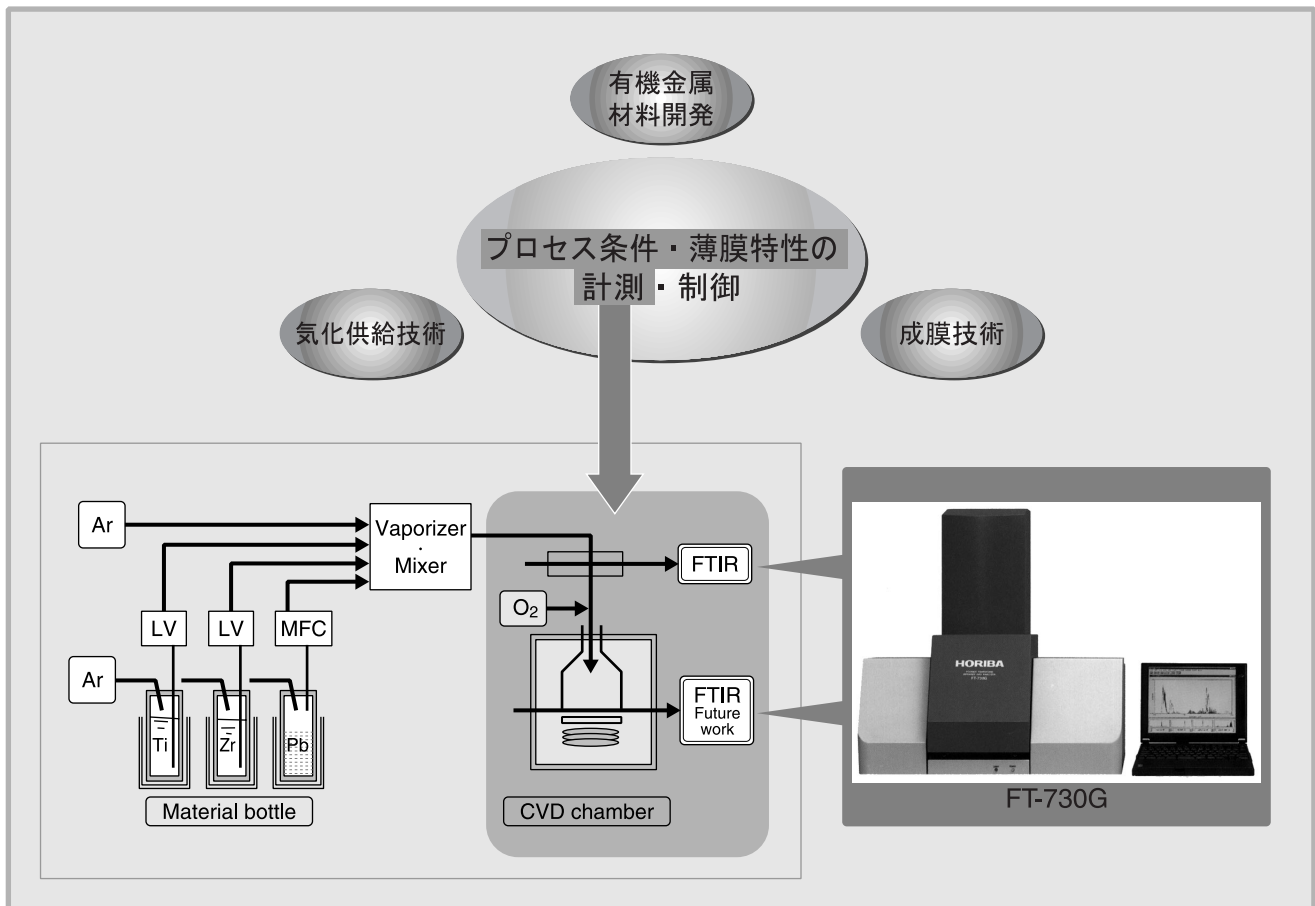


MOCVD 原料の FTIR によるガスフェーズ計測

Gas Phase Analysis of MOCVD Materials by FTIR

佐竹 司



要旨

強誘電体材料が薄膜化され、半導体デバイス(FRAM)として実用化されようとしている。薄膜の材料と製法は各種提案されているが、本研究では、とくにMOCVD成膜法とPZT原料に注目した。MOCVD装置に供給される鉛、チタン、ジルコンの3種類の原料の気相状態をホリバのFTIRガス分析計FT-730で計測したところ、気化・混合部ですでに中間体を形成していることを確認した。これらの結果から、MOCVD装置の原料供給系を含むFRAMの研究開発や生産プロセスにおいて、FTIRが大変有用なツールとなるものと期待される。

