

# トリエトキシシラン (TRIES<sup>®</sup>\*1) のCVDへの応用

高機能材料研究所 第一研究グループ 服部 寛

現在、半導体ではSiO<sub>2</sub>絶縁膜材料としてテトラエトキシシラン (TEOS) が広く用いられている。しかし、基板の大面积化、高集積化に対し、スループットを上げるため、また下地へのダメージを避けるため、より高速成膜化、低温成膜化が可能な材料が求められている。トリエトキシシラン (TRIES) はSiH<sub>4</sub>のように反応性の大きいSi-H結合を有することから、TEOSに比べて高速成膜、低温成膜性に優れた材料であると考えられる。そこでTEOSの代替材料として、半導体で多く用いられている常圧オゾンCVD、プラズマCVDの2種類の成膜方法への適用を検討した。

その結果、常圧オゾンCVD法では、TRIESを用いた場合、成膜開始温度がTEOSを用いた場合に比べて、約50 低い低温成膜が可能で、また、各成膜温度において成膜速度も速いことがわかった。

一方、プラズマCVD法においても、TRIESを用いた場合、TEOSを用いた場合に比べて各成膜温度で成膜速度が速いことがわかった。さらに膜構造においては、膜中水分が少なく、吸湿性も小さいことから膜質の良いこともわかった。

これらのことから反応性の大きいTRIESをCVDに用いることにより、低温成膜、高速成膜を可能にし、さらに膜質の良い絶縁膜を得ることが可能であることを示した。

## 1 緒言

## 2 実験

近年、半導体分野におけるSiO<sub>2</sub>絶縁膜材料として、従来のSiH<sub>4</sub>に変わり、TEOS (テトラエトキシシラン) が用いられるようになってきた<sup>1,2)</sup>。これは、特に層間絶縁膜では、良好なステップカバレジが求められるようになり、有機シランであるTEOSが有利であることが分かったためである<sup>3)</sup>。つまり、反応性の大きいSiH<sub>4</sub>では気相部の反応が支配的で下地段差に対して、オーバーハング形状となるのに対し、TEOSではエトキシ基を介した表面反応によりコンフォーマルな形状が得られるためである。また、危険性においても自然発火性のあるSiH<sub>4</sub>に比べ、TEOSは自然発火性もなく、安全に扱うことができるのも理由の一つである。反面、有機成分を含むことから、絶縁膜中への未分解残留炭素が問題となることが懸念されているが、SiH<sub>4</sub>を用いた膜に比べて電気的特性も遜色ないとされている<sup>4)</sup>。

このような背景の中、より低温化、大面积化、低コスト化が要求されるようになってきた。TRIES (トリエトキシシラン) は、TEOSと同じようにエトキシ基を持つ有機シランでありながら、SiH<sub>4</sub>のように反応性の高いSi-H結合を持つことから、このような要求を満たすTEOSの代替材料であると位置づけることができる。

本研究においては、TEOSに比べ反応性が大きいTRIESを用いて半導体分野で広く用いられている常圧オゾンCVD、プラズマCVD法への適用を検討した結果について報告する。

CVD : Chemical Vapor Deposition; 気相化学反応法

\* 1 . 「TRIES<sup>®</sup>」は東亜合成(株)の登録商標です。

### 2.1 TRIES

Table 1にTRIESの物性をSiH<sub>4</sub>、TEOSと比較して示す。

Table 1 Chemical properties of TRIES, TEOS and SiH<sub>4</sub>

	SiH <sub>4</sub>	TRIES (Tri-ethoxy-silane)	TEOS
	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{H}_3\text{C}_2\text{O}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$
MOLECULAR WEIGHT	32.12	164.3	208.3
APPEARANCE	GAS	LIQUID	LIQUID
BOILING POINT (C)	-111.8	132	169
SPECIFIC GRAVITY (g/ml)	1.44 (0C)	0.875 (20C)	0.934 (20C)

TRIESの特徴は分子中にSi-H結合とエトキシ基を持つことである。Si-H結合はSiH<sub>4</sub>のように反応性が大きいことから、CVDによる成膜において低温成膜、高速成膜に寄与すると考えられる。エトキシ基はTEOSのように良好なステップカバレジに寄与すると考えられる。また、常温、常圧においてTEOSと同じく液体であり、さらにSiH<sub>4</sub>のように自然発火することのない安定な材料であることから、工業的にCVDに用いる場合でも安全に扱うことができる。

