Tetraethoxysilane を用いたプラズマ CVD 法によって 堆積した SiO₂ 膜の膜中不純物

前田直宏 (福井高専), 正員 沖村邦雄 (福井高専)
柴田 明 (福井高専), 土田耕三 (福井県工業技術センター)
佐治栄治 (福井県工業技術センター)

Impurities in SiO₂ Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition using Tetraethoxysilane

Naohiro Maeda, Kunio Okimura, Akira Shibata (Fukui National College of Technology)
Kouzou Tsuchida, Eiji Saji, (Fukui Industrial Technical Center)

SiO₂ films were prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) using tetraethoxysilane (TEOS) and N₂O. The Si-OH concentrations in the films deposited at a low temperature (200°C) was found to be below the detection limit of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) with the RF Power more than 80W. Optical emission spectroscopic study for SiO₂ deposition process in gas phase showed that emission intensities of both atomic oxygen and atomic hydrogen depended strongly on RF power. Further mass spectrometric study in N₂O plasma indicated that atomic oxygen increased with RF power due to decomposition of N₂O in N₂ and O. In addition, we tried to prepare SiO₂ films using TEOS and He in order to study the role of oxidant. It was found that low impurity SiO₂ films can be obtained at temperature lower than 200°C with higher RF power through the effects of oxidation by atomic oxygen and electron impact decomposition.

キーワード: Tetraethoxysilane, プラズマ CVD 法, SiO₂ 膜, 膜中不純物, RF 電力, 酸素原子

1. はじめに

現在の ULSI 等における更なる高集積化, 微細化技術の進展は集積回路を構成する薄膜の堆積技術に負うところが大きい。中でも低温でかつ不純物の少ない SiO₂ 膜の堆積は注目されている技術の一つである。SiO₂ 膜の低温堆積法として代表的な技術の一つに Tetraethoxysilane (以下 TEOS と略称) を用いたプラズマ CVD 法があるが, 400°C 以下での低温堆積が可能である反面, 膜中に OH 基を含む不純物が残留しやすい等の欠点がある^{1,2,3}。この原因は TEOS を用いたプラズマ CVD 法がプラズマ中での高分子の複雑な分解を介して行われることにある⁴。しかし, TEOS の分解及び膜堆積に至るまでのメカニズムには未知の部分が多く, 不純物の残留に関しても未だ定説が得られていないのが現状である。また, プラズマ CVD 法が多くの成膜パラメータの組み合わせを持つことも, 不純物の残留と成膜パラメータとの関係の整理を困難にしている要因である。したがって低温でより不純物の少ない SiO₂ 膜を得るためには, 膜中不純物と基板温度, RF 電力等の基本的な成膜パラメータとの相関を明らかにしておく必要がある。

本研究では, 成膜パラメータを変化させて SiO₂ 膜を堆積し, 膜中不純物をフーリエ変換赤外分光分析法 (FTIR) を

用いて調べた。酸化ガスには解離して酸素原子を生成しやすいことから酸化力が強いとされる N₂O を用いた。また, 膜中不純物に対する酸化ガスの効果を調べるために, 酸化ガスを用いずに He のみでの成膜も行った。また, RF 電力の変化が堆積した SiO₂ 膜の膜中不純物に与える影響を, プラズマ中の発光分光分析 (OES) 及び酸化ガスである N₂O の質量分析結果から考察した。

2. 実験方法

成膜は図 1 に示すような容量結合型高周波プラズマ CVD 装置 (サムコ社製 PD-10) を用いて行った。電極はパワー電極側がシャワー構造になった平行平板電極 (φ 80mm) を用い, 電極間ギャップは 20mm 一定とした。TEOS はフラスコから蒸気圧のみで SUS 配管を通してチャンバー内部に導入し, 途中のニードルバルブによってその流量を調節した。成膜は, TEOS および N₂O (または He) をそれぞれ所定の圧力に導入後, RF 電力を印加して行った。成膜時の全圧は 80Pa, TEOS/N₂O 混合比は 1/60 一定として TEOS に対する酸化ガスの比率を高くした。基板温度は 130°C から 400°C, RF 電力を 10W から 100W の範囲で変化して成膜を行った。基板は P-type, Si(100), 1.0~3.0 Ω cm を用いた。

膜に残留する不純物の評価は FTIR (PerkinElmer 社製

図1 実験装置概略図

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

FT-1650QS)を用いて行った。OES分析はスリット系、光ファイバー、モノクロメーター(JOVAN YVON H-20UV)、光電子増倍管(HAMAMATSU R-956)からなる測定系で行った。分光用のポートは合成石英製の窓を用いた。質量分析系はオリフィス(φ 0.3mm)付き SUS パイプ (φ 1/4inch)、ターボ分子ポンプ、四重極質量分析計(ANELVA 製 AQUA-100MPX)により構成され、放電電極間に SUS パイプを挿入し、成膜チャンバーと分析系との差圧によって粒子の取り込みをおこなった。

