

TTIP(Titanium tetraisopropoxide)とTEOSを用いる広範囲な屈折率制御

[サムコ(株) 開発部]

サムコでは独自技術であるカソードCVD法を用いたTEOS-SiO₂高速成膜用プラズマCVD装置をラインナップしており、同技術をTiO₂等の成膜プロセスにも応用し、ユーザーに提供してきた。今回、TTIPを用いたキャリアガスを必要としない蒸気圧ガス供給システムを開発した。TiO_x成膜プロセスと、そのプロセスを応用し、広範囲の屈折率制御を可能としたSi_xTiO_y膜の特性について紹介する。

■はじめに

これまでサムコでは、独自技術¹⁾²⁾を用いたTEOS (Tetraethyl orthosilicate)-SiO₂高速成膜用プラズマCVD装置を販売しており、同技術を応用して液体原料を用いたTiO₂の成膜プロセスを開発し、光学用途で研究機関等に提供してきた。また、TiO₂の屈折率(N)は2.49³⁾(@632.8 nm、以下同様)と、SiO₂のN=1.46⁴⁾との屈折率差が非常に大きいことから、TEOSとTiの液体原料を成膜室へ同時供給して成膜を行うことで、広範囲の屈折率制御が可能と考えられる。しかし、従来の成膜プロセスではTEOSとTi原料を成膜室に同時供給することは困難であった。すなわち、原料自体の蒸気圧により供給するTEOSに対して、Ti原料はキャリアガスを使用して液体原料から原料ガスを発生させて供給するためである。

今回、キャリアガスを用いることなく使用できる蒸気圧ガス供給システムを開発し、TiO_x及びSi_xTiO_y膜の成膜プロセスを開発した。

■実験及び考察

Tiの液体原料として、比較的安価に入手できるTTIP(Titanium tetraisopropoxide)を選択した。また、Si源はTEOSとし、成膜時には原料ガスと共に酸化反応を促進するガスを供給した。この実験ではModel:PD-100STを用いてRF出力30W、プロセス圧力35Pa下で、成膜温度は150℃を標準とした。また、ヒートサイクル安定性検用サンプルのみ、膜質差をより明らかにするために成膜温度を80℃とした。

上記条件で成膜したTTIP-TiO_x膜(N=2.27)に対しXPS測定を行った結果、図1に示すようにTi 2pとO 1sに由来する2本の高強度なピークが454 eV付近と532 eV付近に確認できた。また、これら2本のピークの強度と相対感度係数から求めたO/Ti比は2.5程度でTiO₂のストイキオメトリのO/Ti比(=2)を超えていた。これは、膜中にTi-O結合だけでなくO-O結合も含まれていることを示唆している。

次に、このTiO₂成膜条件をベースに、TTIPとTEOSの流量比を変えて成膜を行い、各条件で成膜した膜の屈折率を測定した。その結果、図2に示すように、TEOS-SiO₂膜のN=1.49からTTIP-TiO_{2.5}膜のN=2.27までTTIPとTEOSの流量比と共に屈折率が変化している。広範囲な屈折率制御が可能であることが確認された。この膜応力を図3に示す。TTIP/(TEOS+TTIP)比率が60%と80%のSi_xTiO_y膜は、ほぼ応力フリーとなることが明らかとなった。また、図4に示すようにTEOS-SiO₂膜ではSiウェハを150℃までの熱処理を行うと、膜応力のヒステリシスが生じている。それに対し、Si_xTiO_y膜は同様の熱処理においてもヒステリシスが小さい安定した膜であることも確認され、Siウェハ上での膜応力の変化量は、TEOS-SiO₂膜の58.7MPaに対し、Si_xTiO_y膜は27.8MPaと1/2程度になった。

■まとめ

今回の検証で、TTIPを用いた蒸気圧ガス供給システムでTiO_{2.5}膜が得られることを確認した。また、TTIPとTEOSを混合することで広範囲な屈折率制御が可能であり、連続的な屈折率変化を膜に施すこともできることから、光学分野への応用が期待される。さらに、低応力で熱変性の少ない安定した膜が低温で得られ、温度変化時にもSiウェハに対する適合性が高いことから、MEMS分野でデバイスにコーティングする保護膜や機能膜としても応用可能であると考えられる。

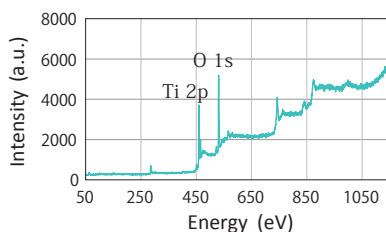


図1.
TTIP-TiO_{2.5}膜の
XPSスペクトル

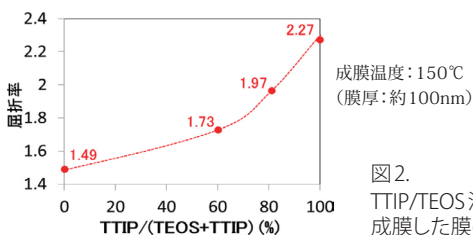


図2.
TTIP/TEOS流量比を変えて
成膜した膜の屈折率変化

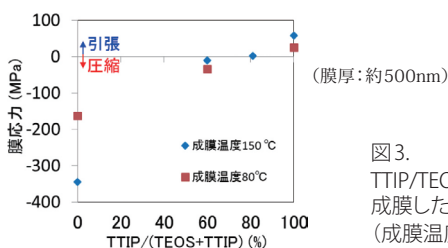


図3.
TTIP/TEOS流量比を変更して
成膜した膜の応力
(成膜温度150℃、80℃)

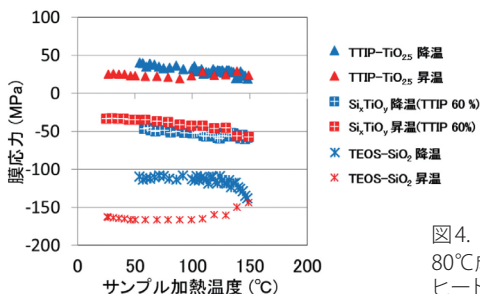


図4.
80℃成膜した場合の
ヒートサイクル安定性

■参考文献

- 辻 理, 液体ソースを用いるCVD(LS-CVD)技術とその応用, 機能材料, Vol.13 No.7(1993)
- サムコナウ 60号 テクニカルレポート
- J. R. DeVore, "Refractive Index of Rutile and Sphalerite," J. Opt. Soc. Am.41:416-419 (1951)
- I. H. Malitson, JOSA, Vol. 55, Issue 10, pp. 1205-1208 (1965)