

エキシマーレーザーCVD法による絶縁酸化膜の高速成膜

辻, 正治
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/6590>

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告. 5 (1), pp.21-31, 1991-09-30. 九州大学機能物質科学研究所
バージョン：
権利関係：

エキシマーレーザーCVD法による 絶縁酸化膜の高速成膜

辻 正 治

Fast Formation of insulating Oxide Thin Films by Excimer-Laser-Induced CVD Methods

Masaharu TSUJI

Excimer-laser-induced CVD methods have been used for the fabrication of SiO_2 and Ta_2O_5 thin films at low substrate temperatures. SiO_2 films were grown by direct oxidation of a Si substrate using ArF laser photolysis of N_2O and by ArF laser photolysis of $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ mixtures below substrate temperatures of 500°C . Ta_2O_5 films were grown by ArF laser photolysis of $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5/\text{N}_2\text{O}$ or O_2 mixtures at substrate temperatures of $200\text{--}230^\circ\text{C}$. The optimum deposition conditions were examined by measuring the film thickness as functions of the substrate temperature, the deposition time, the gas pressure, and the flow rate. The mechanism of film growth was discussed.

1. はじめに

Chemical Vapor Deposition (CVD: 化学的気相堆積) 法は、半導体や機能性薄膜の作成技術として、現代のハイテク産業を支える重要な基礎技術である。現在、実用化されている主なCVD法は、熱を用いる熱CVD法とプラズマやイオンを用いるプラズマCVD法である。しかし、超LSIなどのデバイスの高集積化に伴う超微細加工化に対応して、低温でイオンによる照射損傷の少ないプロセスの開発が期待されている。

これらの問題を解決する有力な方法として、光エネルギーを原料ガスの分解や表面反応の促進に利用する光CVD法が注目されている。光CVD法は、次のような特徴を有している。

- ① 低温プロセスである。
- ② プラズマプロセスで見られるイオンによる薄

膜の照射損傷がない。

- ③ 励起光出力、反応温度、系内圧力、ガス組成、流量などの膜作成パラメーターを独立に制御できるので、プロセスの制御性が優れている。

光CVD法には、用いる光源によりランプCVD法とレーザーCVD法がある。ランプCVD法は、原料ガスを気相で分解するか、基板表面で直接分解するかによって気相励起と表面励起の二つに分類される。レーザーCVD法にも気相励起と表面励起があり、この他に基板加熱によるものもある。レーザーCVD法は、ランプCVD法と比較して次のような長所がある。

- ① 光強度が強く、高速成膜が可能である。
- ② 単色性に優れ、高い反応選択性によって高品質膜が作成できる。
- ③ レーザー光の集光によって多光子解離を誘起したり、基板表面を加熱できる。
- ④ 高い空間的、時間的分解能で基板に照射でき

受理日 平成3年6月14日

本論文は、1990年機能物質科学研究所講演会(1990年11月29日)における講演内容をまとめたものである。

るために、投影縮小露光によりサブミクロンの膜形成も可能である。

一方、短所としては、

- ① 装置が大型で高価である。
- ② 大面積照射が困難である。

ことが挙げられる。

これらの特徴を有するレーザーCVD法は、現在、各種の絶縁膜、半導体膜、金属膜の成膜プロセスへ応用されている¹⁻³⁾。最近、筆者らは、ArFエキシマーレーザーCVD法によるシリコン、タンタル酸化膜の成膜プロセスについて研究を行っている。SiO₂膜の作成については、酸化剤として一酸化二窒素(N₂O)を用いたシリコンの直接酸化過程⁴⁾およびSiH₄とN₂Oの混合ガスの光分解によるSiO₂のシリコン基板上への堆積^{5,6)}を試みた。一方Ta₂O₅膜は、ペンタエトキシタンタル(Ta(OC₂H₅)₅)とO₂またはN₂Oとの混合ガスの光分解によるシリコン基板上への成膜を試みた⁷⁾。生成膜のIRスペクトル、X線回折などによって膜の組成比や結晶構造などを分析した。基板温度、照射時間、原料圧力、流量を種々変化させることにより、シリコン基板上に堆積させた酸化膜の膜厚の変化を測定し、成膜速度を最大にする最適条件を求めた。膜質の評価結果と成膜速度が最大の条件から、実用的な成膜条件の検討を行った。

2. N₂OのArFレーザー光分解によるシリコン基板の直接酸化

シリコン酸化膜は、半導体デバイスの絶縁膜や保護膜として広範囲に使用されており、現在、主として酸素や水を用いた1000°C程度の熱酸化法により作成されている⁸⁾。しかし、デバイスの高集積化に対応して500°C以下での低温ドライ酸化プロセスの開発が期待されている。筆者らは、N₂OのArFエキシマーレーザー光分解によるシリコン基板の低温酸化プロセスを検討した。

2.1 実験装置および方法

直接酸化に使用したレーザーCVD装置の概略を図1に示す。装置はレーザー装置とステンレス製の反応セルから構成されている。本実験で使用したレーザー装置は、Lambda Physik EMG-203型エキシマーレーザーで、パルスエネルギー(<250mJ/pulse)や周波数(<300Hz)を任意の値に設定可能である。ArFエキシマーのレーザーガスとして、He希釈のF₂ガスを120mb, Arガスを270mb, 緩衝ガスとしてHeを1410mb

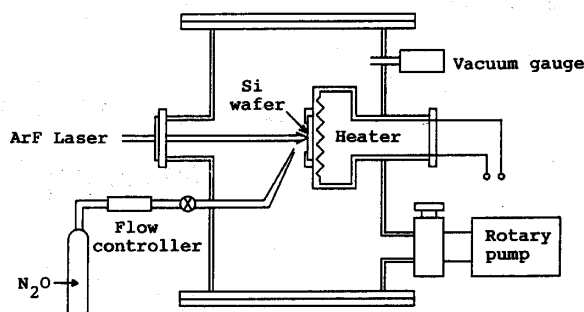


Fig. 1. Laser CVD apparatus used for direct oxidation of a Si substrate.

発振器中に導入した。長時間安定なレーザー発振を得るために、液体窒素を用いたガス精製器を使用してガス中の不純物を除去した。反応セルは、シリコン基板の表面を最高500°Cまで加熱可能なヒーター、ピラニ真空計、レーザー光導入用合成石英窓から構成されており、系内はロータリーポンプ(Alcatel 2063C:排気速度1470ℓ/min)で排気した。反応セル内は酸化剤の導入に先立って約 5×10^{-3} Torrまで排気した。酸化剤であるN₂Oは、マスフローコントローラーで流量を一定に制御した後、パイレックス硝子製のノズルから反応セルに導入した。

代表的な実験条件を表1に示す。レーザーの繰り返し周波数は50Hzで、パルス幅は23nsで、出力は100-200mJ/pulseであった。シリコン基板は、直径2インチで厚さ50μmのホウ素ドーパ型p型(100)面をそのまま使用した。基板温度は室温から500°Cまで変化させた。N₂Oの流量を一定(約850ml/min)に保ち、N₂Oの圧力を0.01-6 Torr間で変化させた。

