マイクロ波プラズマ MOCVD による 酸化シリコン薄膜の低温堆積

築田 博行*, 伊藤 滋**, 明石 和夫**

Low Temperature Deposition of Silicon Oxide Film by Microwave Plasma MOCVD

Hiroyuki TSUKUDA*, Shigeru ITO** and Kazuo AKASHI**

Silicon oxide film was deposited on a Si substrate by microwave (2.45GHz) plasma enhanced metal-organic chemical vapor deposition (PE-MOCVD) using hexamethyldisiloxane (HMDSO) as the silicon source, oxygen, and argon.

The influence of the deposition temperature on the quality of the deposited film and on its deposition rate was investigated by means of FT-IR, XPS, and ellipsometry.

In FT-IR measurement of the film, absorption bands from Si-Mex and/or Si-OH were observed as impurities in the low deposition temperature range (60-170°C), but these absorption bands disappeared at higher substrate temperatures (<170°C). Post plasma treatment of the deposited film using argon-oxygen plasma was also performed in an attempt to decrease impurities in the film, and as a result the Si-Mex band disappeared completely.

In conclusion, MOCVD enhanced by microwave argon-oxygen plasma treatment proved to be in low temperature deposition of silicon oxide film from HMDSO.

Key Words: Microwave Plasma CVD, Hexamethyldisiloxane, Silicon Oxide

1. 緒 言

酸化シリコン薄膜は、半導体デバイスの絶縁膜や保護膜として用いられている。近年、デバイスの高密度・高集積化に伴う多層配線化に伴い、高いアスペクト比のスペースに均一で平坦な膜を作製する技術が要求されている。有機シリコン化合物を原料とした CVD (chemical vapor deposition) 法は、従来のシランを用いたプロセスと比較して、段差被覆性に優れており、しかも取り扱いが容易で低温成膜が可能なプロセスであることから、現在盛んに研究が進められている。とりわけ、代表的な有機シリコン化合物原料であるテトラエトキシシラン (TEOS) は、層間絶縁膜形成の平坦化技術において不可欠な原料となっている¹⁾。MOS デバイスにはアルミ配線が用いられていることから 450°C 以下での成膜が要求され、プラズマ CVD などが低温成膜可能な方法として期待されている。

また、この特徴を利用して耐熱性および耐摩耗性に劣る樹脂基板上への硬質保護膜としての酸化シリコン薄膜形成の試み^{2), 3)}、さらに酸化シリコン薄膜のガス遮断性に関する検討⁴⁾なども報告されている。

しかし、有機シリコン原料を用いたプラズマ CVD に

より低温でシリコン酸化膜を形成する場合、シロキサン結合 (Si-O-Si) 以外の有機基の結合が不純物として膜中に観測される場合があり、この不純物が膜特性に影響を及ぼすことからこの不純物の低減と除去が要求される。本研究では、あらかじめシロキサン結合を有するヘキサメチルジシロキサン ($\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_1$; 以下 HMDSO) を原料とすることで酸化シリコン膜形成時の Si-OH などの不純物の混入を減少させることを試みた。この HMDSO は他にも、TEOS よりも成膜レートが高いという利点を持ち、TEOS と比較的近い沸点 (TEOS : 166°C⁵⁾, HMDSO : 100.5°C⁵⁾) を有することから同一プロセスでの成膜が可能となる。また、マイクロ波が局所的に高密度のプラズマを形成させることを利用して酸化シリコン薄膜を低温で作製することを試み、特に基板温度と膜質および成膜速度の関係について検討した。さらに、不純物の除去を目的として酸素-アルゴンプラズマによる後処理を行った。以下これらの結果について報告する。

2. 方 法

図 1 に本実験に用いたマイクロ波プラズマ CVD 装置の概略図を示す。原料の HMDSO は加熱蒸発後、酸素およびアルゴンと混合しステンレス鋼製のプラズマ反応容器内に導入した。マイクロ波 (2.45GHz) は、導波管を経て反応容器上部に導入され、基板上部にプラズマが生成する。

基板には Si (100) 単結晶 (14×13×0.5mm) を用い、プラズマ下部の基板ホルダーに設置し、ヒーター加熱に

* 日本無線㈱ (〒356 埼玉県上福岡市福岡 2-1-4)
Japan Radio Co., Ltd. (2-1-4, Fukuoka, Kamifukuoka-shi, Saitama 356)

** 東京理科大学 理工学部 (〒278 千葉県野田市山崎 2641)
Fac. of Sci. and Eng., Science Univ. of Tokyo (2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278)

Fig. 1 Schematic of the microwave plasma CVD system.

