

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.

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

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 of materials, the calculation program of embedded cluster model based on density functional theory was developed. Using density functional theory, surface reactions of radicals in the W and Ru electrode processes were analyzed, and high Tc materials of C60 compounds were proposed. We set potential parameters for molecular dynamic simulations 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.

1. はじめに

半導体製造では、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、膜質）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・材料物性、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を開発した。表1に示す様に、素過程・材料物性解析では表面反応分子軌道計算用のEmbedded Cluster法プログラムを開発した。さらに、密度汎関数法により、新電極材のWとRuのラジカル反応を解析し、ナノデバイスの候補である金属内包フラーレンの安定構造・電子状態の解析、及び超伝導転移温度の高いC60化合物を提案した。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一般固体面上のはんだなどの液滴形状を解析出来る計算プログラムを開発した。

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・材料物性	密度汎関数法	表面反応分子軌道解析用のEmbedded Cluster法プログラム	・電極材(W, Ru)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：楕円四角蛇口、傾斜板上の液滴、液体ブリッジ

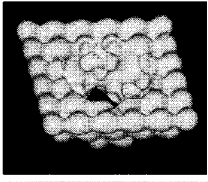
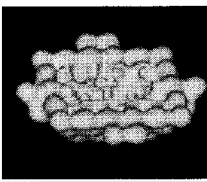
2. 素過程・物性解析

2.1 表面反応解析

2.1.1 Embedded Cluster法プログラムの開発

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。本手法の検証のためAl、銅、金表面上への酸素吸着反応を解析した。

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)*	6.4eV (1.75 Å)
	環境領域無し	7.8eV (2.06 Å)	8.3eV (1.81 Å)

*表面から酸素までの距離

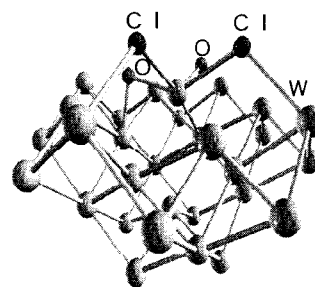


図1 W表面クラスターとCl及びOの反応解析

Al表面の酸素吸着では、環境領域有りでは、4配位吸着がbridge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になった(表2)。これから比較的少数原子のクラスター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ーと塩素、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た。

2.1.3 Ru(0001)表面と O_2 の反応性解析

次世代の新電極材料候補であるRuのCVDプロセスではRu表面と酸素の反応を理解することが重要であるが、実験的には良く理解されていない。このため、密度汎関数法に基づき、Ru(0001)表面を模擬したクラスターと O_2 を吸着させ、さらに、 O_2 吸着後のクラスター表面に O_2 を多重吸着させたところ下記結果を得た[2]。(1) O_2 分子は遷移状態無しで、Ru表面上に解離吸着。実験結果と対応。(2) O_2 吸着後の表面部位にも O_2 分子が解離して多重吸着する。

2.2 新材料の物性解析

2.2.1 C60系物質の超伝導機構解析

C60は分子性固体であるにも関わらず、アルカリ金属との化合物で33 K、また、電界効果トランジスタ(FET)を用いて117 Kという、高い転移温度をもつ超伝導物質であることが明らかになりつつある。この超伝導の発現機構の解明を目的に理論的研究を行った[3]。その結果、C60における超伝導は動的ヤーン-テラー効果により引き

起こされていることで説明できた。この動的ヤーン-テラー効果はC60の超伝導を理解する上で、実空間的な描像として有効である。さらに、C60の超伝導を波数空間でみたときには動的ヤーン-テラー効果と等価な描像としてスール-近藤機構によってこれを理解できることが判明した。さらに、C60化合物についての密度汎関数法の計算結果から、これらが転移温度Tcの高い超伝導物質であることを理論的に予想した。

