

二酸化シリコン薄膜の低温プラズマCVDにおける
分光学的プロセス診断に関する研究

井上 泰志

二酸化シリコン薄膜の低温プラズマCVDにおける
分光学的プロセス診断に関する研究

井上 泰志

平成11年 12月 26日

名古屋大学図書



11315876

目次

1 序論	6
1.1 研究の背景	6
1.1.1 二酸化シリコン (SiO ₂) 薄膜	6
1.1.2 プラズマ CVD 法	11
1.1.3 プラズマプロセス診断	13
1.2 本研究の目的	13
1.3 本論文の構成	13
2 SiO₂ 薄膜の作製および諸特性評価	15
2.1 緒言	15
2.2 高周波プラズマ CVD 法	16
2.2.1 成膜装置	16
2.2.2 有機シリコン原料	18
2.2.3 成膜条件	20
2.3 成膜速度	21
2.3.1 測定方法	21
2.3.2 実験結果	21
2.4 化学組成	23
2.4.1 分析方法	23
2.4.2 実験結果	24
2.5 化学結合状態	30
2.5.1 分析方法	30
2.5.2 実験結果	32
2.6 原料分子解離過程と成膜過程に関する考察	38
2.7 まとめ	40
3 プラズマ発光分光法によるプロセス診断	41
3.1 緒言	41

3.2	プラズマ発光分光分析法	43
3.2.1	概要	43
3.2.2	実験方法	44
3.3	実験結果と考察	47
3.3.1	発光種の同定	47
3.3.2	原子発光	47
3.3.3	分子発光	49
3.3.4	原料ガスによる発光スペクトルの変化	50
3.3.5	発光スペクトルと膜特性の相関性	58
3.4	まとめ	59
4	質量分析法によるプロセス診断	60
4.1	緒言	60
4.2	質量分析法	62
4.2.1	概要	62
4.2.2	実験方法	63
4.3	実験結果および考察	67
4.3.1	原料分子の開裂パターン	67
4.3.2	成膜中の質量スペクトルその場測定	73
4.3.3	電子衝撃による原料分子の開裂	80
4.4	まとめ	83
5	赤外吸収分光法によるプロセス診断	84
5.1	緒言	84
5.2	赤外吸収分光法	85
5.2.1	概要	85
5.2.2	実験方法	87
5.3	実験結果と考察	91
5.3.1	透過法	91
5.3.2	高感度反射法	98
5.4	まとめ	111
6	成膜過程の考察	112
6.1	緒言	112
6.2	気相反応	112
6.3	表面反応	113
7	総括	115

目 次

2.1	高周波プラズマ CVD 装置の概略図	17
2.2	成膜速度の R 依存性	22
2.3	XPS 装置の基本構成図	25
2.4	作製膜の化学組成の R 依存性	27
2.5	IR スペクトル ($R = 20\%$)	33
2.6	IR スペクトル ($R = 80\%$)	35
2.7	C 1s および Si 2p スペクトル	37
3.1	高周波プラズマ CVD - プラズマ発光分光測定装置	45
3.2	プラズマ発光スペクトル ($R = 60\%$)	48
3.3	発光スペクトル (TMOS- O_2)	51
3.4	発光スペクトル (MTMOS- O_2)	52
3.5	発光スペクトル (DMDMOS- O_2)	53
3.6	発光スペクトル (MOTMS- O_2)	54
3.7	発光スペクトル (TMS- O_2)	55
4.1	高周波プラズマ CVD - 質量分析装置	65
4.2	原料分子の開裂パターン	68
4.3	開裂パターン強度の R 依存性	69
4.4	プラズマ中で測定した質量スペクトル	74
4.5	イオン電流比の R 依存性	75
4.6	質量スペクトル (低エネルギー電子衝撃)	77
4.7	各質量ピークの R 依存性 (プラズマ中)	79
4.8	質量ピーク強度の電子衝撃エネルギー依存性	82
5.1	高周波プラズマ CVD - 赤外吸収分光装置	88
5.2	原料分子の IR 透過スペクトル	92
5.3	Si-O-C 吸収強度の TMOS 圧力依存性	94
5.4	成膜中測定した IR スペクトルの R 依存性	95
5.5	Si-H 吸収バンドの成膜時間・ R 依存性	97

5.6 Si-H 吸収バンドの消失	99
5.7 成膜後の IR スペクトルの変化	100
5.8 原料分子の IR 吸収スペクトル (p, s 偏光)	101
5.9 開始 10 秒後の IR スペクトル	103
5.10 吸収スペクトルの成膜時間依存性	105
5.11 成膜後の IR スペクトル変化 (酸素・大気暴露)	107
5.12 Si-H 結合の吸収バンド (p, s 偏光)	109

表 目 次

1.1	SiO ₂ 薄膜堆積法	9
1.2	高分子材料の耐熱温度	10
2.1	各有機シリコン原料の化学的特性	19
2.2	XPS 測定条件	26
2.3	表面組成の Ar ⁺ スパッタ時間依存性	29
2.4	IR スペクトル測定条件	31
4.1	四重極質量分析計の測定条件	66
4.2	開裂パターンの同定	72
5.1	TMOS 分子に由来する赤外吸収バンド	93

Chapter 1

序論

1.1 研究の背景

1.1.1 二酸化シリコン (SiO_2) 薄膜

SiO_2 は地殻の主要構成成分として、実に豊富に存在する物質である。地殻における存在度は、酸素とシリコンを合計すると 72.6 重量%にも達する [1]。岩石の平均 SiO_2 含有量 (重量) は 50 ~ 60 %であり、52 % 以下のものは塩基性岩 (例：玄武岩)，52 ~ 66 % のものは中性岩 (例：安山岩)，66 % 以上で酸性岩 (例：流紋岩) と呼ばれる [2]。旧石器時代に石器として利用された黒曜石では、70 % 以上の SiO_2 含有率であり、貝殻状破面を持つなど、いわゆるガラスとほとんど同じ性質を有する。純粋な SiO_2 としては、珪砂、石英、水晶の形で天然に産する。

材料としての SiO_2 と人類との関わりは長く深い。黒曜石の鏃 (やじり) から現代の超 LSI 層間絶縁膜まで、人類はさまざまな用途に SiO_2 を用いてきた。人類文明において、 SiO_2 がこれほどまでに有用な材料となった背景には、 SiO_2 その

ものが持つ以下に挙げる本質的な物性がある [3].

- 光学的特性・・・可視光に対する透過率は 90 % を越え，人間の目には透明である.
- 機械的特性・・・数 GPa の硬度を有し，通常の鉄系材料よりも硬い.
- 電気的特性・・・室温での電気抵抗率が $10^{12}\Omega\text{cm}$ 以上と，絶縁性が高い.
- 化学的安定性・・・ほとんど化学反応を起こさず，長期間安定である.
- 資源・環境・・・資源は無限に近く，そのまま廃棄しても環境を汚染しない.

これらの物性ゆえに， SiO_2 は特に保護的な役割をになう薄膜材料としてもまた非常に有用である. 傷つきやすい材料の耐擦傷性を向上する，光学部品に反射防止効果を付与する，導電性材料の表面を電氣的に絶縁する，基材を腐食から保護する，基材に高いガス遮蔽性を付与するなどのさまざまな用途があり，実際，これらはすでに一部実用化されている. 特に，今日の情報化社会の根幹を担う半導体産業において， SiO_2 が果たしてきた役割は非常に大きい. LSI 等，ほとんどの固体電子デバイスはその動作原理上，絶縁膜が必要不可欠である. キャリア移動度がそれほど高くないにもかかわらず，シリコンが半導体素子の主材料として用いられているのは，電気絶縁性の高い SiO_2 薄膜が容易に得られるからこそであると言っても過言ではない. SiO_2 薄膜を堆積するには，Table1.1に示すような，

さまざまな方法を利用することができる。それぞれに長所・短所があり，用途に応じて使い分けられている。

SiO₂ 成膜プロセスにおいて，最近の重要な研究課題の一つが「低温化」である。例えば，現在 0.25 μ m の最小線幅で設計・製造されている半導体デバイスには，今後さらなる微細化が要求されている。超高度集積デバイスは高温に保持されると，金属配線が切断・短絡したり，ドーパントが隣接層内に拡散するなど，微細構造が乱されやすい。したがって，デバイス製造プロセス全体で低温化が実現されなければならない。層間絶縁膜，パッシベーション膜として用いられる SiO₂ 膜の堆積プロセスも，100 °C 以下に下げる必要があるとされている。また近年，高分子材料への SiO₂ コーティングが，各分野で非常に強く要求されるようになってきた。重要な用途として，PET などの高分子材料を用いて作られた食品・薬品容器へのガス遮蔽性の付与，ポリカーボネート等の透明樹脂製品への耐擦傷性向上などがある。しかし Table1.2 に示すように，ほとんどの高分子材料は耐熱性に劣るため，SiO₂ 成膜プロセスは室温付近までの低温化が要求されている。Table1.1 に挙げたさまざまな SiO₂ 成膜方法の中で，物理気相成長法 (PVD) では得られる膜の段差被覆性が悪い，立体的複雑形状面への成膜が困難である等の問題がある。またウエットプロセスでは焼成過程が不可欠であり，これには 300 °C 以上の高温が必要である。現在最も低温化の実現が見込まれているのは，プラズマ CVD 法である。

Table 1.1: SiO₂薄膜堆積に用いられる手法.

Dry Process	PVD	Evaporation Reactive Evaporation Sputtering Reactive Sputtering
	CVD	Thermal CVD Plasma CVD

Wet Process	Sol-gel	Dip Spin Spray
-------------	---------	----------------------

Table 1.2: 各種の高分子材料の耐熱温度.

Material	Temp.[°C]
Polyethylene (low density)	80~100
Polyethylene (high density)	~120
Polypropylene	~120
Polyester	~120
Polystyrene	65~75
ABS	75
Polycarbonate	120
Polyamide	80
Poly vinyl chloride	65~75
Phenol resin	150
Melamine resin	100~160
Urea resin	75
Epoxy resin	90~130

1.1.2 プラズマ CVD 法

原料を気体の形で導入し，何らかの方法で原料気体を化学的に活性化させ，基板上に薄膜を堆積させる方法を化学気相成長 (CVD) 法という．気体原料を活性化させる手段として，熱を用いる場合を熱 CVD 法，光を照射する場合を光 CVD 法，またプラズマを用いる場合をプラズマ CVD 法と称する [4]．

プラズマ中に存在する気体分子は，高いエネルギーを持つ電子と衝突することによって，化学的に活性な励起分子，ラジカル，原子，イオンなどのガス種となり，これらの化学反応によって基板上に薄膜が形成される．ここで，プラズマ内の電子が持つエネルギーは，平均でも 1 eV 程度，高いものでは数 eV から 10 数 eV のエネルギーを持つ電子も存在する．1 eV を温度に換算すると約 1 万度となる．すなわち，プラズマを用いると熱平衡状態では起こり得ないような化学反応も容易に進行させることができる．特に高周波グロー放電などの非平衡プラズマでは，気体自体の温度は低いが電子のエネルギーは高い．したがって，反応系全体の巨視的な温度は低くおさえたまま，化学的に活性なラジカル等を生成し，成膜反応を進行させることができる．プラズマ CVD 法が成膜プロセスの低温化に向いている所以である．

プラズマ CVD 法の SiO_2 成膜への応用はすでに実現しており，半導体デバイス製造ラインにおいて，層間絶縁膜の堆積等に利用されている．原料ガスとしては，

シラン (SiH_4), ジシラン (Si_2H_6), またテトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 等の有機シリコン化合物が用いられてきた [5-9]. シランやジシランは大気との共存下で爆発性が高く危険なガスであり, 取り扱いが難しい. それに対して有機シリコン化合物は安全であり, また従来からいわゆるシランカップリング剤として大量生産されているため入手も容易であることから, SiO_2 薄膜のプラズマ CVD 用原料として適している. また, シランよりも TEOS を原料に用いた方が, 膜の段差被覆率が良好であるとの報告もある [10,11].

しかしながら, 低温化が可能なプラズマ CVD 法を用いても, 純粋な SiO_2 薄膜を堆積するためには $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 程度の温度を必要としているのが現状である [12-34]. この温度では, 半導体デバイス製造への応用は可能でも, 高分子材料への成膜には使えない. もちろん室温レベルの低温でも成膜自体は可能であるが, Si-OH 基が膜中に多量に存在したり, 有機シリコン化合物を原料にした場合には炭素成分が残留するといった問題が生じる. 高分子材料へのコーティングが可能な, 室温レベルまでの大幅な低温化を実現させるためには, Si-OH 基や残留炭素成分の由来を含め, 低温における膜形成機構を明らかにしなければならない.

プラズマ中で起こる活性化反応は一般に複雑であり, そのため薄膜の堆積メカニズムを解明することは困難である. そこで, 種々のプラズマプロセス診断法による気相および表面における反応追跡が必要となる.

1.1.3 プラズマプロセス診断

プラズマ CVD の反応過程は大きく分けて 2 つある。一つは気相における化学活性種の生成過程，もう一つは基板上での堆積過程である。プラズマそのものの診断法は，これまで多くの研究者によってさかんに研究され，電子密度，電子温度，電子エネルギー分布，イオン密度等のプラズマパラメータを測定する技術は確立されている [35, 36]。また， CH_x ， SiH_x 等の比較的単純なラジカルに関して，プラズマ中での挙動を診断する方法も大いに研究され，成膜機構へのアプローチもいくつか報告がなされている。しかし，有機シリコン化合物を含む複雑な系については，プラズマ中での挙動，基板上への堆積過程ともに不明な点が多い。

1.2 本研究の目的

以上のような背景をふまえ，本研究では有機シリコン化合物を原料とした SiO_2 薄膜のプラズマ CVD プロセスにおいて，プラズマ中での原料分子の挙動および基板表面での膜堆積機構を，分光学的プロセス診断法を用いて明らかにすることを目的とする。

1.3 本論文の構成

本論文は，全 7 章で構成される。

第 1 章では，有機シリコン化合物を用いたプラズマ CVD 法による SiO_2 薄膜堆

積プロセスに関する研究の背景を紹介するとともに本研究の目的を明らかにした。

第2章では、本研究で用いた高周波プラズマ CVD 装置の詳細と成膜条件を説明し、作製膜の組成および化学結合状態を測定した結果をまとめた。

第3章では、プラズマ発光分光分析法を用いて、有機シリコン化合物-酸素プラズマ中における発光種の挙動に関する研究を行った成果を報告した。

第4章では、基板上へ入射するガス種を四重極質量分析法によって分析し、プラズマ中での原料分子の挙動を明らかにするとともに、プロセスモニタリング法としての質量分析法の応用の可能性について検討した。

第5章では、成膜中に赤外吸収スペクトルの測定を行い、気相中および基板上で起こる反応に関して得た知見を報告した。

第6章では、第2章から第5までの研究成果に基づき、有機シリコン化合物を原料とした SiO_2 薄膜のプラズマ CVD 法における成膜過程を、気相反応と表面反応に分けて考察した。

第7章で本研究で得られた成果を総括した。

Chapter 2

SiO₂薄膜の作製および諸特性評価

2.1 緒言

前章で述べたように、有機シリコン化合物を原料としたプラズマ CVD 法を用いることによって、基板温度の低温化を図ることは可能であるが、作製膜中には有機成分や Si-OH 基が存在し、膜硬度の減少、可視光領域における光吸収の発生、電気絶縁性の劣化など、膜特性に悪影響を及ぼす。この章では、本研究で用いた高周波プラズマ CVD 装置に関して、装置の詳細と、有機シリコン原料の種類をはじめとする成膜条件を説明するとともに、作製した SiO₂膜中に、どのような有機成分がどのような形(化学結合状態)で存在しているのか、また Si-OH 基がどの程度存在しているのかを明らかにするために、化学結合状態を分析した結果をまとめる。また、作製膜の特性評価結果から、膜の形成機構について考察する。

2.2 高周波プラズマ CVD 法

2.2.1 成膜装置

図 2.1 に、本研究で用いた高周波プラズマ CVD 装置の概念図を示す。本装置は、高周波プラズマ源、成膜チャンバー、ガス導入系および真空排気系から構成されている。

プラズマ源は、長さ 300 mm、内径 15 mm の石英ガラス管と、その中央に設置された 3.5 回巻き銅製コイルから成り立っている。コイルに高周波を印加することにより、石英ガラス管内に誘導結合プラズマが発生する。高周波による過熱を防ぐため、コイルには冷却水を流している。石英ガラス管の片方の端は成膜チャンバーに向いて解放されており、反対側の端からマスフローコントローラーにより流量制御された酸素ガスが導入される。

成膜チャンバーはステンレス製で、内容積は約 1 l である。チャンバー下部にプラズマ源が設置され、その対面に真空ゲージが取り付けられている。基板は、チャンバー側壁に取り付けた基板ホルダーに設置される。基板ホルダーは特に冷却機構を設けていないが、後述するすべての成膜条件において、基板温度は 35 °C を越えなかった。また別の側壁にはガス導入ポートがあり、ここから Si 源となる有機シリコンガスが、ニードルバルブによる流量調節を介して導入される。このとき、原料ガスの凝縮による圧力変動を防ぐため、有機シリコンガス導入経路には

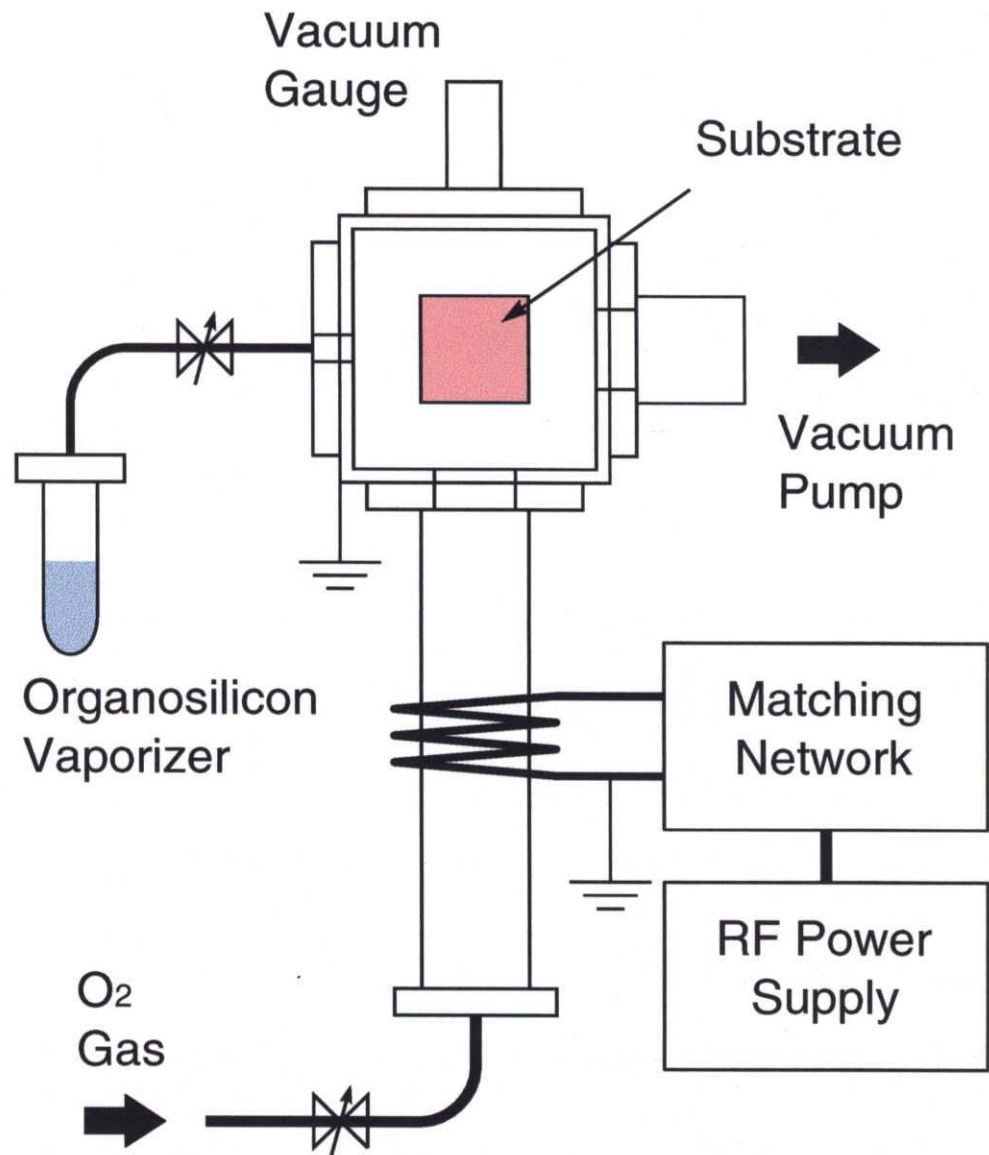


Figure 2.1: 高周波プラズマ CVD 装置の概略図.

ヒーターを設置して常時約 80 °C に加熱した。有機シリコンガス導入ポートの対面に排気口があり，ここから系内の気体をロータリーポンプによって排気する。

2.2.2 有機シリコン原料

本研究では，Si 源となる有機シリコン化合物として，テトラメトキシシラン (TMOS)，メチルトリメトキシシラン (MTMOS)，ジメチルジメトキシシラン (DMDMOS)，メトキシトリメチルシラン (MOTMS) およびテトラメチルシラン (TMS) の 5 種類を用いた。これらの有機シリコン分子は，Si 原子のまわりにメトキシ基 ($-\text{OCH}_3$) またはメチル基 ($-\text{CH}_3$) が 4 つ結合した形を持つ分子であり，それぞれメトキシ基とメチル基の数がひとつずつ異なる。従来，この分野ではテトラメトキシシラン (TEOS) がよく用いられているが，(1) エチル基系よりもメチル基系の方が分子の構造が単純であり，後のプロセス診断の際の解析が容易になること，(2) 分子量が小さい方が沸点が低いため，原料導入の際に加熱が不要であるとともに，導入量の調節が容易であること，および (3) 予備的な成膜実験の結果，メチル基系とエチル基系とでは，ほとんど作製膜の特性が変わらないことから，前述のメチル基系 5 種類の原料分子を選択した。表 2.1 に，各有機シリコン原料の化学的特性をまとめる。

Table 2.1: 各有機シリコン原料の化学的特性.

Compound	Chemical Formula	Boiling Point [$^{\circ}\text{C}$]	M.W.
TMOS	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	121	152.2
MTMOS	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	102	136.2
DMDMOS	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	82	120.2
MOTMS	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$	57	104.2
TMS	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	26	88.2

2.2.3 成膜条件

系内をロータリーポンプにより 0.3 Pa 以下の圧力まで排気後，成膜前にチャンバー内およびプラズマ源内壁をクリーニングする目的で，チャンバーに酸素ガスを 10 Pa 導入し，75 W の高周波出力で 10 分間，酸素プラズマを発生させた．次に，酸素ガス圧力を所定の圧力に調節し，そこへ全圧が 10 Pa となるまで有機シリコンガスを導入した．以降，導入したガスの全圧に対する酸素ガスの混合比率に対して R という表記を用いる．すなわち，

$$R \equiv \frac{\text{酸素ガス分圧}}{\text{有機シリコンガス分圧} + \text{酸素ガス分圧}} \times 100\%.$$

本研究では，酸素混合率 R を 0～80% の範囲で変化させた．また，成膜中の高周波出力を 75 W に固定した．基板には Si(100) 単結晶を用いた．成膜時間は 30 分とした．

2.3 成膜速度

2.3.1 測定方法

成膜に先立ち、基板上の一部分にポリイミド製粘着テープを貼り付けておく。成膜後にこのテープを剥すと、膜が堆積した部分とテープによって覆われていた部分とで段差ができる。この段差を膜の厚さとし、膜厚を成膜時間で割って成膜速度とする。すなわち、ここでいう膜厚は機械的膜厚であり、成膜速度は単位時間あたり堆積した膜厚の平均値である。段差の測定には、微細輪郭測定装置 Surf test(SV-600, (株)Mitsutoyo 製) を用いた。

2.3.2 実験結果

図 2.2 に、各有機シリコン- O_2 系における成膜速度の R 依存性を示す。TMOS- O_2 系では、 R が増加するに伴い成膜速度は単調減少する。一方、他の有機シリコン原料を用いた場合、成膜速度はある R 値において極大値を示した。成膜速度が極大になる R 値は、原料分子中のメチル基数が増加するにしたがって、 R の高い方へシフトしていく傾向が見られる。酸素含有率 $R = 80\%$ の条件では、どの原料分子を用いても 5 nm/min 程度と、ほぼ同じ成膜速度となった。

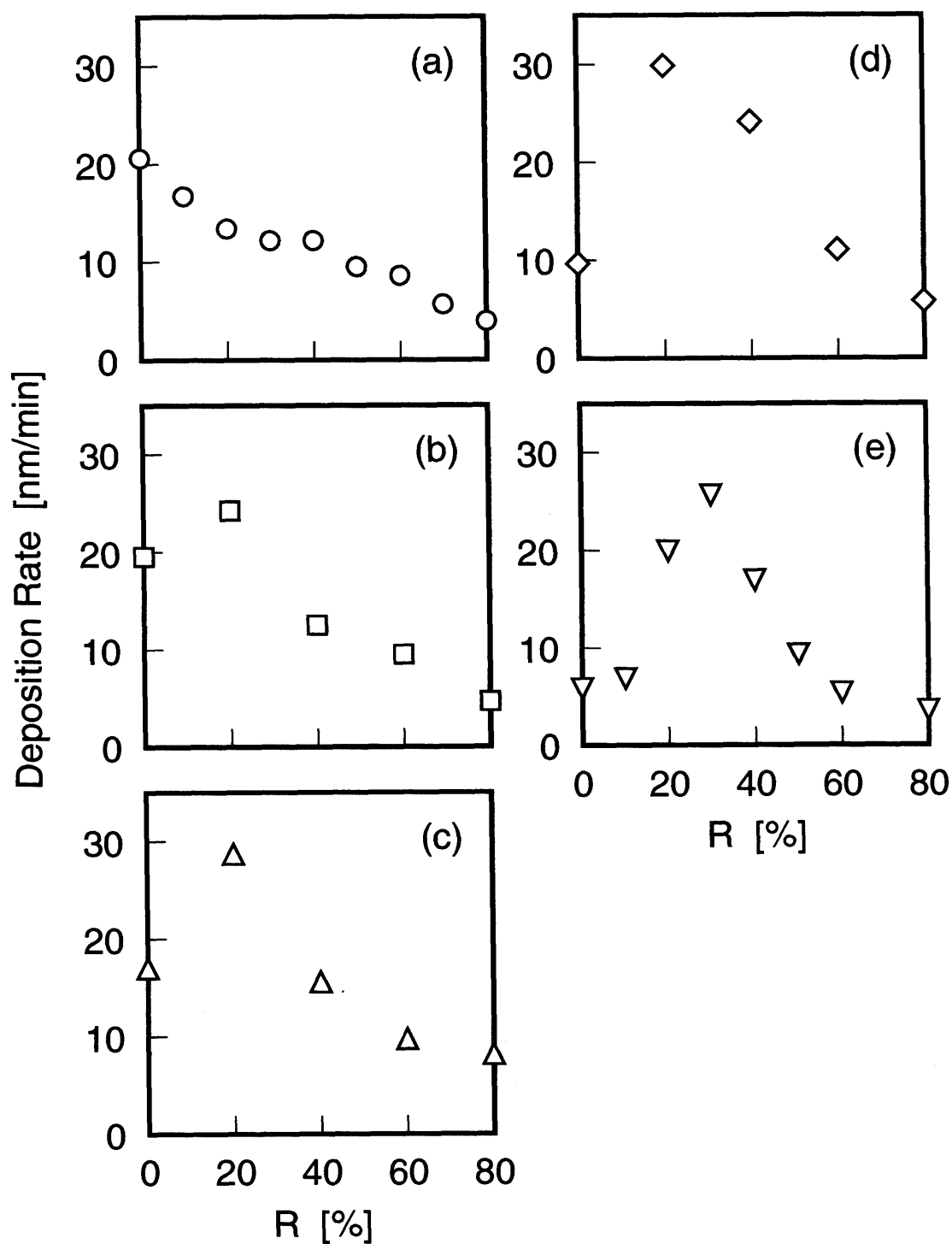


Figure 2.2: 成膜速度の R 依存性. (a) TMOS- O_2 系, (b) MTMOS- O_2 系, (c) DMDMOS- O_2 系, (d) MOTMS- O_2 系, (e) TMS- O_2 系.

