九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

有機シランを原料とするシリカ薄膜の熱CVD

金, 炳勲 九州大学総合理工学研究科

岡崎, 竜馬 九州大学総合理工学研究科

秋山, 泰伸 九州大学機能物質科学研究所

佐藤, 恒之 九州大学機能物質科学研究所

他

https://doi.org/10.15017/7872

出版情報:九州大学機能物質科学研究所報告. 11 (2), pp.99-103, 1997-12-15. 九州大学機能物質科学 研究所 バージョン: 権利関係:

有機シランを原料とするシリカ薄膜の熱 CVD

動* · 岡 崎 炳 音 馬* 金 ナ 泰 伸 · 佐 藤 佰 秋 Ш 今 之 石 官

Thermal CVD of Silica Thin Film by Organic Silan Compound

Byunghoon Kim, Ryoma Okazaki, Yasunobu Akiyama, Tsuneyuki Sato and Nobuyuki Imaishi

Silica (SiO_2) thin film was synthesized using organic silane compound by a Low Pressure Metal Organic Chemical Vapor Deposition. Triethyl orthosilicate (TRIES) was used as source material. Operation conditions: pressure: $1 \sim 100$ Torr at outlet of the reactor, temperature: $600 \sim$ 900 °C. The experimental results showed that the high reaction temperature and high source gas concentration lead to higher growth rate of SiO₂, and better step coverage on micro scale trenches. We propose a reaction model in which the source gas polymerizes and produces origomers (dimer, trimer, tetramer etc.), the origomers diffuse and condense on the solid surface. The condensed origomers flow into the trenches and then reaction takes place to realize good step coverage films. The chemical species in gas phase at the outlet of reactor tube were analyzed by quadrapole mass spectrometer. The peaks, assigned to be monomer, dimer of source gas and heavier molecules, were observed at 650 °C or 700 °C. At higher temperature (900 °C), the peaks of heavy molecules disappear, because the almost all of source gas and intermediate (highly polymerized origomer) molecules are oxidized or condensed on colder tube walls.

1. 緒言

CVD 法による成膜技術は LSI 製造を始めとする半導体 産業になくてはならない技術である。とりわけ LSI 製造 プロセスにおいて、電極・配線用金属膜、層間絶縁膜、 高誘電体膜などを製造する際に要求される、さらなるデ バイスの微細化、高集積化を達成するための要素技術で ある⁽¹⁾。

1980年代の半導体の層間絶緑膜には主としてシラン (SiH₄)、酸素(O₂)を原料としたシリカ(SiO₂)膜が使用され てきた。SiH₄の酸化は比較的低温(400℃程度)で進行する るので、アルミ配線へのダメージも少ない。しかし、高 アスペクト比の凸凹面上で成膜させた場合、そのカバレ ッジが悪いという問題がある。そこで近年は、テトラエ チルオルトシリケート(TEOS; Si(OC₂H₃)₄)とオゾン(O₃) を原料にした熱 CVD や TEOS とオゾン(または酸素)を用

受理日 1997年9月30日 本論文を名誉教授 田代昌士先生に献呈する。 * 九州大学総合理工学研究科 いるプラズマ CVD が SiO₂の成膜に使用されるようになってきた。TEOS を原料とした CVD によって析出した膜 は高アスペクト比の基板に対してもカバレッジに優れている。また成膜条件によっては、基板表面で液体が凹内に流れ込んだような形状で成膜する'flow'と呼ばれる現象もみられ、トレンチやホールの奥深くまで成膜可能である。TEOS については、近年多数の研究報告がなされ、成膜モデルの提案や気相内の反応中間体としての原料の 重合物(二量体や三量体および多量体)の存在などの報告がある。また、その CVD 反応過程も徐々に明らかになりつつある^{(2)~(8)}。

本研究では、TEOS よりも蒸気圧が高く、エトキシ 基が一つ少ないために反応性が高くより低温成膜の可能 性が期待されるトリエチルオルトシリケート(TRIES; SiH(OC₂H₅)₃)を原料とし、酸素を酸化剤として用いた熱 CVDの反応過程について知見を得る事を目的とする。ま お、これまで TRIES を原料とする CVD 反応過程につい ては殆ど知られていない。

