



真空紫外光 CVD  
による薄膜形成技術における難気化原料使用の可能性の検討

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-06-21 キーワード: Lower processing temperature, Mist, Vaporization, Vacuum ultraviolet-CVD, TEOS, Flat silica films, Reduced pressure 作成者: 柳井, 秀仁, 川添, 圭祐, 桑水流, 康記, 小野, 聡一郎, 長川, 裕耶, 亀山, 晃弘, 横谷, 篤至, Yanai, Hidenori, Kawazoe, Keisuke, Kuwazuru, Yasunori, Ono, Souichirou, Nagakawa, Yuya メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10458/5567">http://hdl.handle.net/10458/5567</a>

# 真空紫外光 CVD による薄膜形成技術における 難気化原料使用の可能性の検討

柳井 秀仁<sup>a)</sup>・川添 圭祐<sup>a)</sup>・桑水流 康記<sup>a)</sup>・小野 聡一郎<sup>b)</sup>・長川 裕耶<sup>b)</sup>・  
亀山 晃弘<sup>c)</sup>・横谷 篤至<sup>d)</sup>

## Study for the Possibility of Utilization of Lower Volatility Material in Thin Film Deposition by the Vacuum Ultraviolet CVD

Hidenori YANAI, Keisuke KAWAZOE, Yasunori KUWAZURU, Souichirou ONO,  
Yuya NAGAKAWA, Akihiro KAMEYAMA, Atsushi YOKOTANI

### Abstract

In mass production of electronic and optical devices, lower processing temperature is required for reducing cost and environmental load. We have developed a technique to support the vaporization of supplying raw materials for the vacuum ultraviolet-CVD without heating by using an ultrasonic mist generator. In this work, we used the TEOS of which vaporization rate is not enough at room temperature. We did not obtain any films in deposition experiments in which we introduced 150 Pa of the mixed gas which contained the saturated vapor of TEOS at atmospheric pressure into the chamber for CVD. However, we have successfully obtained dense and flat silica films when mist of TEOS is introduced together under the same total pressure of 150 Pa. Though silica films were also obtained when the mixture of 0.1 MPa was introduced into the chamber, porous-structured films are obtained. This maybe due to interference caused by nitrogen which is the main component of the mixture. From these results, in order to obtain the films of good quality it is necessary to achieve both reduction of total pressure and increase of the partial pressure of TEOS. To achieve both the conditions consistently, it is considered that the mist of TEOS should be introduced under some reduced pressure, and then, vaporized in the chamber.

**Keywords:** Lower processing temperature, Mist, Vaporization, Vacuum ultraviolet-CVD, TEOS, Flat silica films, Reduced pressure

### 1. はじめに

薄膜作製技術は現代の電気電子デバイスや光学デバイスの作製には欠かせない要素技術であり、様々な分野で様々な用途に合わせて用いられている。表 1 に応用例の一例を示す。

表 1. 様々な材料を用いた薄膜応用例

薄膜	材料	応用例
ゲート絶縁膜	Cu <sub>2</sub> O, ZnO	薄膜トランジスタ
絶縁膜	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	電子デバイス
反射防止膜	MgO, CeO <sub>2</sub>	光部品
表面処理膜	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	表面保護

