ECR プラズマ CVD 技術

松 尾 誠太郎*

(昭和62年 9 月 2 日 受理)

ECR Plasma CVD Technology

Seitaro MATSUO

(NTT LSI Laboratories, Atsugishi, Kanagawa)

(Received September 2, 1987)

要 旨

電子サイクロトロン共鳴 (ECR) を利用したプラズマ生成法は低ガス圧, 高イオン化率, 高活性の特徴を有している. これらの特徴を半導体プロセスに適合するようにして活用すればプラズマプロセスの性能を大幅に向上できると期待される. 本稿では ECR プラズマのプラズマ CVD への適用について, 装置構成, イオン制御, Si_3N_4 , SiO_2 膜形成特性, 応用例等を述べ, ECR プラズマプロセスの特徴を論ずる.

1. ま え が き

LSI をはじめとする各種電子デバイスの製造において, Si_3N_4 , SiO_2 などの薄膜形成には, 原料を化合物ガスの形で供給し, 熱反応によって膜形成を行う CVD (Chemical Vapor Deposition) 法が広く用いられている. この方法は緻密で高品質の膜が形成できる反面, 高温 (500~1000°C) を利用するため, 耐熱性の低い基板には適用できない欠点がある. これに対し, 最近, プラズマを利用して, Si_3N_4 , SiO_2 などの薄膜を比較的低温 (250~350°C) で形成するようにしたプラズマ CVD 技術が実用化されている. これらは, ガス圧 0.1~1 Torr での高周波放電を利用するものが最も一般的である^{1,2)}.

プラズマ中では高周波電界で加速された電子がガス分子と衝突して, 励起, 分解, イオン化を引き起こし, ラジカル, イオンなどの反応しやすい励起状態の分子状態に変化 (活性化) させる. Si_3N_4 膜の成長では, ガスと

して SiH_4 , NH_3 などを用い, 基板加熱として 250~350°C の温度が用いられ, プラズマ反応と熱反応を併用して反応を生じさせている. SiO_2 膜の成長では, ガスとして SiH_4 , N_2O (または O_2), 基板加熱 300°C 程度が用いられている.

プラズマ CVD 法は低温化の実現により, 種々の応用を可能にしたが, 膜中にかなりの水素が取り込まれ, また分子結合が十分でなく緻密性に欠けるなどの問題がある. そこでプラズマによる膜形成反応の促進効果をさらに高めていけば, プロセスの低温化と膜品質の向上が一層促進されると期待できる.

一方, 電子サイクロトロン共鳴 (Electron Cyclotron Resonance, ECR) を利用したプラズマ生成法は核融合プラズマ研究の分野を中心に研究されてきたが^{3~5)}, 低ガス圧, 高活性, 高イオン化率のプラズマが得られ, またイオン化手段として熱フィラメント等を用いないので, 反応性ガスに対しても安定に動作するという注目すべき特徴をもっている^{6~8)}. これらの特徴を半導体プロセスに適合するようにして各種の反応制御に活用すれば, これまで高周波プラズマを用いてきた薄膜形成技術等の性能を大きく向上できると期待される. ここでは, ECR プラズマ CVD 技術について⁹⁾, 装置構成, 膜形成特性, 応用例等について述べる.

2. 装置 構 成

実験装置の構成を図 1 に示す. マイクロ波 (2.45 GHz) を矩形導波管を用いてプラズマ生成室に導入する. プラズマ生成室は内径 20 cm, 高さ 20 cm の円筒形状としている. プラズマ生成室の周囲には, 磁気コイル

* NTT LSI 研究所 (神奈川県厚木市森の里宮3-1)

図1 ECR プラズマ CVD 装置

を配置し、プラズマ生成室内の適当な領域で ECR 条件を満たすようにする。磁界中の電子の円運動周波数（電子サイクロトロン周波数） ω_c は、電子の電荷を e 、質量を m 、磁束密度を B として、

$$\omega_c = eB/m \quad (1)$$

で与えられ、ECR 条件はマイクロ波周波数を ω として

$$\omega = \omega_c \quad (2)$$

で表される。マイクロ波周波数 $f = \omega/2\pi = 2.45 \text{ GHz}$ の場合、ECR 条件は磁束密度 $B = 875 \times 10^{-4} \text{ T} = 875 \text{ G}$ となる。この条件を利用することにより、通常の高周波放電と異なり、電子は励起用高周波電界について何周期にもわたり加速され続け、高エネルギーとなりガス分子と衝突してイオン化を促進し、イオン化効率が增大する。