2.4 化学組成

2.4.1 分析方法

作製膜の化学組成を測定するために、X 線光電子分光法 (XPS) を用いた。物質に電磁波を照射すると光電効果によって光電子が放出される。この光電子のエネルギーを測定することにより材料の表面の分析を行うのが光電子分光法である。スウェーデン、Uppsala 大学の K. Siegbahn らは、X 線を入射エネルギー源とする光電子分光法を開発し、これを ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) と命名した。最近では現象そのものを表現する XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) と呼ばれることが多い。XPS の分析深さは光電子の脱出深さで決まり、通常 1~2 nm 程度である。XPS の最も大きな特長は、この極表面分析が可能である点に加え、物質の結晶性の有無に関わらず、その化学的結合状態に関する情報が得られることである。

物質内の電子はそれぞれ量子化されたエネルギー準位に束縛されているために、一定のエネルギー照射によって放出される電子はそれぞれの準位に対応した運動エネルギーが与えられる。XPS では光電子の運動エネルギーを測定することにより、フェルミ準位を基準とした束縛エネルギーが求められる。単体元素における各電子それぞれの束縛エネルギーは既知であるため、これより元素の同定ができる。また得られた光電子ピークの面積強度比から、化学組成を求めることがで

きる。

本研究で用いた XPS 装置は、AXIS(SHIMADZU-KRATOS 製) である。XPS 装置の基本構成を図 2.3 に示す。超高真空分析室の真空度は、 10^{-8} Pa 程度である。測定前に、試料表面に吸着した汚染層を取り除くために、Ar イオンによるスパッタリングを行った。スパッタリングによる表面クリーニングは、効果的に汚染層を取り除くが、同時に選択スパッタリングが生じるため、表面組成がずれる。特に軽元素が抜けやすいため、酸化物では酸素の組成が低く見積もられる傾向がある。本研究における XPS 測定条件を表 2.2 にまとめる。なお定量分析にあたり、Si 2p, O 1s, C 1s の感度係数として、それぞれ 0.27, 0.66, 0.25 を用いた [37]。

2.4.2 実験結果

図 2.4 に、XPS により測定した化学組成を示す。まず、酸素ガスを混合させない条件で作製した膜の組成を各有機シリコン原料で比較すると、分子内のメトキシ基数が減少するにつれて、残留炭素組成が高くなるという傾向がある。TMS については、本来酸素が導入されていないはずであるが、10% 強の組成で酸素が膜中に含まれている。これは、成膜チャンバー内に残留する水分が主たる酸素源になっていると考えられる。ここで、C/Si 比に注目する。図 2.4 のデータから C/Si 比を計算すると、TMOS, MTMOS, DMDMOS, MOTMS, TMS それぞれの系

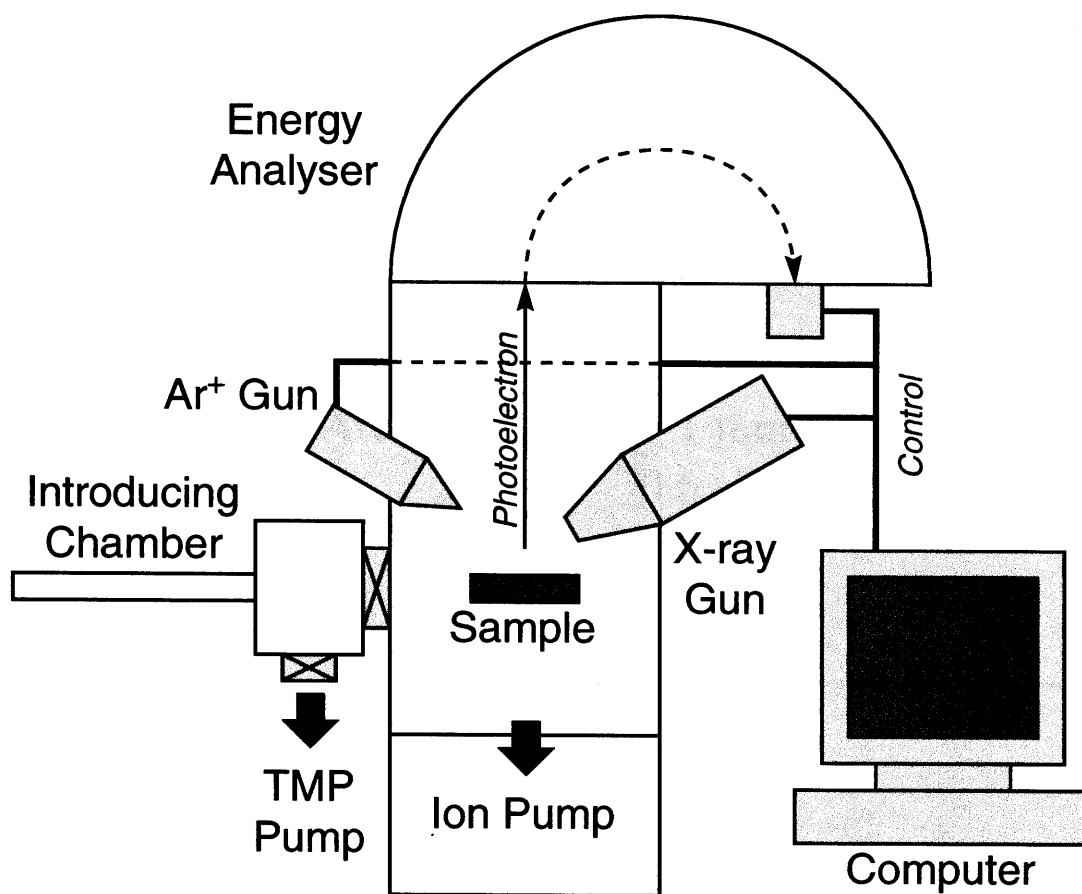


Figure 2.3: XPS 装置の基本構成図.

Table 2.2: 作製膜の化学組成および化学結合状態測定に用いた XPS 測定条件.

Base Pressure	$< 1 \times 10^{-8}$ Pa
X-ray Source	MgK α (1253.6 eV)
X-ray Power	120 W
Pass Energy	
survey scan	80 eV
narrow scan	20 eV
Analyzing Area	~ 1 mm ϕ
Resolution	0.6 eV
Ar ⁺ Energy	3 keV
Etching Time	180 sec

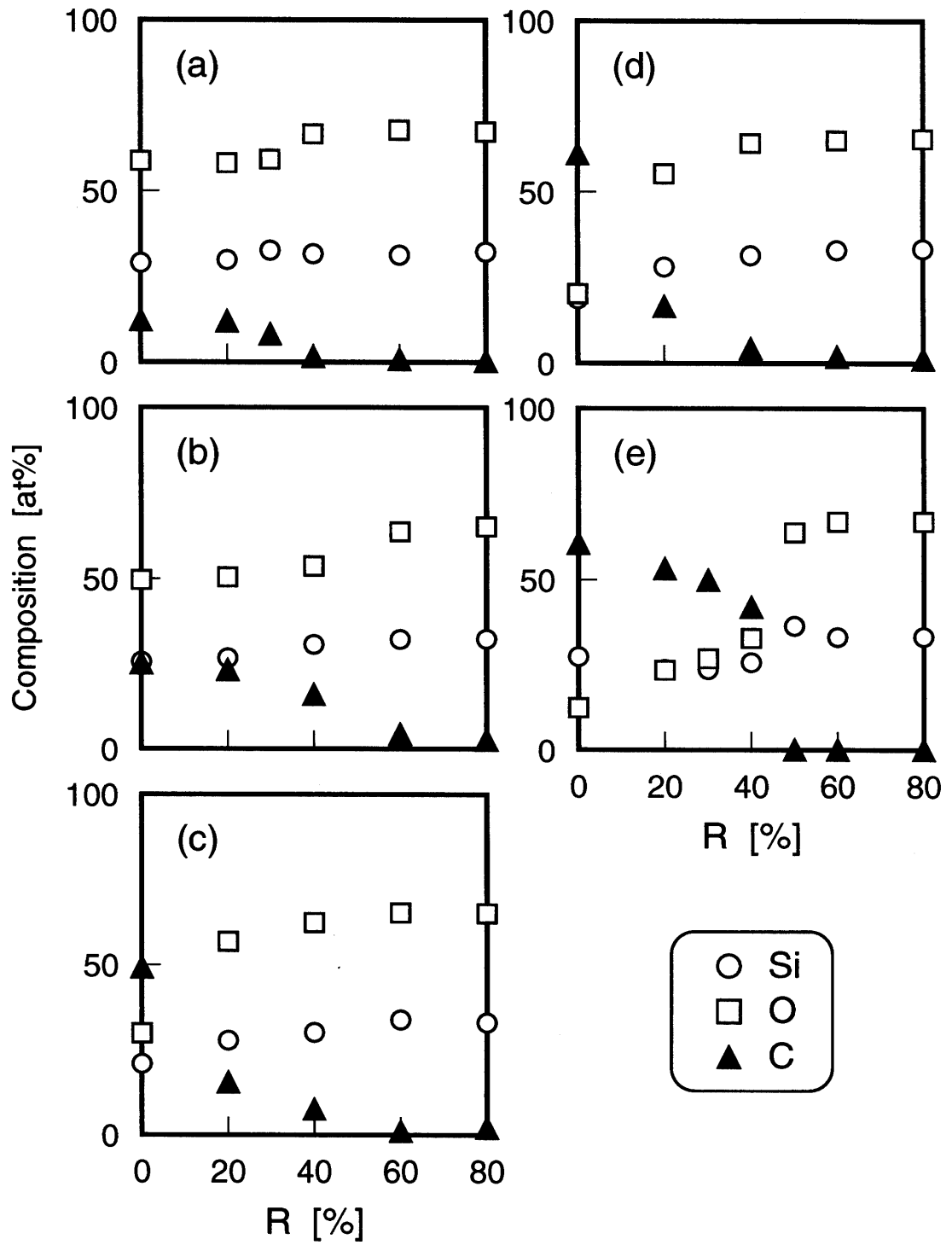


Figure 2.4: 各有機シリコン- O_2 系における作製膜化学組成の R 依存性. (a) TMOS- O_2 系, (b) MTMOS- O_2 系, (c) DMDMOS- O_2 系, (d) MOTMS- O_2 系, (e) TMS- O_2 系.

に対して、0.3, 1.0, 2.3, 3.3, 2.2 となる。どの原料分子も、分子の状態では C/Si 比は 4/1 と同じであるにもかかわらず、作製膜中の組成にはこのような違いがあらわれた。すなわち、酸素ガスを混合させない条件において、メチル基とメトキシ基は成膜過程における挙動が異なることが推測される。原料分子中に酸素原子が含まれない TMS 系を除くと、メトキシ基数が減少するにしたがって C/Si 比は増加し、特に、C/Si 比の値がそれぞれの原料分子が持つ Si-メチル基結合数に近いことは、示唆的である。このことについては、第 2.6 節においてさらに考察する。

次に、酸素ガスを導入した場合について考察する。酸素混合率 R が増加するにしたがって、どの有機シリコン原料においても残留炭素成分は減少していく。しかしその変化は R に対して線形ではない。TMS の場合、特に顕著に見られるように、ある一定の R 値まで炭素成分は徐々に減少し、その R 値を越えると急にほぼ 0 となる傾向がある。O/Si 比については、酸素を導入するにつれて、化学量論組成である 2.0 に等しいか、わずかにそれを下回る。ただし、図 2.4 の結果は、Ar イオンによる表面クリーニングを行った後の表面分析結果であるため、表 2.3 に示すように、選択スパッタリング現象によって酸素の組成が低く評価される。本来の O/Si 比は化学量論組成の 2.0 を越えている。この理由は、次節で述べるように、膜中に多くの Si-OH 基が存在し、Si-O-Si ネットワークを終端しているためであると考えられる。

Table 2.3: Ar イオンスパッタリング時間に伴う作製膜表面組成変化. 試料は TMOS- O_2 系, $R = 20\%$ の条件で作製した.

Etching [sec]	Si [%]	O [%]	C [%]	O/Si
0	29.8	62.1	8.1	2.08
10	32.0	65.6	2.4	2.05
180	34.5	63.6	1.9	1.85

2.5 化学結合状態

2.5.1 分析方法

作製膜の化学結合状態を、赤外吸収分析法 (IR) および XPS により調査した。

分子や固体中に存在する原子-原子間結合に起因する振動は、フォトンのエネルギーを吸収して基底状態から第一励起状態へ遷移する。通常、原子-原子間結合の振動励起エネルギーは赤外域に存在するため、物質に赤外連続光を照射すると、物質内に存在する化学結合の振動励起エネルギーに対応する波数に吸収バンドが現れる。この吸収バンドは、化学結合の種類に対して特徴的であるため、IR スペクトルを測定することによって、対象となる物質内に存在する化学結合を同定することができる。本研究では、フーリエ変換赤外吸収分光装置 FTS-175(Bio-Rad 社製) を用いて IR スペクトル測定を行った。測定条件を表 2.4 にまとめる。

原子が他の原子と結合して固体を形成するとき、直接の化学結合を担うのは最外殻電子であるが、その影響は内殻電子にまでおよび、その束縛エネルギーにわずかなシフトを引き起こす。これをケミカルシフトと称し、シフトの大きさから物質の化学結合状態を評価することができる。たとえば、純粋な Si の結晶における Si 2p 電子の束縛エネルギーは 99.7 eV であると報告されているが、酸素と結合して SiO_2 を形成すると、酸素側へ価電子が偏るために Si 自体は若干プラスに帯電し、Si 2p の束縛エネルギーが 104 eV 付近まで増加する。この数 eV の変

Table 2.4: 作製膜の化学結合状態分析のための IR スペクトル測定条件.

System	Bio-Rad FTS-175
Spectrometer	
Aperture	0.5
Sensitivity	1
Velocity	20 kHz
Filter	5 kHz
Resolution	4 cm^{-1}
Scan	64 times

化が、酸化による Si 2p 光電子のケミカルシフトである。ケミカルシフトの大きさとその向きについて、包括的な議論は難しく、厳密には個々の結合状態それぞれについて実測するしかない。おおざっぱな傾向としては、電気陰性度の高い元素と結合した、あるいは電子吸引性の高い官能基と結合した原子は正に帯電するため、内殻電子の束縛エネルギーは正にシフトしやすい。また逆に、電気陰性度の低い元素または電子供与性の官能基と結合した場合は、負にシフトしやすい。

2.5.2 実験結果

図 2.5 に、 $R = 20\%$ の酸素混合率で作製した膜の IR スペクトルを示す。最も強度の高い吸収バンドは、Si-O-Si 非対称伸縮振動に起因する吸収である [38]。3500 cm^{-1} 付近に、O-H 伸縮振動によるブロードな吸収バンドが、また 3000 cm^{-1} 付近には、C-H 結合の対称および非対称伸縮振動による吸収が確認できる。Si-O-Si 吸収バンドの高波数側、1270 cm^{-1} に見える鋭い吸収バンドは、Si-CH₃ 結合の対称変角振動に起因する。また低波数側にはいくつかの吸収バンドが重なっているが、940 cm^{-1} の Si-OH 伸縮振動、890 cm^{-1} の Si-H 変角振動、840 cm^{-1} の Si-CH₃ 伸縮振動、および 800 cm^{-1} の Si-O-Si 変角振動と、それぞれ同定できる。また、2000 cm^{-1} 付近には、Si-H 結合の伸縮振動に起因する弱い吸収バンドが確認できる。なお、原料分子中に存在していた Si-O-CH₃ 結合に起因する吸収バンドは検出できなかった。

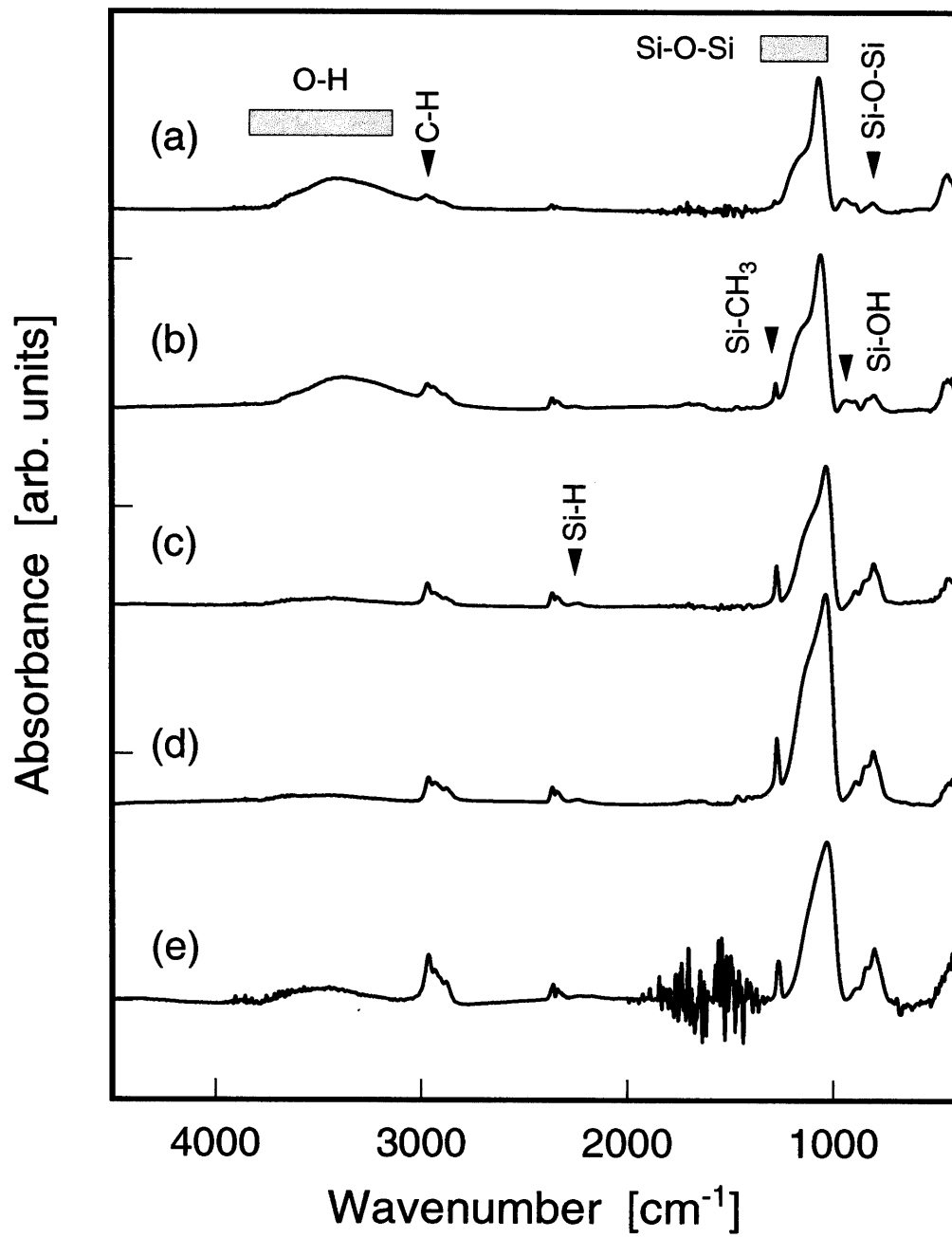


Figure 2.5: $R = 20\%$ の酸素混合率で作製した膜のIR スペクトル. (a) TMOS- O_2 系, (b) MTMOS- O_2 系, (c) DMDMOS- O_2 系, (d) MOTMS- O_2 系, (e) TMS- O_2 系.

吸収バンド強度の原料分子による違いを観察すると、原料分子中にメトキシ基が多い TMOS, MTMOS では、OH による強い吸収を除けば全体としては純粋な SiO_2 のスペクトルに近い。一方、原料分子中のメトキシ基数が減少するにつれて、 Si-CH_3 による吸収強度が高くなり、OH による吸収は低くなる。すなわち、膜中に存在する Si-CH_3 結合が増加し、逆に、 Si-OH 基が減少していくといえる。また、 Si-O-Si 伸縮振動の吸収バンド位置は、純粋な SiO_2 であれば 1070 cm^{-1} であるが、TMOS を原料とした試料では 1065 cm^{-1} 、TMS を原料とした試料では 1031 cm^{-1} までシフトしている。このことは、膜中に形成される Si-O-Si ネットワークが小さくなっていることを示す。

以上の実験結果をふまえ、酸素含有率が低い条件で作製した膜の結合状態を総合的に考察する。作製膜の基本構造は Si-O-Si ネットワークであるが、原料分子中にメトキシ基が多い場合は Si-OH 基によるネットワーク終端が多く、逆にメチル基が多いと Si-CH_3 または Si-H による終端構造が多くなる。ネットワークの大きさとしては、メトキシ基数が多いほど大きい。 Si-CH_3 以外の炭素に関する吸収バンドが検出できなかったことから、膜中の炭素成分はほとんどが Si に直接結合したメチル基の形で存在すると考えられる。

次に、 $R = 80\%$ の酸素混合率で作製した膜の IR スペクトルを図 2.6 に示す。どの有機シリコン原料を用いても、全く同じ吸収スペクトルが得られ、作製膜が等価であることがわかる。検出された吸収バンドは Si-O-Si 結合の伸縮振動および

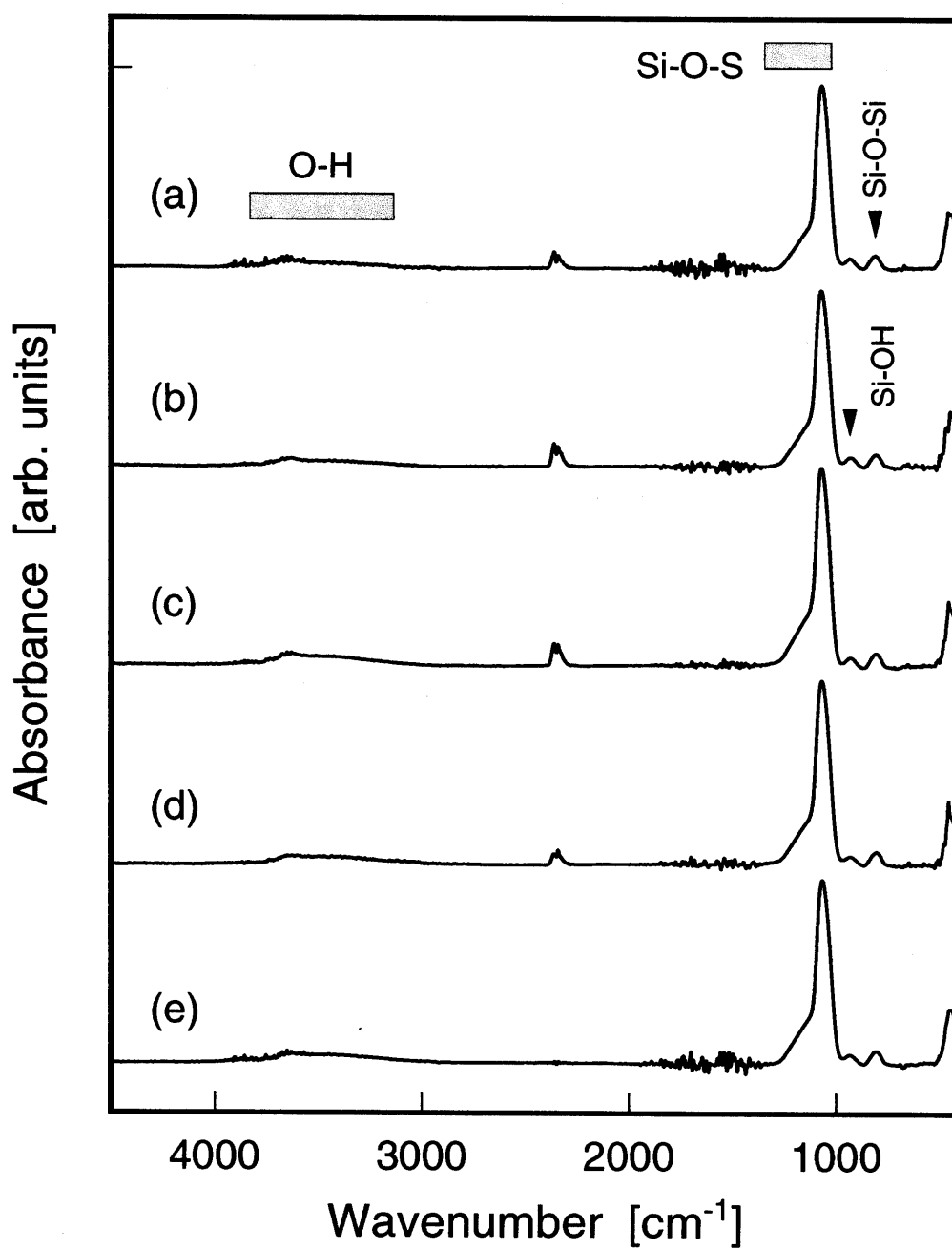


Figure 2.6: $R = 80\%$ の酸素混合率で作製した膜のIR スペクトル. (a) TMOS- O_2 系, (b) MTMOS- O_2 系, (c) DMDMOS- O_2 系, (d) MOTMS- O_2 系, (e) TMS- O_2 系.

変角振動, O-H 伸縮振動, および Si-OH 伸縮振動にそれぞれ起因するバンドのみである. 炭素に関する吸収バンドは検出されていない. また, Si-O-Si 伸縮振動による吸収バンド位置は, 1070 cm^{-1} と純粋な SiO_2 の場合と等しい. これらの結果から, 酸素ガスを大量に混合して成膜した場合, 炭素成分を含まず, Si-OH 基によって終端された, 比較的大きな Si-O-Si ネットワークによって膜が構成されることが考えられる.