これらの多様な薄膜の形成技術は、気相法、液相法と固相法の三つに大別できるが、精密薄膜の場合は圧倒的に気

相法が用いられる<sup>1)</sup>。気相法は、薄膜原料の蒸発によって気化したのち基板上に堆積させる PVD(Physical Vapor Deposition)法と、薄膜原料となるガスの分解、化学反応、解離などの基板表面付近での化学反応を通じて基板上に堆積させる CVD(Chemical Vapor Deposition)法に分けられる。CVD 法は、熱 CVD、プラズマ CVD、光 CVD 等法が主に用いられている。デバイスの量産化において、低コストや環境負荷の低減のために低温化やドライ化が求められている。また、有機 EL (organic electroluminescence)ディスプレイにおいては基板の耐熱性の問題から 100°C以下の薄膜形成が要求されている<sup>2)</sup>。この CVD の中でも、光 CVD を用いることで、熱 CVD やプラズマ CVD の加熱によって基板にダメージが発生することを回避し、低温化を図ることが可能である。光 CVD の中でも真空紫外光 CVD と分類されるものがあり、真空紫外光とは、波長 100~200nm で 1 光子あたりのもつエネルギーが約 6~13eV と非常に高く、種々の化学結合を切断することができる。そのため、光化学反応を起こしやすい特徴を用いて、室温で SiO<sub>2</sub> 膜を形成することが可能である。これを利用することで 100°C以下の成膜プロセスや紙、フィルムなどの表

a) 電気電子工学専攻大学院生

b) 電気電子工学科学部生

c) 電子物理工学科助教

d) 電子物理工学科教授

面改質に応用が期待されている。また、光学用プラスチック等などの熱に弱い物質に対しても減反射コートや表面保護膜を作製することも可能である<sup>3)</sup>。

現在の光 CVD を行う際の原料の導入方法としては、真空ポンプで減圧し、加熱により気化支援を行うことで原料を反応チャンバーに導入する方法が一般的である。しかし、蒸気圧の低い原料の使用は難しいため、作製可能な薄膜の種類が限られてしまうという問題がある。より減圧して導入すれば蒸発可能な原料は多いが、導入できる原料量が少なくなり、成膜速度が減少してしまう。また、この加熱がエネルギー消費の主因となっているため、この部分の低温化が重要とされているのである。

そこで我々は、原料を霧化することで、加熱を用いずに気化支援を行うことを考えた。これにより、加熱を用いずに多様な原料を導入できる可能性がある。そこで、本研究では加熱に頼らない気化支援法として、多様な膜を室温で成膜するために、新しく超音波振動子を用いた霧化による気化支援法を開発することを目的として実験を行った。

## 2. 気化促進における液滴依存性の原理

気化促進とは、言葉通り、液体から気体に素早く変わるように外力を加えることである。例えば、液体を加熱したり、微粒子化させたりして蒸発速度を速めることである。本研究では微粒子化を利用した新たな気化支援法を開発を目的としている。

スライドガラスの表面に水滴の微粒子を付着させて、その粒径が時間とともにどのように変化していくのかを観察した結果を図 1 に示す。粒径約  $6\mu\text{m}$  の水滴は、1 秒で完全に消失するのに対し、粒径が大きければ、ほとんど変化しない。付着した水滴を半球だと仮定して、図 1 から 1ml あたりの気化速度を計算し、グラフ化したものを図 2 に示す。図 2 を見ると粒径が小さいほど気化速度が大きくなっていくことがわかる。これにより、約数  $\mu\text{m}$  の微粒子にすることで大幅に気化速度を増加できることがわかる。

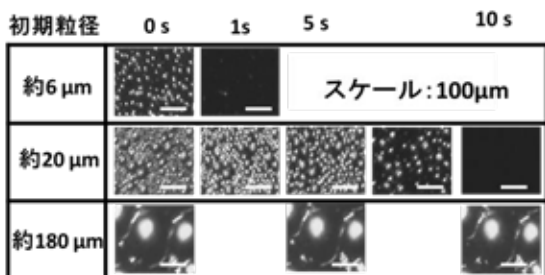


図 1. 水滴の時間経過による粒径変化の様子。

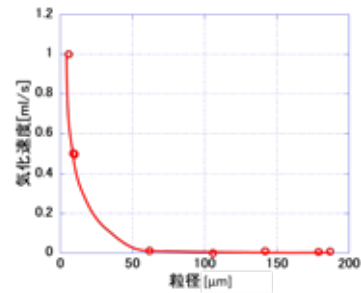


図 2. 1ml あたりの水滴の気化における粒径依存性。

## 3. 気化支援用装置の製作・性能評価

液体の霧化を行うにあたり超音波振動子は星光技研の M-011 を用いた。M-011 の周波数は 1.7 MHz、水を粒径約  $4\mu\text{m}$  の霧にすることが出来る。市販の超音波振動子は、水専用に設計されているので種々薬品に直接触れさせることができない。そこで図 3 に示すような、ダブルベッセル方式を採用して、厚さ  $40\mu\text{m}$  のステンレス薄膜を介しから水からガラス管内へ超音波を導き材料を霧化できる装置を作製した。振動子およびガラス管は、超音波で原料液面に発生する水柱から効率よく霧化するために、垂直軸から  $7^\circ$  傾けて設置した。

