

# Guest Forum

特集寄稿

## 第2回 堀場雅夫賞 審査委員講演

### MOCVDプロセスにおける in-situモニタリングの重要性 と今後の展望



舟窪 浩  
Hiroshi Funakubo

東京工業大学大学院  
理工学研究科  
助教授  
博士(工学)

高温超伝導物質、巨大磁気抵抗効果酸化物、強誘電体酸化物などの多成分酸化物薄膜では、更なる多成分化により優れた特性を持つ新物質の発見や改良への期待が高まっている。このデバイス作製では、特性を左右する組成再現性が重要であり、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition: 有機金属気相成長)法が注目されている。Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT)薄膜を例に、このMOCVD法の薄膜作製における反応メカニズムや組成制御のような基礎原理の確認やMOCVD工業化プロセス上の最適化条件を抽出するために、フーリエ変換赤外分光 (FTIR)法が有効なツールであることを、実際の測定データをもとに解説する。更にFTIRをin-situモニタとして用いることにより、MOCVDプロセスのオンラインフィードバック制御機器として実装したプロセスを提案し、一部実験結果を報告する。最後に、今後の展望について言及する。

### はじめに

高温超伝導物質 (Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Cu-O)、巨大磁気抵抗効果酸化物 (La-Ca-Mn-O)、強誘電体酸化物 (Pb-Zr-Ti-O, Sr-Bi-Ta-O) など多成分酸化物薄膜材料の開発が、最近急激にいろいろな分野で目立ってきている。多成分酸化物薄膜のデバイス作製法として、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition: 有機金属気相成長) プロセスは、高いステップカバレッジ、高析出速度、広範囲での組成均一性など、非常に優れた特徴を持っている。多成分酸化物薄膜デバイスの特性は組成に大きく依存し、組成の最適化と再現性の確保が重要である。これまではプロセス条件をトライ・アンド・エラーで求めることで達成されてきた。今後、全く新しい材料を開発するためには、元素数の増加は避けられず、同じ方法では膨大な時間と費用が必要となってしまう。図1にMOCVD法によるPZT<sup>1</sup>の析出モデルを示すが、原料の供給速度と共に、基板上に到達するまでの気相反応と基板上的反応を把握することが重要で、これらを同時にin-situモニタしてフィードバックするシステムの開発が求められ

る。

本講演では、PZT薄膜を例にFTIRを使用したMOCVDプロセスにおけるin-situモニタリングの有効性を示すと共に今後の展望について述べる。

\*1: チタン酸ジルコン酸鉛 (Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>) 薄膜は、残留分極が大きく強誘電体メモリに、また優れた圧電特性からアクチュエータ等に应用されている。

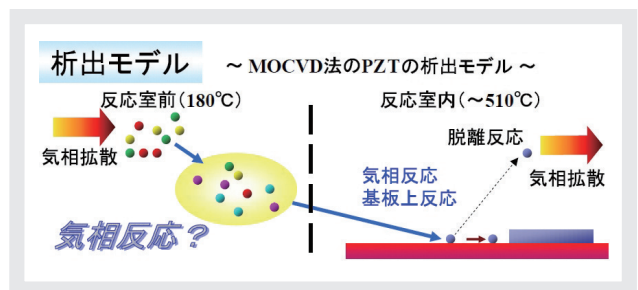


図1 析出モデル ~ MOCVD法によるPZTの析出モデル~

## 基礎的確認

実験装置は、**図2**のように反応室へのバイパスにFTIR分析計を設置した構成で、FTIR分析計は市販のFTIRにガスセルを付けただけのものである。

原料ガスの温度が180℃と高く、S/N比の高い分析データが得られるかとの疑問や、FTIR法での多成分分析の実績がない状況で、測定濃度が非常に低いこと、窓材の安定性など、いくつか未確定要素がある中で実験を実施した。実験条件を**表1**に示す。

表1 実験条件

使用原料	$Pb(C_{11}H_{19}O_2)_2$ , $Zr(O \cdot t-C_4H_9)_4$ , $Ti(O \cdot i-C_3H_7)_4$
FTIR測定条件	波数分解能 4 $cm^{-1}$ TGS検出器 積算回数 100回
ガスセル条件	光路長 0.1 m 材質 SUS316
ガス化条件	バブリング法(昇華法)
測定気体分圧	$Pb(C_{11}H_{19}O_2)_2$ : 0.003-0.100 Torr
	$Zr(O \cdot t-C_4H_9)_4$ : 0.002-0.056 Torr
	$Ti(O \cdot i-C_3H_7)_4$ : 0.005-0.119 Torr
析出速度	2 nm/min → 60分間検出

