真空紫外光を用いた化学的気相成長法によって テトラエトキシシランを原料として堆積した薄膜の評価*

西端 裕樹*¹・堀井 直宏*²・井上 昭浩*²・沖村 邦雄*³

(受理2000年12月11日, 掲載決定2001年10月6日)

Investigation of Thin Film Deposited by Photo Enhanced Chemical Vapor
Deposition with Vacuum Ultra Violet as a Light Source using Tetraethoxysilane*

Hiroki NISHIBATA*¹, Naohiro HORII*², Akihiro INOUE*² and Kunio OKIMURA*³

*¹Specialty of Production System Engineering, Fukui National College
of Technology Geshi-cho Sabae-shi, 916-8507 Fukui, Japan

*²Department of Electronics & Information Engineering, Fukui National College of Technology

*³Department of Electronics, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, 259-1292 Kanagawa, Japan

(Received December 11, 2000, Accepted October 6, 2001)

Thin films have been deposited by photo assisted chemical vapor deposition with Xe₂ excimer lamp as a vacuum UV (VUV) source using Tetraethoxysilane (TEOS) as an organic silicon source. A chemical stability of films exposed to in atmospheric condition was measured by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) during 4 weeks in the every week. It was shown that the film deposited from only TEOS at room temperature has unstable chemical structure in atmospheric condition. The FT-IR result indicated that C-H peak was decreased and OH peak was increased after 4 weeks. The results on films deposited from TEOS/O₂ mixture gas showed that the film included large amount of OH, as result from oxidizing CH groups. Ellipsometric analysis data on the films prepared from only TEOS indicated that refractive index was increasing and film thickness was decreasing during 4 weeks. Therefore experimental results have shown that the unstable film contained unstable CH groups. Finally the film deposited from only TEOS and TEOS/O₂ at room temperature was irradiated Xe₂ excimer light. It was found that the VUV irradiation was effective in removing CH groups from ethoxysiloxane and decreasing OH bond in the film.

1. はじめに

光を用いた化学的気相成長法(以下CVD法)は, 熱やプラズマを用いたプロセスでは不可能な低温, 無損傷の薄膜堆積が可能なプロセスとして期待されている. 加えて, 広範囲にわたって膜堆積を行える点や, 有機原料

を用いたウェットプロセス等に比べて, 工程が非常にクリーンであるという利点も注目されている. 中でも, 宮野等によって Tetraethoxysilane (以下 TEOS) を用いた光 CVD 法により堆積された絶縁膜が優れた段差被覆性を持つことが明らかにされており¹⁾, 半導体層間絶縁膜への応用が期待されている.

筆者等は, Xe₂ エキシマランプと有機原料 TEOS を用いた真空紫外光 CVD 法による低温・無損傷の絶縁膜堆積をおこなっており, これまでに, 気相での TEOS の光分解過程や膜中残留不純物との相関について報告してきた^{2,3)}. しかし, 堆積された膜の本格的な実用化に

* 平成12年10月26日第41回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 福井工業高等専門学校専攻科生産システム専攻 (〒916-8507 福井県鯖江市下町)

*² 福井工業高等専門学校電子情報工学科

*³ 東海大学電子工学科 (〒259-1292 神奈川県平塚市北金目1117)

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

においては、膜組織や膜物性、膜の経時変化等の基本的な性質を明らかにする必要がある。

本論文では、真空紫外光によって作製した膜の膜質や膜厚の経時変化を調べるとともに、作製した膜に更に真空紫外光を照射して膜質を改善することを試みた。

2. 実験方法

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。光源は波長172 nm の真空紫外光を照射可能なヘッドオン型 Xe₂ エキシマーランプ (USHIO UEM20H-172) を使用した。このランプを反応容器の側面より取り付け、Si 基板をランプの光が平行に入射するように配置して成膜を行なった。Si 基板からランプの入射窓までの距離は7 mm に設定した。原料ガスとしては、有機原料 TEOS を使用した。TEOS の反応容器内への導入は蒸気圧のみで行ない、圧力はニードルバルブにより調整した。また、光入射窓には MgF₂ を使用した。

成膜は、(1) TEOS 60 Pa, (2) TEOS 60 Pa/O₂ 60 Pa (TEOS : O₂ = 1 : 1) の2種類の原料ガス雰囲気中に Xe₂ エキシマーランプの光を30分間照射して行なった。尚、成膜時の基板加熱は行っていない。膜の経時変化を調べるために、作製した膜を大気中に30日間放置し、時間経過による膜質の変化、および光学特性の変化について調査した。また、堆積した膜に真空紫外光を60分間照射した際の、膜質の変化についても調査を行なった。真空紫外光照射は基板に垂直に行ない、照射時の反応容器内の圧力は、拡散ポンプにより 1×10^{-3} Pa 以下に設定した。膜質は FT-IR (FT-1650 パーキンエルマージャパン) により測定し、膜の屈折率及び膜厚をエリブソメー

Fig. 2 FT-IR spectra of films deposited at TEOS 60 Pa.

