

プラズマCVD法による SiO₂薄膜の表面形状の評価

北海道大学工学部 〇土門 彰 村 義博 柴田隆行 高橋義美 牧野英司 池田正幸

1. はじめに

薄膜は半導体における絶縁膜をはじめ、多くの分野で利用されている。近年、マイクロメカニクスの分野において薄膜自体が構造材料として利用され始めている。これに伴い、薄膜の表面形状及び機械的性質の評価が重要になっている。そこで平滑なSiO₂薄膜を低温で得るためプラズマCVD法による成膜実験を行った。本研究では基板温度が表面形状に与える影響と低温における膜の成長過程について考察を行った。

2. 実験装置及び方法

図1に本実験で用いた平行平板型プラズマCVD装置の概略を示す。TEOS (テトラエトキシシラン; Si(OC₂H₅)₄) を50℃まで加熱し、N₂キャリアガスにより反応室に導入した。この際、TEOSの凝縮を防ぐためTEOS原料びんから反応室までの配管内を110℃に保った。

反応室内を約10⁻³Paまで排気した後、基板を所定の温度に設定し、TEOSとO₂を混合して反応室内に導入した。圧力、ガス流量が安定した後、13.56MHzの高周波電力を印加しプラズマを発生させた。

実験条件は基板温度100~400℃、反応圧力400Pa、高周波電力100W、O₂流量150ml/min、N₂流量10ml/min、TEOS流量3.0×10⁻⁴mol/min、成膜時間15~60minである。基板にはアセトンで洗浄したSiを用いた。生成した膜の組成分析のためフーリエ変換赤外分光法を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 膜の外観と基板温度の関係

図2は各基板温度で生成した膜表面のSEM像である。成膜時間は60minである。これより基板温度400℃では表面はやや凹凸になっている。しかし基板温度200℃、300℃では非常に平滑な表面の膜が得られた。さらに基板温度を100℃まで下げると平滑な膜ではあるが表面上に半球状の粒子が約10⁷個/cm²存在している。但し200~400℃で生成した膜表面にも100℃で生成した膜の1/100程度の粒子は存在している。図3は図2(a)の膜表面に存在する粒子の断面SEM像である。粒子と膜の間に境界が見られないため、膜と粒子は一体化しているといえる。

3.2 膜の組成分析

図4のA~Dに各基板温度で生成した膜のIRスペクトルを示す。いずれのスペクトルにもSi-O結合に起因する1067、815、455cm⁻¹のピークがある。また、基板温度100℃のスペクトル(A)には

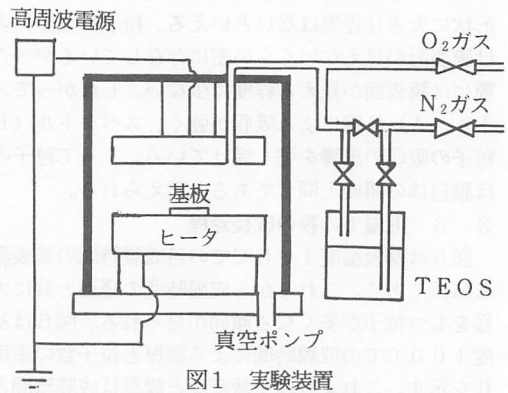
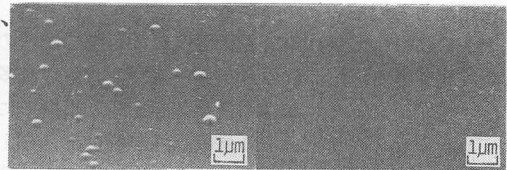
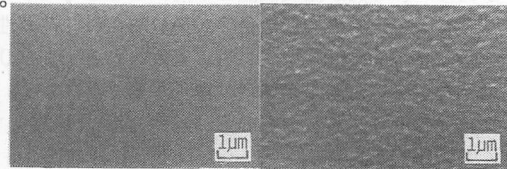


図1 実験装置



(a) 基板温度100℃ (b) 基板温度200℃



(c) 基板温度300℃ (d) 基板温度400℃

図2 膜表面のSEM像



図3 膜断面のSEM像

Si-CH₃結合に起因する800cm⁻¹とSi-OH結合に起因する930cm⁻¹のピークがあり、Si-O-C結合に起因する1100~1200cm⁻¹のピークがショルダーとして認められる。これらのピークは基板温度が高くなると減少する傾向にある。以上のことより低い基板温度で生成した膜ほどSiとO以外の結合を膜中に多く含んでいるといえる。