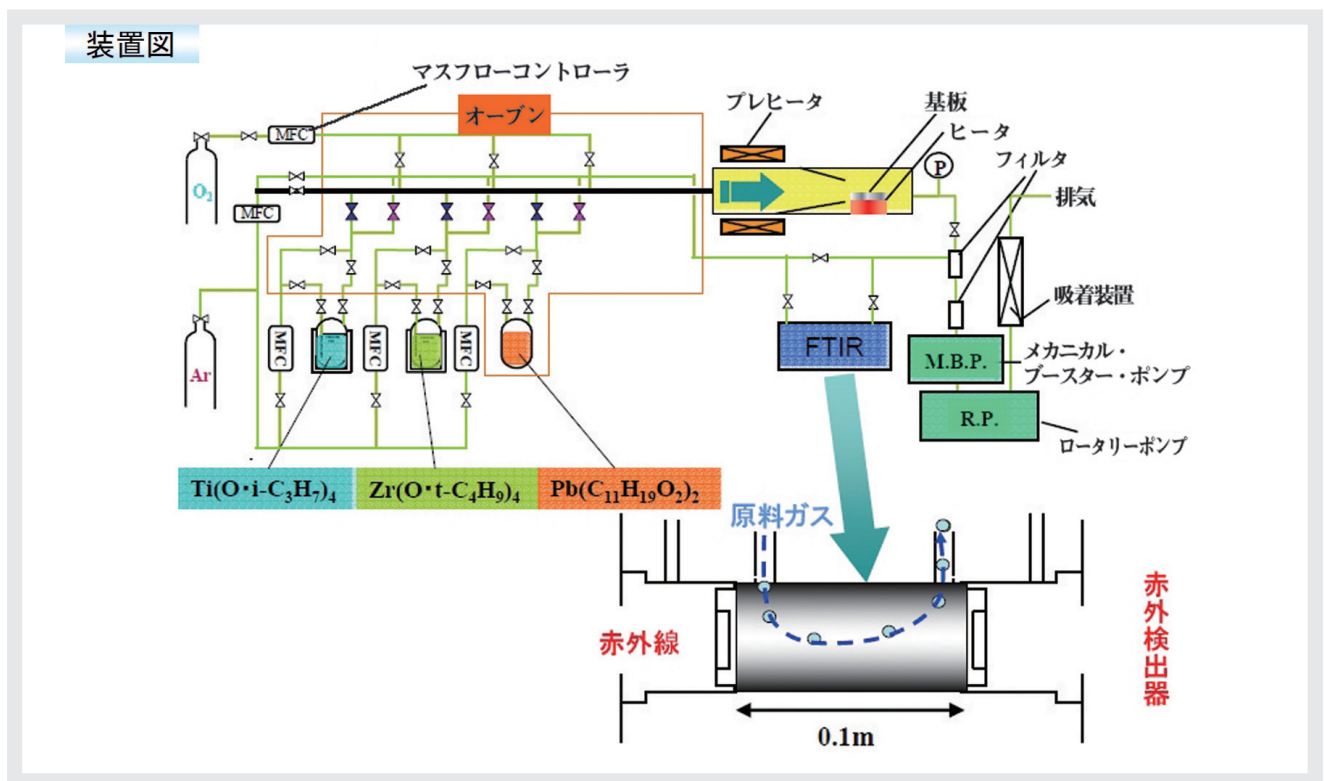


図2 実験装置模式図

## FTIRの有効性の確認

### スペクトルと直線性

**図3**に、本実験によって得られたPZTの各原料ガスの単体気相スペクトルと、矢印で示す波数における濃度と吸光度の直線関係を示す。Zr原料スペクトル中の矢印で示すピークはZrとOのボンドによるもので、膜を形成するガスにZrのガスが存在する証拠として画期的なものである。残念ながらPbとOでは観測できていないが、TiとOのボンドは同様に観測されている。