このようにTRIESはTEOSの安全性、良好な膜特性とSiH<sub>4</sub>の反応性をあわせもつ、中間的な材料であるといえる。

Fig.1に蒸気圧曲線を示す。TEOSと比較して蒸気圧が高いため、CVDでのチャンパーへの供給量を多くすることができる。このことは、TEOSに比べ基板の大面积化に対応が可能であることを示している。また、TEOSに比べ沸点が低いことから、チャンパーへの供給配管の加熱温度を低くすることができ、装置面での負荷の低減に寄与する。

本報告では東亜合成（株）製の高純度TRIES（99.9999%）を用いた。

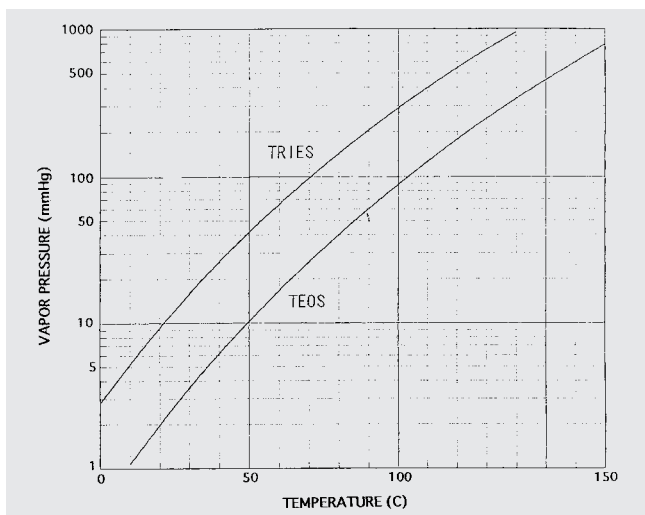


Fig.1 Vapor pressure

## 2.2 成膜法

本研究で検討した2種類の成膜方法について述べる。

### (1) 常圧オゾンCVD法

Fig.2(a)に本研究で用いた常圧オゾンCVD装置の概略を示す。本装置は自作によるもので、導入ガス、基板温度、高周波印加により、常圧オゾンCVDだけでなくプラズマCVDにも使用することが可能である。

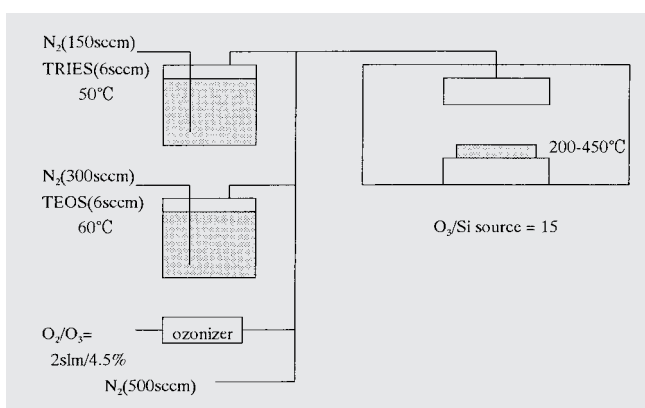


Fig.2(a) Schematic diagram of Atmospheric Pressure O<sub>3</sub> CVD apparatus

Si原料となるTRIES、TEOSはそれぞれ50、60 に加温され、キャリアーガスであるHeでバブリングされ、チャンパーに導入される。酸化ガスとしてオゾナイザーによりO<sub>3</sub>濃度を4.5%に調整されたO<sub>2</sub>を、希釈ガスとしてN<sub>2</sub>を導入する。基板温度は150 から450 に設定される。

Table 2に成膜条件を示す。成膜速度の比較においてはTRIES、TEOSの流量を6sccmと同じにした。

Table 2 Deposition Parameters in AP-O<sub>3</sub>CVD

	TRIES	TEOS
Source temperature(°C)	50	60
Source flow rate(sccm)	6	6
Carrier N <sub>2</sub> flow rate(sccm)	150	300
O <sub>2</sub> flow rate(slm)	2.0	2.0
O <sub>3</sub> concentration(%)	4.5	4.5
O <sub>3</sub> /Source ratio	1.5	1.5
Main N <sub>2</sub> flow rate(sccm)	500	500
substrate temperature(°C)	150-450	150-450