磁気コイルはプラズマ生成室内に ECR 条件を形成するとともに、試料室内においては、プラズマ流の形でイオンを引出すための発散磁界を形成するようにしている。プラズマ引出し窓は径 10 cm であり、試料台上でのプラズマ流の径すなわちデポジション領域は径 20 cm になっている。試料台表面部は石英ガラス板でできている。ガス導入系はプラズマ生成室と試料室とへの 2 系統から成っている。排気系は油拡散ポンプ (2400 l/sec) と油回転ポンプ (500 l/min) で構成されている。

プラズマ生成法に ECR 条件を用いているため、 10^{-5} ~ 10^{-3} Torr の低ガス圧で安定にプラズマを生成することができる。ミラー磁界等のプラズマ閉じ込めはプロセス装置としては特に必要でなく、発散磁界の利用は均一なプラズマを試料表面に導くのに適しているだけでなく、装置の小形化、簡素化に有効である。ECR プラズマは低ガス圧、高エネルギー電子の特徴から、従来のプラズマ CVD 法に比較して、導入ガスの活性度（分子の分解、励起、イオン化）が著しく向上する。さらに本装置構成ではイオンは発散磁界の効果によって試料室内の

試料台上へ引出され、低エネルギーのイオン衝撃によって試料表面での膜形成反応を促進させている。

3. 発散磁界によるイオン引出し

膜形成の促進には、損傷を与えずに表面反応を高めるための低エネルギーイオンの利用が有効と考えられる。低エネルギーイオンの引出しには、イオン引出し電極を用いる方法は空間電荷などにより適用困難である。本装置ではイオン引出し法として ECR プラズマと発散磁界の相互作用を利用した。ECR プラズマでは円運動状態の高エネルギー電子が多量に存在し、これらは反磁性の効果を示すため、円運動しつつ弱磁界方向に加速される。試料台表面とプラズマ生成室とは電的に絶縁されているので、加速された電子は試料台方向に負電位を発生させる。これによる電界はイオンを試料台方向に加速し電子を減速するような両極性電界であり、試料台への中和条件（流入するイオンと電子の数について）が成り立つところで定常状態になる。

このような状態では、イオンと電子は発散磁界方向に同じ加速度をもち、

$$F_i/M = F_e/m \quad (3)$$

が成り立つ。ここで、 F_i , F_e はイオン、電子に働く力、 M , m はイオン、電子の質量である。発生している電界を E とすると、 F_i と F_e は

$$F_i = eE \quad (4)$$

$$F_e = -\mu dB/dz - eE \quad (5)$$

で与えられる。ここで、 μ は円運動電子の磁気モーメントであり、磁力線に沿って (z 方向) 断熱不変量である。磁気モーメント μ は電子の運動エネルギー W と磁束密度 B で表され、

$$\mu = W/B \quad (6)$$

である。以上の関係から E が求まり、

$$E = (W_0/eB_0) [(-dB/dz)(1+m/M)] \quad (7)$$

となる。 $1+m/M \approx 1$ の関係を用い、 E を z で積分すると、プラズマ流中での電位 ϕ が

$$\phi = -(W_0/e)(1-B/B_0) \quad (8)$$

のように求まる。ここで、 W_0 , B_0 はプラズマ生成室内での電子のエネルギーおよび磁束密度であり、プラズマ生成室内での電位を 0 としている。式 (8) からわかるようにイオンの引出しエネルギーはプラズマ生成室内での電子の円運動エネルギーと磁界強度の減少率との積によって与えられ、電子は同じだけのエネルギーを失う。発散磁界は電子のエネルギーをイオンのエネルギーに変換する役割を果たす。このように ECR プラズマの特徴を利用して、イオンを試料台方向に効率よく輸送、加速して膜形成反応を促進させる。このような両極性電界の存在

図2 磁界分布

図3 プラズマ引出し窓からの距離と発生負電位の関係

は低エネルギー電子（磁気モーメントが小さい）に対してはプラズマ生成室への閉じ込め効果を有するため、低ガス圧下でのプラズマの維持にも有効に作用している。

実験装置における磁界分布を図2に示す。ECR条件はプラズマ生成室内の適当な位置であり、試料台に向けて磁界強度が減少する発散磁界となっている。図3は平板プローブの浮動電位をプラズマ引出し窓からの距離との関係で示したもので、磁界の減少に対応して負電位が増加している。図4は試料台位置での電位のガス圧依存性を示すもので、低ガス圧になる程、負電位が増加し、ECRプラズマの電子エネルギーの増加に対応している。図5は、試料表面部でのプラズマシースの影響を明らか

