

# 真空紫外光CVD膜の開発

宮野 淳一

歳川 清彦

真空紫外光CVD (Chemical Vapor Deposition) 法は、紫外線よりも短波長の真空紫外 (VUV ; Vacuum Ultraviolet) 領域の光で材料ガスを分解し、薄膜を堆積する手法である。真空紫外光の光子エネルギーは非常に高く、従来の光CVD法の光子エネルギーでは分解できなかった材料ガスを分解できるため、熱エネルギー等を用いることなく室温で薄膜形成を行える利点がある。さらに、有機シリコン系のシロキサンを材料ガスに用いることにより、低ストレスで自己平坦性を有する薄膜を形成できる。これらの利点を生かし、真空紫外光CVD法で形成した薄膜を半導体デバイスや有機EL (Electro Luminescence) ディスプレイ等に応用することにより、室温で平坦性に優れた成膜が可能となり、今後の薄膜形成において重要な役目を果たすと考えられる。

## 開発背景

半導体デバイス、FPD (Flat Panel Display) の製造プロセスにおいて、CVD法を用いた薄膜形成は非常に重要な技術である。現在、熱CVD、プラズマCVD法等が用いられているが、次世代の半導体デバイスにおいては、高温やプラズマを用いない低温、低ダメージのプロセスが求められている。また、今後有望視されている自己発光タイプのFPDである有機ELディスプレイにおいては、有機EL発光層の耐熱特性上、100℃以下の薄膜形成が要求されている。

近年、新しい成膜技術として、真空紫外光を用いた光CVD法 (真空紫外光CVD法) が開発され注目されている。真空紫外光CVD法は、従来の低圧水銀ランプ (波長185nm) を用いた光CVD法に比較し、より短波長で高エネルギーの真空紫外光を使用する。このため、従来の光CVD法では、直接励起、分解できなかった原料ガスを分解することができる。また、熱CVD、プラズマCVD法で用いる熱エネルギーやプラズマエネルギーを必要とせず、室温下で低ダメージの薄膜形成を行うことができるという特徴を有している<sup>1)</sup>。さらに、真空紫外光CVD法で形成された膜は、原料ガス構造を反映した膜構造を有する

ので、原料ガスの適宜選択により、自己平坦化等の特性も得られる<sup>2)</sup>。このため、シリコン系有機材料の1つで、環状骨格を有するポリシロキサンを用いることにより良好な電気特性が得られており、さらに、生成速度も速く、量産プロセスにも対応できると考えられる<sup>3)</sup>。

このように、真空紫外光CVD膜は、室温で成膜可能であるという観点から、低温生成を要求される薄膜形成、特に、100℃以下の成膜プロセスが要求されるデバイスの薄膜形成において非常に有効であると考えられる。

## 真空紫外光CVD装置

図1に、真空紫外光CVD装置のチャンバ概略図を示す。真空チャンバ上部に光源であるエキシマランプを搭載している。このエキシマランプは、誘電体バリア放電、プラズマ放電等にて真空紫外光を発生する。ランプは2重管構造になっており、石英管の中の封入ガスを換えることにより、さまざまな波長の真空紫外光を発生できる。真空紫外光の中でもAr<sub>2</sub> (波長126nm) やKr<sub>2</sub> (波長146nm) のように非常に短い波長の光は、石英に吸収されてしまうので大面積には向かない。これに対し、波長172nm、光子エネルギー7.2eVのXe<sub>2</sub>エキシマランプの真空紫外光は、合成石英を透過できるので、石英管を長くすることにより大面積に対応できる。真空紫外光は、合成石

