

フラッシングスプレー CVD 法による大面積ウエハへの Nb_2O_5 膜の成膜

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*

同志社大学工学研究科, 610-0321 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3

*株式会社堀場製作所, 601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地

**九州工業大学工学部, 804-8550 北九州市戸畑区仙水町 1-1

***株式会社堀場エステック, 601-8116 京都市南区上鳥羽鉾立町 11-5

****同志社大学工学部, 610-0321 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3

Deposition of Nb_2O_5 Film on Large Wafer by Flashing Spray CVD MethodMotohiro OSHIMA, Akiko KOMEDA, Koji TOMINAGA,* Motoi NAKAO, ** Tetsuo SHIMIZU, ***
Jiro SENDA**** and Kozo ISHIDA*Doshisha University graduated School Faculty of Engineering Spray and Combustion Science Laboratory,
1-3, Miyakodani, Tatara, Kyotanabe-shi, Kyoto 610-0321

*HORIBA, Ltd., 2, Miyanohigashi, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto-shi 601-8510

**Kyusyu Institute of Technology Faculty of Engineering, 1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804-8550

***HORIBA STEC Inc., 11-5, Hokodate-cho, Kamitoba, Minami-ku, Kyoto-shi 601-8116

****Doshisha University Faculty of Engineering, 1-3, Miyakodani, Tatara, Kyotanabe-shi, Kyoto 610-0321

A Nb_2O_5 thin film is a DRAM capacitor material with over 4 Gbit because the specific inductive capacity is 60. In CVD process, pentaethoxyniobium (PENb) is usually used as precursor. There are several problems attributed to this such as the thermal decomposition of the superheating, and it is necessary to keep the highest temperature in the evaporator and transport process because the PENb vapor pressure is very low, such as 406 K at 13.3 Pa. To improve the problems, a flashing spray CVD (FS-CVD) method is proposed. In FS-CVD, the precursor is supplied through the injector, which is set at the top of the CVD chamber as a pulsed spray into lower ambient than the precursor vapor pressure in the chamber. The spray is evaporated rapidly and forms a homogeneous vapor by flash boiling. Also the precursor and low boiling point organic solvent mixed solution is used as a raw material. The high boiling point precursor is converted to lower boiling point material by mixing low boiling point organic solvent with vapor liquid equilibrium. In the experiment, PENb was used as the precursor. The low boiling point material for PENb was selected from vapor-liquid equilibrium considering the mutual solubility and vapor pressure. As a result, ethanol was selected for PENb. Nb_2O_5 film was deposited on an 8 inch Si wafer by the FS-CVD method. The influence of the film thickness distribution by the distinction of the mixing fraction of ethanol was observed. The mixing molar fraction of ethanol, X was 0.4 and 0.9. Then, the relationship between the injection cycle and film thickness was observed. As a result, the film thickness distribution on an 8 inch wafer is evaluated as $\pm 14\%$ or less at $X=0.4$ and $\pm 2\%$ or less at $X=0.9$. The distribution of $X=0.9$ was better than 0.4 due to the rapid and homogeneous PENb and the ethanol vapor formation. The film thickness with molecular scale size might be accomplished by a FS-CVD process.

[Received May 11, 2007; Accepted July 19, 2007]

Key-words : Injector, CVD, Two phase region, Nb_2O_5 , Flash boiling, Spray

1. 緒 言

化学気相堆積法 (CVD 法) は他の成膜技術と比較し表面段差被覆性, 成膜の再現性が良いことより成膜の基幹技術となっている。しかし, 蒸気圧の低い成膜原料を CVD 法に使用した場合, 気化器では気化のためエネルギーを多大に付加しなければならず, 気化器とチャンバ間における配管ラインの温度制御不安定性により成膜原料が熱分解, 析出する問題点があった。これらの問題点を解決するため著者らはフラッシングスプレー CVD (FS-CVD) 法を提案している¹⁾。本手法は溶液に高沸点成膜原料と低沸点有機溶剤を混合した溶液を用い, CVD チャンバ直上に設置したインジェクタより減圧場である CVD チャンバに間欠噴射し噴霧を形成し減圧沸騰により溶液を気化させ成膜する手法である。本手法はインジェクタの使用により気化器およびガス配管が不要になり装置が簡素化することが可能である。また, 減圧沸騰噴霧は溶液の飽和蒸気圧以下に設定した雰囲気圧に噴射すると外部からの気化エネルギーを付加させることなく自己のエンタルピバランスにより溶液内部より瞬時に

気化し均一希薄な混合気を形成する。なお, 溶液には高沸点成膜原料に低沸点有機溶剤を用いているため気液平衡理論により二相領域が形成され蒸発特性を改善することが可能である。

