

非線型の表面反応を示す系に対するカバレッジのシミュレーション

金, 炳勲
九州大学大学院総合理工学研究科

秋山, 泰伸
九州大学機能物質科学研究所

今石, 宣之
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/7889>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 12 (1), pp.15-19, 1998-07-31. 九州大学機能物質科学研究所

バージョン :

権利関係 :

非線型の表面反応を示す系に対するカバレッジのシミュレーション

金 炳 勲*・秋 山 泰 伸
今 石 宣 之

Step Coverage Simulation for Non-linear Surface Reaction

Byunghoon KIM, Yasunobu AKIYAMA and Nobuyuki IMAISHI

Step coverage simulation code was newly developed. This code, which is a kind of test particle Monte Carlo method, can simulate the step coverage with non-linear surface reaction, for example Tungsten (W) thermal Chemical Vapor Deposition (CVD) using hydrogen (H₂) and hexafluoro Tungsten (WF₆). The availability of this code was examined by the comparison of the experimental obtained step coverage and simulated one through W-CVD. The simulation results well explained the WF₆ concentration dependency of step coverage of W film grown on the silicon substrate. The step coverage of film grown at 773K and in low WF₆ concentration becomes poor coverage, however the film grown in high WF₆ concentration shows good coverage. Under high WF₆ concentration, the growth rate reaches the ceiling, namely the growth rate have the same value on the any position in the trench, and consequently the step coverage became good.

1. 緒言

CVD(Chemical Vapor Deposition)反応系の中には、表面反応速度が成膜前駆体濃度の一次に比例しない場合も多数ある¹⁻³⁾。非線型の表面反応速度を持つ系に対してもミクロスケールやサブミクロスケールでの微細加工、配線技術の確立をめざしてカバレッジに関する研究が盛んに行われている。しかし、カバレッジシミュレーターの大部分は表面反応速度が成膜前駆体(系によっては原料)濃度の一次関数(線型反応)の場合を対象にしたものであり、そのシミュレーターを非線型表面反応系に対してそのまま適用することはできない。また、非線型反応を考慮したシミュレーション法の報告⁴⁾もあるが気相内の分子衝突を無視していたり、拡散現象(Low Pressure CVDの場合拡散方程式ではトレンチ内の成膜前駆体の移動を記述できない。)を仮定している等の問題がある。本報では、非線型表面反応に対応できるシミュレーションアルゴリズムの開発を行ない、同方法を非線型表面反応であるといわれているタングステンの熱CVD(W-CVD)に適用した結果について報告する。

2. シミュレーション法

表面反応速度が、成膜前駆体濃度に一次(線型表面反応)の場合のモンテカルロ法を用いたカバレッジシミュレーション法については、報文(5),(6)に詳述している。

一般にモンテカルロ法を用いたステップカバレッジのシミュレーションでは、表面反応速度(r_s)が表面近傍での成膜前駆体濃度(C_i)の一次関数で表されると仮定し、表面反応を単純な確率過程(物理過程)で置き換える。ここで、反応性付着確率(η : 固体面と衝突した成膜前駆体がある場で膜になる確率)という概念を導入すると r_s は、

$$r_s = k_s C_i = \frac{1}{4} \eta V_i C_i \quad (1)$$

となる。ただし、 V_i は成膜前駆体の熱平均速度。つまり、表面反応速度定数(k_s)は次式で η と関係づけられる。

$$k_s = \frac{1}{4} \eta V_i \quad (2)$$

線型の表面反応の場合、 k_s 、 η は濃度に依存せず、温度のみの関数である。

式(1)は線形の表面反応に対して用いられている反応

受理日 1998年6月19日

*九州大学大学院総合理工学研究科

性付着確率と表面反応速度の関係式であるが、ここでより一般系の表面反応速度式に拡張する。

$$r_s = f(C_i) \cdot C_i = \frac{1}{4} \eta^* V_i C_i \quad (3)$$

ここで、 η^* を見かけ上の反応性付着確率と定義する。ちなみに、線型表面反応の場合の式(1)は式(3)で $f(C_i)$ が濃度の関数でない場合と考えることができる。

η^* は次式で $f(C_i)$ と関係づけられる。

$$\eta^* = \frac{f(C_i)}{\frac{1}{4} V_i} \quad (4)$$

この η^* を使用して、表面に衝突した場合の成膜前駆体の処遇を決定すれば、表面での反応過程を確率論的に処理可能である。ただし、非線型表面反応の場合、この見かけ上の η^* がローカルな前駆体濃度 C_i の関数である点が、線型表面反応系と異なる。つまり、 η^* が濃度の関数であるために、トレンチ上および内部の表面の場所場所でその値が異なる。また、式(4)からわかるように η^* の値を決めるためには C_i の値が必要であり、逆に C_i の値は、ローカルな表面反応速度(つまり η^* の大きさ)で変化する、つまり η^* の値がわからないと決定できないということになる。そこで、図1に示すアルゴリズムを用いて、初期の η^* と C_i の値を繰り返し法によって決定した。繰り返し法の計算手順は以下ようになる。