九州大学機能物質科学研究所報告

2. 実験

2.1 原料

本実験では、(株)東亜合成社製の TRIES をそのまま使 用した。酸化剤としては酸素を用いた。SiH4 の水素を 4 つともエトキシル基(-OC₂H₅)で置換したものが、従来用 いられてきた TEOS であるが、TRIES は水素基のうちー つが置換されず残っているために、TEOS よりも反応性 が高いと期待される。また蒸気圧が TEOS より高いこと も原料濃度の調節に有利であると思われる。

2.2 実験装置及び実験方法

本実験に使用した水平型ホットウォール CVD 装置の 概略を図.1 に示す。基本的には既報^{(10),(11)}と同様な装置で あるが、常温で液体である TRIES 中にキャリアガスをバ ブリングして適量の TRIES 蒸気を反応管内に導入できる ように工夫している点が従来の装置と異なっている。実 験条件の大要は、反応温度 600~900 ℃、反応器圧力 1 ~100 Torr、酸素濃度 50 mol %である。蒸発器温度を 5~ 35 ℃まで適当に調節することで、原料の蒸発量を調節し



Fig.1 Experimental apparatus of SiO₂ CVD.



Fig.2 Details of reactor with temperature distribution.

た。反応器は図.2 に示すように低温部と高温部の二種類 の温度分布を有するようにしている。これは、予備実験 (一定の均熱温度部を持つ反応器による実験)の結果、高温 部(600 ℃以上)を通過した後のガスから下流の 200 ℃程 度の壁面上に成膜し、条件によっては下流部の成膜速度 が、高温部より速いという結果が得られたために、この ような二種の温度領域をもつ装置を使用した。

3. 実験結果および考察

31 低温部の反応管に生成する膜

3.1.1 成膜速度分布 低温部の温度を 190 ℃に設定し、高 温部の設定温度を様々に変えた場合の成膜速度分布を 図.3 に示す。高温部の設定温度が 800 ℃では低温部(30cm より下流)での成膜量が非常に多くなっている。しかし、 高温部を 600 ℃にした場合、低温部でもほとんど成膜し ていない。炉全体を 190 ℃で一定温度にした場合、全く 成膜しなかった。



Fig.3 Growth rate distribution along the reactor in high TRIES concentration (P = 10 Torr, TRIES 7 mol%).

3.1.2 膜質 低温部(200 ℃程度)に生成した膜は無色透明 で図.4 に示すように低いところに流れ込んだような、流 動性のある膜形状を示した。また、ステップのカバレッ



Fig.4 Film shape grown at low temperature.

ジは良い。ただし、生成した膜の赤外分光による分析の 結果は(図.6)、SiO₂の Si-O 結合以外に Si-OH、C-H₃、SiH 等の基が含まれる事を示した。つまり、膜中には原料 に含まれる、炭素や水素等が有機物の状態で相当量残存 していることが分かった。また、膜を空気中でアニール 処理すると、黒色に変色しひび割れした。ただし、膜中 から有機分子の結合は消失し、純粋な SiO₂と同じような 赤外ピークを示した。



Fig.5 I.R spectra of film grown at 190 ℃.

3.1.3 反応モデル 次のような反応過程を仮定すれば上記 の実験結果を説明できる。高温(600 ℃以上)部でできた反 応中間体(原料の重合物)は蒸気圧が低いために、低温部壁 面上に凝縮し、徐々に重合が進行し、最終的にはアモル ファス様の固体膜になる。凝縮後固化するまでに、凹面 内への流れ込み現象を生じる。また、反応中間体の宿重 合酸化反応が完全に進行しない場合には固化した膜中に は多数の有機基が含有されることになる。TEOS からの 成膜に際して反応中間体として原料の重合物の介在が示 唆されており⁽⁷⁾、TRIES からの成膜の場合にも反応中間 体として重合体を仮定する事は妥当と思われる。

低温に析出する膜は多量の有機物を含有し、またアニー ルすることで容易にひび割れが生じることから、実用の 絶縁膜としては用をなさないと思われる。

3.2 高温部の反応管に生成する膜

3.2.1 成膜速度分布およびステップカバレッジ 図.3,6にそれ ぞれ原料濃度が高い場合と低い場合で反応温度を変化さ せた場合の成膜速度分布の結果を示す。濃度に関わらず、 高温では成膜速度が速く反応管上流で最大値を持ちその 後急激に成膜速度が減少する分布となっている。また、 低温では成膜速度が遅くなり、全体にブロードな分布と なる。低温の場合成膜条件によっては反応管下流で成膜 速度の最大値を持つ分布となる。図.7 には低濃度での反 応管上流および下流で成膜させた膜のカバレッジ形状と 対応するシミュレーション結果を示す。最もカバレッジ



Fig.6 Growth rate distribution along the reactor in low TRIES concentration (P = 10 Torr, TRIES 0.2 mol%).