Abstract

The ferroelectric thin film is going to be put to practical use as a semiconductor memory device of the next generation. Although various kinds of material and deposition technique for this film are proposed now, the optimum deposition conditions are not yet established. Then we have measured infrared spectrum of three gases that was supplied as source materials for MOCVD using Horiba's gas analyzer, the FT-730. And we have found that some intermediate products is formed in evaporation / mixture chamber. It is expected that FTIR is a very useful tool in the research laboratory or the production process of FRAM.

1 はじめに

フーリエ分光法の基本的な原理上の優位性は1950年頃に提唱された¹⁾。その後、ガスレーザの開発や高速フーリエ変換(FFT)のアルゴリズム開発など基盤技術の進化とともにFTIRは進歩してきた。なかでも、1980年代に汎用化したのは、とくにマイクロコンピュータの低価格化と高速化に負うところが大きく、まさに半導体技術の進展に支えられて、FTIR測定器が容易に利用できるようになったと言っても過言ではない。

強誘電体メモリ(FRAM)は、半導体素子の高速動作および大規模処理を支えるデバイスとして研究開発が進んでおり、現在では生産技術面の検討がなされている。強誘電体薄膜の成膜手法としては、ゾルゲル法、スパッタ法など各種あるが、本研究では、高速成膜に向いている有機金属原料を使った化学的気相成長法(MOCVD)に着目し、FTIRにより薄膜用原料の気相状態の計測を試みた結果を報告する²⁾。

通常、MOCVD法による成膜用原料は液体または固体であり、CVDチャンパーへは気化した後に供給される。そこで、FTIRにより原料ガスの状態をモニタし、原料供給の制御系にフィードバックすることにより、成膜技術の開発や半導体生産プロセスの安定化に貢献することを目指している。

2 測定対象

図1に、MOCVD法による成膜装置と原料供給系の一例を示す。図では、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)の成膜を行う例を示している。薄膜原料はそれぞれ原料ボトルに充填し、成膜プロセスに最適な蒸気圧を得る温度に恒温化される。原料はアルゴンなどのキャリアガスによりそれぞれ気化・混合部に圧送され、ここでガス化し混合されて、最終段で酸素を添加しCVDチャンパーへ送られる。FTIRは図中に示したように、気化・混合部内の計測を行う。

