高温非平衡プラズマによる SiO_2 膜の作製*

高城 信二**・関口 敦**・三戸 英夫**

(昭和63年1月4日 受理)

Deposition of SiO_2 Thin Films by High Temperatur Non Equilibrium Plasma

Shinzi TAKAGI**, Atsushi SEKIGUCHI** and Hideo MITO**

(ANELVA Corporation, 5-8-1 Yotsuya, Fuchu-shi, Tokyo)

(Received January 4, 1988)

1. はじめに

半導体製造工程においてグロー放電プラズマによる低温プロセスが多く用いられている。これに対し我々は局部的に輝度が高く、気体の温度が通常のグロー放電プラズマの場合と比較して高くなっている状態のプラズマに着目した。このようなプラズマをここでは高温非平衡プラズマと呼ぶことにする。我々はこの高温非平衡プラズマから多量の活性種と高輝度の真空紫外光が得られていることを報告した^{1,2)}。今回この活性種と高輝度の真空紫外光を用いて SiO_2 膜の作製を試み、その膜の諸特性および成膜メカニズムについて検討したので報告する。

2. 実験装置および方法

Fig. 1 に本実験で用いる装置の構成図を示す。プラズマは石英ガラスの二重管でできた放電管の内部に高周波誘導結合により発生させる。高周波電源としては13.56 MHzの5 kW 他励式電源を用いており、放電管に電力を供給している。また放電管を水冷することによりプラズマからの熱による放電管の損傷を防止している。また基板はヒータにより加熱され、PID 制御により温度を一定に保つようになっている。今回の成膜では亜酸化窒素 (N_2O) およびシラン (SiH_4) によってシリコン酸化膜 (SiO_2) の成膜を行なった。 N_2O は先に述べた石英ガラスの放電管の上部より導入しプラズマを通して堆積室に入れた。 SiH_4 と Ar の混合ガスは堆積室にあるリング状の吹き出し口から基板上に導入した。

本実験では基板上のプラズマの拡散を防ぐために放電管室と堆積室の間にメッシュを設置した。この状態で成膜に関する温度依存特性などを測定した。またメッシュを取り除いて基板上にプラズマが存在する場合についても測定し、基板上にプラズマが存在していない場合と比較した。更に高温非平衡プラズマから放射する光の効果を調べるために放電管と基板との間に遮蔽板を設置した場合について同様の実験を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 電力依存特性

メッシュを用いて堆積室内にプラズマが存在しない場合において SiH_4 流量を 3 sccm, N_2O 流量を120 sccm, 圧力を93.3 Pa (0.7 Torr), 基板温度を200°Cにした時の印加電力と成膜速度、屈折率および酸素原子からの発光強度の関係を Fig. 2 に示す。印加電力の強度により放電管内のプラズマ状態が変化する。印加電力が約0.5 kW 以下の場合ではグロー状放電プラズマであり、0.5 kW を越えると高温非平衡プラズマになる。同図においてグロー状放電プラズマでは SiO_2 膜はほとんど成膜されないが、高温非平衡プラズマになると急激に成膜が始まる。一方印加電力が0.5 kW を越えると可視光領域で観測される酸素原子からの発光強度も急激に上昇することから酸素原子が高温非平衡プラズマ内に多量に発生していることが予想される。そしてこの酸素原子などの酸素活性種が多量に基板上に供給されることにより SiO_2 膜が成膜されると思われる。

更に SiH_4 流量を増大させることにより Fig. 3 のように成膜速度は直線的に増加する。

* 昭和62年11月13日 第28回真空に関する連合講演会で講演 (13p-21)

** 日電アネルバ株式会社 (東京都府中市四谷5-8-1)

Fig. 1 Experimental system.

Fig. 2 Deposition rate, refractive index and optical emission intensity of 0 atom versus R.F. power.