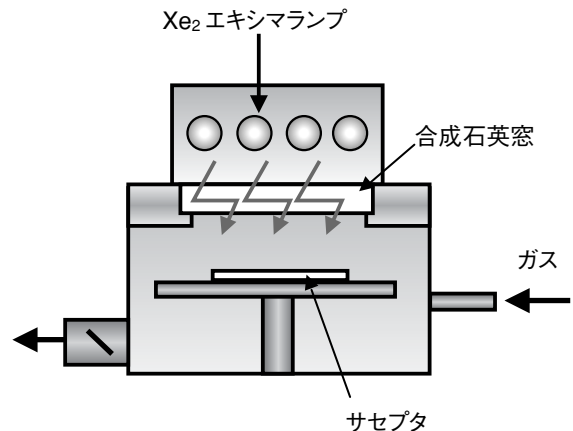


図1 真空紫外光CVDチャンバ概略図

英窓を介して真空チャンバへ導入され、放射照度は窓下面で50mW/cm<sup>2</sup>である。原料ガスは、有機シリコン系のシロキサン等を気化してチャンバ内に導入し、数百mTorrの圧力で成膜する。サセプタはチラーを用い、室温の25℃に保っている。

図2に、実際の真空紫外光CVD装置の写真を示す。この装置は、2つの真空紫外光CVDチャンバとロードロックチャンバから構成される。有機ELディスプレイへの成膜の場合は、酸素や水分によって有機EL層が劣化してしまうので、大気に曝されないように窒素雰囲気グローブボックスを備えている。現在、宮崎沖電気株式会社内の半導体工場のクリーンルーム内に設置しており、φ200mmの基板まで成膜することができる。

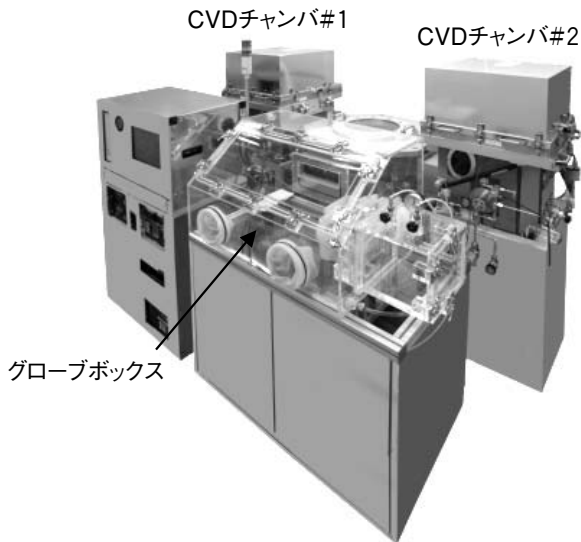


図2 真空紫外光CVD装置

### 真空紫外光CVD膜の特徴

真空紫外光CVD膜の室温形成以外の特性である自己平坦性について説明する。

段差パターンに真空紫外光CVD膜を成膜し、段差被覆性（ステップカバレッジ）を調べた。材料ガスには、環状のSi-O構造を有する有機シリコン化合物のシロキサンであるOMCTS（Octamethylcyclotetrasiloxane; [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>4</sub>）を用いた。反応圧力は100mTorrである。段差パターンには、シリコン基板上に成膜した厚さ0.5 μmのBPSG膜（ボロン・リン・ドーパ酸化膜）の上に、タングステン（熱CVDにて成膜）、ポリシリコン（熱CVDにて成膜）の他に、耐熱性のないレジスト（塗布）を用いてパターンを形成している。形状は、高さ0.5 μm、幅0.5 μmである。

図3に、断面SEM（Scanning Electron Microscopy）写真を示す。真空紫外光CVD膜は、上記3種類の材質に関係なく、自己平坦性の段差被覆性を示す。SEMのコントラストの関係上、レジストのパターンは見えないが、他の配線材料同様に、レジストのパターン上に真空紫外光CVD膜が成膜されている。