Fig. 3 FT-IR spectra of films deposited at TEOS/O₂ 60 Pa.

タ (DVA-FLS 薄層光学) により測定した。

3. 実験結果・考察

Fig. 2 に TEOS 60 Pa および Fig. 3 に TEOS / O₂ 60 Pa の条件下で作製した膜の FT-IR 結果を示す。図(i)は成膜直後、(ii)は大気中放置4週間後の測定結果である。Fig. 2(i)の結果をみると、2980 cm⁻¹ の CH₃ に起因する CH 伸縮振動のピークや、1161 cm⁻¹ 付近のエトキシシロキサン構造に起因する CH₃ 横ゆれ振動のピークが観測される。TEOS のみの条件での膜は TEOS/O₂ 膜に比

Fig. 4 Dependence of refractive index (a) and film thickness (b) with atmospheric exposure.

較して多くのCH基を含んでおり、膜堆積は主にTEOSの紫外光照射によって気相中で分解されたエトキシ及びメトキシシロキサン構造を保持した反応中間体の吸着と重合が中心となって進行していると推定される。Fig. 2(ii)は4週間大気圧放置の結果であるが、これを見ると成膜直後に観測された 2980 cm^{-1} および 1161 cm^{-1} に見られたピークが減少し、 3600 cm^{-1} 付近のOH基に起因するピークの増加が観測される。

TEOSのみの膜は膜中に存在する不安定なアルキル基が大気中の酸素と反応してCおよびHが減少し、それに伴って屈折率の増加と膜厚の減少が生じたと推測される。Fig. 3(i)では、先ほどのようなCH基のピークは観測されない。またTEOS/O₂で堆積した膜はTEOSのみの条件とは異なり、大気中放置の前後でスペクトルの変化は見られない。これらの結果は、TEOS/O₂で成膜された膜は光反応により生成された反応性の高い励起状態の酸素が生成されており、TEOSの分解に酸素が大きく寄与していることを表している。

Fig. 4は大気圧放置中の膜の屈折率及び膜厚を成膜直後から一週間ごとに測定し、プロットしたものである。図中(a)は屈折率、(b)は膜厚のものである。これを見ると、大気中放置4週間後に屈折率が1.44から1.46へと

Fig. 5 FT-IR spectra of films deposited at TEOS 60 Pa, (a) as deposited film (b) after VUV irradiation.

0.02増加し、膜厚が 163 nm から 144 nm へと約11%減少している。次に、TEOS/O₂膜の屈折率の変化をみると、1週後に0.007増加した後は安定しており、TEOSのみの膜と比較すると値の変化が小さく、膜厚の減少も観測されない。以上の結果から考察すると、膜の屈折率および膜厚の変化の主因は膜に含まれる不安定なCH基含有の程度と相関があると予想される。大気中放置によって、 2980 cm^{-1} 付近のCH伸縮振動によるピークが減少し、 3600 cm^{-1} 付近のOHのピークが増加している結果からは、TEOSのみで堆積した膜は気相で光分解された反応中間体が積み重なってTEOS重合膜的な構造を有しており、且つ、重合によるネットワーク形成に関与できなかった不安定なCH基が堆積膜中に多量に残留し、大気中の酸素と容易に反応することを示唆している。それに対してTEOS/O₂膜ではCH基のピークが見られず比較的安定であるが、屈折率が変化していることから、不安定なCH基がO₂を導入しても完全には分解しきれていないと推定される。

次に堆積後の膜に真空紫外光を照射した際の照射前と照射後のFT-IR分析結果を示す。Fig. 5のTEOSのみの結果を見ると、紫外光照射により 2980 cm^{-1} のCH伸縮振動、 1161 cm^{-1} のCH₃横揺れ振動のピークが減少している。このことは、真空紫外光照射により、堆積膜からCやHが除去されたことを示している。またFig. 6をみると、紫外光照射により、CH伸縮振動の減少に加えてさらに 3600 cm^{-1} 付近のOH基によるピークの減

Fig. 6 FT-IR spectra of films deposited at TEOS/O₂ 60 Pa, (a) as deposited film (b) after VUV irradiation.