IR 分析による以上の考察内容は, XPS による結合状態分析によって裏づけられる. 図 2.7 に, TMOS, TMS を原料とし, $R = 20$, 80% の酸素混合率でそれぞれ作製した膜の XPS C 1s および Si 2p 光電子スペクトルを示す. C 1s スペクトルには, 約 285 eV の炭化水素系 C のみが検出され [37], 他の結合状態は検出されていない. この結果は, IR 分析において, C に関連する吸収バンドとして, $-\text{CH}_3$ 基に起因する吸収のみが検出されたことと対応する. また, Si 2p スペクトルにおいて, TMS- O_2 系で $R = 20\%$ の条件のみ, ピーク位置が低束縛エネルギー側にシフトしている. このことは, Si 原子の 4 つの結合手のうち, 電気陰性度の高い O 原子のかわりに, 電気陰性度の低い別の原子または電子供与性の官能基と結合している割合が高いことを表している [39]. Si と結合する相手としては, 炭化水素系の C または XPS では原理的に検出できない H 原子が考えられる. このこともまた, IR 分析の結果を支持する.

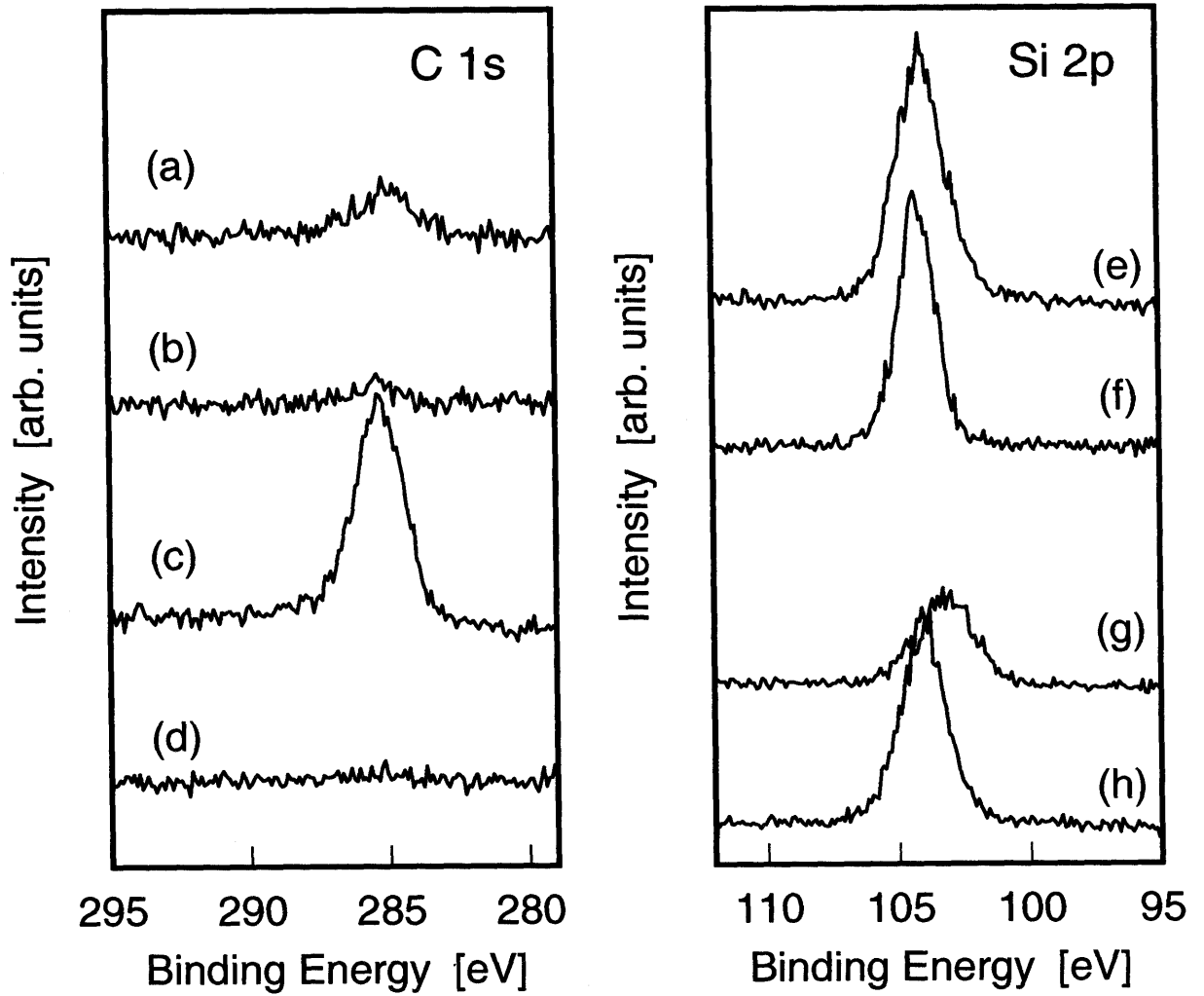


Figure 2.7: TMOS, TMS を原料とし, $R = 20, 80\%$ の酸素混合率でそれぞれ作製した膜の XPS C 1s および Si 2p 光電子スペクトル. (a) および (e) TMOS- O_2 系 ($R = 20\%$), (b) および (f) TMOS- O_2 系 ($R = 80\%$), (c) および (g) TMS- O_2 系 ($R = 20\%$), (d) および (h) TMS- O_2 系 ($R = 80\%$).

2.6 原料分子解離過程と成膜過程に関する考察

作製膜の化学結合状態分析結果のみに基づき、プラズマ中での有機シリコン分子の解離過程について考察してみる。まず第一に、IR 分析において Si-CH_3 結合のみが観測され、 Si-O-CH_3 結合が検出できなかったことに注目したい。このことから、原料分子内の Si-O-CH_3 結合はプラズマ中で容易に解離する一方、 Si-CH_3 基はほとんど解離しないのではないかという推測ができる。XPS による組成分析結果が、TMS を原料にした場合を除き、 $R = 0\%$ の条件で作製した膜の C/Si 比が、原料分子中の Si-CH_3 結合数によく一致していることを示している事実もまた、上記の推測の確からしさを増す。プラズマ中でメトキシ基が解離して生成したラジカルが基板表面に入射し、 SiO- の未結合手が表面と化学結合を形成して膜に取り込まれる。さらに、プラズマ中の酸素ラジカル等の活性種から攻撃されて、未解離のメトキシ基またはメチル基が取り除かれ、最終的に Si-O-Si 結合のみが残る。プラズマ中には、 $-\text{CH}_3$ ラジカルから解離した H 原子も多く存在するはずであり、これも同様に成長中の膜表面に入射し、表面のダングリングボンドと反応するため、 Si-H 結合が形成される。酸素が十分に供給されている場合には、酸素ラジカルによって表面上に存在する Si-CH_3 基や Si-H 基が酸化されて消滅し、 Si-O-Si あるいは Si-OH が形成される。

以上のように考えると、XPS および IR による分析結果をおよそ説明すること

ができる。しかしながら、この議論はあくまで作製膜の化学結合状態にのみに基づいた推測であり、実際、次章以降で述べる、その場測定手法を用いた成膜プロセス診断の結果、この議論が誤りであることが示される。

2.7 まとめ

メトキシ基・メチル基数の異なる 5 種類の有機シリコン化合物を原料としたプラズマ CVD 法によって酸化シリコン薄膜を作製し、成膜条件による成膜速度および化学結合状態の変化を調査した。

1. 成膜速度は 5~30 nm/min の範囲内であり、TMOS を原料とした場合は R に対して単調減少、他の原料の場合は極大を示した。
2. 酸素含有率が低い条件で作製した膜は、基本構造は Si-O-Si ネットワークであるが、原料分子中にメトキシ基が多いと Si-OH 基によるネットワーク終端が多く、またメチル基が多いと Si-CH₃ または Si-H による終端構造が多くなる。
3. 酸素ガスを大量に混合すると、炭素成分を含まず、Si-OH 基によって終端された、比較的大きな Si-O-Si ネットワークによって構成される膜が得られる。またどの有機シリコン原料を用いても、得られる酸化シリコン薄膜は同一である。
4. 原料分子中の Si-メトキシ基結合はプラズマ中で分解しやすいが、Si-メチル基結合は解離しにくいことが推論される。

Chapter 3

プラズマ発光分光法によるプロセス診断

3.1 緒言

非平衡プラズマ中で起こる反応は非常に複雑である。その主要原因のひとつが、数 eV といった比較的高いエネルギーを持つ電子の存在である。気体粒子がこのような電子からエネルギーを受け取ると、励起、イオン化、結合解離等の現象が生じる。さらに励起粒子やラジカル同士が衝突し、新たなガス種が形成される反応も起こる。これらが繰り返され、定常状態となったプラズマ中には、多種多様なガス種が生成し得る。気相中でどんなガス種が生成するかを明らかにすることは、CVD による成膜過程を理解する第一歩である。そのための有力なツールとして、プラズマ発光分光分析がある。プラズマ中で励起状態にあるガス種が、それより下のエネルギー準位に遷移する際、光の形でエネルギーを放出する。この発光を測定することにより、どのようなガス種が存在するか、またプラズマの

状態はどのようなものであるのかを解析するのが、プラズマ発光分光の役割である。

本章では、発光分光法を用いて、有機シリコン化合物－酸素プラズマにおける発光種とその挙動について調査した結果をまとめる [16, 26, 40].

3.2 プラズマ発光分光分析法

3.2.1 概要

高周波プラズマからの発光は、プラズマ中に存在するさまざまな発光種が、励起状態からそれより下のエネルギー準位へ遷移する過程で放出する光の重ね合わせである。原子からの発光は、エネルギー準位間が離れているため、離散的な鋭い線スペクトルとして観測される。一方、分子のエネルギー準位は、電子状態ならびに原子核の振動・回転の状態で決まるが、回転状態の違いによるエネルギー差が小さいため、分子からの発光は線スペクトルが密集したバンド構造をなす [36, 41]。波長分解能の低い分光器を用いた場合、個々の線スペクトルが分離できないため、ブロードな発光バンドとして観測される。原子・分子ともに、そのエネルギー準位は不変であるから、得られた線スペクトルまたはバンドスペクトルの波長から、発光種を同定することができる。

しかし前述したように、プラズマ内では非常に多様なガス種が生成し得る。したがって、一つの発光バンドに対して、該当し得るガス種が複数存在することはそれほど珍しいことではない。そこで、発光種を誤りなく同定するために、次の点に注意すべきである。まず第一に、発光が必ずシステム (系列) で存在するということである。同じ系列に属する他の発光バンドを文献通りに確認できれば、その同定は正しいといえる。第二に、スペクトルの形状である。原子発光の場合は

非常に鋭い線スペクトルとなり，分子の場合はバンド状となる．さらにそのバンド状発光スペクトルの形が，短波長側へテールをひいたり長波長側へテールをひいたり，または複数のバンドヘッドが存在したりと，分子によって特徴的であることが多い．このように，発光スペクトルの形状もまた，発光種の同定に重要な情報となる．

3.2.2 実験方法

図 3.1 に，本研究で用いた高周波プラズマ CVD ープラズマ発光分光測定装置の概念図を示す．プラズマ源は，長さ 250 mm，内径 35 mm の石英ガラス管と，その中央の水冷された 3.5 回巻き高周波コイルから構成されている．石英ガラス管の片方の端は成膜チャンバーに向いており，反対側の端からマスフローコントローラーにより流量制御された酸素ガスが導入される．Si 源となる有機シリコンガスは，成膜チャンバーの側壁からニードルバルブを通して導入した．このとき，原料の凝縮による圧力の変動を防ぐため，導入経路にはヒーターを設置して常時 80 °C に加熱した．

系内をターボ分子ポンプにより 10^{-4} Pa 以下の圧力まで排気後，成膜チャンバーに酸素ガスを 10 sccm 流し，そのときのチャンバー内圧力が 10 Pa となるよう排気速度を調節し，その後酸素ガス圧力を所定の圧力になるよう流量を減らし，そこへ全圧が 10 Pa となるまで有機シリコンガスを導入した．有機シリコン原料と

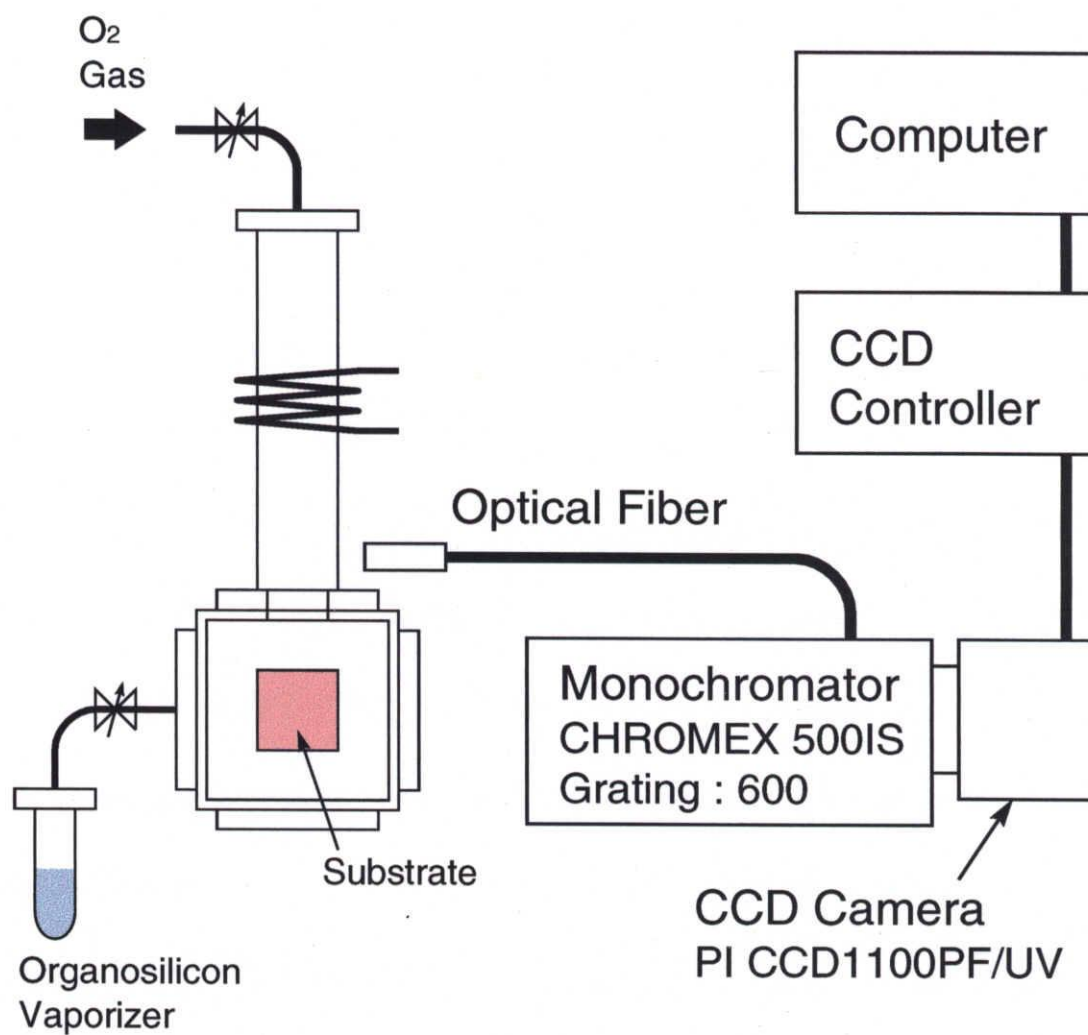


Figure 3.1: 高周波プラズマ CVD - プラズマ発光分光測定装置の概略図.

しては、テトラメトキシシラン (TMOS), メチルトリメトキシシラン (MTMOS), ジメチルジメトキシシラン (DMDMOS), メトキシトリメチルシラン (MOTMS) およびテトラメチルシラン (TMS) の 5 種類を用いた. 原料ガス中の酸素混合率 R を 0~96% の範囲で変化させた. また高周波出力は 75 W に固定した.

プラズマ発光分光装置は, 光ファイバー, 分光器 500-IS(CHROMEX), およびマルチチャンネル CCD カメラ CCD-1100PF/UV(Princeton Instruments) から構成されている. 発光スペクトルは, プラズマ中心から原料ガスの導入側へ約 120 mm 離れた位置, すなわち石英ガラス管と成膜チャンバーの境界位置に光ファイバーを設置して測定した. 光ファイバーによって受光され, 分光器へと導びかれたプラズマからの発光を, 分光器内に設置された 600 /cm のグレーティングによって分光し, CCD カメラによって発光スペクトルとして測定した. CCD カメラは縦 330 × 横 1100 のピクセルを有しており, 横方向に波長分散された光強度を縦方向に積算して出力するので, 1 本のスペクトルは常に 1100 個のデータからなる. 本研究で用いた分光器では, 設定した波長を中心に, 前後約 40 nm の波長範囲に分光する. すなわち, 本システムの波長分解能は, 2 ピクセル分, すなわち $(40 \times 2 / 1100) \times 2 = 0.15 \text{ nm}$ である. 分光器の中心波長は, 300 nm から 750 nm まで 50 nm 刻みで設定した. したがって, 測定波長範囲は 260~790 nm である.

3.3 実験結果と考察

3.3.1 発光種の同定

まずはじめに、測定された発光スペクトルの一例として、TMOS - O₂系, $R = 60\%$ の条件における、全測定波長範囲にわたるスペクトルを図 3.2に示す。鋭い線スペクトルとブロードなバンドスペクトルに大別することができるが、前者は原子からの発光、後者は分子からの発光である。これらの発光ピークを、文献 41～44 を元に同定した結果、以下に述べるごく少数の発光種からの光であることがわかった。

3.3.2 原子発光

発光スペクトル中、最も高い強度のピークが、656.3 nm の波長に位置する原子状水素からの発光 (H α) である。その他のバルマー系列の水素原子発光も、H ϵ (397.0 nm) まで確認できる。さらに、原子状酸素からの発光が、390～780 nm の波長範囲に数多く検出されている。ただしこれらの発光ピークは、水素原子、プラズマ中に酸素原子それぞれが定常的に大量に存在することを示すわけではない。本研究で用いたような弱いプラズマの場合、気相中に孤立して存在する原子が、励起状態から基底状態へ遷移する際に光を放出する過程より、プラズマ中でエネルギーを得た分子が解離した際、励起状態の原子が生成し、これが発光して基底状態へ遷移する過程によって発光する 경우가ほとんどであり、その解離した

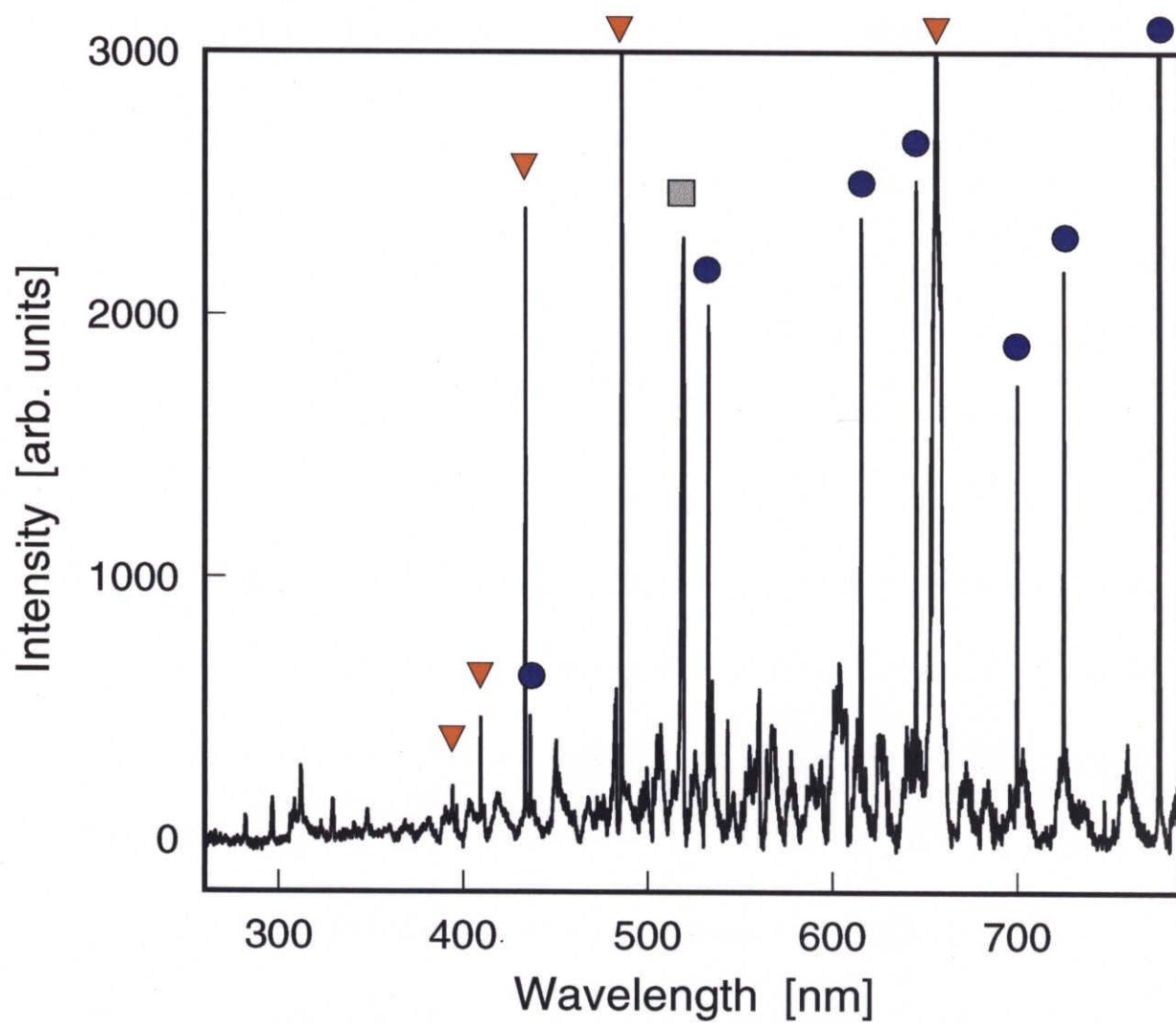


Figure 3.2: TMOS-O₂系, $R = 60\%$ の条件下で測定されたプラズマ発光スペクトル. 図中の記号は, ▼: $H_{\alpha} \sim H_{\epsilon}$, □: CO, ●: O_I の発光を示す.

原子の寿命も極めて短いのが一般的である。図 3.2に見られる水素・酸素原子発光は、後者の過程による発光である。系内に存在するはずの Si および C に起因する原子状発光は検出されていない。また、イオン化した原子による発光もスペクトルに現れていない。

3.3.3 分子発光

線スペクトルを示す原子発光に比べ、ブロードな発光バンドは二原子以上の分子またはラジカルに由来する。図 3.2に現れているバンドは、一部を除いてすべて CO ラジカルからの発光であることがわかった [44]。280 nm～380 nm の範囲に見られる、比較的鋭い発光ピークは、3rd positive および 5B バンド ($b^3\Sigma - a^3\Pi$) である。390 nm 付近に、Herzberg system($C^1\Sigma - A^1\Pi$) の $(\nu', \nu'') = (0, 1)$ バンドが現れ、400 nm～600 nm の範囲に、triplet バンド ($d^3\Delta - a^3\Pi$) の発光バンドがすべて確認できる。520 nm 付近の最も強度の高いピークをはじめとする Ångström system($B^1\Sigma - A^1\Pi$) の各バンドが 410 nm～660 nm の波長範囲に、さらに 570 nm～800 nm の範囲には、Asundi のバンド ($a'^3\Sigma - a^3\Pi$) が現れている。H₂分子による線スペクトル的な発光も存在するが、図 3.2のプラズマ条件では CO の発光バンドに埋もれており、752 nm の弱いピーク以外、明らかに同定できない。また、306 nm を先頭に、OH ラジカルが発光バンド ($A^2\Sigma - X^2\Pi$) が確認できる。

発光スペクトルから、CO、OH および H₂については、プラズマ中に存在する

ことが明らかとなった。一方，導入した O_2 分子に由来する発光バンドは検出できなかった。もともと O_2 分子の発光は弱く，もし現れるとすれば， $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$ 遷移における $(\nu', \nu'') = (0, 0)$ バンドが 759 nm 付近に検出できる可能性が最も高いが，CO の Asundi バンドに重なっているため，確かめることができない。また，プラズマ中に存在することが予想される，SiO，SiH 等，Si を含むガス種に起因する発光バンドも検出できなかった。

3.3.4 原料ガスによる発光スペクトルの変化

図 3.3～図 3.7 に，各有機シリコン－ O_2 系において，それぞれ酸素ガス含有率 R を変化させた場合の発光スペクトルの変化を示す。なお，スペクトルを見やすくするため，波長範囲を限定した。

まずはじめに，酸素ガスを混合させない場合を比較すると，有機シリコン原料によって発光スペクトルに大きな違いが現れているのがわかる。TMOS プラズマでは，発光強度比は異なるものの，基本的には図 3.2 と同様の発光スペクトルであるといえるが，原料分子中に含まれる Si-メチル結合の数が増え，Si-メトキシ結合が減るに従って，CO および OH の発光強度が減少する傾向があり，TMS プラズマにおいては，CO 発光，OH 発光ともに完全に消失する。さらに，430 nm 付近に，CH ラジカルに起因する発光バンド ($A^2\Delta - X^2\Pi$) が確認でき，CO，OH とは逆に，Si-メトキシ結合が減るにつれて，その発光強度が増加している。

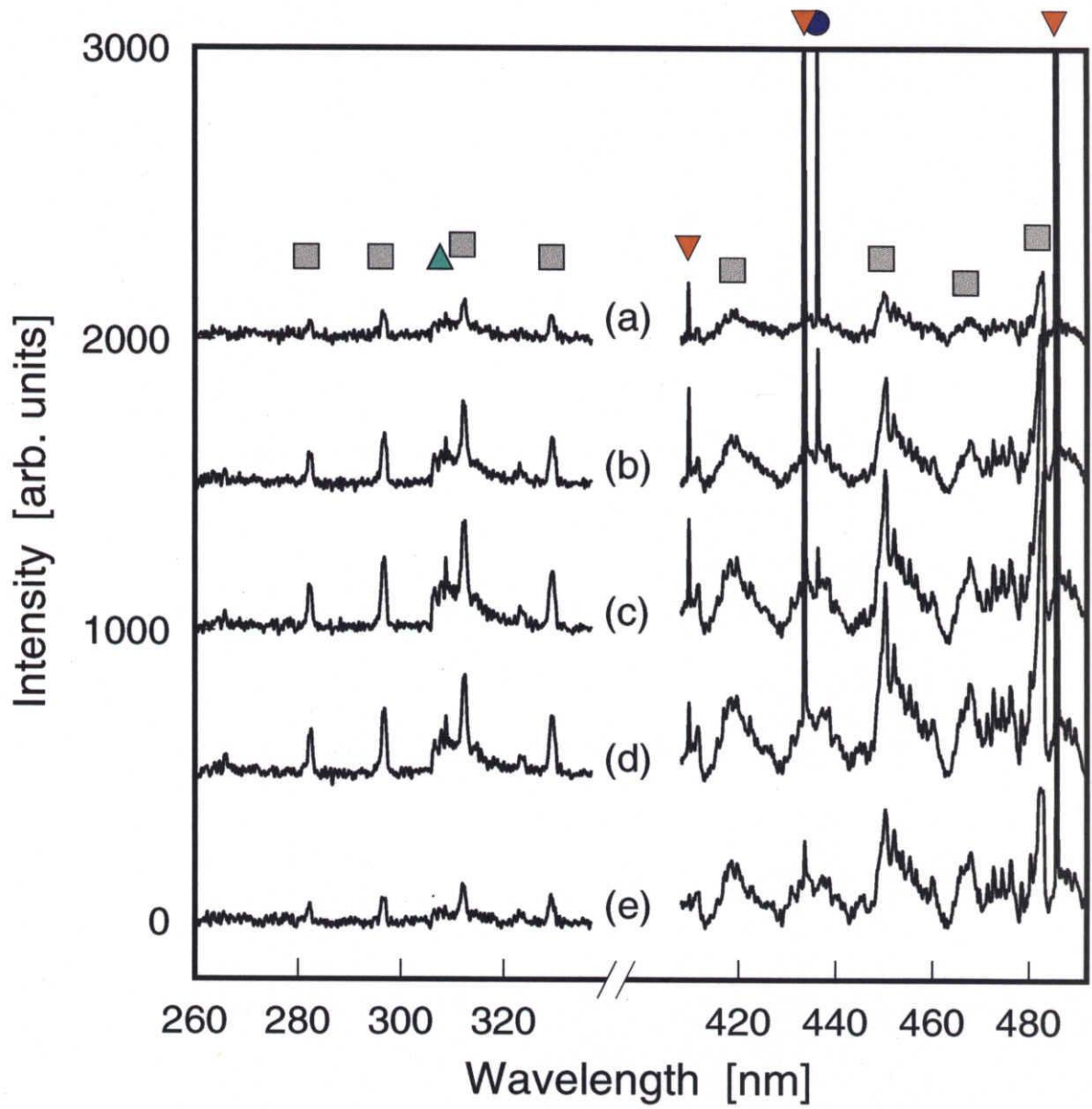


Figure 3.3: TMOS- O_2 系における発光スペクトルの R 依存性. (a) $R = 0\%$, (b) $R = 20\%$, (c) $R = 40\%$, (d) $R = 60\%$, (e) $R = 80\%$. 図中の記号は, \square : CO, \triangle : OH, ∇ : H, \circ : O_I の発光を示す.

