

各種基板表面上へのプリカーサーの吸着選択性の理解

2026年7月29日

林 元輝

東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社

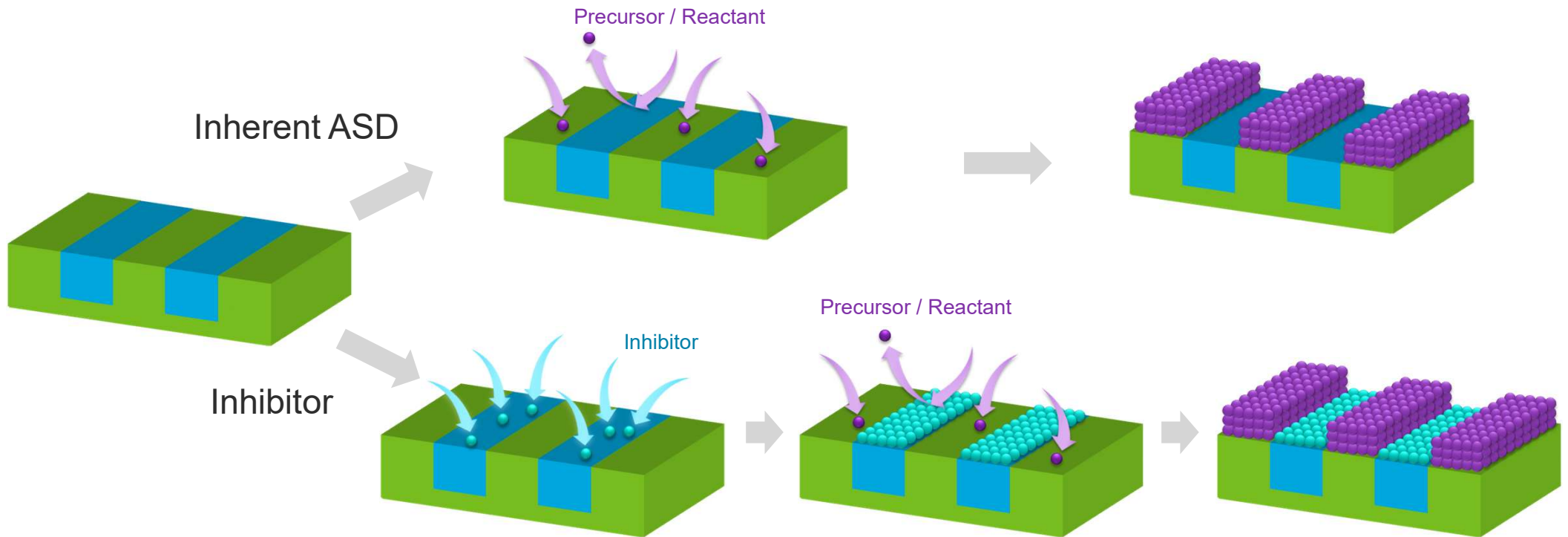


目次

1. イントロダクション
2. 実験及び計算結果
 - TMAのSi, SiO₂, SiNに対する吸着選択性
 - TEInのSi, SiO₂, SiNに対する吸着選択性
 - 吸着量の定量化