- ① generator ② wave guide ③ matching box
- ④ thermocouple ⑤ substrate holder ⑥ heater
- ⑦ pirani gauge ⑧ rotary pump ⑨ vaporizer
- ⑩ quartz plate ⑪ metering valve

より基板温度を制御した。

成膜条件は以下の通りである。マイクロ波出力100W, 酸素およびアルゴン流量100cc/min, 全圧1 Torr, HMDSO 蒸発温度47℃, HMDSO 分圧0.1Torr, 基板温度60-200℃, 堆積時間10分。

作製した膜については, ルドルフリサーチ社製エリブソメーター(AUTO ELⅡ)による膜厚および屈折率の測定, 株式会社津製作所製X線光電子分光分析装置(AXIS-HS)による不純物の同定および膜組成の決定, 日本電子(株)製赤外分光分析器(JIR-5300)による分光測定を行い, これらの結果に基づいて膜質の総合的な検討を行った。

3. 結果および考察

3. 1 基板温度と膜質の関係

基板温度150℃以上で作製された膜の屈折率は1.445で一定となり, 基板温度による変化は認められなかった。XPSによる元素分析は, 試料表面に存在するC1sの結合エネルギーを285.0eVとして帯電補正を行った。膜内部におけるシリコンと酸素の組成比は, 原子濃度比の測定結果より $\text{SiO}_{1.80-1.93}$ とわずかに酸素欠損となっているという結果が得られた。

図2に作製膜のFT-IRスペクトルを示す。Si-O関連の結合は, 1070, 805, 450 cm^{-1} 付近にそれぞれ stretching, bending, rocking の各 mode に起因するピークが得られた。基板温度60℃では, 1275 cm^{-1} 付近にSiと CH_3 基の結合に関するピーク(以下 SiMe_x)および925 cm^{-1} 付近のSiとOH基の結合のピーク(以下SiOH)が不純物として検出された。基板温度110℃において, SiMe_x のピークは観測されなくなり, 170℃においていずれのピークも検出されなくなった。

SiMe_x がSiOHより低い基板温度で検出されなくなったのは, Si-Cの結合エネルギーがSi-Oの結合エネルギー

Fig. 2 FT-IR spectra of deposited films at different substrate temperatures.
(microwave power: 100W)

Fig. 3 FT-IR spectra of deposited films at different substrate temperatures.

より低いことが一因として考えられる。また, 後述するが, 今回の作製膜は酸素-アルゴンプラズマより成膜していることから, 酸素の活性種によるアッシングの効果も考えられる。不純物であるSiOHおよび SiMe_x のいずれの吸収とも, 基板温度の上昇とともにSi-Oのメインピークに対して相対的に減少する傾向にある。

Fig. 4 Dependence of peak position of Si-O stretching band on substrate temperature.

図3に基板温度を変化させたときの400-2000 cm^{-1} におけるピークの挙動を示す。基板温度の上昇とともにSi-Oのstretching bandが低波数側にシフトしている。このstretching bandのピーク位置を示したものが図4である。このピークシフトも基板表面近傍の反応が膜質に深く関与していることを示している。

TEOSを用いたプラズマCVDの反応機構は次のように考えられている。まず気相中で原料のTEOSが反応中間体となり、この中間体が拡散により基板表面に移動し吸着する。吸着後、表面マイグレーションにより、安定なサイトに移動し、この間に中間体の分離、脱離反応によりシリケートネットワークが発達する^{6), 7)}。HMDSOなどTEOS以外の有機シリコン原料についても同様の成膜機構が考えられる。比較データとして図5にTEOSを用いて同一装置で作製した膜のFT-IRスペクトルを示す。図2と5を比較して分かるように、HMDSOではTEOSのときには得られないSiMexが不純物として得られており(1275 cm^{-1})、気相中において生成する中間体に有機シリコン原料の構造が寄与していることがわかる。この結果より、今回のマイクロ波の出力では有機シリコン原料は完全には分解しておらず、ある程度原料の構造を残したまま成膜されていることが示唆される。