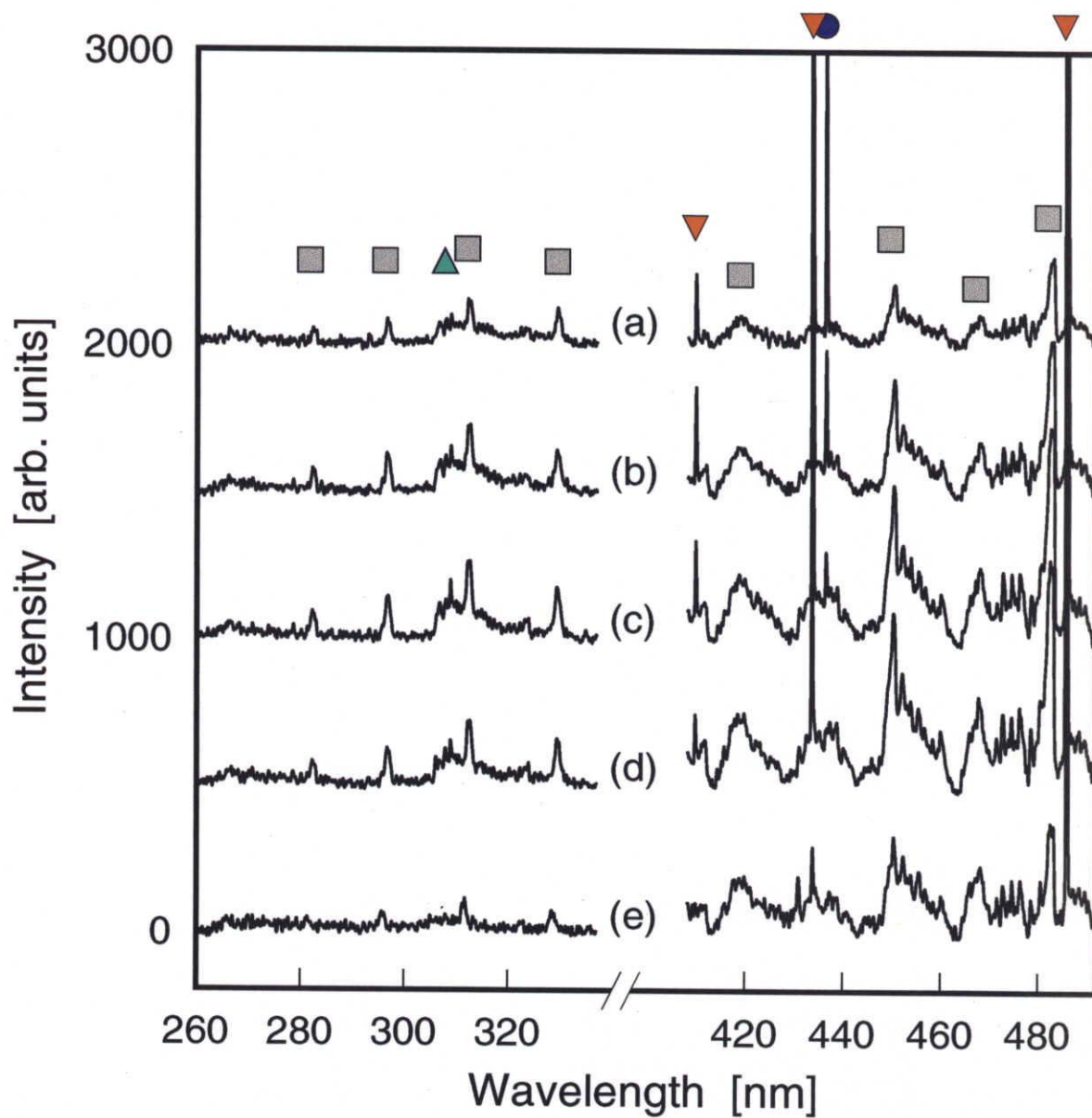


Figure 3.4: MTMOS- O_2 系における発光スペクトルの R 依存性. (a) $R = 0\%$, (b) $R = 20\%$, (c) $R = 40\%$, (d) $R = 60\%$, (e) $R = 80\%$. 図中の記号は, \square : CO, \triangle : OH, ∇ : H, \circ : O_I の発光を示す.

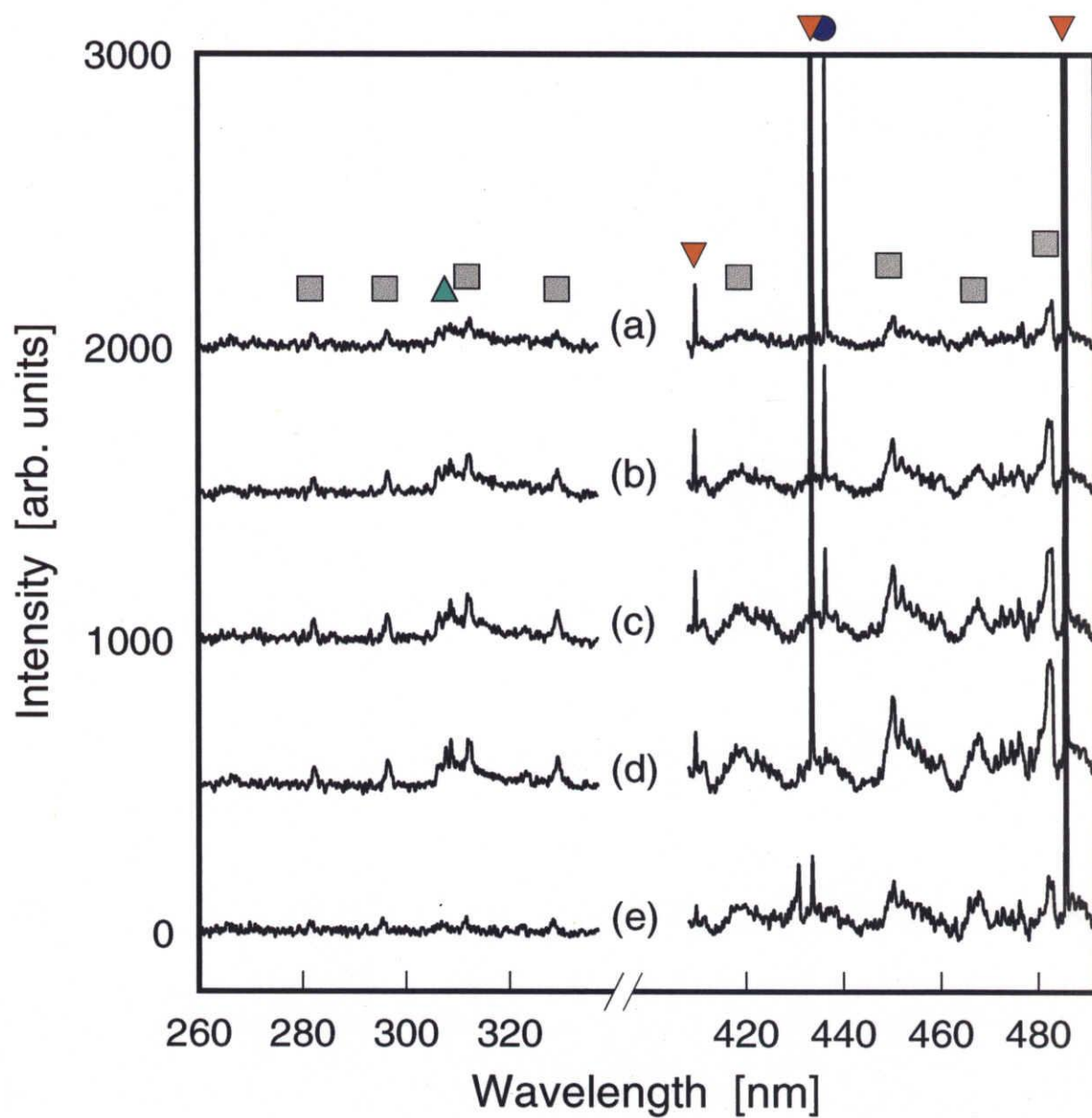


Figure 3.5: DMDMOS- O_2 系における発光スペクトルの R 依存性. (a) $R = 0\%$, (b) $R = 20\%$, (c) $R = 40\%$, (d) $R = 60\%$, (e) $R = 80\%$. 図中の記号は, \square : CO, \triangle : OH, ∇ : H, \circ : O_I の発光を示す.

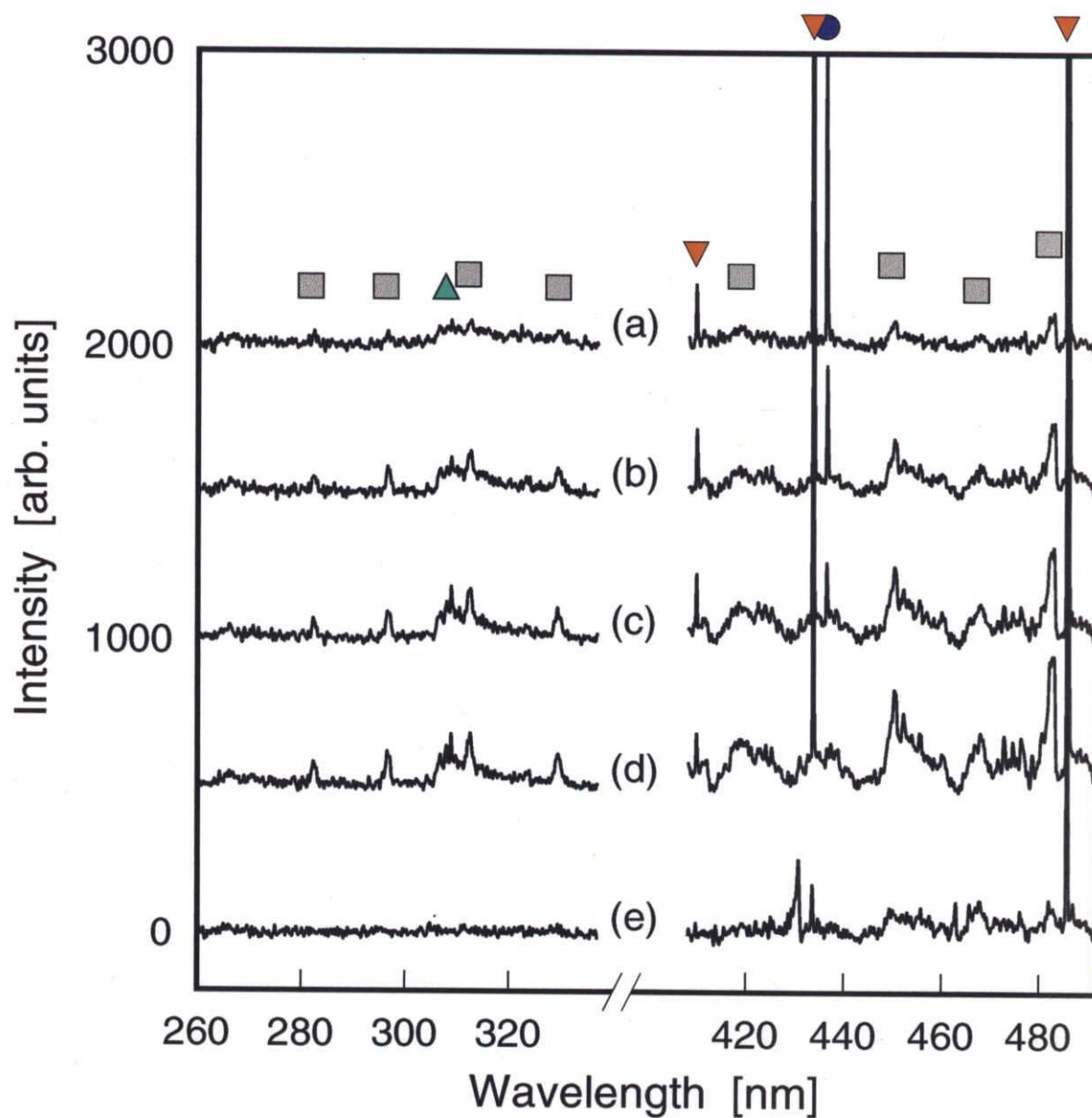


Figure 3.6: MOTMS- O_2 系における発光スペクトルの R 依存性. (a) $R = 0\%$, (b) $R = 20\%$, (c) $R = 40\%$, (d) $R = 60\%$, (e) $R = 80\%$. 図中の記号は, \square : CO, \triangle : OH, ∇ : H, \circ : O_I の発光を示す.

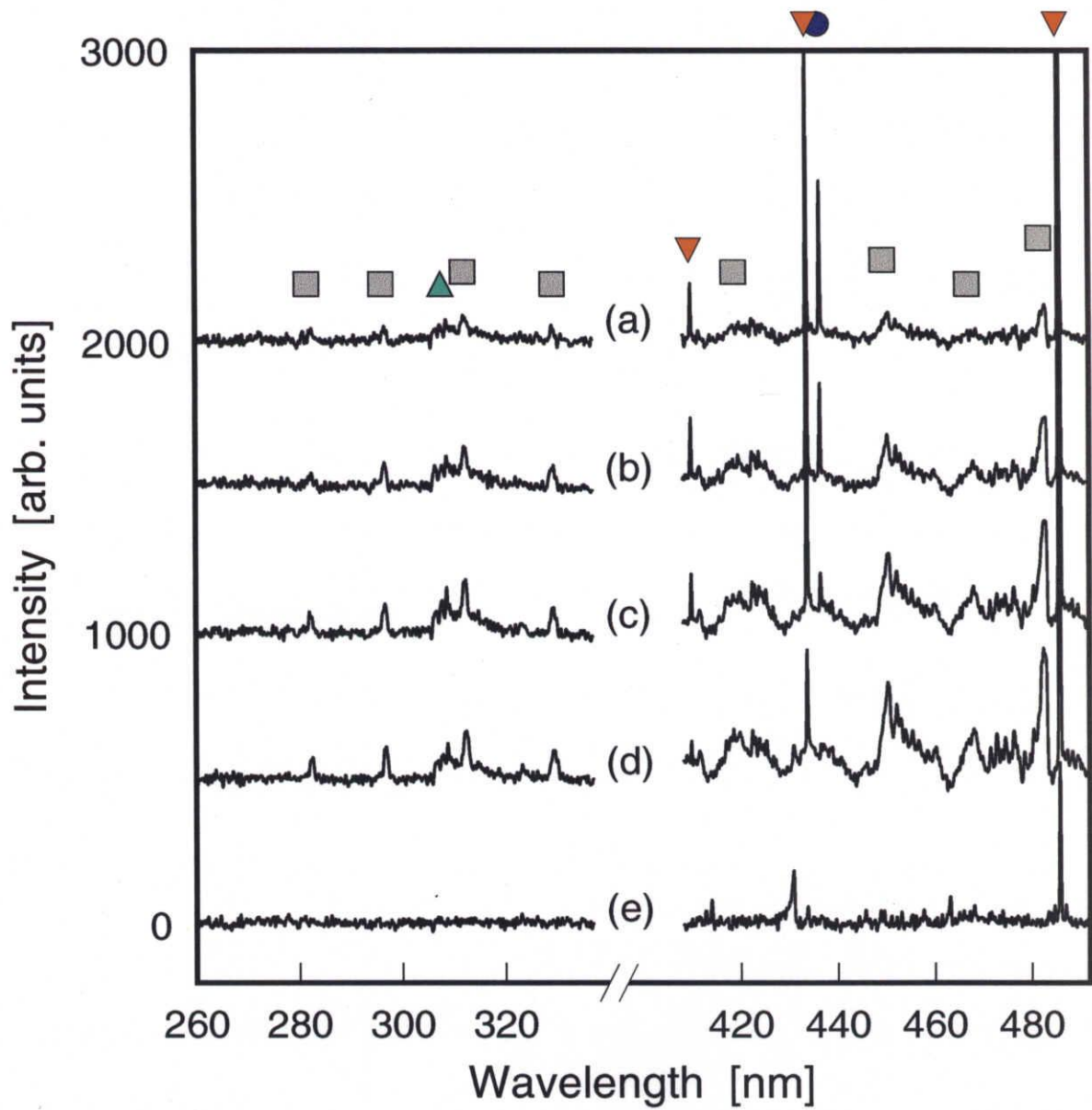


Figure 3.7: TMS-O₂系における発光スペクトルの R 依存性. (a) $R = 0\%$, (b) $R = 20\%$, (c) $R = 40\%$, (d) $R = 60\%$, (e) $R = 80\%$. 図中の記号は, \square : CO, \triangle : OH, ∇ : H, \circ : O_I の発光を示す.

次に、酸素ガスを混合させた場合、有機シリコン分子中に含まれるメトキシ基数が多い TMOS や MTMOS 系では、CO 発光強度が高くなる程度で、それほど大きな変化はないが、その他の系では発光スペクトルに顕著な変化が見られる。具体的には、CH, H₂に起因する発光が消失し、CO, OH の強度が高まる。この変化は少量の酸素ガス添加で起こる。興味深いことに、TMS 系でわずかに酸素を導入した際のプラズマ発光スペクトルは、TMOS 系で酸素を混合させない場合のそれに酷似している。また、大量に酸素を導入した場合には、どの有機シリコン分子を用いても、発光スペクトルはほとんど同じである。

プラズマ発光スペクトル測定結果から、有機シリコン-酸素系プラズマについて、次のことが考察される。

酸素混合率 $R = 0\%$ における CO, OH 両ラジカルの存在は、原料分子中の酸素原子がプラズマ中で解離し、C, H と反応していることを示す。また、わずかに酸素ガスを添加した TMS-O₂ プラズマからの発光スペクトルが、TMOS プラズマのそれとよく似ていることは、TMOS 原料分子内の酸素原子が、混合した酸素分子と同じように消費されていることを示している。すなわち、原料分子中の酸素原子は、Si-O-Si ネットワークを形成して膜として堆積するだけでなく、C, H の酸化にも消費されているといえる。しかしながら、これはあくまで定性的な議論であり、定量的には正しくない。たとえば、TMOS 分子には 1 分子に 4 つの酸素原子が含まれており、これは酸素分子数に換算すると 2 分子に相当する。図 2.4 から、

酸素を混合しない TMOS プラズマで作製した膜は、数%の炭素成分を含んでいる。もし、TMOS 分子内の酸素原子も外部から導入した酸素分子と全く同様な挙動を示すとすれば、この成膜条件は、TMS 系における $2/(1+2) \times 100 = 67\%$ の R の場合と等しい。しかし TMS- O_2 系において $R > 50\%$ の条件で作製した膜には、炭素成分がほとんど含まれていない。逆に、TMS を原料とした系では、 $R = 40\%$ の条件ですら、作製膜中の O/Si 比は約 1 と低い値であるが、他のメトキシ基を含んだ有機シリコン分子を用いた場合、同じ R 値に対して、O/Si 比はほぼ 2 となっている。したがって、外部から導入する酸素分子に比べ、有機シリコン分子内の酸素原子は、炭素成分の除去能力は低い、膜中に取り込まれる割合は高いことがわかる。

次に、TMS プラズマにおいて CH ラジカルが存在していることは、Si-CH₃結合が切れていることを示す。したがって、第2章で述べた、SiO-CH₃結合は切れるが Si-CH₃結合は切れないのではないかと、いう仮説が誤りであることがわかる。実際、MOPAC による計算で得られた、有機シリコン分子内の C-H, O-C, Si-O, Si-C 各結合解離エネルギーには、大きな違いはなく、SiO-CH₃結合が切れる環境ならば、Si-CH₃結合も切れていて不思議はない [45]。

酸素ガスを大量に混合した場合、発光スペクトルが同じであるということは、プラズマの状態が同じ、すなわち得られる堆積膜も同じになるはずである。実際、第2章で示したように、 $R > 60\%$ ならば、どの有機シリコン原料を用いても、堆

積膜の組成・化学結合状態はほとんど同じであった。

3.3.5 発光スペクトルと膜特性の相関性

プラズマ発光スペクトル測定は、プラズマを全く乱さない診断技術であるため、もし発光スペクトルと作製膜の特性との間に何らかの相関性が発見できれば、成膜のモニタリング手法として発光スペクトル測定を大いに活用することができる。しかし、本研究の実験条件においては、酸素ガス含有率 $R = 0\%$ の場合を除き、どのプラズマ条件でもほとんど同一の発光スペクトルが得られ、堆積する膜の特性との相関性は見当たらなかった。スペクトル中に検出された発光種は、解離性発光であると考えられる H, O の発光を除けば、CO, OH, CH, H₂であり、これらは明らかに直接成膜に関与するガス種でなく、いうなれば SiO₂ 薄膜堆積の副生成物である。成膜過程に直接関与する「光らない」ガス種について、それらのプラズマ中での挙動を調べる測定手法が必要である。

3.4 まとめ

5種類のメトキシ基・メチル基数の異なる有機シリコン化合物を原料とした酸化シリコン薄膜のプラズマ CVD において、プラズマ発光分光分析を行った結果、以下の知見を得た。

1. プラズマ発光スペクトル中に、CO, OH, CH, H₂のラジカルまたは分子、および H 原子, O 原子の発光が検出された。
2. 有機シリコン分子内に含まれる酸素原子は、Si-O-Si 結合を形成し、薄膜として堆積するだけでなく、C, H の酸化にも消費される。
3. C, H の酸化反応への寄与は、分子内酸素原子よりも別に導入した酸素分子の方が高く、逆に SiO₂ 薄膜として Si-O-Si ネットワークに取り込まれる割合は、分子内酸素原子の方が高いと推測される。
4. Si-CH₃ 結合も、SiO-CH₃ と同様にプラズマ中で解離している証拠が得られた。
5. 酸素ガスを混合すると、どの有機シリコン原料を用いても、プラズマの状態はほとんど同一である。

Chapter 4

質量分析法によるプロセス診断

4.1 緒言

プラズマ CVD プロセスではガス状の原料を用いるが、通常、原料分子がそのままの形で堆積するわけではない。プラズマからエネルギーを得た原料分子は、励起状態から結合解離過程を経て活性なラジカルまたはイオンに変化し、さらにそれらが会合するなどして、さまざまな活性種が生成する。それらが基板に入射・吸着後、表面拡散を行ううちに、表面あるいは他の活性吸着種と化学結合を形成することによって膜が成長していく。気相中のガス種は、各々の分圧に比例した一定の流束で基板へ入射する。その中で、膜成長に直接関与するガス種を「前駆体」と称する。CVD プロセスでは、この「前駆体」の数をいかに制御するかが、成膜速度やひいては作製膜の諸特性を制御する鍵となる。前駆体だけでなく、膜中に取り込まれる不純物もまた、気相中の何らかのガス種に由来し、それらの正体を見極めることも重要な課題である。そこで、プラズマ中にどのようなガス

種が存在するのかを測定することが必要となる.

本章では, 質量分析法によってプラズマ中のガス種分析を行った結果をまとめる [16, 26, 46, 47, 48].

