

(様式第7号)

令和2年度「仙台市放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース事業）」 事例報告書詳細

1 課題名

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。

2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）

株式会社日産アーク 松本匡史様 今井英人様：測定方法の検討と測定
神奈川県産業技術総合研究所 金子様：サンプル作製指導
東京都立大学 理学部物理学科 江副准教授、伊師大貴様：サンプル、物質に関する指導、アドバイスを含む共同研究先
株式会社ジャパン・アドバンスト・ケミカルズ：各膜種の最適化、成膜条件の検討、測定サンプル作製

3 背景と測定目的

背景

弊社は半導体や自動車部品で使われる CVD(化学気相成長法)や ALD(原子層堆積法)等極薄膜形成に用いる化学材料の開発・製造販売を行ってきた。更にその使用用途である上記 CVD や ALD のプロセス開発および受託成膜も事業としている。これら弊社事業において 1100℃を超える高温が必要な高品質炭化ケイ素 (SiC) の低温 (800℃) での成膜を可能とする材料開発に成功し、様々な分野への応用を模索してきた。キリングroupのメルシャンからは弊社ビニルシランを用いた PET 樹脂へのバリア膜が製品化され白ワイン用軽量ボトルとして出荷されている (右写真)。また化学的に安定かつ高強度なことから超硬工具への応用として戦略的基盤技術高度化支援事業による開発や水素発生用水電解用電極としての研究が行われている。



このような事業環境において、東京都立大学宇宙物理実験研究室より弊社へ Pt のような重金属上へ SiC, BN など軽金属系のコンフォーマルな ALD 成膜が出来ないかとの問い合わせがあり、何度かの試験成膜を行ったが Pt 上での SiC は目視でも分かる程の荒れた結果となった。

シリコンウェハーやステンレス鋼、炭化タングステン等様々な素材上に問題なく堆積出来ていた弊社のアモルファス SiC だったが、プラチナ上への平滑且つ均一な成膜が出来ないことが分った。

本件は 2028 年に欧州宇宙機関 (ESA) を中心に米国の NASA および日本の JAXA 等 40 か国の

国際協力で打ち上げる大型 X 線天文衛星として計画 (ATHENA 計画) されている X 線望遠鏡用技術開発であり、天文衛星に搭載される X 線望遠鏡 SPO(Silicon Pore Optics)である。JAXA を通じて NASA, ESA への問い合わせでは、現時点で SiC や BN をこの用途に微細構造体に均一に成膜できる技術はどこにも存在せず、世界で弊社 1 社であり、東京都立大学と弊社で進めることとなっている。また弊社では中間層など他の新素材探索を神奈川県産業技術総合研究所とも進めている。



X線天文衛星Athenaと搭載機器
天文月報 2016年1月

目的

通常のシリコンウェハ上への SiC, BN 等軽元素を用いた高温・高強度素材の平坦な成膜は条件出しを含めて出来ている。またステンレスや自動車部品等の鉄鋼素材、超硬工具の炭化タングステンでも実績のある手法である。よって絶縁体、導電体、金属、セラミック等の素材特性由来ではなく、本件の Pt 膜上のみ平坦化が出来ていない。その原因究明を放射光観察で行い、貴金属上 SiC, BN 極薄膜のナノオーダー形成技術の創出し、X 線天文衛星 Athena に搭載する X 線望遠鏡モジュールの受託製作につなげたい。

4 測定方法 (測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど)

1) Pt 上への SiC、BN 成膜

通常右に示す図 1 の上段のようにシリコンウェハ上の SiC は極めて平滑に成膜される。ところが Pt 上での成膜では図 1 下段のようにまだらに着膜している。SiC は 1500°C以上の高温での成膜時しか基板上に出来た核のマイグレーションを起こさないことから、下地層の変化或いは選択成長していると考ええる。

同様に図 2 に示すようにシリコンウェハ上の BN、Pt 上の BN 共に挙動が全く異なっている。SiC, BN それぞれの成膜前に前処理方法としてアンモニア処理を施したが効果は見られなかった。このような成膜時の異なる挙動を解明する為に表面からの高エネルギーな X 線による非破壊観察により、組成変化や結合の変化を理解することで、不均一な成膜結果の原因を調査する。また今後極薄膜の中間層についても検討するが、どのような中間層が良いのか当該測定で検討した。