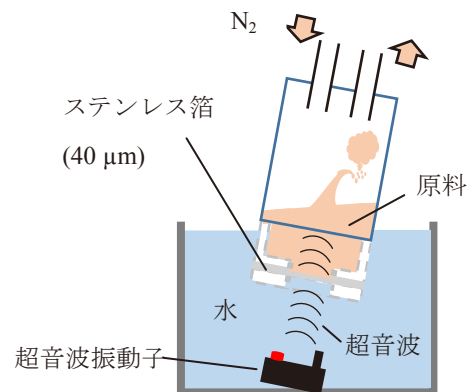


図 3. ダブルベッセル方式

今回、真空紫外光 CVD の基礎実験によく用いられ、なおかつ室温での気化速度が遅い TEOS (Tetraethoxysilane) を用いることにした。霧状 TEOS を水平にしたスライドガラスに降り積らせ観察した結果を図 4 に示す。水よりも接触角が小さく、盛り上がりの少ない液滴となったが直径は測ることができた。付着している TEOS を接触角が約  $45^\circ$  の球の一部と仮定し、空中で球状になっている TEOS 粒子の粒径分布を見積もった。図 5 に粒径分布を示す。図 5 から約  $4\mu\text{m}$  の霧状 TEOS が多数存在することがわかり、十分に気化促進されていることがわかる。

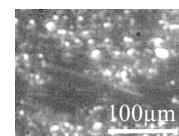


図 4. スライドガラスに付着した霧状 TEOS.

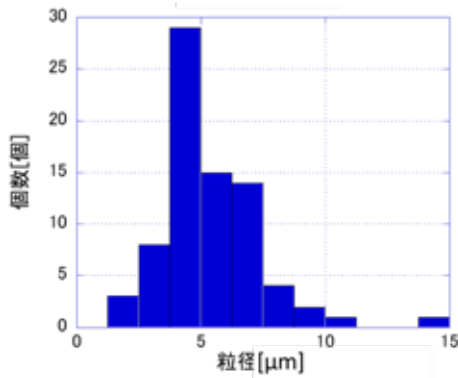


図5. 霧状 TEOS の粒径分布.

#### 4. 真空紫外光 CVD による成膜

実験装置概略を図7に示す。製作した気化支援装置と真空紫外光 CVD 装置を接続した。光源は、Xe<sub>2</sub>\*ランプ ( $\lambda=172\text{nm}$ ,  $E=7.2\text{eV}$ )を使用し、ランプ照射用の窓には MgF<sub>2</sub> 窓を使用した。基板にはガラス及びシリコンを用いた。チャンバー内と気化支援装置内をそれぞれ4Paと200Paまで真空引きを行い、超音波振動子で霧化させて生成した TEOS/N<sub>2</sub> の混合気体をチャンバー内に 0.1MPa(常圧)および150Pa(低圧)で導入し、Xe<sub>2</sub>\*ランプを10分間照射しSEM観察及びFT-IRで測定を行った。

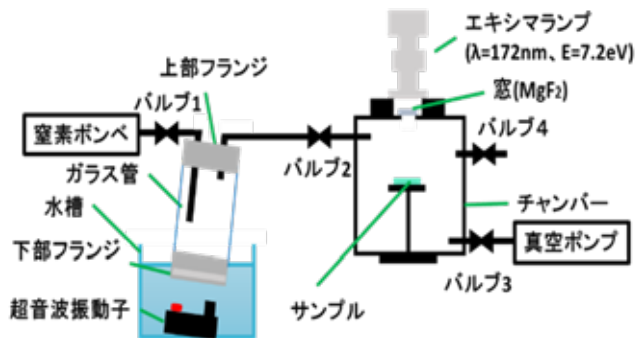


図6. 実験装置概略図.