図4 試料台負電位とガス圧の関係

図5 プラズマ流中電位とプラズマシース電位の関係（プラズマ引出し窓からの距離との関係）

にするため、電子エミッシブプローブ¹⁰⁾を用いてプラズマ電位を直接測定した結果であり、ここでは試料表面電位を0としている。イオンエネルギーは図3, 4に対応するプラズマ流中加速エネルギーと試料表面のプラズマシース（厚さ0.3 mmの程度）での加速エネルギーの和で与えられ、20~30 eVの程度である。このようなエネルギー領域は膜形成反応を十分に促進し、かつ損傷を与えない適度なイオン衝撃効果を有すると考えられる。また、高エネルギーイオンを含まないエネルギー分布は、同じ平均エネルギーの他の方法に比較して、低損傷化に一層好ましいと考えられる。

4. 膜形成特性

実験は加熱なしの条件で行った。プラズマによる加熱効果の温度上昇は100℃程度である。膜形成の均一性は中央部10 cmφで±5%である。

(1) Si₃N₄膜

図6 Si_3N_4 膜形成特性

図7 Si_3N_4 膜の内部応力のパワー依存性

図8 Si_3N_4 膜応力のガス圧依存性

図9 Si_3N_4 膜の緩衝フッ酸エッチ速度

Si_3N_4 膜の形成ではプラズマ生成室に N_2 ガス、試料室側から SiH_4 ガスを導入する。 SiH_4 ガスは分解により堆積を生ずるので、試料室側から導入することにより、プラズマ生成室内での消費をさけ、能率向上を図れるとともに装置の保守が容易になる。図6は、 N_2 30 cc/min, SiH_4 20 cc/min (N_2 換算) のガス導入条件での膜形成特性を示す。マイクロ波パワーの増加に対して屈折率 ($\lambda=6328 \text{ Å}$) は急激に減少し、150 W 以上ではほぼ一定 ($n=1.9\sim 2.0$) となる。低パワーでは Si リッチの膜となり、このガス導入条件では十分な反応を起すためには、150 W 以上のパワーが必要である。そのとき付着速度は 500 Å/min 以上が得られる。図7はそのときの膜応力を測定した結果であり、パワー150 W 付近では弱い引張り応力、パワー200 W 付近ではほとんど0、それ以上では圧縮応力となっている。膜応力のパワー依存性

は、図6の屈折率のパワー依存性の傾向に対比でき、低パワーでの圧縮応力の増加は膜組成が Si リッチになることに関係している。図8は各種ガス導入条件での膜応力のガス圧依存性を示す。十分に反応して屈折率1.9～2.0が得られる条件を用いている。低ガス圧側で圧縮応力が増加するが、これは高パワー条件での圧縮応力の増加と同様に、図4からわかるようにイオンエネルギー供給量の増加に対応している。これらの結果より、反応に必要なエネルギーの供給を越えた過剰のエネルギーは、 Si_3N_4 膜の場合、圧縮応力の増加の原因となる。このような傾向を把握することによって、膜応力を制御することができる。応力の制御は各種の応用上重要である。

形成した Si_3N_4 膜の緻密性を評価するため、緩衝フッ酸 (BHF; 50% HF: 40% NH_4F = 15: 85, 20°C) によるエッチ速度を測定した。その結果を屈折率との関係で図

図10 Si_3N_4 膜形成特性とイオン入射の関係

9に示す。屈折率2.0付近でエッチ速度は最も小さく、高温 CVD (800°C) の Si_3N_4 膜に匹敵する値が得られている。BHF エッチ速度の最小近辺の Si_3N_4 膜は圧縮応力が多少高めになっており、実際の適用ではこれらを考慮して条件を設定しなければならない。

