

102 TEOS-光CVD法によるSiO₂薄膜形成 -成膜速度の評価-

北海道大学工学部 ○中村晃久 柴田隆行 高橋義美 牧野英司 池田正幸

要 旨

TEOSとO₂ガスから光CVD法によって、低温でSiO₂薄膜を形成し、TEOSとO₂ガスの供給量、基板温度などの成膜条件が膜の成膜速度や組成に及ぼす影響について検討した。その結果、TEOSやO₂ガスの過剰供給による光の強度低下のため成膜速度が減少した。基板温度を上昇することにより高純度の膜が得られた。

表1. 実験条件

反応室内圧力	4.0×10 ³ Pa
基板温度	20~400 °C
TEOS供給量	0.13~44.62×10 ⁻⁵ mol/min
O ₂ ガス供給量	0~18.75×10 ⁻³ mol/min
成膜時間	60 min

1. はじめに

光CVD法は、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方法である。本研究では、真空紫外光を用いた光CVD法によって、TEOSとO₂ガスから低温でSiO₂薄膜を形成した。膜の成膜速度や組成に対する光照射の効果、基板温度、TEOSとO₂ガスの供給量の影響について検討した。

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、真空紫外光をMgF₂窓を通して基板に垂直に照射した。MgF₂窓の曇り防止のためにN₂ガスを窓付近でバージした。基板加熱は赤外線照射により行った。TEOSは、キャリアN₂ガスによるバブリング方式により反応室内に導入した。基板にはn型Siを用い、5%HFでエッチングして自然酸化膜を除去したものをを使用した。

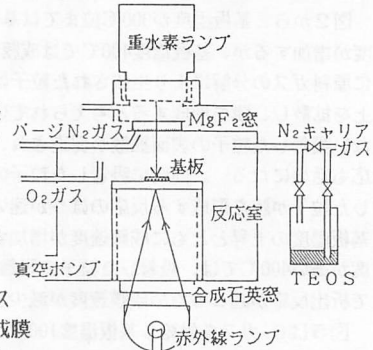


図1 実験装置

反応室内を約4×10⁻³ Paまで排気した後、原料ガスおよびN₂ガスを導入した。反応室内の圧力を4×10³ Paに設定し、光を照射して成膜実験を行った。実験条件を表1に示す。膜厚は、エリブソメータで測定した。膜の組成は、KBr結晶上に形成した膜をFT-IRで分析した。

3. 実験結果および考察

3.1 光照射の効果

図2に成膜速度と基板温度の関係を示す。図中▲△は熱CVD法による実験結果である。基板温度が400°C以下では、熱CVD法による膜の形成はみとめられない。しかし、光の照射を行うと低温でも、またTEOSのみでも成膜が行われている。これより、光によってTEOSやO₂ガスが分解し、膜が形成されたと考えられる。また、光の直接照射がある部分の成膜速度は、光が照射されない部分の成膜速度の数十倍速くなっていたことから、光の直接照射は膜の形成に大きく寄与していると考えられる。

3.2 TEOS供給量の影響

図3に成膜速度とTEOS供給量の関係を示す。はじめのうちはTEOS供給量の増加とともに成膜速度の増加がみられるが、原料であるTEOS供給量をさらに多くすると成膜速度は減少していく。強度I₀の光が気体中を距離Lだけ透過したときの強度Iは、 $I = I_0 \exp(-\sigma NL)$ (σ :吸収断面積、N:ガス濃度)で表される。

TEOS供給量の増加とともに成膜速度が指数関数的に減少している

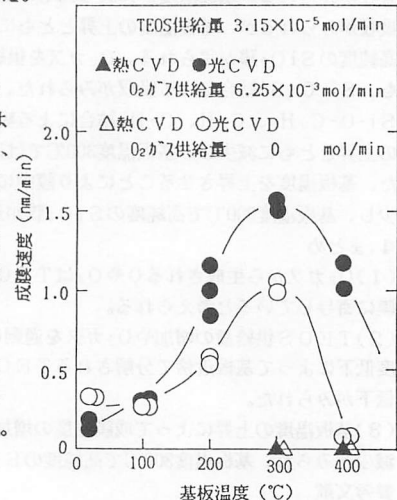


図2 基板温度と成膜速度

ことから、成膜速度は光の強度 I に比例するものと推察される。これより、TEOS 供給量が多くなると TEOS による光吸収の影響が増すため、基板近傍で分解される TEOS の数が減少し、成膜速度が低下すると考えられる。

