

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420772

研究課題名(和文)化学気相堆積法による薄膜形成関連現象全体像の描出

研究課題名(英文)Entire process view for film formation by chemical vapor deposition

研究代表者

羽深 等 (Habuka, Hitoshi)

横浜国立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40323927

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：化学気相堆積法(CVD)において複雑に関わり合う移動現象と表面反応の詳細および全体像を簡便に捉える基礎解析実験技術を開発するため、圧電性結晶振動子(ランガサイト)を用いたその場計測技術进行研究した。幅広い密度に亘る混合ガスを用いて室温から測定可能上限温度まで詳細に振動数を測定し、その結果を基に、幅広い温度とガス物性の変化を関数に表した。成膜が進行し得る温度に昇温して前駆体を導入した場合の振動数の変化を測定し、CVD装置内における加熱の変化とガス物性の変化により生じた非定常状態が緩和されて定常状態に達するまでの時間を時定数として表現し、その後の時間における振動数変化が成膜によることを決定した。

研究成果の概要(英文)：In order to develop the technique for understanding the entire view of the chemical vapor deposition process including the transport phenomena and the chemical reaction, the piezoelectric crystal microbalance (langasite crystal microbalance, LCM) was used. By means of measuring the wide conditions of gas density and gas viscosity in the temperature range from room temperature to high temperatures, the function for describing the LCM frequency during such the process was obtained and verified. Next, the frequency change caused due to the introduction of precursors was measured and analyzed. The lowest temperature for initiating the surface chemical reaction was identified and verified by the macroscopic film deposition. Finally, by this measurement, the transient processes till achieving the thermal steady state was classified. The temperature change due to the reaction heat and that due to the heat capacity had different time constant.

研究分野：化学工学

キーワード：化学気相堆積 圧電性結晶振動子 その場評価技術

1. 研究開始当初の背景

化学気相堆積 (CVD) 法は、「役に立つ性質・構造を備えた膜を表面に付加する」手法であり、電子回路などの先端製品から汎用製品まで工業生産に幅広く使われ、今後も重要な先端技術である。

CVD では移動現象 (熱・流体・化学種輸送) と反応が複雑に絡み合うこと、安全確保が最優先であることから、実験による計測・解析技術の進歩は不十分であった。しかしながら、今後の CVD 法の発展には精密制御技術が必要であり、それに用いる「計測技術」として、成膜の場における移動現象と反応の総合的詳細情報を実験的に入手する本格的技術、即ち、「その場計測技術」が求められる。しかしながら、危険な化学物質が高温で共存する成膜環境に安全に挿入・設置できる素子が開発されていないことが問題であった。これに対して近年、海外 (特にドイツ) の研究者らは、その場で温度計測に使えるセンサーとしてランガサイト結晶振動子について研究を進めている。これは温度以外の要因にも応答する性質を有することから、CVD に関わる現象に適用すれば、その場計測法として新規な展開が期待できる。

CVD 法の技術的発展には、定常状態および非定常状態をありのままに計測する技術が必要である。その試みとして、ランガサイト結晶振動子を CVD 装置内に設置して薄膜形成条件に晒すことを試みた。その結果、

- (1) 700 近くまで安定した振動が得られること、
 - (2) 振動子表面には、成膜用基板と同様に成膜すること、
 - (3) 前駆体を含めた種々の化学種による気相環境の変化に敏感に応答し得ること、
- などが把握された。そこで、この手法の特徴・特性を基本から見直し、CVD の全体像を捉える技術として発展させることが期待される。

ここで、圧電性結晶振動子の特徴・機能を従来技術と比較する。圧電性結晶振動子においては、成膜の情報だけでなく極めて多種類の情報 (成膜に関連する熱と流体など) が全て重畳されて計測される。特に、気相の環境の切り替わり (前駆体の導入) 加熱の変化などによる非定常状態が捉えられること、成膜についても反応熱による極めて小さな温度変動と定常状態への遷移など極めて豊富な情報が振動数に表現されることが期待される。換言すれば、この振動子を使いこなすためには、CVD に焦点を合せた基礎研究が必要である。

そこで、その重畳された情報の分離・解釈を体系化すれば、CVD 反応器内における熱・流体・反応・成膜の様子を「その場で見ているが如く」捉える方法論が構築され、薄膜形成に関わる CVD 現象の全体像を描き出すことが期待される。それを産業に活用すれば、例えば、プロセス条件の最適化、工程時間短

縮、成膜条件精密制御 (急峻な界面形成など) 技術の開発、成膜環境に攪乱・変動を及ぼさない装置の設計と実験的検証、などに広く活用できる。そのためには、これらの現象が振動数に現れる様子 (要因と変化幅・応答速度、などの基本的特徴) が把握されていなければならない。しかしながら、振動数と流体の性質 (密度・粘度) との関係が既往の研究 (液体を中心に実施) に示されている挙動に従わない場合が予備測定において認識されるなど、圧電性結晶振動子を使いこなすために解決すべき基本的課題が存在している。