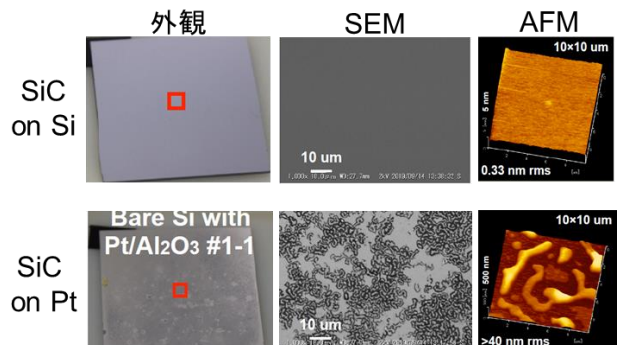


図 1: SiC成膜後の膜分析結果

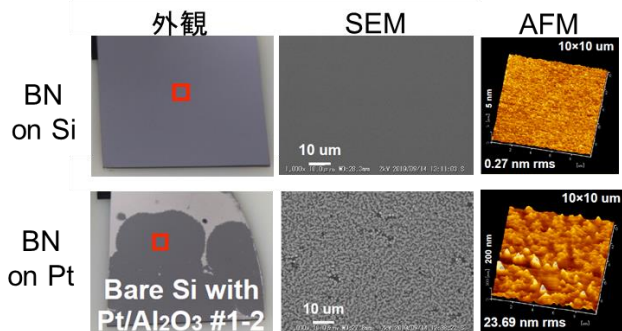


図 2: BN成膜後の膜分析結果

5 結果および考察 (代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること)

2) 当該サンプル上の各膜種の役割について

Si ウェハ：最先端デバイスに使用される Si ウェハは非常に平坦に作成、研磨されている。よって最も高精度かつ安価に大量に供給される材料として採用されることになる。

Al₂O₃：Si ウェハ上に Pt 等の金属膜を形成すると金属が下地の Si と反応しシリサイドを形成し消失してしまうのを防ぐためのバリア層で、ALD による薄膜形成技術では初めて量産採用され均一且つ大面積の薄膜形成に優れた膜種である。一般には Al₂O₃ はアルミナと呼ばれる非常に強固な物質であるが ALD 法により形成された Al₂O₃ は Al-OH 等の未結合種を含有していることがある。

Pt：X 線の反射に用いる重金属。ALD 法による平滑な成膜技術の研究開発が進められているが条件によっては極薄膜ではアイランド状の形状になってしまう。

SiC：X 線を吸収する軽元素膜。一般には高耐熱、高耐薬品、ワイドバンドギャップ素材とされている。低温での高アスペクトな構造に平滑に薄膜形成は難しい。

BN：SiC と同様に X 線を吸収する軽元素膜で高耐熱、高耐薬品性がある。ALD 成膜もほとんどされていない。

これらの状況をもとに、各種膜厚の調整、前処理方法、各膜種のアフターアニールによる変化を事前調査し同時に測定サンプル及びバックアップサンプルの作製を行った。各サンプルの条件は下記表 1 に示す。

表 1 各サンプルの準備と条件表

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	4	4	1	1	1	1	1
	Total chip (N*X)	16	8	8	16	16	4	4	4	4	4

* PDA700C:成膜後に 700℃での熱処理、PDA900C：成膜後に 900℃での熱処理、SiCLT：700℃での SiC 成膜、SiCHT：900℃での SiC 成膜