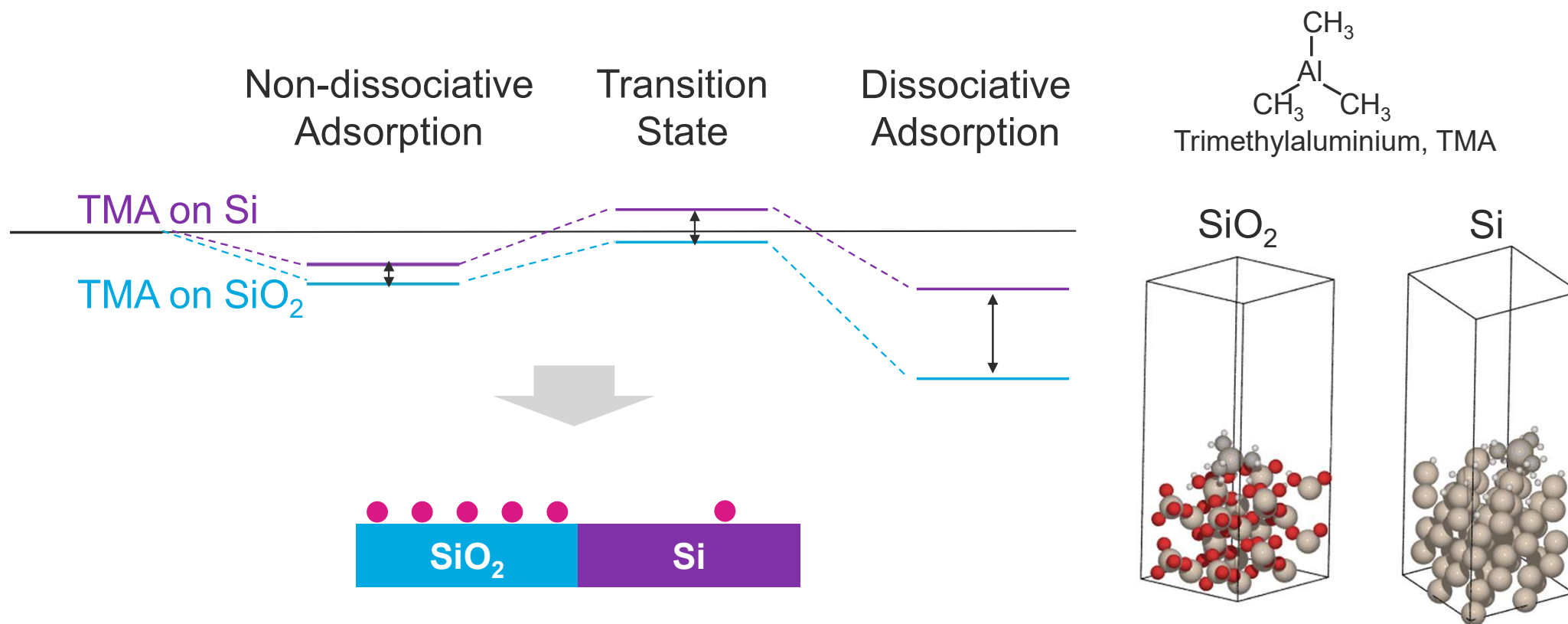
Introduction

選択成膜 (Area Selective Deposition, ASD)



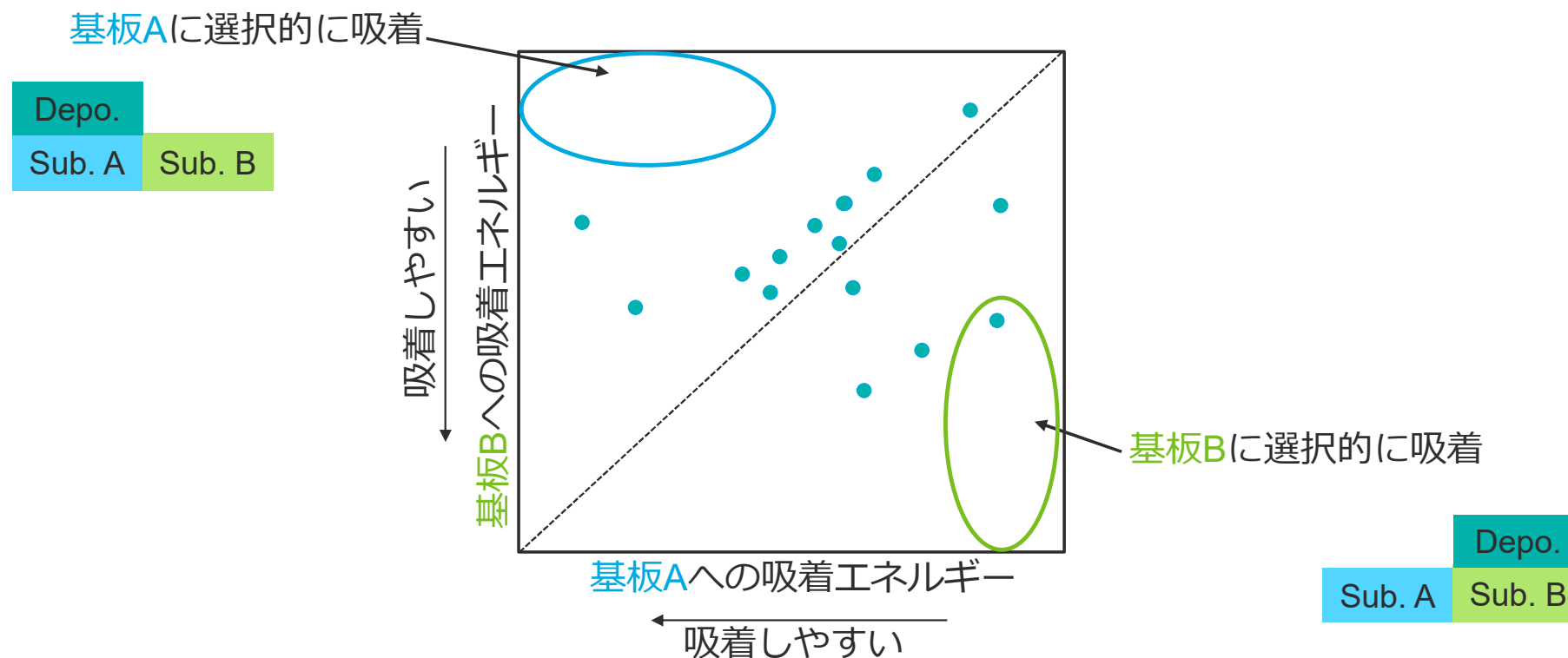
- ✓ 特定表面のみに成膜する技術
- ✓ 選択成膜実現のためには、分子の選択的吸着が必要