4.2 質量分析法

4.2.1 概要

ガス種の質量分析を行うためには、ガス種をイオン化し、生成したイオンを質量分離する必要がある。イオン化手法には、電子衝撃法、光イオン化法、化学イオン化法、フィールド脱離法、粒子衝撃法などがある。また、イオン化したガス種の質量分離手法にもさまざまなタイプがあり、磁場型、四重極型、イオントラップ型、飛行時間型などがある。これらの中で、最も一般的に用いられている組み合わせは、電子衝撃イオン化機構を備えた四重極質量分析法 (QMS) である。

電子衝撃によるイオン化は、イオン化率が高く、得られる信号強度が高いという長所がある。逆に短所としては、電子衝撃によってガス種が開裂するため、質量スペクトルの解釈が複雑になる。電子衝撃を受けたガス種は、質量数の小さなフラグメントに開裂するが、電子衝撃エネルギーが一定であれば、各フラグメントへの解離イオン化断面積は一定であるため、開裂パターンにおける各質量ピークの強度比は変化しない。したがって、さまざまなガス種の開裂パターンデータベースを作成すれば、サンプリングした気体中のガス種を同定することができる。また、パターン全体の強度は導入したガス種の分圧に比例するため、ガス種の定量を行うことができる。複数のガス種が混合している場合、それぞれのガス種に対する開裂パターンが、それぞれの分圧に比例した強度で重ね合わさった質量ス

ペクトルが得られる。

四重極型質量分析法は，平衡に置いた 4 本の双曲線形断面を持つ電極間に高周波の電場を作り，特定の質量を持つイオンのみはその長軸方向の空間を飛行できることを利用した質量分離法である．通称「Q-Mass」と呼ばれるこの方法は，装置を小型にできるため，イオンの飛行距離が短く，超高真空を必要としないこと，また飛行時間型のようにイオンをパルス化する必要がないという利点がある．また一方，測定できる質量レンジが限定されるという欠点がある．

4.2.2 実験方法

本研究で用いた質量分析装置は，四重極質量分析計 MSQ-400(ULVAC) である．双曲型四極子電極により，最大 400 原子質量単位 (amu) まで測定できる．分析管は大きく分けて，イオン化部，四重極分析部，検出部から構成されている．イオン化部は，ガスサンプリングポートの直後に設置されており，タングステンフィラメント製の熱電子放出源，電子エネルギー制御電極，イオン収束用電極からなる．サンプリングされたガス種は，フィラメントから放出された熱電子と衝突し，イオン化または解離イオン化が起こる．イオン化したガス種は収束され，イオンビームとなって四重極分析部に入り，ここで質量分離が行われる．イオン検出部には 17 段の Cu-Be 製電極を有する二次電子増倍管を用いている．増倍管のイオン電流増幅率は 10^5 程度である．

図 4.1に、本研究で用いた高周波プラズマ CVD – 質量分析装置の概念図を示す。成膜装置の基本構成は、第2章で説明したものと同一である。成膜チャンバーと質量分析チャンバーは、基板ホルダーにて隔てられている。基板ホルダーには、直径 0.2 mm のオリフィスが設けられており、基板表面に入射するガス種は、このオリフィスを通して質量分析チャンバー内に導入される。質量分析チャンバーはターボ分子ポンプによって 10^{-4} Pa 程度の高真空に保持されており、オリフィスを通ったガス種は即座に高真空環境内に入る。成膜チャンバーから質量分析系へのガス導入経路が長いと、その間に反応性の高い不安定なガス種は、他のガス種との衝突によって別のより安定なガス種へ変化してしまい、本来の質量スペクトルが得られない。本研究では、上述のような配置構成をとることによって、サンプリングガスが他のガス種と衝突することを防ぎ、基板入射時の状態をできるだけ保つようにした。四重極質量分析計の測定条件を表 4.1に示す。なお、チャンバー内には微量のヘリウムガスを一定流量で流し、すべての質量スペクトル強度を $M = 4$ (He^+) の強度で規格化した。この手続きにより、質量スペクトル強度の変動を補正した。有機シリコン原料としてテトラメトキシシラン (TMOS) またはテトラメチルシラン (TMS) を用い、成膜チャンバー側壁に設けたポートから導入した。

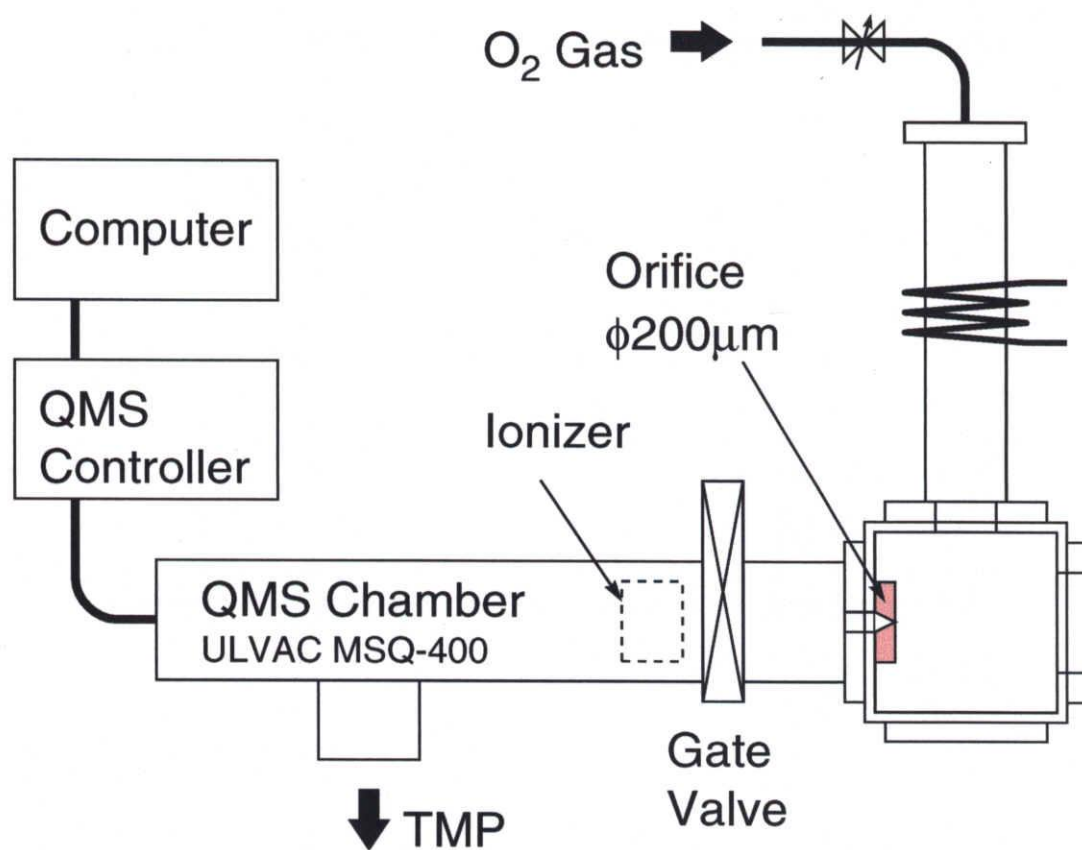


Figure 4.1: 高周波プラズマ CVD - 質量分析装置の概略図.

Table 4.1: 四重極質量分析計の測定条件.

<i>QMS Chamber</i>		
Base Pressure		$< 5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$
Pressure in Analysis		$2 \sim 3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$
<i>Ionization Part</i>		
Ee : Electron Energy		10~30, 80 eV
Ei : Ion Energy		14 eV
Efo : Focusing Voltage		- 40 V

4.3 実験結果および考察

4.3.1 原料分子の開裂パターン

図 4.2 に, TMOS, TMS それぞれの開裂パターンを示す. 原料ガス中の酸素ガス混合率 R を変化させると, これら開裂パターン全体の強度が変化するが, 図 4.3 に表わされるように, その変化は R に対して線形である. 逆に言えば, 質量スペクトルに図 4.2 に示したようなパターンが現れれば, その分子がチャンバー内に存在することがわかり, またその強度から, その分子の分圧を評価することができる. このことは次節において, プラズマ中で分解しないまま気相中に存在する原料分子がどの程度の割合であるかを評価するのに利用する, $M=152$, 88 における質量ピークは, イオン化部において電子衝撃を受けながらも解離せずにイオン化のみ起こした TMOS 分子, TMS 分子をそれぞれ意味する. これらより低い質量数に見られる質量ピークはすべて, 電子衝撃による解離イオン化によって生成したフラグメントを表している. これらのフラグメントを同定するために, 次のような考察を行った.

まずはじめに, TMOS 分子へ電子が衝突する頻度を評価する. 理想気体近似すれば, TMOS 分子の平均速度は v_m は, $v_m = \sqrt{2RT/M}$ で与えられ, $T = 300\text{ K}$, $M = 152$ を代入すると, $v_m = 1.8 \times 10^2 \text{ m/s}$ が得られる. イオン化部の長さは 1 cm であるから, 1 個の TMOS 分子のイオン化部における平均滞在時間 τ_m は

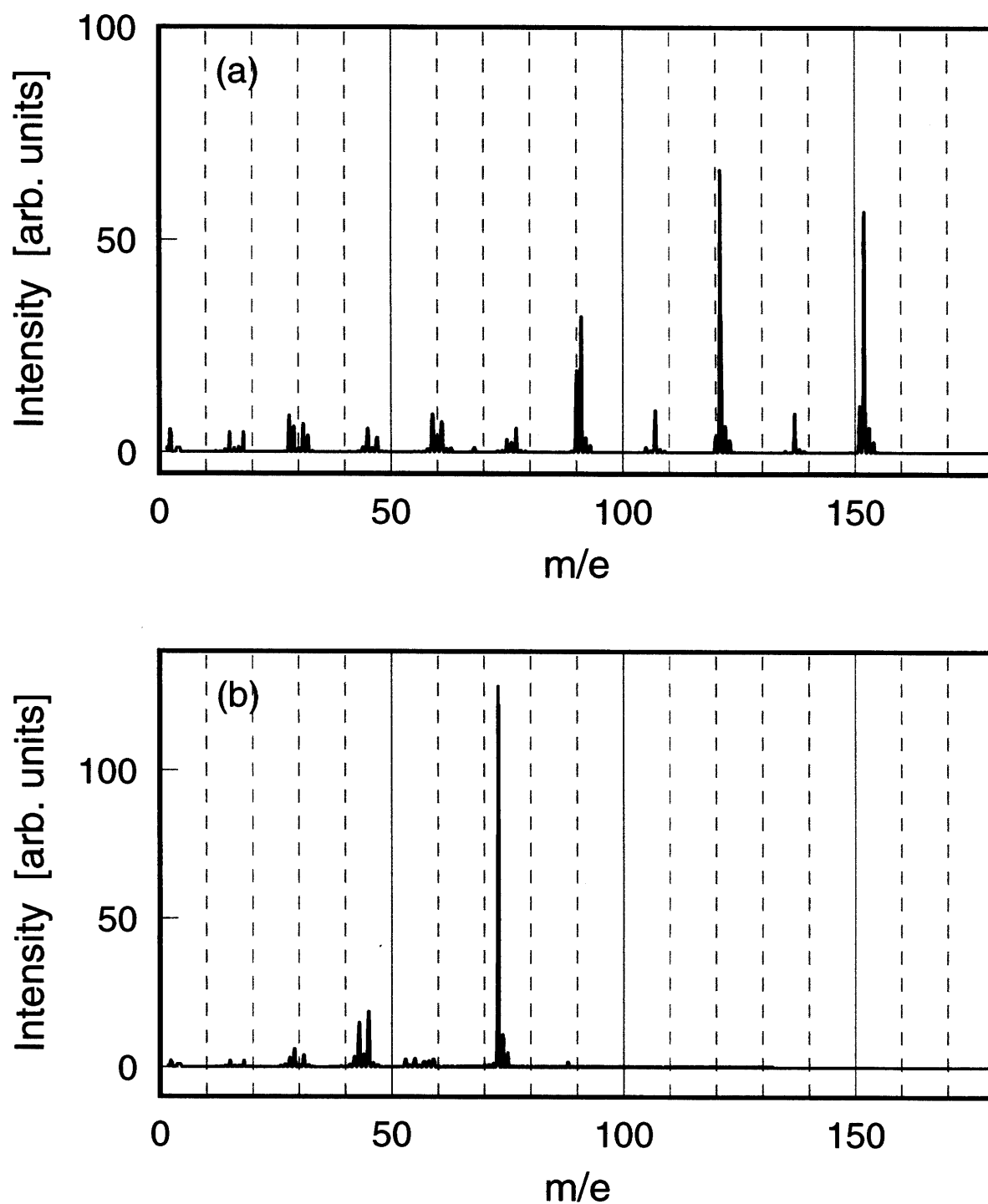


Figure 4.2: 原料分子の開裂パターン. (a)TMOS, (b)TMS. それぞれ成膜チャンバー内の圧力は 10 Pa. 酸素は混合していない ($R=0\%$).

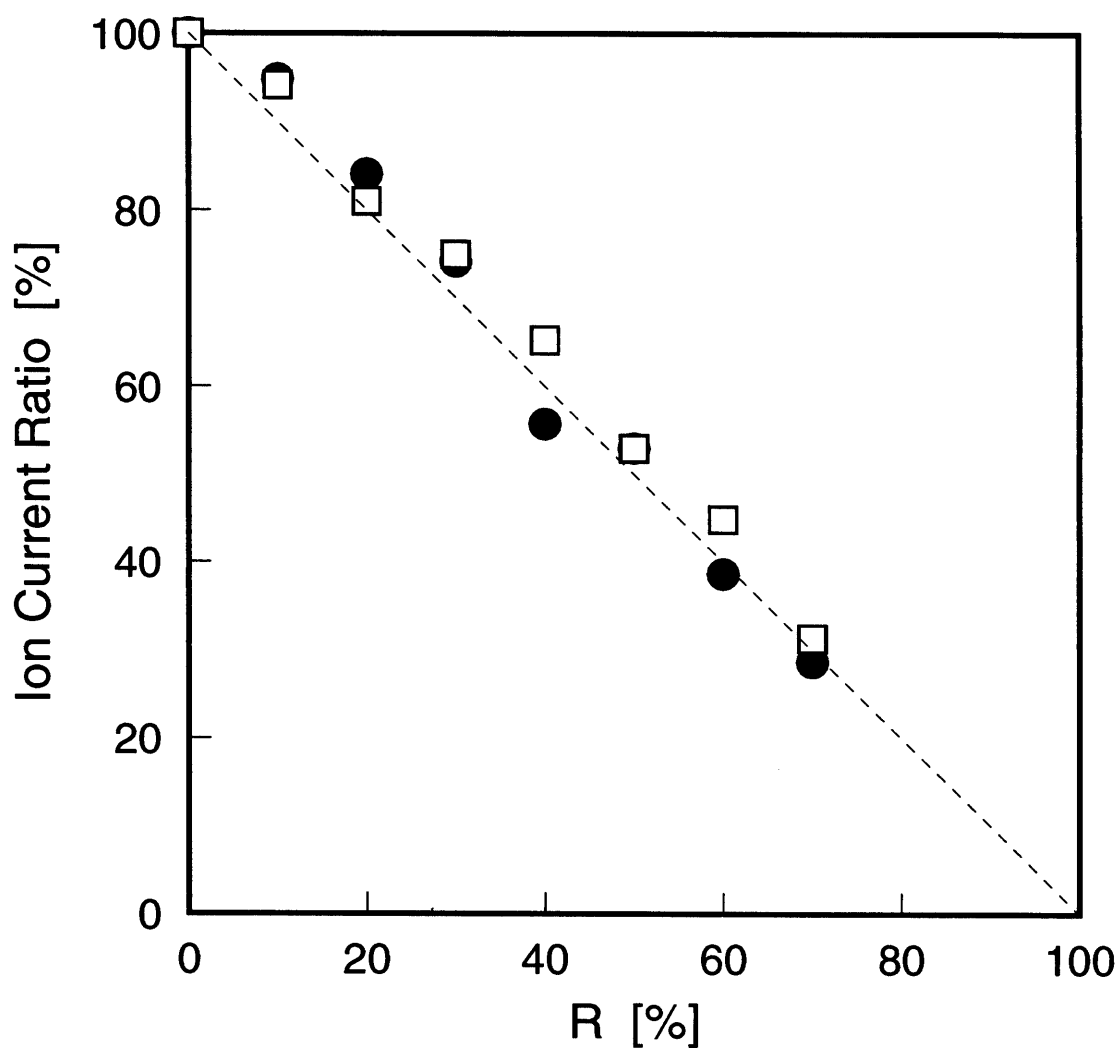


Figure 4.3: 原料分子の開裂パターン強度の R 依存性. ●: TMOS 開裂パターンにおける $M = 152$ のピーク強度, □: TMS 開裂パターンにおける $M = 73$ のピーク強度. $R = 0\%$ 時の強度でそれぞれ規格化した.

$5.5 \times 10^{-5} \text{sec}$ となる。ここで、TMOS 分子の大きさを、直径約 1 nm であると仮定すると、電子にとって衝突の標的となる面積 A_t は $7.9 \times 10^{-19} \text{m}^2$ となる。フィラメントからのエミッション電流 I_e は 0.05 A に常時保たれており、この値は $3.1 \times 10^{14} \text{electron/s}$ に対応する。イオン化部の形状は円筒形であり、その内壁である電子コレクターの面積は $1.3 \times 10^{-3} \text{m}^2$ である。したがって、単位時間当たり、単位面積当たりの電子数 Φ_e は、 $2.4 \times 10^{17} \text{electron/m}^2 \cdot \text{s}$ となる。 τ_m , A_t , Φ_e を掛け合わせると、TMOS 分子に衝突する電子数の期待値として、 1×10^{-5} という値を得る。この結果は、TMOS 分子に対して電子の衝突する確率が極めて低いことを意味する。すなわち、質量分析系内に導入された TMOS 分子のうち、大部分がそのまま排気され、電子と衝突する分子はごくわずかであること、また 1 度衝突が起こったとしても、2 回目の衝突が発生する確率はまたさらに低いということがわかる。実際に測定されるイオン電流は、電子の衝突確率だけでなく、さらに衝突が起こった際のイオン化確率が掛け合わされる。電子衝突確率の評価値が妥当であるかどうかを確かめるためには、TMOS 分子の電子衝突によるイオン化確率の値が必要となるが、現在のところその報告を行っている文献はない。測定されたイオン電流が 10^{-12}A のオーダーであることを、 10^{-5}A オーダーのエミッション電流、また直径 0.2 mm のオリフィスに 10 Pa の TMOS ガスから単位時間当たりに入射する分子数 (10^{16} オーダー) とを比較すれば、上で得られた低い電子衝突確率はそれほど不自然ではないと考える。

次に、電子衝突が起こった場合の、TMOS 分子内で切断する化学結合の数を考える。筆者らは以前に、さまざまな有機シリコン化合物について、分子内に存在する化学結合の結合解離エネルギーを、MOPAC を用いて計算した結果を報告した [45]。それによれば、分子内の C-H, C-O, および O-Si 結合の結合解離エネルギーは、12~15 eV である。図 4.2 に示した開裂パターンは、電子エネルギーを 80 eV に設定して測定したものであるから、1 回の電子衝突で TMOS 分子が受けるエネルギーは最大 80 eV、そのすべてが結合解離に消費されたと仮定すると、最大でも 6 つの結合しか切断されないということになる。さらに我々は、分析室内でのフラグメント同士の再結合を考えなくてはならない。分析チャンバー内の圧力は 2×10^{-4} Pa 以下に保たれており、これは約 25 m の平均自由行程に対応する。イオン化部では電子衝突による解離が発生するため、真空ゲージが示す圧力より 1 桁高くなると仮定したとしても、ガス種の平均自由行程はまだイオン化部のサイズをはるかに上回る。したがって、電子衝突によって生成したフラグメント同士の再結合が起こる確率は、極めて低いか、起こったとしても 1 回のみであると考えることができる。

以上の考察から得られた物理的制約条件を元にして、測定された各フラグメントの推定を行った。その結果、表 4.2 に示した質量数のピークについては説明できた。例えば、質量数 121 のピークについては 3 種類のフラグメントが考えられる。1 つは $\text{Si}(\text{OM})_3$ であり、これは TMOS 分子から 1 つの -OM 基が解離して生成した

Table 4.2: TMOS 分子の開裂パターンに現れた質量ピークの同定結果. T 欄はそのガス種の生成に必要な結合解離の数である. ただし, フラグメントの再結合により生成する場合は R と記した.

m/e	T.	Structure	Processes
152	0	TMOS	
151	1		C-H
137	1	Si(OM) ₃ O	O-M
122	2	Si(OM) ₂ O ₂	O-M x2
121	1	Si(OM) ₃	Si-OM
	3		C-H & O-M x2
	R	Si(OM) ₂ OM	Si(OM) ₂ O+M
107	3	Si(OM)O ₃	O-M x3
91	3	Si(OM)O ₂	O-M x2 & Si-OM
	R	SiO ₃ M	SiO ₃ +M
90	2	Si(OM) ₂	Si-OM x2
	4		C-H & O-M x2 & Si-OM
	R	Si(OM)OM	Si(OM)O+M
77	R	SiO ₃ H	SiO ₃ +H
76	4	SiO ₃	O-M x3 & Si-OM
75	3	Si(OM)O	O-M & Si-OM x2
	R	SiO ₂ M	SiO ₂ +M
61	R	SiO ₂ H	SiO ₂ +H
60	4	SiO ₂	O-M x2 & Si-OM x2
59	3	Si(OM)	Si-OM x3
	R	SiOM	SiO+M
47	R		O+OM
45	R		SiO+H, MO+CH ₂ , M+OCH ₂
32	R		H+OM, O+O
31	F	OM	
29	F	OCH	
	R	SiH	Si+H
28	4	Si	Si-OM x4
	F	OC	
18	-	H ₂ O	
17	-	OH	
15	F	M	
2	R	H ₂	H+H

と考えられる．ここで M はメチル基- CH_3 を表す．次に $\text{Si}(\text{OM})\text{O}_2\text{CH}_2$ が考えられる．これには，1つの C-H および2つの O-M の，合計3つの結合解離が必要である．さらに， $\text{Si}(\text{OM})_2\text{OM}$ という形も可能である．これは， $\text{Si}(\text{OM})_2\text{O}(M=116)$ のフラグメントとメチル (CH_3) ラジカルとの再結合によって生成すると考えられる．

4.3.2 成膜中の質量スペクトルその場測定

プラズマを発生させる前に測定した図 4.2の開裂パターンに対して，プラズマを発生させると，質量スペクトルは図 4.4に示すように大きく変化した．最も顕著な変化は，各原料分子の開裂パターン強度が大幅に減少することである．前節で述べたように，原料分子の開裂パターン強度は，その分子の分圧に比例する．したがって，図 4.4の成膜中に測定した開裂パターンと，成膜前に測定した開裂パターンの強度比をとれば，成膜チャンバーへ導入された有機シリコン原料分子のうち，プラズマ中で分解されずに基板へ入射する割合を求めることができる．図 4.5に，TMOS，TMS それぞれのイオン電流比の R 依存性を示す．ここでイオン電流比は，ある質量ピークにおいて，プラズマを発生させる前に測定された強度に対する，プラズマ中で測定された強度の比である．TMOS- O_2 系では，分解されなかった原料分子の割合は1%程度で R とともに低下する傾向がある．一方 TMS- O_2 系では， $M=88$ の質量ピーク強度が低いためにばらつきが大きく， R

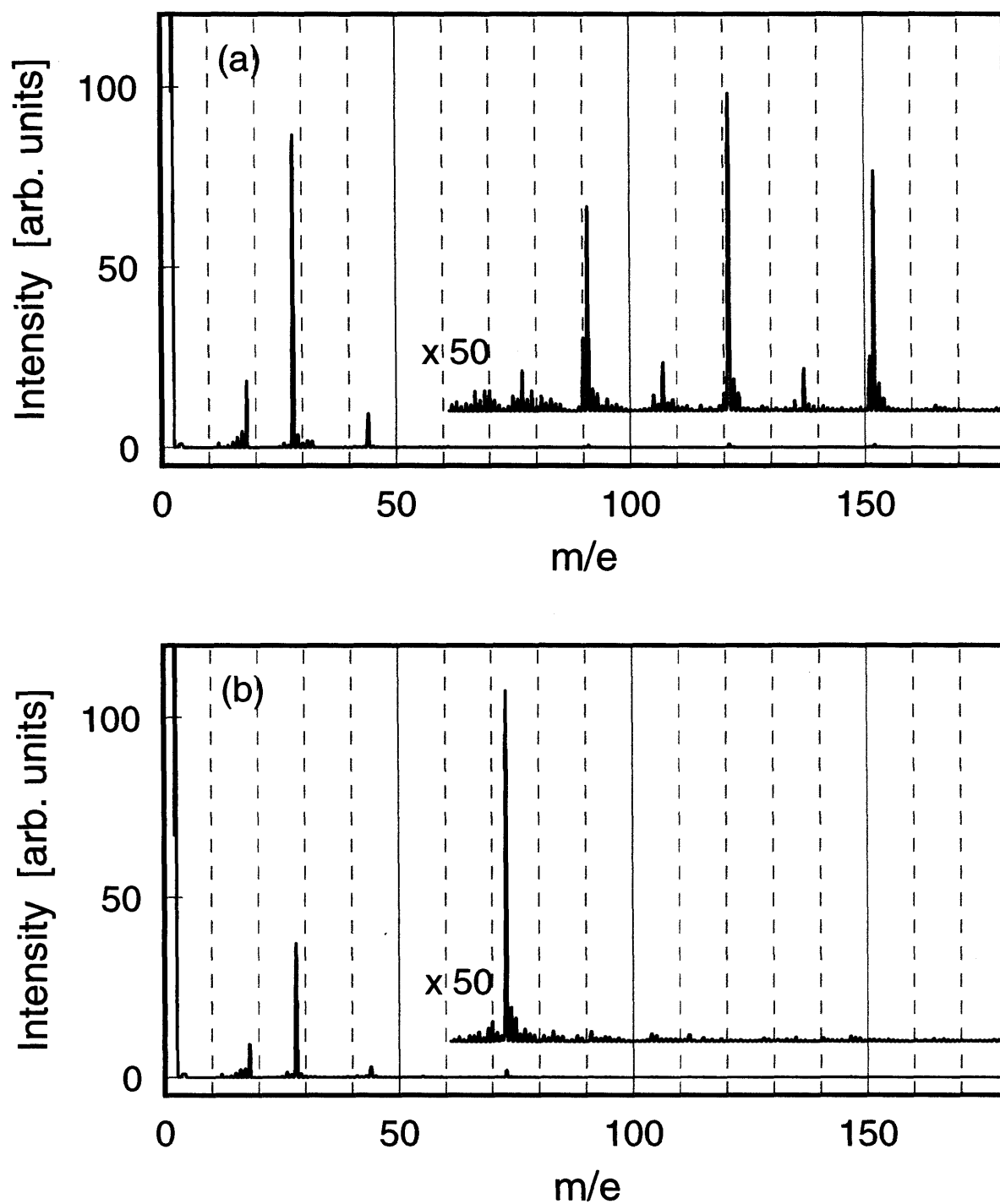


Figure 4.4: プラズマ中で測定した質量スペクトル. (a)TMOS, (b)TMS. どちらも $R = 20\%$. 酸素ガスを混合しているにもかかわらず, $M = 32$ にピークが現れていない. これは, 導入した酸素ガスが完全に消費されており, O_2 の形では気相中に存在していないことを示す.