本報では 4 Gbit 以降の DRAM 用キャパシタ材料において比誘電率 ϵ_r が 60 の Nb_2O_5 膜に注目した。松井らは DRAM および SOC 応用に生かせる誘電率の高い $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ の層状の薄膜を RF スパッタにより基板温度 573 K で作製し, 膜評価を行っている²⁾。RF スパッタなどの PVD 法による成膜は CVD 法と比較し表面段差被覆性が悪く, 大面積基板への成膜が困難である。CVD 法においては Nb_2O_5 膜を成膜する場合, 一般にペンタエトキシニオブ ($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 以下, PENb) が多く使用される。しかし, CVD 法にこの成膜原料を用いた場合, PENb は蒸気圧が非常に低く水分と反応しやすい成膜原料であるため気化器および配管ラインにおいて前述のような問題点が発生し度重なる配管の交換, 洗浄を余儀なくされる。そこで本報では成膜原料に PENb を用い FS-CVD 法により Nb_2O_5 膜を成膜する事を目的とする。このことにより従来と比較し取扱が容易で

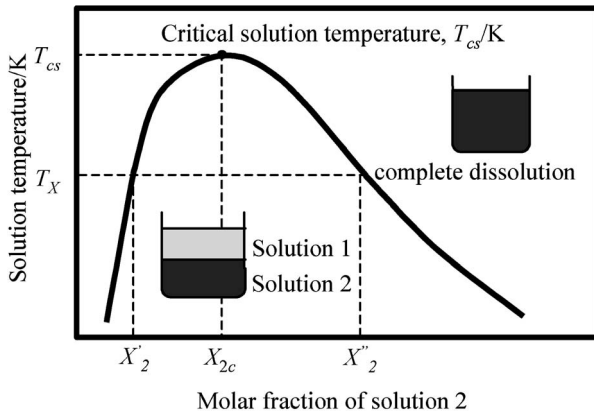


Fig. 1. Schematic image of critical solution temperature on T - X diagram.

広範囲に成膜出来ると考えた。本実験では PENb に溶解する低沸点有機溶剤を相互溶解特性、蒸発特性の改善より選定した。この選定した低沸点有機溶剤と PENb を用い低沸点有機溶剤の混合割合を変化させ FS-CVD 法により大面積ウエハである 8 インチウエハに Nb_2O_5 膜を成膜し面内分布の評価を行った。また、FS-CVD 法による Nb_2O_5 膜の膜厚の制御性を検討した。

2. 気液平衡理論と二相領域計算

2.1 臨界共溶温度

大気圧付近において無極性分子同士の混合物で分子の形や大きさが異なる場合や異種分子間相互作用が弱い場合、無極性分子と極性分子の混合物では液相-液相平衡が成立する。図 1 に液相-液相平衡の概略図をしめす。ある混合分率において相互溶解度以下の温度域では二相が分離し相互溶解度以上では均一完全に溶解する。温度を上昇させることにより二つの共役溶液の組成は次第に近づき極大点の温度 T_{cs} において両者は一致する。この温度以上では二つの溶液は無制限に溶解しあう。この温度が最高臨界共溶温度である。臨界共溶温度 T_{cs} および臨界組成 X_{1c} , X_{2c} は正則溶液理論の溶解度式より溶解パラメータと気体定数より以下の式で与えられる^{3)~5)}。

$$T_{cs} = \frac{2X_{1c}X_{2c}V_1^2V_2^2}{R(X_{1c}V_1 + X_{2c}V_2)^3} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1)$$

$$X_{1c} = \frac{(V_1^2 - V_1V_2 + V_2^2)^{0.5} - V_1}{V_2 - V_1} = 1 - X_{2c} \quad (2)$$

この臨界共溶温度が室温以上である場合、任意の割合では相互溶解しないことが分かる。

2.2 修正 BWR 式

本実験では二相領域の計算のために化学熱力学理論に基づく状態方程式である修正 BWR (Benedict-Webb-Rubin) 式を用いた。修正 BWR 式は BWR 式の欠点である蒸気圧の低い領域や臨界点近傍および過冷却液体をも含めた相関が困難であるという点を解決するため齊藤らは温度、圧力の関数として 15 個の修正 BWR 定数 $A_0, B_0, C_0, D_0, E_0, a, b, c, d, \varepsilon, f, g, \alpha, \gamma, \eta$ を用い、高精度の修正 BWR 式を提案した⁶⁾。以下に修正 BWR 式を示す。

$$P = RT\rho + \left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2$$

$$+ \left(bRT - a - \frac{d}{T} - \frac{e}{T^4} - \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^3 \\ + \alpha \left(a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^6 \\ + \left(\frac{c}{T^2} + \frac{g}{T^8} + \frac{h}{T^{17}} \right) \rho^3 (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2) \quad (3)$$

