2 成分混合溶液を用いた CVD 新気化供給法の提案* (大口径ウエハへの適用と SiO₂ 膜特性におよぼす成膜条件の影響)

大嶋 元啓^{*1}, 富永 浩二^{*2}, 清水 哲夫^{*3}, 千田 二郎^{*4}, 石田 耕三^{*5}

Proposal of CVD New Evaporation Supply Method by Using Mixed Solution (Relation between Deposition Condition and SiO₂ Film Property)

Motohiro OSHIMA^{*1}, Koji TOMINAGA, Tetsuo SHIMIZU, Jiro SENDA and Kozo ISHIDA

^{*1} Fukui Univ. of Tech. Dept. of Mechanical Engineering
Gakuen 3-6-1, Fukui, 918-8505 Japan

The authors proposed novel thin film formation method, Flashing spray CVD by using mixed solution to improve several kind of disadvantages such as decomposition and adhesion of the precursor at evaporator and supply line. In this method, the solution is injected through the injector which is installed above the cvd chamber. When the solution pressure reaches saturated pressure, flash boiling should be occurred. The flash boiling spray is leading to the homogeneous vapor without evaporator. Further, the precursor and low boiling point organic solvent mixed solution is used as the solution to improve the precursor vaporization characteristics. In the previous study, the homogeneous SiO₂ film was succeeded to form by flashing spray cvd. The film thickness distribution of SiO₂ film on 100mm diameter Si wafer was realized to be less than 4%. Furthermore, this method enables us to control the film with various thicknesses by optimizing the injection duration, cycle and frequency. In this paper, TEOS was used as the precursor and n-pentane was used as the low boiling point organic solvent. As the result, the film thickness distribution of SiO₂ film on 200mm diameter wafer is less than 7 % at ambient pressure equal to 26 Pa because flash boiling is promoted by decreasing the ambient pressure. The film thickness has the maximum at injection quantity of TEOS equal to about 6mg.

Key Words : Flash Boiling, Spray, CVD, Two Phase Region, Precursor, TEOS, Injector, Surface Roughness, Thin Film

1. 緒 言

化学気相堆積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD 法) は他の薄膜形成技術と比較し成膜の再現性が良い, 成膜のスループットが良いことより半導体薄膜形成技術の基幹技術となっている. 一般に CVD 法では取り扱いが容易であることより成膜原料には液体が用いられる. CVD 法では液体の成膜原料は気化器にて気化され, 気化状態を保持したまま, CVD チャンバに輸送されウエハ上において化学反応を起こし薄膜が堆積する. しかし, 高沸点の成膜原料を使用した場合は気化器および配管を高温に保持する必要がある, 温度の不均一性から成膜原料が反応し, 粒子が析出してしまふ. 近年では半導体の小型化, 高性能化に伴い, 成膜原料は高沸点, 高反応性の傾向にある⁽¹⁾. これを回避するためには定期的に装置を停止し, 交換, 洗浄する必要がある. 本研究

* 原稿受付 2012 年 1 月 20 日

^{*1} 正員, 福井工業大学 (〒918-8505 福井県福井市学園 3 丁目 6-1)

^{*2} (株)堀場製作所 (〒601-8510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地)

^{*3} (株)堀場エステック (〒601-8116 京都府京都市南区上鳥羽鉾立町 11-5)

^{*4} 正員, 同志社大学工学部 (〒610-0321 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3)

^{*5} 正員, (株)堀場製作所 (〒601-8510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地)

E-mail: m-oshima@fukui-ut.ac.jp

ではこれらの問題点を回避するために内燃機関で用いられてきた噴霧制御技術を応用した新気化供給法を提案し、フラッシングスプレーCVD法と命名した。本手法はCVDチャンバ直上に噴射弁を設置して、これより成膜原料を直接チャンバ内に噴射し、減圧沸騰により均一濃度の蒸気を形成させ、薄膜を形成するものである。また、本手法では沸点が高い成膜原料には低沸点有機溶剤を混合して蒸発特性を改善した溶液を用いる。これまで本研究では新気化供給法の成膜原理を確認するため、成膜原料であるテトラエトキシシラン (TEOS) と低沸点有機溶剤である n-ペンタンを用い、この溶液の相互溶解特性、蒸発特性を調べ、SiO₂ 薄膜の成膜を行ってきた。その結果、n-ペンタンの混合により蒸気圧を TEOS 単体と比較し 300~420 K において 2 倍~5 倍上昇させることが分かり、直径 100 mm ウエハでは薄膜の相対膜厚分布は±4%以下でありほぼ均一な相対膜厚分布の薄膜を成膜することが可能となった⁽²⁾⁽³⁾。近年ではウエハ一枚あたりの半導体チップの取得数を増加させるため、ウエハ直径は年々増加の傾向にある。2002 年には直径 300 mm ウエハが開発され、このウエハ口径に対応した面積への薄膜の成膜、膜質の改善、薄膜の均一化が求められ⁽⁴⁾、2012 年現在半導体メーカーは直径 300 mm ウエハを用いた半導体の製造がおこなわれている⁽⁵⁾。

