

## Flash CVD 技術とその応用－強誘電体薄膜形成

阿久戸 和哉\*、庄司 正文、深川 満、酒井 諒一  
長岡 健、綿貫 宏、小林 等、矢元 久良  
(株式会社ワコム電創)

2003年5月16日

社団法人 電 気 学 会  
The Institute of Electrical Engineers of Japan  
東京都千代田区五番町6-2

## Flash CVD 技術とその応用－強誘電体薄膜形成

阿久戸和哉\*, 庄司正文, 深川満, 酒井諒一,  
長岡健, 綿貫宏, 小林等, 矢元久良 (株式会社ワコム電創)

### Flash CVD Technology and Its Application

#### －Ferroelectric Thin Film Deposition－

Kazuya Akuto, Masafumi Shoji, Mitsuru Fukagawa, Ryoichi Sakai, Ken Nagaoka,  
Hiroshi Watanuki, Hitoshi Kobayashi, Hisayoshi Yamoto

#### Abstract

We have developed the Flash CVD system for ferroelectric thin film deposition, which is consisted of liquid delivery system, vaporizing system and process chamber. The vaporizer plays most important role for Flash CVD because the vapor pressure of the precursors used for ferroelectric material is relatively low. The deposition experiments of both SBT and PZT films using Flash CVD system for 150 and 200 mm diameter wafers have proceeded in our factory.

キーワード：CVD, 強誘電体, 薄膜, 堆積, SBT, PZT

(CVD, ferroelectric, thin film, deposition, SBT, PZT)

#### 1. はじめに

FeRAM は、次世代不揮発性ランダムアクセスメモリの一つであり、現在、物流タグやセキュリティチップ等に使用されている。しかし、更なる FeRAM の普及には現状以上の大容量化、高信頼性化が必須であり、そのためには信頼性の高い製造技術を確立する必要がある。

現在、FeRAM の記憶素子である強誘電体キャパシタはスピコート法かスパッタリング法によって量産されているが、FeRAM の大容量化に伴うデザインルール縮小に対応するには、段差被覆性に優れ、かつ薄膜化が容易な CVD 法を用いる必要がある。しかし、強誘電体薄膜の CVD 原料は、SiH<sub>4</sub>、TEOS 等の従来の CVD 原料と比較して蒸気圧が低く、原料の安定連続供給が困難であったため、量産対

応可能な強誘電体薄膜用 CVD 技術がこれまで確立されていなかった。

我々は、強誘電体薄膜用の CVD システムの開発を 10 年以上行っている。1992 年には我々のシステムを用いて塩崎等が世界初となる CVD 法による PZT 薄膜・堆積例を発表した。しかし、この時は原料の供給法として昇華方式を用いていたため、成膜速度が低く、供給量の安定性・制御性が悪いという問題があった。

そこで、我々は有機金属化合物を有機溶媒に溶かした液体原料を、成膜チャンバの手前に配置した気化器で気化させる原料供給方式を採用した。一般に、原料として有機金属化合物 (Metal Organic Compound) を使用する CVD を MOCVD と呼んでいるが、液体原料と気化器を用いる CVD 方式を、昇華法等を用いる他の MOCVD と差別化するため、我々は「Flash CVD」と称している。この名称は、使用している気化器の名前 (Flash Vaporizer : 瞬間溶液気化器)

株式会社ワコム電創  
〒369-1108 埼玉県大里郡川本町田中 568  
Wacom Electric Co. Lt.,  
568 Tanaka, Kawamoto-machi, Osato-gun, Saitama  
369-1108

に由来する。

1996年には、我々の成膜チャンバと、ATMI製の液体原料供給装置・気化器を組み合わせて、Flash CVDの研究に着手したSONYが、世界初の事例となるFlash CVDによるSBT薄膜の形成に成功した。成膜チャンバは、塩崎等との共同開発成果を受けて設計したものであり、昇華法との組み合わせで、チャンバ自身のパフォーマンスには問題がないことを確認している。しかし、液体供給装置と気化器は、頻繁に目詰まりが発生するため、ライフタイムが1~2日と極端に短く、Flash CVD技術の完成には、基本設計から異なる全く新しい供給装置と気化器が必要であった。

