TEOS/O₃ 系常圧 CVD 膜の特性(下地依存性)

非会員 藤 野 勝 裕 (半導体プロセス研)

正 員 前 田 和 夫 (半導体プロセス研)

Characteristics of Atmospheric Pressure CVD Films Deposited Using Organic Silicate/O₃ (Base Material Dependence)

Katsuhiro Fujino, Non-member, Kazuo Maeda, Member (Semiconductor Process Laboratory)

Organic silicate materials such as TEOS are attracting attention as new silicon sources because of better film quality, excellent step coverage in particular, in atmospheric pressure CVD as well as low pressure (high temperature) CVD and plasma CVD. In AP CVD, addition of ozone (O₃) lowers deposition temperatures to around 400°C, and the CVD reaction is thermal (chemical). TEOS/O₃ AP-CVD is now well known for very good conformality. Deposition rate of the CVD depends on base materials to be deposited on. On thermal oxide deposition rate is lower and film quality is poorer than on silicon. These facts can be attributed to that the CVD reaction is rate-limited by a surface reaction. Characteristics of TEOS, OMCTS and HMDS/O₃ CVD are discussed centering on the base material dependence, which is related to hydrophile of base materials and structure of the organic silicon materials. Two step deposition method is proposed to improve quality of the film deposited on thermal oxide.

キーワード：常圧 CVD, TEOS, OMCTS, HMDS, オゾン, ステップカバレッジ, 下地依存性

1. ま え が き

DRAM(Dynamic Random Access Memory)を中心に超 LSI の高集積化, 高性能化が進むに従い, シリコン基板の大口径化, パターンの微細化, 高アスペクト比化が著しい。しかし, パターンの微細化が進むわりには使われる薄膜の厚さが減少せず, デバイス表面の凹凸が激しくなり, それだけエッチングや CVD 技術の性能向上が要求される一方, デバイス表面の平坦化が更に必要になってくる。そのため, 特に超 LSI 用絶縁膜に対して高膜質, 高被覆性が強く要求されている。

CVD の分野では, シランと共に TEOS(tetraethoxysilane)が最近, シリコンソースとして減圧(高温)CVD やプラズマ CVD に使われ, その膜はカバレッジが比較的良好のために注目を集めている。しかし, 減圧 CVD は成長温度が高温であるため A1 の多層配線用絶縁膜には使えず⁽¹⁾, またプラズマ CVD では

TEOS 中の炭素の膜への混入, プラズマによるダメージや膜組成の不安定性の問題がある⁽²⁾。

一方, オゾンを使うことによって反応温度を下げられる TEOS/O₃ 常圧 CVD は, 常圧 CVD にもかかわらず, その高性能な膜質により注目を集めている⁽³⁾⁽⁴⁾。特にステップカバレッジに関しては, BPSG 膜では成長のカバレッジが良いためリフロー温度を従来法より低くでき, SiO₂ 膜を多層配線に用いるとカバレッジがフロー形状になるため, その後の平坦化プロセスが簡略化される。このカバレッジの良さは他の CVD 技術にはない将来性をもっている。このカバレッジは TEOS/O₃ の反応が表面律速であるとするれば, 容易に理解され, 更に表面律速反応であるから成長速度が下地により異なる(下地依存性)といえる⁽⁴⁾。

ここでは, TEOS/O₃ APCVD 特性の下地依存性を中心に, 他の有機シリコンソースとオゾンによる常圧 CVD 膜の特性について述べる。

2. 実験装置

使用した装置を簡単に説明する⁽⁴⁾。65°C (TEOS 蒸気圧, 20 mmHg) に保温された容器に入れられたシリコンソースの TEOS は窒素ガスによりバブリングされ、ディスパーションヘッド (D/H) から層流となって送り出される。TEOS の配管は、TEOS の凝縮を防ぐため約 80°C に加熱されている。その配管の途中に、オゾナイザで作られたオゾン (沿面放電法により作られ、濃度は紫外線吸収法により測定され、酸素中の wt% で示す) が合流する。シリコン基板は表面を下に向けて、400°C 前後に加熱されたヒータに真空保持され、D/H の上に位置され、膜厚の均一性を良くするためにヒータと共に左右に揺動される。膜成長の基板としてシリコン基板と熱酸化シリコンを主に用いた。明記されていない場合はシリコン基板が使われている。

3. TEOS/O₃ 常圧 CVD 膜の特性

SiO₂ 膜 (USG) の成長膜厚と成長時間の関係を図 1 に示す。シリコン上では、成長速度はオゾン濃度によらず一定である。しかし熱酸化膜上ではオゾン 0.4% のとき、成長速度は一定であるが、オゾン 4% のとき、成長速度は膜成長の初期には非常に小さく、その後徐々に大きくなり、成長時間が 2 分以後では一定となる。

しかし、この速度はオゾン 0.4% のときの成長速度の約 70% である。すなわち、熱酸化膜上では膜成長の初期段階に膜の核成長が非常に遅く、膜が成長する

図 1 成長膜厚と成長時間の関係
Fig. 1. Relationship between film thickness and deposition time.

