低周波二層プラズマ CVD 法によるシリコン窒化膜の高速堆積化*

下妻 光夫**・村上 仁***・栃谷 元***

辻 崇***・田頭 博昭***

(受付1990年11月7日, 掲載決定1991年1月12日)

Improvement of Silicon Nitride Film Deposition Rate by Low Frequency
Double Plasma CVD Methode

Mitsuo. SHIMOZUMA**, Jin. MURAKAMI***, Gen. TOCHITANI***,
Takashi. TSUJI*** and Hiroaki. TAGASHIRA***

** (College of Medical Technology, Hokkaido University, Sapporo 060)

*** (Department of Electrical Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060)

(Received November 7, 1990, Accepted January 12, 1991)

This paper reports that the deposition rate of silicon nitride film deposited with the 50 Hz-plasma CVD method can be improved by using double plasmas. The maximum value of the deposition rate of the obtained film was about 400 Å/min. The characteristics of the silicon nitride films deposited by the double-plasma CVD without a substrate heater were as follows. The refractive index was 2.0, and resistivity and breakdown field strength were about $10^{15} \Omega \text{ cm}$ and above 10^5 V/cm , respectively. Using the double-plasma CVD method, silicon nitride films can be deposited rapidly without problems such as excessive ion bombardment and film breakdown. Moreover, the mechanism of the deposition of highquality silicon nitride and that of the high deposition rate using double-plasma CVD were discussed on the basis of the experimentally observed N_2^* optical emission intensity from the double plasma as a function of position on the discharge axis.

1. はじめに

一般的なプラズマ CVD 法は, RF (13.56 MHz) 電界を使ったプラズマを発生させ材料ガスを分解することで, 加熱基板上に分解生成物を堆積させ薄膜とする。また, 最近では, ECR プラズマやマイクロ波プラズマも注目を集めてきており, 重要な一つのプラズマ CVD 法として確立しつつある。RF プラズマ CVD 法では, 堆

積基板を少なくとも 300°C 程度まで加熱しなければ良質な薄膜が得られないようである。また, ECR やマイクロ波プラズマ CVD 法では, 非加熱基板上堆積が可能であるが, 均一膜厚で大面積堆積を行なうのに, 大きなプラズマリアクターが必要であると言われている。最近のプラズマ CVD に要求されている条件は, 堆積基板低温化・大面積比・堆積高速化であり, これを満たすために研究が色々な方法でなされている。筆者らも低周波, 特に 50 Hz 商用周波電源を用いたプラズマ CVD を行い, この方法で低温化・大面積比について期待できる結果を報告してきた^{1,2,3)}。この低周波 50 Hz プラズマ CVD 法では, シリコン窒化膜堆積のみならずアモルファスシリコン⁴⁾, シリコン酸化膜⁵⁾, 更にダイヤモンドライクハ

* 平成元年 9 月 30 日第 50 回応用物理学会講演会で講演
平成 2 年 1 月 26 日第 7 回プラズマプロセス研究会で講演
平成 2 年 9 月 28 日第 51 回応用物理学会講演会で講演

** 北海道大学医療技術短期大学部 (〒060 札幌市北区北 12 条西 5 丁目)

*** 北海道大学工学部 (〒060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

ードカーボン膜^{3,6)}等も良質な成膜が可能で、これらについての報告も行なってきた。しかし、これまでに高速堆積については、十分な結果が得られていなかった。これは、低周波プラズマでは高電力注入による絶縁性薄膜上への荷電粒子による荷電が起り、膜に強電界がかかることで膜破壊が発生する。このため、絶縁性薄膜の堆積率向上は、低周波プラズマ CVD 法において困難な問題となっている。

本論文は、この点をプラズマによる材料ガスを効率よく分解する高電力注入電極系と、それを良質な薄膜にする低電力注入電極系の二重電極構造とすることでこの問題を解決し、高速堆積を可能にした結果について報告する。また、更にその堆積機構についても考察を行なった。

2. 実験装置

プラズマ CVD 装置は、電極系を除いてこれまでシリコン窒化膜堆積で使用し、公表してきた装置⁷⁾なので、ここでは図示して説明することを省略する。

Fig. 1 に二重電極系を示してある。これら二重電極系は、上下に配置され上部電極系が高電力注入部分、下部電極系は低電力注入部分であり、下部電極上に基板をセットしその上に薄膜堆積する。この上下部をわけている中央に配された電極は、メッシュ電極でステンレス製鋼 (60メッシュ：直径12 cm) で上下下部電極系共通接地電極としている。また、上部電極は、ヒータ (タングステン線) 電極になっており、高温電極ヒータによりプラズマが電極外に広がるのを抑えられる。図中に、このヒータ電極部分のヒータ線の張り方についても示してある。このヒータの電源は、100 V 電源からスライドレギュレータを通して電力を供給し、約700°Cまで加熱できる。下部電極は、ステンレススチール製円盤 (直径10 cm) で膜堆積基板ホルダーを兼ねている。堆積基板は、シリコンのみを用いた。

