluster 法の計算プログラムを開発し、Cl、Oラジカルによる新電極材料W表面のエッチング反応、と共に金属内包フラーレンの安定・電子状態を解析した。

Si, O, C, Hから成る系にて脱水縮合反応を取り扱える動力学計算用の力場を設定し、低誘電率層間絶縁膜 SiO<sub>1.5</sub> (CH<sub>3</sub>) の酸素イオン照射による膜質改質メカニズムを解明した。

CVD・スパッタ成膜形状解析用の粒子モデル膜構造計算プログラム及び、はんだなどの表面張力支配液滴形状の計算プログラムを開発した。

今後、上記計算プログラムの完成、システム化と共に、新材料(Ruなど)の半導体製造プロセスの総合的な解析及び、候補新材料の特性解析へ適用する。

## 8. 研究実施体制

氏名	所属	役職	研究開発項目
小林金也	株式会社 日立製作所日立研究所 情報第五研究部 計算科学グループ	主任研究員	クラ解析用の環境ポテンシャル計算プログラムの開発
佐野彰洋	株式会社 日立製作所日立研究所 情報第五研究部 計算科学グループ	研究員	クラ解析用の環境ポテンシャル計算プログラムの開発
小池麻子	株式会社 日立製作所日立研究所 情報第五研究部 計算科学グループ	研究員	動力学用ポテンシャルパラメータ設定
大嶽敦	株式会社 日立製作所日立研究所 情報第五研究部 計算科学グループ	研究員	粒子モデル膜構造計算プログラムの開発
李榛	株式会社 日立製作所日立研究所 電子材料研究部 電子機器材料グループ	主任研究員	液滴形状計算プログラムの開発
Park Minseok	株式会社 日立製作所日立研究所 電子材料研究部 電子機器材料グループ	ポストドク	液滴形状計算プログラムの開発
田子一農	株式会社 日立製作所日立研究所 情報第五研究部 計算科学グループ	主任研究員	半導体製造などへの適用に関する研究
数見秀之	株式会社 日立製作所日立研究所 情報第五研究部 計算科学グループ	主任研究員	半導体製造などへの適用に関する研究
中尾憲司	筑波大学物質工学系	教授	半導体製造などへの適用に関する研究
鈴木修吾	筑波大学 物質工学系	講師	半導体製造などへの適用に関する研究
岡田晋	筑波大学 物質工学系	助手	半導体製造などへの適用に関する研究

研究協力者

Jongbae Hong	韓国ソウル大学自然科学系物理	教授	液滴形状計算プログラムの開発
--------------	----------------	----	----------------