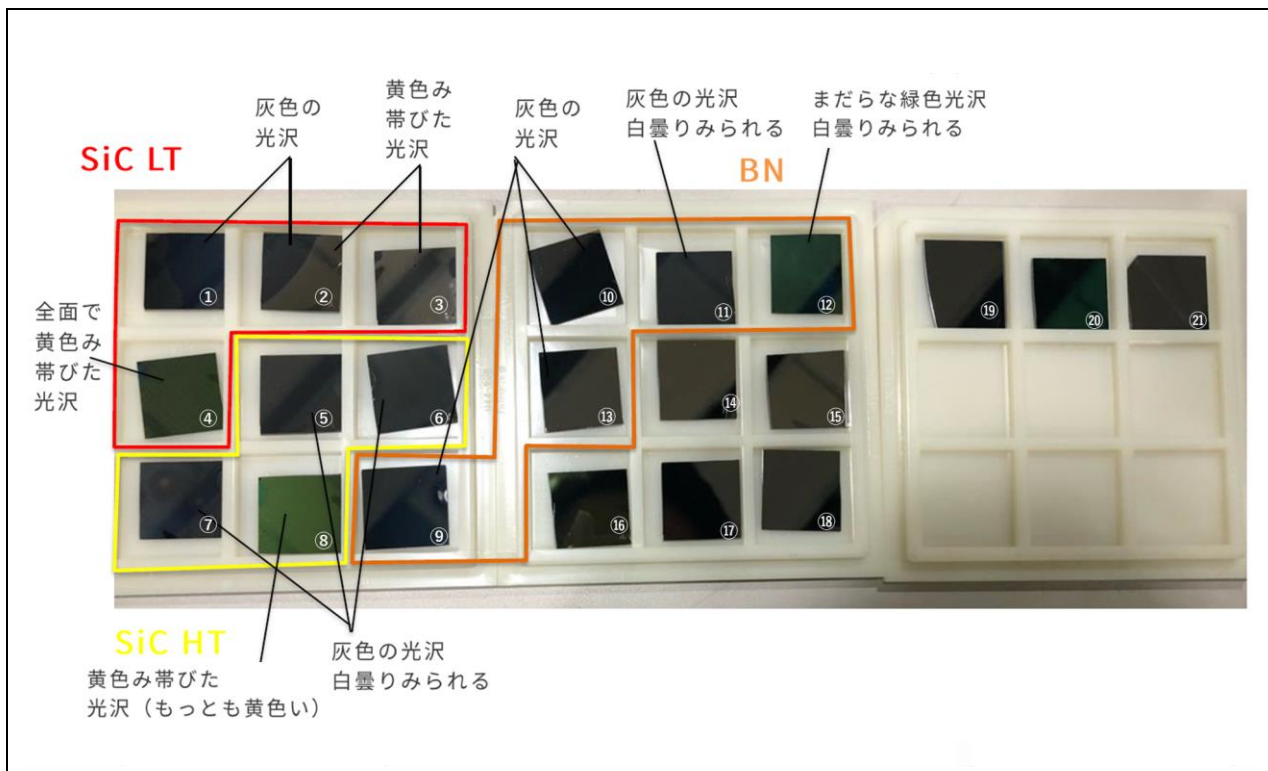


図 3 : 作成した測定サンプルの様子

各サンプルの説明

- # 1 Si ウェハー上に一般的な TMA+H₂O による Al₂O₃ を成膜、そのまま Pt-ALD、700℃での SiC-ALD を成膜した。
- # 2 Si ウェハー上に一般的な TMA+H₂O による Al₂O₃ を成膜、700℃でのアニール後に Pt-ALD、SiC-ALD (700℃) を処理した。
- # 3 Si ウェハー上に一般的な TMA+H₂O による Al₂O₃ を成膜、900℃でのアニール後に Pt-ALD、SiC-ALD (700℃) を処理した。
- # 4 Si ウェハー上に Al₂O₃ ではなく、700℃での SiN を成膜し Pt-ALD、SiC-ALD (700℃) を処理した。
- # 5 Si ウェハー上に一般的な TMA+H₂O による Al₂O₃ を成膜、そのまま Pt-ALD、900℃での SiC-ALD を成膜した。
- # 6 Si ウェハー上に一般的な TMA+H₂O による Al₂O₃ を成膜、700℃でのアニール後に Pt-ALD、SiC-ALD (900℃) を処理した。
- # 7 Si ウェハー上に一般的な TMA+H₂O による Al₂O₃ を成膜、900℃でのアニール後に Pt-ALD、SiC-ALD (900℃) を処理した。
- # 8 Si ウェハー上に Al₂O₃ ではなく、700℃での SiN を成膜し Pt-ALD、SiC-ALD (900℃) を処理した。
- # 9 Si ウェハー上に一般的な TMA+H₂O による Al₂O₃ を成膜、そのまま Pt-ALD、1000℃での BN-ALD を成膜した。
- # 10 Si ウェハー上に一般的な TMA+H₂O による Al₂O₃ を成膜、700℃でのアニール後に Pt-ALD、BN-ALD (1000℃) を処理した。
- # 11 Si ウェハー上に一般的な TMA+H₂O による Al₂O₃ を成膜、900℃でのアニール後に Pt-ALD、BN-ALD (1000℃) を処理した。

1 2 Si ウェハ上には Al₂O₃ ではなく、700℃での SiN を成膜し Pt-ALD、BN-ALD (1000℃) を処理した。

1 3以降は現地で測定できない場合に細分化した工程毎のサンプルをバックアップとして作成した。# 2 1はベースとなるベアシリコンウェハである。

ここでサンプルの状況をまとめると # 1 ~ 4 サンプルはサンプルに与える最高到達温度が 700℃ (SiC 成膜時) となっている。全サンプルで光沢が見られた。# 5 ~ 8 の SiC 成膜が 900℃ サンプルでは光沢はあるが若干の白曇りが観察されている。