- ① 初期値として適当な η^* の分布を仮定する。
- ② 仮定した η^* に従い、各表面位置での反応処理(反応して膜になるか、気相中に再飛散するか)を行う。
- ③ 表面と衝突した分子数をカウントし積算する。衝突数は表面近傍の気相中の濃度に比例しているので、トレンチ上部の積算値(濃度 C_u)に対応)と各場所での積算数を比較することで C_i の分布を決定できる。

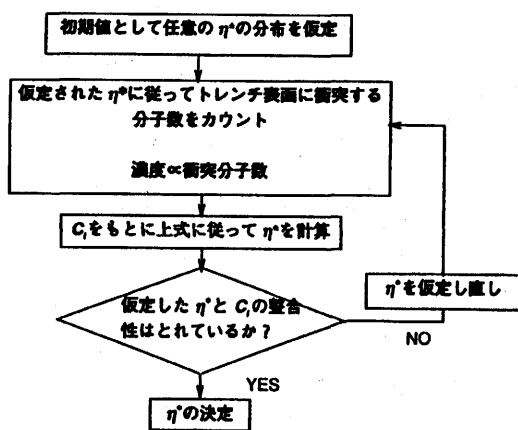


Fig. 1 Calculation procedure for determination of η^* .

- ④ ①で仮定した η^* と、③で求めた C_i を使って式(4)から求めた η^* とを比較する。両者の間に矛盾があれば新しく濃度から計算した η^* を用いて②~③の手順を繰り返し η^* の値を決め直す。

- ⑤ 仮定した η^* の分布と濃度分布から計算される η^* の分布に矛盾が無くなったところで、その η^* を初期の分布として、膜成長のシミュレーションを始める。

計算領域を図2に、プログラム中での η^* の値を決定するための具体的な手続きを図3に示す。図2中の白いセルおよび灰色のセルは気相、黒いセルはトレンチ基板を表している。灰色のセルはトレンチ表面に接しており、ローカルな気相の濃度を計算するためのカウンター、および見かけ上の反応性付着確率記憶用の配列を持っている。

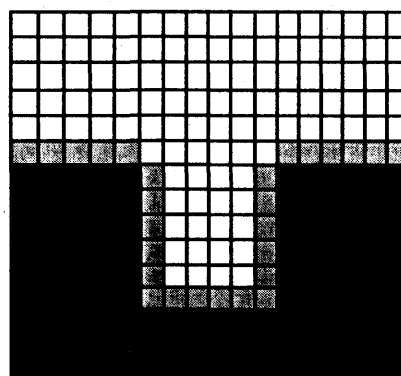


Fig. 2 Calculation domain of Monte Carlo Simulation.

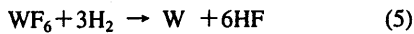
成膜することで気固の境界が移動すると、それに従ってトレンチ内の濃度分布、ひいてはローカルな η^* の分布も変化する。従って、厳密には気相セルが一個でも膜になった時点で(つまり気相-固相境界が変わった時点で)、 η^* の分布を再計算する必要がある。しかし、セルが一つ膜になる毎に前述の収束計算を行うと、多大な計算時間が必要となる。そこで本研究では、一定間隔毎に、 C_i の分布を計算し直して、その結果を η^* に反映させるという手段で、トレンチ形状が変化した場合の η^* を求めている。この方法は収束計算を行わないため、高速に計算を行なう事ができる。 C_i を更新する間隔を、膜が一個成長する間隔より一桁程度短くすれば、形状の変化が直ちに η^* に反映される。具体的には次のような計算手順を採用している。

前述のように各気相セルは濃度設定用のカウンターを持っている。例えば、1000個前駆体が衝突して気相セルが固体に変わる条件の場合 ($F_G = 1000$ の時)、トレンチ最上部の固体セル表面に100個の前駆体が衝突するごとに C_i を更新するように設定しておく。100個の前駆体が衝突した時点で、100個基準に(トレンチ最上部面に接した気相セルの濃度は、設定したトレンチ入口の濃度に等しい)、各々の場所でのローカルな気相の濃度 C_i を計算