このように、FTIRをCVD装置に付けて測定が可能で、直線性もダイナミックレンジも取れることが確認できた。

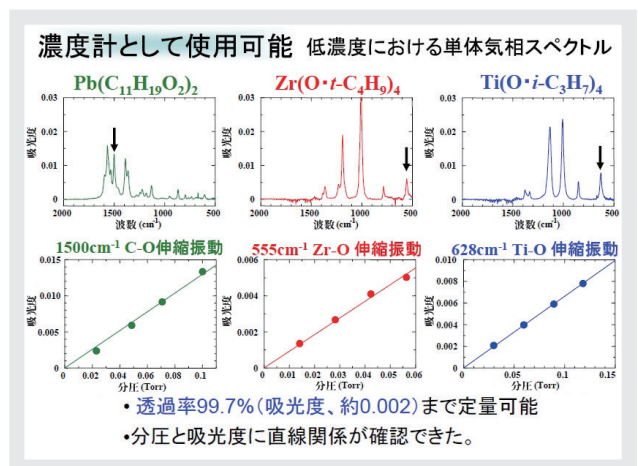


図3 低濃度における単体気相スペクトルと直線性

### 気相反応の確認

Zr(O・t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>とTi(O・i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>の混合スペクトル(図4)から、ZrとTiの各原料単体スペクトルの和と混合気体のスペクトルに相異のあることがわかる。この相異はガスの混合により気相反応が発生していることを示している。更に、ZrとTiの原料ガス供給速度比を変えて混合すると、Zr原料由来のピーク位置とTi原料由来のピーク位置が、系統的にきれいにシフトしていくデータが得られた(図5)。

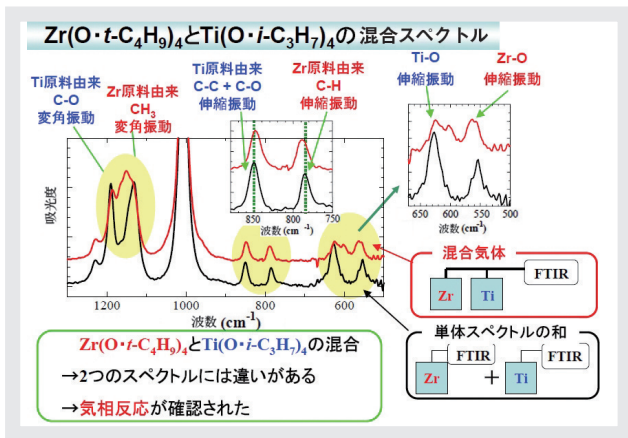


図4 Zr(O・t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>とTi(O・i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>の混合スペクトル

### 気相反応(Zr+Ti原料系)

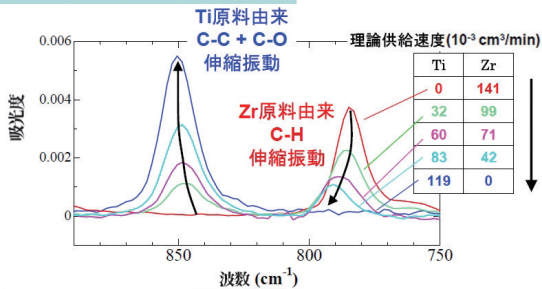


図5 気相反応(Zr+Ti原料系)

### 組成制御性

図5のZr原料由来のスペクトル強度とTi原料由来のスペクトル強度の比と、実際の薄膜の組成比との間には原点を通る直線性があることを確認できた(図6)。このことから、FTIRをin-situモニタに用いると、薄膜組成を制御できることがわかる。つまりFTIRのスペクトルを確認することで、捨てバッチなしに製膜できることになる。

### 組成制御性(Zr+Ti原料系)

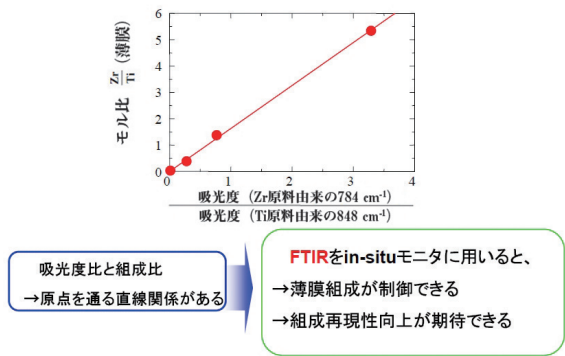


図6 組成制御性(Zr+Ti原料系)