9 ~ 1 2 では最高到達温度 (BN 成膜時) が 1000℃ になるため白曇りが認められる。

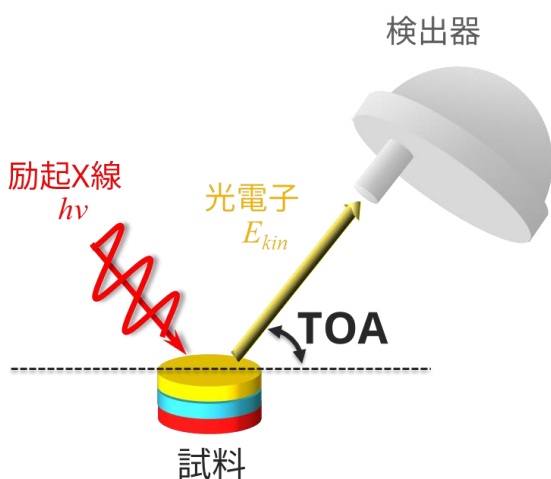
ここでの白曇りは表面の粗度が増え光の乱反射であることから、課題となっている平坦な ALD 成膜が出来ていないと考えられる。

以上の事から課題となっている粗度増加の原因は ALD 成膜時の高温による層間の反応と考え、Spring-8 における AR-HAXPES 測定を行うのが妥当と結論付けた。

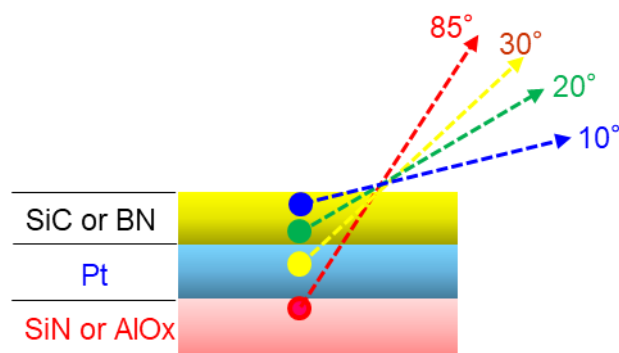
また高温下での反応性を持っている薄膜として Al₂O₃ と Pt が考えられるため Al₂O₃ を Si₃N₄ へと変更したサンプルも準備した。

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



*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。

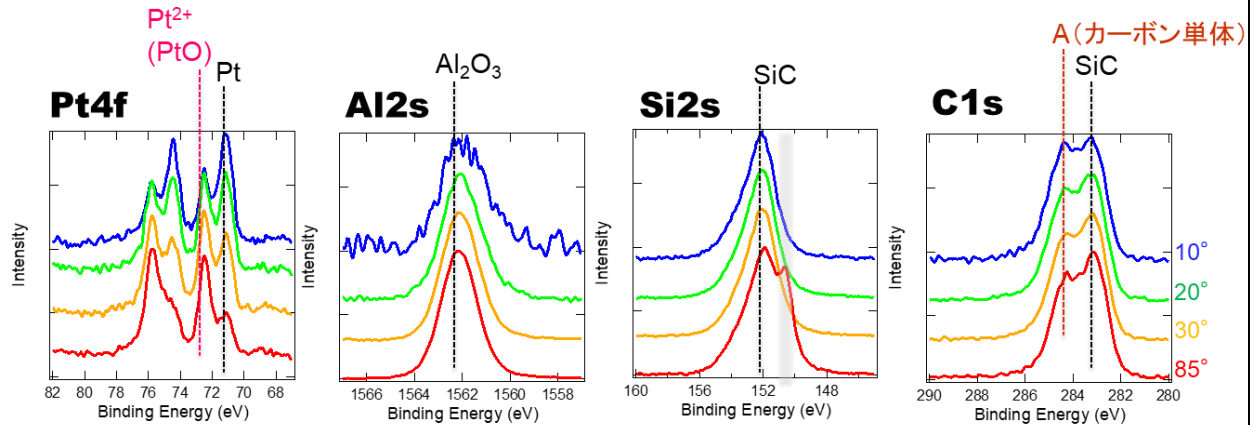


TOA (°)	検出位置		
	SiC, BN	Pt	SiN, AlO _x
10	SiC, BN 上部	SiC, BN 界面	Pt 界面
20	内部	内部	内部
30	内部	内部	内部
85	Pt 界面	SiN, AlO _x 界面	内部