そこで、我々は山形大学・工学部の都田研究室と、供給装置と気化器に関する共同開発を行い、30日以上ライフタイムを有する供給装置と気化器を開発した。

本論文では、この供給装置と気化器の装置原理と基本性能について説明し、 $\phi 150\text{mm}$ と $\phi 200\text{mm}$ ウェハを用いて行ったSBT及びPZT薄膜の成膜結果を紹介する。

## 2. Flash CVD システム

Flash CVD システムは、液体原料供給装置、気化システム、成膜チャンバ、排気システムから構成される。

これらの内、原料供給装置と気化システムは、Flash CVD システムの特徴的かつ重要な要素技術である。この二つを開発するにあたって、われわれはATMIをはじめとする他社製システムの問題点を解析するとともに、使用原料の物性を調査した。そして、それらの結果を基に、化学工学的見地からシステムの基本設計を行った。

基本設計上のポイントは次の4点である。

- 1) 蒸気圧の低い原料を使用するため、気化システムに気化効率向上の機構を設ける。
- 2) 液体原料中の金属化合物と有機溶媒が同時に気化するように瞬間的に気化を行う。
- 3) システムの目詰まりの原因となる原料間の化学反応を防止する。

- 4) システム内の清浄度を維持するため、必要に応じてクリーニングを行う。

各システムについて以下に説明する。

### 〈2・1〉 液体原料供給装置

液体供給装置には、原料ラインの他に、真空ライン、ガスパージライン、洗浄用の溶媒ラインが存在する。これらのライン結合部のデッドスペース容量が大きいと、配管内の液体の置換時間が長くなる。液体の置換に、成膜やウェハ搬送と同程度以上の時間が必要になると、生産効率の観点から、溶媒による配管の洗浄あるいは、供給原料の切り替え作業を頻繁に行うことが実用的に不可能となる。

我々の供給装置は、各ラインの結合部分に複数個のバルブを一つのブロック内に収納したブロックバルブを使用し、デッドスペースの極小化に成功した。使用しているブロックバルブは、(株)本山製作所と共同で開発したFlash CVD専用のものである。例えば、配管サイズが外径1/8"サイズで、通常のアエラードバルブを使用した場合、上記4ラインの結合部デッドスペース容量は約6ccであるが、ブロックバルブを用いた我々の供給装置では0.1cc以下である。液体流量を0.1ccmとすると、従来は約1時間かかった置換作業が、1分間以内で完了する。置換時間を1分以下に縮小したことによって、インプロセス気化器クリーニングや、PT+PZTに代表される<sup>(a)</sup>多層成膜を効率的に実施することが可能となる。

### 〈2・2〉 気化システム

我々の気化システムは、液体原料を噴霧化させる気化ヘッドと、霧化した原料を気化させるための気化管の二つから構成されている。図1に、気化ヘッドの模式図を示す。気化ヘッドに送り込まれた液体原料は、一次キャリアガスと混合した後、制御加熱された気化管に放出される。気化ヘッドは、内部のガス経路を細くすることによってガス流速を高め、液体原料を霧化し、気化効率を上昇するように設計されている。計算上、液体原料はキャリアガスとの混合部で、まず、粒径数 $\mu\text{m}$ のサイズにミスト化され、更に