本論文では大口径ウエハ対応の可能性実証と成膜条件が薄膜組成に及ぼす影響を明らかにすることを目的としている。本実験では、TEOS-n-ペンタン混合溶液を用いて直径 200 mm ウエハと 300 mm ウエハに SiO₂ 膜を形成し、膜厚の相対膜厚分布を評価した。そして、低沸点有機溶剤の混合割合および酸素濃度が及ぼす薄膜の影響について分光エリプソメータ、XPS を用いて詳細に把握した。その結果、200 mm ウエハでは雰囲気圧の低下により均一な SiO₂ 膜を形成することが可能となった。n-ペンタンの混合割合が 0.4 の場合に SiO₂ 膜の成膜が可能となることが分かった。また、前報と同様に噴射量に対して膜厚が極大の傾向を示すことを確認し、XPS を使用して組成を詳細に把握したところこの極大をもつ薄膜の表面深さ方向には、シリコンおよび酸素の組成変化はほとんど無いことが明らかになった。

2. 新気化供給法の特徴

2・1 噴射弁の使用による間欠供給の実現

図 1 にフラッシングスプレーCVD法の概略図を示す。本手法はCVDチャンバ直上には噴射弁を設置し、これより成膜原料を噴射する。このため、本手法は噴射弁の使用により気化器が不要になる。溶液をチャンバ内に直接供給する手法はDLI-CVD法として提案されてきているが、供給量が少ない問題点があり、実用化されていない。また、本手法は噴射弁を間欠的に駆動することにより成膜に必要な量の溶液を供給することができ、噴射回数などの噴射条件を設定することにより膜厚を制御することができる特徴も持つ。供給間欠的に供給する手法はこれまで数多く提案されてきたが、無供給期間では原料は廃棄される設計になっており、原料使用量の削減には至っていない⁽⁶⁾⁽⁹⁾。そのため、本手法は従来のCVD法と比較し、原料の使用量の削減が可能になる。

2・2 減圧沸騰噴霧による均一蒸気形成の実現

図 2 は圧力-温度線図上に減圧沸騰噴霧の概略を示したものである。いま、設定噴射圧力から溶液の蒸気圧以下に設定した雰囲気圧に溶液を噴射するとき、噴射に伴う圧力降下過程において噴霧の圧力が溶液の蒸気圧に到達すると、溶液内からのキャビテーション気泡の発泡により減圧沸騰現象が発生し、溶液は瞬時に気化する。減圧沸騰噴霧は非減圧沸騰噴霧と比較して噴霧の広がりが大きくなり、噴霧の到達距離が短くなる特徴を持つ。また、雰囲気圧力とその温度における飽和温度の差である減圧度は加熱沸騰における過熱度に対応しこれを大きく確保することにより蒸発を促進させることができる。このことより、均一な蒸気濃度分布を形成することができる。

2・3 二相領域の形成による蒸発特性改善

沸点の高い成膜原料を用いた場合、雰囲気圧を低くする必要があり、高真空場の実現には多くのエネルギーを消費する必要がある。本研究では高沸点成膜原料に低沸点有機溶剤を混合した混合用を用いて、二相領域の形成により蒸発特性を改善した溶液を用いる手法を提案している。図 3 は二相領域の概略図を示したものである。比較のため高沸点成膜原料、低沸点有機溶剤の蒸気圧を併記した。高沸点の成膜原料と低沸点有機溶剤を分子

レベルで混合すると、成膜原料の沸点は低沸点側に低沸点有機溶剤の沸点は高沸点側にそれぞれ引き寄せあい、圧力温度線図上に二相領域を形成する。なお、二相領域内においては各成分の気相、液相が相平衡理論により任意の割合で存在している。このため、混合溶液の沸点は高沸点成膜原料と比較し、低沸点化が実現する。