に従って下地の影響が小さくなり成長速度が大きくなるが、シリコン上での成長速度までには回復しない。この膜の表面は荒れており膜質はポーラスである。

このように、TEOS/O₃ の成長速度には下地依存性がある。SiH₄ 系の常圧 CVD では気相反応が激しく起こるため、ステップカバレッジはオーバハング状になるが、TEOS/O₃ 系では、膜成長が下地に敏感であることから、成膜反応が基板表面素反応で律速されているため良好なステップカバレッジが得られると思われる。

図 2 にオゾン濃度とステップカバレッジ形状の関係を示す。

これは Al のステップ上に USG を成長させたものであるが、オゾン濃度が低いときには図中に定義されたステップ角は約 60° で等方的なカバレッジである。オゾン濃度が高くなり、6% のときにはステップ角は約 25° となり、カバレッジはあたかもリフローさせたようになる。これはほかの CVD、シラン系 CVD では得られない TEOS/O₃ 常圧 CVD 特有の現象である。膜の表面形状も大変スムーズである。

400°C, 0.1 μm/min で成長させた 1 μm 厚の膜のストレスはオゾン濃度によらず $1 \sim 2 \times 10^{-9}$ dyne/cm² (引っ張り) であった。成長 3 日後には $0 \sim 1 \times 10^{-9}$ dyne/cm² に緩和された。

膜質の目安の一つである膜収縮率については、400°C で成長された膜を 850°C で 30 秒ランプアニールすると、膜収縮率は成膜時のオゾン濃度と共に小さくなり、オゾン 5.5% のときは収縮率は約 2.4% であったが、従来使用されている CVD 膜と同じ程度である。収縮率がオゾン濃度と共に小さくなるのは、膜質

図 2 ステップ角のオゾン濃度依存性
Fig. 2. Dependence of step angle on ozone concentration.

(密度)がオゾン濃度と共に良く(大きく)なることを意味する。また、成長膜のエッチング速度もオゾン濃度と共に小さくなり、膜質が向上していることがわかる。

一般に USG は、リンやボロンをドーパされた酸化膜に比べクラックが入りやすい。400°C で成長させた膜のクラックの入らない最大の膜厚(クラック限界膜厚)を調べてみた。それはオゾン濃度と共に大きくなり、オゾン濃度 6% のとき 1.6 μm 以上となった。この事実もオゾン濃度と共に膜質が良くなることを意味する。クラック限界膜厚は成長速度によっても変わり、成長温度 400°C、オゾン濃度 4.8% で成長させると、成長速度が 0.02 $\mu\text{m}/\text{min}$ のときクラック限界膜厚は 2.2 μm であり、成長速度が 0.2 $\mu\text{m}/\text{min}$ に上がると、直線的に 0.5 μm まで下がってしまう。これは成長速度が小さいほうがより密な膜が着くためと、成長速度を上げるために TEOS の供給量を多くしたのでオゾンが相対的に少なくなったためである。オゾン濃度が高いときにクラック耐性が大きくなるのを説明するには、オゾンの役割を明らかにする必要がある。TEOS は熱分解で酸化膜を形成するので、オゾンは触媒とも酸化剤とも考えられる⁽⁴⁾。いずれにしても、オゾン濃度が高いと酸化反応が十分進みより密な膜が成長すると考えられる。

以上のことをまとめると、(i) TEOS/O₃ 常圧 CVD ではオゾン濃度が 4% と高いとき、成長速度に下地(シリコン、熱酸化膜)依存性がみられる。(ii) Al テップ上のカバレッジは、オゾン濃度が低いときには等方的で、オゾン濃度が大きくなるとフロー形状になる。これらのことはこの反応が表面律速であることを示し、このことから更に成膜時にはごみの発生が少ないことが推測される。ステップカバレッジの良いことは、この膜が多層配線用絶縁膜として大きな将来性を持ち、現在行われている複雑な平坦化プロセスが簡略化されることを示唆し、今後使われるハーフミクロンの超 VSI の製造には非常に有用であると思われる。

TEOS/O₃ 常圧 CVD の下地依存性の欠点として、熱酸化膜上に高オゾン濃度で形成された膜がポーラスであることが上げられる。この問題の解決方法として次のことが行われた。熱酸化膜上でも低オゾン濃度で成長させると表面のスムーズな膜が得られていることと、シリコン基板の上では高オゾン濃度程良質な膜が得られていることを考えると、熱酸化膜上では、まず下地の影響を消すために低オゾン濃度で表面のスムーズな膜を必要最小限成長させ(第一層)、次に高オゾン

図 3 2 層膜の SEM 表面写真
Fig. 3. SEM micrograph of a double layer.