気化管へ放出される段階で、サブミクロンサイズに霧化される。

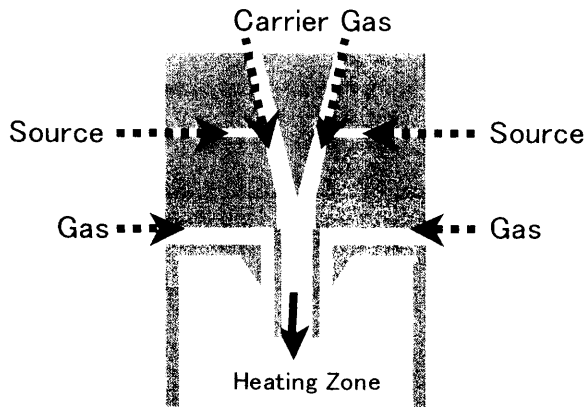


図1 気化ヘッド模式図

Fig. 1 Schematic of vaporizer

また、噴霧化を目的とした上記の一次キャリアガスとは別に、気化ヘッド下部より二次キャリアガスを流している。これは、噴出ノズル近傍で渦流が発生し、その周りに原料が堆積するのを防止するためである。

液体原料は、有機金属化合物を有機溶媒に溶かした溶液であるが、溶媒の蒸気圧は金属化合物のそれより高いため、溶媒が先行して蒸発する。従って、ヘッド内部で溶液が気化すると、目詰まりの原因となる。これを防止するため、溶液が流れる部分は約 15℃に冷却され、0.2MPa 以上に加圧されている。

また、複数の CVD 原料を混合すると、直ちにゲル状生成物が形成され、配管や気化器を詰まらせる例が多いため、2種類以上の原料を使用する場合、各原料を個別のラインで霧化し、気化管に噴出する。

気化ヘッドの一次キャリアガス導入部には、圧力計を設置し、ヘッド内のガス経路の状況をモニタしている。

### 〈2・3〉 成膜チャンバ

成膜チャンバは、シャワーヘッドタイプで、シャワーヘッドは、気化原料が通過するという意味で、気化システムの一部であり、気化管同様、使用原料に適した温度に制

御する必要がある。

### 〈2・4〉 排気システム

Flash CVD システムが実用化されるためには、単に薄膜の形成が技術的に可能であるだけでは無く、製造施設外に有害物質を放出しないための環境対策を講じる必要がある。我々の CVD システムの排気系には、関東電化工業(株)と共同開発した有害金属・有機溶媒除害システムを設置している。

## 3. 成膜結果

我々は現在、φ150mm 及びφ200mm ウェハ対応の Flash CVD システムを用いて、SBT と PZT 薄膜の成膜試験を行っている。成膜試験結果の一部を以下に紹介する。

### 〈3・1〉 SBT 成膜結果

SBT の成膜には、 $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OEtOMe})_2]$ 、 $\text{Bi}(\text{OtBtOMe})_3$ 、 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  (以下では各原料をそれぞれ、ST1、Bi(MMP)、PET と記す) の三種類のアルコキシドをエチルシクロヘキサン (ECH) に溶かした溶液を使用している。ST1 は、Sr と Ta を 1 : 2 で含むダブルアルコキシドであるが、これとは別に Ta 用原料として PET を使用している。これは、化学量論比に対して、Sr を低めに、Bi を高めにシフトさせた方が、良好な膜特性が得られること、また供給した原料に対して、膜中に取り込まれる割合が各元素によって異なる等の理由から、Ta 成分を個別に制御する必要があるためである。

溶媒の選択基準として、金属化合物に対して十分な溶解度を有すること、金属化合物と反応しないこと、蒸気圧が低いこと等があげられる。これらの条件を満たす溶媒として、SBT と PZT の双方に ECH を使用している。

キャリアガスと酸化ガスには、それぞれ Ar と酸素を使用している。酸素は気化管の途中から供給しているが、これとは別に、キャリアガスに微量の酸素を添加している。微

量酸素を添加すると、成膜に有効な中間種が生成され、Biの組成制御が容易になることが、本システムの共同開発者である山形大学・工学部・都田研究室の研究<sup>(b)</sup>によって明らかにされている。