3. 実験結果と考察

<3.1> 基板温度による不純物の減少

まず、基板加熱による膜中不純物の減少を観測するために、RF 電力を 50W 一定、基板温度を 130℃ から 400℃ まで変化させて成膜した SiO₂ 膜の FTIR スペクトルを図 2 に示す。130℃ から 200℃ にかけて 3000~3700cm⁻¹ に H₂O のブロードなピークと 940cm⁻¹ と 3650cm⁻¹ 付近に Si-OH に起因する強い吸収が観測されるが、300℃ 以上ではほとんど観測されない。これより、不純物の少ない SiO₂ を堆積する為には RF 電力 50W では約 300℃ 以上の基板加熱が必要であることが分かる。また、TEOS を用いた SiO₂ 膜堆積は TEOS が熱やプラズマ等によって中間体に分解されて基板上に到達後、基板加熱によって不純物が脱離され SiO₂ のネットワークを形成すると考えられている¹。今回の結果からも、基板温度が 200℃ 以下のように低い場合は基板加熱による不純物の脱離が行われにくいことが分かる。

図2: 基板温度を変化させて堆積した SiO₂ 膜の FTIR 分析結果Fig.2 FTIR spectrum for SiO₂ films deposited at different substrate temperatures.

200℃ 一定として、RF 電力を 10W から 100W まで変化させて成膜した SiO₂ 膜の FTIR 分析結果を図 3 に示す。RF 電力 10W では 3000cm⁻¹ から 3700cm⁻¹ の高波数域に H₂O によるブロードなピークが強く観測され、940 cm⁻¹ 及び 3650 cm⁻¹ 付近に Si-OH の吸収も観測される。しかし、2つのピークは印加する RF 電力を大きくすると共に弱くなり、80W 以上ではほとんど観測されなくなる。

また、N₂O を用いて熱酸化膜を形成した際に 850cm⁻¹ 付近に Si-N の吸収が観測されるという報告があるが⁵、プラズマ CVD 法によって我々が堆積した SiO₂ 膜では窒化による吸収は観測されなかった。

<3.2> RF 電力による不純物の減少

次に基板加熱の効果を一定にするために基板温度を

図3: RF電力を変化させて作成したSiO₂膜のFTIR分析結果
Fig.3 FTIR spectrum for SiO₂ films deposited at different RF powers.

図2の結果によれば、RF電力50Wでは300℃まで基板加熱を行わないと不純物の少ない膜が得られないが、RF電力を100Wと大きくすることで不純物が観測されなくなる基板温度が50Wで成膜したときより100℃以上低下することが分かる。以上の実験結果から低温での成膜において残留する不純物の減少は気相でのTEOSの分解の進行に強く依存していると考えられる。

<3.3> 酸化ガスを用いないSiO₂膜堆積

TEOSからの中間体の生成に関してP.J.Stout等はTEOSを用いたプラズマCVD法のモンテカルロシミュレーションによって、気相におけるTEOSの分解には酸素原子による酸化と電子衝突によるものの2種類のモデルが考えられると提案した⁸。特に、酸素原子とTEOSの比が大きい場合には酸化による分解の方が電子衝突による分解よりも支配的であるとしている。

我々の実験条件はTEOSに対するN₂Oの比が1/60と高く酸化が支配的な反応系であると考えられるため、酸化ガスが膜中不純物の残留に与える影響を酸化ガスを用いずTEOSとHeのみを用いた成膜結果から考察した。全圧はN₂Oを用いた成膜と同様に80Pa、TEOS/He比は1/60である。

図4にRF電力100W、基板温度をそれぞれ400℃、500℃にて成膜を行った場合のFTIRスペクトルを示す。酸化ガスを用いた成膜では300℃以上で940cm⁻¹付近のSi-OHの吸収が観測されなくなったが、Heのみでの成膜では基板温度が400℃、500℃という高温であるにもかかわらずSi-OHの吸収が観測された。

図4 酸化ガスを用いずに堆積したSiO₂膜のFTIR分析結果
Fig.4 FTIR spectrum for SiO₂ films deposited without oxidant.