生成したSiO₂膜の膜厚は、光源にHe-Neレーザー(6328.2Å)を用いたエリプソメーター(島津社製AET-100型)で測定した。直接酸化で生成するSiO₂の

Table 1. Experimental deposition parameters used for direct oxidation of a Si wafer by ArF laser photolysis of N₂O

Background pressure	5×10^{-3} Torr
N ₂ O flow rate	850 ml/min
N ₂ O pressure	0.01-6.0 Torr
Substrate	Si p-type (100)
Substrate temperature	30-500°C
Laser energy	100-200 mJ/pulse
Laser repetition rate	50 Hz
Deposition time	0-3 h

膜厚が薄いため、薄膜の複素反射係数比から膜厚を求める計算の際には、生成膜の屈折率が SiO_2 の値 1.462 に等しいと仮定した。レーザー照射前のシリコン基板には $20 \pm 2 \text{ \AA}$ の均一な自然酸化膜が付着していることをエリプソメーターの測定から確認した。以後述べる酸化膜の膜厚は、すべてこの自然酸化膜上に新たに堆積した SiO_2 膜の厚さを意味する。

2.2 結果と考察

2.2.1 生成膜の評価

N_2O を反応セルに導入しただけで、レーザーを照射しない場合には、表 1 に示したいかなる成膜条件下でも SiO_2 膜は全く生成せず、熱酸化の影響は無視できることを確認した。 N_2O を導入しながらレーザーを基板に垂直に照射すると、照射部分 ($22 \times 10 \text{ mm}^2$) の長方形内に薄い均一な膜の形成が認められた。膜の形成は、レーザー照射部分の外側にも認められたが、その厚さは照射部分の半分以下であった。

生成膜の IR スペクトルを図 2 に示す。スペクトルは基板温度 ($30\text{--}500^\circ\text{C}$) に依らずほぼ一定であった。IR スペクトルには SiO_2 特有の三つのバンド⁹⁾が存在している。そのうち 1060 cm^{-1} 付近のバンドが、Si-O の伸縮振動、 800 cm^{-1} 付近のバンドが O-Si-O の変角振動、 450 cm^{-1} 付近のバンドが Si-O-Si 横揺れ振動に起因するバンドである。この結果から生成した薄膜が SiO_2

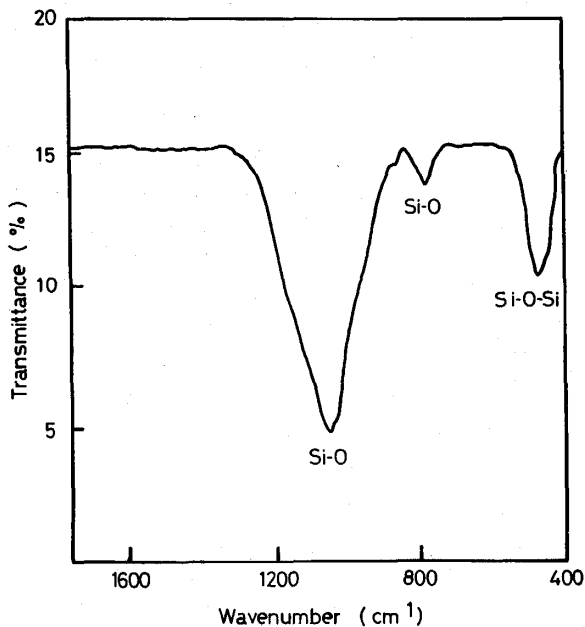


Fig. 2. IR absorption spectrum of SiO_2 films grown by ArF laser photolysis of N_2O . $T_s=150^\circ\text{C}$; N_2O pressure=2.0 Torr; laser irradiation time=3 h.

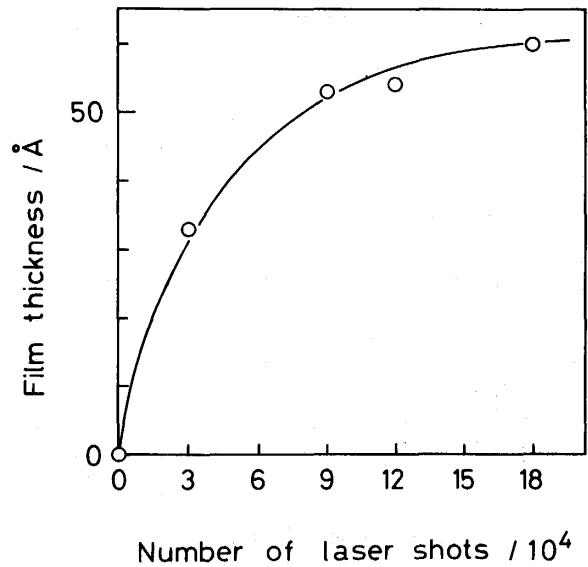


Fig. 3. Oxide growth curve.
 $T_s=500^\circ\text{C}$; N_2O pressure=3 Torr.

膜であることを確認した。シリコン酸化膜の組成を SiO_x とすると、 1060 cm^{-1} 付近の Si-O 伸縮振動のピーク波数と酸素の量論比 x との間には直線関係があることが知られている⁹⁾。筆者らが作成した酸化膜の IR バンドのピーク波数は、熱酸化で作成された SiO_2 のピーク波数¹⁰⁾と一致することから、生成した SiO_x 膜は、 $x=2$ の酸素欠陥の無い化学量論的組成を持つ膜であると結論した。また一般に IR バンドの幅は、O-Si-O 結合角の変化に依存し、角度が一定なほど鋭くなることが知られている⁹⁾。筆者らが作成した膜の Si-O 伸縮振動のバンド幅は、熱酸化膜の約 2 倍であった。これより今回レーザー直接酸化法で作成した膜は、熱酸化膜よりも O-Si-O 角にばらつきが多く構造的に歪を有することが示唆された。

2.2.2 膜厚の実験諸条件による変化

膜厚とレーザーショット数との関係を図 3 に示す。レーザーの繰り返し周波数が 50 Hz であるので、レーザーの照射時間に換算すれば 18 万ショットが 1 時間に相当する。図から明らかなように膜厚は 9 万ショット位まで急激に増加し、それ以上は約 60 \AA で頭打ちになる傾向が認められる。

膜厚の基板温度依存性を図 4 に示す。膜厚は、基板温度の上昇に従って増加する傾向がある。基板温度を室温から 500°C まで上昇させると、成膜速度が約 4 倍増加することがわかった。

膜厚の N_2O 圧依存性を図 5 に示す。膜厚は、 N_2O 圧が 0.5 Torr 付近までは急激に上昇しているが、それ以上

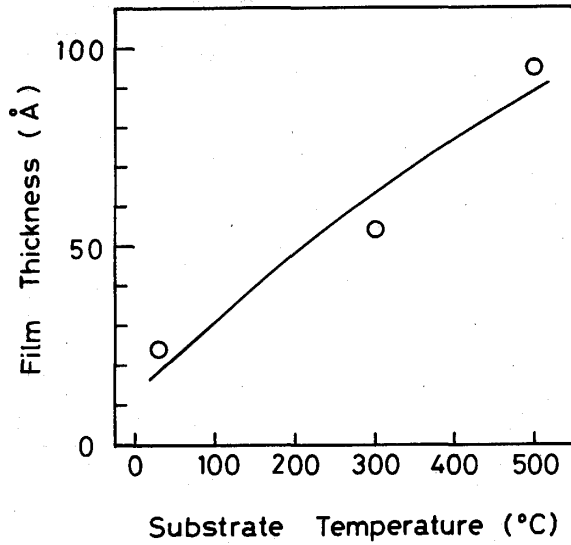


Fig. 4. Dependence of oxide thickness on the substrate temperature. N_2O pressure=1.5 Torr; laser irradiation time=3h.