以下に示す電気特性を除いた成膜データは、すべてφ200mmのペアSiウェハを用いた成膜試験結果である。膜厚の測定にはナノメトリクス社製・エリプソ式膜厚測定装置(モデル 210)を使用し、組成の分析には俣リガク製・蛍光X線分析装置(システム 3620)を使用した。

図2、3に、100枚連続成膜試験の成膜速度と組成を示す。成膜条件は、サセプタ温度： $T=400^{\circ}\text{C}$ 、圧力： $p=533\text{Pa}$ である。成膜速度の平均値は7.29nm/min、標準偏差は0.148nm/min(平均値の約2%)である。また、Sr/Taの平均値は0.97、標準偏差は0.0078(平均値の約0.8%)、Bi/Taの平均値は2.98、標準偏差は0.068(平均値の約2%)である。膜厚、組成の何れも、100枚のサンプルすべての値が、平均値の±5%以内の範囲に入っている。

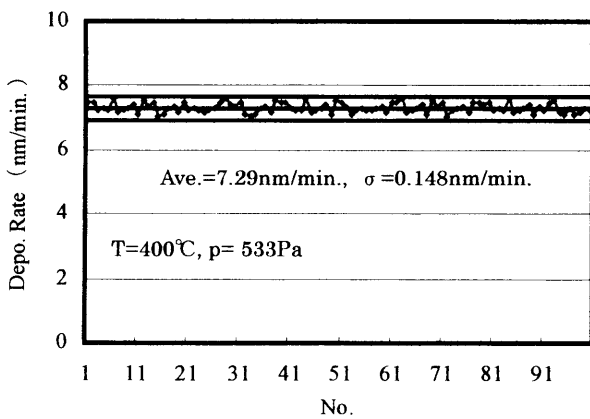


図2 100枚連続成膜試験結果(成膜速度)

Fig.2 Continuous running test result of 100 wafers (Depo. rate)

図4のサセプタ温度特性からわかるように、この成膜温度は輸送律速であり、成膜結果はウェハ上への原料輸送レートに大きく影響される。従って、気化システムに詰まり等の変調が生じた場合、その影響が成膜結果に顕著に現れる。連続試験結果のバラツキが小さく、安定していること

から、我々の気化システムは連続運転でも目詰まりを起さず、安定して稼動することがわかる。

ウェハサイズの変更のため、月に1、2度の頻度で成膜チャンバのメンテナンスを行っているが、気化ヘッドは現時点で4ヶ月以上、分解メンテナンス無しで継続して使用している。

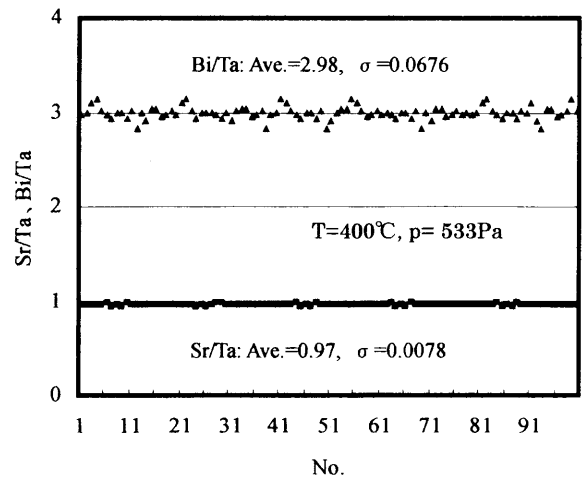


図3 100枚連続成膜試験結果(組成)

Fig.3 Continuous running test result of 100 wafers (composition)