混合気体を150Pa導入して10分間の成膜を試みた実験を行い、FT-IRおよびSEMで観測を行ったが膜を確認することが出来なかった。

次に、同じ150Paの導入量で、霧状TEOSも混入させて成膜実験を行ったところ、成膜が出来た。図7にサンプルのSEM観察結果を示す。白いものはゴミである。図7(a)と図7(b)及び図7(c)は観察場所が異なっている。図7(a)の表面は平坦である。図7(b)の表面は全体的に平坦ではあるが約0.03μmの粒子状凹凸が見られた。また、図7(c)のように膜の一部においてSEM観察中に島状に膨らんでくる現象が数か所見られた。この条件で形成した膜には不均一が残っており、それがSEMの電子線照射により変形したものと考えられる。しかし、大部分において平坦で緻密な膜が形成されていることが観察できた。

霧状TEOSを混入することで成膜が可能になったと考えられることから、気化支援装置内の気体をできるだけそのまま導入をして成膜した場合のサンプルのSEMの観察結果を図8に示す。このときチャンバー内圧力は0.1MPa(常圧)であった。図8(a)は平坦な部分の上に直径約100μm程度の島状の堆積物が見られた。図8(b)は図8(a)の平坦な部分を拡大したものである。全面において約0.2μm程度の粒子が多数みられるポーラス構造をしていることがわかった。図8(c)は図8(a)の堆積物の部分を拡大したものである。粒子が付着しているが平坦な部分よりもポーラスにはなっていないことがわかった。

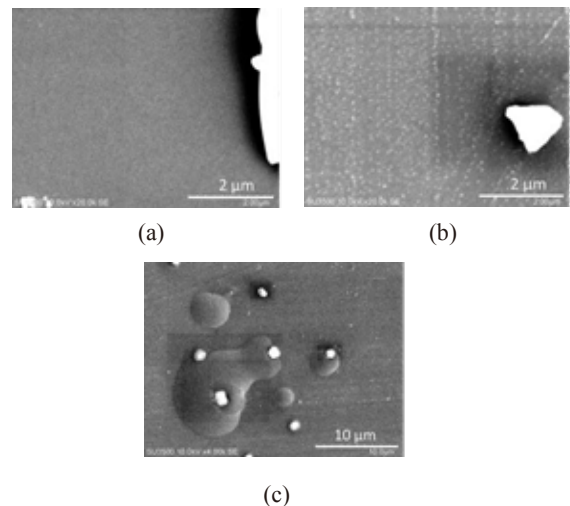


図7. 150Pa(霧状TEOS混入)で成膜したSEM観察結果.

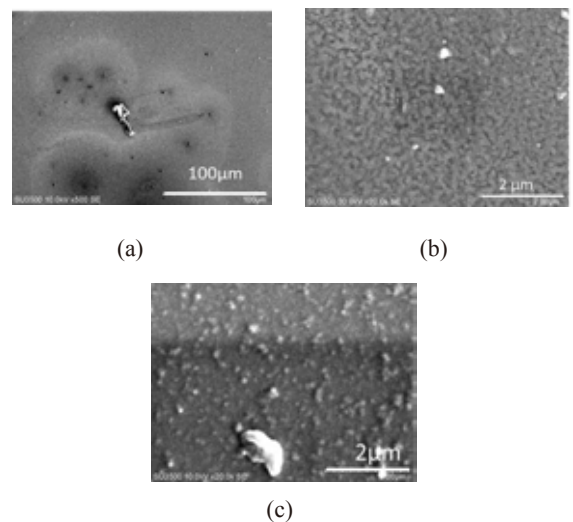


図8. 0.1MPaで成膜したSEM観察結果.