し、その C_i を基に各々の場所での η を計算する。この手続きを採用することで、形状の変化によって変わるリアルタイムな濃度分布を見かけ上の付着確率 (η) に反映させている。以上の手順で、非線型表面反応の場合の高速カバレッジシミュレーションが可能である。

3. W-CVD のステップカバレッジ

次に、上述の非線型表面反応に関するカバレッジシミュレーションアルゴリズムが形状の定量的予測および説明に有効であることを確認するためにタングステン(W)の熱CVDを取り上げ、そのトレンチ形状について実験結果とシミュレーション結果の比較検討を行なった。WF₆を原料としてH₂を還元材として使用したW熱CVDの総括の化学反応式は次ぎのように記述される。



この反応系では、反応速度が濃度に比例しない系であり、高濃度領域で成膜速度が頭打ちになることは良く知られている。また、トレンチ内の成膜形状が濃度によって左右されることも知られている⁷⁾。

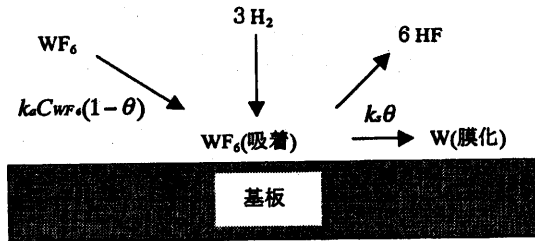


Fig. 3 Surface reaction model of W-CVD using WF₆ and H₂.

Hayakawa ら⁸⁾は図.3 に示すような成膜面に飛来したWF₆が表面に吸着した後に、表面で反応してW膜になる表面反応モデルを提案している。ここで、吸着速度と膜化速度が等しいと仮定すれば

$$k_a C_{\text{WF}_6} (1 - \theta) = k_s \theta \quad (6)$$

但し、 k_a は吸着速度定数、 C_{WF_6} は成膜面近傍でのWF₆の濃度、 k_s は膜化速度定数、 θ は吸着座の被覆率。従って、 θ は、

$$\theta = \frac{k_a C_{\text{WF}_6}}{k_a C_{\text{WF}_6} + k_s} \quad (7)$$

表面反応速度(r_s)は、

$$r_s = k_s \theta = \frac{k_a k_s C_{\text{WF}_6}}{k_a C_{\text{WF}_6} + k_s} \quad (8)$$

と表現できる。Hayakawa らは成膜温度、WF₆ および H₂

分圧(濃度)を操作条件として反応管内の成膜速度を実験的に測定し、推算した表面近傍濃度と関係から、式(8)に含まれる速度定数を定めている。

カバレッジのシミュレーションを行なうためには、上式中の k_s と k_a が必要である。濃度が高くなると r_s は徐々に頭打ちとなり、非常に高濃度では k_s になることが式(4)から分かる。つまり、高濃度で実験を行い成膜速度が頭打ちになった時の成膜速度が k_s である。一方、濃度が希薄な場合、つまり $C_{\text{WF}_6} \rightarrow 0$ の場合、表面反応速度(r_s)は $k_a C_{\text{WF}_6}$ の形で表現できる。つまりWF₆濃度に一次となる。つまり、表面反応速度が濃度の一次になると推測されるような低濃度で実験を行ない、得られたカバレッジ形状を従来の線形表面反応のシミュレーションプログラムでフィッティングして、 k_a の値を定めることができる。図.4 に実験で得られた反応器入口WF₆濃度と反応器入口より8cmの地点での成膜速度との関係を示す。温度に関わらず成膜速度は、低濃度では濃度に比例し、高濃度になると

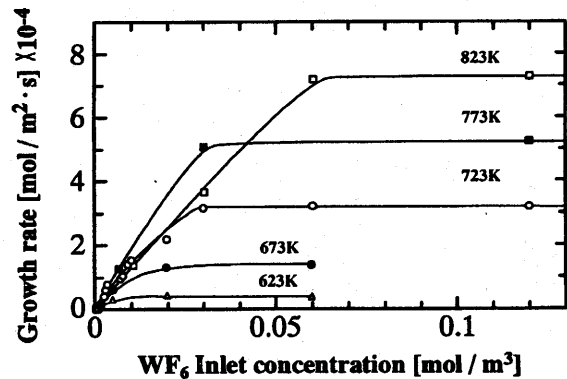


Fig. 4 Concentration dependency of the growth rate.