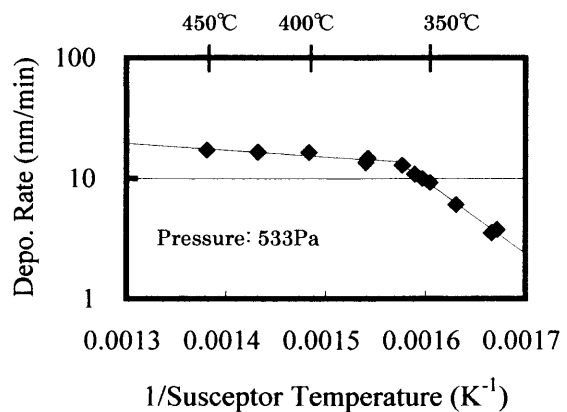


図4 成膜速度のサセプタ温度依存性

Fig.4 Susceptor temperature dependence of Depo. rate.

図4は、成膜速度のサセプタ温度依存性である。反応律速領域と輸送律速領域との境界温度は約375°Cである。こ

のプロットから計算した反応律速領域の活性化エネルギーの値は 0.77eV である。反応律速領域では、成膜結果に及ぼす原料輸送レートの影響が小さく、段差被覆性に優れた薄膜が形成できると考えられる。また、輸送律速領域では、原料流量による成膜速度の上昇が容易であるため、段差被覆性が要求されない、厚膜の成膜に適している。

図5に、組成の Bi 原料流量依存性を示す。Bi/Ta 比は、0~4.5 の範囲で変化している。Bi(MMP)流量が 0.1ccm 以下の領域では、ST1 流量が一定であるにも関わらず、Sr/Ta 比が Bi 流量とともに変化している。このことから、膜形成には、原料同士の化学反応が必要であることがわかる。

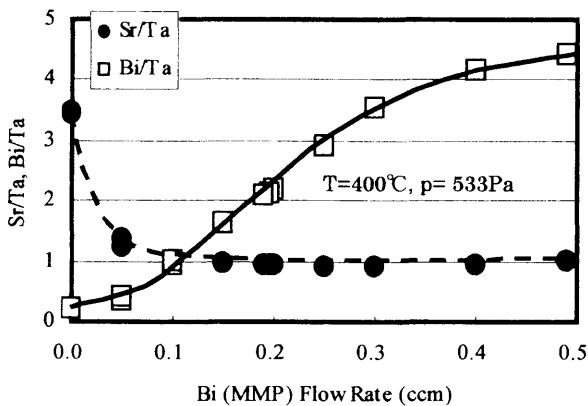


図5 組成の Bi 原料流量依存性  
Fig.5 Dependence of SBT composition on Bi(MMP) flow rate

図6に、SBT サンプルの分極特性の一例を示す。Pt 電極上に成膜された SBT 薄膜で、組成は Sr : Bi : Ta=0.9 : 2.1 : 2.0、酸素雰囲気中で 700°C、1 時間の電気炉アニールを施した。このサンプル組成は、スピコート法における典型組成 (Sr : Bi : Ta=0.8 : 2.2 : 2.0) より化学量論比に近い値であるが、電気特性は良好である。同じスピコートでもアニール、電極付けの順序によって最適組成が変わることから、CVD 法に適した組成の最適化を行う必要があると考えられる。

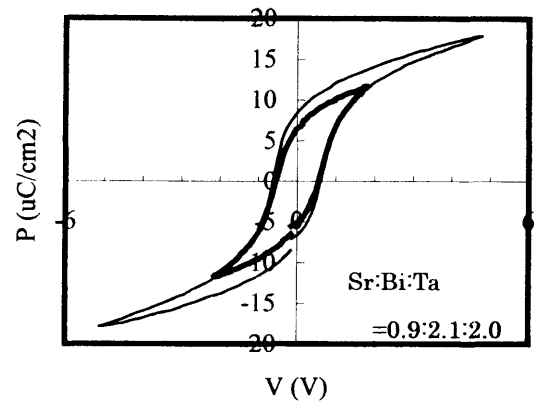


図6 分極特性  
Fig. 6 Polarization Property

### 〈3・2〉 PZT 成膜結果

PZT の成膜には、Pb(DPM)<sub>2</sub>、Zr(DIBM)<sub>4</sub>、Ti(O-Pr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub> を使用している。DIBM は DPM と同様 βジケトン錯体の一つである。Zr(DPM)<sub>4</sub> は蒸気圧、酸化性が低いという欠点があるため、Zr(DIBM)<sub>4</sub> を採用した。