3. 本手法構築にあたっての薄膜特性と成膜制御因子との関係性

本手法は2章で述べたような特徴があり、良質な膜形成のためにはこれらの成膜制御因子を最適化する必要がある。図4は成膜制御因子と薄膜特性との関係を示したものである。成膜制御因子は原料、噴射弁形状、減圧沸騰噴霧である。本手法では原料は成膜原料と低沸点有機溶剤を混合した溶液を用いる。有機溶剤は成膜原料の蒸発特性を改善させるが、有機溶剤中に含まれる酸素や水素分子により、膜特性が劣化する一因となる。このことより、有機溶剤の最適化は重要である。噴射弁では均一蒸気濃度分布を形成するために原料を広域に分散させ、小粒径で短い分裂長さの微粒化効率の優れた噴霧を形成することが肝要である。微粒化効率、噴霧の分散度は噴射弁形状に依存し、減圧沸騰による気化特性に大きく影響をおよぼす。すなわち、噴射弁形状の

Fig. 1 Schematic image of flashing spray CVD

Fig. 2 Schematic image of flashing spray on pressure-temperature diagram

Fig. 3 Schematic image of two phase region on pressure-temperature diagram

Fig. 4 Relation among precursor, flash boiling spray and nozzle

最適化は噴霧の気化特性を改善させ、均一な膜厚分布と表面粗さの低下の実現につながる。また減圧下では、溶液の混合割合と噴射量および雰囲気圧の変化による減圧沸騰噴霧形状への影響と成膜への適用性を調べるのが肝要である。これは成膜時の膜厚の制御性を調べるためにも重要であり、これら成膜制御因子の変化が噴霧形状および薄膜特性におよぼす影響を把握することにもなる。

4. 実験条件および実験装置

4・1 実験装置

フラッシングスプレーCVD装置の概略図を図5に示す。成膜様式は枚葉式コールドウォールCVD方式である。混合溶液は窒素により設定噴射圧まで加圧し配管ラインをとおりCVDチャンバ直上の噴射弁まで供給される。混合溶液は噴射回路により設定された噴射期間および噴射周期で噴射弁から蒸気圧以下に設定された雰囲気圧場であるCVDチャンバに間欠噴射され減圧沸騰により気化される。キャリアガスである窒素および酸化剤である酸素はマスフローコントローラにより流量が制御されチャンバ内に導入される。最大成膜ウエハ直径サイズは300 mmであり、基板温度は直径200 mmと直径200~300 mmの二つの範囲に分かれたヒータにより温度制御され、973 Kまで昇温することが可能である。なお、ウエハと噴射弁の距離は300 mmである。

4・2 成膜条件

本実験における実験条件を表1に示す。本実験では本手法による大口径ウエハへのSiO₂膜の適用性とSiO₂膜特性に及ぼす噴射条件の影響を把握した。溶液にテトラエトキシシラン（以下TEOS, Si(OC₂H₅)₄, 分子量：208, 密度：0.929g/cm³)-n-ペンタン（C₅H₁₂, 分子量：72, 密度：0.626g/cm³）混合溶液を用いた。なお、過去の研究においてTEOSとn-ペンタンの臨界共溶温度は0.29Kで、室温状態においてはTEOSとn-ペンタンは分子レベルで相互に溶解することが分かっている⁽²⁾。噴射弁にはスリット型噴射弁を用いた。大口径ウエハへのSiO₂膜の適用性を検証するためn-ペンタンの混合割合をモル分率 $X_{C_5H_{12}}$ で0.4一定とし、混合溶液を噴射時間 $t_{inj}=1$ ms, 噴射周期 $N=1$ Hzで500回噴射し直径200 mmと300 mmのウエハにSiO₂膜を成膜した。酸化剤に酸素を1000 ml/min, キャリアガスとして窒素を1000 ml/minチャンバ内に流入させた。また、SiO₂膜特性に及ぼす噴射条件の影響を把握するため、噴射回数を2000回一定とし混合割合 $X_{C_5H_{12}}$ を0.4, 0.6, 0.8と変化させた。噴射期間 t_{inj} を3から15 msと変化させ基板温度を923 Kに設定した200 mm ウエハにSiO₂膜を成膜した。図6は噴射期間と噴射量との関係である。この図より噴射期間と噴射量は比例の関係にあり、噴射期間を設定することにより噴射量を制御することができる。