Si_3N_4 膜形成におけるイオン入射の効果を明らかにするため、モデル実験を行った。ウェハの半分の領域のみ 10 mm のギャップを設けてマスクし、付着膜厚の分布と緩衝フッ酸 (BHF) によるエッチ速度の分布を測定した。その結果を図10に示す。ここで、基板加熱の効果を明らかにするため、加熱なしの条件と300°C加熱の条件を比較している。マスクの影の部分では膜形成速度が小さいにも拘らず、BHF エッチ速度は極めて大きい。また、300°Cの加熱でその部分はかなり改善されているものの、プラズマ流照射領域 (イオン入射領域) に比較すると、100倍以上のエッチ速度となっている。イオン入射領域での BHF エッチ速度は基板加熱条件にほとんど依存せず十分に小さく、イオン入射が膜質の改善に大きく寄与していることがわかる。また、他の実験等から、膜形成の反応種は約50%がイオンの形で供給されており、他の方法に比較して、イオンの役割が極めて大きく、低エネルギーイオンにも拘らず、表面へのエネルギー供給はかなり大きい。これが ECR プラズマ CVD 法の大きな特徴といえる。

(2) SiO_2 膜

SiO_2 膜の形成ではプラズマ生成室に O_2 ガス、試料室側から SiH_4 ガスを導入する。図11は、ガス導入条件 O_2 30 cc/min, SiH_4 30 cc/min のときの膜形成特性を示す。

図11 SiO_2 膜形成特性

図12 BHF エッチ速度の屈折率依存性

SiO_2 膜の形成では広範囲のパワーに対して屈折率はほぼ一定である。マイクロ波パワー200 W 以上で付着速度 1000 Å/min 以上が得られ、かなり効率的な膜形成が可能である。

膜応力については、 Si_3N_4 の場合と異なり、パワー、ガス圧依存性がほとんどなく、広範囲の条件で $2 \sim 3 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ (圧縮) の比較的応力の値を示す。 SiO_2 では Si_3N_4 に比較して応力緩和作用が大きいことによると考えられる。

形成した SiO_2 膜の緻密性を評価するため、緩衝フッ酸 (BHF) エッチ速度を測定した結果、熱酸化膜 (1000°C, wet) とほぼ一致した値が得られた。しかし、さらに屈折率との関係で詳細に検討した結果、図12に示

ように、BHF エッチ速度は屈折率に強く依存し、わずかな屈折率の増加に対しても、BHF エッチ速度は著しく減少する。この減少の度合いは緻密な膜形成条件を選ぶほど（低ガス圧、高パワー；図中(1)→(3)）著しくなり、膜形成プロセスの反応促進効果の判断基準に用いることができる。実際、イオン等によるエネルギー供給を伴わないプロセス（例えば蒸着）では、BHF エッチ速度は屈折率にそれほど依存していないようである。以上より、ECR プラズマ法では、加熱なしの低温で、熱酸化 SiO_2 膜に比較しうほどの緻密・高品質の SiO_2 膜を形成できる。

5. ECR プラズマ CVD の応用例

ECR プラズマ法では、低温で緻密・高品質の SiO_2 、 Si_3N_4 などの膜を形成できるので、Si デバイス、化合物半導体デバイスをはじめ各種の応用が検討されている。

(1) LSI 表面平坦化（リフトオフ法）¹¹⁾

微細・高集積の LSI の実現には、多層配線等の各工程で表面を平坦化する技術が重要になっている。

Al 配線パタンの形成において、エッチング後、レジストを残したまま Al と同じ厚さに SiO_2 膜を堆積し、スライトエッチングした後、リフトオフ法によりレジストとその上の SiO_2 を除去して平坦化構造を得る。パタン側壁部に堆積した SiO_2 はイオン衝撃を受けていないので、緻密性が低くスライトエッチングにより除去されて、リフトオフの歩留りが向上する。

堆積に方向性があるので、側壁部に形成される V 字溝（スライトエッチングにより除去された部分）は比較的鋭く、その後の通常の熱 CVD による SiO_2 層間絶縁膜の形成で埋まり、ほぼ完全な平坦化構造が得られる。

ECR プラズマ CVD での SiO_2 膜形成では基板に与える損傷は小さい。Si 上に形成して界面単位を評価した結果、 O_2 ガスのみ導入した状態での O_2 プラズマを用いて前処理して、次に SiH_4 を導入して SiO_2 膜を形成した場合、熱処理なしで界面単位密度は $N_{ss}=3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ であった。また、 1000°C の N_2 中熱処理で $N_{ss}=1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 以下で熱酸化膜なみになった。