粒子の組成を知るために、基板温度を100℃で(A)の場合よりもTEOS供給量を5.1×10⁻⁴mol/minと多くして成膜を行った。この膜は(A)の膜に比べ粒子が膜表面全体を覆うように存在した。そのスペクトルを(E)に示す。これより(A)と(E)のスペクトルの形状に大きな差異はないといえる。粒子は(E)の膜には膜表面が見えないくらい密に存在しているが(A)の膜には膜表面が見える程度に少ない。したがってスペクトル(A)は膜による吸収が強く、スペクトル(E)は粒子の吸収の影響を強く受けている。よって粒子の組成は膜自体の組成と同じであると考えられる。

3. 3 低温での膜の成長過程

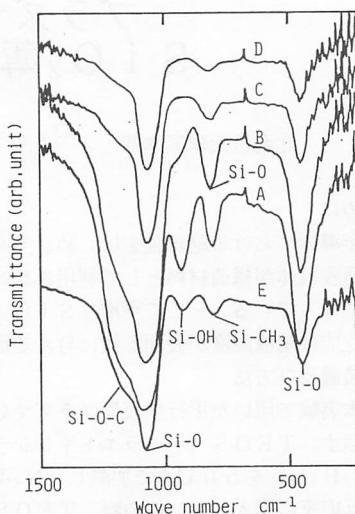
図5は基板温度100℃での各成膜時間の膜表面のSEM像である。これらから成膜時間の経過と共に大きな径をもつ粒子が多くなる傾向が見られる。図6は基板温度100℃での成膜時間による膜厚と粒子数密度の変化を示す。これより粒子数密度と膜厚は成膜時間とともに増加していることがわかる。

次のような成長機構で基板温度による膜の形状の違いが説明できる。原料ガスがプラズマで分解され多種の活性種ができ、それが中間重合体を形成し基板上に到達する。IRスペクトルより基板温度が低いほどSiとO以外の結合が多く認められる。その中間重合体は粘性があり¹⁾、それが基板表面で平滑になると考えられる。400℃ではその中間重合体が熱分解され、粘性が乏しくなり表面に凹凸を生じると考えられる。100℃では粘性が高いために半球状の粒子が多く存在する。粒子には膜に取り込まれるものと、凝縮し大きく成長していくものがある。

4. まとめ

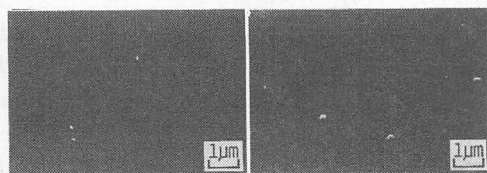
プラズマCVD法により基板温度200℃、300℃において表面の非常に平滑なSiO₂薄膜を生成することができた。特に300℃での膜はSiとO以外の結合をほとんど含まない純度の高い膜といえる。また、低温での膜の成長の過程においても粘性のある中間重合体が存在することにより、平滑な膜が生成すると考えられる。

参考文献 1) 茂木隆行：月刊Semiconductor World 1989. 11

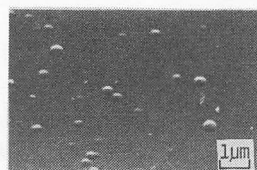


A 基板温度 100℃
B " 200℃
C " 300℃
D " 400℃
E " 100℃
TEOS供給量 5.1×10⁻⁴mol/min

図4 生成膜のIRスペクトル



(a) 成膜時間 15 min (b) 成膜時間 30 min



(c) 成膜時間 60 min
図5 膜表面のSEM像

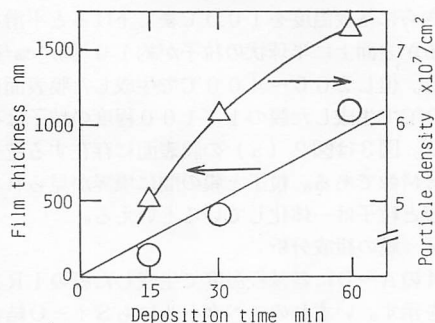


図6 成膜時間と膜厚および粒子数密度の変化