濃度で所定の厚さまで膜を成長させた(第二層)。その結果、良質の第二層を得るには、第一層を成長させるときのオゾン濃度をできるだけ小さくするか、その膜厚を大きくすることが有効であった。このようにして形成された 2 層膜の表面はスムーズで、高オゾン濃度で成長させた上層膜の成長速度やエッチング速度はシリコン上に成長させた膜のと同じであった。この方法を使うと熱酸化膜上でも下地の影響を受けない良質な USG 膜が得られることがわかった⁽⁶⁾。その SEM 写真を図 3 に示す。これは熱酸化膜上に 400°C で、オゾン 0.5% で 0.1 μm の第一層を成長させ、次にオゾン 5% で 0.9 μm の第二層を成長させたものである。

4. OMCTS/O₃ 常圧 CVD 膜の特性

OMCTS(octamethylcyclotetrasiloxane)は 8 員環のシロキサンで各シリコン原子が 2 個ずつのメチル基をもっている。この分子は、その中に酸化シリコンの最小ネットワークである 4 組の Si-O 結合をもっていて、かつ適当な蒸気圧をもつ数少ない化合物である。分子量が 296.6 (TEOS, 208.5) と大きいわりには沸点が 178°C (TEOS, 166.8°C) と低い。そのため、OMCTS は 45°C に保たれた容器の中でバブリングされた。TEOS の場合と同じ装置、同様の条件で USG 膜をシリコンおよび熱酸化膜上に成長させた⁽⁶⁾。

400°C、オゾン 4% で成長させた膜の屈折率は 1.451 であり、赤外吸収特性では 813 cm^{-1} と 1,060 cm^{-1} に Si-O に起因する吸収が見られたが、1,260~1,275 cm^{-1} に Si-CH₃ による赤外吸収は見られなかった。すなわち、成長した膜は純度の高い SiO₂ であることがわかる。

図 4 に成長温度 400°C での成長膜厚と成長時間の関係を示す。シリコン上では、ほぼ成長速度は一定で

図 4 成長膜厚と成長時間の関係
Fig. 4. Relation between film thickness and deposition time.

図 5 クラック耐性の成長速度依存性
Fig. 5. Dependence of crack durability on deposition rate.

あるが、成長の初期に少し成長速度が小さくなっている。熱酸化膜上では成長速度がシリコン上に比べ著しく小さく、一定であり、TEOS を使った場合と比べると膜厚が大きくなっても成長速度が回復しないところが異なる。この場合のシリコン上に対する酸化膜上の成長速度比は約 0.25 であり、オゾン濃度によらず一定であった。OMCTS のほうが TEOS に比べて下地依存性が強いといえる。シリコン上でも成長の初期に成長速度が小さいのは、下地依存性が非常に強いいためシリコン上の自然酸化膜でさえ影響するためとも考えられる。

TEOS を用いた場合、成長速度と成長温度の関係では、約 300°C に成長速度の最大値 0.33 μm/min (オゾン 3.7%) があり、450°C で約 0.08 μm/min になるまで単調に減少する。一方、OMCTS を用いると、350°C で成長速度は最小値 0.03 μm/min をとり、約 415°C で最大値 0.13 μm/min をとる。350°C 未満の成長温度では、350°C 以上で形成された膜とは異なる構造の膜が形成されていると思われる。

形成された膜の収縮率は、TEOS の場合とは異なり、オゾン濃度によらず約 4.3% と一定であった。そのため、オゾン濃度が 2% 以上では、TEOS の場合のほうが膜収縮率は小さくなっている。

クラック限界膜厚のオゾン濃度依存性についても同様の傾向があり、膜形成時のオゾン濃度によらず 1.7 μm であった。だから、TEOS の場合と比べると、オ

図 6 OMCTS 膜のステップカバレッジ
Fig. 6. SEM micrograph of OMCTS step coverage.