このような酸化ガスを用いない反応系ではSiO₂のネットワークを形成するために必要な酸素原子は、HeプラズマによるTEOSの分解によってTEOS自身から供給されていると考えられる。しかし、Heのみでの成膜では大電力を印加することで電子衝突による分解は増えるが、TEOS自身からの酸素原子の供給には限界があるために、酸化によるTEOSの分解が十分に進まないと推測される。そのために、基板温度が500℃と高温でも不純物を脱離しきれずにSi-OHが残留したと考えられる

<3.4> 膜堆積過程の発光分光分析

次に、成膜中の気相の状態と膜中不純物の関連を調べるために発光分光分析を行った^{7,8,9}。

測定は200~850nmの波長範囲にて行った。図5に膜堆積過程のOESスペクトルを示す。発光の大部分は窒素分子(N₂)の分子スペクトルが占めており、他には窒素原子(N)、酸素原子(O)、及び水素原子(H)の発光が同定された。

図5 膜堆積過程のOES分析結果
Fig.5 OES spectra in deposition process.

また、一般に有機系のガスにおいて発光する CH(431.4nm)は観測されなかった。そこで、以後の測定は N₂(716.5nm), N(674.4nm), O(777.6nm), H(656.3nm)の4種の発光強度について行うこととした^{10,11}。

図6に基板温度300℃においてRF電力を変化させた場合の発光強度を示す。60W付近を境にしてN₂, Nの発光強度は減少し、OとHのみがRF電力と共に増加している。尚、N₂Oのみの放電では発光スペクトルには当然Hのピークは観測されず、また、N₂, N及びOの発光強度はRF電力に比例して増加し、図6のような発光強度の変化は現れなかった。つまり、O及びHの発光強度の増加に伴うN₂, Nの発光強度の減少は成膜中のみ生じることがわかる。また、目視観察によれば60W付近から放電色が赤紫色から青紫色に変化することが確認された。これは、N₂とNの電離ポテンシャルが14.5~15.5eV、OとHが共に約13.6eVと低いため、O及びHの増加により放電の維持が窒素系からOまたはHへ切り替わったためと考えられる。FTIRの結果においても50Wから65Wにかけて高波数域のH₂Oによるピークが大きく減少しており、Oの発光強

図6 TEOS/N₂Oプラズマにおける発光強度のRF電力依存性

Fig.6 Dependence of emission intensities on RF power in TEOS/N₂O plasma.

度の増加は酸化に寄与する酸素原子の増加であると考えられる。また、水素原子の供給源はTEOSであることからHの発光強度の増加はTEOSの分解に起因していると推測される。

<3.5> N₂Oの質量分析

次に、酸化ガスであるN₂Oのプラズマ中での解離の様子を質量分析法を用いて分析した。N₂Oの解離のRF電力依存性を図7に示す。質量数(m/e)はそれぞれN₂O=44, N₂=28, O₂=32, O=16である。

RF電力が増大すると共にN₂の信号が増加するのに対し

て、母ガスであるN₂Oが減少していくのが分かる。また、Oは放電開始前から比較してRF電力の増加に伴い減少傾向を示すのに対し、O₂はRF電力に対してN₂と同様に増加傾向を示している。O₂は放電前には検出されていないため、放電開始と共に生成されたものであることが分かる。また、N₂Oの解離(N₂O→N₂+O)に要するエネルギーは1.66eVとO₂の解離(O₂→O+O)に要するエネルギー5.08eVに比較して小さいことが分かっている¹²。したがって、N₂OはRF電力を増大させることによってN₂とOに高度に解離が進んでいくと考えられる。しかし、Oは化学的に活性であることからオリフィスを通して分析管に取

図7 N₂Oプラズマ中の質量スペクトル強度のRF電力依存性(a)N₂O, N₂(b)O, O₂

Fig.7 Dependence of mass intensities on RF power in N₂O plasma.

り込まれる過程でオリフィス管や分析管内壁などに衝突し、ほぼ全て O_2 として再結合しているものと思われる。また、最初から検出されている O の信号は、RF 電力が小さいために分解されなかった N_2O がイオン化室で分解されて出来た O であり、その供給源は RF 電力が大きくなるに従ってチャンパー内の O の再結合によって生成された O_2 へ切り替わっていくと推測される。以上のことから、 O_2 の信号の増加がチャンパー内での N_2O の解離に伴う O の増加であると解釈できる。

つまり、RF 電力が大きくなるとプラズマによる N_2O の分解が進むことで酸素原子が増加し、酸化による TEOS の分解が高次に進み、その結果膜中不純物が減少すると考えられる。