各電極系への電圧印加法は、メッシュ電極を共通として上下部の電圧の位相差がないようにした。これは、上部 (ヒータ) 下部 (基板ホルダー) 電極間の電位差を極力小さくする印加法で、二組の電極系の干渉を抑えている。この2系統の電源は、それぞれ100 V 50 Hz 電源を昇圧できるトランスと電圧を調整するスライドレギュレータの組合せである。

実験に使用した材料ガスは、シラン (SiH_4) と窒素 (N_2) で、 SiH_4 の純度は、99.95%， N_2 は、液体窒素から気化したものではほぼ99.999%以上の純度を持っているものと推定される。ガス流量は、二個のマスフローコントローラーで調整し実験中の変動を抑えている。リア

Fig. 1 Configuration of electrode.

クター内全ガス圧測定は、バラトロン気圧計を用い、堆積時は133 Pa に保って行なった。

プラズマ発光の観測は、プラズマリアクター窓からプラズマ光を取り出し2枚のスリット (0.5 mm 幅) を通し平行光線として分光器で分光し光電子増倍管により電気信号としてそのデータをペンレコーダに出力する。また、発光の位置分布を測定するときは、光学ベンチに載っているこの光学系全体を上下に操作して行なう。この分光は、200 nm～600 nm の範囲で行なうことができ、また光電子増倍管は感度が200 nm～800 nm までほぼ一定な特性を持っている。

3. 実験結果と考察

Fig. 2 に下部電極間 (メッシュ・基板ホルダ間) に $I_{MH}=5 \text{ mA}$ の一定なプラズマ電流を流し、上部電極間 (上部電極ヒータ・メッシュ間) に 0～125 mA までのプラズマ電流を変化させたときのシリコン窒化膜の堆積率を示す。この実験条件は、 SiH_4 と N_2 のガス流量が、10 と 240 sccm、電極間隔が上部電極と下部電極間隔それぞれ 1 cm に固定してある。また、上部電極ヒータを加熱と非加熱の二通りについて実験を行なっており、いずれも上部電極ヒータ・メッシュ間電流 I_{MH} の増加で堆積率が上昇している。上部電極ヒータ加熱の場合で $I_{MH}=125 \text{ mA}$ で 400 Å/min を上回った堆積率が得られていることがわかる。また非加熱でも 300 Å/min 以上の増加が見られ、この2重電極系で電力注入部を設けることでプラズマ分解生成物を増加させ、それを拡散で下部電極間へ導入し、これを基板へ運び低プラズマ密度領域で堆積させる本方法の有効性が明かとなった。この結果は、今までの堆積率を3～4倍上昇させたことになり、更に電極系を改善することで向上できるものと考えられる。

Fig. 2 Deposition rate of silicon nitride film against heater-mesh current at mesh-holder current of $I_{MH} = 5$ mA with double-plasma CVD. (heated: upper electrode heater power on, unheated: upper electrode heater power off)

Fig. 3 Deposition rate of silicon nitride film against mesh-holder current at heater-mesh current of $I_{MH} = 80$ mA.

図中の上部電極ヒータ加熱と非加熱との堆積率の差は、上部電極間の電流密度が変わることに原因があるものと思われ、非加熱ではプラズマの電極外への広がりが起こり、外部で測定される電流が有効に電極間のみのプラズマ電流となっていないことによるものと考えられる。この現象は、プラズマ状態が定常グローであり電極面状態できまるある電流密度を越えてプラズマ密度が増加できず、このため外部電流を増すとプラズマ面積を大きくするように電極外へ広がっていくものと考えられる。従って、電極を加熱しプラズマ維持電子密度を増加させるとプラズマ密度を上昇させることができるものと思われる。このことから、堆積率向上にプラズマを電極間にとじ込めプラズマ密度を上げる必要があることもわかった。また、上部ヒータ電極を加熱することで下部電極系にある堆積基板の加熱が問題となるが、上部電極系、下部電極系の間にメッシュ (60メッシュ) があり、更に基板ホルダが熱容量の大きなステンレス製電極となっているため、堆積実験時間中では数十度程度しか温度上昇しない。

Fig. 3 は、 $I_{MH} = 80$ mA に固定してメッシュ・基板ホルダー電流 I_{MH} を 0~15 mA まで変化させた結果である。これも上部電極ヒータ加熱と非加熱の二通りについて示してある。かなり変動があるが、 I_{MH} の上昇で堆積率の向上が明らかである。 $I_{MH} = 0$ の点で同一な値を示