PZT は、まだ組成制御データ、温度特性、圧力特性等の基本データを蓄積している段階であり、電気特性評価、連続成膜試験は今後行う予定である。図7に組成の Pb 原料流量依存性を示す。使用ウエハはφ150mm のペア Si ウエハである。

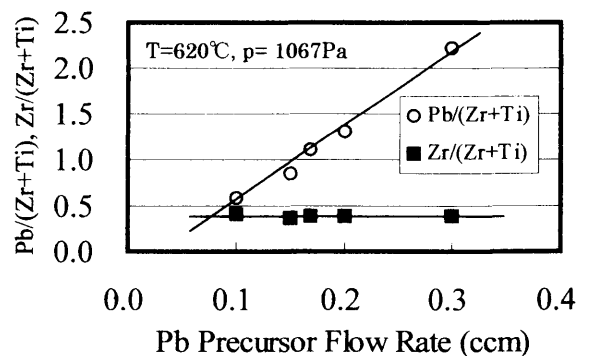


図7 組成の Pb 原料流量依存性  
Fig.7 Dependence of SBT composition on Pb(DPM)<sub>2</sub> flow rate

#### 4. 結論

独自に開発した液体原料供給システムと気化システムを有する強誘電体薄膜用の Flash CVD システムを開発した。現在、 $\phi 150\text{mm}$  及び  $\phi 200\text{mm}$  ウェハ対応のシステムを用いて、SBT と PZT 薄膜の成膜試験を行っている。SBT については、100 枚の連続成膜試験を実施、また気化ヘッドは 4 ヶ月以上メンテナンスを行わずに使用しており、本システムが量産使用に対応可能なライフタイムを有することを確認している。

#### 5. 謝辞

気化システムと液体原料供給装置の共同開発者である山形大学工学部・物質工学科・都田教授及び研究室の皆様にご感謝いたします。CVD 原料中に含まれる有害物質の除害システムを共同開発した関東電化工業㈱の皆様にご感謝いたします。供給システム用ブロックバルブを開発した㈱本山製作所の皆様にご感謝いたします。成膜サンプルの組成・膜厚分析にご協力頂いた㈱リガクの藤村氏にご感謝いたします。CVD 原料の製造メーカーの皆様にご感謝いたします。また、多大なるご支援を頂いている㈱渡辺商行・楠原昌樹社長と梅田常務に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- (a) M. Shimizu, K. Kita, M. Okaniwa, H. Fujisawa and H. Niu: "Low Temperature Growth of PZT Thin Films and Its Application to Ir/PZT/Ir Capacitors", Extended Abstracts of 1 st Int. Meeting in Ferroelectric Random Access Memories FeRAM 2001, pp.44-45, Gotemba, Japan (2001)
- (b) M. Toda, T. Takahashi, T. Uemura, M. Kusuhara, M. Umeda and M. Fukagawa: "Effect of Operating Condition of Vaporizer on SBT Thin Film Formation in MOCVD System", Proc. 15 th Int. Symposium on

Integrated Ferroelectrics, pp.378-379, Colorado Springs, USA (2003).

- (c) S. Okamura, T. Kobayashi and T. Shiosaki: "Improvement in the Electrical Properties of Ferroelectric  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  Capacitors by Electron Beam Irradiation on Precursor Films", Proc. 13 th Int. Symposium on Integrated Ferroelectrics, part 4 of 6 parts, pp.101-108, Colorado Springs, USA (2001).

原稿受付日	平成 15 年 4 月 24 日
-------	------------------