シミュレーションを用いた分子の吸着選択性の探索



✓ 選択成膜向けプリカーサー探索に、表面反応計算を活用

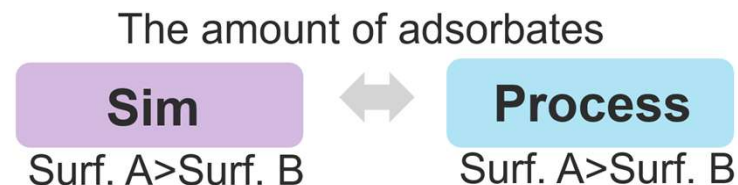
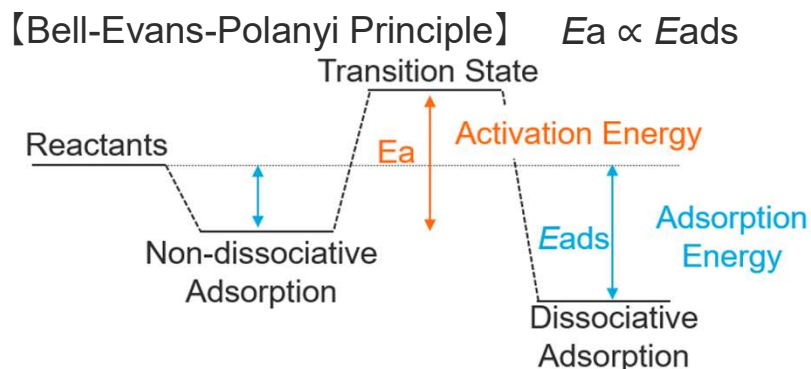
Our final goal