また、基板温度の上昇に伴い不純物が減少する傾向は、基板の表面近傍における反応が膜質に大きく影響していることを示している。

3.2 基板温度と堆積速度の関係

図6に堆積速度の基板温度依存性を示す。堆積速度は、前記のエリブソメーターにより測定した膜厚を堆積時間で除した値を用いた。堆積速度は、基板温度の上昇とともに減少する。Arrhenius plotから見かけの活性化エネルギーを計算すると-4.0 $\text{kcal/K} \cdot \text{mol}$ という値が

Fig. 5 FT-IR spectra of deposited films at different substrate temperatures (using TEOS).

Fig. 6 Dependence of deposition rate on substrate temperature.

得られた。この値は一般的なPECVD-TEOSの値⁸⁾とほぼ同じ値である。活性化エネルギーが負の値をとるとこの結果は、本成膜プロセスが基板温度の上昇に伴い基板表面における吸着確率が下がり、脱着確率が増加する吸着律速反応であることを示唆している。

3.3 酸素-アルゴンプラズマによる後処理の効果

図2に示したように、不純物の除去にはある程度の基板温度が必要となっているが、より低温での不純物の除去を目的としてSiMexおよびSiOHを含む膜を酸素-アルゴンプラズマによる後処理を試みた。処理条件は、酸素、アルゴン流量各100 cc/min 、全圧1 Torr、処理

Fig. 7 FT-IR spectra of as-deposited and plasma post-treated film.

時間1hとした。なお基板温度は75℃である。処理前後のFT-IRスペクトルの変化を図7に示す。処理後はSiOHの結合は若干減少しているのに対し、SiM_xの結合は消失した。このSiM_xの消失の要因として活性種の衝撃によるアッシングの効果が考えられる。この結果より、酸素-アルゴンプラズマを用いた後処理行程が、HMDSOを用いた成膜プロセスにおいて不純物であるSiM_xの除去に有効であることが確認された。

4. 結 言

マイクロ波プラズマCVD法によりHMDSOよりシリコン酸化膜を60から200℃の低温で作製し、基板温度に対する膜質および成膜速度の変化について検討した結果、次のような知見を得た。

- (1) 本成膜プロセスでは、SiO₂から若干酸素が欠損した組成の酸化シリコン薄膜が得られた。
- (2) 図2のFT-IRの結果より、HMDSOからの低温成膜では不純物としてSiとOHおよびSiとCH₃基の結合に関する吸収が検出された。
- (3) Si-O stretching bandは、成膜温度により若干のシフトを示した。
- (4) エリプソメトリーの結果より、堆積速度は基板温度の減少に伴い増加した。
- (5) 本プロセスの反応が基板表面の吸着律速反応であることが示唆された。
- (6) 酸素-アルゴンプラズマによる後処理によりSiとCH₃基の結合が消失した。

謝 辞

本研究を遂行するに際し、マイクロ波電源を提供して頂きました電気興業株式会社に深く感謝いたします。

(Received September 19, 1995; Accepted December 27, 1995)

文 献

- 1) 前田和夫; 化学工業, **43**, (5), 372 (1992)
- 2) 篠田真人, 西出利一, 志智雅之, 有田雅晴; 表面技術, **43**, 10 (1992)
- 3) 柿木伸介, 森田洋之, 浅井康尋, 高井 治; 表面技術協会第88回講演大会要旨集, p.225 (1993)
- 4) 並木恒久, 平川叙夫; 表面技術, **45**, 1271 (1994)
- 5) 日本化学会; 化学便覧基礎編改訂4版, I-212 (丸善, 1993)
- 6) S. B. Desu; *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, (9), 1615 (1989)
- 7) 澤井巳喜夫; 第9回サムコ薄膜技術セミナー講演要旨集, p.19 (1991)
- 8) C. Pavelescu and I. Kleps; *Thin Solid Films*, **190**, L1-L3 (1990)