### FTIRの溶液気化法への適用

バブリング法などの従来の原料供給系は原料蒸気圧で制限を受けるため、大量生産を可能とするだけの供給量が作り出せない。そこで、溶媒に原料を溶解させて気化器に液送し、強制的に気化する溶液気化法が主流になっている。溶媒に原料を溶かす場合、原料は溶媒の1/1000程度の濃度であり、溶媒のスペクトルがバックグラウンドとなるため、分析の難易度が高くなる。

FTIRのスペクトルは安定で、図7に示すように、Pb原料のジピバロイルメタナト鉛(Pb(DPM)<sub>2</sub>)と溶媒のテトラヒドロフラン(THF)の混合気化ガスのFTIRスペクトルから、THF単体のFTIRスペクトルを減算することで、原料本来のスペクトルが得られることを確認した。また、原料供給量と吸光度に直線関係があることも確認できた。更にZr,Ti,Pbの混合原料気体のスペクトルでも同様に、溶媒スペクトル成分を差し引いて各混合ガス濃度の検出が可能であった。

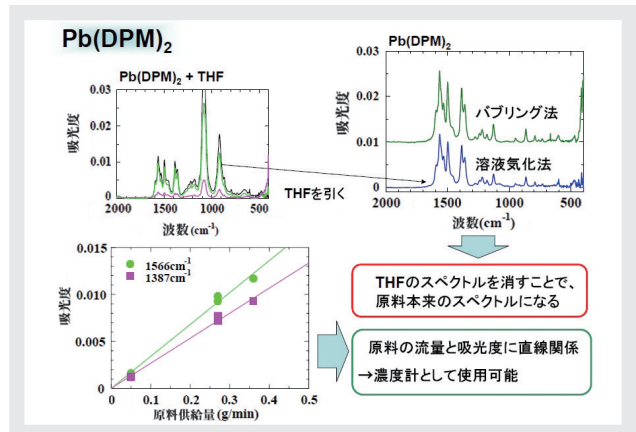


図7 THF溶媒スペクトルの減算によるPb(DPM)<sub>2</sub>スペクトルの算出

## 工業化プロセスへの応用 プロセス最適化への適用

気化器で気化する方法は、原料の熱変成や粒子の発生、また気化器内の残渣によるガス供給量のばらつきなど、気化ガス濃度の不安定要因を持っている。原料を安定した濃度で供給するためには、温度や流量の最適条件を求める必要があるが、どのようにして最適条件を求めるかが大問題となる。従来、1つの原料の最適化に1ヶ月はかかっていた。これを、FTIRを利用することで圧倒的に迅速化できることを示す。

### 気化器温度の最適化

気化器は、①原料の熱分解温度以下、②気化器内に残渣が生じる温度以上の、安定供給温度内で操作する必要がある。更に、③気化器出口ガス濃度を測定し、ガス濃度の安定性を確認することが重要である。これらをFTIRで測定することで、迅速に気化器温度の最適条件を求めることができる。

#### ①原料の熱分解温度の確認

気化器の温度を変えて、気化ガスをFTIRで測定すると、 $Zr(O \cdot t-C_4H_9)_4$ では180℃以上で、原料成分スペクトルの吸光度が低下し、同時にイソブテンという分解物のスペクトルが観測される。同様に、 $Ti(O \cdot i-C_3H_7)_4$ では250℃を越える温度で、原料成分スペクトルの吸光度が低下し、同時にプロペンという分解物のスペクトルが観測される。

#### ②原料の未気化温度の確認

$Pb(DPM)_2$ の吸光度は100℃付近から増加し、180℃付近から300℃付近までフラットとなる(図8)。このデータからは、気化器内温度の最適条件は、未気化物が生じない約200℃以上で、分解が始まる約300℃以下ということになる。この最適温度を確認するのに、1つの条件で3時間なり原料を気化した後に気化器を開けて残渣を全部測るといような従来の方法だと、1原料あたり数日かかることになる。原料は高価(リッター数十万円)で、確認のための費用と時間を考えると、FTIRの有効性がわかる。