### (2) プラズマCVD法

Fig.2(b)にプラズマCVD装置の概略を示す。

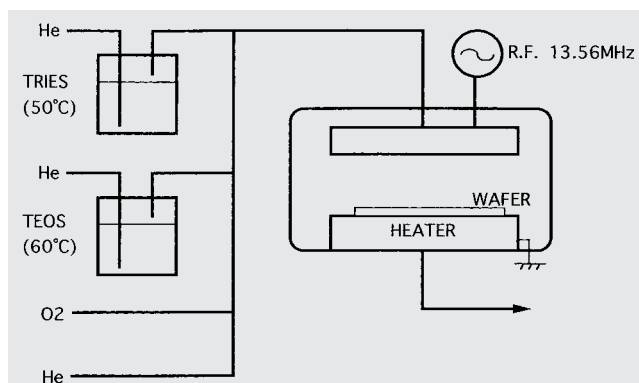


Fig.2(b) Schematic diagram of Plasma Enhanced CVD apparatus

Si原料となるTRIES、TEOSはそれぞれ50、60 に加温され、キャリアーガスであるHeでバブリングされ、チャンパーに導入される。流量は、バブラの圧力とキャリアーガス流量により制御される。酸化ガスとしてO<sub>2</sub>を、希釈ガスとしてHeを導入する。これら原料ガスは、シャワーヘッド構造をもつ電極から導入される。基板は加熱された下部電極上に置かれ、200から450 に設定される。高周波電力は13.56MHzを用い、シャワーヘッド電極側に印加した。反応圧力は1torrとした。

Table 3に成膜条件を示す。成膜速度の比較においてはTRIES、TEOSの流量を10sccmと同じにした。また、膜質の検討では、成膜速度を100nm/min.で一定とするためTRIES流量は10sccm、TEOS流量は20sccmとした。

Table 3 Deposition Parameters in Plasma enhanced CVD

	TRIES	TEOS
Source temperature(°C)	50	60
Source flow rate(sccm)	10	10
Carrier He flow rate(sccm)	100	100
O <sub>2</sub> flow rate(sccm)	50	50
O <sub>2</sub> /Source ratio	5	5
Main He flow rate(sccm)	50	50
substrate temperature(°C)	200-400(350)	200-400(350)
Pressure(torr)	1	1
R. F. frequency(MHz)	13.56	13.56
R. F. power(W/cm <sup>2</sup> )	1.4	1.4

## 2.3 測定

### (1) 膜厚、屈折率

膜厚、屈折率の測定はSi基板上に成膜した膜をエリプソメトリ（PLASMOS製SD2300）を用いて632.8nmのHe-Neレーザーにより測定した。屈折率の測定では膜厚が約100nmの試料を用いた。

## (2) FT-IR(フーリエ変換赤外分光法)

FT-IR分析 (Nicolet製5DXC) はSi基板上に成膜した膜を透過法により測定した。膜厚は500nm ~ 1 μmの試料を用いた。

## (3) ステップカバレジ

ステップカバレジの観察は下地段差基板上に成膜した試料の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM: 日立製作所製S-2150) により観察した。

## (4) TDS (昇温脱離ガス分析)

TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) は電子科学社製EMD-WA1000を用いて測定した。

# 3 結果と考察

## 3.1 常圧オゾンCVD膜<sup>5)</sup>

### (1) 反応性(成膜速度)

常圧オゾンCVD法による成膜速度の基板温度依存性をFig.3に示す。

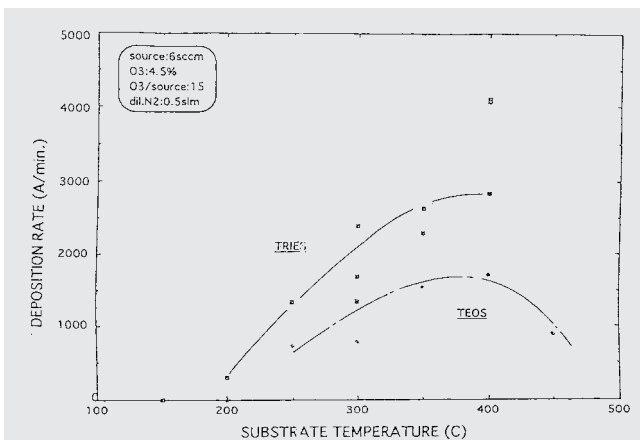


Fig.3 Deposition rate as a function of substrate temperature in Atmospheric Pressure O<sub>3</sub> CVD