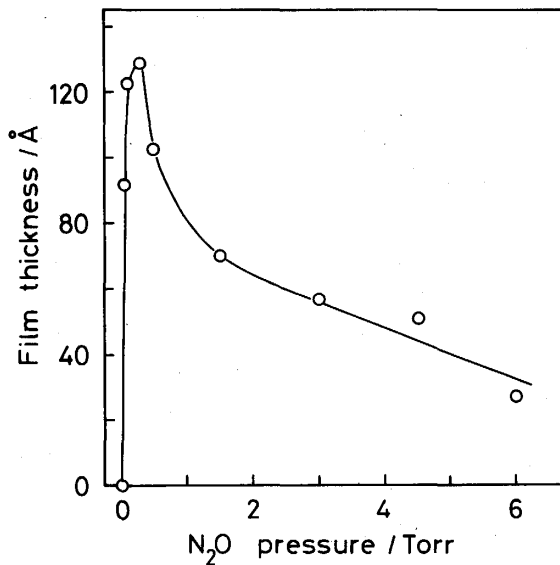


Fig. 5. Dependence of oxide thickness on the N_2O pressure. $T_s=500^\circ C$; laser irradiation time=1 h.

上では次第に減少している。基板温度 $500^\circ C$ で最高 130 \AA の SiO_2 膜が作成された。Si-Oの原子間距離が 1.46 \AA であるので、 SiO_2 層一層は約 5 \AA に相当する(図6)。直接酸化により自然酸化層4層に加えて新たに26層がレーザーCVDで形成されたことになる。

本研究で得られた SiO_2 の膜厚は、基板温度 $650^\circ C$ において1気圧の酸素雰囲気中にArFレーザーを照射して得られている 25 \AA ¹¹⁾や基板温度 $500^\circ C$ において

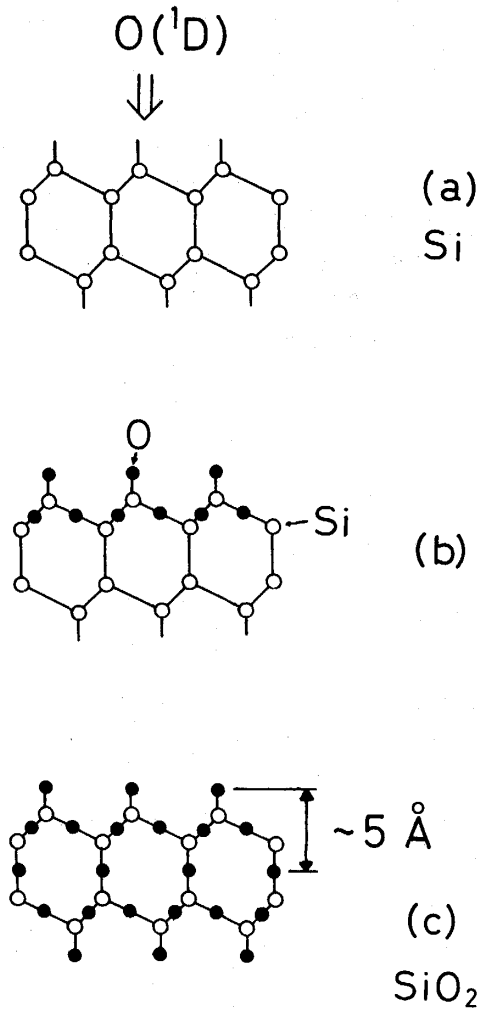
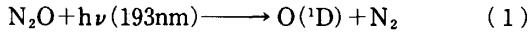


Fig. 6. Mechanism of oxidation of a Si substrate.

N_2O フロー中に紫外ランプを照射して作成した場合の約 50 \AA ¹²⁾よりも厚い。1気圧酸素中の方が膜厚が薄いのは、 O_2 のArFレーザー光の吸収断面積が N_2O と比較して1万分の1と極めて小さいこと¹³⁾や、次節で述べるように N_2O からはエネルギーが高く活性な $O(^1D)$ が選択的に生成するのに対して、 O_2 からは基底状態の $O(^3P)$ が生成する¹³⁾ためと考えられる。また紫外ランプCVDの方が膜厚が薄いのは、ランプの方が光のエネルギーが低く、光が基板の下層まで到達しないためと推定される。

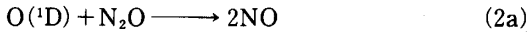
2.2.3 シリコンの直接酸化機構

前節の実験結果からシリコンの直接酸化機構を考察すると、 N_2O は 193 nm のArFレーザー光を効率良く吸収し、 N_2 と O に分解し、酸素原子は、基底状態から約 2 eV 上にある活性な準安定 1D 状態が選択的に生成する。



$$\sigma = 9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molec}^{-1,14)}$$

さらに $\text{O}({}^1\text{D})$ は N_2O と反応して NO と O_2 を生成する。



$$k_{2a} = (7.2 \pm 1.5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1,15)}$$



$$k_{2b} = (4.4 \pm 1.0) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1,15)}$$

シリコンの酸化活性種としては O^* , O_2 , NO が考えられるが、既知の測定結果など³⁾から判断して、本研究の低い基板温度条件下では O_2 , NO の酸化能は弱く、 O^* が最も重要な活性種と考えられる。

シリコン表面の Si 層が酸化され SiO_2 層が成長するためには、図6に示すように、 O^* が SiO_2 の薄い層を通り、 Si と SiO_2 の界面に到達する必要がある。光の照射部分が非照射部分よりも酸化速度が速いのは、 SiO_2 面上の O^* 原子の濃度が照射部分の方が高いことや、 ArF レーザー光 ($193\text{nm} = 6.42\text{eV}$) により界面近傍の Si-Si 結合 (1.1eV ³⁾) が切断されるためと考えられる。 N_2O の圧力が高過ぎると酸化速度が減少するのは、後続する2次反応(2)により活性酸素原子の濃度が減少するためであろう。

3. $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 混合ガスのレーザー-CVDによるシリコン酸化膜の作成

N_2O の ArF レーザー光分解を用いたシリコンの直接酸化により基板温度 500°C 以下で薄い酸化膜を形成できた。しかし、この方法で得られる SiO_2 膜の厚さは最高 130\AA に限られ、さらに厚い膜の作成は困難であった。そこで 1000\AA 程度の厚い SiO_2 膜を低温で高速成長させることを目的として、モノシラン (SiH_4) と N_2O の混合試料に ArF レーザーを照射し、成膜の最適条

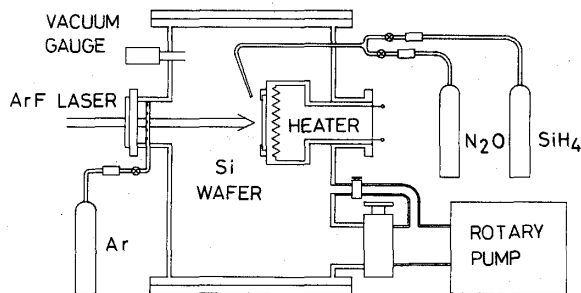


Fig. 7. Laser CVD apparatus used for deposition of SiO_2 film from $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ mixtures on a Si substrate.

