

# TEOSを用いた光CVD法による SiO<sub>2</sub>薄膜の形成実験

北海道大学工学部 <sup>○</sup>木下宜之 中村晃久 柴田隆行 高橋義美 牧野英司 池田正幸

## 1. はじめに

光CVD法は、厚さが均一で表面損傷がなく、平滑で高純度の薄膜を低温で形成できる。本研究では、真空紫外光を用いた光CVD法によって、TEOS(tetraethyl orthosilicate)とO<sub>2</sub>ガスから低温条件下でSiO<sub>2</sub>薄膜の形成の可能性を検討した。形成した膜の表面性状、組成、成長速度について調べた。

## 2. 実験装置および方法

本研究で用いた光CVD装置の概略を図1に示す。光源には、重水素ランプ(150W)を使用し、MgF<sub>2</sub>窓を通して試料面に垂直に照射した。基板にはn型Siを用い、アセトンで脱脂した後、5%HF中でエッチングして自然酸化膜を除去したものを使用した。基板の加熱は、赤外線反応室の外から試料台に照射することによって行なった。TEOSは80℃に加熱し、キャリアガスN<sub>2</sub>によって搬送した。配管内は、TEOSの再凝縮を防ぐため約125℃に加熱した。

反応室を約 $4 \times 10^{-3}$ Paまで排気した後、MgF<sub>2</sub>窓のくもり防止のためのバージガスN<sub>2</sub>を流しながら、基板を200℃に加熱した。その後、TEOSとO<sub>2</sub>ガスを混合させてから反応室内に導入した。反応室内の圧力を $3.9 \times 10^{-3}$ Paに設定し、光を照射して膜形成を行なった。導入ガスの流量は、バージガスN<sub>2</sub> 400ml/min、キャリアガスN<sub>2</sub> 10ml/min、O<sub>2</sub>ガス 140ml/minとした。

膜の表面性状は、2段レプリカ法でTEM観察した。膜の組成はFT-IRとXPSによって分析した。また、膜厚はエリブソメータで測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 膜の表面性状

図2は生成膜とSi基板の表面のTEM像である。膜表面(A)も基板表面(B)と同程度に平滑であり、特に差はみられない。

### 3.2 膜の組成

図3は膜のFT-IRスペクトルである。1067cm<sup>-1</sup>付近に吸収があり、膜がSi-O結合で構成されていることがわかる。また、Si-OHのような結合による吸収が検出されないことから、原料に由来する不純物の混入はないと推定される。

図4はエッチングで自然酸化膜を取り除いたSi基板(A)と自然酸化膜のある基板(B)および形成した膜(C)のXPSスペクトルである。スペクトル(A)の

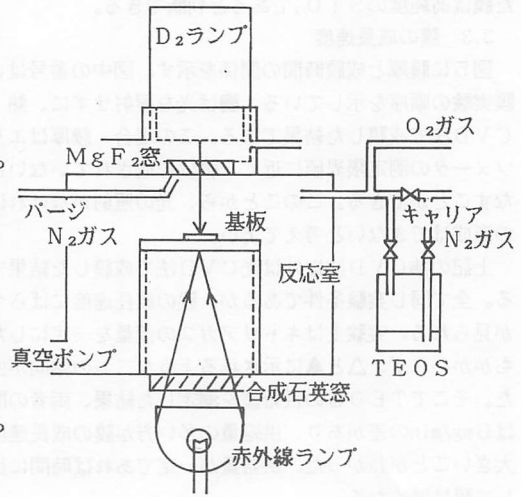
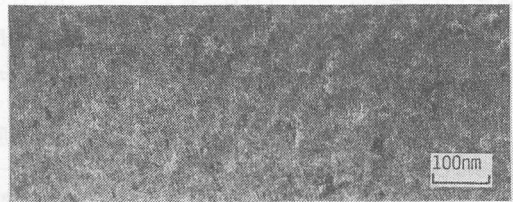


図1 実験装置



(A) 生成膜



(B) Si基板

図2 Si基板、生成膜表面のTEM像

99.5 eVのピークは金属Siによるものである<sup>1)</sup>。スペクトル(B)には、金属Siのピークと103.4 eV(化学シフトは3.9 eV)に自然酸化膜(SiO<sub>2</sub>)に起因するピークがある。形成した膜のスペクトル(C)のピークは(B)のSiO<sub>2</sub>によるピークと等しい位置にあることから、生成膜はSiO<sub>2</sub>であるとみなすことができる。