TEOSを用いた場合、250 から成膜が始まっているのに対し、TRIESを用いた場合では、50 低い200 から成膜が始まっている。また、各温度においてTRIESを用いた場合の方が成膜速度が速いことがわかる。常圧オゾンCVD法は、プラズマCVDのように分解エネルギーが高くないため、材料の反応性が現れやすい。このことから上記の結果は、TRIESがTEOSに比べ反応性が大きいことを示している。

### (2) 膜特性

Fig.4に基板温度350 °CでのTRIESを用いた膜のFT-IRスペクトルを示す。1100cm<sup>-1</sup>付近、800cm<sup>-1</sup>付近にSi-O-Siのストレッチングバンド、450cm<sup>-1</sup>付近にSi-O-Siのベンディングバンドが見られ、SiO<sub>2</sub>の構造を示していることがわかる。また、3600cm<sup>-1</sup>付近にSi-OHに起因する吸収が見られている。ここでは、TRIES分子中のエトキシ基に起因する3000cm<sup>-1</sup>付近のC-H、2100cm<sup>-1</sup>付近のSi-H結合は見られていないことからTRIESが未

分解ではなく十分に反応していることが分かる。膜の屈折率は1.45であり、Th.SiO<sub>2</sub>膜の1.46に近いSiO<sub>2</sub>であることがわかる。また、常圧オゾンCVDにおいてTEOSを用いた場合、膜中にSi-OHとともに吸着水分である3400cm<sup>-1</sup>付近のH-OHが見られることがあるが、ここでは見られていない。また、大気放置1週間後のスペクトルにおいても吸着水分であるH-OHはほとんど増加せず、930cm<sup>-1</sup>付近のSi-OHの吸収がやや裾を引いた程度増加しているのみである。このことから、TRIESを用いて常圧オゾンCVDで作製した膜はTEOSを用いて作製した膜に比べ吸湿性が少ない安定した膜であることがわかる。このことは、TRIESでは反応性の大きいSi-H結合を含むため、TEOSに比べ、容易に分解、縮合が進み、SiO<sub>2</sub>を形成しやすいためと考えられる。

TRIESとTEOSの熱分解曲線では、それほど違いは見られないことから<sup>6)</sup>、上記の反応性の差はTRIESが分子中に反応性の高いSi-H構造を持つことに起因していると考えられる。

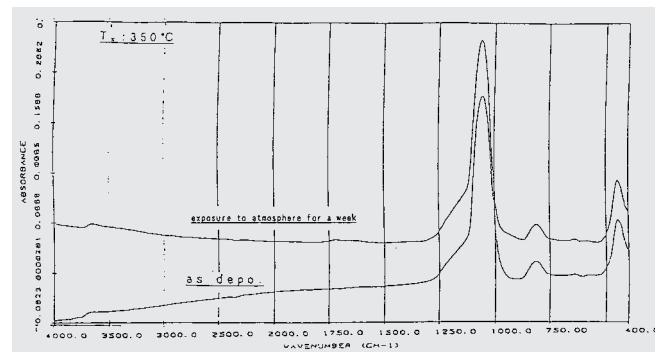


Fig.4 FT-IR spectra of AP-TRIES/O<sub>3</sub> film

### (3) ステップカバレジ

常圧オゾンCVDではフロー形状のある膜により良好なステップカバレジが得られることが特徴である<sup>7)</sup>。Fig.5に基板温度300 °Cで成膜したTRIES膜のSEMによるステップカバレジを示す。下地はpoly-Siでアスペクト比は1である。TRIES膜においてもフロー形状が得られ、良好な埋め込み性と平坦性を示していることがわかる。