✓ 吸着エネルギー計算し吸着選択性の高いプリカーサーをスクリーニングする

吸着エネルギー計算の妥当性検証

- 表面反応計算の問題点: 遷移状態（活性化エネルギー）の計算
 - 計算コストが大きい、計算時間が長い、重要な反応経路を見逃す可能性
- アプローチ: 吸着エネルギーのみ計算する ➡ **検証が必要**



本発表の目的

- ✓ 各種プリカーサーの吸着選択性の理解
- ✓ 選択成膜向け吸着エネルギー計算の妥当性検証

Experimental and Calculation Results

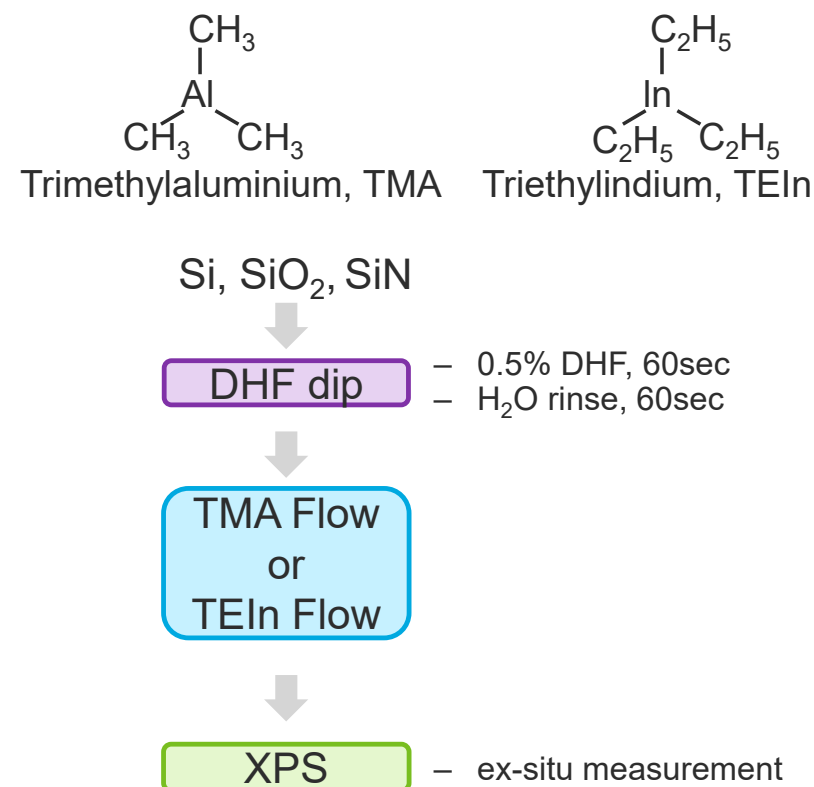
実験方法

- 真空チャンバー内で各種プリカーサーをSi, SiO₂, SiN基板に流す

- プリカーサー : TMA, TEIn
- 自然酸化膜除去のため、基板は事前にDHF浸漬を実施

- XPSの強度の差から吸着選択性を評価

吸着エネルギーの計算値と比較



吸着エネルギー計算

- 機械学習ポテンシャル (Matlantis™)

- vdW correction: DFT-D3

- 非解離吸着（物理吸着）と解離吸着（化学吸着）を計算

- TMAの場合：Al-CH₃が解離

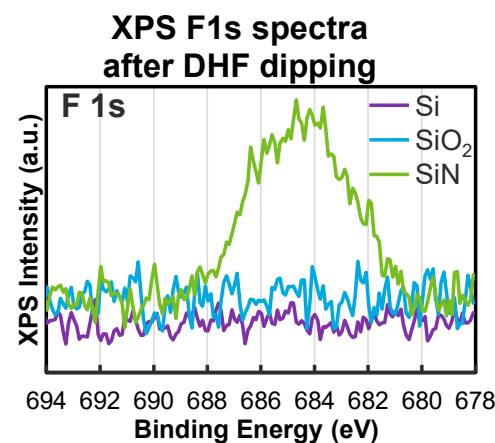
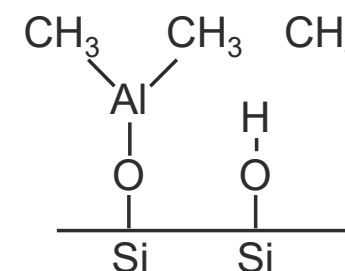
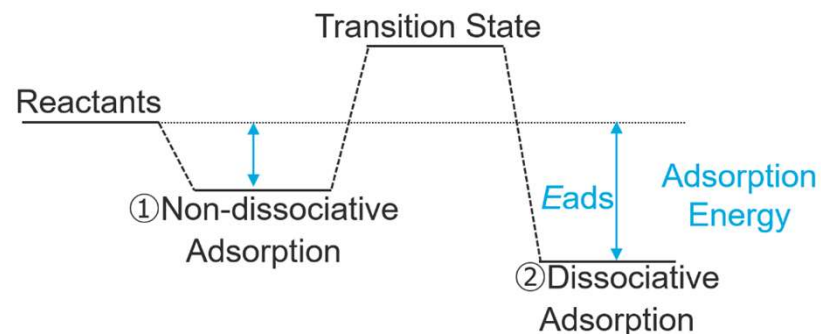
- TEInの場合：In-C₂H₅が解離