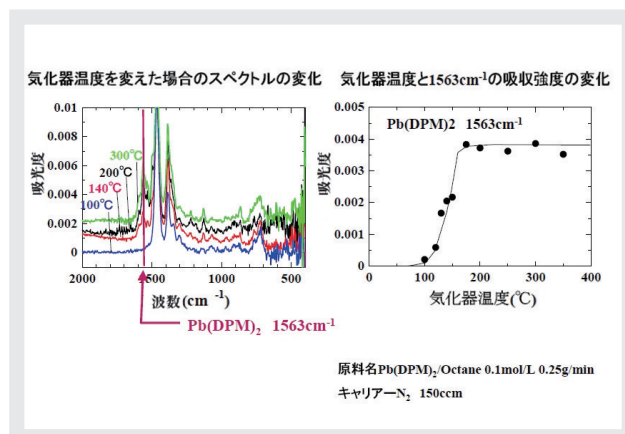


図8 気化器内未気化物の確認

#### ③気化器出口ガス濃度の測定

原料供給量の安定化のためには、気化器出口でのガス濃度のモニタが最も重要である。図9は、FTIRで測定したPb原料ガス濃度の時間変動グラフであるが、250℃に比べ210℃で濃度むら大きい。この原因は、原料と溶媒の蒸気圧の差から、気化器のノズル先端で溶媒が先に飛んで原料が凝縮するために原料ガス濃度が下がり、その後凝縮された原料がノズルから気化して原料ガス濃度が上がると考えられる。前項で、 $Pb(DPM)_2$ の気化器内最適温度は200～300℃との結果であったが、これは時間的に安定した後の場合であり、250℃に設定することで最初から最適化できることが、FTIR分析によってわかった例である。

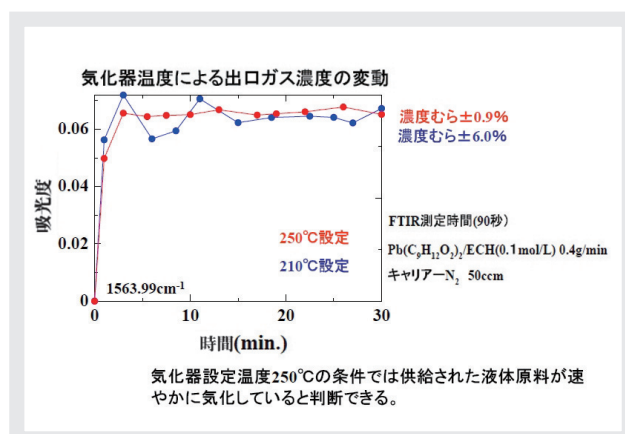


図9 気化器出口ガス濃度の変動

## 析出プロセスの最適化

原料供給速度と膜組成比及び基板析出速度との関係を、図10に示す。ZrとTiについては原料供給速度が一定にもかかわらず、Pb原料を供給していくと析出速度が減少し、更に組成比も変化している。これは、原料同士の気相反応により、基板表面のZrとTiの原料ガス濃度が変化して低くなっているためであることがFTIR測定で明らかとなった。

FTIRスペクトルから観測されるZrとTiの原料ガス濃度と実際の析出速度とは同じ傾向を示すため、反応室前のFTIRスペクトルを測定することによって、析出速度の見積もりが可能である。

一方Pbについては、Pb原料の供給速度増加に対してFTIRスペクトルから観測されるPb原料ガス濃度は比例的に増加し濃度変化しない領域はないことが確認できた。析出速度が変化しない領域のPbについては、基板上にPZTとPbOが析出するが、成膜温度が高いため、蒸気圧の高いPbOが選択的に再蒸発し、Pbを過剰に導入してもPZT単体膜を形成するプロセスウインドといわれる領域での析出である。これは気相反応ではなく、基板上の反応によるものと考えられる。

このように、PZTの組成制御のためにFTIRを用いて気相反応をモニタすることは非常に有効な手段であることがわかった。

フィードバック制御プロセス  
実験システムの概要

PZTプロセスでのPZT混合ガスのスペクトル分析をFTIRで行い、その結果をオンラインでフィードバックして、原料の供給量を制御し所要の原料ガス濃度を得る実験を行った。FTIR分析計の混合ガスのスペクトルデータから各原料成分の濃度補正値を演算し、変換部を通して気化供給装置の液体マスフローコントローラのパルプを制御するもので、原理的に液体マスフローメータは不要となっている。例えば溶媒中の原料濃度が微妙にずれている場合が起こり得るが、管理不良として原料メカに返却するのではなく、プロセス側で対応可能にしようとするものである。

実験の結果、FTIRによるフィードバック調整により濃度変動を1~2%の範囲内に抑えることができ、FTIRを使わない場合との優位性を確認できた。重要な点は、PZTの各単体ガスではなく混合ガスをモニタしてフィードバックするので、FTIRが1台で済むことである。