3.2 温度依存特性

Fig. 4 に示す三つの状態について成膜時の基板温度依存特性を測定した。Fig. 4(a) は放電室と堆積室との間にメッシュがなく、プラズマが基板上に存在する場合であり、Fig. 4(b) はメッシュを設置することにより基板表面上にプラズマが存在しない状態を作製した場合である。更に Fig. 4(c) は高温非平衡プラズマから放射される光を遮断し、活性種のみを通過する構造の遮蔽板をも設置した場合である。Fig. 5 はこれらの状態について SiH_4 流量を 3 sccm, N_2O 流量を 120 sccm, 圧力を 93.3 Pa (0.7 Torr), 印加電力を 3 kW にした時の基板温度の逆数と成膜速度の関係を示したものである。プラズマが

Fig. 3 Deposition rate and refractive index versus flow rate of SiH_4 gas.

(a) Plasma enhanced deposition

(b) Photo and activated species enhanced deposition

(c) Activated species enhanced deposition

Fig. 4 Deposition methods.

基板上に存在する場合において一直線上に乗らない理由は反応が複雑に相互作用し基板表面での熱平衡反応が律速段階となっていないためである。プラズマが存在しない場合と活性種のみの場合にはほぼ一直線上のっており、傾きもほぼ同じである。しかし活性種の場合に

Fig. 5 Temperature dependence of deposition rate.

比べてプラズマが存在しない場合の方が成膜速度は大きい。その原因として高温非平衡プラズマから放射する光の効果が考えられる。高温非平衡プラズマから真空紫外光が強く放射されていることは既して報告している^{1,2)}。この真空紫外光によって見掛けの反応断面積が増加し成膜速度が大きくなったと考えられる。更にアレニウスの式より見掛けの活性化エネルギーを求めると約1.4 kcal/mole であった。これは Table. 1³⁾ のように $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ 系および $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ 系の40または52 kcal/mole に比べて非常に小さく、更に活性度の高いオゾンを使った $\text{SiH}_4 + \text{O}_3$ 系の5.2 kcal/mole よりも若干小さい。この活性化エネルギーが小さい原因として高温非平衡プラズマによって多量に発生した酸素原子などの酸素活性種が反応に関与していると考えられる。

3.3 プローブ特性

メッシュによって堆積室内にプラズマが存在しない場合についてラングミュアプローブ法で電子密度を測定した。その結果 10^7 個/ cm^3 であり、通常のプラズマCVDの場合⁴⁾より3ケタ程度小さい値であった。また、またプラズマポテンシャルはプラズマCVDの場合には数百

Table 1 Activation energies of reactant materials

Reactant materials	Activation energy (kcal/mole)
$\text{SiH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	64
$\text{SiH}_4 + \text{O}_2$	40
$\text{SiH}_4 + \text{NO}$	26
$\text{SiH}_4 + \text{NO}_2$	28
$\text{SiH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$	58
$\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$	52
$\text{SiH}_4 + \text{O}_3$	5.2

V オーダーである⁴⁾のに対して本方式は十数 V 程度であった。従って基板への荷電粒子衝突によるダメージは小さいものと期待される。

4. ま と め

SiO_2 膜を高温非平衡プラズマを用いて作製し、その膜の温度依存特性などについて測定した。プラズマ源を基板より遠方に置き、メッシュでプラズマを遮断する方式においてグロー状放電プラズマでは SiO_2 膜はほとんど成膜されなかったが、高温非平衡プラズマでは急激に成膜されることがわかった。高温非平衡プラズマを用いた場合反応の活性化エネルギーは約1.4 kcal/mole と小さかった。これは高温非平衡プラズマからの酸素活性種によるものと考えられる。また高温非平衡プラズマからの真空紫外光は見掛けの反応断面積を増大させる効果があった。

〔文 献〕

- 1) 第26回真空に関する連合講演会予稿集 7Ba-1.
- 2) H. Mito, A. Sekiguchi: J. Vac. Sci. Technol, A-4 (1986) 475.
- 3) 日本学術振興会薄膜第131委員会編薄膜ハンドブック (1983) p. 199
- 4) J. L. Vossen: J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 319.