- スラブモデル

- Si: Si(001) / H-terminated

- SiO₂: Alpha-quartz(001) / OH-terminated

- SiN: Hexagonal SiN(001) / NH- and F-terminated



Si, SiO₂, SiN表面へのTMAの吸着量

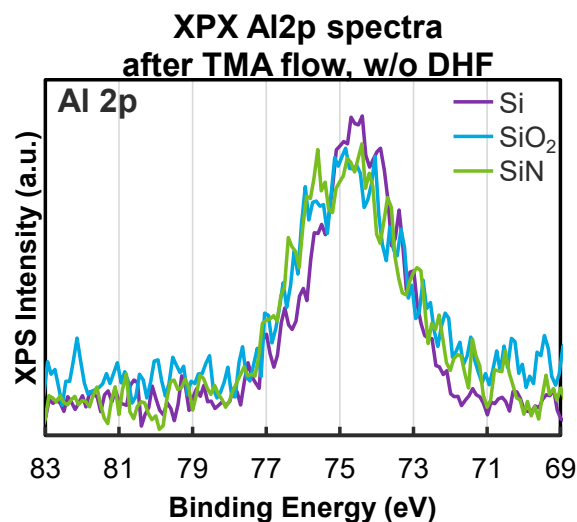
Si, SiO₂, SiN

DHF dip

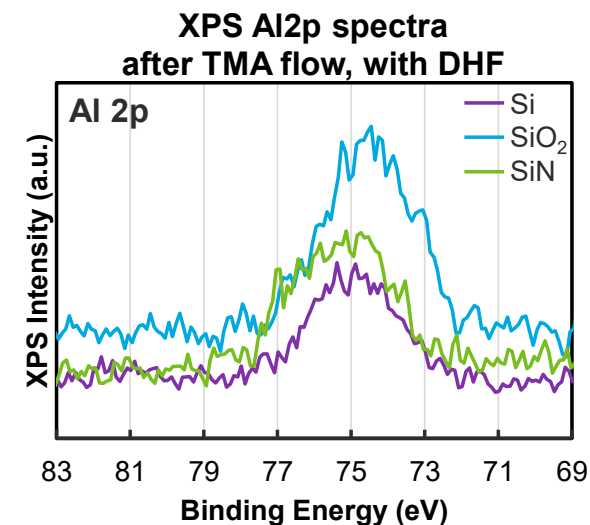
- 0.5% DHF, 60sec
- H₂O rinse, 60sec

TMA Flow

- Stage Temp.: 150°C
- TMA: 50sccm, 10sec



自然酸化膜の存在により
基板間で差異は見られない



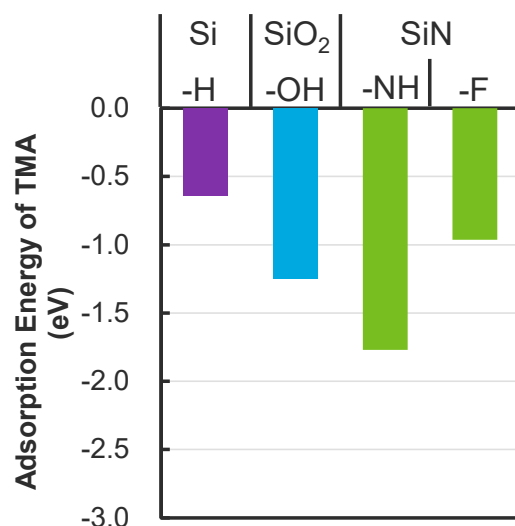
SiO₂ > SiN > Si

Simとの比較に使用

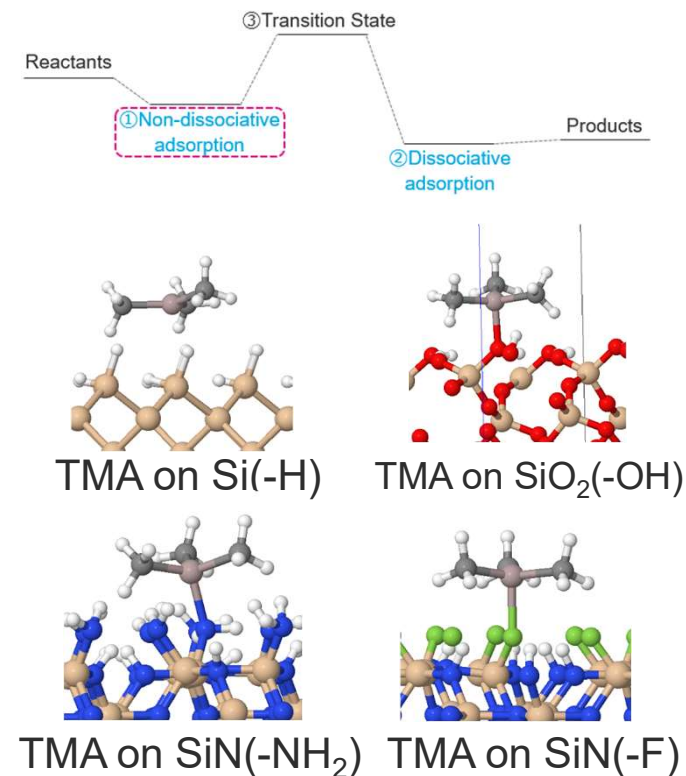
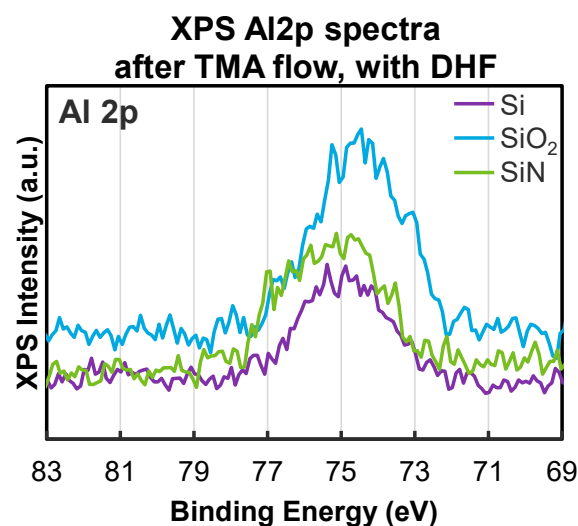
吸着エネルギー（非解離吸着）：TMA on Si, SiO₂, SiN

非解離吸着のみ考慮

吸着しやすい
↓



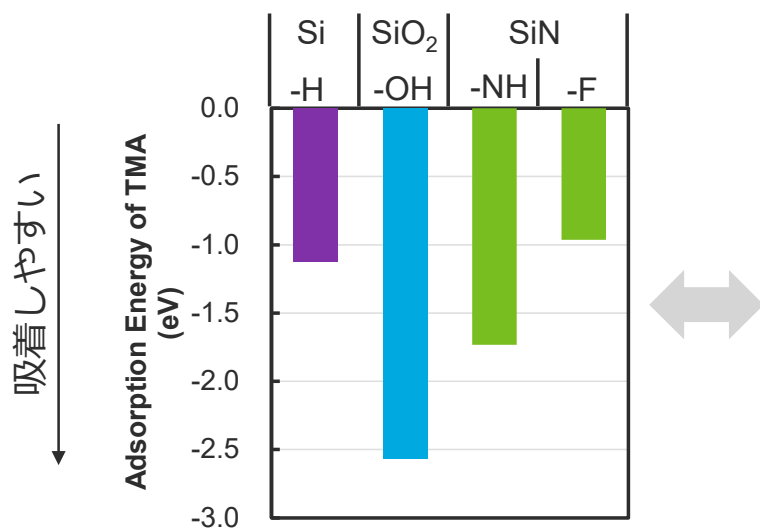
• Estimated surface affinity of TMA
SiN > SiO₂ > Si