Fig. 5 Experimental apparatus for flashing spray CVD

Table 1 Experimental conditions

Raw beginning material	TEOS + n-Pentane		
Mole fraction of n-Pentane X_{C5H12}	0.4	0.4,0.6,0.8	
Nozzle type	Slit nozzle		
Injection duration t_{inj} [ms]	1	3 - 15	
Injection quantity [mg]	1.5	4.4 - 21.7	
Injection frequency F_{inj} [Hz]	1		
Injection cycle N	500	2000	
N ₂ flow rate [ml/min]	1000	0	125
O ₂ flow rate [ml/min]	1000	500	375
Substrate temperature T_{sub} [K]	923		
Distance from nozzle tip to wafer [mm]	300		
Wafer revolution speed [rpm]	3		
Wafer size [mm]	200		

5. 結果および考察

5・1 大口径ウエハにおけるSiO₂膜の膜厚均一性

5・1・1 200mm ウエハにおける膜厚分布

TEOS-n-ペンタン混合溶液により成膜したSiO₂膜を単光エリプソメータ ($\lambda = 633 \text{ nm}$) により X-Y 方向の膜厚分布を測定した. その結果を図 7 に示す. 雰囲気気圧 p_{amb} が 250 Pa において膜厚は 71.5 nm であり中心部では薄く, 中心より 75 mm の地点では膜厚は厚くなり, 相対膜厚分布は $\pm 16 \%$ となった. $p_{amb} = 100 \text{ Pa}$ 以上の条件では気化が不十分であり噴霧軸上では未気化の成膜原料が存在し, 噴霧外縁部では気化した成膜原料が存在する⁽¹⁰⁾. これが噴射弁より 300 mm 離れたウエハに到達する期間に噴霧外縁部より酸素を取り込んだため, $p_{amb} = 250 \text{ Pa}$ の場合は中心部では膜厚が薄くなると考えられる. $p_{amb} = 26 \text{ Pa}$ において相対膜厚分布は $\pm 7 \%$ であり $p_{amb} = 250 \text{ Pa}$ の場合と比較し均一な薄膜を形成するが, ウエハ端部に向かって膜厚は厚くなる. これは雰囲気気圧の低下により減圧沸騰が促進され TEOS-n-ペンタンが完全気化し均一なガスを形成したため, 相対膜厚分布が均

Fig. 6 Relation between Injection quantity and injection duration

Fig. 7 Film thickness distribution change by changing ambient pressure

一になったと考えられる。また、溶液噴射の際は噴霧は雰囲気を取り込みながら蒸発するため、中心部では酸素の量が少なくなる傾向にある。そのため、ウエハ端部で膜厚が厚くなると考えられる。なお、成膜効率は0.81 %であるため噴射したTEOSの99 %が未反応のまま排気されている。これは混合割合を最適化していないためであり噴射量および混合割合を最適化することにより成膜効率は増加すると考える。

5・1・2 300mm ウエハにおける膜厚分布

本項では前項の結果を基に相対膜厚分布が良好である雰囲気圧 $p_{amb} = 26 \text{ Pa}$ を雰囲気圧に設定し、300 mm ウエハ上に SiO_2 膜の成膜を試みた。そのX-Y方向の膜厚の測定結果が図8である。平均膜厚は $37 \text{ nm} \pm 35\%$ である。ウエハ中心から100 mm 付近の範囲の相対膜厚は図7(b)の $p_{amb} = 26 \text{ Pa}$ の場合と同様である。そして、ウエハ中心部からの距離が100 mm 付近から端部の膜厚は急激に厚くなる。この分布は供給するガスの濃度分布と基板温度の不均一性に大きく依存すると考えられる。しかし、 $p_{amb} = 26 \text{ Pa}$ の条件では過去の実験により均一な蒸気濃度分布を形成することが明らかになっているため、蒸気濃度は均一になっていると考えられる⁽¹⁰⁾。本装置はウエハ中心部より100mmと100~150mmの範囲において、異なるヒータを使用している。その温度分布はウエハ中心部より100mmでは $\pm 10\%$ であり、その外縁部では $\pm 20\%$ となる。また、コールドウォールCVD装置の制約上、CVD装置壁面からの冷却による基板温度の低下を防止するために100~150mmの外縁部ではヒータの設定温度が高くなる傾向にある。TEOSを用いたCVD法で SiO_2 膜が堆積するための主な化学反応はウエハ直上で起こるものであり、基板温度の変化はこの化学反応に大きく影響をおよぼす。つまり、基板温度が不均一で外縁部の温度が少し高かったことよりウエハ中心から100~200mmの範囲では急激に膜厚が高くなったと考えられる。

