

北海道大学工学部 ○村義博 上野山真 柴田隆行 高橋義美 牧野英司 池田正幸

- 要旨 -

TEOS-プラズマCVD法により SiO_2 薄膜の形成実験を行い、膜の形成機構についての考察を行った。成膜過程には大きく分けて、エトキシ基が水酸基に変化する反応と、シロキサン結合が成長する反応がある。この二つの反応が成膜過程に関わる割合は成膜条件によって異なり、それによって膜の組成や表面状態が変化する。

1. はじめに

SiO_2 薄膜はLSIの絶縁層などの機能性薄膜だけではなく、マイクロメカニズムなどの機械要素にも利用されている。デバイスの微細化、精密化にともないこれらの薄膜に対する要求はますます厳しいものとなっている。本研究では、所定の特性を持った薄膜を精度良く形成するために、前報と同じ実験装置および手法を用い¹⁾、膜の形成機構について考察を行った。

2. 実験結果及び考察

2.1 成膜速度

図1に基板温度 $100\sim 400^\circ\text{C}$ 、モル比(O_2/TEOS) $0\sim 40$ で形成した膜の成膜速度を示す。基板温度を上げると成膜速度が低下している。また、基板温度 200°C 以外では低モル比の酸素を加えると成膜速度が向上するが、さらに酸素を加えると低下する。

2.2 膜の組成および形成機構

(1) TEOSのみで成膜した場合

図2にモル比0、基板温度 $100\sim 400^\circ\text{C}$ で形成した膜のIRスペクトルを示す。 100°C では、エトキシ基に起因するピーク($\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ 結合および $\text{C}-\text{H}$ 結合)の他に、水酸基に起因するピーク($\text{Si}-\text{OH}$ 結合)も認められる。このことから、TEOS分子のエトキシ基が水酸基に変化する反応が起きていると考えられる。また、基板温度を上げるとエトキシ基に起因するピークの強度は低下し、 300°C までは水酸基によるピークの強度が増加していることから、この反応は基板温度を上げると活発になると考えられる。また、 1080cm^{-1} 付近のピークは基板温度を上げると低波数側に膨らむような形になっている。これはシロキサン($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)結合が長くなっているためである²⁾。このことと基板温度が上がると膜中の不純物が減ることより、 $\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ と $\text{Si}-\text{OH}$ または、 $\text{Si}-\text{OH}$ 同士が反応しシロキサン結合が形成される反応が起きていると考えられる。

以上の反応は、基板温度の上昇とともに活発になるので、基板温度を上げると膜中のエトキシ基、水酸基が減少し、膜の純度が向上したと考えられる。しかし、膜中の不純物が減るため見かけ上成膜速度は低下する。また、基板温度が高いとシロキサン結合の進んでいない小さな分子は吸着しにくい³⁾ため、成膜速度はさらに低下する。その結果、図1のような成膜速度になったと考えられる

(2) TEOSと酸素によって成膜した場合

図3に基板温度 200°C 、モル比 $0\sim 40$ で形成した膜のIRスペクトルを示す。酸素を加えると、エトキシ基に起因するピークは検出されず、水酸基に起因するピークが現れる。そして、モル比40では水酸基によるピークもほぼなくなっている。これらの膜のSEM像を図4に示す。モル比0、40では表面の平滑な膜が得られているが、モル比

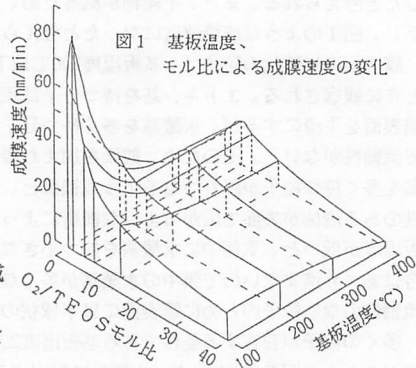


図1 基板温度、モル比による成膜速度の変化

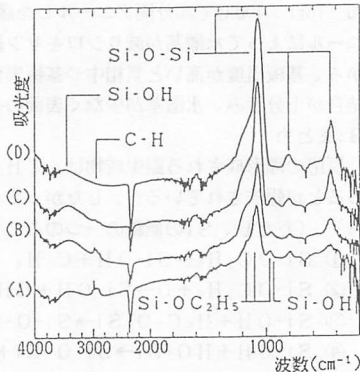


図2 基板温度によるIRスペクトルの変化
モル比:0 基板温度:(A) 100°C , (B) 200°C , (C) 300°C , (D) 400°C

6.6では膜表面に半球状の粒子が存在する。モル比0、40以外の膜には同様の半球状の粒子がみられた。

プラズマ中では酸素が原子状酸素などの活性化された状態になる。この活性酸素によってTEOSのエトキシ基が水酸基に変化する反応が活発に起きるため、基板温度が一定でも酸素を加えると膜中の水酸基が増えたと考えられる。また、この反応は活性酸素があれば低温でも十分に起きるため、低モル比の酸素によって成膜速度が向上したと考えられる。さらに酸素を加えるとSi-OHの濃度が増加し、Si-OH同士の反応が活発になりシロキサン結合が進むため、膜の純度が向上したと考えられる。また、不純物が減るため、見かけ上成膜速度が低下し、図1のような成膜速度になったと考えられる。