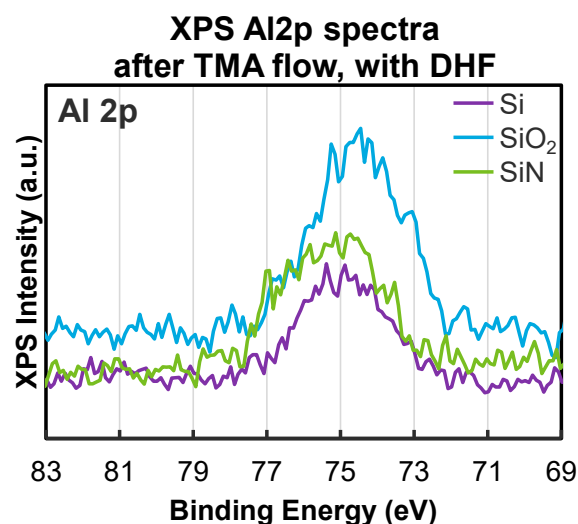
✓ 非解離吸着の吸着エネルギーでは実験結果と整合せず

吸着エネルギー（解離吸着）：TMA on Si, SiO₂, SiN

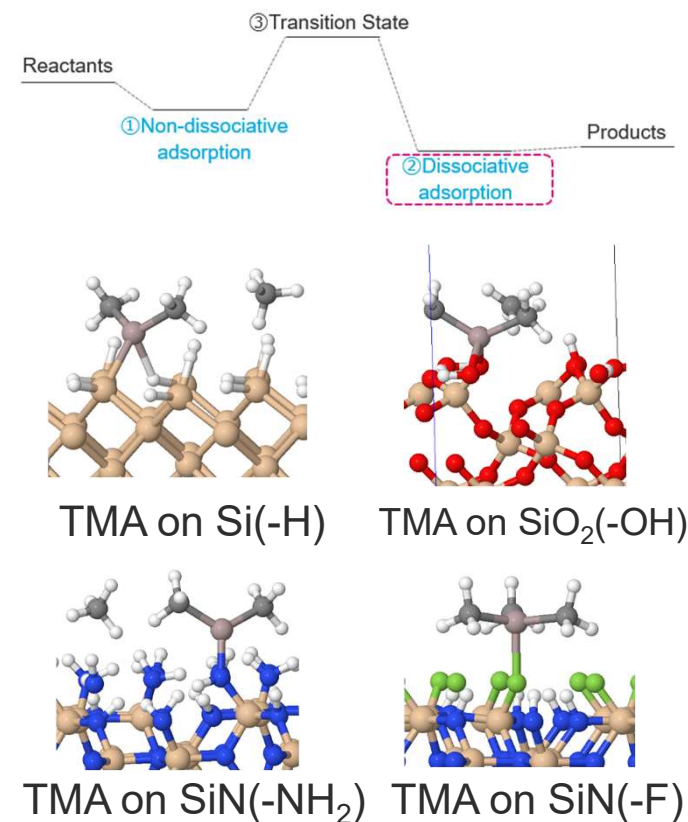
非解離吸着と解離吸着を考慮



• Estimated surface affinity of TMA
SiO₂ > SiN > Si

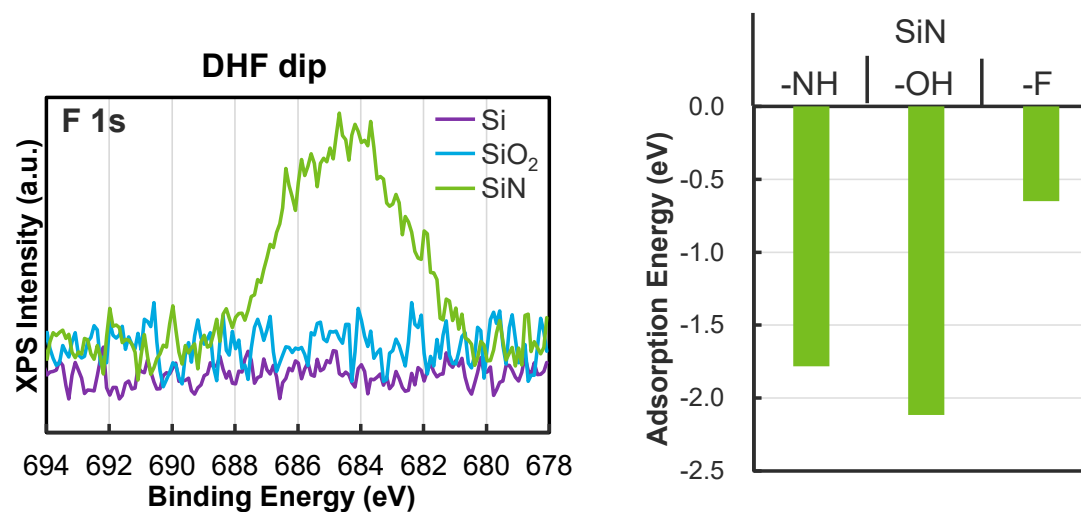


• The amount of adsorbed TMA
SiO₂ > SiN > Si



実験、計算ともにSiO₂>SiN>Si
解離吸着まで考慮することで、計算が実験と整合

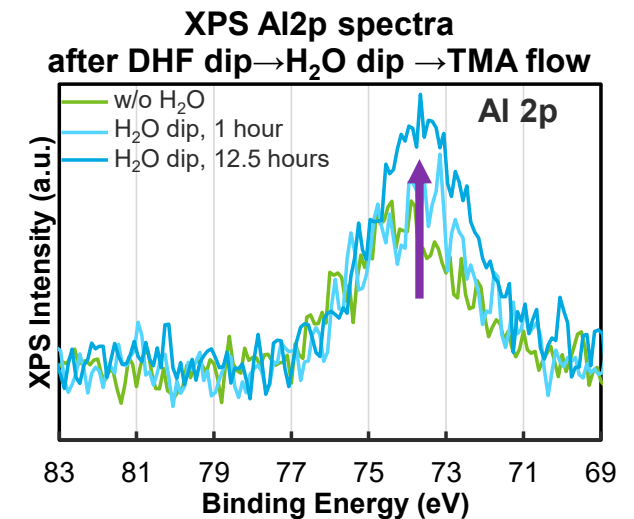
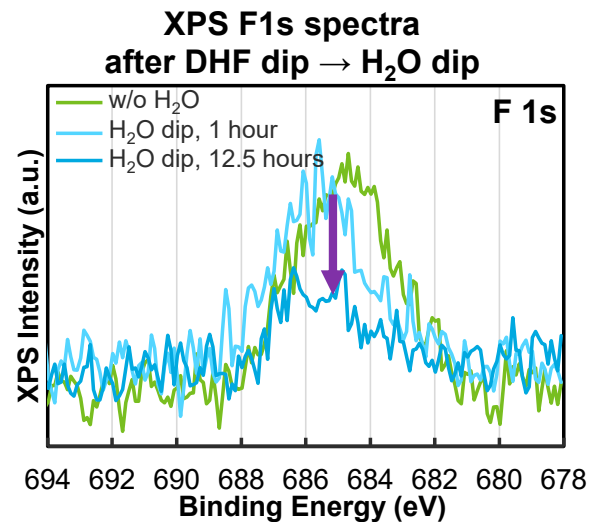
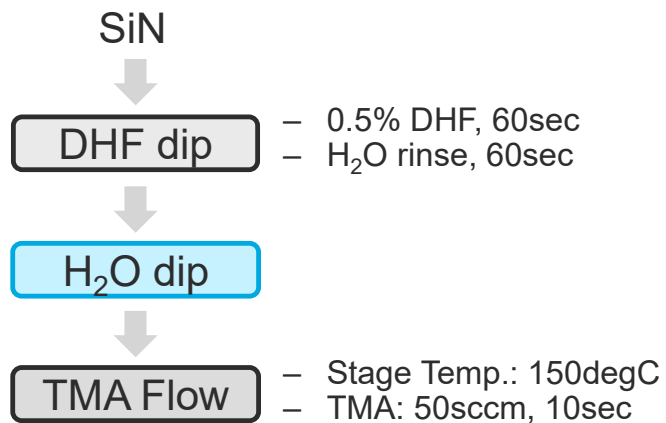
TMA on SiN 表面終端の影響