Fig. 8 Relative film thickness distribution on 300mm wafer

5・2 混合割合が膜厚に及ぼす影響

低沸点有機溶剤の混合割合が膜厚に及ぼす影響を把握するため、混合割合 X_{C5H12} を変化させて成膜実験を行った。しかし、 $X_{C5H12} = 0.6, 0.8$ の場合、薄膜堆積は認められなかった。TEOSを用いたCVDにおける反応は気相中における酸素との酸化反応（以下、気相反応）とウエハ表面直上においてTEOSと酸素が反応するもの（以下、薄膜堆積反応）とがある。 SiO_2 膜がウエハ表面に堆積する化学反応機構は薄膜堆積反応によるものである。反応化学論に基づいた化学反応シミュレーションプログラム Chemkin を用いて計算した結果によると、キャリアとTEOSの供給モル濃度比率が0.5以下では気相反応が支配的であり、供給モル濃度比率がこの値を越える場合は、薄膜堆積反応となる報告がされている⁽¹¹⁾。また、n-ペンタンは600Kから反応を開始することが知られている⁽¹²⁾。すなわち、TEOSの供給モル濃度比が0.5以下の $X_{C5H12} = 0.6, 0.8$ では気相反応によりTEOSが反応してしまい、ウエハ表面に到達しなかったと考えられる。

5・3 膜厚に及ぼす酸素濃度の影響

図9は、噴射期間 $t_{inj}=5\text{ ms}$ 、n-ペンタンの混合割合 $X_{C_5H_{12}}=0.4$ のときの酸素濃度と膜厚の関係である。酸素濃度は全流量 500 ml/min にたいする酸素流量の体積比である。この図より酸素の濃度が増すと膜厚が増加する傾向が見られた。噴射期間 5ms に対する単位時間の TEOS の噴射量は $2.85 \times 10^{-5}\text{ mol/s}$ (5.93 mg) であり、単位時間当たりの酸素供給量は $3.72 \times 10^{-4}\text{ mol/s}$ である。一方、噴射期間 5 ms で噴射される TEOS 全量が SiO_2 に反応するために必要な酸素量は化学反応式 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 12\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 8\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ から推算すると $3.42 \times 10^{-4}\text{ mol/s}$ であり、酸素濃度が 100 vol% 以外の条件では不十分である。これより本実験条件において膜厚は酸素濃度律速であると考えられる。

5・4 噴射量が膜厚に及ぼす影響

噴射量の変化による膜厚の変化を分光エリプソメータ（堀場ジョバンイボン, UVISEL）により把握した。噴射量の変化による厚の変化を図10に示す。測定地点はウエハ中心部およびウエハ中心から上下左右 90mm の地点でありこの平均膜厚を示したものである。噴射回数 N は 2000、噴射周期 F_{inj} は 1Hz、n-ペンタンの混合割合は 0.4 一定である。また、酸素流量は 500 および 375 ml/min とした。 $X_{C_5H_{12}}=0.4$ においては両条件ともに噴射量 Q が 7.5 mg ($Q_{TEOS}=6\text{ mg}$) において極大の傾向が見られた。また、屈折率は SiO_2 膜のバルク値である 1.458 であり⁽¹³⁾ SiO_2 膜が成膜されていることが分かる。筆者らは $Q=7.5\text{ mg}$ ($Q_{TEOS}=6\text{ mg}$) 以上の噴射量においては噴霧の気化量が一定となることを確認しており、膜厚の傾向も $Q=7.5\text{ mg}$ ($Q_{TEOS}=6\text{ mg}$) 以上においては一定になると予測したが異なる傾向となった。Shareef らは原料に TEOS のみを用いて本実験と基板温度に近い $T_{sub}=973\text{ K}$ において TEOS の供給量と膜厚の関係明らかにしている。その結果、TEOS の供給量を増加させると一定の供給量以上ではピークが見られることが分かった。この傾向について一定の供給量以上では一般的な薄膜堆積反応より、気相反応で気相にて微粒子を生成する反応が支配的になり、基板直上でおこる化学反応が抑制され成膜速度が低下するという研究結果がある⁽¹⁴⁾。また、奥山らは気相中の温度の低い領域である 373~573 K の温度域においては 100 nm 程度のシリコン起源の微粒子が大量に生成されることを報告している⁽¹⁵⁾。本実験においても、気相反応が中心となり薄膜堆積反応が抑制され、図9の様な傾向が現れると考えられる。さらに、ミ