試行錯誤法により (3) 式を満たす気液平衡組成を算出し、これと気相、液相における各成分のフガシティーを計算しこの比が等しくなった場合相平衡に至ったとみなした。しかし、修正 BWR 式は臨界温度付近における気液平衡計算が不可能なため、混合溶液における臨界温度 T_{cm} 、臨界圧力 P_{cm} 、臨界容積 V_{cm} を Chueh-Prausnitz 法により計算した⁷⁾。Chueh-Prausnitz 法を以下に示す。

$$T_{cm} = \sum_j \theta_j T_{cj} + \sum_i \sum_j \theta_i \theta_j \mathfrak{J}_{ij} \quad (4)$$

$$P_{cm} = \frac{RT_{cm}}{V_{cm} - b_m} - \frac{a_m}{T_{cm}^{1/2} V_{cm} (V_{cm} + b_m)} \quad (5)$$

$$V_{cm} = \sum_j \theta_j V_{cj} + \sum_i \sum_j \theta_i \theta_j \mathfrak{J}_{ij} \quad (6)$$

θ_i, θ_j は i, j 成分における表面分率、 T_{cj} は j 成分における臨界温度、 $\mathfrak{J}_{ij}$ は相互作用パラメータ、 a_m, b_m は状態方程式の混合物についての定数である。

2.3 臨界定数の推算

本実験では混合溶液の臨界軌跡を計算する場合、混合する溶液単体の臨界定数が必要となる。しかし、PENb は臨界温度、臨界体積、臨界圧力が明らかにされていない。そこで、本実験では物性値の情報が少ない成膜原料を取り扱うため金属化合物も適用可能な式である Wilson-Jaspersion 式⁸⁾を適用し臨界温度、臨界体積、臨界圧力を算出した。Wilson-Jaspersion 式は臨界温度 T_c と臨界圧力 P_c を純物質の沸点 T_b と純物質内の原子の種類および結合形式 (単結合、二重結合など) で定められた分子定数 $N_r, \sum_k N_k(\Delta tck), \sum_j m_j(\Delta tcj), \sum_k N_k(\Delta pck), \sum_j m_j(\Delta pcj)$ により求める方法である。Wilson-Jaspersion 式を以下に示す。

$$T_c = T_b \left/ \left[0.048271 - 0.019846N_r + \sum_k N_k(\Delta tck) + \sum_j m_j(\Delta tcj) \right]^{0.2} \right. \quad (7)$$

$$P_c = 0.0186233 T_c / [-0.96601 + \exp(Y)] \quad (8)$$

$$Y = -0.00922295 - 0.0290403N_r + 0.041 \left(\sum_k N_k(\Delta pck) + \sum_j m_j(\Delta pcj) \right) \quad (9)$$

臨界体積 V_c は臨界圧力 P_c および臨界温度 T_c より計算できる Grigoras 法により計算した。以下に計算式を示す⁸⁾。

$$V_c = 20.2 T_c / (P_c - 2.9) \quad (10)$$

2.4 低圧場における気液平衡計算

非理想溶液では Raoult 法則が成り立たない。分子レベルで考えると理想溶液は成分分子間に相互作用の働かない溶液であり同族物質からなる混合溶液がこれにあたる。非理想溶液は水素結合などにより、成分分子間に相互作用が働く溶液のことをさす。非理想溶液の場合の気液平衡は Raoult 法則の式を補正する係数である活量係数 γ_1, γ_2 を用いて表現される。

$$p_1 = \pi y_1 = P_1 \gamma_1 x_1, p_2 = \pi y_2 = P_2 \gamma_2 x_2 \quad (11)$$

π は全圧, x_1, x_2 は液相における成分 1, 2 の容積分率, y_1, y_2 は気相における成分 1, 2 における容積分率である. 全圧 π は Dalton の法則により各成分の分圧 p_1, p_2 の和で表される.

$$\pi = p_1 + p_2 = P_1 \gamma_1 x_1 + P_2 \gamma_2 x_2 \quad (12)$$

各成分の和は 1 となるため(12)式より以下の式を得る

$$x_1 = \frac{\pi - P_2 \gamma_2}{P_1 \gamma_1 - P_2 \gamma_2} \quad (13)$$

成分 1 における活量係数 γ_1 は溶解パラメータ δ とモル容積 v_1 と容積分率 x_1 により以下に示す Hildebrand の式で与えられる⁹⁾.