少が観測された。TEOS/O₂ 膜は真空紫外光照射によって CH 基が減少することの他に、膜中の隣接した OH 基の脱水縮合反応を促すと見られ、二つの反応が同時進行しているものと推定される。Fig. 5 および Fig. 6 の結果から真空紫外光照射によって、含有する CH 基および OH 基の減少が可能であることが分かる。

Table 1 は真空紫外光照射前と照射後の屈折率・膜厚を示したものである。エリプソメータによって測定された膜厚は段差計 (ULVAC 製 Dektac³ST) によりクロスチェックを行った。照射を行うことにより、TEOS のみの膜の屈折率は 1.44 から 1.51 まで 0.07 増加、膜厚は照射前の膜厚に対して 46% 減少している。この変化の原因として、膜中に含まれるアルキル基が光のエネルギーによって分解されたことによる C 及び H の含有量の減少や、膜が緻密化したことによる屈折率の増加が考えられる。また、TEOS/O₂ で堆積した膜は屈折率が 0.02 増加、膜厚が 34% 減少しており、屈折率および膜厚の変化が TEOS のみの膜よりも小さいことがわかる。この結果も膜厚および屈折率の変化が炭化水素系不純物の脱離に原因があることを支持している。加えて Si-O 結合に起因するピークは、SiO₂ 特有のパターンに近づくことから、膜への光照射によって C および H が光によって取り除かれる一方で、Si-O の結合は壊されずにシリカ膜のネットワークが形成されていると予想される。

堆積後の膜に対する真空紫外光照射の効果が著しい原

Table 1 Refractive index and film thickness.

Film	Refractive Index	
	As Deposited	After VUV Irradiation
TEOS 60 Pa	1.44	1.51
TEOS/O ₂ 60 Pa	1.43	1.45
Film	Film Thickness (nm)	
	As Deposited	After VUV Irradiation
TEOS 60 Pa	171	95
TEOS/O ₂ 60 Pa	177	129

因は、堆積中の光は原料ガスの分解に費やされるが、堆積後の光照射はエネルギーのほとんどが表面反応に寄与できるためだと推測される。

絶縁膜としての応用上重要になる電気的特性については、本山等が Xe₂ エキシマー光を用いた光 CVD 法により堆積した絶縁膜について漏れ電流を測定した結果、TEOS のみでは TEOS/O₃ 系 CVD 法による膜と同等であり、逆に TEOS/O₂ で堆積した場合は漏れ電流値が大きいことを報告している⁴⁾。しかし、これら電気的特性と組成との相関については現在のところ明確にはなっておらず、今後調べていく必要がある。

4. ま と め

筆者等是有機原料 TEOS を用いた真空紫外光 CVD 法によって絶縁薄膜を堆積し、膜の構造についての考察、経時変化の観測を行なった。堆積膜の大気中放置を行なった結果、TEOS のみにて成膜した膜は膜中に CH 基を多く含有することから、膜厚減少、OH 基増加といった不安定な堆積膜であることが分かった。屈折率・膜厚の測定結果から、膜の屈折率・膜厚変化の割合は膜中に含まれる不安定な CH 基の量的変化に関係することがわかった。また、TEOS のみおよび TEOS/O₂ で成膜した堆積膜への真空紫外光照射を行なった結果、膜中に含まれる CH 基、OH 基残留量の減少が可能であることが膜堆積後の真空紫外光照射後における FT-IR 測定により明らかになった。

光 CVD 法によって堆積された絶縁膜は CH 基の含有条件のコントロールによる低誘電率膜としての可能性等、優れた将来性を有しており、今後、成膜条件や組成および物性値の相関を更に調べていく必要がある。

謝辞

本研究で使用したヘッドオン型紫外光照射装置を提供していただいたウシオ電機㈱に深謝の意を表します。また、各種測定に関してご協力いただいた本校電気工学科の山本幸男先生に深く感謝いたします。

〔文 献〕

1) 宮野淳一，河崎泰宏，横谷篤至，佐々木亘，黒澤宏，菱沼宣是：第60回応用物理学会学術講演会講演予

稿集，3p-C-16 (1999) 519.

2) 堀井直宏，沖村邦雄，井上昭浩：第40回真空に関する連合講演会速報 No. 3, (2000) 112.

3) 堀井直宏，沖村邦雄，井上昭浩，西端裕樹：第47回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No. 2, 28a-ZC-24 (2000) 747.

4) 本山理一，宮野淳一，歳川清彦，八木祐輔，柳田秀明，河崎泰宏，黒澤宏，横谷篤至，佐々木亘：第61回応用物理学会学術講演会講演予稿集 No. 2, 4a-P4-10 (2000) 745.