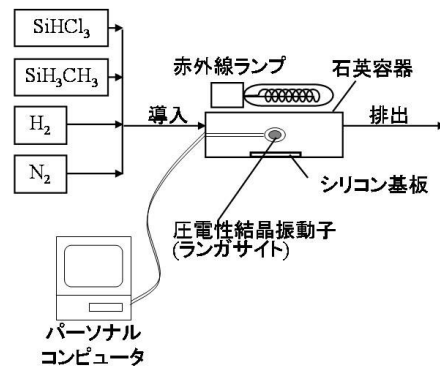
2. 研究の目的

以上の背景の下に、ランガサイトを用いた圧電性結晶振動子法を CVD に適用し、下記を目指す。

- (1) CVD 反応器内で複雑に関わり合う諸現象 (移動現象 (流れ、熱、化学種輸送) と表面反応) の詳細および全体像を簡便に捉える方法として、圧電性結晶振動子 (ランガサイト) を用いた「その場計測技術」を研究する。
- (2) 温度、流体の性質 (密度、粘度、比熱、など) による振動数の変化を幅広い条件を用いて計測し、個々の操作毎、要因毎に現れる現象と挙動を分類する。
- (3) 現れる振動数の応答を一つずつ定量的に解釈し、成膜環境に生起する現象の全体を記述する。これには、複数種類の前駆体による成膜速度の違いを把握することも含む。
- (4) その場測定の詳細情報を基に、高品質薄膜形成のプロセス最適化・効率化・精密制御を実現する思想と方法論を提案する。
- (5) 本研究の対象物質には、電力制御用電子部品 (パワーデバイス)、情報処理用微細電子回路や耐食性環境用の精密部品 (Micro Electro-Mechanical System) などに活用されている珪素と炭化珪素を選ぶ。これらは、地球環境保護・レアメタル問題軽減にも有利である。

3. 研究の方法

これらを達成するために、下記の化学気相堆積 (CVD) 装置を用いて研究を進めた。



研究に用いた CVD 装置

CVD 装置の中に圧電性結晶振動子を挿入して設置し、その外側から赤外線ランプで加熱すると同時に雰囲気ガスと前駆体ガスを導入して成膜を行った。

詳細には、以下の通りである。CVD 装置の中に圧電性結晶振動子を挿入して設置し、その外側から赤外線ランプで加熱すると同時に雰囲気ガスと前駆体ガスを導入して成膜を行う。

- (1) 混合ガスとして、ガス密度が最も小さい条件(分子量 2、水素)から比較的大きな条件(分子量 28、窒素)までを想定する。(トリクロロシランを水素中に高濃度で用いた場合も、この密度範囲内に含まれる。)
- (2) これらの混合ガスを用いて室温から測定可能上限温度まで詳細に振動数を測定する。
- (3) 振動数変化幅と混合ガスの密度・粘度の間に成立する関係を確認する。例えば、液体の密度、粘度と振動数変化幅の関係式(D. Shen, et al., Sensors and Actuators B, 119, 99 (2006).))

$$\Delta f \propto (\rho\eta)^x, \quad x=1/2 \quad (1)$$

と照合する。

- (4) 予備測定において、(1) 式は密度と粘度の変化幅が狭い場合にのみ成り立つものの、広い幅に亘っては成立しない。ここで、基本となる振動数が温度に依存して変化することをも考慮して、幅広い温度と濃度に亘って成立する関数を検討する。
- (5) 次に、それら条件のうち成膜が進行し得る条件に着目して詳細に測定し、その様子を基に、化学反応により生じる環境の変化、成膜速度の変化、などを推定する。成膜が進行し得る温度に昇温して前駆体(モノメチルシラン、トリクロロシラン)を導入した場合の振動数の変化を測定する。例えば、成膜が進行しない場合と進行する場合の差から成膜の進行を検出する方法を検討する。そして、その成膜検出が可能になる最低温度を評価する。実際に基板上に成膜を行い、その結果を TEM などで評価して比較することにより、本研究の方法の妥当性を判断する。
- (6) 最後に、成膜と流体特性の変化を総合して、振動数に影響する要因を整理し、CVD 装置内の成膜に関わるプロセスの全体像を理解する。更に、この知見を活かして、例えば前駆体導入に際して生じる不安定現象について下記を行う。

