

博士学位論文審査要旨

2008年2月12日

論文題目： 減圧沸騰噴霧の適用による CVD 新気化供給法の構築

学位申請者： 大嶋 元啓

審査委員：

主査： 工学研究科 教授 千田 二郎

副査： 工学研究科 教授 藤本 元

副査： 工学研究科 教授 森 康維

要 旨：

半導体成膜手法である CVD 法 (Chemical Vapor Deposition; 化学気相堆積法) は、良好な成膜再現性やステップカバレッジ特性から薄膜形成技術の主要な技術であるが、成膜原料の配管経路内での熱分解と析出、蒸発器での熱供給、高沸点材料の不完全気化、さらに低い成膜効率などの問題がある。本博士論文は、噴霧制御技術である減圧沸騰噴霧を新たに CVD 成膜手法へ応用してその適用性を検証したものである。ここでは、CVD 手法に噴射ノズルによる間欠噴射系を適用し、原材料の微粒化と蒸気濃度分布特性からノズルの最適化を行い、また高沸点材料の気化特性を改善するために低沸点有機溶剤を混合させて蒸発過程における二相領域を形成させてその最適化を行い、さらに雰囲気圧力、低沸点溶剤の混合割合、噴射量、噴射周期などを最適化して実際に SiO₂ 薄膜、Nb₂O₅ 薄膜、HfO₂ 薄膜を作成してその膜特性を評価している。

本論文は 12 章から構成されている。第 1 章で研究の背景とこれまでの成膜手法を解説し、第 2 章で従来の研究例を総括している。第 3 章では研究に用いた装置系を解説している。

第 4 章から第 8 章において、SiO₂ 薄膜形成を目的としてテトラエトキシシラン (TEOS) を用いて、相互溶解性と二相領域特性の解析から低沸点有機溶剤として n-ペンタンを選定し、これらの混合溶液を用いて直径 100mm ウエハ上に噴射期間 2.5ms、噴射周期 1Hz、噴射回数 750 回の噴射条件で平均膜厚との差が ±3.5% 以下の SiO₂ 薄膜を形成させ、25~150nm の膜厚範囲において任意の膜厚制御が可能であることを示した。さらに、大口徑ウエハへの適用のため、噴霧蒸気濃度計測から噴射ノズルの最適化、有機溶剤の混合割合と噴射量の最適化を行っており、CVD 容器内の熱容量の関係から噴射量などに最適値が存在することを定量的に解析した。

第 9 章では多次元数値解析コードを用いて、本減圧沸騰噴霧の噴霧特性と蒸気濃度分布を解析し、さらに、第 10 章、第 11 章では次世代のキャパシタ用薄膜として有望なペンタエトキシニオブ (PENb) とゲート絶縁膜として注目されているテトラキスエチルメチルアミノハフニウム (TEMAHf) をそれぞれ用いて、高品質の Nb₂O₅ 薄膜、HfO₂ 薄膜の形成を実現している。最後に、第 12 章で本論文の結論をまとめている。

本論文は、従来の CVD 手法に間欠・非定常の噴射技術を新たに適用し、その適用性を種々の解析と実験によって確認したもので、今後、より一層の高精度薄膜の形成を可能とする技術内容である。

よって本論文は、博士 (工学) (同志社大学) の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

総合試験結果の要旨

2008年2月12日

論文題目： 減圧沸騰噴霧の適用による CVD 新気化供給法の構築

学位申請者： 大嶋 元啓

審査委員：

主査： 工学研究科 教授 千田 二郎

副査： 工学研究科 教授 藤本 元

副査： 工学研究科 教授 森 康維

要 旨：

本論文提出者は、2005年3月に同志社大学大学院工学研究科博士課程（前期課程）を修了後、2005年4月より本学大学院工学研究科博士課程（後期課程）に在学している。提出者は、博士課程（前期課程）から博士課程（後期課程）の在学中にわたり一貫して、減圧沸騰噴霧を用いたあらたな CVD 成膜手法実現のための開発研究を行ってきた。

本論文の主たる内容は、同志社大学理工学研究報告に2編、Electric Material Symposium に2編、Journal of Ceramic Society of Japan に1編、International Symposium on Compound Semiconductors に1編、International Congress on Liquid Atomization and Spray Systems に1編の論文発表を行い、内外の学会において十分な評価を得ている。また18件の特許を申請中である。

