

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

金 炳 勲*・岡 崎 竜 馬*
秋 山 泰 伸・佐 藤 恒 之
今 石 宣 之

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: 1~100 Torr at outlet of the reactor, temperature: 600~900 °C. The experimental results showed that the high reaction temperature and high source gas concentration lead to higher growth rate of SiO_2 , and better step coverage on micro scale trenches. We propose a reaction model in which the source gas polymerizes and produces oligomers (dimer, trimer, tetramer etc.), the oligomers diffuse and condense on the solid surface. The condensed oligomers 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 quadrupole 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 oligomer) 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縁膜には主としてシラン (SiH_4)、酸素 (O_2) を原料としたシリカ (SiO_2) 膜が使用されてきた。 SiH_4 の酸化は比較的低温 (400 °C 程度) で進行するので、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; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) とオゾン (O_3) を原料にした熱 CVD や TEOS とオゾン (または酸素) を用

いるプラズマ CVD が SiO_2 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; $\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) 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。なお、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。

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

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。 SiH_4 の水素を 4 つともエトキシル基(- OC_2H_5)で置換したものが、従来用いられてきた TEOS であるが、TRIES は水素基のうち一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。実験条件の概要は、反応温度 600~900 °C、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 °C まで適当に調節することで、原料の蒸発量を調節し

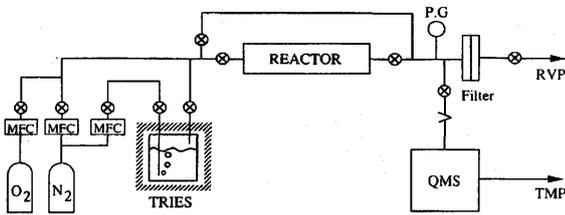


Fig. 1 Experimental apparatus of SiO_2 CVD.

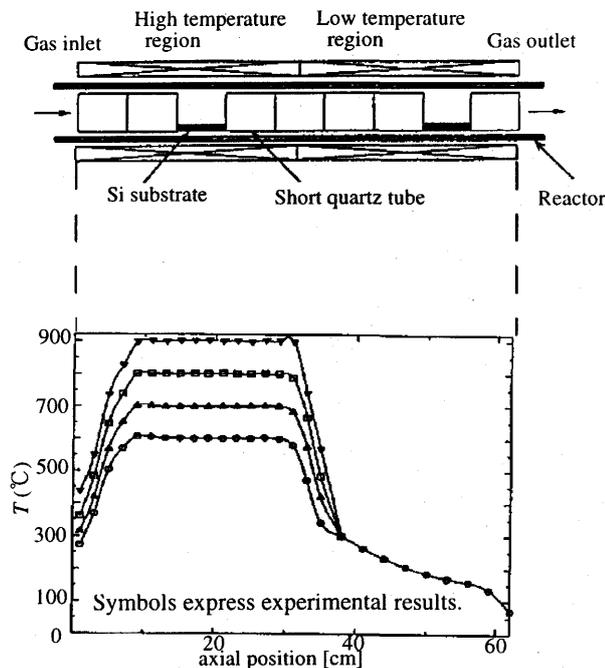


Fig. 2 Details of reactor with temperature distribution.

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 °C以上)を通過した後のガスから下流の 200 °C 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

3.1 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 °C 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 °C 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 °C 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 °C で一定温度にした場合、全く成膜しなかった。

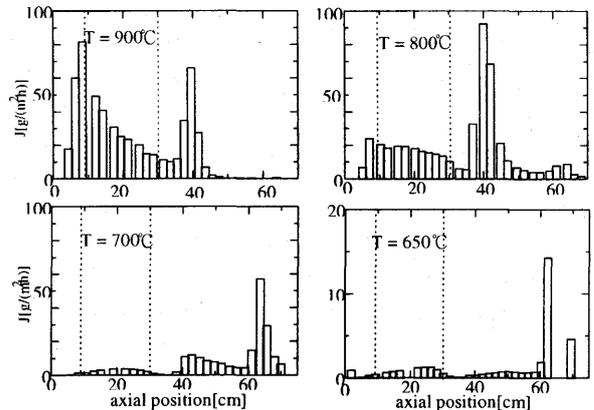


Fig. 3 Growth rate distribution along the reactor in high TRIES concentration ($P = 10$ Torr, TRIES 7 mol%).