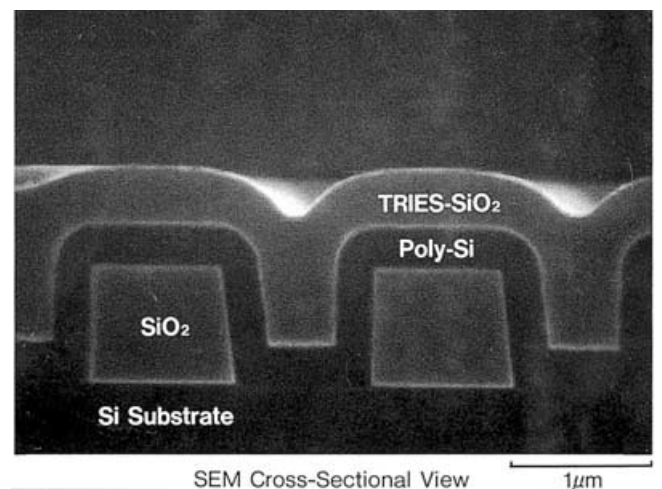


Fig.5 SEM cross section micrograph of AP-TRIES/O<sub>3</sub> film

### 3.2 プラズマCVD膜<sup>8,9)</sup>

#### (1) 反応性 (成膜速度)

プラズマCVD法による成膜速度の基板温度依存性をFig.6に示す。プラズマCVD法においても、各温度においてTRIESを用いた場合の方がTEOSを用いた場合に比べて成膜速度が速いことがわかる。同一条件による成膜であることから、やはり材料の反応性の差を表していると考えられる。

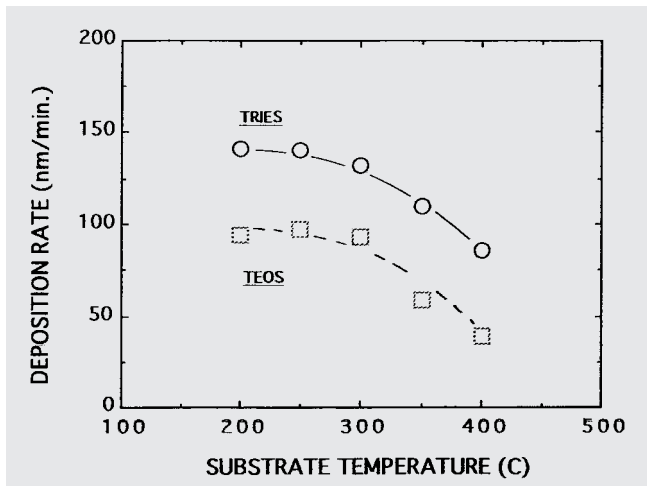


Fig.6 Deposition rate as a function of substrate temperature in Plasma Enhanced CVD

#### (2) 膜特性

Fig.7に基板温度350℃、成膜速度100nm/min.でのTRIESを用いた膜のFT-IRスペクトルを示す。常圧オゾンCVD法によるTRIES膜と同様、1100cm<sup>-1</sup>付近、800cm<sup>-1</sup>付近、450cm<sup>-1</sup>付近のSi-O-Siの吸収からSiO<sub>2</sub>の構造を示していることがわかる。3600cm<sup>-1</sup>付近にSi-OHの吸収が見られるが、TRIES分子中の未分解物であるエトキシ基、Si-Hは見られない。屈折率は1.45~1.46であり、Th.SiO<sub>2</sub>に近い値を示している。このことからプラズマCVD法においてもTRIESが十分反応していることが分かる。