膜表面の半球状の粒子は、基板温度200℃以下で水酸基を含む組成のときに観察される。エトキシ基を持つ分子は流動性のある液体となり膜表面を平滑にするが、水酸基を多く持つ分子は液体にはならないので流動性がない³⁾。そのため、酸素を加えた場合の成膜過程は、水酸基を多く持つ粒子が降りつもるような機構と、エトキシ基を持ち流動性のある液体が表面で広がるような機構によって構成されたと考えられる。基板温度が低いと、気相中に水酸基を持つ小さな分子は増えるが、シロキサン結合はあまり進まないため膜中の水酸基が多くなる。そして、水酸基を多く持ち流動性のない粒子のために膜表面には半球状の粒子ができたと考えられる。

多くの粒子が存在する条件である基板温度20℃、モル比13で形成した膜のIRスペクトルを図5(A)に示す。水酸基に起因する強いピークが現れている。また、10⁻¹Torr、400℃で30分間アニールした膜のIRスペクトルが図5(B)である。アニールによって水酸基が減りシロキサン結合が進んだことがわかる。このことから、基板温度が高いと気相中や基板表面で水酸基同士が反応し、シロキサン結合が十分進み、水酸基が少なく表面の平滑な膜が形成されたと考えられる。

3.まとめ

反応の際形成される副生成物は、CH₃CHO、C₂H₄、C₂H₅OHなどであることが報告されている⁴⁾。したがって、反応過程は以下のように整理される³⁾。(ただし、Siの側鎖の一つのみについて記述する。)

- ① Si-OC₂H₅→Si-OH+C₂H₄ (吸熱)
- ② Si-OC₂H₅+O→Si-OH+CH₃CHO (発熱)
- ③ Si-OH+H₅C₂O-Si→Si-O-Si+C₂H₅OH (吸熱)
- ④ Si-OH+H-O-Si→Si-O-Si+H₂O (吸熱)
- ⑤ Si-OC₂H₅+H₂O→Si-OH+C₂H₅OH (発熱)

(1) TEOSのみで成膜する場合、①の反応によってエトキシ基が水酸基に変わり、③④の反応によってシロキサン結合が形成される。

また、④の副生成物のH₂Oによって⑤の反応も起きる。

(2) 酸素を供給すると(1)の反応に加えて、②の反応が活発に起こり、成膜速度や膜の純度が向上する。

(3) ①②の反応に対して③④の反応が十分に起きないと、流動性のないクラスターが、膜表面に半球状に集まって粒子ができる。

参考文献1)土門他:1992年度精密工学会春季大会講演論文集,P.1075

2)堀口博:「赤外分光図説総覧」(共立出版,1973),P.329

3)二木剛彦:電気材料1991年2月号,P.101

4)Seshu B.Desu:J.Am.Ceram.Soc.,Vol.72,No.9,P.1615(1989)

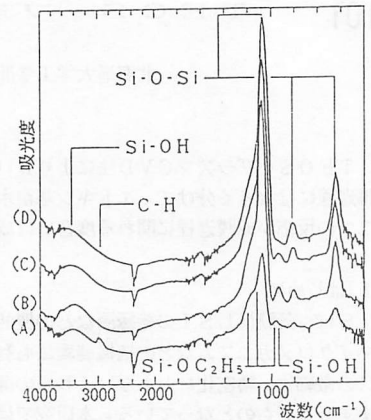


図3 モル比によるIRスペクトルの変化
モル比:(A)0,(B)6.6,(C)13,(D)40
基板温度:200℃

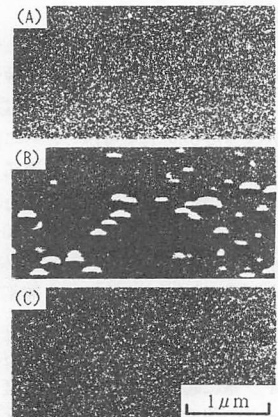


図4 膜表面のSEM像
モル比:(A)0,(B)6.6,(C)40
基板温度:200℃

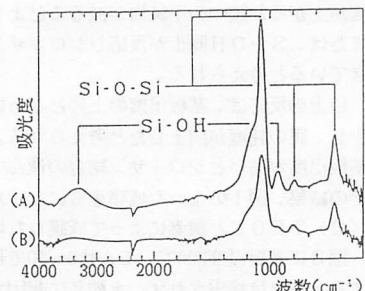


図5 アニールによるIRスペクトルの変化
(A)アニール前,(B)アニール後
基板温度:20℃,モル比:13