図 4 : HAXPES 測定内容

【測定結果】

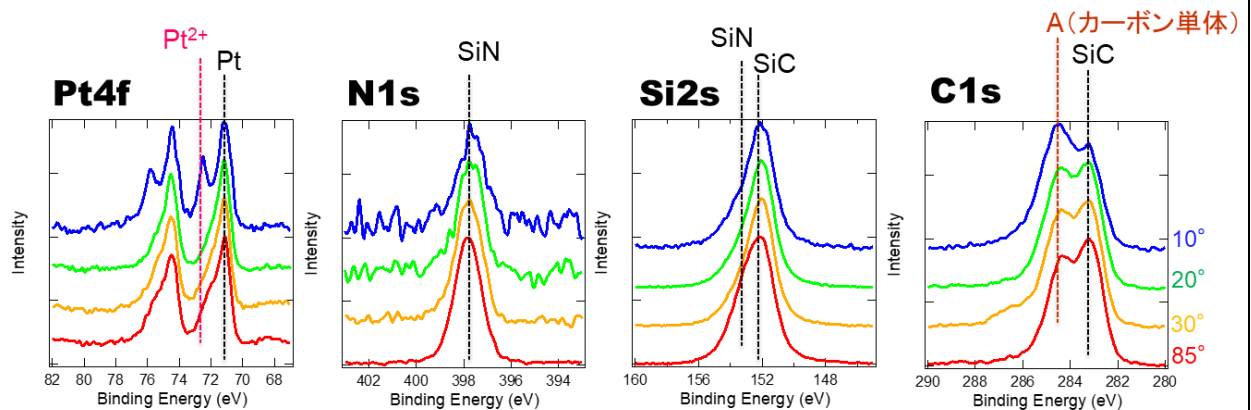
サンプル# 5 課題を抱えるサンプルの AR-HAXPES 測定



- AlO_x/Pt 界面で Al₂O₃ と Pt は主に 2 価化合物 (PtO : Pt²⁺破線参照) が存在する。
- Pt の界面と内部で構造変化が大きい。よって SiC 側との界面も変化している。
 - AlO_x-Al₂O₃ が内部および Pt 界面で形成されている。
 - Pt-SiC 界面および内部で主に 2 価化合物を生成、金属も存在している。SiC 界面側に向かうにつれて金属組成が増加している。
 - SiC-Pt/SiC 界面で SiC, 化合物 A の他に変性物 (Si₂s の赤色部分) が存在している。内部は SiC と化合物 A (結合エネルギーは同じ次の No.8 と同種と考える) が存在し、SiC 上部で化合物 A の組成増加。ピーク位置からカーボン単体が存在すると考えられる。

*Pt4f 左の 2 ピークは 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。右側のピークは 4f_{7/2} です。

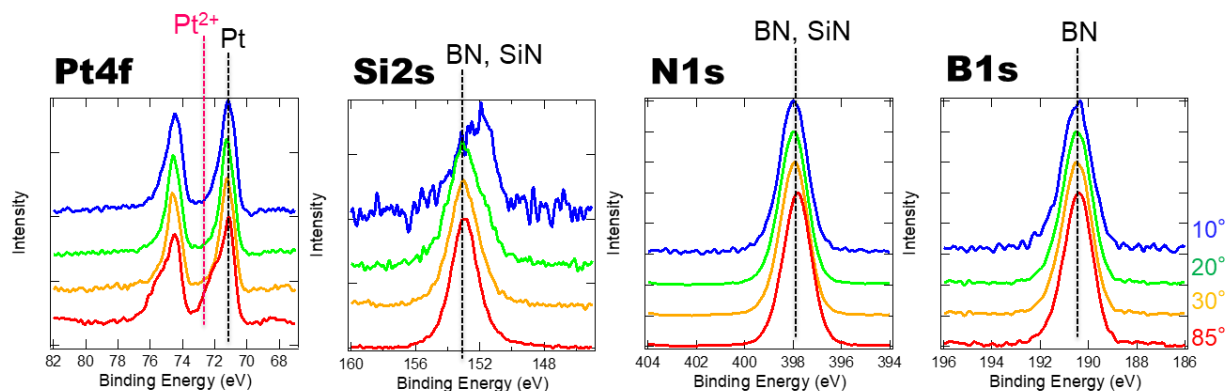
サンプル# 8 課題を解決すると思われる Al₂O₃ 膜を SiN 膜に変更したサンプルの AR-HAXPES 測定