Table 2. Experimental deposition parameters used for SiO_2 film growth from ArF laser photolysis of $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ mixtures

Background pressure	8.5×10^{-3} Torr
SiH_4 flow rate	0.18 ml/min
N_2O flow rate	0-210 ml/min
Ar pressure	0.05 Torr
Total pressure	0.1-4.0 Torr
Substrate	Si p-type (100)
Substrate temperature	30- 500°C
Laser energy	80-120 mJ/pulse
Laser repetition rate	50 Hz
Deposition time	0-60 min

件を検討した。膜厚の測定はエリプソメーターで行った。ただし膜厚が厚いので、2.1の場合とは異なり膜厚と屈折率の双方を複素反射係数比の解析計算から決定できた。

3.1 実験装置および方法

使用したCVD装置は、図7に示すように試料として N_2O 以外に Si の原料ガスとして SiH_4 も添加すること以外は、シリコンの直接酸化装置(図1)と同様である。実験の際には、原料 SiH_4 ガスのレーザー光分解による石英窓の曇りを防ぐために、 Ar ガスを絶えず窓に吹きつけた。

代表的な実験条件を表2に示す。 SiH_4 の流量は一定 ($0.18\text{ml}/\text{min}$) に保ち、 N_2O の流量をゼロから最高 $210\text{ml}/\text{min}$ まで変化させた。全圧は 0.1 から 4Torr まで変化させた。

3.2 結果と考察

3.2.1 生成膜の評価

$\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 混合ガスにレーザーを基板に垂直に照射すると、照射部分を中心に膜の堆積が認められた。基板温度を 30°C から 500°C まで変化させた結果、基板温度が 100°C 以下では、白い乳白色の膜が形成され、膜質は柔らかく、スライド硝子で容易に削り取ることができた。基板温度が 200°C 以上では青紫色の硬い膜が照射部分を中心に形成された。

生成した膜の膜質を評価するために、IRスペクトルを測定した。図8に基板温度 $100, 200, 300^\circ\text{C}$ で堆積させた膜のIRスペクトルを示す。基板温度 $400, 500^\circ\text{C}$ で作成した膜のIRスペクトルは、 300°C で作成したものと同様であった。図8のIRスペクトルには $480, 800, 1080\text{cm}^{-1}$ 付近に強い Si-O や Si-O-Si 振動バンド

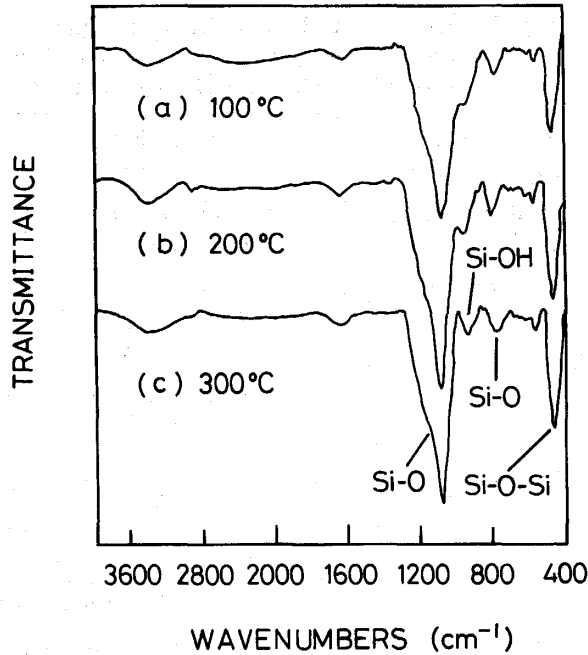


Fig. 8. IR absorption spectra of SiO₂ films grown by ArF laser photolysis of a SiH₄/N₂O mixture at various substrate temperatures. SiH₄ flow rate=0.18 ml/min; N₂O flow rate =150 ml/min; total pressure=2.0 Torr; deposition time=30 min.

が見られる。この他に930cm⁻¹付近に Si-OH 振動, 3500 cm⁻¹付近に Si-OH または水の OH 振動に起因すると思われるバンドも見られる。これより生成した膜は主として SiO₂であるが, 膜中には水素原子が残存していることを確認した。1080cm⁻¹付近にピークを持つ Si-O バンドの幅は, 基板温度の上昇とともに160cm⁻¹から150cm⁻¹に若干減少している。これは, 高い基板温度で作成した膜ほど Si-O-Si 結合角が一定で, 構造欠陥が少ないことを示唆している。

3.2.2 膜厚の実験諸条件による変化

生成膜の屈折率の基板温度による変化を図9に示す。基板温度が30°Cでは膜の屈折率は, 2.35であったが, 基板温度を上げると減少し, 200°C以上では SiO₂の屈折率1.46と一致した。屈折率は Si 結晶が3.87, SiO が2.0であることが知られている⁹⁾。200°C以下で屈折率が SiO₂よりも大きいのは, 生成膜の Si/O 比が SiO₂と比較して大きいためと考えられる。IRスペクトルの結果からは, 堆積した膜中には少量の水素原子が残存していると推定されるにもかかわらず, 屈折率が SiO₂の報告値と一致したことは, 膜中の残留水素原子の含

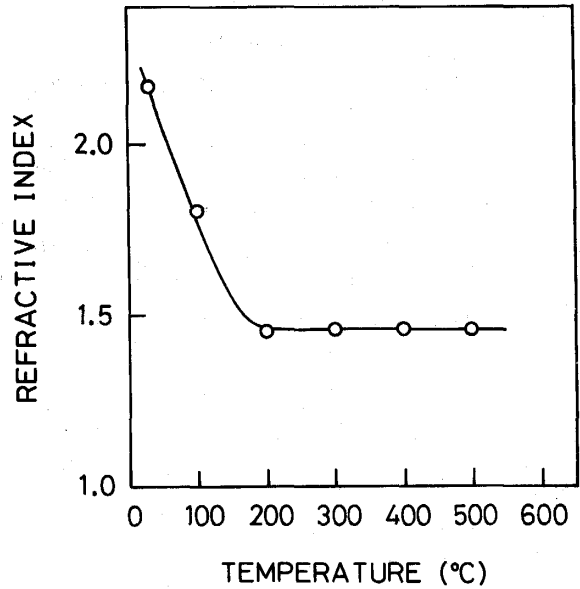


Fig. 9. Dependence of refractive index on the substrate temperature. SiH₄ flow rate=0.18 ml/min; N₂O flow rate =150 ml/min; total pressure =2.0 Torr; deposition time=30 min.