2008年1月12日（土）午後3時半より約2時間にわたり提出論文に関する学術講演会（博士論文公聴会）が開かれ、種々の質疑応答が行われたが、提出者の説明により十分な理解が得られた。さらに講演終了後、審査委員により学位論文に関連した諸問題につき口頭試問を実施した結果、いずれも十分な学力を有することが確認できた。また、英語の語学試験に合格し、ドイツ語についても十分な能力を有すると認定されている。

よって、総合試験の結果は合格であると認める。

博士學位論文要旨

論文題目： 減圧沸騰噴霧の適用による CVD 新気化供給法の構築
氏名： 大嶋 元啓

要旨：

CVD 法 (Chemical Vapor Deposition, 化学気相堆積法) は成膜の再現性が良い, 表面段差被覆特性が良いことより薄膜形成技術の基幹技術となっている. しかし, 沸点の高い成膜原料を CVD 法に適用した場合, 温度制御の不安定により配管や気化器において成膜原料が熱分解・析出する. これを回避するため従来の CVD 法においては配管および気化器の洗浄, 交換を定期的に行う必要がある. 本研究ではこれらの問題点を解決するために新気化供給法を提案している. 新気化供給法は CVD チャンバ直上に自動車用ノズルを設置して, 溶液の蒸気圧以下に設定した雰囲気圧力の CVD チャンバに, 溶液を間欠的に噴射し減圧沸騰噴霧を形成させて気化供給する方法である. また, 成膜原料は沸点が高いため, 本研究では成膜原料に低沸点有機溶剤を混合し成膜原料の蒸発特性の改善を行う. 本研究では成膜原料にテトラエトキシシラン (TEOS) を用いて新気化供給法の CVD 法への適用性を検証し, 大口径ウエハに適用するためにノズルの最適化と噴射条件の変化による減圧沸騰噴霧の挙動を調べ, SiO_2 薄膜を成膜した. さらに次世代の半導体に使用される新規金属化合物に着目し, キャパシタ用薄膜として注目されているペンタエトキシニオブ (PENb), ゲート絶縁膜として注目されているテトラキスエチルメチルアミノハフニウム (TEMAHf) を用いて新気化供給法により成膜を行った. 本論文は 12 章より構成されている.

序章となる第 1 章では, 本研究を行うにあたり研究背景と薄膜形成技術における成膜手法と課題点を述べ, 本研究における新気化供給法を解説している.

第 2 章では本研究に関する従来の研究として成膜手法に関する研究と減圧沸騰噴霧に関する研究, 相平衡に関する研究について述べている.

第 3 章では, 新気化供給法を検証するために製作した減圧 CVD 模擬チャンバおよび新気化供給法を用いた CVD 装置に関して述べている.

第 4 章では, 新気化供給法の CVD 法への適用性を実証するため, 成膜原料に TEOS を用いてこれに対する低沸点有機溶剤の相互溶解特性を調べ TEOS と低沸点有機溶剤の混合溶液の相変化特性を圧力-温度線図上の二相領域によって調べた. 相互溶解特性としては TEOS と低沸点有機溶剤における臨界共溶温度を計算し, 二相領域は修正 BWR (Benedict Web Rubin) 式およびラウル・ドルトン式を用いて計算を行った. その結果, TEOS+n-ペンタン混合溶液は相互に溶解し, 低沸点有機溶剤の混合割合が TEOS に対してモル分率で 0.4 のとき他の低沸点有機溶剤と比較し TEOS の蒸気圧を 320K の溶液温度において 7 倍増加できることが分かった.

次に第 5 章では第 4 章で最適化した TEOS+n-ペンタン混合溶液を用いて新気化供給法により直径 100mm の Si ウエハ上に SiO_2 薄膜を成膜し, SiO_2 薄膜の膜厚の面内分布と噴射回数, 噴射周期および噴射期間が膜厚に及ぼす影響を把握した. その結果, SiO_2 薄膜の膜厚の面内分布は, 噴射期間 2.5ms, 噴射周期 1Hz で混合溶液を 750 回噴射したとき平均膜厚との差が $\pm 3.5\%$ 以下であり, 25~150nm の膜厚範囲において噴射回数を制御することにより任意の膜厚制御が可能であることが分かった.