2.2.2 金属内包フラーレンの構造と電子状態

C60やC82などのフラーレン分子の内部に金属原子を閉じ込めた分子は金属内包フラーレンとして知られているが、その構造と電子状態を密度汎関数法に基づき解析した[4]。初めに、La@C82の構造と電子状態を求めた。その結果、C82ケージの違いによるLa@C82分子の異性体を区別するには、核四極子相互作用の計算が有用であることが判明した。特に、異方性因子の違いが異性体によって顕著であることが分かった。次に、Eu@C60の構造と電子状態の計算結果から、Euの二つの6s電子がC60ケージに移動し、かつ、そのスピンのEuの4f電子と逆向きとなるが判明した。これは、C60ケージ上の伝導電子とEuに残された4f電子の間に反強磁性的な結合があることを意味する。

3. 膜内構造の動的挙動解析

3.1 Si、O、C、H系の力場設定

LSIの層間絶縁膜はSiO₂から無機/有機元素を含むハイブリッド系又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、現在の様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SiO₂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[5]。

3.2 低誘電率層間絶縁膜SiO_{1.5}(CH₃)膜の改質機構

SiO_{1.5}(CH₃)膜はO₂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、O₂-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。本改質現象の解明として、分子動力学法によりSiO_{1.5}(CH₃)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O₂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、O₂-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高密度化して、改質層を生成する事が判明した。

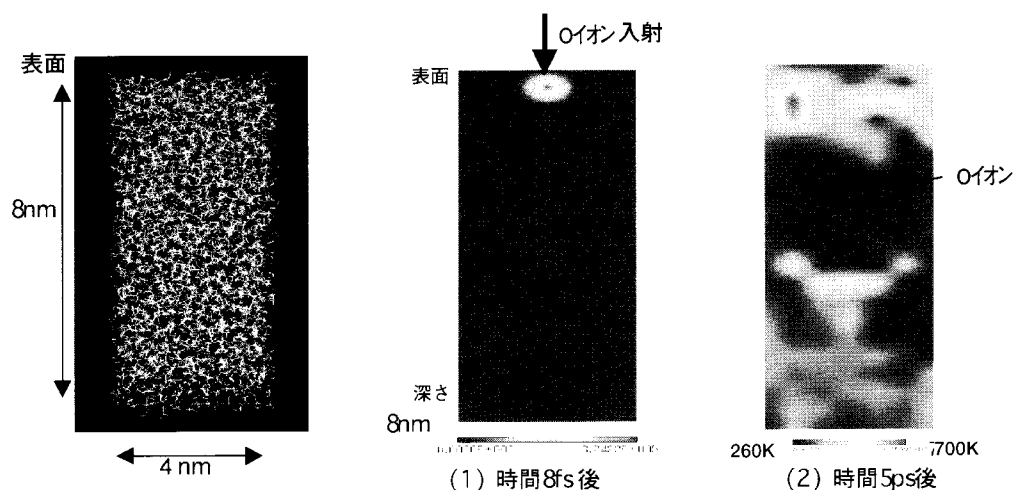


図2 SiO_{1.5}(CH₃)膜の動力学計算用の単位ユニット(4×4×8nm)

図3 酸素イオン入射後の温度分布の動力学計算結果

4. 膜形状解析

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、上記物理量を評価可能な下記特徴の計算プログラムを開発した。(1) 入射粒子の集合体を有限半径の模擬粒子(円盤)と仮定。(2) モンテカルロ計算に基づき、粒子の速度分布を確率的に発生。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。(3) 粒子は表面に衝突し、表面拡散・再放出が生じる。これらが無い場合は吸着。(4) 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。本手法から高密度プラズマ装置による溝埋め込み膜の形状は、基板に印可するバイアス電力が0では拡散無しの膜構造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4)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(1)接触点での圧力、(2)遷移状態の解析が可能となった。本手法により任意形状の蛇口、傾斜板上の液滴挙動に加え、図5に示すような液体ブリッジに適用した [6]。さらに、従来、遷移過程における動的解析では、表面を代表する点のスケールで鋸の歯状の波が生じそれが成長し計算を不安定化させていた。そこで、新規提案の圧力関数を表面張力を持つ無重力下の液滴の運動に適用したところ、上記不安定性は生じず、安定的に解析が可能であることが分かった。