真空紫外光CVD膜は、下地材料の影響は受けずに成膜される。この結果から、気相中で光分解され発生したラ

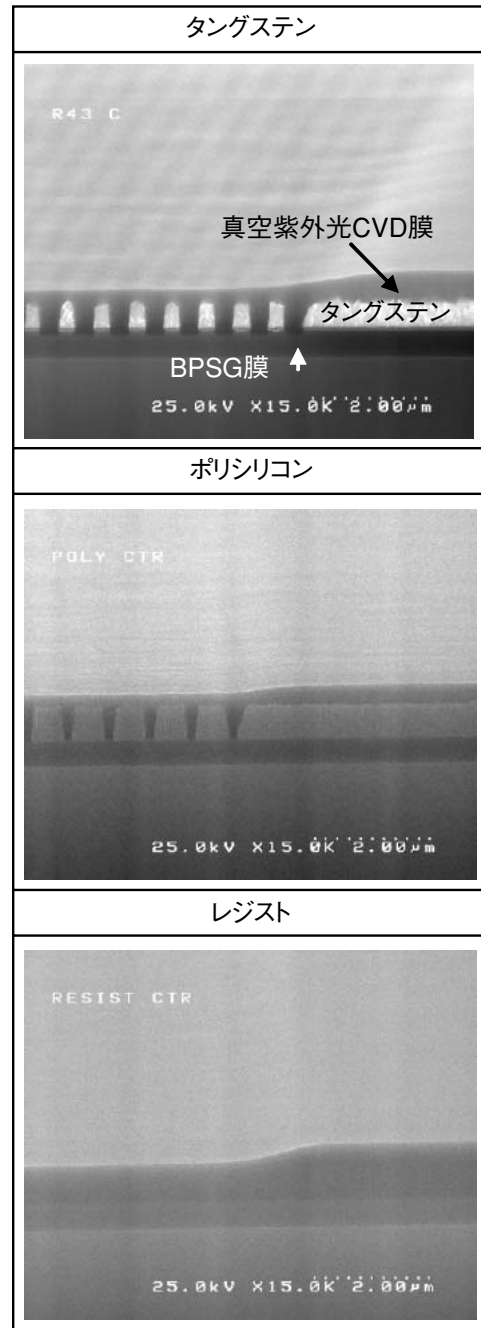


図3 段差被覆性

ジカル等の反応活性種が基板表面に吸着し、表面をマイグレーションシフローしながら堆積し、薄膜が形成されると考えられる。FT-IR法（フーリエ変換赤外分光法）による膜組成の解析結果では、Si-O-Si結合がメインピークであるが、材料ガスのOMCTSに含まれるSi-CH<sub>3</sub>も比較的多く膜中に含まれる。材料ガスが完全に分解するのではなく、1部が分解されて生成された反応活性種が優れたマイグレーション特性を示すと考えられる。半導体デバイスの薄膜形成に用いられる常圧CVD法においても、材料ガスのTEOS（Tetraethoxysilane; Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>）にO<sub>3</sub>を添加し成膜した酸化膜は自己平坦性を示すが、下地材質によりその埋め込み特性、膜質が変化する<sup>4) 5)</sup>。これに対し、真空紫外光CVD膜においては、下地材質依存は見られない。つまり、下地材質からの影響を受ける表面反応によって膜が堆積するのではないことを裏付けている。また、熱に弱いレジスト上にも堆積できることが、真空紫外光CVD法が室温プロセスである所以である。