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1}{RT} \left(\delta_1 - \frac{\sum_{i=1}^N x_i V_i \delta_i}{\sum_{i=1}^N x_i V_i} \right)^2 \quad (14)$$

3. 新規金属化合物成膜原料に対する低沸点有機溶剤の検討

3.1 供試材料

成膜原料には Nb₂O₅ 膜の成膜原料である PENb (Nb(OC₂H₅)₅, 沸点: 415 K/13.3 Pa) を用いた. PENb の物性値を表 1 に示す. 臨界温度, 臨界圧力, 臨界容積は 2.3 節の Wilson-Jaspersion 式より算出した. この表より蒸気圧が低く粘性が高いことより単体で CVD 装置に用いた場合, 取り扱いが困難であることが分かる. なお, 低沸点有機溶剤にはシクロペンタン (C₅H₁₀, 沸点: 329 K), i-ヘキサン (C₆H₁₄, 沸点: 333 K), n-ヘキサン (C₆H₁₄, 沸点: 341 K), エタノール (C₂H₆O, 沸点: 351 K), n-ペンタン (C₅H₁₂, 沸点: 309 K) を用いた.

3.2 PENb に対する低沸点有機溶剤の検討

3.2.1 相互溶解特性

相互溶解特性を調べるため臨界共溶温度を算出した. その結果を表 2 に示す. その結果, 各低沸点有機溶剤とも室温以下であるため室温においては PENb に任意の割合で溶解することがわかる. しかし, PENb は水分に非常に敏感であるため水分を含む低沸点有機溶剤を混合した場合加水分解され白濁する可能性がある. そのため, 実際に PENb にこれらの有機溶剤を混合し目視にて確認を行った. 低沸点有機溶剤の混合割合 X は PENb にたいしてモル分率で 0.4 である. 低沸点有機溶剤は Ar ガスにより脱酸しモレキュラーシーブを投入し脱水後, 相対湿度 4.93×10^{-4} , 酸素濃度 1.64 ppm の雰囲気下で混合を行った. その結果を図 2 に示す. シクロペンタン, i-ヘキサン, n-ヘキサン, n-ペンタンは無極性溶媒であり溶媒中に微量の水分が存在するため, 加水分解されると思われたが変化が見られなかった. これは混合前に低沸点有機溶剤を脱酸, 脱水したことに起因すると思われる. 一方, エタノールは極性溶媒であるため PENb を加水分解しない. 各低沸点有機溶剤に対して PENb は安定であることが分かる.

3.2.2 低沸点有機溶剤の混合による二相領域

前節では PENb と低沸点有機溶剤は室温において任意の割合で相互溶解し, 低沸点有機溶剤に対し PENb は安定であることが分かった. PENb に低沸点有機溶剤を混合した場合, 圧力-温度線図上において気液平衡理論により二相領域が形成され成膜原料単体の場合と比較し蒸気圧が上昇し蒸発特性が改善され

Table 1. Properties of PENb

	PENb
Chemical Formula	Nb(OC ₂ H ₅) ₅
Formula weight/g	318.21
Melting point/K	279
Density / g/cm ³	1.26
Boiling point / K/13.3Pa	406
Critical temperature/K	793
Critical pressure/MPa	1.7
Critical density / mol/l	1.17

Table 2. Critical Solution Temperature of PENb and Low Boiling Point Organic Solvent

	Critical solution temperature, T_{cs} /K
cyclopentane	9.85
i-Hexane	90.9
n-Hexane	122
Ethanol	162
n-Pentane	119

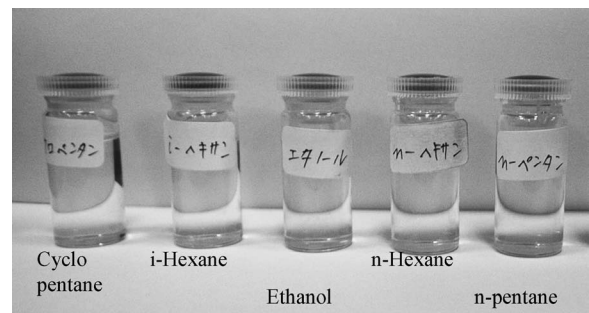


Fig. 2. Image of PENb and low boiling point organic solvent mixed material solution.