していないのは、 $I_{MH} = 80$ mA で上部電極ヒータ加熱、非加熱の差が出ていることに原因があると考えられる。

ここで、本二重電極構造低周波プラズマ CVD の膜堆積機構について考察する。Fig. 4 は下部電極間を 0~20 mm まで変化させ、 $I_{MH} = 80$ mA 一定として $I_{MH} = 0$, 5 mA の二通に変え、堆積率を測定したものである。ただし、この場合上部電極ヒータには通電しておらず電極温度は、ほぼ室温である。また、この図は、2 度の実験結果を下部電極間 10 mm で $I_{MH} = 0$ mA の時の堆積率を 10 として規格化し、表したため縦軸の堆積率が任意目盛となっている。これは、電極表面、実験条件を全く同一とすることが困難であるため完全な堆積率の再現性が取れない。しかし、下部電極間隔の変化に対する堆積率の振舞を相対的に論ずるには問題がないと考えられる。 $I_{MH} = 5$ mA では、わずかな低下の傾向を示しており、下部電極間にプラズマがあると、上部電極間で生成されたラジカルによる膜堆積が全領域で起こることを示している。また、 $I_{MH} = 0$ mA、言い換えるとプラズマ発生がない場合は、10 mm 以上で、急激に減少して 20 mm で膜が堆積していない。ここで、20 mm における基板上の様子は、パウダー状の物質が載っており成膜がなされたとは言いがたい。この結果から、膜生成に下部電極間のプラズマが大きな役割を果たしていることがわかった。

そこで、Fig. 5 に上下電極間のプラズマ発光位置分布を $I_{MH} = 0$, 5 mA で測定したものを示す。上部電極ヒ-

Fig. 4 Deposition rate of silicon nitride film against mesh-holder gap space at heater-mesh current of $I_{MH} = 80$ mA and upper electrode heater power off.

タ・メッシュ間、メッシュ・基板ホルダー間の電極間隔は、それぞれ10 mm, 20 mmで、上部電極ヒータ・メッシュ間電流 $I_{MH} = 80$ mA一定とした。この発光強度は、 $N_2 + SiH_4$ (4%) 混合ガスプラズマ中の N_2 励起分子からの $C^3\Pi_U \rightarrow B^3\Pi_g$ (2nd positive band) 337 nm の発光を位置分解測定したもので、この発光は、 $N_2 + SiH_4$ (4%) 混合ガス低周波プラズマの最強のものである⁷⁾。上部電極ヒータ・メッシュ間での発光は、 $I_{MH} = 0, 5$ mA どちらも傾向の違いは見られない。ただ、発光の絶対強度が $I_{MH} = 5$ mA が大きくなっており、メッシュ・基板ホルダー間のプラズマの発光が上部電極ヒータ・メッシュ間の発光をわずかながら強めている。また、 $I_{MH} = 0$ mA の時のメッシュ・基板ホルダー間の発光分布は、上部電極ヒータ・メッシュ間 ($I_{MH} = 80$ mA) プラズマの影響が5 mm程度で最大となり、その後減衰し10 mmで消滅している。更に、 $I_{MH} = 5$ mA で0 mm~20 mmの間に二つの発光のピークが現れそれらの強度に違いが出ている。これは、メッシュ側のピークが上部電極ヒータ・メッシュ間とメッシュ・基板ホルダー間の発光が重なるためと思われる。 $I_{MH} = 0$ mA の場合上部電極ヒータ・メッシュ間プラズマがメッシュ・基板ホルダー間まで伸びており、メッシュワイヤーの周りにプラズマが取囲んでいるようすがわかる。ここでFig. 4の堆積率とメッシュ・基板ホルダー間距離の結果をこれらの結果で考察すると $I_{MH} = 5$ mA の時の結果は、メッシュ・基板ホルダー間距離に対してほぼ一定な堆積率が得られ、膜質も膜破壊電界強度が 10^5 V/cm, 抵抗率 $10^5 \Omega\text{cm}$ 以上と高い値を示し、屈折率も2.0と良質な膜であった。しかし、 $I_{MH} = 0$ mA ではメッシュ・基板ホルダー間距離10 mm 近辺まで一定な堆積率が得られ、10 mm を越すと測定値に変

Fig. 5 Emission intensity of N_2^* (2nd positive band: 337 nm) from 50 Hz plasma for $N_2 + SiH_4$ mixture against gap space at upper electrode heater power off.