ゾン濃度が低いときは OMCTS 膜のクラック限界膜厚は TEOS 膜より大きい、オゾン濃度が約 3% 以上になると、TEOS 膜より小さくなる。

クラック限界膜厚の成長速度依存性 (400°C, オゾン 5.8%) を図 5 に示す。クラック限界膜厚は、やはり、TEOS 膜の場合とは異なり、成長速度によらず約 1.6 μm で一定であった。そのため、成長速度が大きいときの OMCTS 膜のクラック限界膜厚は TEOS 膜のより大きく、これは OMCTS 膜の利点の一つである。

成膜直後の OMCTS 膜のストレスは、オゾン濃度によらず 2.5×10^{-9} dyne/cm² 前後であったが、成膜

3日後では 1×10^{-9} dyne/cm²弱に緩和された。

Al ステップの上に形成された OMCTS 膜の SEM 写真を図 6 に示す。(上)は 430°C, オゾン 2.4%で, (下)は 5.8%で成膜された。ステップカバレッジは良好で, オゾン濃度が高いとフロー形状を示す。膜表面も TEOS 膜と同様に非常にスムーズである。

5. HMDS/O₃ 常圧 CVD 膜の特性

HMDS(hexamethyldisiloxane)は Si 原子を 2 個もつ鎖状シロキサンである。分子量は 162.4 で沸点は 100.5°C である。蒸気圧が比較的高いためソース温度を低くでき(13°C, 蒸気圧 20 mmHg), 配管の保温が不要になるという利点がある。

オゾン濃度をパラメータにして成長速度の成長温度依存性を調べてみた。オゾン 4%のとき, 成長温度の上昇と共に成長速度が増加し, 350°C で最大値 0.12 $\mu\text{m}/\text{min}$ となり, オゾン 1%のときも同様に 400°C で速度は最大値 0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$ をとる。更に温度が上昇し 450°C になると, 両成長速度曲線は一致し, 0.07 $\mu\text{m}/\text{min}$ まで減少する。

図 5 に成長速度のオゾン濃度依存性を示す。シリコン膜上では, 成長速度は低オゾン濃度域でオゾン濃度の増加と共に成長速度は急激に増加するが, オゾン 1%あたりから飽和しはじめ, オゾン 2%以上ではほぼ一定成長速度 0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$ となる。熱酸化膜上に成

図 7 成長速度のオゾン濃度依存性(400°C)
Fig. 7. Dependence of deposition rate on ozone concentration(400°C).

長させると, オゾン濃度によらず成長速度はシリコン上の約半分であり, 強い下地依存性を示す。この傾向は TEOS よりも OMCTS の場合に近い。

図 6 に膜収縮率のオゾン濃度依存性を示す。850°C, 30 秒のランプアニールが行われたが, 膜収縮率はほとんどオゾン濃度によらず 4%と一定である。これはオゾン濃度依存性をもつ TEOS の場合とは異なるが, OMCTS とは同様の傾向である。

図 9 に 400°C, オゾン 4%で形成された膜の Al ステップ上のカバレッジ(上)と 400°C, オゾン 5%で形成された膜の, 熱酸化膜上 poly Si パターンの上の形状(下)を示す。(上)ではリフロー形のカバレッジが得られており, (下)では, poly Si 上にはスムーズな膜が形成されているが, 熱酸化膜上ではポーラスな膜が成長していることがわかる。

図 8 膜収縮のオゾン濃度依存性(400°C)
Fig. 8. Dependence of film shrinkage on ozone concentration(400°C).

図 9 HMDS 膜のステップカバレッジ
Fig. 9. Step coverage of HMDS films.

6. TEOS/O₃ 系常圧 CVD 膜の下地依存性

TEOS, OMCTS, HMDS をシリコンソースとして用い、オゾンと常圧で反応させると成長基板の種類(ここではシリコンと熱酸化膜)により成長速度などが異なり、下地依存性があることがわかった。

まず、著者らは基板の親水性に注目し、基板に水滴を落とし基板との接触角を測り、400°C, オゾン5%で成長させた TEOS/O₃ USG の成長速度との関係を調べてみた。それを表 1 に示す。

BPSG は TEOS/O₃ と TMOP(trimethyl phosphate), TMB(trimethylborate) を用いて形成された。表 1 の結果から、下地材料の接触角と USG の成長速度比には直線的な関係があることがわかる。すなわち、親水性の大きい基板表面上ほど、USG の成長速度が小さく、膜質も良くないことがわかる。これは TEOS の場合 5% のような高オゾン濃度で成長させた場合のみである。TEOS 分子の構造は、中心の Si に結合している 4 個の O に各 1 個のバルクで疎水性の CH₃。CH₂ が四方に向かうように結合したものである。この構造から TEOS が疎水性であり、オゾン濃度が高いと基板との反応副生成物の水分も多くなり、親水性の大きい基板ほど TEOS が吸着しにくく、核成長が制限され膜質がポーラスになる。だから成長速度も小さくなる(下地依存性)。