一定値で頭打ちになっていることがわかる。また、頭打ちになる成膜速度は温度の上昇と共に速くなっている。一定値になった時の成膜速度が各温度での k_s の値と考える事ができる。図.5 に k_s の温度依存性を示す。 k_s は温度の上昇とともに大きくなり、アレニウス型の温度依存性を示す。図中の●が本実験の結果で、▲で示される Hayakawa らの結果とよく一致している。

図.6 は低濃度で得たステップカバレッジの実験結果と従来の濃度に一次の表面反応に対応したシミュレーションコードを用いてフィッティングを行なった結果である。低温では非常に良いステップカバレッジが得られているが、高温になるとカバレッジが悪くなっていることが分かる。得られた最適の η は本実験中最も低温(623K)では 0.002、最も高温(823K)では 0.08 となった。 η から変換した k_a の温度依存性を図.8 に示す。 k_a も k_s と同様に温度の上昇とともに大きくなり、ほぼアレニウス型の温度依存性を示す。図.9 は成膜面近傍のWF₆濃度と k_s 、 k_a を使用して予

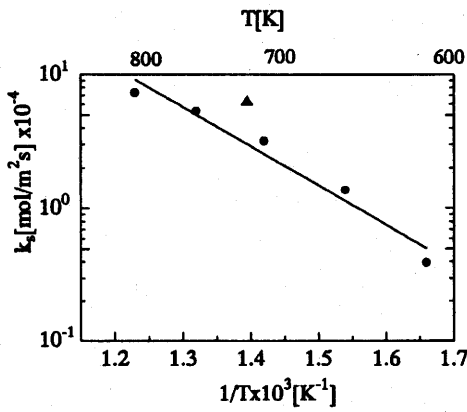


Fig. 5 Arrhenius Plot of k_s .

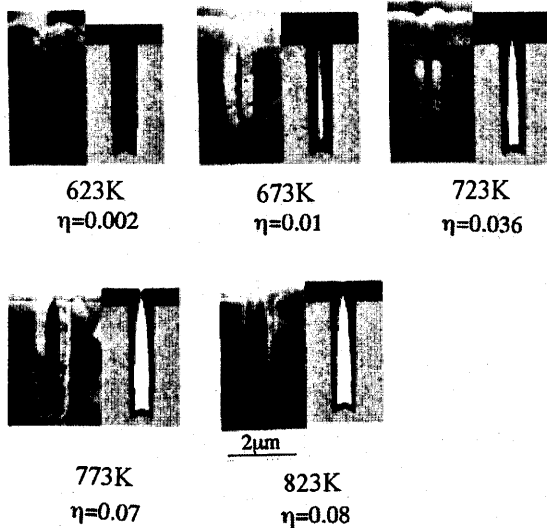


Fig. 6 Step coverage in very low concentration of WF_6 .

される成膜速度の関係を示すグラフである。低温では WF_6 濃度と成膜速度はほぼ比例しているが、高濃度になると頭打ちになる。この一定値になる最大の成膜速度は高温であればあるほど大きい。 ka と ks の温度依存性はそれぞれ次式で表現できる。

$$ka = 3.45 \times 10^5 \exp\left(-\frac{7300}{RT}\right) \quad (9)$$

$$ks = 3.65 \times 10^4 \exp\left(-\frac{56000}{RT}\right) \quad (10)$$

カバレッジのシミュレーションを行なう場合に ka 、 ks 以外に、表面での WF_6 の表面濃度 (C_{10}) が必要となる。ここでは、トレンチ上部の成膜速度から、式(8)を用いて WF_6

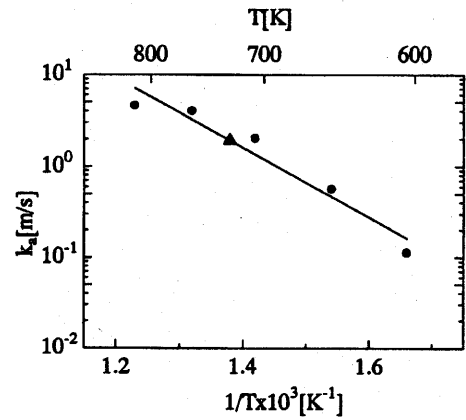


Fig. 7 Arrhenius Plot of ka .