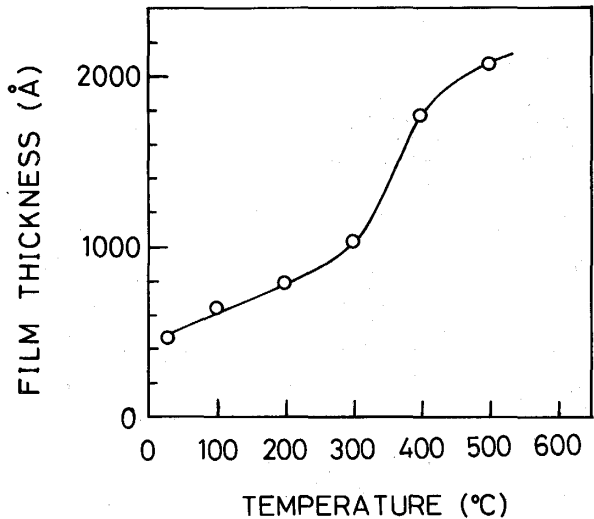


Fig. 10. Dependence of film thickness on the substrate temperature. SiH₄ flow rate=0.18 ml/min; N₂O flow rate =150 ml/min; total pressure=2.0 Torr; deposition time=30 min.

有率は小さく, 膜全体としては SiO₂としての性質を示すためと理解される。

図10に膜厚の基板温度依存性を示す。室温でも約500Åの膜が堆積しており, 基板温度を上げると膜厚は増加しているが, その変化の割合は300°C付近で急激である。これは300°C以上になると SiH₄が基板表面上で

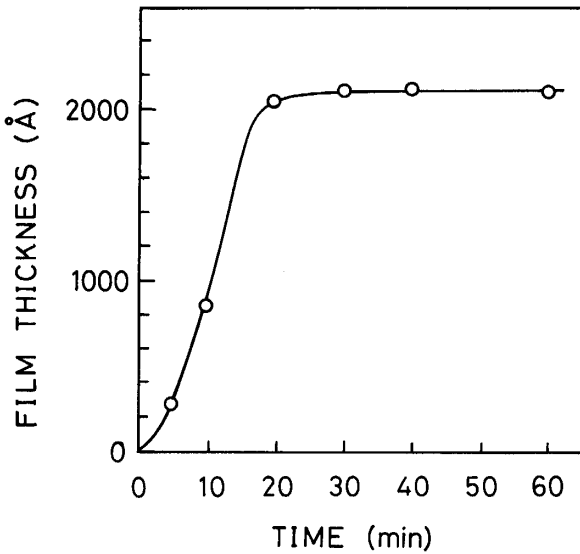


Fig. 11. Dependence of film thickness on the laser irradiation time.
 SiH_4 flow rate=0.18 ml/min; N_2O flow rate =150 ml/min; total pressure=2.0 Torr.

熱分解し、 SiO_2 の生成を促進するためと考えられる。図10の基板温度200—500°C間での膜厚の変化をアレニウスプロットし、 SiO_2 膜生成の活性化エネルギーを求めると0.12eVという値が得られた。この値は基板温度300°C以下で $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 混合ガスの水銀光増感反応において得られている0.098eV¹⁶⁾と比較して大きい。が、 SiH_4/O_2 混合ガスの300°C以下での熱分解での値(0.61 eV)¹⁷⁾の1/5である。

図11に膜厚のレーザー照射時間依存性を示す。膜の堆積は、照射時間とともに急激に進行する。しかし、レーザー照射開始後約20分で、膜厚が2100Å付近で飽和する傾向が認められる。レーザー光を水平に照射した場合には、このような飽和は認められなかった⁶⁾。従って垂直照射で観測された飽和現象は、膜厚が厚くなると膜の堆積に重要な中間化学種の膜表面への吸着とレーザーによる脱着速度が平衡に到達するためと考えられる。本研究で得られた成膜速度は、最大約100Å/minであった。この値は、集光したArFレーザービームによる $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 混合ガスの光分解で得られている3000Å/min¹⁸⁾や $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 混合ガスの水銀光増感反応で得られている150Å/min¹⁹⁾よりも小さいが、 $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 混合ガスのHg-1849Å線を用いたランプCVDにおける15Å/min¹⁹⁾よりも約7倍大きい。

図12に膜厚と全圧との関係を示す。膜厚は全圧を0.1 Torrから2Torrまで上げると増加する傾向があるが、

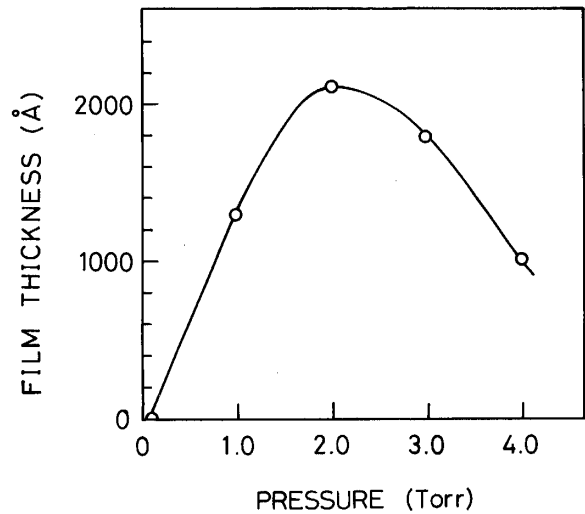


Fig. 12. Dependence of film thickness on the total pressure.
 SiH_4 flow rate=0.18 ml/min; N_2O flow rate =150 ml/min; deposition time=30 min.

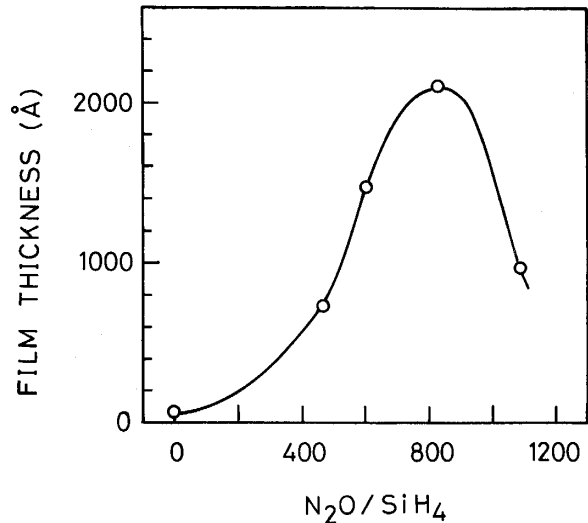


Fig. 13. Dependence of film thickness on the $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ ratio.
 SiH_4 flow rate=0.18 ml/min; total pressure=2.0 Torr; deposition time =30 min.