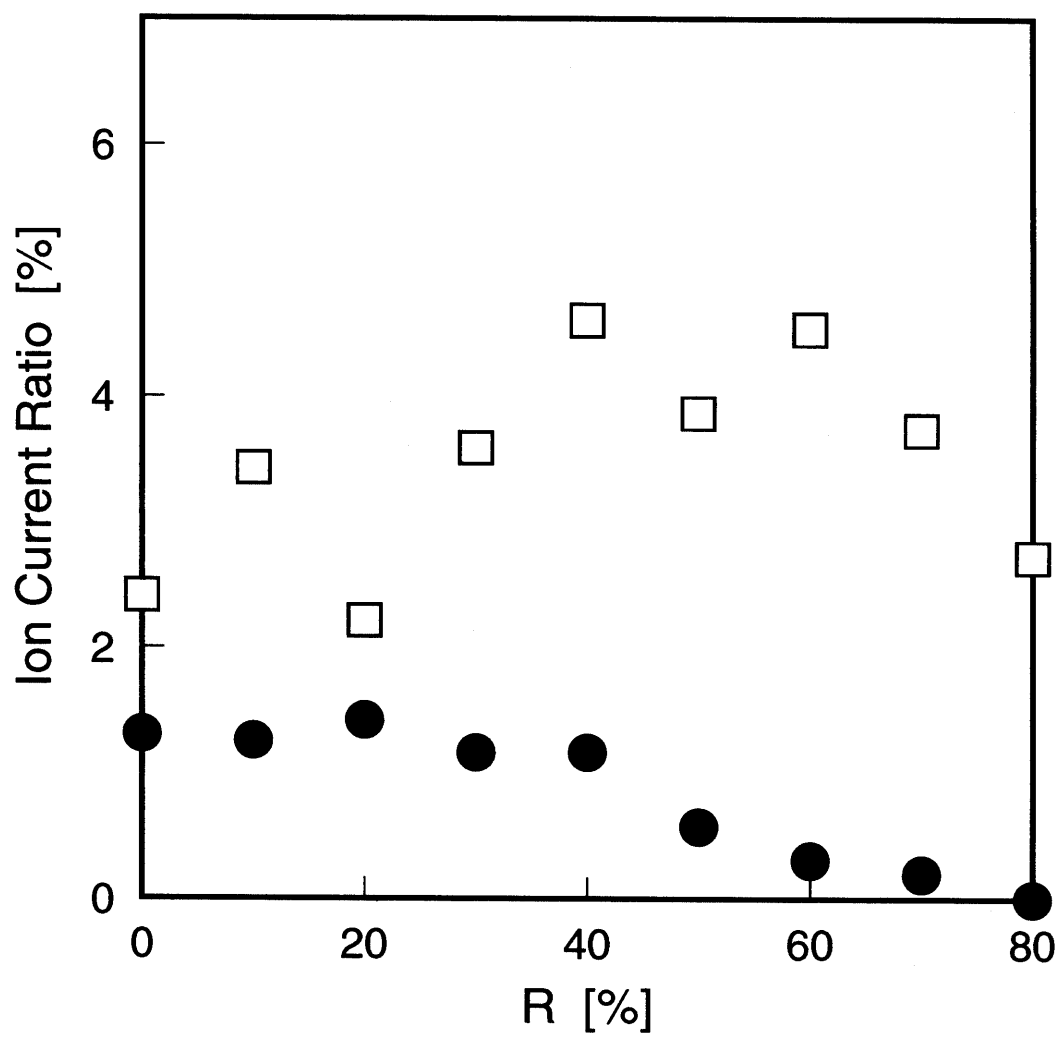


Figure 4.5: イオン電流比の R 依存性. ●: TMOS-O₂ 系 ($M = 152$), □: TMS-O₂ 系 ($M = 73$).

に対する明確な傾向はないが、イオン電流比は2~4%の範囲内である。このように、本研究で用いたような低密度プラズマでも、導入したTMOSとTMS分子の96%以上が元の分子とは異なるガス種に変化していることが明らかとなった。特に、強度の高い質量ピークが質量数44以下の比較的低質量側に集中していることから、原料分子はプラズマ中で低質量のガス種に分解していると考えられる。では、プラズマ中で高質量のクラスター形成しないかということ、必ずしもそうではない。図4.6に、 $R = 0\%$ のTMOSプラズマ発生中に、イオン化部の電子エネルギーを20 eVまで下げて測定した質量スペクトルを示す。プラズマ発生前に同じ測定条件で質量スペクトルを測定すると、得られるイオン電流そのものは最大のピークでも図4.6の縦軸より2桁低かった。ただし、図4.6にはHe ($M = 4$)の質量ピークが現れないため、実験方法の節で述べた縦軸の強度補正処理は行っていない。すなわち、図4.6で検出されたイオンは、プラズマ内で生成したイオンである。質量数300強の位置にピークが現れており、これはTMOSの二量体と考えられる。次に質量数の低い位置に出現するピークは、TMOS分子からメチル基が1つ分離したラジカルの二量体に相当する。ディスクリットにいくつか見える質量ピークはそれぞれ、15または16の質量差であることから、検出されたクラスターはそれぞれメチル基または酸素原子の数が一つずつ異なる形をとっていることが推定される。このように、原料分子はプラズマ中で少なくとも二量体までの比較的高質量のクラスターを形成し得ることが確認されたが、これらが成

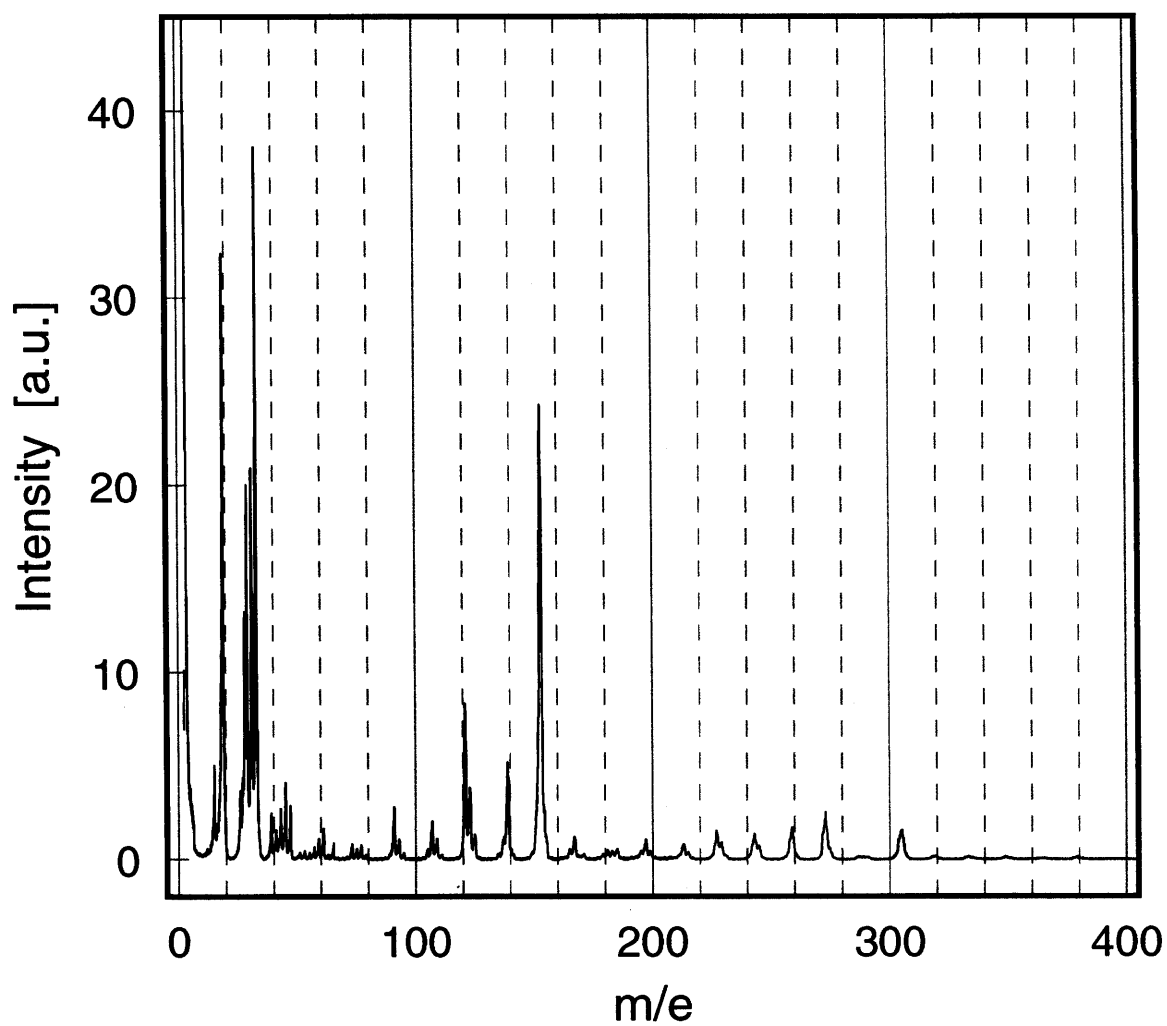


Figure 4.6: QMS イオン化部の電子エネルギーを 20 eV に設定して測定した, TMOS プラズマ中の質量スペクトル.

膜の主要な前駆体となり得るかどうかについては、次の第5章で議論するように、否定的である。

プラズマ中で原料分子の大部分が低質量のガス種に分解するという事実は、それらのガス種同士の再結合によって、多様な分子やラジカルが生成される可能性があること意味する。TMOS-O₂、TMS-O₂系では、H、C、O、Siの4元素で系が構成されているため、これらの4元素によるあらゆる組み合わせの化学種が、原理的には生成され得る。その混合体であるプラズマからガスをサンプリングし、測定した図4.4の質量スペクトルは、すなわち、そのような多様な分子やラジカルのそれぞれの開裂パターンの重ねあわせであるといえる。したがって、図中に現れている各質量ピークは、同質量のガス種が存在し得ない特殊な場合を除き、同定することは極めて困難である。そこで、低質量側の主要な質量ピークについてのみ、物理的に妥当であると判断できる範囲で種の同定を行い、それぞれの質量ピーク強度について R 依存性を調査した。その結果を図4.7に示す。ここで注目したいのは、質量数32の強度変化である。TMOS-O₂系では $R \sim 40\%$ 、TMS-O₂系では $R \sim 50\%$ を境に、イオン電流が急激な変化を示している。便宜的に、この境界の R 値を R_B と記し、 $0 \leq R \leq R_B$ を領域 I 、 $R_B \leq R$ を領域 II と表す。領域 I では、質量数32のピークがほとんどゼロ、すなわち、酸素が気相中にほとんど存在しない。つまり、導入した酸素がすべて、何らかの反応で消費されていることになる。具体的には、原料分子中のSiとの反応によりSi-O-Siネットワーク

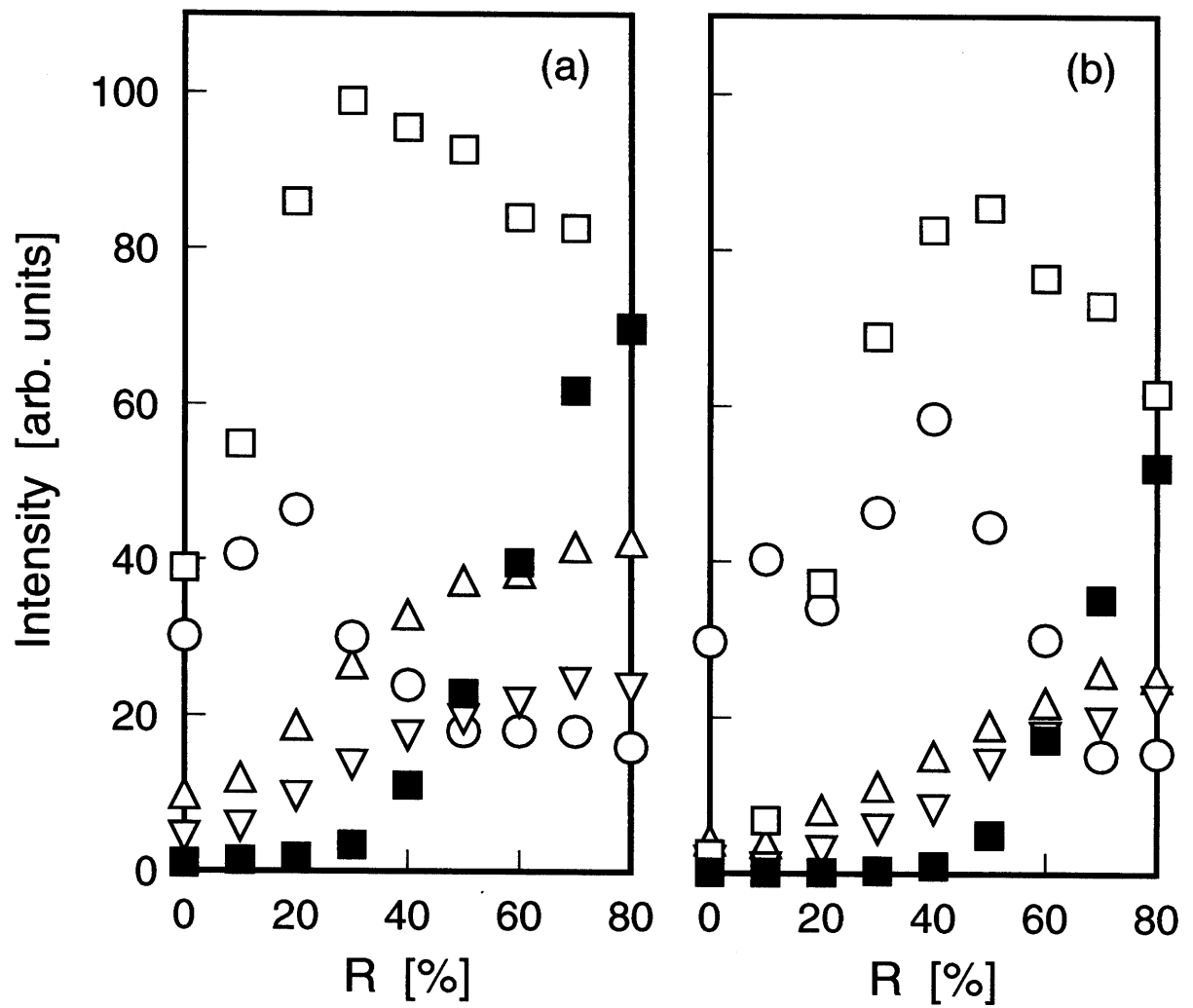


Figure 4.7: プラズマ中その場測定した各質量ピークの R 依存性. (a) TMOS- O_2 系, (b) TMS- O_2 系. \square $M=28$ (Si または CO), \blacksquare $M=32$ (O_2 または SiH_4), \circ $M=15$ (CH_3), \triangle $M=18$ (H_2O), ∇ $M=44$ (SiO または CO_2).

を形成し、膜として堆積する、あるいはC, H と化合してCO, CO₂, H₂O を生成して系外に排気される反応が考えられる。領域 *I* で酸素が完全に消費されているということは、成膜プロセスにおいて酸化剤が不足しているということを意味する。実際、作製膜の組成をXPSにより測定した第2章の図2.4を見ると、領域 *I* で堆積した膜は大量の炭素成分を含んでいるが、一方、領域 *II* では炭素成分のほとんどない純粋なSiO₂薄膜が堆積している。図4.7と図2.4の極めて明瞭な相関性は、質量分析法による気相中酸素量のその場観察が、作製膜組成の制御に利用できることを示す。純粋なSiO₂薄膜を作製するためには、原料ガス中の酸素含有率を高めればよいことは明らかであるが、これは有機シリコン原料含有率の減少、すなわち成膜速度の低下を意味し、また特に有機高分子系の基板材料を用いた場合には、プラズマ中で生成した大量の酸素ラジカルによる基板へのダメージが問題となる。したがって、できるだけ R_B の値に近い領域 *II* の条件下で成膜することが、基板へのダメージが少なく、高い成膜速度で純粋なSiO₂薄膜を堆積できることにつながる。質量分析法によるその場観察は、この条件を見出すのに有効な手法である。

4.3.3 電子衝撃による原料分子の開裂

プラズマ中における原料分子の分解は、基本的にはエネルギーを持った電子との衝突により起こる。この現象は、QMSのイオン化部において起こる開裂現象

と同一である。すなわち，QMS のイオン化部における電子エネルギーを変化させることによって，電子衝突による TMOS 分子の解離現象をシミュレートすることができる。

図 4.8 に，電子エネルギー E_e を 10～30 eV の範囲で変化させたときの，検出された各質量ピークの強度変化を示す。 $E_e \geq 11$ eV では，イオンは全く検出されず，このエネルギーでは解離イオン化が起きていないことがわかる。 $E_e \sim 12$ eV で， $M = 152$ の位置に TMOS 分子イオンが検出される。ここから，TMOS 分子のイオン化エネルギーはこの付近であることがわかる。さらに E_e を上昇させると， $E_e \sim 13$ eV 付近で， $M = 151, 137, 121$ のピークが同時に観測される。これらのピークはそれぞれ，TMOS 分子中の C-H, O-CH₃, Si-OCH₃ の各結合 1 本が切れて生成したイオンに対応する。この結果から，これら 3 種類の結合の解離イオン化に必要なエネルギーが，ほぼ同程度であることがわかった。

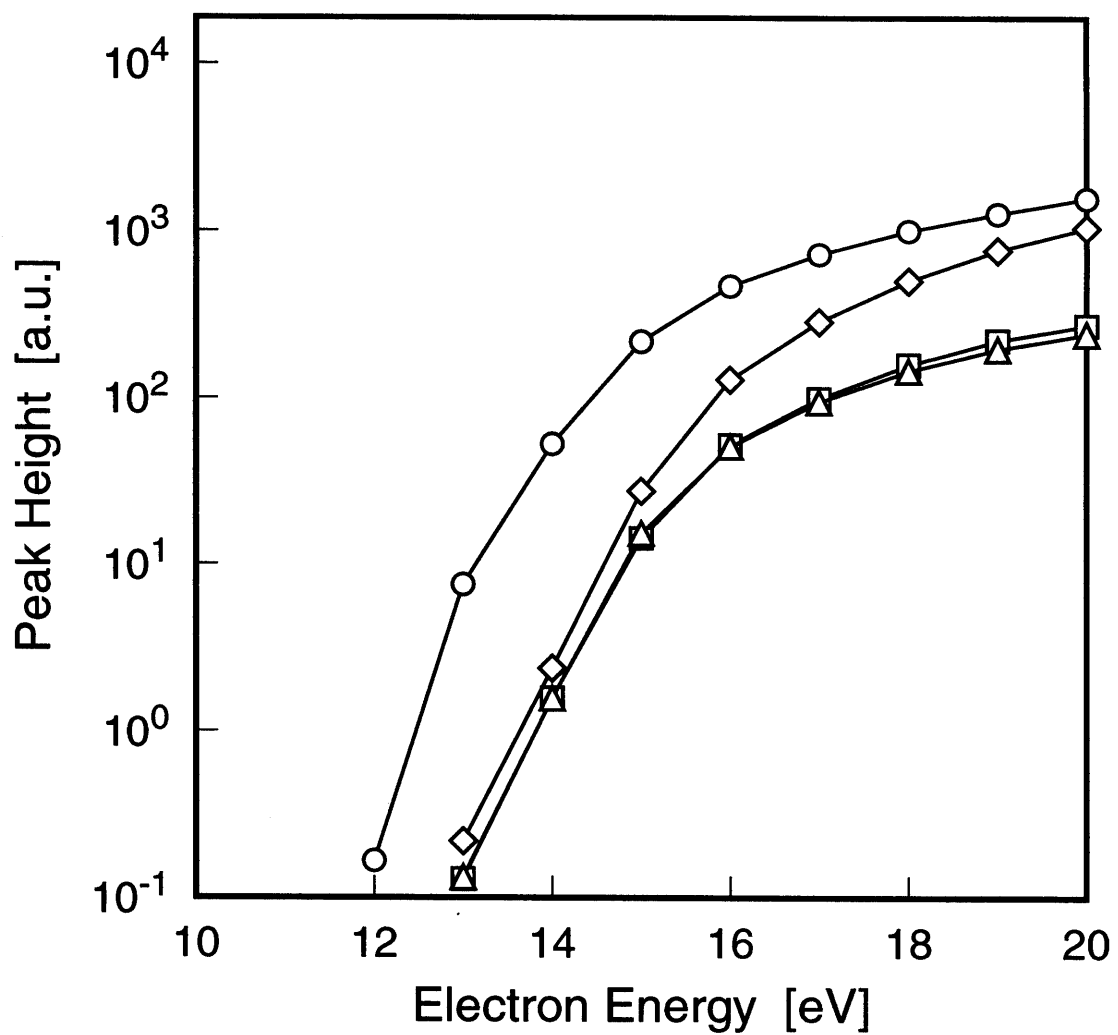


Figure 4.8: TMOS 開裂パターンにおける質量ピーク強度の電子衝撃エネルギー依存性. ○: $M = 152$ (TMOS 分子のイオン化), □: $M = 151$ (H 原子 1 個の解離イオン化), △: $M = 137$ ($-\text{CH}_3$ 基の解離イオン化), ◇: $M = 121$ ($-\text{OCH}_3$ 基の解離イオン化).

4.4 まとめ

有機シリコン化合物を原料とした酸化シリコン薄膜のプラズマ CVD において、質量分析法によるプロセス診断を行った結果、以下の知見を得た。

1. TMOS および TMS に対する開裂パターンを測定し、各質量ピークの同定を行った。
2. プラズマ中では、TMOS、TMS とともにほとんどの分子 (96%以上) が分解し、比較的低質量のガス種として存在することがわかった。
3. TMOS プラズマ中に、二量体の質量数以下のクラスターが、わずかながら存在することが明らかとなった。ただしこれらは成膜にはほとんど関与していない可能性が高い。
4. その場測定した質量スペクトル中で、酸素 (質量数 32) のピーク強度と作製膜組成に明らかな相関性が見出された。これを利用して、炭素成分による汚染がなく、かつ高い堆積速度を実現できるよう、原料ガス中の酸素ガス混合率を最適化することができる。
5. TMOS 分子中の C-H、O-CH₃ および Si-OCH₃ 結合について、電子衝撃による解離イオン化エネルギーを測定した。

Chapter 5

赤外吸収分光法によるプロセス診断

5.1 緒言

基板表面上で起こる反応は，気相から入射してくる活性ガス種と表面との相互作用である．新たに化学結合が生じて定着すれば膜は成長し，すでにある化学結合が切断されればエッチングされていることになる．したがって，表面上で生成・消滅する化学結合を成膜中にモニターすることは，表面上での化学反応を理解する手がかりとなる．化学結合を見るための強力なツールとして，赤外吸収分光法がある．

本章では，高周波プラズマ CVD 法を用いた SiO_2 薄膜の室温成膜プロセスにおいて，赤外吸収分光法によるプロセス診断を行った結果をまとめる．

5.2 赤外吸収分光法

5.2.1 概要

原子と原子の結合間には固有の振動が存在し、この固有振動を励起するのに必要なエネルギーも固有の値をもつ。多くの分子・官能基において、振動励起エネルギーはちょうど赤外光の波長範囲に位置する。したがって、物質に赤外連続光を照射し、吸収スペクトルを測定することによって、物質の中に存在する化学結合の種類、量、およびその化学結合のまわりの環境に関する情報を得ることができる。以上が赤外吸収分光法の基本的原理である。この技術を薄膜堆積中の系に応用することにより、成膜プロセス中の気相、表面、および作製膜中の化学結合状態を、その場観察することができる。

通常の赤外吸収分光法では、試料に赤外光を透過させ、透過スペクトル中にあらわれた吸収バンドを解析する。ある波数の光が透過の際に受ける吸収の大きさは、Lambert の式に従う。透過体の微小厚さ dt における光強度の減少分を $-dI$ とすると、

$$-dI = \alpha I dt.$$

ここで α は吸収の強さに対応する比例係数で、 I は光の強度である。この式を積分すれば、

$$I = I_0 \exp(-\alpha t)$$

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \alpha t$$

の関係が得られる．ここで $\ln(I_0/I)$ の項は吸光度 (absorbance) として光学特性の記述にしばしば用いられる．

固体表面に大きい入射角で赤外光を入射させ、反射吸収スペクトルを測定する方法もある．ここで、表面に平行な方向に振動する電場を持つ偏光を s-偏光、垂直な方向に振動する電場を持つ偏光を p-偏光と称する．p-偏光を固体表面に入射させると、入射光と反射光が強め合って定常振動電場を形成が、s-偏光ではこれが生じない．薄膜が形成されている表面に p-偏光が入射すると、薄膜表面と基板表面との間に定常波が生じ、吸収強度が大幅に増加する．薄膜が存在しないときの反射率を R_0 、媒質、薄膜の屈折率 n_1 , n_2 、光の入射角 θ 、薄膜の吸収係数 α 、薄膜の厚さ d を用いると、薄膜の存在による反射率変化 ΔR は

$$\frac{\Delta R}{R_0} = -\frac{4n_1^3 \sin^2 \theta}{n_2^3 \cos \theta}$$

のように近似的に表される．ここで、 $(4n_1^3 \sin^2 \theta)/(n_2^3 \cos \theta)$ の項が、透過法に比べて吸収感度が高くなっていることを示す [49]．このように、p-偏光を用いて得られる著しく高い感度を利用した分析法を、高感度反射吸収法と称する．

本研究では、透過法および高感度反射吸収法の 2 通りの方法を用いて、赤外吸収スペクトルのその場測定を行った．

5.2.2 実験方法

本研究で用いた高周波プラズマ CVD - 赤外吸収分光装置の概略を図 5.1 に示す。フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 装置には、BIO-RAD 社製 FTS-175S を用いた。本装置はマイケルソン型干渉計を用いており、波数分解能は最高 0.5cm^{-1} である。検出器として、リニアライズド水銀-カドミウム-テルル (MCT) 検出器を用いた。測定時には検出器を液体窒素温度に冷却した。なお、大気環境中の水 (水蒸気) による赤外吸収をできるだけ低減するために、分析装置内および外部測定系の光路全体に常時乾燥空気を流した。

有機シリコン原料としてテトラメトキシシラン (TMOS) を用い、成膜チャンバー側壁に設けたポートから導入した。原料の凝縮による圧力の変動を防ぐため、導入経路にはヒーターを設置して常時 80°C に加熱した。また、酸素ガスを高周波プラズマ源上部から導入した。原料ガスは $1\sim 10\text{ Pa}$ の範囲で圧力を変化させ、酸素ガスと合わせて全圧を 10 Pa 一定とした。高周波出力は 75 W に固定した。

透過法

FT-IR 装置の内部試料室に、小型の CVD チャンバーを設置した (図 5.1(a))。チャンバー上部に誘導結合型高周波プラズマ源を取り付け、前面に有機シリコン原料導入口を、背面に排気口が設けられている。両側面には直径 10mm の赤外光透過用窓があり、窓材として厚さ 0.5mm の Si(100) 単結晶を用いた。赤外光は、

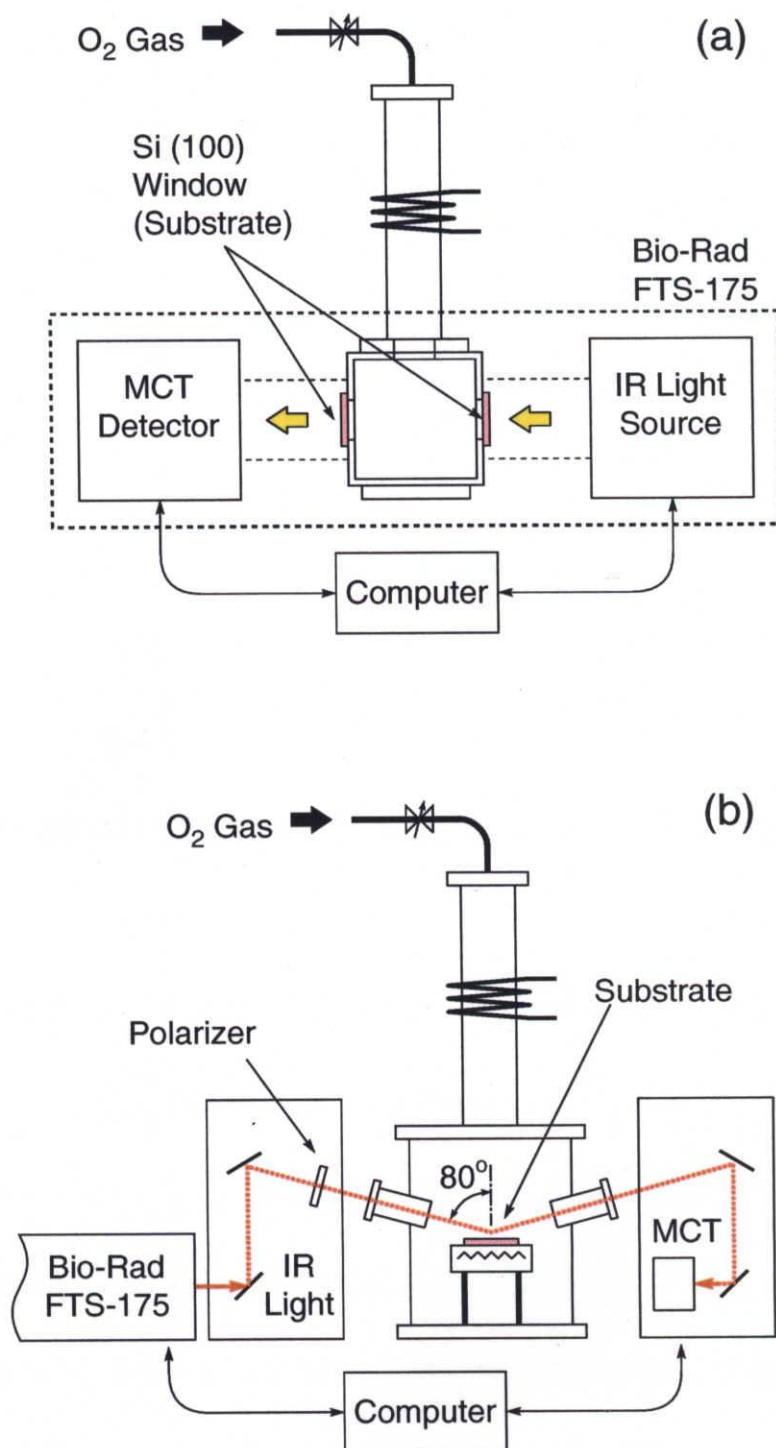


Figure 5.1: 高周波プラズマ CVD - 赤外吸収分光装置の概略図. (a) 透過法, (b) 高感度反射法.