濃度を定め、シミュレーションを行なった。図.8に 623K で濃度を変化させた場合に実験で得られたステップカバレッジの SEM 写真と対応するシミュレーション結果を示す。低濃度ではカバレッジが悪い。この濃度では成膜速度が濃度にはほぼ比例する領域、つまり η^* が濃度に依存せずどこでも一定。またその際のトレンチ上部の η^* が 0.036 と比較的大きいことによると思われる。一方濃度が上昇するにつれてカバレッジが良くなっていく。これは、式(4)、式(8)から導かれる濃度と見かけ上の付着確率 (η^*) の関係を示す次式(11)、

$$\eta^* = \frac{\frac{kaks}{kaC_{WF_6} + k_s}}{\frac{1}{4}V} \quad (11)$$

から推測されるように、濃度が高くなると η^* が小さくなりトレンチ内で濃度分布が生じ難くなることと、成膜速度が濃度に依存することによる。実験結果とシミュレーション結果は比較的良好一致しており、本研究で開発したシミュレーションアルゴリズム、コードの有効性が確認できる。一部の結果(E,F)ではシミュレーションで得られたカバレッジが実験結果に比較して悪い。これは、高濃度での成膜速度は濃度に依存しなくなるので、成膜速度から表面濃度を予測する方法が大きな誤差を含むためと思われる。これらの解決法の一つとしては反応管内の熱移動、物質移動を考慮したシミュレーションを行いその結果からトレンチ近傍の WF_6 濃度を予測し、カバレッジのシミュレーションを行うという方法が考えられる。

4. 結言

非線型表面反応に対応できるカバレッジのシミュレーションプログラムを開発した。アルゴリズム及びシミュレーションコードの妥当性を確認するためタングステン(W)熱 CVD のカバレッジについて実験結果とシミュレーション結果の比較を行った。

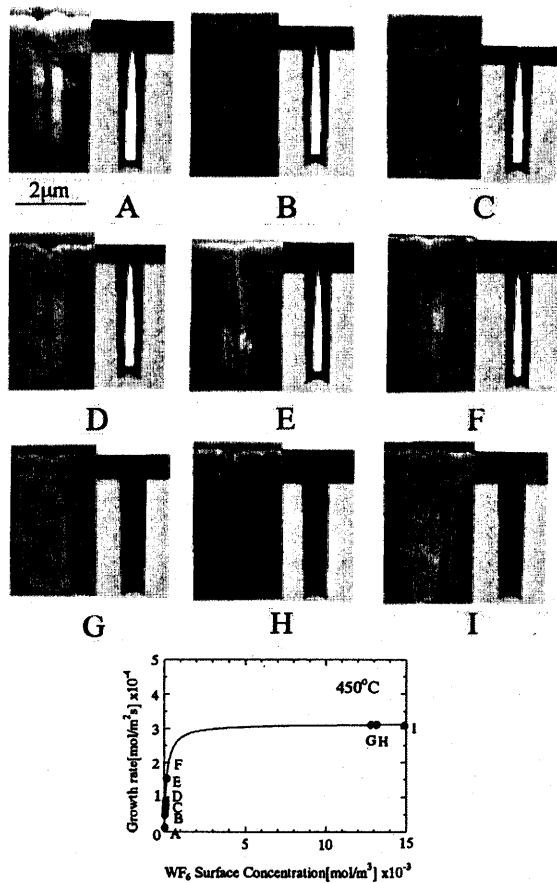


Fig. 8 Step coverage at $T = 723\text{K}$ under various WF_6 concentration.

WF_6 が成膜面に吸着して、しばらくして反応してWになるという反応モデルおよび導かれる表面反応速度式を採用した。低濃度のカバレッジ形状から吸着速度定数(ka)、高濃度の成膜速度から膜化速度定数(ks)を定めた。これらの値は既往の研究結果とよく一致している。濃度を変化させて成膜実験を行ない得られたカバレッジ形状とシミュレーション結果とを比較したところ、両結果は比較的良く一致しており、本研究で開発した非線型SMC法の有効性が確認できた。一部の実験結果とシミュレーション結果が一致していないが、これはシミュレーションに必要なトレンチ表面での WF_6 濃度の推測誤差に起因すると思われる。

文 献

- (1) Raupp, G. B., Shemansky, F.A. and Cale, T. S., J. Vac. Sci. Technol. **10** (1992), 2422.
- (2) McConia, C. M. and Krishnamani K., J. Electrochem Soc. **133** (1986), 2452.
- (3) Hasieh, J. J., J. Vac. Sci. Technol. **A11** (1993), 78.
- (4) Cale, T. S., Raupp, G. B. and Gandy, T. H., J. Apply.

Phys., **34** (1990), 3645.

- (5) 秋山泰伸, 今石宣之, 化学工学論文, **18** (1992), 212.
- (6) Akiyama, Y. and Imaishi, N., Jpn. J. Apply. Phys., **34** (1995), 6171.
- (7) Kleijn C.R. et al., 'Modeling of Chemical Vapor Deposition of Tungsten Film', Birkhauser (1993).
- (8) Hayakawa, K. et al., Proc. ULSI XI (1996), 497.