また、標準物質から測定されたSiとOの相対感度定数とスペクトルの面積強度から、SiとOのモル比を求めると2.16となった。一般にXPSの定量分析の精度は10%程度であることから、SiとOのモル比は、ほぼ2であるといえる。以上の2種類の分析結果から、形成された膜は高純度のSiO<sub>2</sub>であると判断できる。

### 3.3 膜の成長速度

図5に膜厚と成膜時間の関係を示す。図中の番号は、成膜実験の順序を示している。■は光を照射せずに、熱CVD法で成膜した結果である。この場合、膜厚はエリブソメータの測定限界値に近く、膜は形成されていないとみなすことができる。このことから、光の照射がなければ膜の形成はできないと考えてよい。

上記の熱CVD法以外は光CVD法で成膜した結果である。全て同じ実験条件であるが、膜の成長速度にばらつきが見られる。実験上はキャリアガスの流量を一定にしたにもかかわらず、△と▲に示されるような二つの傾向が生じた。そこでTEOSの供給量を測定した結果、両者の間には6mg/minの差があり、供給量の多い方が膜の成長速度も大きいことがわかった。供給量が一定であれば時間に比例して膜は厚くなる。

●1と●2の成長速度は、その後形成された膜の成長速度よりも大きい。△14に見られるように、TEOSの供給量が一定でも実験を繰り返すことによって膜の成長速度が低下している。また、実験を重ねるうちにMgF<sub>2</sub>窓のくもりが観察されるようになった。このことから窓のくもりによる透過光量の減少が、膜の成長速度が低下する原因であると推察される。したがってTEOSの供給量を一定にし、MgF<sub>2</sub>窓のくもりを防止することによって、膜厚の制御が可能になると考えられる。

### 4. まとめ

TEOSとO<sub>2</sub>ガスを用いた光CVD法によって、平滑で高純度のSiO<sub>2</sub>薄膜を低温で形成できた。本方法は、非常に薄い膜の形成に有効な方法である。さらに高度な膜を形成するために膜の構造、内部欠陥について検討する必要がある。

参考文献 1) D. Briggs and M. P. Seah: Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy

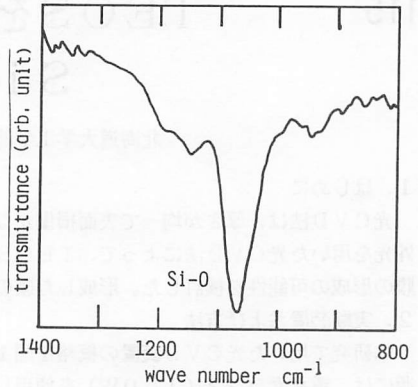


図3 生成膜のFT-IRスペクトル

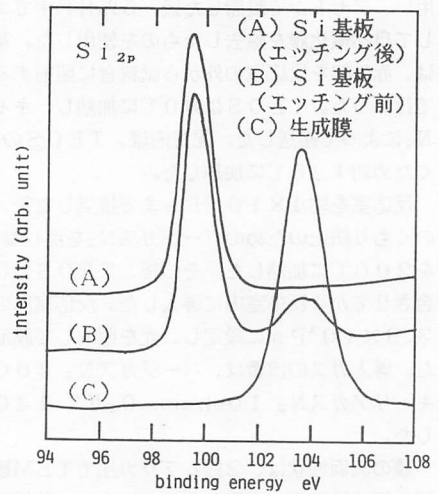


図4 Si基板、生成膜のXPSスペクトル

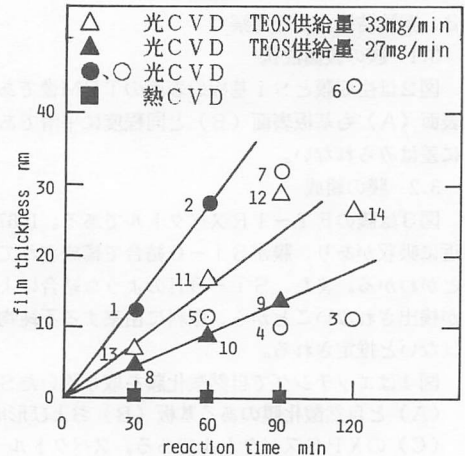


図5 膜厚と成膜時間の関係