Fig.7 Step coverages of film grown in low TRIES concentration (P = 10 Torr, TRIES 0.2 mol%).

形状が良くなるのは、温度が高い反応管の下流部で析出 した場合である。成膜温度を800 ℃一定として濃度を変 化させた場合の成膜速度の分布と上流でのステップカバ レッジをそれぞれ図8、9に示す。原料濃度が高いと、全 体的に成膜速度は速いが、反応管下流に最大成膜速度が 出現する。一方、濃度が低い場合は、成膜速度は遅くな るが、反応管入口付近に成膜速度のピークが出現する。 ステップカバレッジは濃度が高い方が良く、上流よりも 下流の方が良い。別の実験で、反応管内の滞留時間を変 化させたところ、滞留時間が長いと膜収率(膜になった原 料のモル数/供給した原料のモル数)は良くなり、ステッ プカバレッジも良いという結果が得られた。

3.2.2 膜質 高温部(600 ℃)に析出した膜は無色透明で、赤 外のスペクトル中には膜中に有機物の存在は確認されな



かった。また、高温処理を行なってもひび割れは起らな かった。

3.2.3 反応モデル これらの、成膜温度、成膜位置、原料濃 度および滞留時間を変化させた場合の結果は、気相内で 反応がより進んだ場合、すなわち、原料濃度が高く、成



(P = 10 Torr, TRIES 7 mol%).

膜温度が高く、反応管内の滞留時間が長く、下流部ほど ステップカバレッジの良い膜ができるということを示し ている。一次の表面反応を仮定した場合、ステップカバ レッジが良いと言うことは、反応性付着確率(表面反応 速度定数)が小さいことを意味する^{(11), (12)}。しかし、高温 の方が成膜速度が速いという結果は高温での反応速度の 増大を示唆しており、カバレッジが良いという結果とは 矛盾する。これついても、3.1の低温度部での成膜の結果 から推論したように、気相内で原料の分子量の大きな反 応中間体(原料の重合体)が生成されると考えれば説明で きる。気相内で原料が重合して、分子量の異なる反応中 間体(二量体、三量体、四量体やそれ以上重合した分子) が生成され、表面に移動して行って凝縮し、その後固体 膜になる。ただし、分子量が大きい中間体物ほど蒸気圧 が低いため凝縮しやすく、また表面では固化するまで液 体状態であるために、トレンチ内部に流れ込み見かけ上 ステップカバレッジが良くなる。つまり、表面拡散や、 流れ込みを無視したモンテカルロシミュレーションによ って、カバレッジ形状を解析して決定した表面反応速度 定数は、この CVD 系での現象を反映していないことにな る。

気相中に反応中間体としての重合体が存在する証拠を 得るために、気相中の分子をマスフィルター型質量分析 計で分析した。

3.3 マスフィルター質量分析計による気相分析

反応管出口に四重極子マススペクトル分析装置(以下、 Q-マス)を接続して気相内のガス分析を行なった。全流量 を 50 SCCM、TRIES 濃度 7 mol%一定として反応器温度を 常温(20 ℃)から 900 ℃まで変化させた場合のマススペ クトルの結果の一例を図.10 に示す。常温での結果は TRIES 自身のフラグメンテーションピークを示すが、 TRIES 自身の分子量 164 が最も重いピークである。反応 管温度を 650 ℃にした場合は、164 以上のピークが観測 され、TRIES より分子量の大きな反応中間体の存在が確 認された。分子量 208 は丁度 TEOS の分子量に相当する。 また、253 のピークは図中に示す TRIES の二量体の分子 量(254)より1小さい。TRIES 分析結果でも、TRIES その ものの分子量 164 より、1 小さい 163 のピークが強いこ とからも、二量体のフラグメントである可能性が高い。 つまり、650 ℃では反応管出口の気相内に二量体が存在 すると思われる。反応管温度を700 ℃にした場合は、254 よりもさらに重い分子の存在が確認された。三量体の344 より小さいが、297 のピークも観測された。三量体やそ れ以上の重合体のフラグメンテトである可能性がある。 また、Q-マスの感度が分子量の増大とともに急激に減少 してくることから、この程度の分子量が、観測できる最 大値であると思われる。反応管を900 ℃とした場合、120 付近のピークが最大の分子量となった。この温度では、 原料および反応中間体の大部分は完全に酸化され SiO₂に なり、残った反応中間体も、気相反応が進んで分子量が 大きくなりその大部分は Q-マスに導入される前に壁面 で凝縮していると思われる。