- SiN/Pt 界面で SiN と Pt 金属 (+若干の 2 価化合物 : Pt²⁺破線参照) が存在する。

- 界面と内部での構造変化は小さい。
- SiN 内部および Pt 界面は SiN 存在。
- Pt-SiN 界面及び内部で Pt (金属) が存在している (+2 価化合物が若干形成されている)。
- SiC 界面で金属の他に 2 価化合物が存在している。
- SiC-SiC の他に化合物 A が存在し、SiC 上部で組成増加している。同様にカーボン単体が多く存在する。

サンプル #12 課題を解決すると思われる Al₂O₃ 膜を SiN 膜に変更し最表面を BN にしたサンプルの AR-HAXPES 測定



- SiN/Pt 界面で SiN と Pt 金属 (+若干量の 2 価化合物 : Pt²⁺破線参照) が存在するが、界面と内部で構造変化は小さい。
- SiN-内部および Pt 界面は SiN 存在。
- Pt-SiN 界面は Pt 金属と若干の 2 価化合物が存在している。内部と SiC 界面にかけてはほぼ Pt 金属のみが存在している。
- BN-Pt 界面より上部にかけて BN が存在している。

以上のような状況からかなりの改善が出来たと考え、更に電子顕微鏡による確認を行うべくサンプル # 8 を透過型電子顕微鏡にて観察した。

改めて当該サンプルの状況を示す。

8 多層膜試料 : SiC(10nm)/Pt(10nm)/Si₃N₄(260nm)/Si

分析内容 : 資料を集束イオンビーム装置に導入し、薄片化を行い TEM 観察用資料とした。TEM 観察およびエネルギー分散型 X 線分光 (EDX) 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は以下の通り。