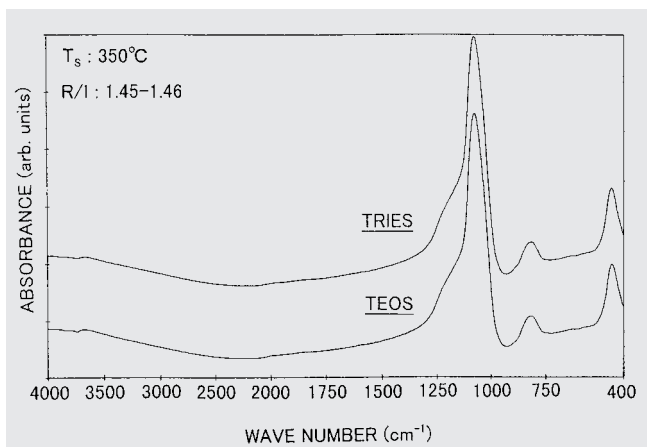


Fig.7 FT-IR spectra of PE-TRIES and TEOS films

膜中水分について大気放置1週間後のTRIES、TEOSを用いた膜のFT-IRスペクトルをFig.8に示す。大気放置1週間後ではTEOSを用いた膜の場合、3400cm<sup>-1</sup>付近のH-OHの吸収が増加していることがわかる。3000~3700cm<sup>-1</sup>付近の-OHに関する吸収の面積強度を1100cm<sup>-1</sup>付近のSi-O-Siの吸収の面積強度で規

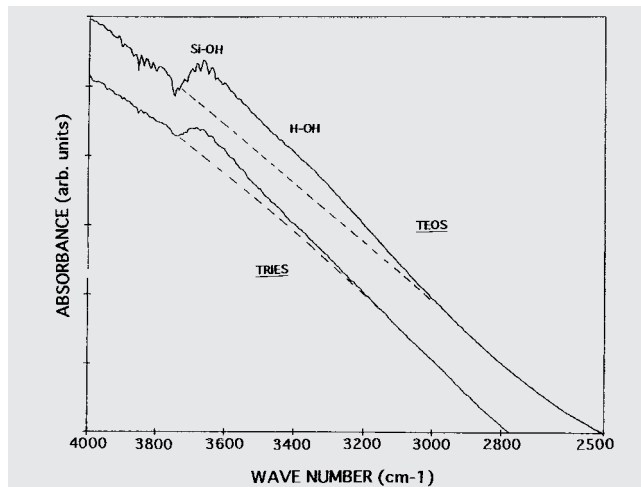


Fig.8 FT-IR spectra of PE-TRIES and TEOS films after exposing to atmosphere for a week

格化し、as depo.と大気放置1週間後の比較をFig.9に示す。as depo.においては、TRIESを用いた場合の方がTEOSを用いた場合に比べ-OHが少なく良質な膜である。さらに大気放置1週間後では、TEOSを用いた膜では、-OHが大きく増加しているのに対し、TRIESを用いた膜ではas depo.からほとんど増加せず、吸湿性が少ないことがわかる。

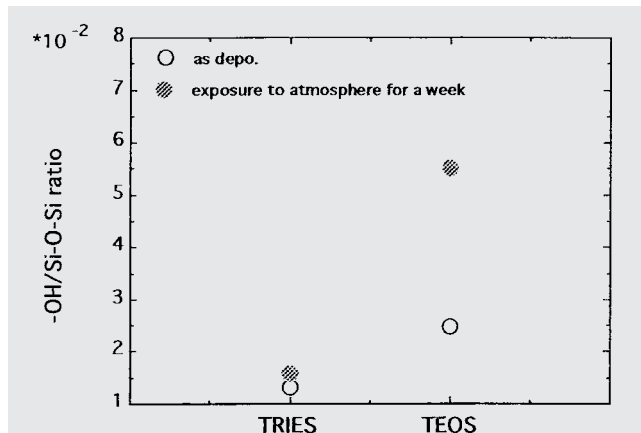


Fig.9 -OH/Si-O band integrated intensity ratio of PE-TRIES and TEOS films

Fig.10に質量数18(H<sub>2</sub>O)のTDSスペクトルを示す。TDSスペクトルでは300℃付近の放出が吸着水分でFT-IRスペクトルにおける3400cm<sup>-1</sup>付近のH-OHに対応し、700℃付近の放出が3600cm<sup>-1</sup>付近のSi-OHに対応する<sup>10)</sup>。TRIESを用いた膜では全体の水分放出量及びH-OH、Si-OHによる水分のどちらもTEOS