3.1.2 膜質 低温部(200 °C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

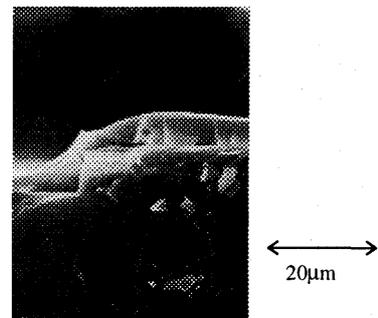


Fig. 4 Film shape grown at low temperature.

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)、 SiO_2 の Si-O 結合以外に Si-OH、C-H₃、Si-

H 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、膜を空气中でアニール処理すると、黒色に変色しひび割れた。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。

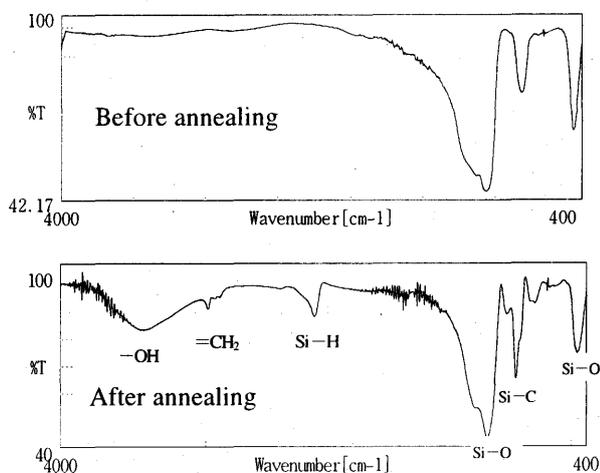


Fig.5 I.R. spectra of film grown at 190 °C.

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 °C以上)部でできた反応中間体(原料の重合体)は蒸気圧が低いため、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体の介在が示唆されており⁽⁷⁾、TRIES から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される。

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

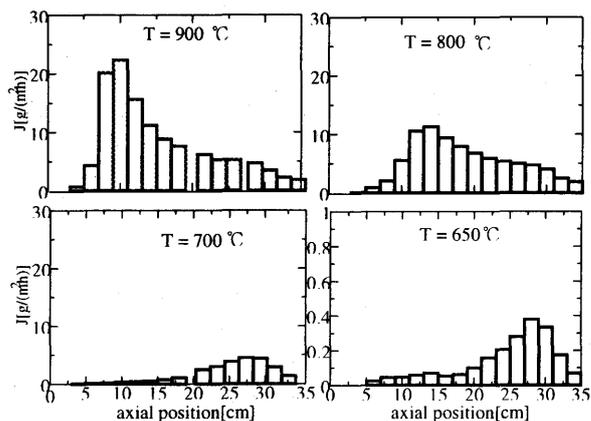


Fig.6 Growth rate distribution along the reactor in low TRIES concentration ($P = 10$ Torr, TRIES 0.2 mol%).

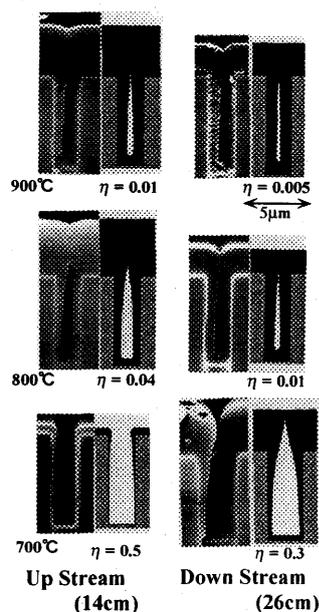


Fig.7 Step coverages of film grown in low TRIES concentration ($P = 10$ Torr, TRIES 0.2 mol%).