- DHF浸漬により、SiN表面のみフッ化する
- 吸着エネルギー計算→TMAの吸着しやすさは $-\text{NH}_2$, $-\text{OH} > -\text{F}$

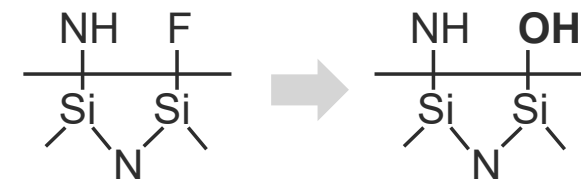
✓ SiNの終端基を変化させ、TMAの吸着量を評価

TMA on SiN: 純水浸漬



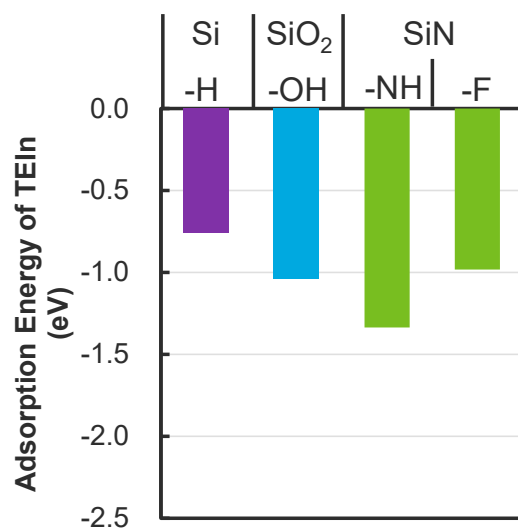
✓ -Fが-OHに置換

✓ SiN表面上のFの減少に伴い、TMAの吸着量が増加



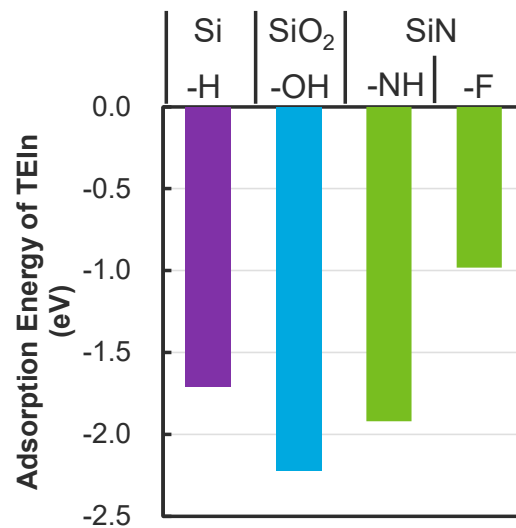
TEInのSi, SiO₂, SiN表面への吸着選択性

非解離吸着のみ考慮



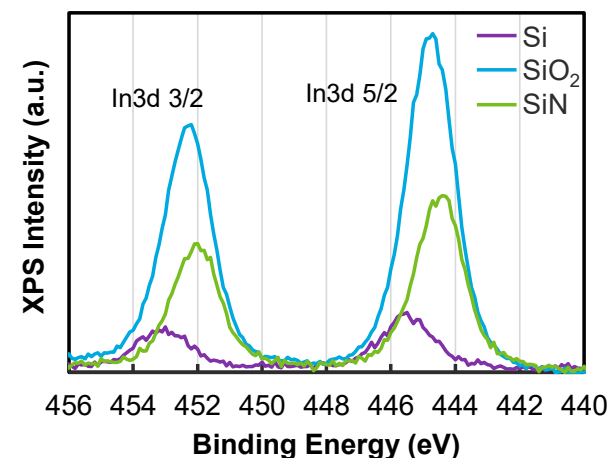
• Estimated surface affinity of TEIn
SiN > SiO₂ > Si

非解離吸着と解離吸着を考慮



• Estimated surface affinity of TEIn
SiO₂ > SiN > Si

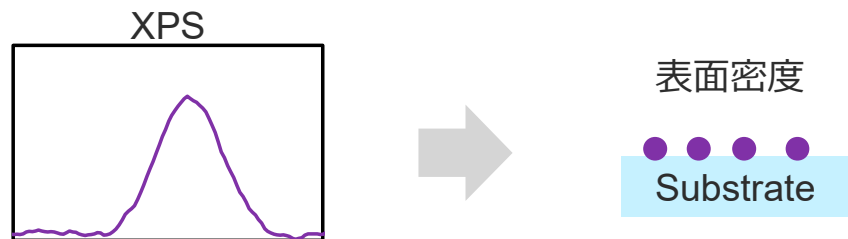
XPS In3d spectra after DHF dip → TEIn flow