今回の結果で同じ導入量150Paで、成膜出来た場合と出来なかった場合があったのか、また、常圧において、ポーラス構造の膜と島状の堆積物が形成されたことの理由について次に考察する。

150Pa及び0.1MPa導入したチャンバー内の状態を図9に示す。緑の丸が窒素、赤の中抜き丸が気化したTEOS、赤丸が霧状TEOSとする。

図9(a)は、気化支援装置内に全圧0.1MPa、気化したTEOSが分圧で200Paとなった混合気体中に、霧状TEOSが浮遊しており、その混合気体のみを導入したチャンパー内の様子を表している。気化支援装置と同じ、窒素TEOSの混合比となるが、全圧が150Paであるため、そのうちTEOSは、0.3Pa、つまり、約 $12 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ しか存在しない。そのため、SEMで確認できるほどの厚さにはならなかったと考えられる。

図9(b)は、図9(a)の導入条件に加えて、霧状TEOSが混入した導入直後のチャンパー内の様子を表している。導入直後では、0.3PaのTEOSしか気化していないが、霧状TEOSも存在している。その後、図9(c)の様に、全圧の200Paまでは、沸点以上になっている状態なので爆発的に気化し、さらにその後も蒸発は続き、TEOSの飽和蒸気である分圧200Paまで気化すると考えられる。この場合、気化したTEOSは、混合気体のみを導入した場合よりも約680倍多い、約 $82 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ となる。この気化したTEOSに真空紫外光を照射したことで成膜出来たと考えられる。

図9(e)は、気化支援装置内の全圧0.1MPa、気化したTEOS分圧200Paの混合気体及び霧状TEOSがそのまま0.1MPaでチャンパー内に導入された様子を表している。TEOSが飽和蒸気圧に達しているため、その後は図9(f)の様に、霧状TEOSは、もうそれ以上蒸発することなくチャンパー内で落下する。TEOS分圧200Paのため約 $82 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ のTEOS

が存在し、これにより成膜ができたと考えられる。しかし、成膜反応の際に常圧であるために多量に存在する窒素により、膜形成が阻害されたため、ポーラスな構造となったと考えられる。また、0.1MPa成膜時にみられた島状の堆積物はおそらくこの霧状TEOS粒子によって生成したと考えられる。すなわち、液滴から固化したことで、窒素に阻害されずに固まりポーラスな構造をとらなかったと考えられる。

以上の考察から、島状の堆積物が出来る問題点と窒素の阻害を避けるために出来るだけ全圧を下げる必要がある。その一方で減圧下では、気化したTEOSだけでは、原料不足で成膜ができないので、TEOSの分圧を上げる必要がある。この一見矛盾する二つの条件を両立するためには、減圧下で霧状TEOSもチャンパー内に導入し、「チャンパー内で気化」させることが重要であると考えられる。

## 6. まとめ

我々は、加熱に頼らない気化支援法として、多様な膜を室温で成膜できるようにするために、新しく超音波振動子を用いた霧化による気化支援法を開発することを目的として実験を行った。以下その成果についてまとめる。