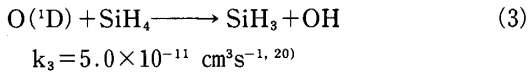
それ以上上昇させると減少している。これは反応セルの圧力が高過ぎると気相中での反応が進行し、気相反応種の基板上への吸着速度が減少するためと思われる。

図13に膜厚の SiH_4 と N_2O のガス流量比に対する依存性を示す。測定は、全圧と SiH_4 流量一定の条件下 N_2O の流量を変化させて行ったものである。膜厚は SiH_4 に対する N_2O の流量比を増大させるにつれて急

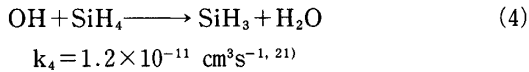
速に増大し、 N_2O/SiH_4 比が800で最大値2100Åに到達する。しかし、さらに N_2O の流量比を増大させると成膜速度は減少する傾向が認められる。

3.2.3 SiO₂の成膜機構

以上の実験事実から SiH_4/N_2O 混合物の193nm光分解によるSiO₂膜の生成機構を考察した。 SiH_4 は193nmには吸収を持たず、 SiH_4 は1光子では分解しないが、 N_2O はレーザー光を効率良く吸収し、 N_2 と $O(^1D)$ が生成する(反応1)。さらに $O(^1D)$ と SiH_4 とが反応して主として SiH_3 が生成する。



また SiH_3 ラジカルは、反応(3)で生成したOHラジカルと SiH_4 との反応からも生成する。



こうして生成した SiH_3 ラジカルは、不均化反応²⁰⁾により SiH_2 を生成する。

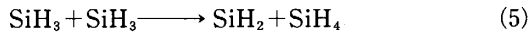


図14①に示すように上記のような反応がシリコン基板上またはその近傍で起こり活性な $O(^1D)$ と SiH_2 、 SiH_3 を生成する。次に $O(^1D)$ と SiH_2 、 SiH_3 ラジカルの気相中や基板表面上の反応で中間体 SiO_xH_y が生成すると考えられる(図14②)。最後に表面に吸着した SiO_xH_y から水素分子や水が脱離して SiO_2 が生成すると推定される(図14③、④)。これらの脱離反応は基板加熱やレーザー光照射により促進されるとみなされる。

4. レーザーCVD法によるタンタル酸化膜の作成

現在、LSIの絶縁膜として SiO_2 が最も良く使用されているが、LSIの高集積化に伴い、さらに高い絶

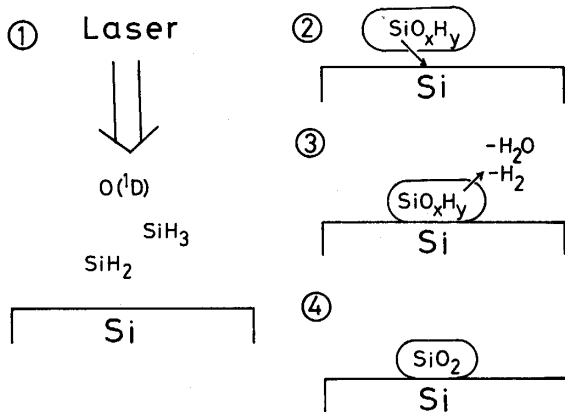


Fig. 14. Mechanism of SiO₂ film growth by ArF laser photolysis of SiH₄/N₂O mixture.

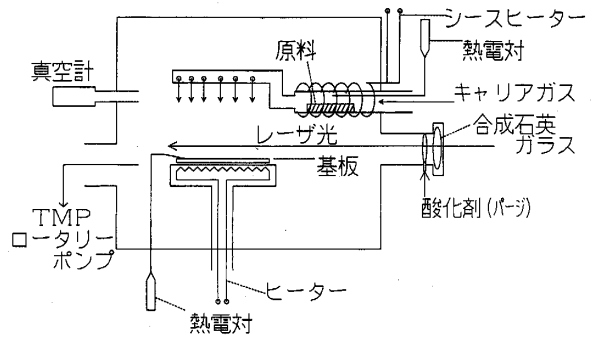


Fig. 15. Laser CVD apparatus used for deposition of Ta₂O₅ from mixture of Ta(OC₂H₅)₅/O₂ or N₂O.

縁性を有する五酸化タンタル(Ta₂O₅)膜が注目されている。Ta₂O₅膜は、現在、主として500°C以上の熱CVD法²²⁾やスパッター法²³⁾により作成されている。筆者らはTa源としてのペンタエトキシタンタル(Ta(OC₂H₅)₅)に酸化剤としてO₂またはN₂Oを添加し、それにArFエキシマーレーザーを照射することにより、さらに低温でのTa₂O₅膜の成膜を試みた。

4.1 実験装置および方法

使用したCVD装置を図15に示す。SiO₂膜の作成に使用した図7の装置との差は、以下の3点である。

- ① 原料ガスが水と反応し分解するのを防ぐために、系内に残留する水分を除去する目的で、系内を予めターボ分子ポンプで排気した。
- ② 原料の液体試料を加熱し、Heキャリアーガスとともに連続的に反応器内にマルチチャンネルノズルから導入した。
- ③ レーザー光を基板に水平に照射した。水直照射を行わなかった主な理由は、基板の真上に設置した原料導入用ノズルがレーザー光を遮るためである。

典型的な実験条件を表3に示す。酸化剤としてはN₂OまたはO₂を用いた。流量は400ml/minで、キャリアーガスであるHeは70ml/minであった。

4.2 実験結果と考察

4.2.1 成膜条件の選定

基板温度が約200—230°Cでレーザー光を照射しない場合でも基板上に徐々に熱分解による膜の堆積が観察されたが、堆積速度は遅かった。これに対してレーザー光を混合気体中に照射するとレーザー光の通過路の下の基板上に急速な膜の形成が見られた。セル内の全圧が1 Torr以上の場合、レーザー光照射30分後位から

Table 3. Experimental deposition parameters used for Ta₂O₅ film growth from ArF laser photolysis of Ta(OC₂H₅)₅/O₂ or N₂O mixtures

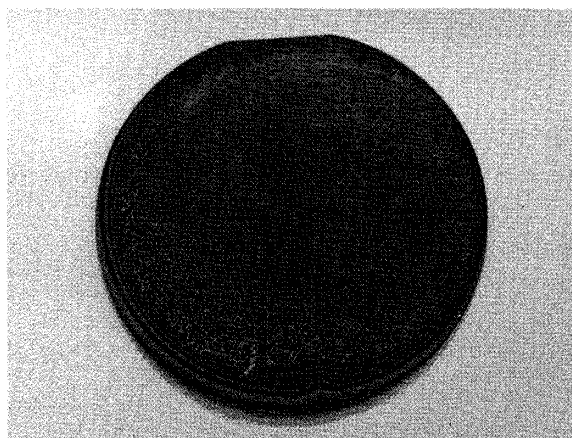
Background pressure	5×10 ⁻⁵ Torr
N ₂ O flow rate	400 ml/min
Carrier He gas	70 ml/min
Total pressure	0.4-2.4 Torr
Substrate	Si p-type (100)
Substrate temperature	200-230°C
Sample gas temperature	~95°C
Laser energy	180-250 mJ/pulse
Laser repetition rate	5 or 50 Hz
Deposition time	0-80 min