• The amount of adsorbed TMA
SiO₂ > SiN > Si

**実験、計算ともにSiO₂>SiN>Si
解離吸着まで考慮することで、計算が実験と整合**

吸着量の定量化



【参考】
・ ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 3075–3084

1. 既存データからSi原子の表面密度を求める
$$N_{\text{Si}} = \frac{d_{\text{Si}} \times \lambda}{M_{\text{Si}}} \times N$$

- N_{Si} ... 下地膜におけるSi原子の表面個数密度(個/m²)
- d_{Si} ... 下地膜におけるSi原子の質量密度(g/m³)
- λ ... 下地膜における光電子の平均自由行程(m)
- M_{Si} ... Si原子のモル質量(g/mol)
- N ... アボガドロ定数(個/mol)

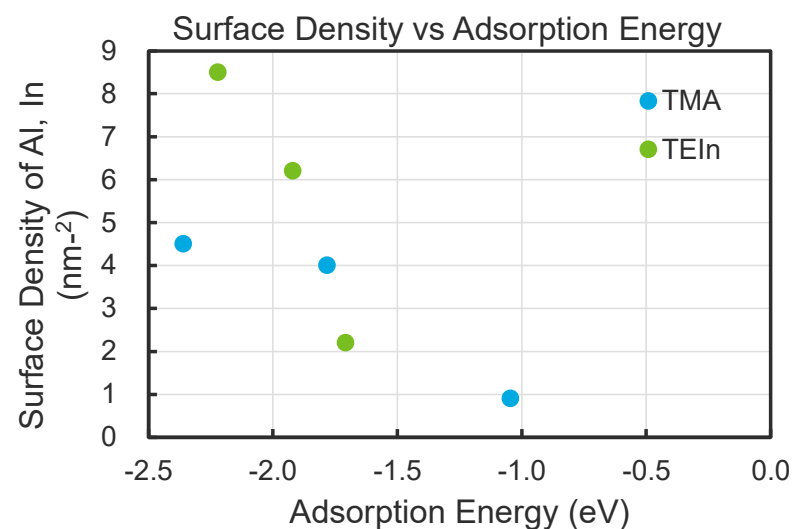
2. Si原子の表面密度とXPS測定結果から
吸着分子の表面密度を求める

$$N_{\text{Al}} = N_{\text{Si}} \times \frac{\% \text{Al}}{\% \text{Si}}$$

✓XPSの測定結果から、吸着分子の表面密度を推算する

Adsorption Energy vs XPS intensity

- ✓ 吸着エネルギーと吸着量の推算値に負の相関がみられる

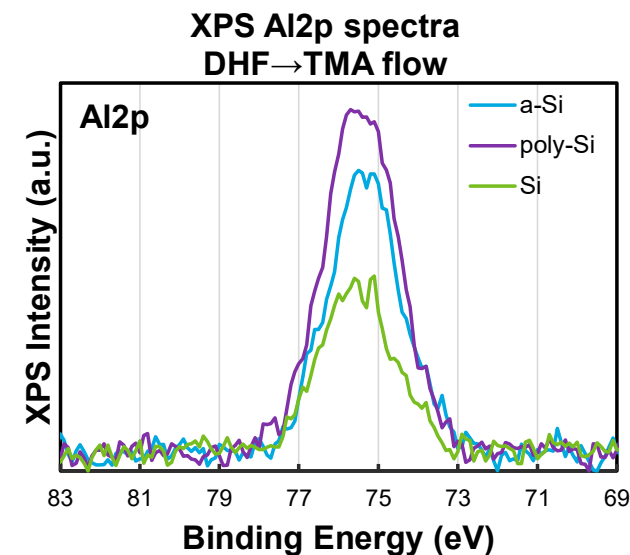


吸着エネルギーは吸着量を大まかに予測可能

TMA on Si: Various Si surfaces

✓ 同じSi表面でも、下地膜の種類が異なるとTMAの吸着量が異なる

- 表面終端はすべてSi-Hと推測
- 吸着量に影響を与える要素
 - 欠陥の種類、数
 - -H終端の配置、数



終端基の種類が同じでも、吸着量が異なる場合がある
a-Si、poly-Si表面の吸着エネルギーを計算する必要がある

Summary

✓TMAとTEInの吸着選択性を評価

- 吸着量の大小関係は、TMA・TEIn共に $\text{SiO}_2 > \text{SiN} > \text{Si}$
- 非解離吸着のみでは不十分だが、解離吸着まで考慮することで吸着エネルギー計算が実験結果と整合

➡ 吸着エネルギーはプリカーサーの吸着選択性を定性的に予測でき
選択成膜向けプリカーサー探索へ適用可能

✓同じSi表面でも、下地膜の種類が異なるとTMAの吸着量が異なる

- 吸着量の大小関係は、 $\text{poly-Si} > \text{a-Si} > \text{Si}$

➡ 高精度の予測のためには「終端基の種類」だけでなく、
「終端基の表面密度」や「欠陥の種類・密度」も考慮する必要がある

謝辞

- 本研究開発は以下の皆さまのご協力のもと実施されました。
深く感謝申し上げます。
 - 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ（株）
 - 倪 澤遠氏
 - 河野 有美子氏
 - 池 進一氏
 - 東雲 秀司氏
 - 後藤 哲也氏
 - 東京エレクトロン（株）
 - 佐藤 宏太郎氏

本資料の取扱上の注意

当社の書面による承諾なしに複写、または第三者への開示はできません。

東京エレクトロン

 および“TEL”は、東京エレクトロン株式会社の商標です。