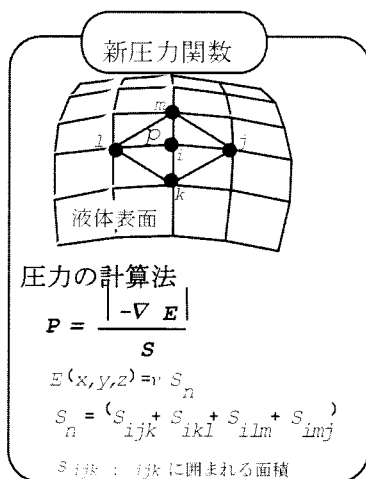


図4 新圧力関数及び液滴形状解析結果

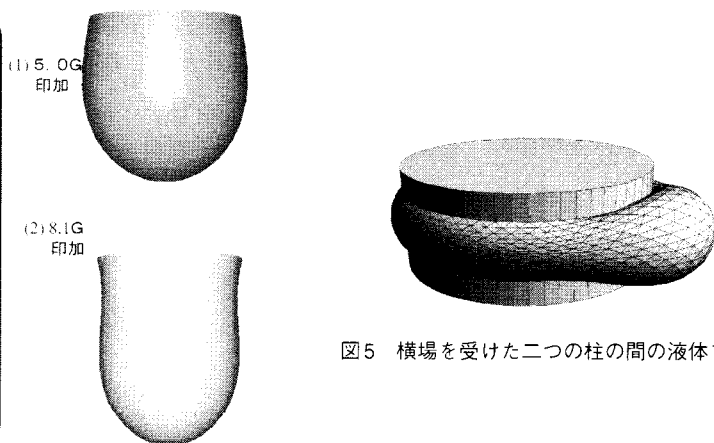


図5 横場を受けた二つの柱の間の液体ブリッジ

5. 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、入力データと計算結果のデータ受け渡しにネットワーク (SINETなど) を活用した。

6. まとめ

半導体製造プロセスなどの材料プロセスにおける (1) 素過程・材料物性、(2) 膜内構造の動的挙動、(3) 膜形状解析に対応できる総合的な解析システムを開発した。

- (1) 密度汎関数法 (DF) に基づく Embedded Cluster 法の計算プログラムを開発。DF 法により、W加工と Ru-CVD での表面上のラジカル反応を解析。超伝導転移温度の高い C60 化合物を提案。
- (2) 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。低誘電率層間絶縁膜 $\text{SiO}_{1.5}(\text{CH}_3)$ の酸素イオン照射による膜質改質メカニズムを解明。
- (3) 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を開発。はんだなどの表面張力支配液滴形状を解析可能とする新圧力関数と計算プログラムを開発。

7. 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 情報第六研究部 計算科学ユニット	主任研究員	クラス解析用の環境テンソ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 情報第六研究部 計算科学ユニット	研究員	クラス解析用の環境テンソル計算プログラムの開発
大嶽敦	株式会社 日立製作所 日立研究所 情報第六研究部 計算科学ユニット	研究員	粒子モデル膜構造計算プログラムの開発
李燦	株式会社 日立製作所 日立研究所 電子材料研究部 電子機器材料ユニット	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 電子機器材料ユニット	臨時	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 情報第六研究部 計算科学ユニット	主任研究員	半導体製造などへの適用に関する研究
教見秀之	株式会社 日立製作所 日立研究所 情報第六研究部 計算科学ユニット	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

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
--------------	----------------	----	----------------

8. 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.
- [2] A. Ootake, and K. Kobayashi, "Investigation of Chemisorption O₂ Molecules on Ru (0001) Surface by Density Functional Molecular Orbital Method". 2001 March Meeting Abstract of American Physical Society.
- [3] S. Suzuki et al, "Theoretical Study on the Superconductivity Induced by the Dynamic Jahn-Teller Effect in Alkali-Metal-Doped C60" J. Phys. Soc. Jpn., 69, 2615 (2000).
- [4] S. Suzuki et al, "Density Functional Study on Geometry and Electronic Structure of Eu@C60". Chem. Phys. Lett. (2000).
- [5] 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.
- [6] M. Park, et al, "Phase transition and critical phenomena in the liquids bridge under lateral acceleration". Physical Review E. 64, 2001.