る. しかし, 混合する低沸点有機溶剤の物性値により蒸発特性の改善度は変化する. そのため二相領域を簡易的に把握するため修正 BWR 式により計算を行った. PENb と各低沸点有機溶剤の $X=0.4$ における二相領域を図 3 に示す. この図より 500 K 以下の温度域においては飽和気体蒸気圧, 飽和液体蒸気圧ともに計算されなかった. 修正 BWR 式は分子間力の相互作用を考慮しフガシティーが等しくなった場合, 平衡になったとみなし, 液組成, 気組成を算出する式である. PENb などの蒸気圧の低い溶液を用いる場合, 計算する条件は減圧場であるため分子間力の相互作用を考慮しなくても良い. そのため, 気相, 液

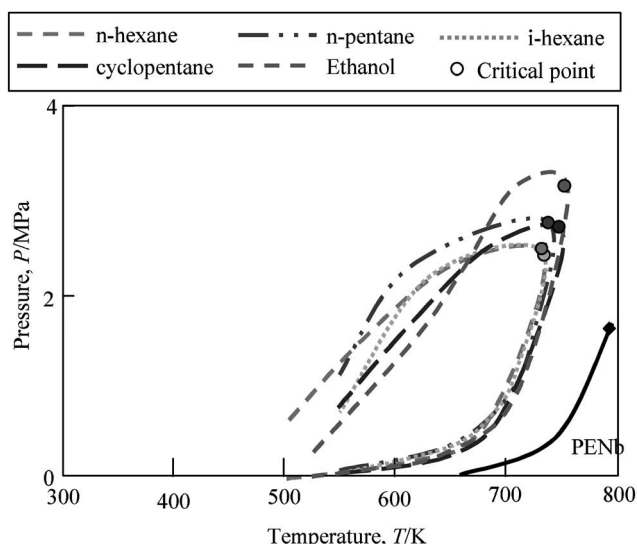


Fig. 3. Two phase region of PENb and low boiling point organic solvent calculated by correction BWR equation on P - T diagram.

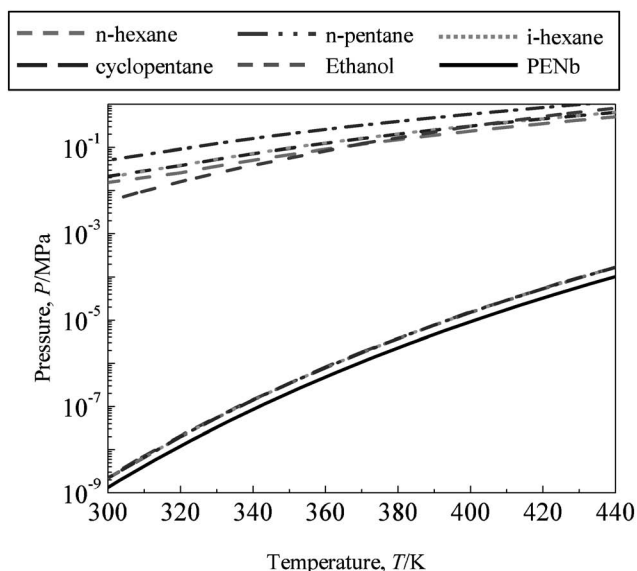


Fig. 4. Two phase region of PENb and low boiling point organic solvent on P - T diagram.

相における成膜原料および低沸点有機溶剤のフガシティーが修正 BWR 式で発散した結果であると考えられる。そこで、フガシティーの影響を考慮しない気液平衡計算を行った。PENb と各低沸点有機溶剤を混合した溶液における P - T 線図を図 4 に示す。各低沸点有機溶剤の飽和気体蒸気圧曲線は同じであることが分かる。一方、飽和液体曲線に関しては混合する低沸点有機溶剤により相違が見られた。これは高沸点成分を PENb のみに設定しているため飽和気体曲線に相違がない。一方、飽和液体曲線は混合する低沸点有機溶剤の蒸気圧に相違があるため変化する。本研究では混合溶液を液体でチャンバ直上に設置したインジェクタに供給し噴射する。基板上ヒータからの熱によりインジェクタは熱せられるためインジェクタ内の溶液が発泡すると混合溶液より気相が析出し噴射が不可能になる。そのため、飽和液体蒸気圧以上の噴射圧に設定する必要があるイン

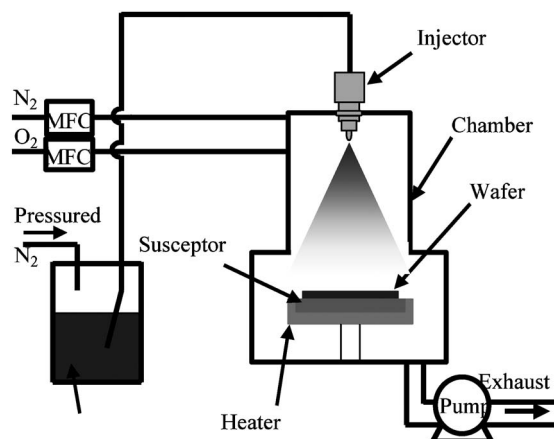


Fig. 5. Schematic image of FS-CVD apparatus.