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 °C 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 °C)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

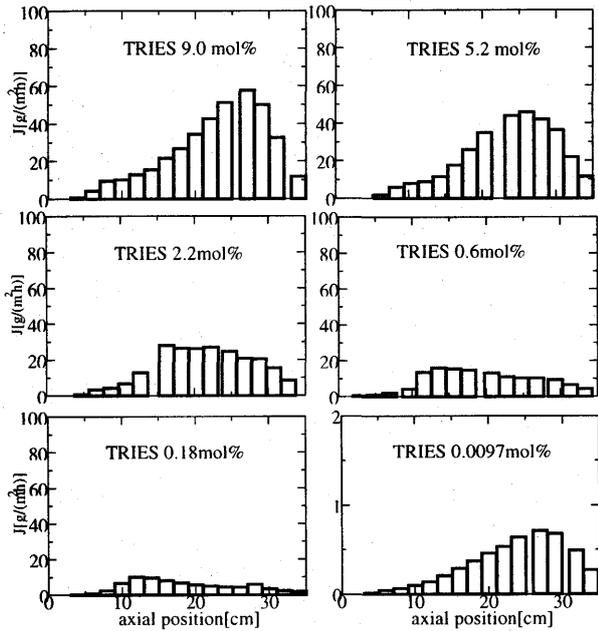


Fig. 8 Growth rate distribution along the reactor in various TRIES concentration ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 10\text{ Torr}$)

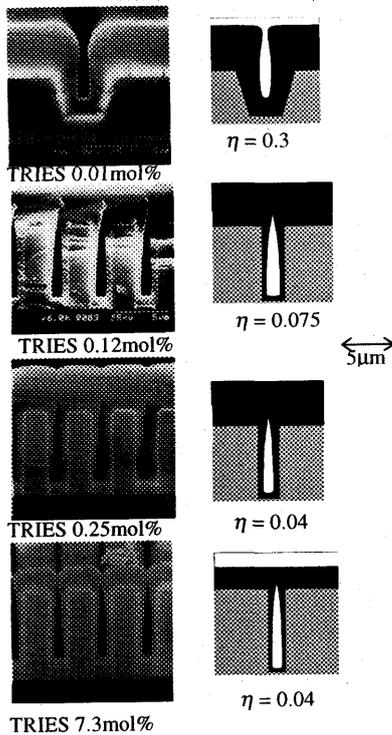


Fig. 9 Step coverage of film grown in various TRIES concentration ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 10\text{ Torr}$).

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

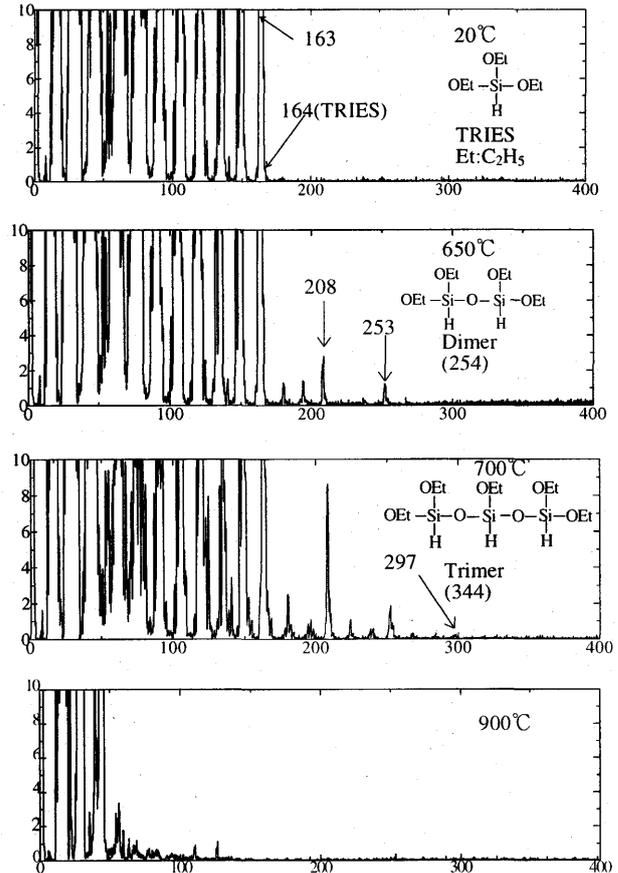


Fig. 10 Mass spectra at the outlet of the reactor ($P = 10\text{ Torr}$, TRIES 7 mol%).

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。これについても、3.1の低温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 °C)から900 °Cまで変化させた場合のマ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 °C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、二量体のフラグメントである可能性が高い。つまり、650 °C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 °C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 °C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を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 °C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だけの場合、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 °C、700 °C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 °Cと高温にした場合、原料やそれ以上の分子量のマ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, Seshu B., J. Am. Ceram. 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. Electrochem. 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.