Fig. 9 Relation between film thickness and oxygen concentration

Fig. 10 Relation among film thickness, reflective index and injection quantity

ストの存在は微粒子を生成するには好条件であり、 $Q = 10\text{mg}$ ($Q_{\text{TEOS}} = 8\text{mg}$) 以上の条件においては粗大な液滴およびミストがウエハ表面に到達し、薄膜表面に微粒子が堆積および表面粗さに大きく影響を及ぼす可能性がある。また、過度の噴射量は薄膜表面に数ナノレベルの表面粗さまたは酸素欠陥などの異常のある膜を増加させ、半導体を使用した場合、絶縁性能の低下などに影響をおよぼす可能性がある。そこで、図 11 のように表面粗さおよび酸素欠陥などの異常が存在する空気と SiO_2 の混合層 (以下、ラフネス層) と均一に SiO_2 膜が成膜されている層とに分けエリプソメータによりラフネス層の厚さを推定した。図 12 は分光エリプソメータによるラフネス層の推定結果である。酸素流量が 375 ml/min の場合は $Q = 7.5\text{ mg}$ ($Q_{\text{TEOS}} = 6\text{ mg}$) 以下の噴射量ではラフネス層はほぼ 3 nm であるが、この噴射量を超えるとこの層が大になる。 $Q = 7.5\text{ mg}$ ($Q_{\text{TEOS}} = 6\text{ mg}$) では、過度の噴射量により溶液の蒸発が不十分であったことに加えて、酸素供給量が 500 ml/min の条件と比較して少ないことより酸素の欠乏した膜厚が増加したものと思われる。酸素流量が 500 ml/min についてはラフネス層と噴射量はほぼ比例関係にある。これは、成膜原料がミスト状態で成膜原料がウエハ表面に到達するためであり、その結果ラフネス層の増加につながったと考えられる。

Fig. 11 Schematic image of roughness layer

Fig. 12 Relation between roughness layer thickness and injection quantity as a function of oxygen flow rate

5・5 薄膜中に含まれる不純物

不純物の評価として、酸素流量 500 ml/min 、噴射量 10 mg の実験条件で成膜した SiO_2 膜を XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) により深さ方向の成分分析を行った。深さ方向は Ar イオンによりスパッタエッチングされた後、XPS により測定し膜中の組成を把握する。エッチング速度は 0.2 nm/sec 程度である。深さ方向のエッチング時間にたいする薄膜中原子組成を図 13 に示す。深さ方向にはシリコン、酸素いずれも大きな変化は認められない。したがって、 SiO_2 膜が成膜されているといえる。しかし、極表面には炭素が数 % 存在する。また、深さ 54 nm の地点で結合エネルギーを調べた結果では図 14 のように酸素は 532.5 eV 、シリコンは 103.0 eV のピークが見られ、炭素においてはピークが無い。これより薄膜中に炭素は取り込まれていないことが分かる。したがって、図 13 の極薄膜表面に存在する炭素は成膜後に付着したと思われる、低沸点有機溶剤の n-ペンタンが薄膜中に大きく影響を及ぼしていないことが分かる。

6. 結 言

本実験では高沸点成膜原料に TEOS を低沸点有機溶剤に n-ペンタンを用いて大口径ウエハである 200 mm , 300 mm ウエハに SiO_2 膜を作成した。そして噴射条件と薄膜特性との関係をエリプソメータ、XPS を用いて明らかにした。その結果、得られた知見を以下に示す。