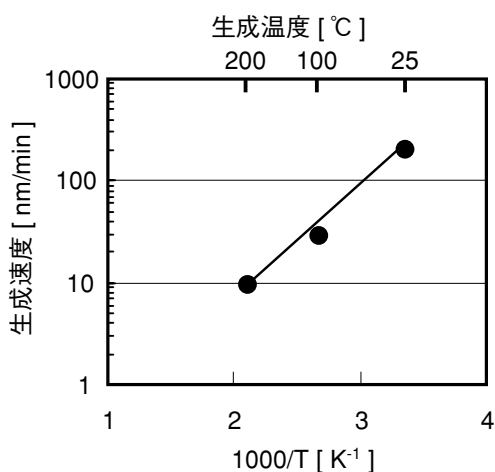


図4 生成速度の温度依存性

図4に、生成温度に対する生成速度のアレニウスプロットを示す。室温の25°Cで生成速度が速く、200°Cでは1/20の生成速度となり、生成温度が低い場合に生成速度が速くなる。通常のCVD法においては、熱エネルギーによって材料ガスを分解するために、生成温度が高い場合に材料ガスの分解効率が高くなり生成速度が速くなる。これに対して、真空紫外光CVD法では、気相反応律速による反応活性種の吸着が主体となるため、低温ほど成膜されやすく、室温にて生成速度が速くなる。反応活性種の吸着が主たる堆積機構となり、分子同士の強固な結合や基板表面との化学結合を伴わない。そのために、通常のCVD酸化膜の1/30にあたる3MPaの低ストレス膜が形成される。

以上のように、真空紫外光CVD法にてポリシロキサンのOMCTSを材料ガスに用いることにより、室温にて、低ダメージ、低ストレスで、平坦性に優れた薄膜形成が行える。

また、真空紫外光CVD法では、高温ほど成膜されにくくなる特徴を有しているため、合成石英窓を温めることによって、これまでの光CVD法の欠点である窓への膜堆積（窓曇り）も抑制することができる。

このように、真空紫外光CVD法は、室温プロセスに非常に適した手法である。

### 真空紫外光CVD膜の応用

真空紫外光CVD膜の自己平坦性を生かし、半導体デバイスの層間膜の薄膜形成に応用した。

図5に半導体デバイスのILD（Inter Layer Dielectric）膜に応用したインテグレーションを示す。高さ0.5 μmのタングステン配線を3層形成し、そのILD膜として真空紫外光CVD膜を2層成膜している。タングステンの配線幅に関係なく、ほぼフラットな平坦性を示すことが分かる。また、タングステンは、490°Cの高温の熱CVD法で成膜され、しかも非常にストレスの強い膜であるにも係わらず、室温で形成した真空紫外光CVD膜に剥れ、クラック等が発生していない点も注目値する。ILD膜として要求される絶縁性においても、1MV/cmでのリーク電流が1E<sup>-9</sup>A/cm<sup>2</sup>と実用レベルにある。

真空紫外光CVD膜は、従来のCVD膜には見られない優れたフロー特性を示す。この自己平坦性を生かすことにより、半導体デバイスのILD膜を形成することができる。

### 今後の方向性

半導体デバイス以外への応用として、以下のデバイスへの応用が考えられる。

有機EL発光層の耐熱性の問題から100°C以下の成膜プロセスが要求される有機ELディスプレイは、室温プロセスである真空紫外光CVD膜の応用が期待される分野である。現在、国内外の有機ELディスプレイ製造メーカーのデモを精力的に行い、最適化実験を行っている。また、半導体ウエハに比較し、FPDの基板であるガラスは非常に大きいので、これに対応すべく370×470mmの基板に成膜できる大面積装置を製作中である。有機ELディスプレイへの真空紫外光CVD膜の用途としては、バリア膜の下地平坦化としてのパツファ膜、カラーフィルター上の平坦化膜、前工程の塵埃を覆うカバー膜等が考えられる。また、有機ELディスプレイ以外にも、低温プロセスが要求されるフィルム等のバリア膜の下地平坦化膜への用途も期待

されている。

このように、室温で平坦化膜が形成できるという特性を生かし、低温プロセスが要求される分野への薄膜形成応用を行っていく予定である。

サンを材料ガスに用いることにより、低ダメージ、低ストレス、自己平坦性の特徴をもつ薄膜を室温にて形成できる。この真空紫外光CVD膜は、半導体デバイスのみならず、低温プロセスが要求される有機ELディスプレイ等の薄膜形成において非常に有望な手法である。◆◆