ジェクタ内の温度に対する二相領域の範囲が小さくなくてはならない。エタノール混合溶液は300~360 Kにおいて飽和液体蒸気圧が他の溶液と比較し低い。360~440 Kにおいてはn-ヘキサン混合溶液の飽和気体蒸気圧が低い。

3.2.3 PENb に対する低沸点有機溶剤の最適化

3.2.1と3.2.2節より PENb に対して最適な低沸点有機溶剤を最適化した。各低沸点有機溶剤と PENb を混合したときの臨界共溶温度は室温以下であるため相互溶解する。また、実際に低沸点有機溶剤と PENb を混合した結果、異常が見られなかった。また、PENb に低沸点有機溶剤を混合することにより圧力-温度線図上に二相領域が形成され同程度の蒸発特性が改善された。基板ヒータからの熱によるインジェクタ内の気相の析出を回避するため二相領域の狭い低沸点有機溶剤を選定する必要がある。また、インジェクタ駆動可能温度は360 K 程度である。このことより PENb に最適な低沸点有機溶剤はエタノールであると考えられる。

4. 混合溶液を用いた FS-CVD 法による Nb_2O_5 膜の成膜

4.1 FS-CVD 成膜装置

FS-CVD 装置の概略図を図 5 に示す。混合溶液はあらかじめ設定噴射圧力まで加圧され配管ラインをとおり CVD チャンバ直上のインジェクタまで供給される。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インジェクタから飽和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供給される。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ーにより流量が制御されチャンバ内に導入される。最大成膜ウエハサイズは 12 インチであり、基板温度は973 K まで昇温することが可能である。

4.2 実験条件

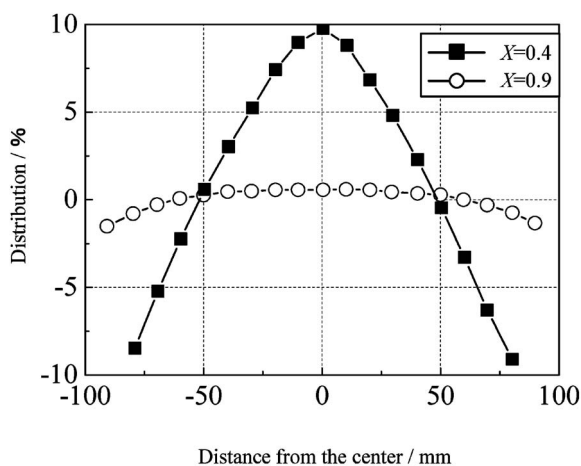
本実験における成膜条件を表 3 に示す。出発原料には PENb とエタノールを混合した溶液を用いた。エタノールの X は0.4, 0.9とした。インジェクタにはスリットインジェクタを用い、基板温度923 K に設定した基板上に設定噴射期間で噴射周期 1 Hz で 8 インチ Si 基板に成膜した。酸化剤として酸素をキャリアガスとして窒素を各々0.1 l/min の流量で導入した。なお、ノズルと基板の距離は300 mm である。

4.3 FS-CVD 法による大口径ウエハへの成膜と成膜特性

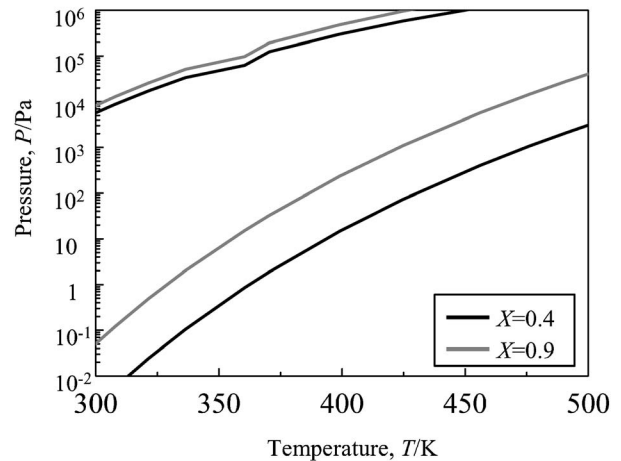
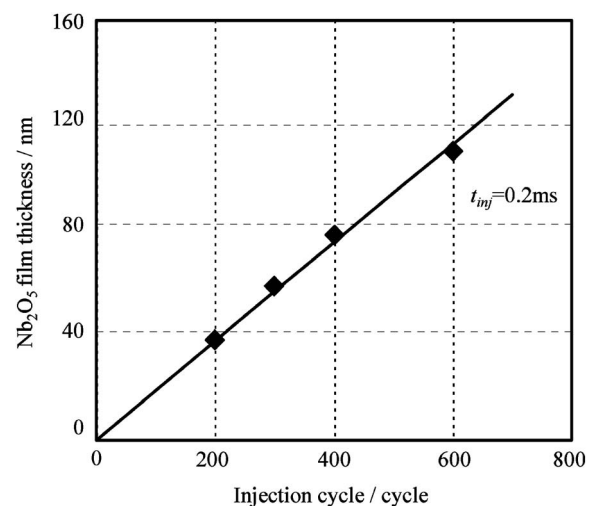
成膜した 8 インチウエハの Nb_2O_5 膜の膜厚分布を単光エリプソメータ ($\lambda = 633 \text{ nm}$) により計測した。 $X = 0.4$ において 70