4. 結論

TEOS を用いたプラズマ CVD 法によって SiO_2 膜堆積を行い、残留する膜中不純物と RF 電力及び基板温度との関係を調べた。FTIR 分析の結果から膜中不純物の残留は RF 電力に大きく依存し、基板温度 $200^\circ C$ でも RF 電力が $80W$ 以上と大きい条件であれば不純物の残留がほとんどなくなることが分かった。酸化ガスを用いずに He のみで成膜を行い FTIR 分析を行ったところ、基板温度 $500^\circ C$ においても $940cm^{-1}$ 付近に $Si-OH$ が残留することから、低不純物 SiO_2 膜堆積には酸化ガスの有無が重要であることが分かった。また、酸化ガスである N_2O 放電に対して質量分析を行った結果、印加する RF 電力の増大によって N_2O の解離が進み、放電内の酸素原子が増加することが確認された。RF 電力の増大によって SiO_2 膜中の不純物が減少する原因は、 N_2O がプラズマによって解離されて活性な酸素原子が増加し、TEOS の酸化による分解が促進されるためであると考えられる。以上のことから RF 電力と基板温度は、前者が気相において後者は基板上において、膜中不純物の減少に働くことが分かった。そして、RF 電力が大きくなり放電内の酸素原子が増加すると、酸化によって気相での TEOS の分解が高次に進み、不純物の少ない SiO_2 膜が得られる基板温度を $200^\circ C$ 程度の低温まで引き下げられることが分かった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、OES 測定系の製作にご協力いただいた福井高専実習工場に感謝いたします。また、質量分析系の製作にご協力いただいた本校卒業生の福田祐介氏、小林尚美氏に感謝いたします。

本研究は福井県産業振興財団の援助を受けて行われた。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金を受けて行われた。

(平成 8 年 4 月 25 日受付、平成 8 年 7 月 26 日再受付)

参考文献

- ¹ S. C. Li and S. P. Murarka J. Appl Phys. 72(9) (1992)4214
- ² Masakazu Muroyama, Atsushi Kawashima and Jun-ichi Sato, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 6122.
- ³ G. Tochitani, H. Shimoizuma and H. Tagashira, J. Vac. Sci. Technol. A11 (1993)400.
- ⁴ Tetsuya Satake, Tetsuji Sorita, Hirofumi Fujioka, Hiroshi Adachi and Hiroyuki Nakajima, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994)3339.
- ⁵ Tien Sheng Chao, Wen Ho Chen and Tan Fu Lei, Jpn. J. Appl. Phys. 34(1995)2370.
- ⁶ P. J. Stout and M. J. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. A11 (1993)2562.
- ⁷ 前田直宏, 沖村邦雄, 柴田明, 土田耕三 平成 6 年春季応物予稿集, 29pZW-1, (1994)715.
- ⁸ 沖村邦雄, 前田直宏, 柴田明, 土田耕三 電気学会プラズマ研究会資料, EP-94-43, (1994)93.
- ⁹ 前田直宏, 沖村邦雄, 柴田明, 土田耕三, 真空 第 38 巻, 第 4 号(1995)455.
- ¹⁰ W.L. Wiese, M.W. Smith and B.M. Miles, Atomic Transition Probabilities, vol.2, NSRDS-NBS 22, Washington, D.C.(1969).
- ¹¹ R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon, The Identification of Molecular Spectra, John Wiley & Sons Inc., (1976).
- ¹² Todd A. Cleland and D. W. Hess, J. Electrochem. Soc., 136(10)(3103)1989.

前田 直宏 (非会員) 1971 年 1 月 2 日生まれ。91 年

福井高専電気工学科卒業。同年信越化学工業(株)入社。92 年福井高専電子情報工学科技官、現在に至る。主としてプラズマ CVD 法を用いた SiO_2 膜作成に関する研究に従事。電子情報通信学会会員。

沖村 邦雄 (正員) 1962 年 8 月 18 日生まれ。87

年 3 月京都大学大学院工学研究科電気工学第二専攻修士課程修了。同年福井高専電気工学科助手, 90 年同校電子情報工学科助手, 92 年同講師, 現在に至る。主として RF マグネトロンスパッタプロセス及びプラズマ CVD プロセスの気相診断の研究に従事。博士(工学)。電気学会, 応用物理学会, プラズマ核融合学会会員。

柴田 明**（非会員） 1935 年 10 月 2 日生まれ。65**

年京都大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程修了。61 年 4 月防衛庁技術研究所。68 年福井高専電気工学科講師，73 年同助教授，80 年同教授，現在に至る。主として反応性スパッタによる機能性薄膜の作成と応用に関する研究に従事。博士（工学）。電子情報通信学会，応用物理学会会員。

土田 耕三**（非会員） 1951 年 3 月 14 日生まれ。73**

年福井大学工学部工業化学科卒業。同年福井県職員。現在，福井県工業技術センター主任研究員。主としてケイ酸カルシウム系セラミックスに関する研究に従事。

佐治 栄治**（非会員） 1955 年 5 月 20 日生まれ。78**

年名古屋大学工学部金属工学科卒業。同年防衛庁勤務。88 年福井県職員。現在，福井県工業技術センター主任研究員。主として，スパッタリング法による機能性薄膜に関する研究に従事。