Fig. 13 Relation between measured film composition and etching time by XPS

Fig. 14 Atomic spectrum in SiO₂ film by XPS

- (1) SiO₂ 膜の膜厚の相対膜厚分布は 200 mm ウエハでは雰囲気圧力の低下により減圧沸騰が活発に促進されるため雰囲気圧が 26 Pa のとき、平均膜厚が 67.1 nm 相対膜厚は±7 % の範囲にある。しかし、 $p_{amb} = 26$ Pa における 300 mm ウエハ上に成膜された SiO₂ 膜は、平均膜厚にたいして±35 % の範囲にばらつく。また、蒸気濃度のわずかな不均一性により、膜厚は中心部では薄くウエハ端部では厚くなる。
- (2) n-ペンタンの混合割合 X_{C5H12} が 0.4 の場合に SiO₂ 膜の成膜が可能となる。 $X_{C5H12} = 0.6, 0.8$ では SiO₂ 膜が堆積する薄膜堆積反応より気相反応が支配的となり、薄膜は堆積しない。
- (3) 噴射量にたいして膜厚は噴射量が 7.5 mg のとき極大の傾向を示す。表面粗さおよび酸素欠陥が存在する空気と SiO₂ の混合層のラフネス層は噴射量増加により増加する。また、酸素供給量が 500ml/min で極大の膜厚を持つ噴射量が 7.5 mg のときの薄膜の表面深さ方向には、シリコンおよび酸素の組成変化はほとんど無い。

7. 本手法の問題点とその解決の可能性

本研究では新気化供給法の CVD 法への適用性を検証し、大口径ウエハへの SiO₂ 膜の成膜と成膜条件との関係を明らかにしてきた。本手法は 2 章でも述べたような特徴をあげているが解決すべき問題点がある。それは噴射弁の使用により容器内に溶液を間欠的に直接噴霧し、減圧沸騰により溶液を蒸発させるため、酸化剤とガス混合に時間を要することである。本研究では基板と噴射弁との距離を 300mm と大きく設定しているため、十分に減圧した雰囲気圧ではその影響は小さいと考えられる。しかし、コンパクトな CVD 装置を設計する場合、これは膜厚分布に大きく影響を及ぼす。その解決は減圧沸騰噴霧の蒸気化メカニズムの解明と噴射弁から噴射される溶液の分裂機構の最適化にある。本研究ではすでに光学撮影により蒸気化メカニズムを明らかにしている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾が噴射弁近傍においては、蒸発の際の雰囲気気体からの熱伝達遅れにより液滴が存在してしまう。これを回避するために噴射弁近傍に高温のキャリアガスまたは酸化剤を供給することにより噴射弁近傍の液滴を削減できると考える。しかし、近年では高機能小型電子デバイスの出現により成膜原料は高粘度、高沸点が進み、光学撮影により噴霧の状態を把握することが非常に困難なりつつある。これらの溶液に対応するためには数値計算によって成膜の可否と、成膜によって堆積する薄膜表面の状態を予測する必要がある。そのため、筆者らは現在、本手法のモデルを構築中であり、これが完成すれば様々な溶液に対応可能になると考えている。また、本手法では低沸点有機溶剤、成膜原料を分子レベルで混合した溶液を用いているが溶液においては低沸点有機溶剤が膜堆積を阻害する可能性もある。そのため、成膜原料-低沸点有機溶剤の混合溶液にお

る反応機構を解明する必要がある。しかし、TEOSでさえも反応機構においては成膜原料の大半の化学反応機構が明らかになっていないのが現状であり、化学反応機構の解明が急がれる。現在においても、成膜原料、低沸点有機溶剤の分子構造から相互反応性などの予測することができるが、これが解明されることによりより正確に成膜原料と低沸点有機溶剤の最適な組み合わせを推測することが可能になると考えられる。

謝 辞

分光エリプソメータの解析に当たり堀場製作所 ナタリア ナバトバーガイン氏にXPS解析に当たり九州工業大学 中尾基教授にご協力いただいた。本研究は近畿経済産業局平成16, 17年地域新生コンソーシアム委託開発事業「混合溶液を用いた減圧沸騰噴霧によるCVD新気化供給装置の開発」委託業務の一環として行った。ここで謝意を表す。