Table 3. Deposition Conditions

Precursor	PENb+Ethanol	
Mole fraction of n-Pentane	0.4	0.9
N_2 flow rate / l/min	0.1	
O_2 flow rate / l/min	0.1	
Substrate temperature/K	923	
Nozzle type	Slit nozzle	
Injection frequency/Hz	1	
Injection time/ms	0.2	0.1, 0.2, 0.5
Injection cycle/cycle	70	100-600
Distance from nozzle tip/mm	300	

Fig. 6. Mole fraction change of Nb_2O_5 film thickness distribution with PENb and ethanol mixed solution by FS-CVD.

回, $X=0.9$ において300回噴射した Nb_2O_5 膜の面内分布結果を図6に示す。 $X=0.9$ では面内分布は $\pm 2\%$ 以内であるが, $X=0.4$ では面内分布は $\pm 14\%$ であり $X=0.9$ より大きい。この原因として噴霧が広域に拡散されず気化が不十分であったためと考えた。 $X=0.4, 0.9$ において形成される二相領域を圧力-温度線図上に示した図を図7に示す。なお, 二相領域は2.4節より算出した。 $X=0.9$ の飽和気体蒸気圧は $X=0.4$ の場合と比較し10~20倍上昇していることが分かる。成膜条件において基板ヒータからの輻射熱により雰囲気温度は400 K程度であるため, 図7を参照すると両混合割合において完全気化することが分かる。しかし, 溶液が気化する場合雰囲気から気化潜熱を奪うため噴霧の雰囲気気体との接触面積が少ない場合, 減圧沸騰が抑制されてしまう。そのため, ミスト状になった噴霧が基板に到達し面内分布を悪化させたと考えられる。また, 噴霧が広域に拡散しなかったことに関しては溶液の蒸気圧と雰囲気気圧との差である減圧度に噴霧の拡散度が比例する。しかし成膜圧力が 10^{-2} Pa でありクヌーセン流体であるため噴霧は混合割合に関

Fig. 7. Vapor pressure of two phase region between $X=0.4$ and $X=0.9$.Fig. 8. Relation between Nb_2O_5 film thickness and injection cycle at $X=0.9$.

係なく瞬時に拡散すると考えられる。このことより混合割合の変化による噴霧の拡散度の影響はないと思われる。

4.4 FS-CVD 法における膜厚の制御性

前節で膜厚分布の良い $X=0.9$ の混合溶液を用い, 噴射パラメータの制御による膜厚の制御性を把握するため, 噴射期間と噴射回数を変化させ膜厚を計測した。その結果を図8に示す。この結果より噴射回数と膜厚は比例関係にあり噴射期間と噴射回数を変化させることにより40~120 nmの範囲で任意に制御することが可能である。このことは一回の噴射に対して溶液の完全気化が達成され任意の膜厚の成膜が可能であると考えられる。また, 噴射時間を0.1, 0.2, 0.5 msと変化させ噴射期間に対する噴射一回当たりの膜厚である成膜速度を調べた。その結果を図9に示す。この図より0.1 msにおいて噴射一回あたりの膜厚は0.1 nmであり原子層の膜厚制御も可能であることが分かる。また, 噴射期間が増加することにより成膜速度も増加することが分かる。これは噴射期間が増加することにより溶液の供給量が増加することに起因している。供給量を増加させれば成膜速度が上昇すると予測されるが供給量が過多の場合, 気化が不十分となり成膜速度が飽和し膜厚分布が低下すると考える。ま