近年では一枚のウエハからのチップ取得数増加のためウエハの直径が大口径化の傾向

にあり、本研究において大口径ウエハに適応するためには成膜パラメータであるノズルと噴射条件の最適化の必要がある。第6章では、ノズルの最適化を行うために多孔ノズル、スワールノズル、スリットノズルを用い、噴孔近傍の拡大撮影における噴霧の巨視的評価とLIF (Laser Induced Fluorescence, レーザー誘起蛍光) 法-Mie 散乱光同時撮影による噴霧縦断面における雰囲気圧力の変化による噴霧特性への影響を調べた。その結果、スリットノズルは他のノズルと比較し液相の範囲が狭く噴霧縦断面における気相と液相の面積比が小さい(蒸気化が促進されている)ことが分かった。このことより最適なノズルとしてスリットノズルを選定した。

次に第7章では、第6章で最適化したスリットノズルを用いて低沸点有機溶剤であるn-ペンタンの混合割合と噴射量の変化による減圧沸騰噴霧形状を調べるためLIFとMie散乱光の同時撮影法を行った。その結果、n-ペンタンの混合割合の増加により減圧沸騰による気化は促進されるが、蒸発の際に雰囲気より奪う気化潜熱により噴霧の温度が低下するため混合割合を過大にすると減圧沸騰が抑制されることが分かった。また、噴射量が増加すると気化量も増加の傾向にあるが、上記と同様に雰囲気からの吸熱不足により減圧沸騰現象が抑制され気化量が飽和することが分かった。

第8章では新気化供給法を大口径ウエハに適用するため、ノズルにスリットノズルを用い、TEOSに対するn-ペンタンの混合割合をモル分率で0.4, 0.6, 0.8と変化させ大口径ウエハである200mm, 300mmウエハに成膜した。膜厚の面内分布はn-ペンタンの混合割合が0.4のとき雰囲気圧が26Paで200mmウエハにおいては平均膜厚との差が±6%以下であり均一な薄膜を形成できることが可能となった。しかし、減圧沸騰噴霧中における気化不足が起因し高精度の成膜が可能であったのは混合割合が0.4の条件であった。

減圧場における噴霧の蒸発特性および成膜へ及ぼす影響を把握するには理論的な噴霧特性の把握が必要となる。そこで第9章では、減圧沸騰噴霧モデルを構築し減圧場における噴霧の挙動を調べ実験結果と比較した。本研究では数値解析プログラムに汎用熱流体解析プログラムであるSTAR-CDを用い、減圧場の圧力変化における減圧沸騰噴霧の形状変化を把握した。その結果、減圧場においても実験結果と同様な減圧沸騰噴霧の挙動を再現することが出来た。

本研究ではさらに次世代新規金属化合物に注目し新気化供給法における成膜の可能性を検証した。第10章では、新規金属化合物にキャパシタ材料として注目されている Nb_2O_5 薄膜の成膜原料であるPENbを新気化供給法に適用した。まず、PENbに最適な低沸点有機溶剤として様々な低沸点有機溶剤におけるPENbに対する相互溶解特性を調べ、PENbと低沸点有機溶剤の混合溶液の二相領域を修正BWR式およびラウール・ドルトン式により計算し、この中よりエタノールを選択した。このPENb+エタノール混合溶液を用いて Nb_2O_5 膜を200mmSiウエハ上に成膜し物理的特性と電気的特性評価を行った。その結果、PENbに対するエタノールの混合割合が0.9のとき平均膜厚との差が±2%であり、誘電率においては60とバルクセラミックとほぼ同等の値を示した。

さらにゲート絶縁膜として注目されている HfO_2 薄膜を新気化供給法により成膜した。第11章では成膜原料にTEMAHfを用いて低沸点有機溶剤を相互溶解特性、蒸発特性より検討し、n-ペンタンを選択した。そして、n-ペンタン+TEMAHf混合溶液を用いて200mmSiウエハ上に HfO_2 薄膜を成膜した。その結果、平均膜厚との差が±5%以下の薄膜を成膜することが出来た。また、供給する酸素濃度が低下することにより膜質は低下することが分かった。

以上より、本研究では減圧沸騰噴霧を用いたCVD新気化供給法を構築した。その結果、噴射条件の制御により任意の膜厚のもつ均一な SiO_2 薄膜、 Nb_2O_5 薄膜、 HfO_2 薄膜を形成できることが分かった。