(2) LSI 表面平坦化（バイアス ECR 法）¹²⁾

前項と同様の目的で、バイアススパッタによる層間絶縁膜の平坦化技術が検討されているが、ECR プラズマ CVD 法と高周波による試料台へのバイアス印加との組合せによって、新しい平坦化技術が可能になる。原料をガスの形で供給するため堆積能率・制御性がよいこと、堆積に方向性があり、サブミクロンの微細なパタンに対しても埋込み特性・平坦化特性がすぐれていること、スパッタ用の Ar などの不活性ガスを必ずしも必要とせ

ず、配線材料そのもののイオン衝撃による損傷・変形を防止できるなどの特徴がある。

また、軽いバイアス印加により、側壁部に形成される SiO_2 膜を十分に緻密化できるので、この目的だけのバイアス印加も極めて有用である。

(3) アモルファス Si

アモルファス Si 膜の形成では、プラズマ生成室に Ar 等の不活性ガスや H_2 ガスを導入することにより ECR プラズマ法が適用できる。あるいは試料室側からのみ SiH_4 ガスを導入してもよい。アモルファス Si への応用では、加熱なしでの膜質・電気的特性の制御の可能性、さらに膜形成の高速化、組成やドーピング制御性の向上等の観点から、最近、活発に研究されており、今後の進展が期待される。

(4) 結晶成長

ECR プラズマ法と基板加熱との組合せおよびイオンエネルギー制御による結晶成長の低温化の可能性が、Si エピ成長¹³⁾、化合物半導体エピ成長などで実証されてきている。高真空技術との組合せなどによる高品質結晶成長技術としての発展が期待される。

6. あとがき

低ガス圧で高活性な ECR プラズマと発散磁界によるイオン引出しによって、加熱なしの低温で緻密・高品質な Si_3N_4 、 SiO_2 等の膜を形成することができる。ECR 法ではイオン化率が高く中性分子に対するイオンの比率が高いため、 $20 \sim 30 \text{ eV}$ の低エネルギーのイオン衝撃で十分な表面反応を生じ、また低エネルギーのため基板に与える損傷も小さい。また 10^{-4} Torr 台の低ガス圧のためイオン分子の平均自由行程が $10 \sim 50 \text{ cm}$ と大きく、イオンエネルギーの制御や均一性の制御が容易になっている。これらの特徴は膜形成への応用だけでなくエッチング技術に対しても有用である¹⁴⁾。ECR プラズマを利用した膜形成装置、エッチング装置はすでに、数社より商品化されており、各分野での応用技術の発展や装置特性の向上が期待される。

【文 献】

- 1) A. K. Sinha, H. J. Levinstein, T. E. Smith, G. Quintana and S. E. Haszko: J. Electrochem. Soc., **125** (1978) 601.
- 2) A. C. Adams, F. B. Alexander, C. D. Capio and R. E. Smith: J. Electrochem. Soc., **128** (1981) 1545.
- 3) 松浦, 飯吉, 大引: “イオンおよび電子の共鳴加熱”, プラズマ・核融合 (伏見康治編), 共立出版, pp. 539~566 (1979).
- 4) R. Geller: Appl. Phys. Lett., **16** (1970) 401.
- 5) Y. Okamoto and H. Tamagawa: Rev. Sci. Instrum.,

- 43 (1972) 1193.
- 6) T. Tsuchimoto: J. Vac. Sci. Technol., **15** (1978) 70.
- 7) K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo and I. Kanomata: Jpn. J. Appl. Phys., **16** (1977) 1979.
- 8) S. Matsuo and Y. Adachi: Jpn. J. Appl. Phys., **21** (1982) L4.
- 9) S. Matsuo and M. Kiuchi: Jpn. J. Appl. Phys., **22** (1983) L210.
- 10) R. F. Kemp and J. M. Sellen, Jr: Rev. Sci. Instrum., **37** (1966) 455.
- 11) K. Ehara, T. Morimoto, S. Muramoto and S. Matsuo: J. Electrochem. Soc., **131** (1984) 419.
- 12) K. Machida and H. Oikawa: J. Vac. Sci. Technol., **B4** (1986) 818.
- 13) H. Yamada and Y. Torii: Appl. Phys. Lett., **50** (1987) 386.
- 14) T. Ono, M. Oda, C. Takahashi and S. Matsuo: J. Vac. Sci. Technol., **B4** (1986) 696.