2 枚の Si 窓およびチャンバー内の気相を通過する。したがって、吸収スペクトルには、Si 窓へ堆積した膜および気相中に存在するガス種による吸収が含まれる。

高感度反射法

分光装置右側面から取り出された赤外光は、まず入射光用インターフェースハウジングに入る (図 5.1(b))。このハウジング内において、赤外光は 2 枚のミラーによって入射角度および焦点位置が決定される。さらにハウジング出射口直前に設置された偏光子を透過することによって、赤外光を偏光させることができる。なお本装置では、入射角度は 80 度に固定されている。Si 窓から入射した赤外光は、チャンバー内の気相を通過し、試料表面で反射された後、再び気相を通過し、出射側 Si 窓を通過して出射光用インターフェースハウジングへ入る。ハウジング内には外部測定用の MCT 検出器が備えられており、これによって吸収スペクトルを測定する。このような配置のため、Si 窓に堆積した膜を通過することに起因する吸収、気相を通過することに起因する吸収、および基板上で反射されることに起因する吸収がスペクトルに反映される。

ここで、偏光子により p 波、すなわち基板に対して垂直方向の電場振動する光を選択した場合、基板上で電場が増幅されるため、基板上反射による吸収強度が極めて高くなる。一方、s 波、すなわち基板面に平行な電場振動を持つ光を選択した場合、基板における反射吸収強度は透過吸収強度と変わらない。したがって、

p 波に対する吸収スペクトルと s 波に対するスペクトルの差をとれば，基板上に堆積した膜のみの情報を得ることができる．実際には，p 波を用いた場合の，反射による増幅された吸収強度は，透過による吸収に比べ 2 桁以上高い．したがって，p 波に対する吸収スペクトルは，ほとんどそのまま基板上に堆積した膜に関する情報であると認識できる．本研究では，基板としてガラス上に蒸着した Au 膜を用いた．

5.3 実験結果と考察

5.3.1 透過法

図 5.2 に、 $R = 0\%$ ，すなわち TMOS ガスのみを導入したときの，成膜前の赤外吸収スペクトルを示す．ここに現れた吸収バンドは，すべて TMOS 分子に由来するものであり，同定結果を表 5.1 にまとめる．TMOS 分圧を 10 Pa から 1 Pa に変化させると，これらの吸収バンドは弱まる．Si-O-C 非対称伸縮振動に起因する吸収ピーク (1111cm^{-1}) の吸光度を TMOS 圧力に対してプロットすると，図 5.3 に示すように明らかな線形関係が得られる．このことは，測定された吸収バンドが，気相中に存在する TMOS に由来しており，基板 (2 枚の Si 窓) 表面に吸着した分子によるものではないことを意味している．また，この線形性を利用すれば，2 種類以上の原料ガスを必要とする場合，IR 透過スペクトルを測定することによって，導入した原料ガスの量 (分圧) を簡便にコントロールすることができる．なぜなら，吸収ピークは有機シリコン分子によってそれぞれ固有な位置に現れるからである．

図 5.4 は，成膜開始 1 分後にその場測定した，吸収スペクトルの R 依存性である．どの酸素混合率においても，TMOS 分子に起因する吸収バンドは検出されなかった．これは，チャンバー内に導入された TMOS 分子のほとんどが，高周波プラズマ中で分解されていることを示す．この結果は，第 4 章において述べた，質

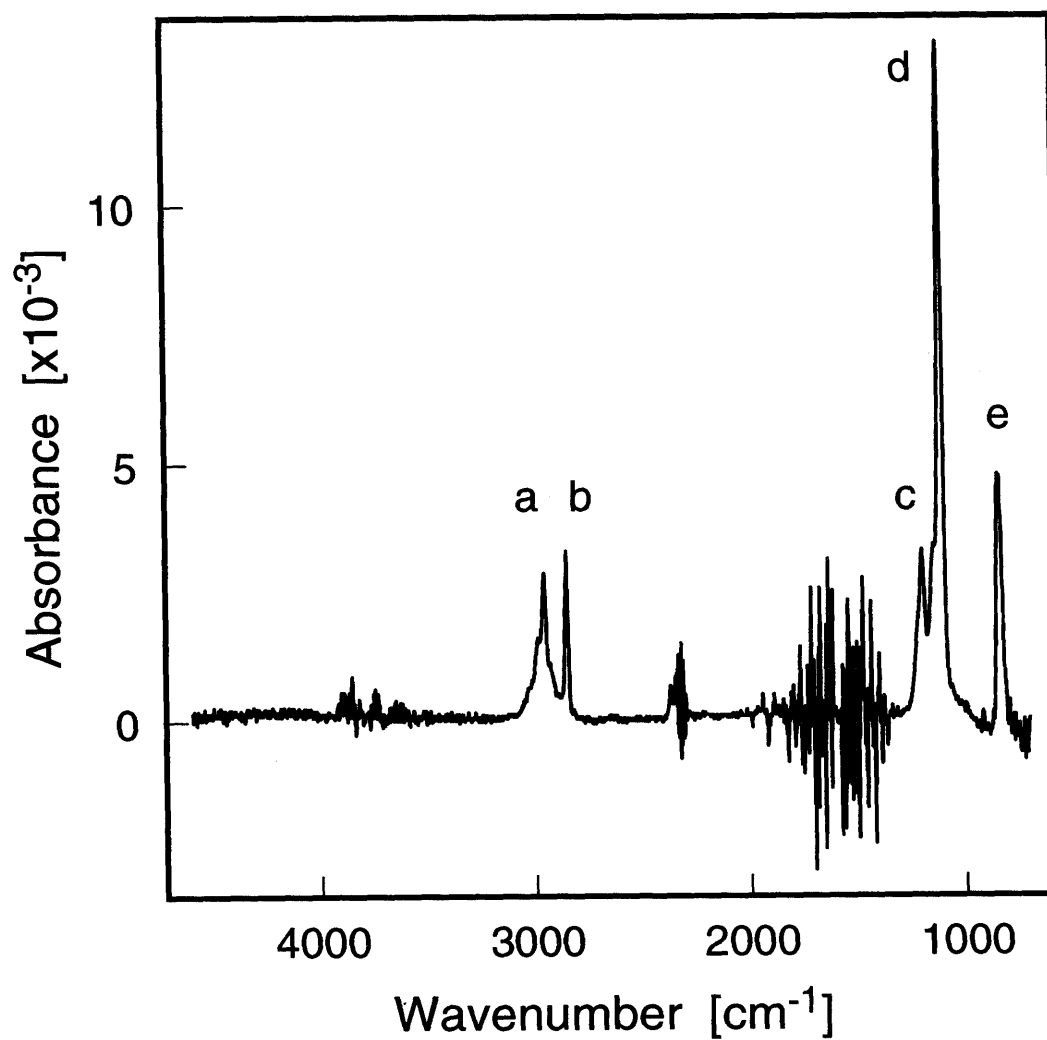


Figure 5.2: プラズマ発生前に測定した TMOS ガス (10Pa) の透過吸収スペクトル.

Table 5.1: TMOS 分子に由来する赤外吸収バンド.

a.	C-H asym str	2958 cm^{-1}
b.	C-H sym str	2854 cm^{-1}
c.	-CH ₃ rocking	1200 cm^{-1}
d.	Si-O-C asym str	1111 cm^{-1}
e.	Si-O-C sym str	843 cm^{-1}

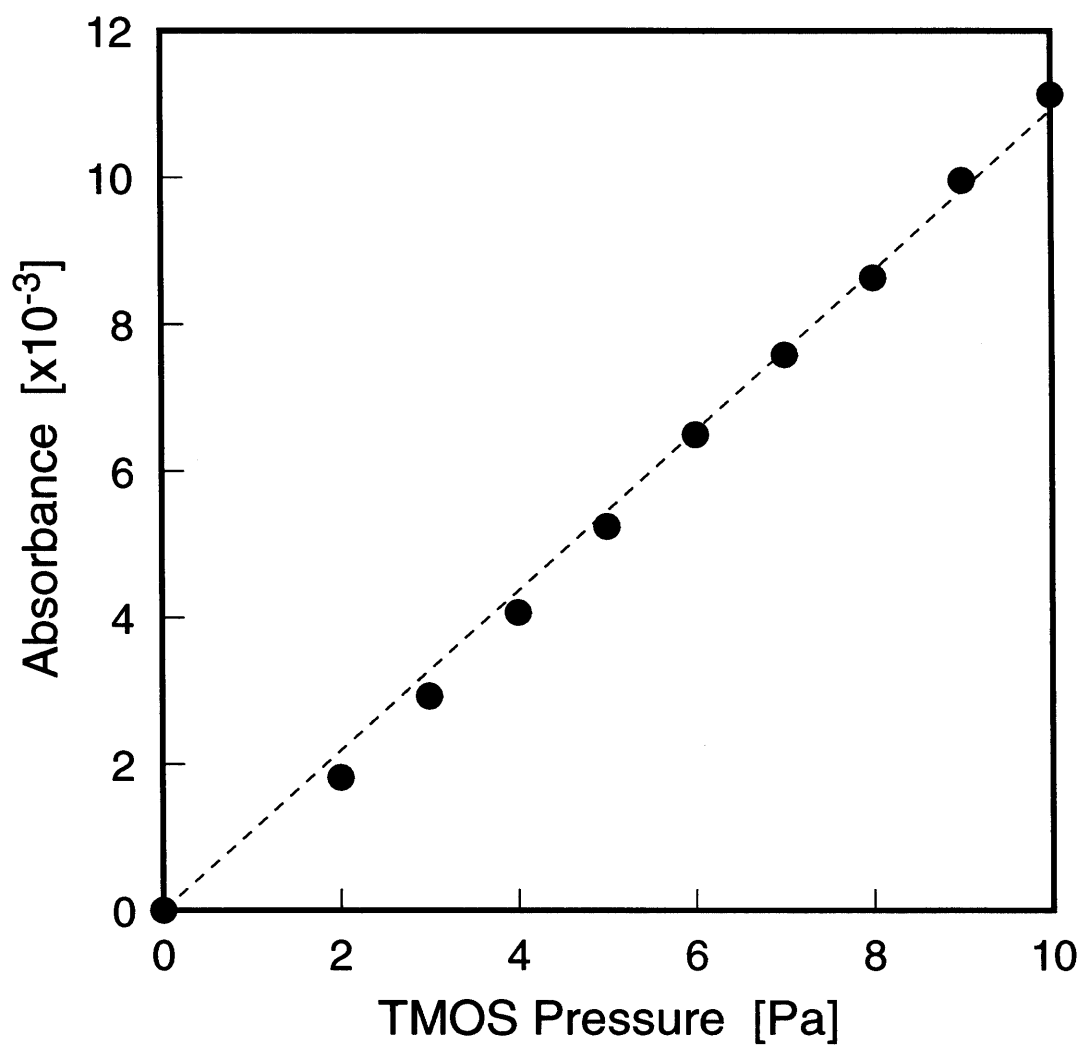


Figure 5.3: Si-O-C 非対称伸縮振動による吸収ピーク強度の TMOS 圧力依存性.

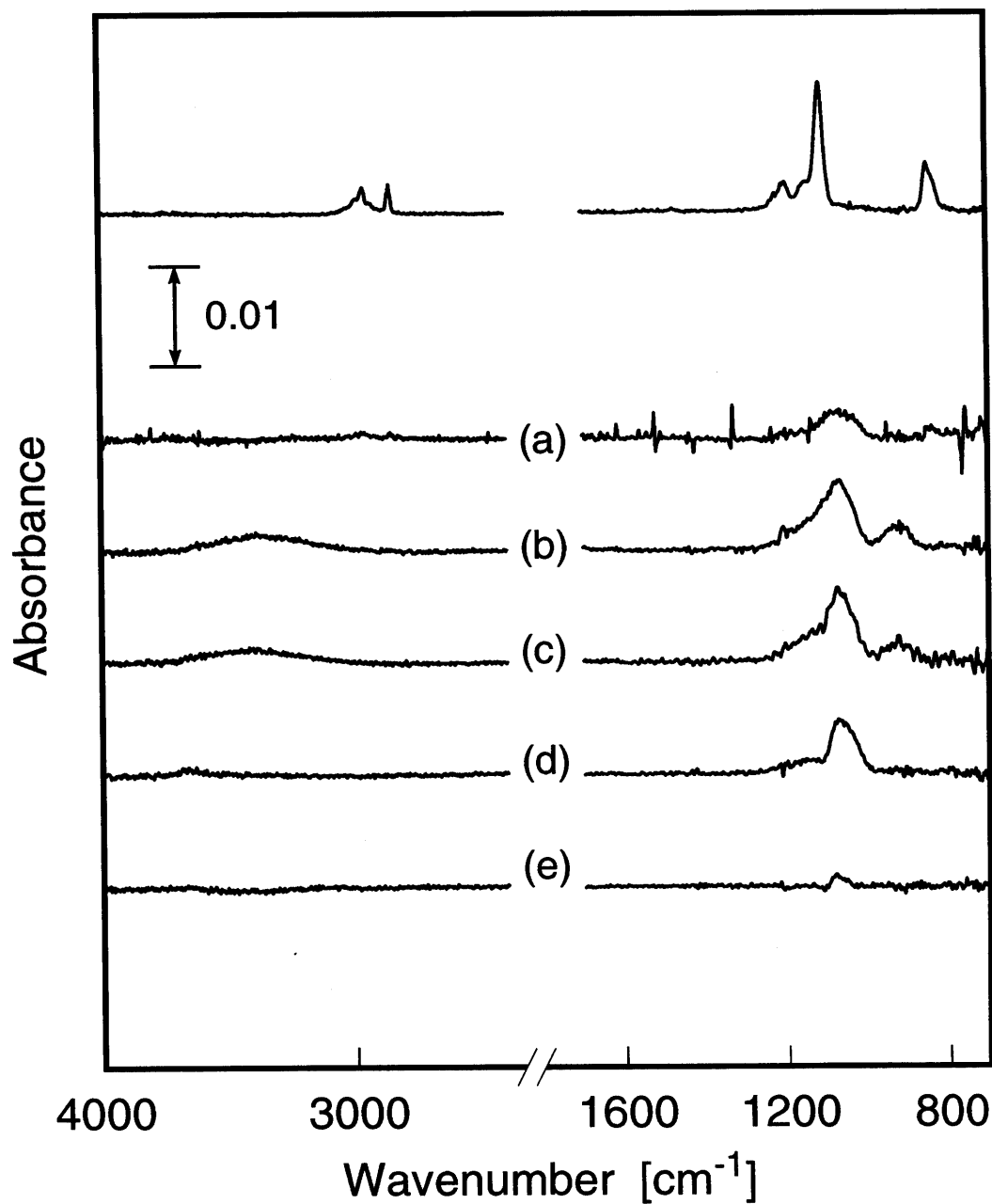


Figure 5.4: 赤外透過スペクトルの R 依存性. 成膜開始 1 分後にその場測定した. 上段のスペクトルは成膜開始前に測定した TMOS 分子による吸収スペクトルである. スキャン回数を他のスペクトルと同じにしてある.

量分析によるその場観察による結果に一致する。QMS 測定によれば、プラズマ中において、そのままの形で残っている原料分子の割合は、2~3%であった。本研究で用いた FT-IR 装置、測定条件では、分子数が2桁下がるともはやノイズレベルと同程度となるため、検出されなくても不思議ではない。

プラズマ中その場測定した吸収スペクトルにおいて、非常に興味深いことに、 2200 cm^{-1} 付近に、Si-H 結合に起因する吸収が検出された。その成膜時間依存性および R 依存性を図 5.5 に示す。Si-H 吸収強度は、図 5.5(a) で明らかなように、成膜時間に対して変化しない。したがって、Si-H 結合は堆積した膜中ではなく、気相または堆積膜表面に存在することがわかる。一方、図 5.5(b) に見られるように、 R が増加するにつれて、すなわち TMOS 分圧が減少するにつれて、Si-H 吸収強度は減少する。QMS その場測定によって、プラズマ中に SiH_x が存在することは明らかとなったため、図 5.5 の Si-H 吸収が気相中の SiH_x ラジカルに起因すると考えることは可能であるが、プラズマ中には豊富に H ラジカルが存在することもまたわかっているため、堆積した膜の表面に Si-H 結合が形成されることも容易に想像できる。Si-H 吸収バンドが気相によるものか表面によるものを区別するためには、他の手法を用いて、気相からの情報と表面からの情報を分離する必要がある。例えば、プラズマ状態を変化させることなく、気相を通過する長さを増減できれば、気相に起因する情報を抽出することは可能であろう。また、高感度反射法を用いれば、表面敏感な測定ができるため、透過法の結果と合わせれ

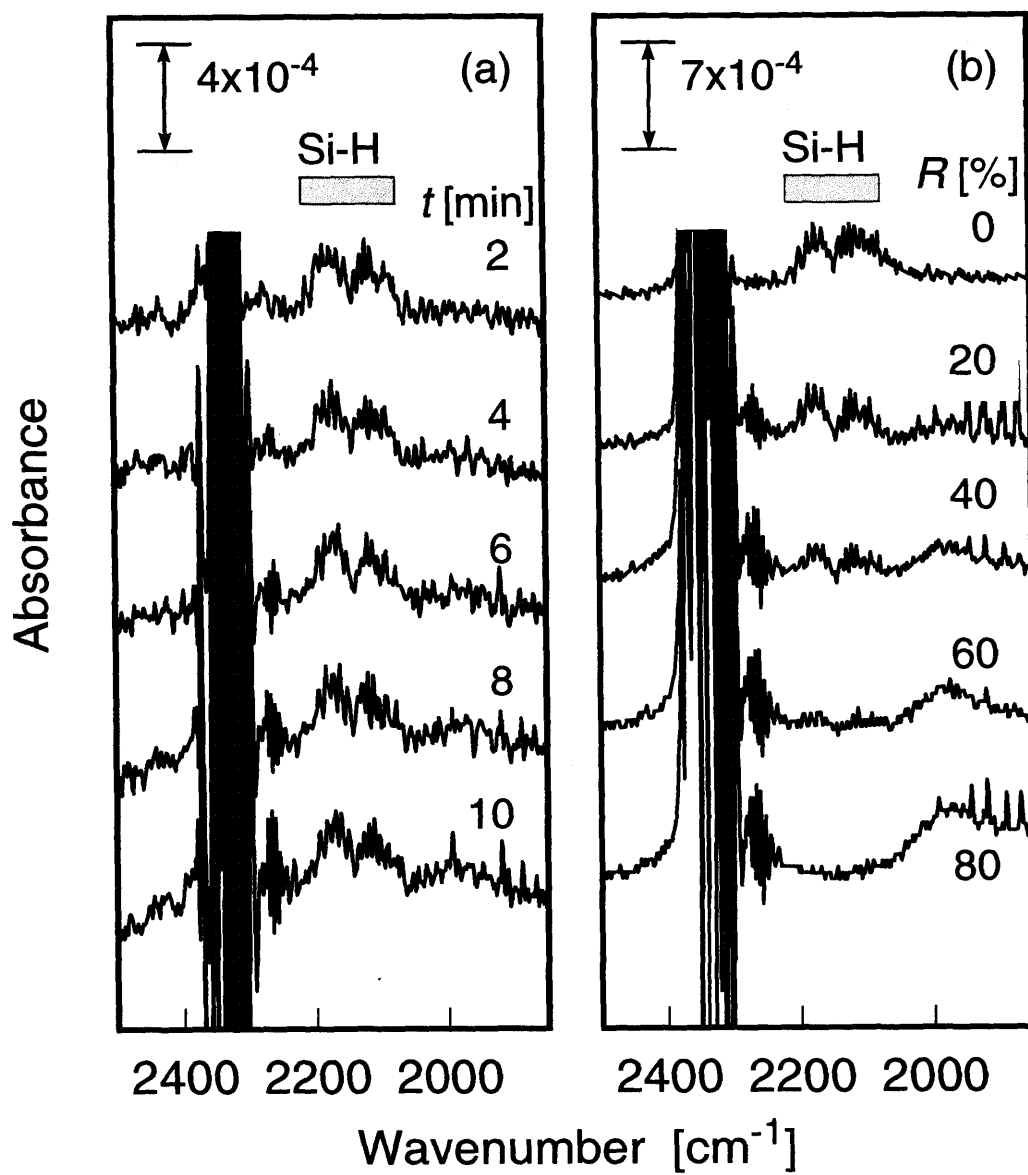


Figure 5.5: Si-H 吸収バンドの, (a) 成膜時間依存性および (b) R 依存性.

ば、表面に起因する情報を抽出できる。後者については、次節で述べる。

図 5.6 は、1 分間成膜して放電を停止する直前および直後の、Si-H 吸収バンド付近のスペクトルである。Si-H 吸収バンドは、プラズマを停止すると即座に消失することがわかる。このことから、検出された Si-H 結合が膜中に由来するものではないことが示される。図 5.7 に、成膜開始後 10 分経過時にその場測定した吸収スペクトルと、その直後に放電停止し、さらに 10 分間放置した後に測定した吸収スペクトルを示す。また図 5.7(b) は、両者の差スペクトルである。容易に予想できる Si-H 吸収の消失と原料に起因する吸収の再現に加えて、Si-OH 吸収の減少と Si-O-Si 吸収の増加が確認できる。このことは、本研究で設定した室温という低温においてすら、堆積膜中で Si-OH 結合の脱水縮合反応が進行し得ることを意味する。しかしながら、この反応による Si-O-Si 結合形成速度は、成膜速度に比較してあまりに遅いため、膜中における Si-OH 脱水縮合が成膜の主反応であるとは考えられない。表面における反応のみで、化学結合の形成が終了するようなプロセスが進行していると考えられる。

5.3.2 高感度反射法

成膜チャンバーに原料ガスを導入し、成膜前に測定した p, s 偏光に対する赤外吸収スペクトルを図 5.8 に示す。両者はほとんど一致しており、p 偏光における吸収強度の増強効果は認められない。この事実からも、吸収スペクトルに現れる

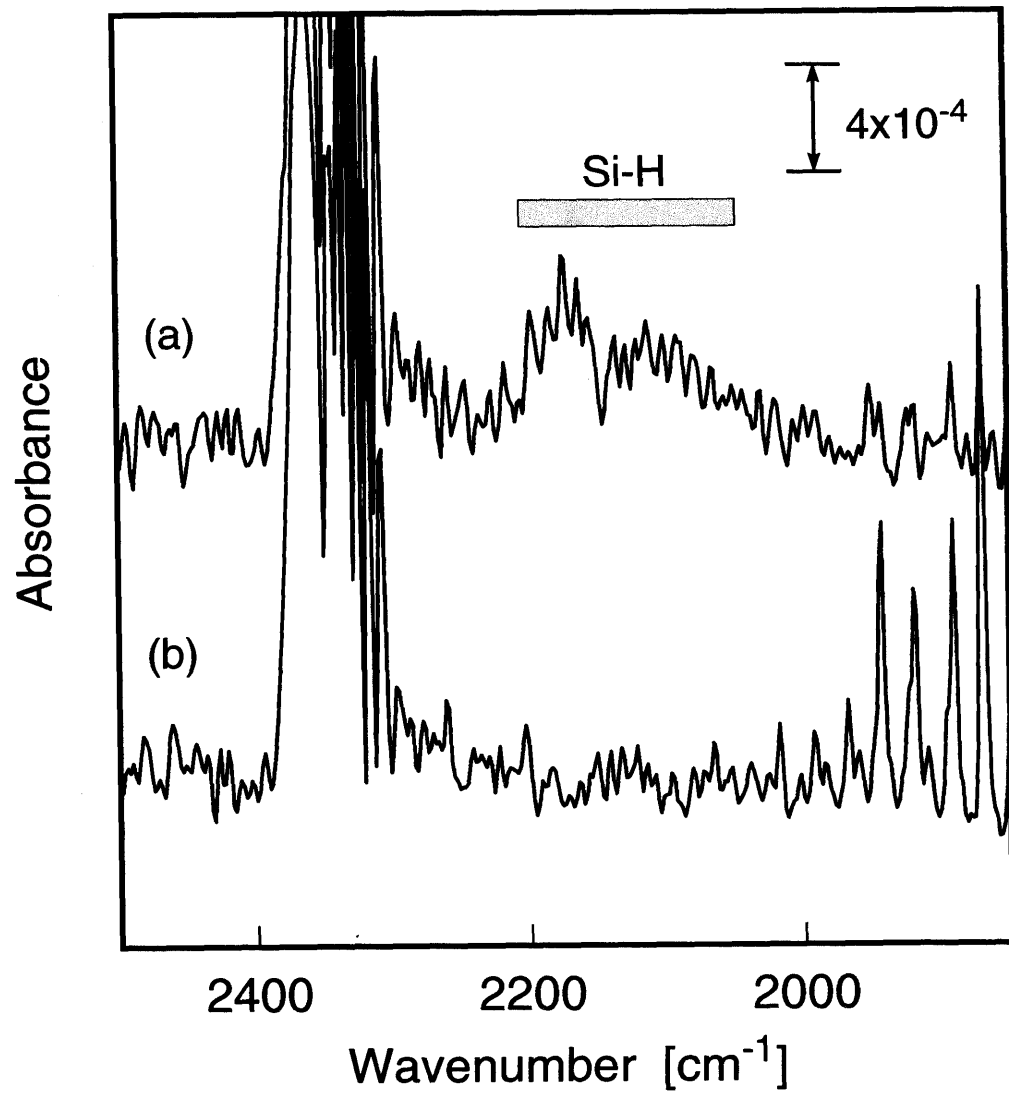


Figure 5.6: プラズマ停止前後の, Si-H 吸収バンドの変化. (a) プラズマ中, (b) 停止直後. $R = 10\%$.