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

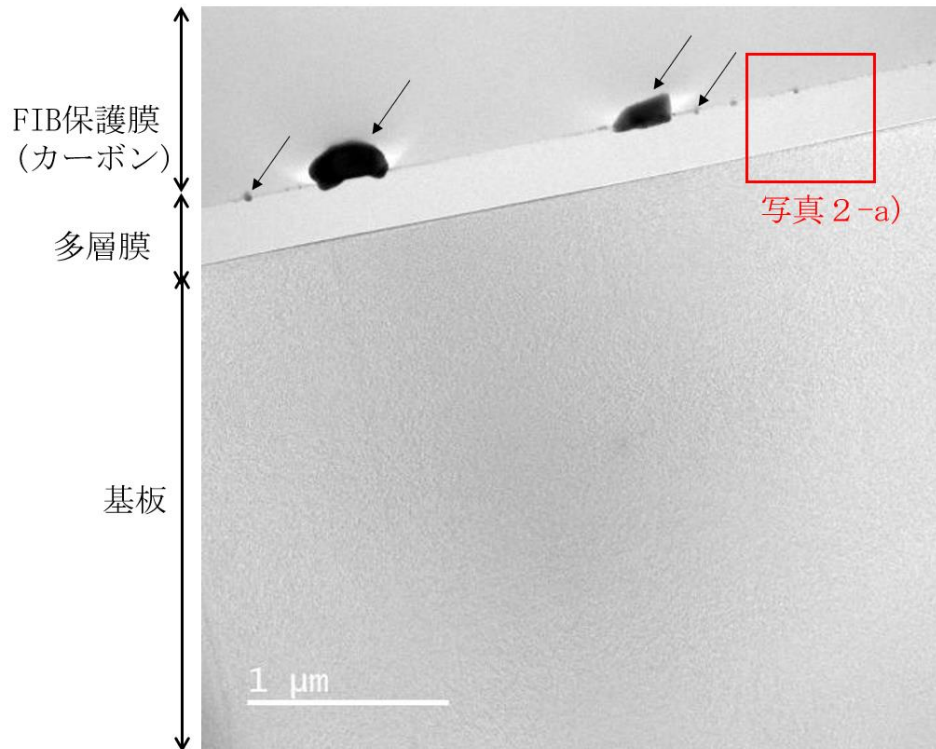
透過電子顕微鏡(TEM)像：明視野像

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

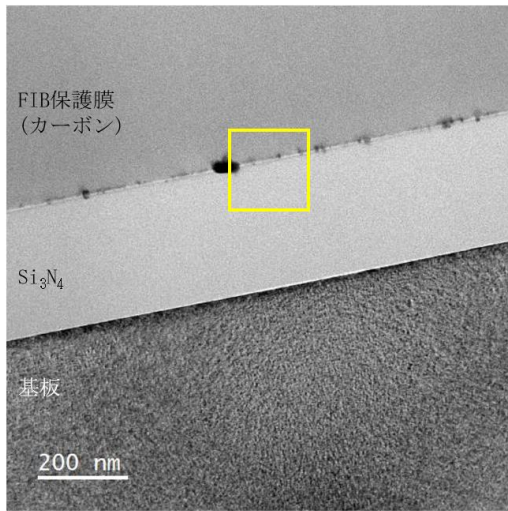
(多機能分析透過電子顕微鏡 JEOL 製 JEM-F200 付属)