反応熱による基板表面温度の変化と定常状態到達に要する時間の評価

流体物性(密度・粘度など)の変化と定常状態到達に要する時間の評価

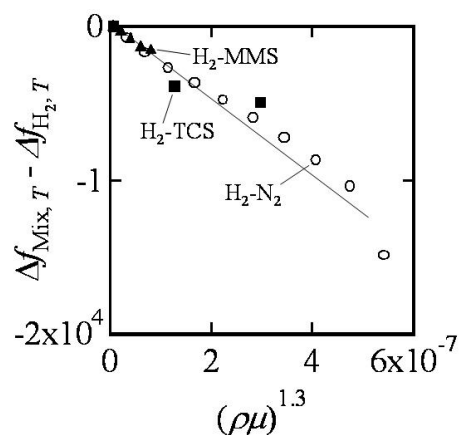
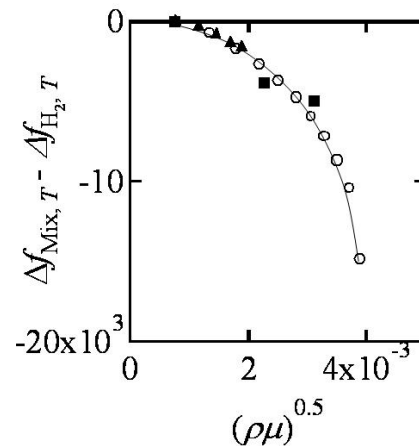
その他、攪乱により発生する不安定状態と定常状態到達に要する時間の評価

これらにおいては、必要に応じて排出側に

も圧電性結晶振動子を導入し、そこにおける振動数変化を参照しながら、反応器内の状態推定を試みる。

4. 研究成果

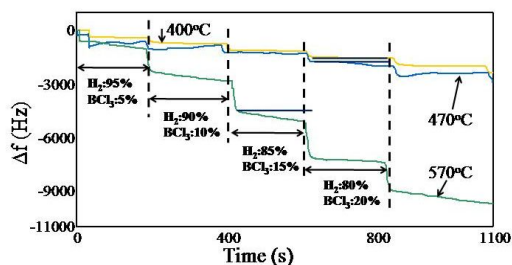
混合ガスとして、ガス密度が最も小さい条件から比較的大きな条件までを想定し、これらの混合ガスを用いて室温から測定可能上限温度まで詳細に振動数を測定した。振動数変化幅と混合ガスの密度・粘度の間に成立する関係を確認するため、液体の密度、粘度と振動数変化幅の関係式 $f=(\quad)^x$ ($x=0.5$) と比較し、基本となる振動数が温度に依存して変化することをも考慮して、幅広い温度と濃度に亘って成立する関数を検討した。その結果、上記の式を用いた場合、 $x=1.3$ を用いることにより振動数変化を直線の形に表すことができた。また、温度変化を表す関数に f の関数を併せることにより、幅広い温度とガス物性の変化を関数に表すことができた。



密度、粘度と振動数変化幅の関係式の検証
($x=0.5$ と 1.3 の比較)

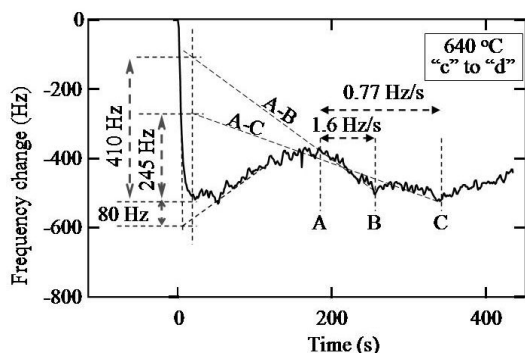
次に、成膜が進行し得る条件に着目して詳細に測定し、その様子を基に、化学反応により生じる環境の変化、成膜速度の変化、などを推定した。成膜が進行し得る温度に昇温して前駆体(トリクロロシラン(TCS)、三塩化ホウ素(BCl_3))を導入した場合の振動数の変化

を測定した。400~570 において水素に BCl_3 を種々の濃度で混合したところ、400 においては BCl_3 の濃度を増加させた際に流体物性（密度・粘度）に応じて振動数が段状に減少するものの、その後は一定に保たれることから、成膜は生じていないものと判断された。ここで温度を高くしたところ、470 においては、 BCl_3 濃度変化による段状の変化を呈した後に極めて穏やかに経時的な振動数減少が認められた。更に昇温したところ、570 においては経時的な振動数の減少が明らかに認められた。これにより BCl_3 は 470 付近で成膜を伴う化学反応を開始すると考えられた。TCS の成膜最低温度が 470 付近であることを併せ、400~570 において TCS と BCl_3 を混合したところ振動数の減少が観察され、混合した場合にも 470 付近で成膜が開始されることが把握された。得られた膜の中から二次イオン質量分析 (SIMS) によりホウ素が検出されたことから、本研究の方法が妥当性であることを判断した。