3.3 O₂ガス供給量の影響

図4に成膜速度とO₂ガス供給量の関係を示す。O₂ガスの供給がない場合でも成膜が行われていることより、光の照射によってTEOS分子が分解され、TEOSのもつSiとOからSiO₂膜が形成されることがわかる。O₂ガスを供給するとはじめ成膜速度は増加する。これは光の照射によりO₂ガスから生成されたOやO₃がTEOSを分解し、成膜に寄与する粒子の数が増えるためであると考えられる。しかし、O₂ガスを過剰に供給すると成膜速度は指数関数的に減少していく。これはTEOSの場合と同様に、O₂ガスによる光の吸収が増加し、基板近傍での光強度の低下が原因であると考えられる。

3.4 基板温度の影響

図2から、基板温度が300℃位までは基板温度の上昇とともに成膜速度が増加するが、基板温度400℃では成膜速度は急激に減少する。一般に原料ガスの分解により生成された粒子は、基板に吸着した後、表面上を拡散し、膜を形成すると考えられている。基板温度の上昇にともない吸着した粒子の表面拡散が促進され、基板表面上での膜形成の反応も活発になる¹⁾。同時に吸着した粒子の脱離も盛んになるが、吸着した粒子が膜を形成する反応のほうが速いと考えられる。このため、基板温度の上昇とともに成膜速度が増加する。しかし、さらに基板温度が高い400℃では、吸着した粒子の脱離が盛んになることや、気相中で析出反応が起こるため成膜速度が減少するものと思われる²⁾。

図5はO₂ガスを供給し基板温度100℃、200℃、300℃で形成した膜のIRスペクトルである。基板温度の違いによらずSi-O-Si結合による吸収がみられる。基板温度が100、200℃の場合にはSi-O-H結合による吸収がみられるが、基板温度の上昇とともに減少し、基板温度300℃では高純度のSiO₂膜が得られる。O₂ガスを供給せずに膜を形成した場合にも、Si-O-Si結合による吸収がみられた。基板温度が低い場合にはSi-O-C₂H₅、C-H、C-H₃結合による吸収がみられたが、基板温度の上昇とともに減少し、基板温度300℃では高純度のSiO₂膜が得られた。基板温度を上昇させることにより膜に含まれる不純物の割合が減少し、基板温度300℃で高純度のSiO₂膜が形成できる。

4. まとめ

- (1) O₂ガスから生成されるOやO₃はTEOS分子の分解を促進し、成膜に寄与していると考えられる。
- (2) TEOS供給量の増加やO₂ガスを過剰に供給することによる光の強度低下によって基板近傍で分解されるTEOSの数が減少し成膜速度の低下がみられた。
- (3) 基板温度の上昇によって成膜速度の増加、膜に含まれる不純物の減少がみられ、基板温度300℃で高純度のSiO₂膜が形成できた。

参考文献

- 1) 高橋清 他監修：「光励起プロセスハンドブック」サイエンスフォーラム(1987)
- 2) 化学工学会編：「CVDハンドブック」、朝倉書店

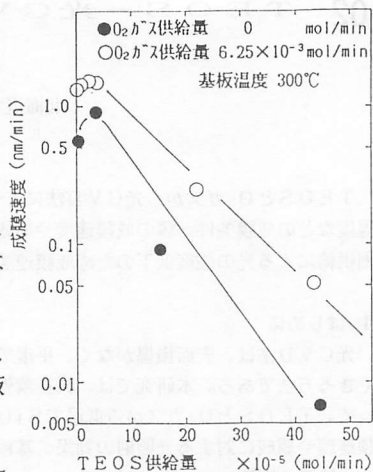


図3 TEOS供給量と成膜速度

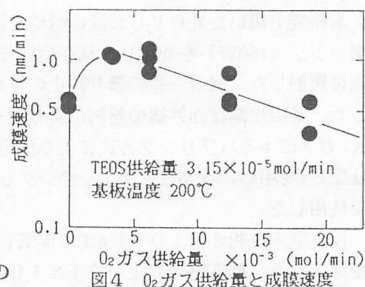


図4 O₂ガス供給量と成膜速度

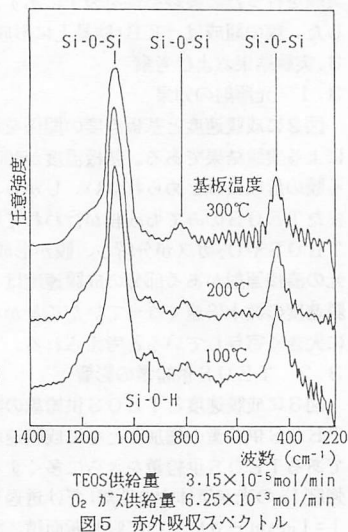


図5 赤外吸収スペクトル