これらの結果は、反応管出口から Q-マスに引き込んだ ガスの分析であるので、成膜している場所の気相の状態 を定量的に反映しているとは断言できないが、二量体や それ以上の分子量のフラグメントが観測されたことから、 この CVD 系では気相中での重合反応経由する反応パス が存在することが確認できた。

4. 結言

TRIES を原料として、減圧熱 CVD により SiO₂ 薄膜を 合成した。成膜温度 600 ℃以上で、ほぼ純粋な SiO₂ 膜が 得られることを明らかにした。その際反応管後方の低温 部でも無色透明膜が析出するが、低温部で析出した膜中 には有機物が多量に含まれている。反応管内の成膜速度 は高温であれば速く入口近傍で最大値を示した後、下流 にいくほど遅くなるという傾向を示した。また、低温で はブロードな成膜速度分布となり、条件によっては反応

管下流部に成膜速度の最大値が出現し、何らかの気相反 応の存在が示唆された。高い反応温度、高い原料濃度、 長い滞留時間という、より気相反応が進む条件下でカバ レッジの良い膜が得られた。これらの実験結果は原料が 気相中で重合して反応中間体を形成し、それらが表面ま で移動して、凝縮し膜になるというモデルを仮定すれば 説明できる。気相反応が進んで重合度の高い反応中間体 ができた場合、表面上で膜として固化する前に、液体的 な挙動でトレンチ内部に流れ込むためにステップカバレ ッジが良くなると考えられる。反応管出口でマススペク トルメータによる気相中化学種の分析を行なったところ、 反応管温度が650 ℃、700 ℃の場合に二量体やそれ以上 の分子量を持つ分子種の存在が確認された。反応管を 900 ℃と高温にした場合、原料やそれ以上の分子量のス ペクトルは観測されなかった。高温では原料は殆ど酸化 し SiO₂膜になり、残った反応中間体も殆ど全て表面で凝 縮し固化するために、反応管出口の気相中には原料、二 量体や三量体は殆ど存在していないと考えられる。今後 の課題としては、本研究で推定した反応モデルを参考に 反応管内の成膜速度分布およびトレンチ上の成膜形状の シミュレーションを行い、実験で得られた結果と比較し て反応モデルの検証並びに修正を行なう必要があると思 われる。

文 献

- (1) 化学工学会編, CVD ハンドブック, 朝倉書店(1991).
- (2) Levin, R. M. and Evans-Lutterodt, K, J. Vac Sci. Technol. B 1 (1983), 54.
- (3) Desu, Seshhu B., J. Am. Cerm. Soc., 72 (1989), 1615.
- (4) Kalidindi, Surya R. and Desu, Seshu B., J. Electrochem. Soc., 137 (1990), 624.
- (5) Tedder, Laura L. and Crowell, John E., J. Vac. Sci. Technol. A 9 (1991), 1002.
- (6) Sorita, T., Shiga, S., Ikuta, K., Egashira, Y. and Komiyama, H., J. Electrochem. Soc., 140 (1993), 624.
- (7) Satake, T., Sorita, T., Fujioka, H., Adachi, H. and Hakajima H., Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 33 (1994), 3339.
- (8) Kim, E. J. and Gill, W. N., J. Cryst. Growth, 140 (1994), 315.
- (9) Dobkin, D. M., Mokhtari, S., Schmidt, M., Pant, A., Robinson, L. and Sherman A., J. Elechtorochem Soc., 142 (1995), 2332.
- (10) 秋山泰伸, 中野克之, 佐藤恒之, 今石宣之, 化学工 学論文集, **18** (1992), 840.
- (11) Akiyama, Y., Sato, T. Imaishi, N., J. Cryst. Growth, 147 (1995), 130.
- (12) Akiyama, Y., Imaishi, N., Jpn J. Appl. Phys., 34 (1995), 6171.

九州大学機能物質科学研究所報告