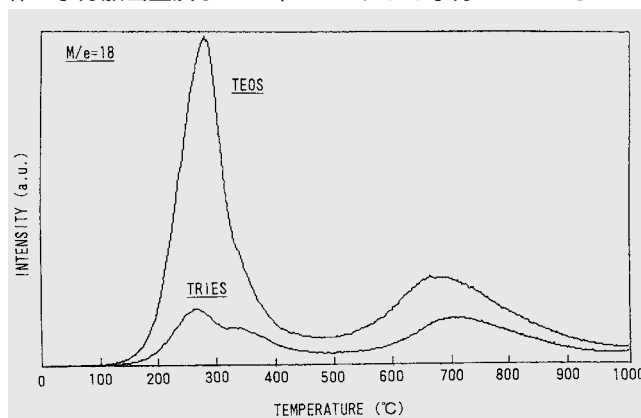


Fig.10 TDS spectra of mass fragments of 18 M/e of PE-TRIES and TEOS films

#### 4 結論

TRIESのCVDへの応用として常圧オゾンCVD、プラズマCVDへの適用についてTEOSと比較して述べた。その結果以下のことがわかった。

- 1) 常圧オゾンCVD法において、TEOSと比べて成膜開始温度が約50 低くなることから、TRIESを用いることにより低温化が可能である。
- 2) 常圧オゾンCVD法でTRIESを用いた場合、ステップカバレジはフロー形状を示し、良好な埋め込み性を示した。
- 3) 常圧オゾンCVD及びプラズマCVD法において、同一供給量で比較した場合、TRIESの方が成膜速度が速いことがわかった。これは、TRIESが持つ反応性の高いSi-H結合に起因すると思われる。
- 4) プラズマCVD法において、同一成膜速度で成膜した場合、TRIESの方が膜中水分が少なく、吸湿性も少ない良質な膜が得られることがわかった。これは、TRIESの方が反応性が大きいことから、よりSiO<sub>2</sub>に近い膜が得られていると思われる。また、TDS測定からごく微量水素が検出されたことからSi-H結合による撥水効果によるものと考えられた。
- 5) プラズマCVD法でTRIESを用いた場合、ステップカバレジはオーバーハング形状になることなく、良好なコンフォーマル形状を示した。

上記の結果から、TRIESはTEOSの代替材料としてCVDに適用した場合、低温成膜性、高速成膜性、膜質の観点から非常に有効な材料であることがわかった。

この報告においては、TEOSの代替材料という位置づけのため、純粋なSiO<sub>2</sub>の成膜を目標に成膜条件を設定したが、TRIESではTEOSにないSi-H結合を持つため、Si-H結合を積極的に残したSiO<sub>2</sub>膜を作製することで、例えば撥水性といった機能を付加することも可能である<sup>13)</sup>。また、SOG (spin on glass; 塗布ガラス) で用いられているようにSi-H結合を残し、膜密度を下げることにより低誘電率化を行ったり (HSQ: Hydrogen Silsesquioxane) TRIESの誘導体であるF-TRIES (フクロトリエトキシシラン) と組み合わせてSiOF膜を作製する材料として用いても有効である<sup>14,15,16)</sup>。

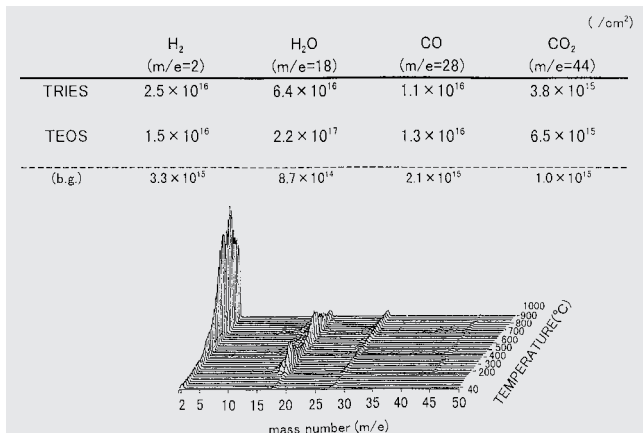
#### 引用文献

- 1) H.Huppertz and W.L.Engl, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-26,658(1979).
- 2) A.C.Adams and C.D.Capio, *J.Electrochem. Soc.*,126,1042(1979).
- 3) B.L.Chin and E.P.van de Ven, *Solid State Technol.*,31,(4),119(1988).
- 4) I.T.Emesh, G.D ' Asti, J.S.Mercier and P.Leung,