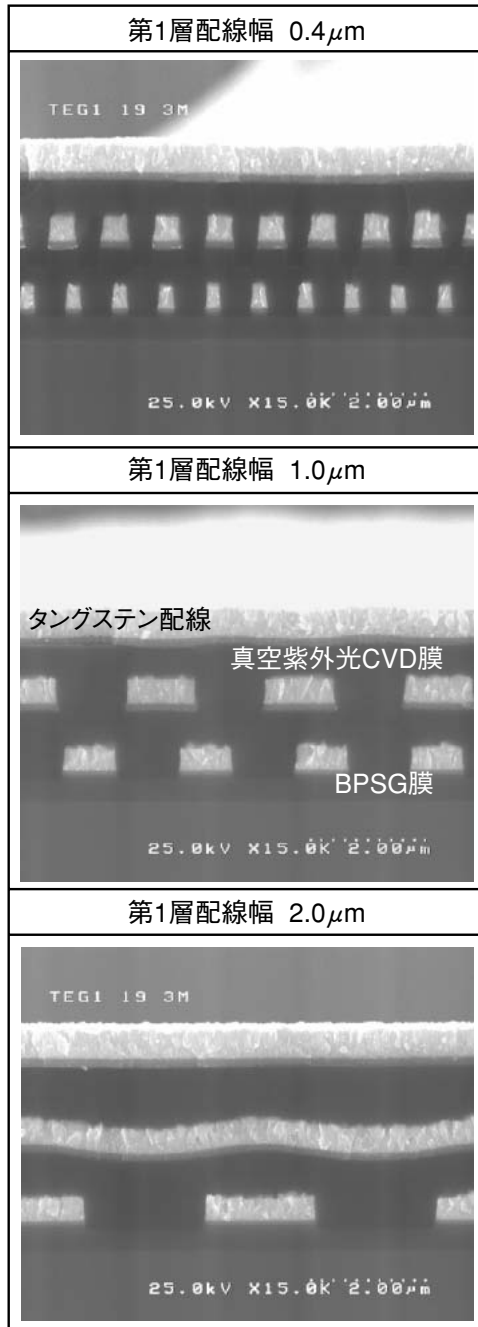


図5 半導体デバイスのILD膜への応用

### 参考文献

- 1) N. Takezoe *et al.*; "SiO<sub>2</sub> thin film preparation using dielectric barrier discharge-driven excimer lamps", Appl. Surf. Sci. pp.138-139, pp.340-343, 1999
- 2) J. Miyano *et al.*; "Characterization of SiO<sub>2</sub> Films Deposited by VUV-CVD Using Organic Siloxane Gases", IEEJ Trans. EIS, pp.858-863, Vol.123, No.5, 2003
- 3) Y. Motoyama, *et al.*; "Electrocal Property of SiO<sub>2</sub> Films Deposited by Photon-Assisted CVD with Vacuum-Ultraviolet Excimer Lamp", IEICE Trans. Electro. pp.913-919, Vol. J86-C, No.8, 2003
- 4) C. Chiang *et al.*; "APCVD SiO<sub>2</sub> Film Using O<sub>3</sub> and TEOS for Intermetal Dielectric Application", VLSI Multilevel Interconnection Conference, IEEE, Santa Clara, 115, CA (USA), 1992
- 5) K. Fujino *et al.*; "Dependence of Deposition Rate on Base Materials in TEOS/O<sub>3</sub> APCVD", VLSI Multilevel Interconnection Conference, IEEE, Santa Clara, 187, CA (USA), 1992

### 筆者紹介

宮野淳一：Junichi Miyano. 宮崎沖電気株式会社 WP 開発技術部 サブチームリーダー 工学博士

歳川清彦：Kiyohiko Toshikawa. 宮崎沖電気株式会社 WP 開発技術部

### あ と が き

短波長で高エネルギーの真空紫外光を用いる光CVD法である真空紫外光CVD法にて、有機シリコン系のシロキ