FRAM用の原料の例を表1に示す。原料は製膜技術の進展とともに改良、あるいは開発がなされている。

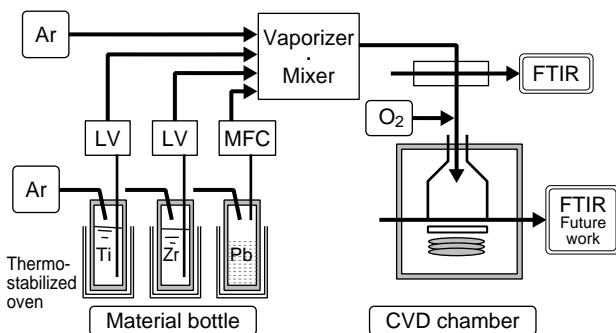


図1 MOCVD法による製膜システム例

	Chemical Formula	Melting point°C	Properties
For PZT	Pb (C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₂	130	white/solid
	Zr (O-t-C ₄ H ₉) ₄	3	light brown/liquid
	Ti (O-i-C ₃ H ₇) ₄	20	colorless/liquid
	Ti (O-i-C ₄ H ₉) ₄	4	lightbrown /liquid
	Ti(O-i-C ₃ H ₇) ₄ (C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₂	160	light yellow/solid
For SBT SBTN	Sr (C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₂	210	white/solid
	Bi (O-t-C ₄ H ₉) ₃	150	white/solid
	Bi (O-t-C ₅ H ₁₁) ₃	90	white/solid
	Bi (C ₆ H ₅) ₃	80	white/solid
	Ta (OC ₂ H ₅) ₅	21	colorless/solid · liquid
	Ta (O-i-C ₃ H ₇) ₅	107	white/solid
	Nb (OC ₂ H ₅) ₅	6	amber/liquid
	Nb (O-i-C ₃ H ₇) ₅	5	white/solid
	Sr[Ta(OC ₂ H ₅) ₆] ₂	130	white/solid
	Sr[Ta(O-i-C ₃ H ₇) ₆] ₂	256	white/solid
	Sr[Nb(OC ₂ H ₅) ₆] ₂	120	white/solid
Sr[Nb(O-i-C ₃ H ₇) ₆] ₂	250	white/solid	

表1 MOCVD用原料の例

3 ガス測定試験

PZTの成膜条件を想定し、ホリバのFTIRガス分析計FT-730および専用ガスセルを用いてガススペクトルを測定した。

図2に原料の化学構造を、図3に測定状況、表2に測定条件をそれぞれ示す。

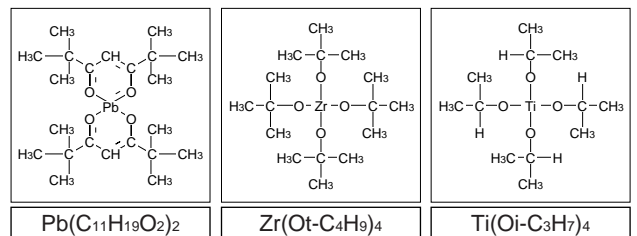


図2 測定試料と分子構造

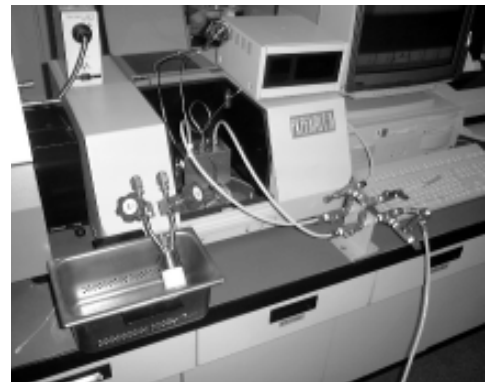


図3 ホリバのFTIRとガスセル

FTIR measurement condition	Resolution	4cm ⁻¹
	Measurement time	90s
Gas cell condition	Detector	TGS
	Optical path length	0.1m
	Body material	SUS316
	Window material	KRS-5
Vaporization	Temperature	25 ~ 140°C
	Directly vaporized in gas cell	

表 2 測定条件

4 測定結果

4.1 単成分の吸収スペクトル

3種類の原料それぞれを気化させたときの吸収スペクトルを図4に示す。スペクトル中のとくに低波数域に金属酸素結合に由来するピークが見られる。これは、それぞれのピークに着目することにより、物質の識別が可能であることを示す。

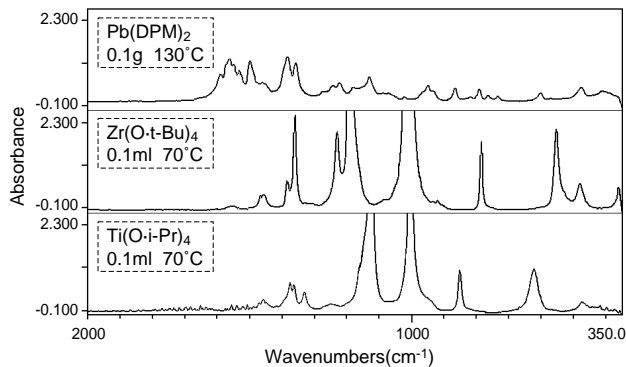


図 4 各原料の赤外吸収スペクトル

4.2 混合ガスのスペクトル

CVDチャンバーへは混合状態で原料が投入されるため、次にその予備試験として混合状態を計測した。

図5はZr原料とTi原料を混合させた状態のスペクトルを示す。図中、2段目のスペクトルが混合状態である。上段および中段の単成分状態と比較すると、混合によって消失するピークや、中心波数がシフトするピークが観察される。これは、混合状態においてそれぞれ単独で存在するのではなく、分子の結合状態も変化していることを示唆している。