動が見られるが、傾向として堆積率が減少して行くようである。15 mm の条件で成膜した膜の膜質評価を行なうと膜の絶縁破壊電界強度が 10^5 V/cm, 抵抗率 $10^{11} \Omega\text{cm}$ オーダと低い値を示し良質な膜とは言えないものが堆積しているようである。更に、20 mm の時の基板にはパウダー状のものが堆積していて成膜していない。この二通の実験条件の違いは、メッシュ・基板ホルダー間に電界が存在するか否かであり、これが非加熱基板上への堆積膜成膜に大きく寄与していることが明らかである。

従って、全ギャップ間でプラズマと電界が存在している場合は、上部電極ヒータ・メッシュ間で生成された分解生成物が基板ホルダーまで到達しそれらが堆積し、この上にイオン等の荷電粒子が電界で加速されながら衝撃する。この荷電粒子の衝撃でその持つエネルギーを堆積物に与え堆積原子分子の再配列エネルギーとして消費され、基板非加熱によって緻密な良質な堆積薄膜が生成されと考えられる。この時の堆積に重要なプラズマ生成粒子は、寿命が長いことが条件となるが、プラズマ CVD のキーラジカルとして知られている SiH_3 は、寿命が長く⁸⁾、また N_2 の励起分子 N_2^* も長寿命のものであるのでこの点から考えても本実験の条件に合う。また、非加熱基板上への良質な薄膜堆積が、マイクロ波プラズマ CVD でも可能であり、その原因がエネルギーを持った荷電粒子 (主にイオン) の衝撃にあることが報告されている⁹⁾。このことは、上記で考察した結論と一致し、荷電粒子の大きな寄与は、非加熱プラズマ CVD 法の条件の一つであると思われる。

4. ま と め

本論文は、基板非加熱低周波プラズマCVD法においてプラズマによる材料ガスを効率よく分解する高電力注入電極系と、それを良質な薄膜とする低電力注入電極系に分ける二重電極構造で、高速堆積を可能にした。また、更にその堆積機構についても考察を行なった。次に、得られた主な結果を示す。

1. 堆積基板を非加熱の状態、高電力注入電極系をヒータ上部電極とし、電極ヒータ加熱・非加熱の二通りについて実験を行なった。いずれも上部電極ヒータ・メッシュ間電流の増加で堆積率が上昇し、上部電極ヒータ加熱の場合 $I_{MH}=125\text{ mA}$ で 400 Å/min を上回った堆積率が得られ、上部電極ヒータ非加熱でも 300 Å/min 以上の堆積率が得られた。これは、今までの堆積率を3~4倍に改善する値である。
2. 二重電極系低周波プラズマCVDで、両電極系でプラズマと電界が存在している場合、上部電極ヒータ・メッシュ間で大量に生成された分解生成物が基板まで到達堆積し、この上にイオン等の荷電粒子が電界で加速されながら衝撃することで、その荷電粒子の持つエネルギーを堆積原子分子の再配列エネルギーとして消費し、基板非加熱によっても緻密な良質な膜が高堆積率で生成されることがわかった。
3. 二重電極系プラズマCVD法は、低周波プラズマCVDの堆積率向上の一解決法として有効であることが

明かとなった。

終わりに当り、本研究を遂行するにあたり、ご討論ご援助をいただきました北海道大学工学部電気工学科酒井洋輔助教授、大野英男助教授に厚くお礼申し上げます。本研究の一部は、文部省科学研究費補助金を受けて行なわれたものであります。

〔文 献〕

- 1) M. Shimozuma, K. Kitamori, H. Ohno, H. Hasegawa and H. Tagashira: J. Electronic Materials, 14 (1985) 573
- 2) 小田, 下妻, 田頭: 真空, No. 30, (1987) 24
- 3) M. Shimozuma, G. Tochitani, H. Ohno, J. Nakahara and H. Tagashira: J. Applied Physics, 66 (1989) 447
- 4) G. Tochitani, J. Murakami, M. Shimozuma, H. Tagashira and H. Hasegawa: Proceedings of 6th Symposium on Plasma Processing, 6, (1989) 482
- 5) G. Tochitani, J. Murakami, M. Shimozuma, H. Tagashira and H. Hasegawa: Proceedings of 7th Symposium on Plasma Processing, 7, (1990) 433
- 6) M. Shimozuma, G. Tochitani, H. Ohno, and H. Tagashira: Proceedings of 9th International Symposium on Plasma Chemistry, 9, (1989) 1462
- 7) M. Shimozuma, N. Oda and H. Tagashira: Proceedings of 8th International Symposium on Plasma Chemistry, 8, (1987) 1154
- 8) 松田彰久: 電子技術総合研究所研究報告, 864号, (1986)
- 9) 伊藤, 加藤, 加藤: 第36回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 2p-P-6, (1989) 492