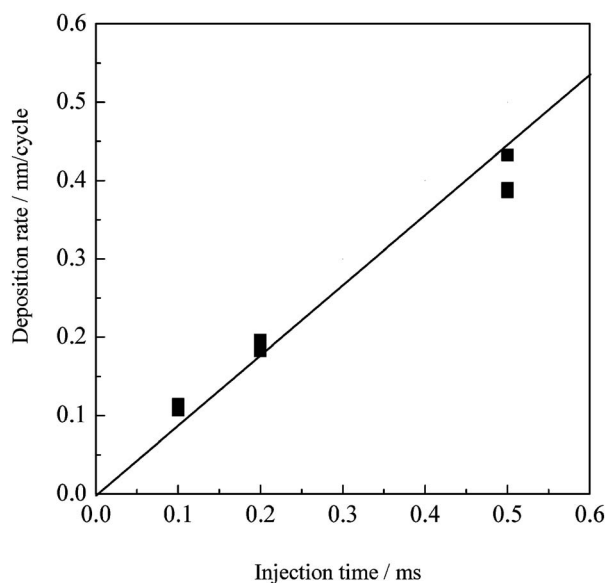


Fig. 9. Concentration of injection time and deposition rate at $X=0.9$.

た、噴射周期を上昇することにより成膜速度を上昇することが可能であることも考えられるがそのためには成膜速度の限界を解明する必要がある。

5. まとめ

本実験では Nb_2O_5 膜の成膜原料である PENb を用いこれに対する低沸点有機溶剤を最適化した。この最適化した低沸点有機溶剤と PENb を混合した溶液を用い FS-CVD 法により大口径ウエハに Nb_2O_5 膜を成膜し FS-CVD 法における膜厚の制御性を把握した。以下に本実験で得られた知見を示す。

(1) シクロペンタン, i-ヘキサン, n-ヘキサン, エタノール, n-ペンタンを低沸点有機溶剤として各々低沸点有機溶剤と PENb との相互溶解特性, 蒸発特性の改善度より溶液を選定した結果, 各溶液とも相互溶解し加水分解などの異常性が見られなかった。また, 蒸発特性の改善度においては各混合溶液とも同程度の蒸発改善特性があった。インジェクタ内では高温に

なるため温度による安定性を考慮した結果, 温度に対する二相領域の範囲の狭いエタノールを選定した。

(2) 8 インチウエハに Nb_2O_5 膜を成膜した結果, 低沸点有機溶剤の混合割合の多い $X=0.9$ では面内分布が $\pm 2\%$ 以内であり, $X=0.4$ では $\pm 14\%$ であった。両条件とも完全気化と思われるが $X=0.4$ では気化が不十分であり膜厚の面内分布が増大した。

(3) Nb_2O_5 膜の膜厚を $X=0.9$ の場合 $40\sim 120\text{ nm}$ の範囲で噴射回数と噴射期間を変化させることにより制御することが可能である。0.1 ms においては噴射一回あたり 0.1 nm であり原子層の膜厚制御をすることが可能であることが示された。噴射期間および噴射周期を増大させることにより成膜速度を上昇させることが可能であると思われるが成膜速度の限界を把握する必要がある。

謝 辞 この研究は近畿経済産業局平成16, 17年度地域新生コンソーシアム研究開発事業「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」委託業務として行った。ここに謝意を表す。

References

- 1) M. Oshima, K. Tominaga, K. Matsuda, J. Senda and K. Ishida, Proc. 24th Electronic Material Sympo., Jul. 5-7, Matsuyama, Japan (2005) pp. 137-140.
- 2) Y. Matsui, M. Hiratani and I. Asano, Extended abstracts of the 2004 Int. Conf. on SSDM, Tokyo, Japan (2004) pp. 760-761.
- 3) Kozo Shinoda, "Solution and Solubility," Maruzen, Tokyo (1991) pp. 73-74.
- 4) K. Yoshioka, "Phase Rule and Phase Diagram," Kyoritsu Publication, Tokyo (1984) pp. 37-42.
- 5) Koichiro Nakanishi, "Theory and Calculation of Solubility," Kodansha, Tokyo (1982) pp. 109-124.
- 6) Syozaburo Saito, "The Fundamental of Equilibrium Physical Property Prediction by Statistical Thermodynamics," Baifukan, Tokyo (1985) pp. 143-178.
- 7) Shozo Ohe, "The Physical Property Prediction Method for Architect," Nikkankogyoshimbunsha, Tokyo (1985) pp. 17-20.
- 8) B. E. Poling, J. M. Prausnitz and J. P. O'connell, "The Properties of Gases and Liquids," McGraw-Hill, New York (2000) pp. 2.2-2.23.
- 9) Shozo Ohe, "The physical property prediction method for architect," Nikkankogyo Shimbunsha, Tokyo (1985) pp. 92-98.