文 献

- (1) 半導体技術ロードマップ専門委員会, “国際半導体技術ロードマップ 2009 年版 エグゼクティブ・サマリー”, 電子情報技術産業協会半導体部会, http://semicon.jeita.or.jp/STRJ/ITRS/2009/00_ITRS2009_executive_summary.pdf (参照日 2012 年 5 月 17 日)。
- (2) 大嶋元啓, 米田有紀子, 富永浩二, 中尾基, 清水哲夫, 千田二郎, 石田耕三, “2 成分混合溶液を用いた CVD 新気化供給法の提案”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 74, No. 742 (2008), pp. 1403-1410.
- (3) Oshima, M., Komeda, A., Tominaga, K., Shimizu, T., Senda, J., Ishida, K., “New Supplying Evaporation Precursor Method with CVD”, *Heat Transfer Asian Research*, Vol.38, No.5 (2009), pp. 284-296.
- (4) 菊地正典, 小野春彦, 本間哲哉, 上野和良, 北野友久, “材料技術・新材料導入でトレンドを死守, デバイスの複雑化を避ける絶縁膜, メタル, ウエーハなど相次ぎ革新”, (1995), *Nikkei Microdevices*, 1995 年 7 月号, pp.105-111.
- (5) Matsui, Y., Hiratani, M., Asano, I., “A 500°C fabrication process for MIM capacitors -based on a Ta₂O₅/Nb₂O₅ bilayer with high permittivity - for DRAM and SoC applications”, *Extended Abstracts of the 2004 International Conference on Solid State Devices and Materials*, (2004), pp.760-761.
- (6) Krumdiek, S., Raj, R., “Growth Rate and Morphology for Ceramic Films by Pulsed-MOCVD”, *Surface and Coating Technology*, Vol.141, (2001), pp.7-14.
- (7) Xie, H., Raj, R., “Epitaxial LiTaO₃ thin film by pulsed metalorganic chemical vapor deposition from a single precursor”, *Applied Physics Letters*, Vol.63, (1993), pp.3146-3148.
- (8) Versteeg, V. A., Avedisian, C. T., Raj, R. “Metalorganic Chemical Vapor Deposition by Pulsed Liquid Injection Using an Ultrasonic Nozzle: Titanium Dioxide on Sapphire from Titanium(IV) Isopropoxide”, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.78, No.10 (1995), pp.63-68.
- (9) Porporati, A., Roitti, S., Sbaizero, O., “Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Ta₂O₅ Films”, *Journal of The European Ceramic Society*, Vol.23, (2003), pp.247-251.
- (10) Oshima, M., Kimura, D., Tsuchida, T., Terasaka, M., Tominaga, K., Yamagishi, K., Nakao, M., Senda, J., Ishida, K., “Construction of New CVD Evaporation Supply Method by Using Flash Boiling Spray with Mixed Solution” *The 11th Annual Liquid Atomization and Spray Systems- Asia*, (2007).
- (11) Coltrin, M. E., Ho, P., Moffat, H. K., Buss, R. J., “Chemical kinetics in Chemical Vapor Deposition : Growth of Silicon Dioxide from Tetraethoxysilane (TEOS)”, *Thin Solid Films*, No.365 (2000), pp.251-263.
- (12) Lawrence Livermore National Laboratory, “Combustion Chemistry”, Physical and Life Sciences Directorate, https://www-llnl.gov/?url=science_and_technology-chemistry-combustion (accessed 2012-05-17).
- (13) 日本化学会, 化学便覧 基礎編 2, (1993), p.642, 丸善.
- (14) Shareef, I. A., Ruboff G. W., Anderle M., Gill W. N., Cotte J., Kim D. H., “Subatmosphere Chemical Vapor Deposition Ozone/TEOS Process for SiO₂ Trench Filling”, *Journal of Vacuum Science Technology B*, Vol.4, No.13 (1995), pp.1888-1892.

- (15) Okuyama, K., Fujimoto, T., Hayashi, T., Adachi, M., “Gas-Phase Nucleation in the Tetraethylorthosilicate(TEOS)/O₃ APCVD Process”, *American Institute of Chemical Engineers Journal Ceramics Proceeding*1997, Vol.43, No.11A (1997), pp.2688-2697.
 - (16) Oshima, M., H. Miyamoto, Terasaka, M., Shimizu, T., Senda, J., Ishida, K., “Proposal of New Supplying Evaporation Precursor Method with CVD by using Mixed Solution – Relation between Ambient Temperature and Flashing Spray Characteristics”, *24th European Conference on Liquid Atomization and Spray Systems*, (2011).
 - (17) 大嶋元啓, 福島大地, 千田二郎, 石田耕三, “減圧沸騰噴霧の適用による CVD 新気化供給法の提案”, *微粒化* Vol.19, No.67 (2010), pp.80-90.
-