この既存MOCVD装置を用いたフィードバック試験を通じて原料系フィードバック制御に関する一連の処理手順が確立でき、その手法に基づいた実験検証も良好な結果が得られた。

今後の課題は、FTIRの感度向上や更に別の手軽な検知手段(熱伝導セル等)にも対応したフィードバックシステムを構築することである。

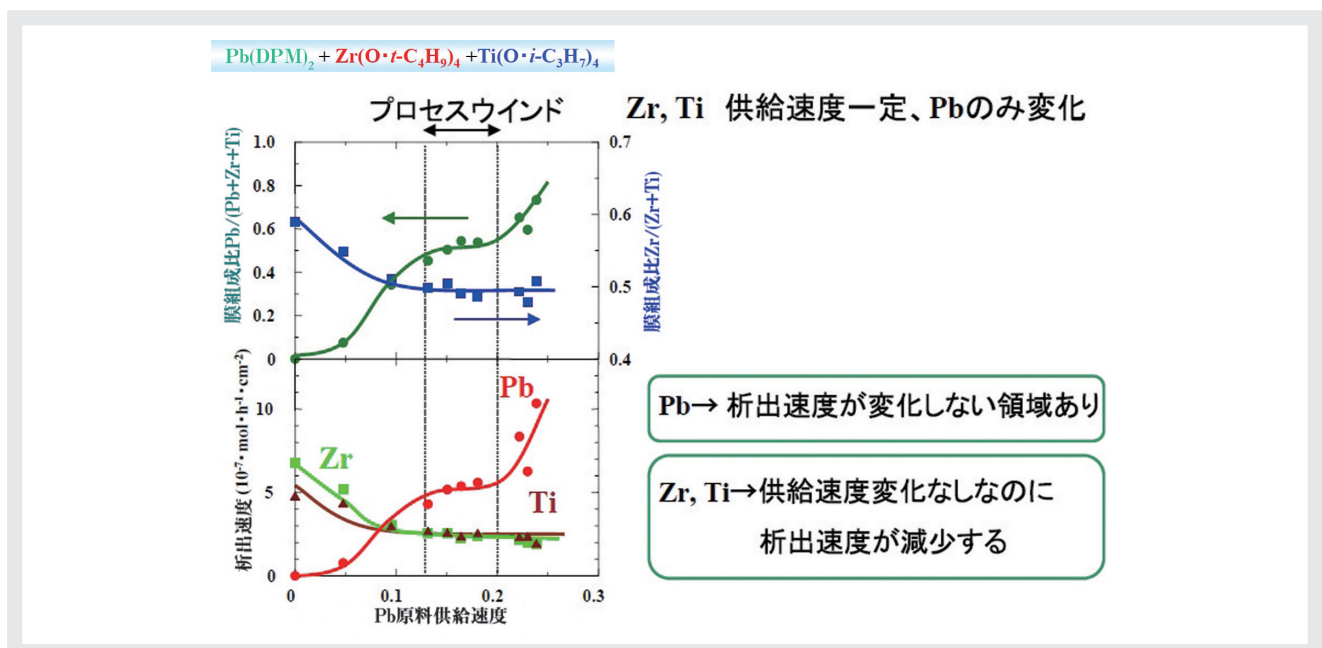


図10 原料供給速度と膜組成比及び基板析出速度

## おわりに

FTIRをin-situモニタとして用いることにより、最適気化条件の設定や従来技術では難しいとされていた溶液原料の安定気化供給を実現してPZT薄膜作製のMOCVDプロセスのめどが立った。FTIRを使うと最適化が非常に速く、析出メカニズムの難しいCVDの反応解析にも威力を発揮し、開発レベルで非常に有効である。特に原料を変更した時の解析に役立つと考えられる。

今回はガス解析にFTIRを使って組成制御性が向上した装置を開発したが、1つ分析手段を入れるだけで、今までわからなかったことや、どうやってやるかについてのアイデアがなかったことに対してかなりの知見が得られた。膜のin-situ解析はもっと重要になるので、今後、更に多成分の製膜を行うためには、FTIR以外の分析計を含めたトータルなソリューションを持つ分析計メーカーと一緒に装置開発に携わっていくことが必要と考える。

## 謝辞

本稿は、平成13年度経済産業省地域コンソーシアム即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業の成果をまとめたものであり、共同研究していただいた方々に感謝いたします。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2005年6月16日)より抜粋>