- ・霧化による気化支援装置を設計製作した。
- ・製作した気化支援装置によってTEOSを平均粒径約 $4 \mu\text{m}$

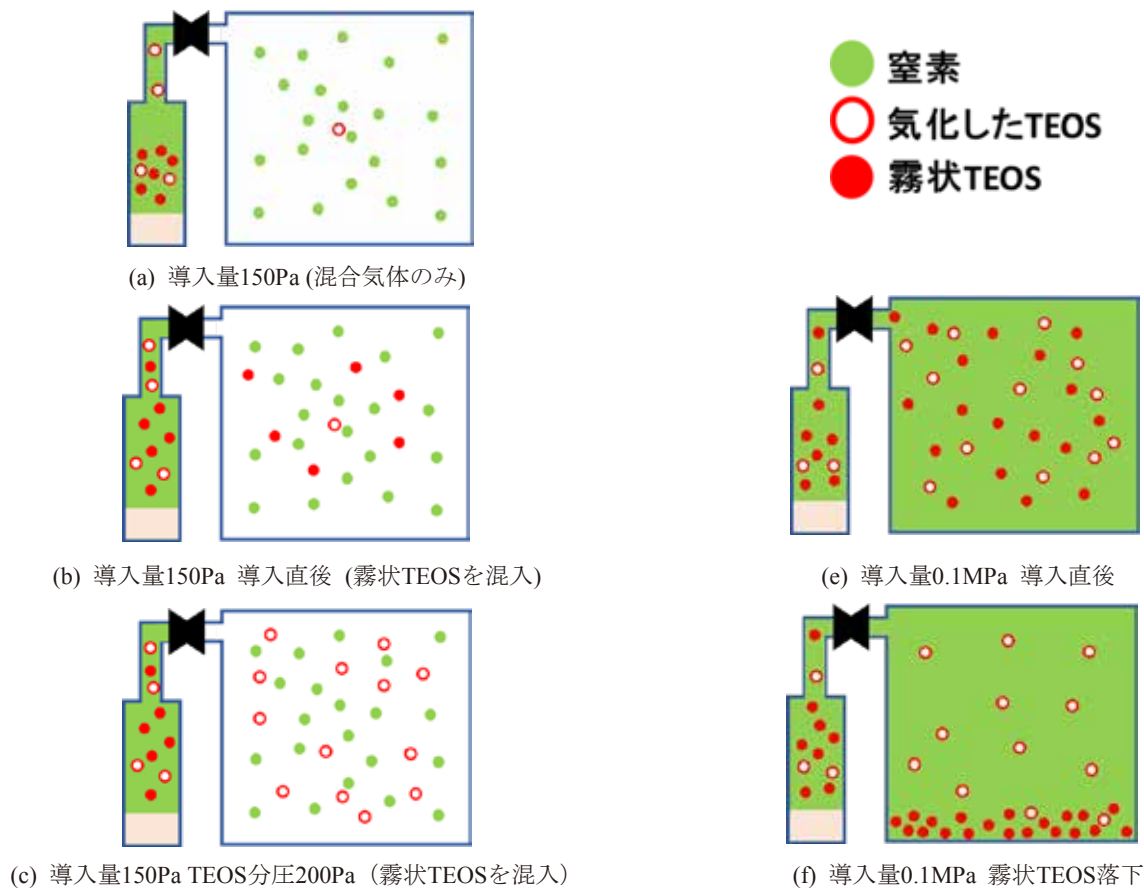


図9. 導入後のチャンパー内の様子.

のにすることができた。

- 同じ150Pa導入して成膜出来た場合と成膜出来なかった場合があった。成膜出来なかった場合は、気化したTEOSのみが導入され、成膜出来た場合は、霧状TEOSも導入されたと思われる。
- 0.1MPa導入して行った場合も成膜できたが、窒素に阻害されることでポーラスな構造となった。

以上の結果を総合して、安定で品質の良い成膜を行うためには、霧状TEOSを減圧下でチャンバーに導入し「チャンバー内で気化」させることが重要であることを本研究で示すことが出来た。

今後は、霧状TEOSを減圧下で導入する技術や装置の開発または改善で安定した成膜が可能であると考えられる。

## 参考文献

- 1)北田正弘, 入戸野修, 大坂敏明: 薄膜光学材料, 海文道出版株式会社, 1989.
- 2)荒金崇士, 飛田道昭, 石飛達郎, 枝連一志, 仲矢忠雄, 小林範久, 佐藤宗英, 山本公寿, 都築俊満, 鈴木充典, 時任静士, 高木幸治, 三上昭義: 進化する有機半導体 有機エレクトロニクス創成に向けた光・電子機能デバイスへの応用最前線, 株式会社エヌ・ティー・エス, 2006.
- 3) 津屋英樹: 超 LSI プロセス制御工学, 丸善株式会社, 1995.