を用いた膜より少ないことがわかる。このことはFT-IRの結果とも一致している。このようにFT-IR、TDSからTRIESを用いた膜の方がTEOSを用いた膜に比べ、膜中水分、吸湿性が少ない良好な膜が得られることがわかった。

Table 4にTDSにより測定されたガスについてまとめる。m/e=18のH<sub>2</sub>Oのほかにも/e=2のH<sub>2</sub>、m/e=28のCO、m/e=44のCO<sub>2</sub>が検出された。これらは反応副生成物が膜中に取り込まれたものと考えられる。H<sub>2</sub>Oと同様CO、CO<sub>2</sub>についてもTRIESを用いた膜の方がTEOSを用いた膜に比べて少ないことがわかる。しかし、H<sub>2</sub>についてはTRIESを用いた膜の方がTEOSを用いた膜よりも多い。このH<sub>2</sub>についてはTRIES分子中のSi-Hに起因すると考えられるが、先に述べたとおりFT-IRでは検出されない量である。

Table 4 The quantitative amount of desorbed H<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O,CO,CO<sub>2</sub> from PE-TRIES and TEOS films, and TDS spectra



TRIESを用いた膜において膜中水分、吸湿性が少ない要因としてごく微量に膜中に存在するSi-Hによる撥水効果が考えられる<sup>11)</sup>。

#### (3) ステップカバレジ

Fig.11に基板温度300 で成膜したTRIES膜のSEMによるステップカバレジを示す。下地は常圧オゾンCVDの場合と同様、poly-Siでアスペクト比は1である。プラズマCVDによる成膜では、常圧オゾンCVDのようなフロー形状は表れないが、SiH<sub>4</sub>のようにオーバーハング形状になることなく下地にコンフォーマルに成膜されていることがわかる<sup>12)</sup>。

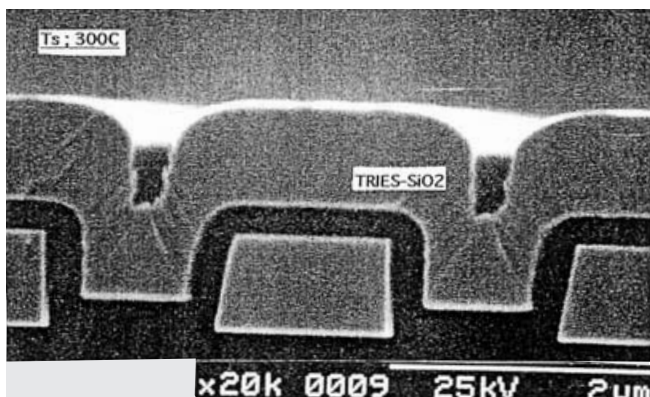


Fig.11 SEM cross section micrograph of PE-TRIES film

- 
- J. Electrochem. Soc.*, 136, 3404 (1989).
- 5) 原田勝可, 服部 覚, 電子材料, 7, 40 (1995).
- 6) 二木剛彦, "珪酸エチルを用いたCVD", サイエントック講座 (1991) P.24
- 7) K. Fujino, Y. Nishimoto, N. Tokumasu and K. Maeda, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 2883 (1990).
- 8) 服部 覚, 原田勝可, 応用物理学会予稿集(1996)秋, 26p-N-8
- 9) 服部 覚, 原田勝可, 応用物理学会予稿集(1997)春, 29p-F-13
- 10) N. Hirashita, S. Tokitoh and H. Uchida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 1787 (1993).
- 11) K. Machida, N. Shimoyama, J. Takahashi, Y. Takahashi, N. Yabumoto and E. Arai, *IEEE Trans. ELECTRON DEVICES*, 41, may, 709 (1994).
- 12) Y. Kudoh, Y. Homma, N. Sakuma, T. Furusawa and K. Kusakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, 1145 (1998).
- 13) M. Saito, Y. Kudoh and Y. Homma, *Dry Process Symp.*, 281 (1995).
- 14) 服部 覚, 原田勝可, 応用物理学会予稿集(1996)春, 26p-N-7
- 15) 服部 覚, 原田勝可, 応用物理学会予稿集(1996)秋, 9a-H-8
- 16) 特開平8-218170号公報(東亜合成株式会社)