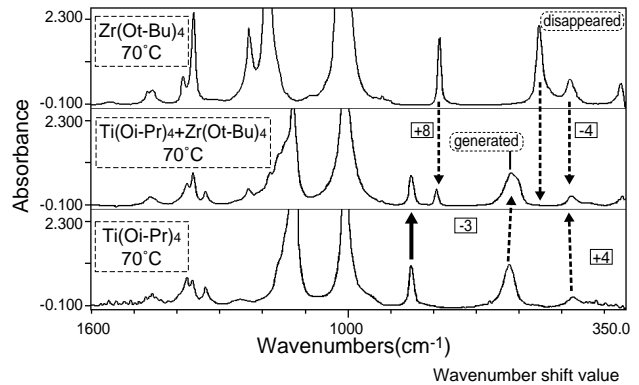


図 5 ZrおよびTi原料の混合時の赤外スペクトル

さらに、Pb原料をさきの2成分に添加した後の赤外スペクトルを図6に示す。3成分が混合することにより、単成分のスペクトルとは様子が大きく異なることを表している。すなわち、原料が混合されることにより、成膜前にすでにPZTの中間体が形成され、その状態でCVDチャンバー内で強誘電体PZT膜として堆積されているものと推察される。

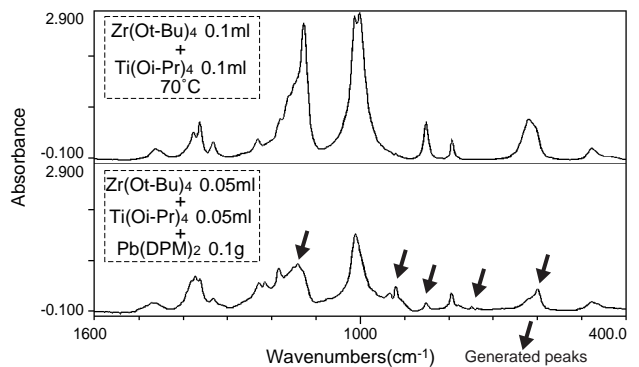


図 6 Pb,ZrおよびTi原料の混合時の赤外スペクトル

5 今後の展開

FRAMの実用化にあたり、短期的な視野に立って考えると、PZTは製膜温度の点でSBTに比べて有利だと言われている。一方、素子特性の点からはビスマス酸タンタル酸ストロンチウム(SBT)が長期的には台頭してくるものと思われる。

これらの技術動向を考慮して、今後の計測器の課題としては次のようにをまとめられる。

- SBT系原料に対しても計測のできる高温対応ガスセルの開発
- 新規開発原料への迅速な対応
- 生産装置への組み込みを想定したFTIRの小型化および堅牢化
- 濃度のキャリブレーションシステム開発³⁾

6 おわりに

強誘電体薄膜のPZTに着目し、MOCVD装置に供給される原料の混合状態をFTIRにより計測し、原料が中間体を形成していることを推察できるデータを得た。これは、成膜法の開発において最も重要な膜の組成制御に対して⁴⁾、新しいパラメータを提案できるものと考えられる。

またFTIRは、その分光測定能力の高さを生かして半導体生産装置に組み込まれることにより、生産プロセスの制御センサとして活躍する場があることを確信している。

参考文献

- 1) P.R.Griffiths, J.A.de Haseth,
Fourier Transform Infrared Spectroscopy,
John Wiley, New York (1986)
- 2) 舟窪, 佐竹 第61回応用物理学会学術講演会
講演予稿集 5p-G-9 (2000)
- 3) 佐竹: 特許出願中
- 4) H.Funakubo et al. J.Chemical Vapor Deposition,
Vol.2 Jan P.218 (1994)



佐竹 司

Tsukasa SATAKE

半導体システム開発部
マネージャー