分析条件：加速電圧 200kV

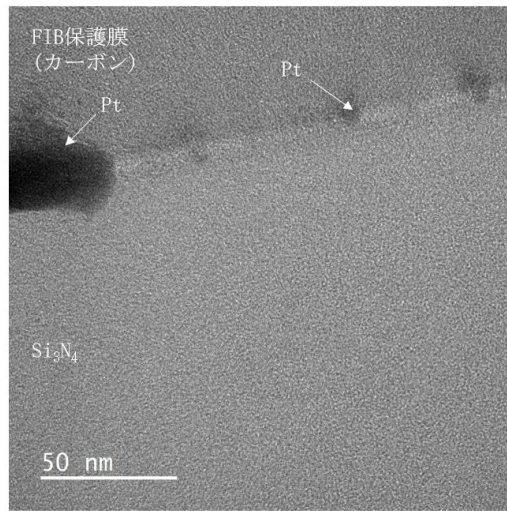


・表面には矢印で示すような、大きさ数～数100nmの粒状物が存在した。
後述するEDX分析の結果から、これらはPtと判断された。

写真 1 多層膜の断面TEM観察結果



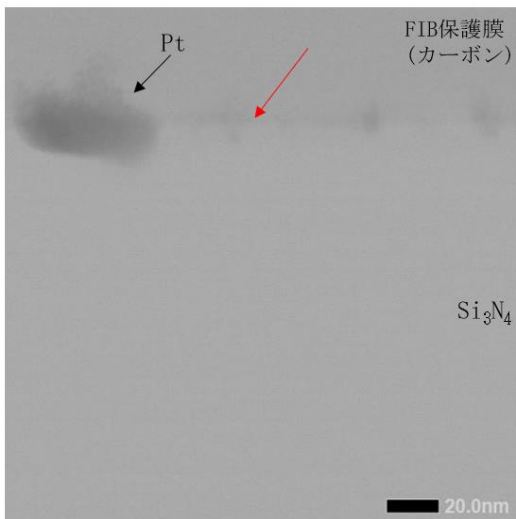
a) 写真1 拡大



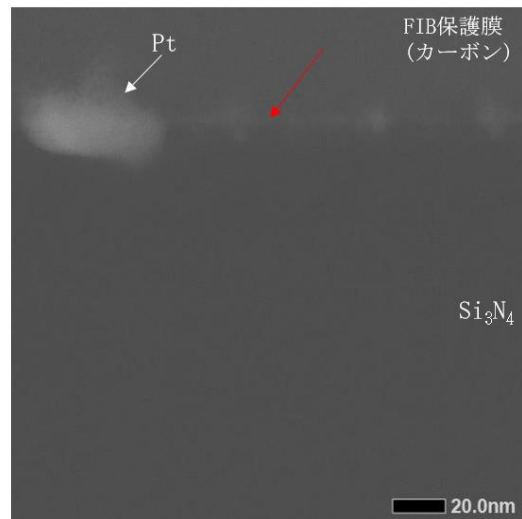
b) 同左黄色枠拡大

・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。

写真2 多層膜の断面TEM観察結果



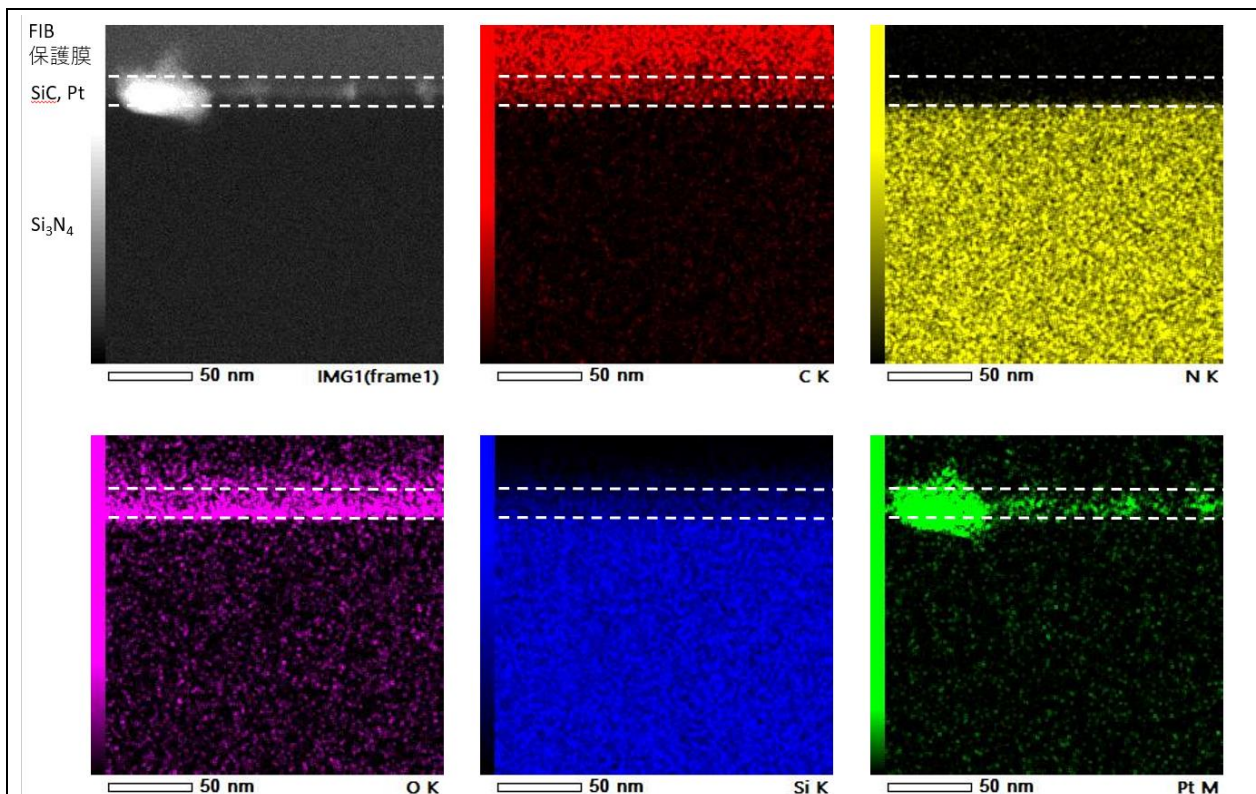
a) STEM-BF



b) STEM-HAADF

・赤矢印で示すように、 Si_3N_4 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。

写真3 多層膜の断面STEM観察結果 マッピングエリア



・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。

図5 多層膜のEDX分析結果 マッピング

結果として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 層から SiN 層に変更することで下地のバリア層は安定化し崩れることは無い。その後の処理として全ての成膜温度が 700°C以下であった場合はサンプルの白曇りが無く、研磨光沢が確認できている。

900°C以上の加熱処理が含まれるサンプルはどれも白曇りが確認されており、表面粗度としては課題としていた当初のサンプルよりはるかに向上しているが TEM レベルでの観察では数 nm～数百 nm のアイランドがランダムに形成されていた。10nm の膜厚で堆積したプラチナ膜はその上の SiC や BN 形成を行う際の加熱で凝集していると考えられる。

プラチナの 2 価化合物はおそらく表面層である SiC 成膜時に原料或いは装置からの酸素分による酸化だと考えられ、材料純度および装置上の工夫を必要としていると考える。

6 今後の課題

サンプルの白曇りが認められるサンプルは全て最終の SiC 膜や BN 膜形成時に 900°C以上の加熱処理を行ったサンプルである。700°Cでの SiC は化学的、物理的に強固な SiC ではなく多くの CH 結合を含有する為長期にわたる宇宙空間での高エネルギー粒子の衝突に耐えられる素材ではないと考える。

よって 900°C以上での高温処理でのマイグレーションを生じない金属種、或いはバリア層/金属種の組み合わせの開発を行う。例えばバリア性は劣るが SiN 上に原子層数層の窒化チタン (TiN) を挟み込み、プラチナ成膜を行う等を検討する。TiN は SiN よりもより金属としての性質の高いバリア層であり、弊社では 1000°Cでの成膜実績がある。

7 参考文献

特に無し。