OMCTS は 4 個の Si-O が 8 員環を作り、各 Si に疎水性の CH₃。が 2 個ずつ外側に向かって結合している。HMDS も O を間に挟んだ 2 個の Si が各 2 個の CH₃。と結合している。この二者も疎水性であると考えられるので、ともに親水性の熱酸化膜上では USG の成長速度が小さいことが理解される。しかし、OMCTS や HMDS を使った場合なぜ TEOS よりも更に下地依存性が大きいかはまだよくわかっていない。

今までは USG の下地依存性について述べてきたが、BSG, PSG, BPSG の下地依存性について調べてみた。BSG には USG と同様に下地依存性があるが、PSG には下地依存性がない。BPSG は両者の中間でわずかに下地依存性がある。

表 1 成長速度と接触角の関係
Table 1. Relationship between deposition rate and contact angle.

下地材料	熱酸化膜	BPSG	シリコン
接 触 角	10°	40°	50°
成長速度比	0.74	0.92	1.00

まず、PSG は SiO₂ と P₂O₅ の混合物と考えられるが、P₂O₅ は非常に吸湿性の強い物質なので、PSG が基板界面で形成される雰囲気は親水性となり、下地依存性がでないと推測される。BSG については、B₂O₃ の吸湿性があまり強くないため、USG と同様に下地依存性があると考えられる。BPSG はちょうどその中間の性質を示す。これらのドーパ膜のカバレッジは下地依存性との相関性を示している。下地依存性を示す BSG は USG と同様に等方的なカバレッジを示し、下地依存性のない PSG はオーバハング気味のカバレッジを示す。しかし、これはシランベース常圧 CVD ほどのオーバハングではない。一方、りん化合物は一般に化学的に活性であるために、TEOS/O₃ 常圧 CVD においても PSG 成長では気相反応が一部起こっている可能性もある。

7. 結 論

有機シリコン材料 TEOS, OMCTS, HMDS とオゾンを用いた常圧 CVD SiO₂ の成長速度、ステップカバレッジ、膜収縮率、耐クラック性について検討した。これらの膜のカバレッジは成膜条件により等方性からフロー形状まで変化した。更に、これらの膜は成長速度の下地依存性を示し、熱酸化膜上では成長速度が小さく、膜がポーラスであった。これらの二つの事実はこれらの CVD 反応が主として表面上で起こっていることを意味する。下地依存性については、下地の接触角の測定から、親水性の大きい下地上の成長速度が小さく、有機シリコン材料が、その構造から考えて疎水性であるとするこの現象がよく理解できる。このことは、化学的に活性な燐化合物をドーパントとして用い、吸湿性の強い PSG を成長させると下地依存性がないことと一致する。

(平成 2 年 10 月 25 日受付)

文 献

- (1) F. S. Becker, D. Pawlik, H. Anzinger & A. Spitzer: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B5**, 1555 (1987)
- (2) I. T. Emesh, G. D'Asti, J. S. Mercier & P. Leung: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3404 (1989)
- (3) Y. Ikeda, Y. Numasawa & M. Sakamoto: *Denki Kagaku*, **56**, 527 (1988)
- (4) K. Fujino, Y. Nishimoto, N. Tokumasu & K. Maeda, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2883 (1990)
- (5) K. Fujino, Y. Nishimoto, N. Tokumasu & K. Maeda: *ibid.*, **138**, 550 (1991)
- (6) Y. Nishimoto, N. Tokumasu, K. Fujino & K. Maeda: *Proc. Eleventh Int. Conf. Chemical Vapor Deposition*, p. 410 (1990)

藤野 勝 裕 (非会員)

昭和19年3月16日生。43年3月北海道大学理学部化学科修士課程修了。同年4月富士通(株)入社，LSIプロセスの開発に従事。51～56年アメリカにて，LSIプロセスの開発などに従事。63年(株)半導体プロセス研究所入社。

前 田 和 夫 (正員)

昭和10年生。34年横浜国立大学工学部化学工業科卒業。同年富士通(株)，53年パイオニア(株)，57年アプライドマテリアルズジャパン(株)を経て，63年(株)半導体プロセス研究所設立。工学博士。アメリカ電気化学会，応用物理学会，電気化学協会会員。