内圧が上昇し、図16(a)に示すように膜が剥離して基板表面上に針状の析出物が観察された。セル内圧が0.5 Torr程度でも、60分後位からやはり針状の析出物が生成する兆候が現れた。膜の剥離の原因としては、基板と膜との密着性の不足、膜表面の熱収縮等が考えられ

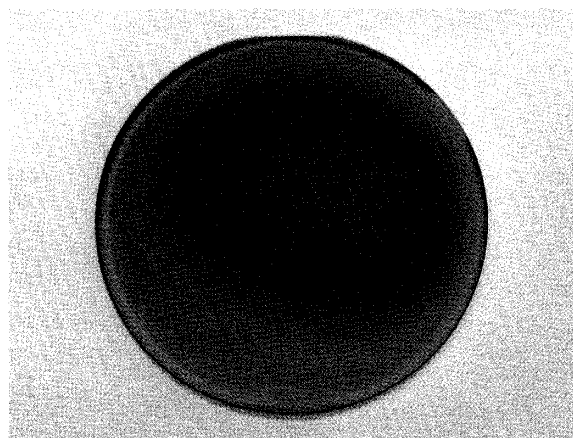
る。

基板温度200-230°Cで生成した膜の屈折率と膜厚を表4にまとめた。レーザーの繰り返し周波数50Hzで酸化剤としてO₂, N₂Oを用いて作製した膜の屈折率は、1.9から2.3でTa₂O₅の屈折率1.91-2.27²⁴⁾と一致した。酸化剤としてN₂OとO₂を比較すると、N₂Oを用いた方が膜厚が厚くなっていることが電子顕微鏡の測定で確認された。これはレーザー光の吸収断面積が、N₂Oの方がO₂よりも1万倍大きいこと、およびO₂からは基底O(³P)状態が生成するのに対して、N₂Oからは活性なO(¹D)が生成するためと考えられる。

上述のようにレーザーの繰り返し周波数50Hz、照射時間60分では厚い膜が形成されるが、膜の厚さが不均一で膜と基板との密着性が悪い点が問題であった。これは膜を急激に堆積させたことに起因すると考えられたので、周波数を5Hzに下げ、照射時間を15分とすると、膜厚が1000-1400Åの均一で密着性の良いTa₂O₅膜(図16(b))が作成された。ただし、レーザーを照射しなくてもレーザー照射時の1/3-1/2位の厚さの



(a) laser repetition rate=50 Hz,
deposition time=60 min.



(b) laser repetioion rate=15 Hz,
deposition time=15 min.

Fig. 16. Photographs of Ta₂O₅ films grown by ArF laser CVD of Ta(OC₂H₅)₅/N₂O mixture.**Table 4.** Refractive index and film thickness of Ta₂O₅ films deposited by ArF laser photolysis of Ta(OC₂H₅)₅/O₂ or N₂O mixtures at a substrate temperature of 200-230°C

Repetition rate (Hz)	50	50	5
Oxidation gas	O ₂	N ₂ O	N ₂ O
Deposition time (min)	60	60	15
Refractive index	1.9-2.3	1.9-2.3	1.9-2.2
Film thickness (Å)	1100	<18000	1000-1400

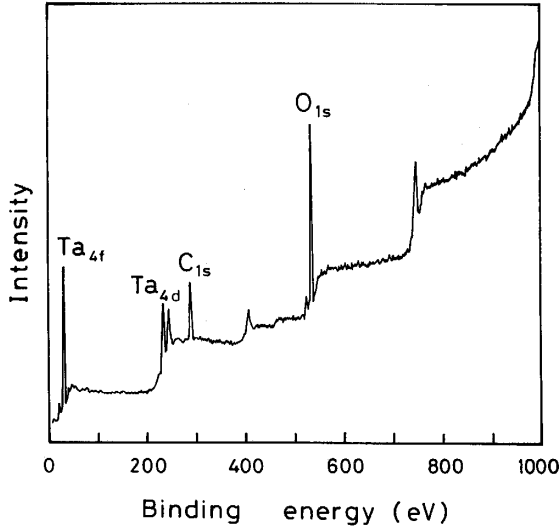


Fig. 17. ESCA spectrum of Ta_2O_5 film grown by ArF laser CVD of $Ta(OC_2H_5)_5/N_2O$ mixture.

Ta_2O_5 が熱分解で生成し、レーザー光は膜堆積を促進する効果はあるが、 SiO_2 膜のように全部光分解で生成することは無かった。基板温度200–230°Cでの成膜速度は、70–90 Å/minであった。

4.2.3 膜質の評価

生成した膜のESCAスペクトルを図17に示す。スペクトルには酸化タンタルに起因するTaの4f, 4dとOの1sピーク²⁵⁾が認められる。しかしCの1sに帰属されるピークも280eV付近にあり、原料に含まれる炭素原子が膜中に一部取り込まれていることを示唆している。

膜のIRスペクトルを図18に示す。スペクトルは全体としてブロードであり、400–1200 cm^{-1} にTa-O (620, 900 cm^{-1} ,²⁶⁾)の振動に起因するバンドが確認された。以上の分析結果を総合して、生成した膜は Ta_2O_5 であると結論した。X線回折の結果(図19)からは、 $2\theta=20-40^\circ$ にブロードなバンドが観測されただけでシャープなバンドは検出されなかった。X線回折パターンが非晶質の Ta_2O_5 ²⁷⁾と一致することから作成したタンタル酸化膜はアモルファスであることを確認した。膜の形成過程を藤野ら²⁸⁾が提唱している $Si(OC_2H_5)_4/O_3$ 混合ガスからの SiO_2 膜の生成機構から類推すると、まず $Ta(OC_2H_5)_5$ と活性O(1D)との反応により基板の上にオリゴマーである $Ta_nO_{n-1}(OC_2H_5)_{3n+2}$ を生成し、さらにこのオリゴマーの酸化により安定な Ta_2O_5 膜の生成に到ると推定される。

5. まとめ

エキシマーレーザーCVD法を用いてシリコン、タ

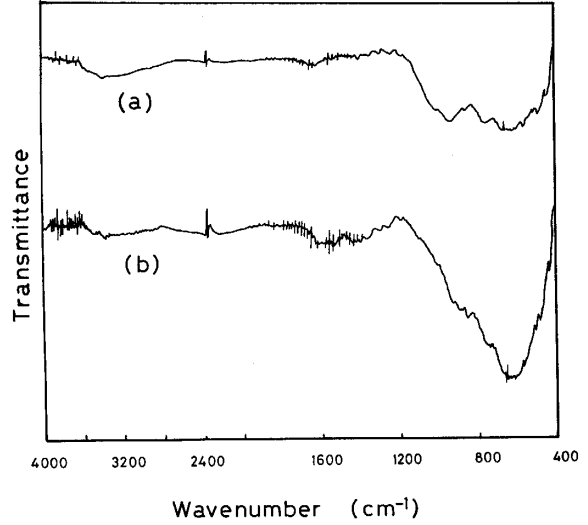


Fig. 18. IR spectra of Ta_2O_5 films grown by ArF laser CVD of $Ta(OC_2H_5)_5/N_2O$ mixture.