成膜条件毎の振動数の変化

CVD 装置内における加熱の変化とガス物性の変化により生じた非定常状態が緩和されて定常状態に達するまでの時間を時定数として表現し、その後の時間における振動数変化が成膜によることを決定した。同時に、ガス物性に起因する基板温度変化が成膜速度に影響を与えない程度であることを把握した。反応熱の計測については、ガス操作時の圧力変動などが大きかったために見積もれなかったものの、圧力変動は数秒以内に終了することが分かり、成膜速度への影響は小さいものと推定された。



成膜開始時の振動数の変化 (温度変動評価)

以上を基に、CVD におけるガス条件の変化

による成膜の変動は比較的小さいことが把握された。一方で、ガスバルブ操作による圧力変動などは極めて大きいことが分かり、これを抑えれば、更に安定な成膜が可能になると推定された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計4件)

(1) Kento Miyazaki, Ayumi Saito and Hitoshi Habuka, In Situ Measurement for Evaluating Temperature Change Related to Silicon film Formation in a $\text{SiHCl}_3\text{-H}_2$ System, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 査読有, 5 (2016) P16-P20. doi: 10.1149/2.0101602jss

(2) Ayumi Saito, Kento Miyazaki, Misako Matsui and Hitoshi Habuka, In-situ Observation of Chemical Vapor Deposition Using SiHCl_3 and BCl_3 Gases. Physica Status Solidi C 査読有 12 (2015) 953-957. DOI 10.1002/pssc.201510002

(3) Hitoshi Habuka and Yurie Tanaka, In-Situ Monitoring of Chemical Vapor Deposition from Trichlorosilane Gas and Monomethylsilane Gas Using Langasite Crystal Microbalance, Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 査読有, 3 (2013) 61-66. DOI 10.4236/jsemat.2013.31A009

(4) Hitoshi Habuka and Misako Matsui, Langasite Crystal Microbalance Frequency Behavior over Wide Gas Phase Conditions for Chemical Vapor Deposition, Surface and Coatings Technology, 査読有, 230 (2013) 312-315.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.052>

〔学会発表〕(計10件)

(1) 宮崎賢都, 齋藤 あゆ美, 松井美沙子, 羽深 等, CVD 装置内熱挙動のランサイト結晶振動子によるその場測定, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 平成 27 年 9 月 14 日, 名古屋 (名古屋国際会議場)

(2) Ayumi Saito, Kento Miyazaki, Misako Matsui, and Hitoshi Habuka, In-situ observation of chemical vapor deposition using SiHCl_3 and BCl_3 Gases, EuroCVD20, 平成 27 年 7 月 14 日, Sempach, Switzerland

(3) Hitoshi Habuka, Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Observed by Langasite Crystal Microbalance, BIT 's 4th Annual World Congress of Advanced Materials-2015, 平成 27 年 5 月 28 日, Chongqing, China.

(4) Hitoshi Habuka, In-Situ Observation of Chemical vapor deposition Using Langasite

Crystal Microbalance, Collaborative Conference on Crystal Growth 3CG 2014, 平成 26 年 11 月 3 日, Holyday Inn. Phuket, Thailand

(5) 齋藤 あゆ美, 宮崎賢都, 松井美沙子, 羽深 等, ランガサイト結晶振動子を用いたその場測定による SiHCl₃-BCl₃ 混合系化学気相堆積の観察, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 平成 26 年 9 月 19 日, 北海道大学、札幌市

(6) Hitoshi Habuka, Langasite Crystal Microbalance for In-Situ Monitor of Chemical Vapor Deposition, IUMRS-ICA2014, 平成 26 年 8 月 26 日, 福岡大学, 福岡市

(7) 松井美沙子, 齋藤 あゆ美、羽深 等, ランガサイト結晶振動子による化学気相堆積プロセス測定法(1), 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 平成 25 年 9 月 19 日, 同志社大学、京都

(8) 松井美沙子, 羽深 等, ランガサイト結晶振動子による化学気相堆積プロセス測定法(2), 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 平成 25 年 9 月 19 日, 同志社大学、京都

(9) Hitoshi Habuka and Misako Matsui, Langasite crystal microbalance frequency behavior over wide gas phase conditions for chemical vapor deposition, EuroCVD19, 平成 25 年 9 月 3 日, Varna, Bulgaria

(10) Hitoshi Habuka, Misako Matsui and Ayumi Saito, Method for Determining Chemical Vapor Deposition Occurrence Using Langasite Crystal Microbalance, Proceedings pp. 182-186, Aug. 11-16, 2013, 17th International Conference of Crystal Growth and Epitaxy, 平成 25 年 8 月 14 日, Univ. Warsaw, Warsaw, Poland

6. 研究組織

(1) 研究代表者

羽深 等 (Hitoshi Habuka)・国立大学法人
横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：40323927