(a) Uniform film, laser repetition rate=50 Hz; deposition time=60 min.
(b) Exfoliated film, laser repetition rate=5 Hz, deposition time=15 min.

ンタル酸化膜の低温での作成を試みた。これまで得た結果を要約すると以下ようになる。

- ① N_2O にArFエキシマーレーザーを集光せずSi基板に垂直に照射すると、基板温度500°C、 N_2O 圧0.5Torr、流量850ml/minの成膜条件で最高130 Åの薄い SiO_2 が作成できた。成膜速度は約2 Å/minであった。

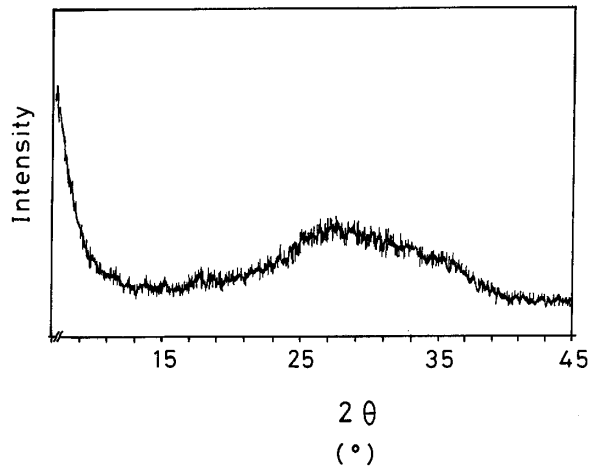


Fig. 19. X-ray diffraction pattern of Ta_2O_5 film grown by ArF laser CVD of $Ta(OC_2H_5)_5/N_2O$ mixture.

② $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 混合ガスに ArF エキシマーレーザーを集光せず Si 基板に垂直に照射すると、 SiO_2 膜が基板温度 200—500°C という低温で形成されることがわかった。成膜速度は、基板温度 500°C、混合気体圧 2.0 Torr、 $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ 流量比 800 で最大約 100 Å/min が達成された。膜厚は最大 2100 Å であった。

③ $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5/\text{N}_2\text{O}$ 混合ガスに ArF エキシマーレーザーを基板に水平に照射することにより、従来作成に基板温度 400—500°C を必要としていた Ta_2O_5 膜を 200—230°C の低温でシリコン基板上に形成できた。成膜速度は 70—90 Å/min で、膜厚は 1000—1400 Å であった。

本研究で試みたレーザー CVD 法を実際の工業プロセスとして実用化するためには、さらに高品質な膜の位置選択的な生成法を開発することが不可欠で、原料ガスの選択を含むさらに広範な基礎研究が必要がある。

謝 辞

本研究は素子開発部門機能制御研究分野の西村幸雄教授のご指導のもとに行われたものである。修士論文課題研究として成膜実験に尽力された九大総理工、分子工学専攻の作本 稔(現九州 NEC)、徳永恭二(現川崎製鉄)、伊藤直樹君に心から御礼申し上げます。また酸化膜の分析機器の使用に関してお世話になった本研究の金政修司教授、今石宣之教授、佐藤恒之助教授、北九州高専の原口俊秀教授、新日本製鉄八幡製鉄所設備事業本部の方々に感謝の意を表します。なお本研究の一部は旭硝子財団の研究助成を賜った。記して深く感謝致します。

参考文献

- 1) 光・プラズマプロセッシング, 明石和夫, 服部秀三, 松本 修編, 日刊工業新聞社 (1986).
- 2) オプトエレクトロニクス, 材料と加工技術, 応用物理学会, 光学懇話会編, 朝倉書店 (1986).
- 3) 光プロセスハンドブック, 高橋 清, 小長井 誠編, サイエンスフォーラム (1987).
- 4) M. Tsuji, M. Sakumoto, H. Obase, Y. Nishimura, *Chem. Lett.*, 863 (1990).
- 5) M. Tsuji, M. Sakumoto, N. Itoh, H. Obase, Y. Nishimura, *Appl. Sur. Sci.*, 印刷中.
- 6) 伊藤直樹, 作本 稔, 尾場瀬 宏, 辻 正治, 西村幸雄, 第38回応用物理学関連連合講演会予稿集, 29a-V-4, p.627 (1991).
- 7) 徳永恭二, 作本 稔, 尾場瀬 宏, 辻 正治, 西村幸雄, 第27回化学関連支部合同九州大会講演予稿集, H-5, p.110 (1990).
- 8) 伊藤隆司, 表面, **24**, 363 (1986).
- 9) L. Schumann, A. Lehmann, H. Sobotta, V. Riede, U. Teschner, K. Hüber, *Phys. Status Solidi*, **B110**, K69 (1982).
- 10) H. Richter, T.E. Orłowski, M. Kelly, G. Margaritondo, *J. Appl. Phys.*, **56**, 2351 (1984).
- 11) V. Nayar, I.W. Boyd, F.N. Goodall, G. Arthur, *Appl. Sur. Sci.*, **36**, 134 (1989).
- 12) Y. Ishikawa, Y. Takagi, I. Nakamichi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1453 (1989).
- 13) H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules*, John Wiley & Sons, New York (1978).
- 14) J. Zavelovich, M. Rothschild, W. Gornik, C.K. Rhodes, *J. Chem. Phys.*, **74**, 6787 (1981).
- 15) D.L. Baulch, R.A. Cox, P.J. Crutzen, R.F. Hampson, Jr., J.A. Kerr, J. Troe, R.T. Watson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, 327 (1982); **13**, 1259 (1984).
- 16) Y.K. Su, C.R. Huang, Y.C. Chou, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 1664 (1989).
- 17) Y. Tarui, J. Hidaka, K. Aota, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L827 (1984).
- 18) P.K. Boyer, G.A. Roche, W.H. Ritchie, G.J. Collins, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 716 (1982).
- 19) J.Y. Chen, R.C. Henderson, J.T. Hall, J.W. Peters, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2146 (1984).
- 20) S. Koda, S. Suga, S. Tsuchiya, T. Suzuki, C. Yamada, E. Hirota, *Chem. Phys. Lett.*, **161**, 35 (1989).
- 21) O. Horie, P. Potzinger, R. Reimann, *9th Int. Symposium on Gas Kinetics*, Bordeaux, E36 (1986).
- 22) G.S. Oehrlein, *J. Appl. Phys.*, **59**, 1587 (1986).
- 23) Y. Nishioka, H. Shinriki, K. Mukai, *J. Appl. Phys.*, **61**, 2335 (1987).
- 24) S. Banerjee, B. Shen, I. Chen, J. Bohlman, G. Brown, R. Doering, *J. Appl. Phys.*, **65**, 1140 (1989).
- 25) Y. Hisamune, Y. Hokari, K. Kobayashi, 第36回応用物理学関係連合講演会予稿集, 29p-C-16, p. 528 (1989).
- 26) Y. Nishioka, S. Kimura, H. Shinriki, K. Mukai, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 410 (1987).
- 27) Y. Nakagawa, Y. Gomi, T. Okada, *J. Appl. Phys.*, **61**, 5012 (1987).
- 28) K. Fujino, Y. Nishimoto, N. Tokumasu, K. Maeda, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2883 (1990).