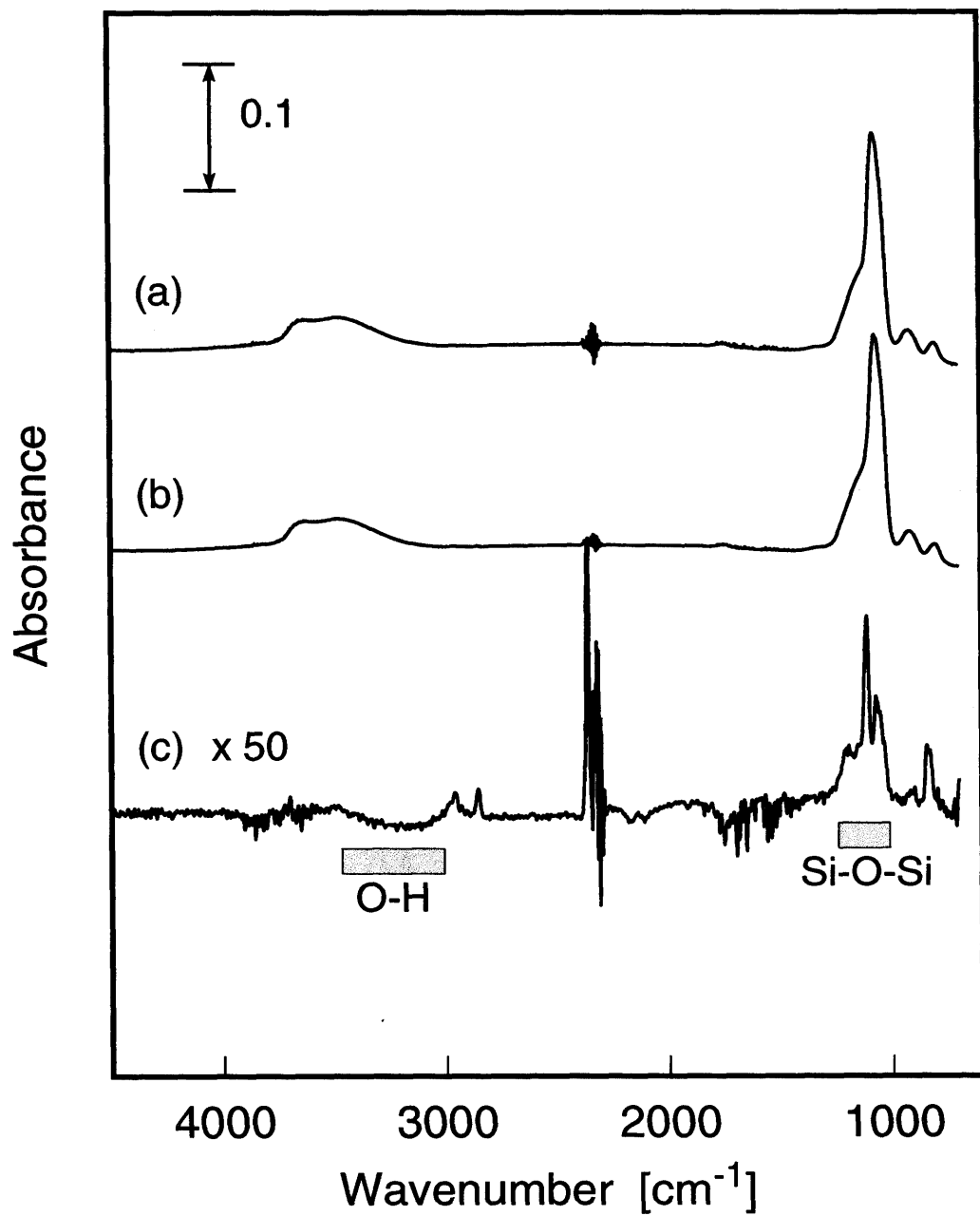


Figure 5.7: (a) 成膜開始後 10 分経過時にその場測定した吸収スペクトル, (b) その測定直後にプラズマを停止し, さらに 10 分間放置した後に測定した吸収スペクトル. (c) (a)(b) の差スペクトル. ごくわずかであるが, O-H 吸収強度の減少と Si-O-Si 吸収強度の増加が確認できる. 他に, Si-H 吸収の消失と TMOS ガス吸収の復活が示されている.

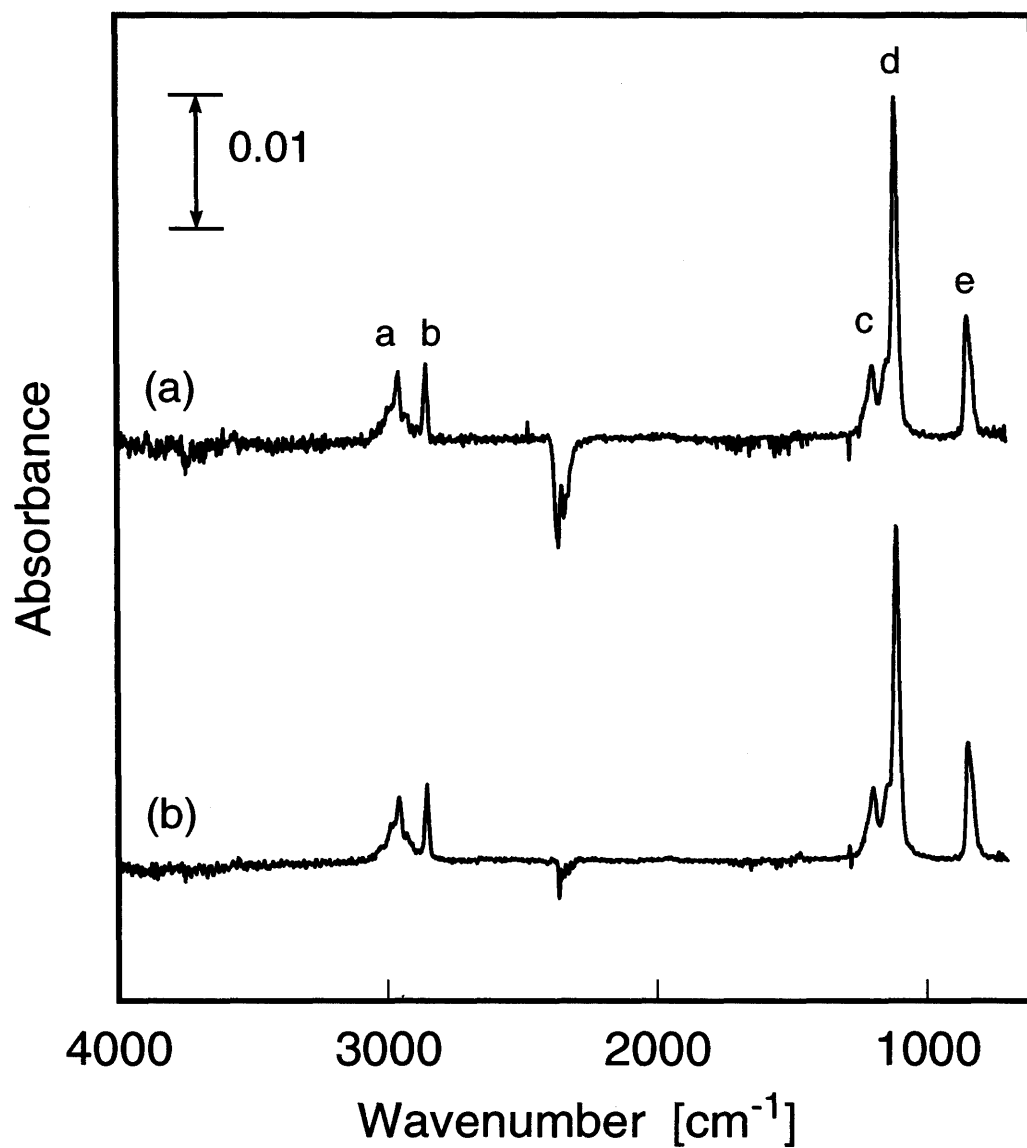


Figure 5.8: TMOS ガス (10 Pa) による吸収スペクトル. (a) p-偏光, (b) s-偏光. 図中の吸収ピークに付けた記号 a~e は, 表 5.1 に対応させてある.

吸収は、基板表面に吸着した TMOS 分子ではなく気相中に存在する分子に由来する、という前節の結論を確かめることができる。

次に、成膜開始 10 秒後に測定した、p, s 偏光に対する吸収スペクトルを図 5.9 に示す。この条件下で成膜速度は約 5 nm/min であるから、10 秒間の成膜に伴う膜厚は 1 nm 程度である。そのような膜に対する吸収強度は、通常の透過法では非常に低い。実際、s 偏光に対する吸収強度は図 5.9 のように弱い。これに対し、p 偏光に対する吸収強度は、s 偏光に対するそれよりはるかに高い。このように、p 偏光を用いることによって、超薄膜の赤外吸収分析を行うことができる。p, s 偏光どちらに対しても、 3300 cm^{-1} 付近に O-H 伸縮振動、 950 cm^{-1} 付近に Si-OH 伸縮振動、 800 cm^{-1} 付近に Si-O-Si 変角振動に起因する吸収バンドがそれぞれ検出され、これらは透過法においても観測されたものであった。p 偏光に対する吸収スペクトルには、さらに新しい吸収バンドが見られる。一つは、最も強度の高い 1225 cm^{-1} のバンドである。これは、Si-O-Si のネットワークに対して、p 偏光で入射させた場合のみに見られる、特別な光学的効果に起因する吸収バンドである [50]。s 偏光に対しては、 1070 cm^{-1} 付近の Si-O-Si 非対称伸縮振動に起因する吸収しか見えない。次に、 1730 cm^{-1} 付近に現れる比較的鋭い吸収バンドは、C=O 結合に起因する吸収であると同定される。さらに、 1310 cm^{-1} 付近の吸収バンドは、C-O 結合に起因する吸収バンドである。これら二つの吸収バンドは、その強度が常に連動していたため、C=O および C-O を含むある一つの構造が存在する

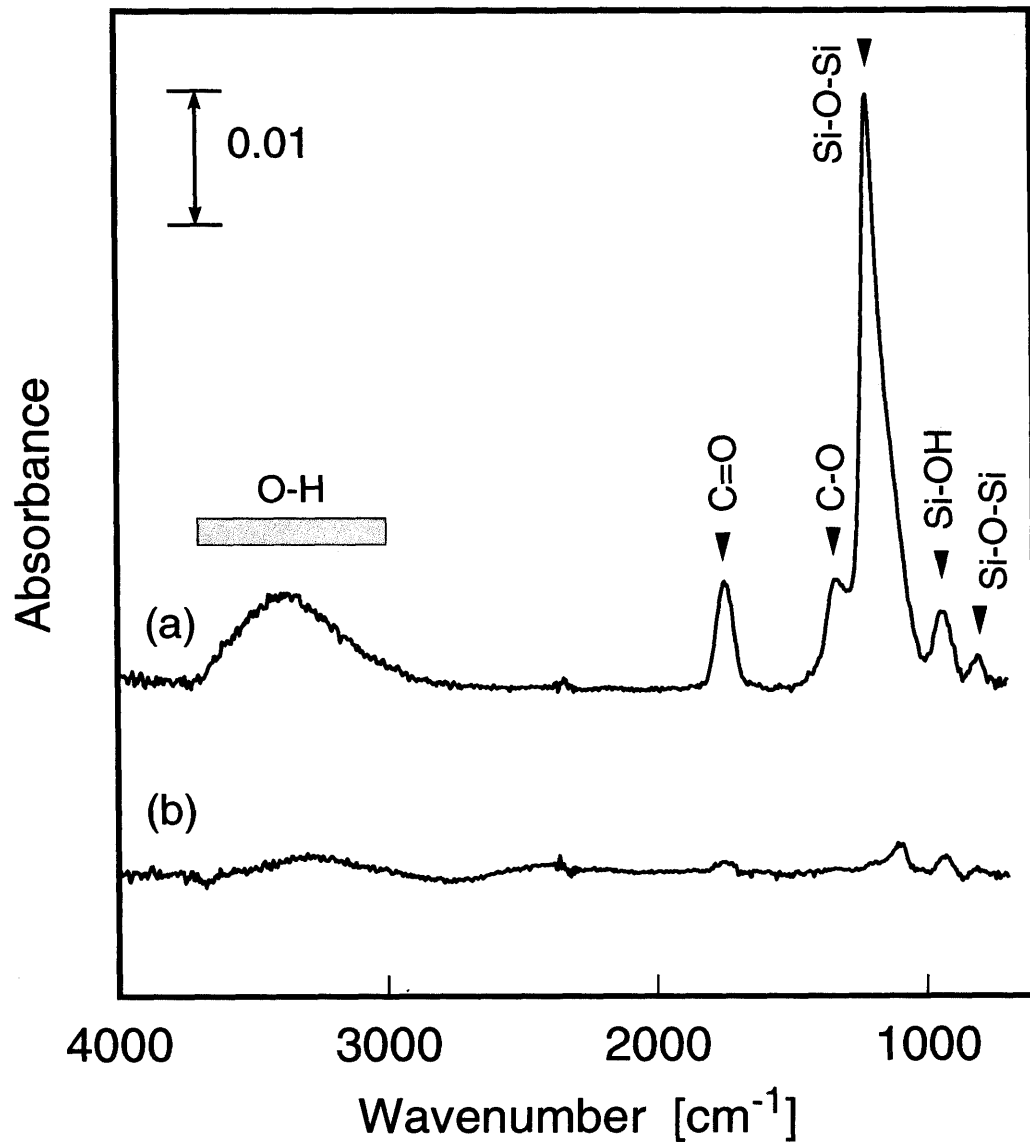
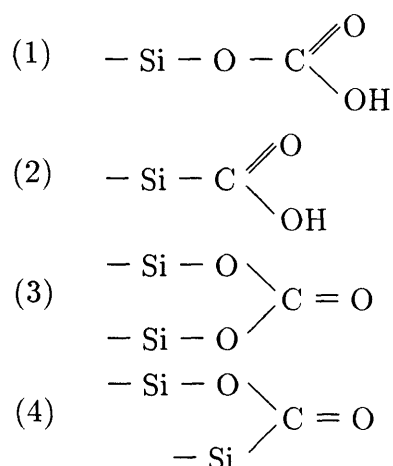


Figure 5.9: 成膜開始 10 秒後に測定した反射吸収スペクトル. (a) p-偏光, (b) s-偏光. $R = 90\%$.

と考えることができる. $C=O$ 結合を含む構造としては, ケトン基 ($>C=O$), アルデヒド基 ($-CH=O$), カルボキシル基 ($-C(=O)-OH$), エステルの結合 ($X_1-C(=O)-O-X_2$, $X_1-O-C(=O)-O-X_2$) 等が考えられる. このうち, アルデヒド基については, $C-H$ 結合に起因する特徴的な二つの吸収バンド (2800 cm^{-1} 付近および 2700 cm^{-1} 付近) が現れていないため, 候補から外される. 同じ理由で, エステルの結合における X はアルキル基ではない. 以上をふまえると, 以下の構造が推定される.



これらのうち, どの構造が最も妥当であるか, 現時点では明らかでない. 上記の各構造をとった場合の, $C=O$, $C-O$ 吸収バンド出現位置に関するデータが必要である. 便宜上, 以下では ($C=O$, $C-O$) 構造と記述することにする.

検出された吸収バンドの成膜時間依存性を調べた結果を図 5.10 に示す. $O-H$ 結合, $Si-O-Si$ 結合に関連する吸収は, 成膜時間に従って増加したが, 一方, $C=O$ 結合による吸収強度は, 成膜直後の 1 分間増加し, その後一定となった. このこ

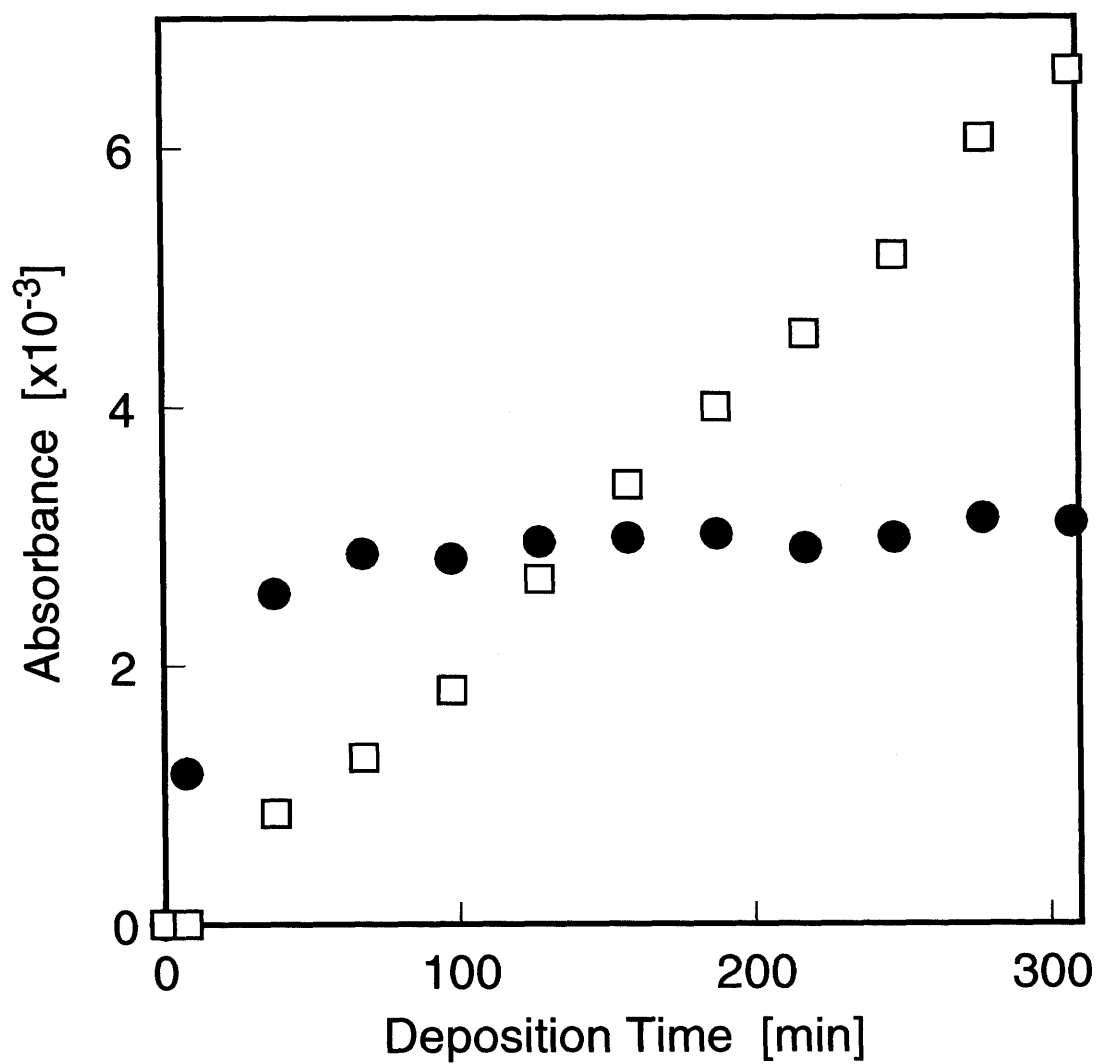


Figure 5.10: 吸収強度 (p-偏光) の成膜時間依存性. □: Si-O-Si 変角振動による吸収バンド (807 cm^{-1}), ●: C=O 伸縮振動による吸収バンド (1739 cm^{-1}). $R = 90\%$.

とは、(C=O, C-O) 構造の量が成膜を通じて一定であることを意味する。すなわち (C=O, C-O) 構造は、膜成長にしたがって一定速度でその堆積を増加させていく膜中ではなく、成膜過程における特異点、つまり成膜初期段階における基板-膜界面、または膜表面かどちらかに生成すると考えられる。ここで、図 5.11 に、成膜終了後の吸収スペクトル変化を示す。成膜後、酸素ガスに暴露してもほとんど吸収スペクトルに変化はないが、大気に暴露することによって、O-H 吸収強度が増加すると同時に、(C=O, C-O) 構造に由来する C=O および C-O 結合の吸収バンド強度が即座に減少することがわかった。これは、(C=O, C-O) 構造が大気中の水分と反応し、CO または CO₂ として気相へ抜けたと考えることができる。この反応にかかる時間がわずかに数分以内ということを考慮すると、(C=O, C-O) 構造は膜-基板界面ではなく、膜表面に存在するものと考えるのが妥当であろう。成膜初期に、約 1 分間で吸収強度が飽和したという実験事実から、(C=O, C-O) 構造が存在する領域は、膜の最表面から 1 分間に成長した膜厚分、この成膜条件下では約 5 nm 程度であると見積もられる。

成膜中の表面における (C=O, C-O) 構造の生成・消滅機構について考察してみよう。第 4 で示したように、系内に導入されたほとんどの TMOS 分子は、プラズマ中で質量の小さなガス種に分解する。TMOS 分子中の -CH₃ 基は、これによって CH_x ラジカルとして気相中に存在する。これらが成長中の膜表面に入射すると、表面のダングリングボンドと化学結合を生じるが、気相からは酸素ラジカルもま

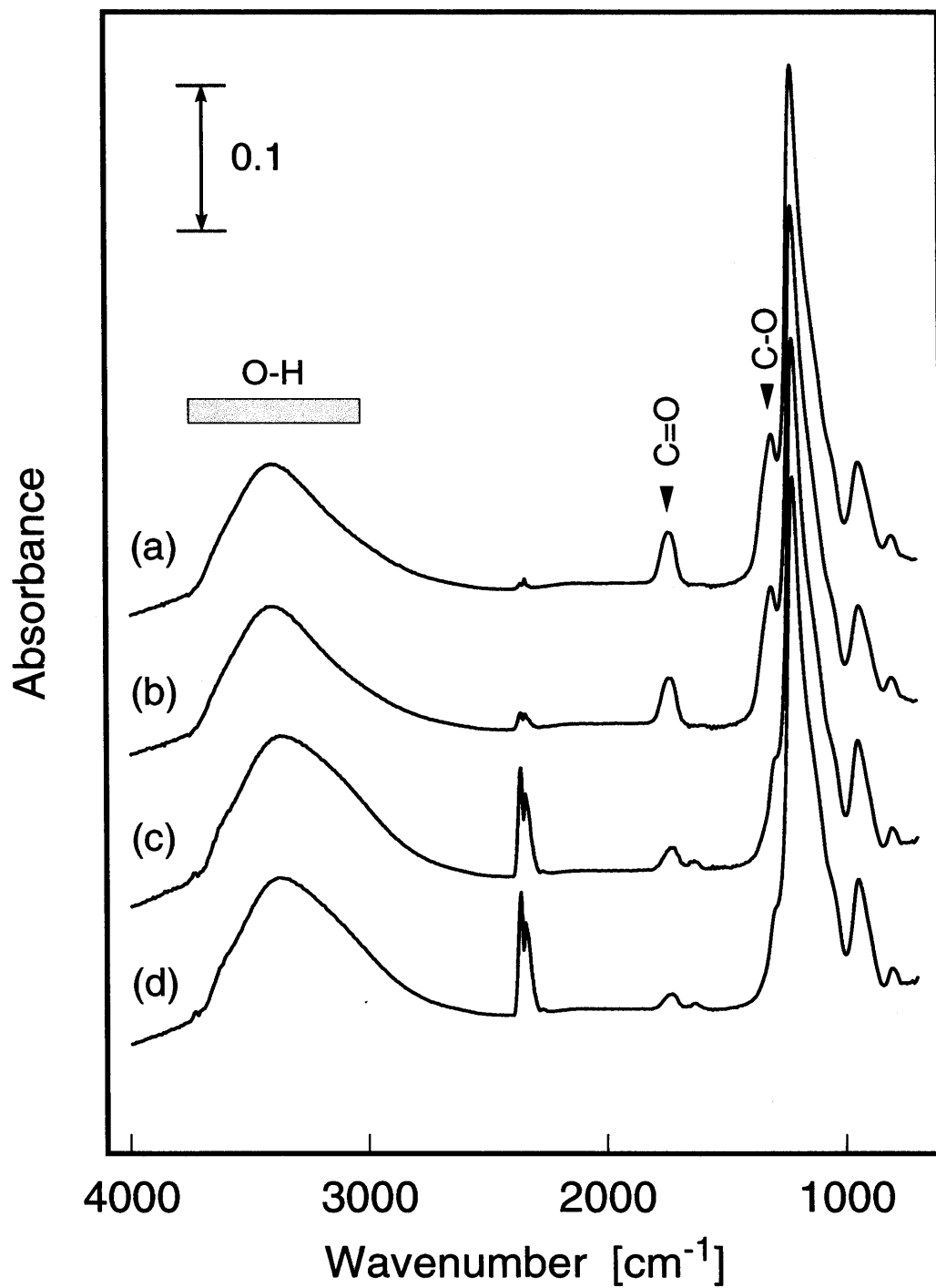


Figure 5.11: $R = 90\%$ で10分間成膜後の吸収スペクトル変化. (a) 成膜直後, (b) 酸素ガス (10 Pa) に10分間暴露後, (c) 大気暴露直後, (d) 10分間の大気暴露後. すべて p-偏光で測定.

た表面に入射する。そこで、表面に吸着した $-\text{CH}_x$ は酸化されて $(\text{C}=\text{O}, \text{C}-\text{O})$ 構造を形成する。次に $(\text{C}=\text{O}, \text{C}-\text{O})$ 構造の消滅機構であるが、現時点では詳細は明らかでない。しかし、大気に暴露した際の類推から、最表面に生成した $(\text{C}=\text{O}, \text{C}-\text{O})$ 構造の周囲に膜が堆積していくにつれて、 $-\text{OH}$ 基や吸着水と反応する確率が増し、表面から5 nmの深さに達するまでにほとんどの $(\text{C}=\text{O}, \text{C}-\text{O})$ 構造が消滅するのではないかと考えている。

次に、第4章において言及した高質量のクラスターが、膜堆積の前駆体になり得るかどうかについて考察する。もし図4.6の高質量側にディスクリットに現れたクラスターが、膜堆積の主要な前駆体として膜表面に吸着しているならば、クラスター内に含まれる化学結合に由来する赤外吸収バンドが必ず検出されるはずである。質量ピーク同士の間隔が15または16であることは、クラスター内にメチル基および酸素原子が複数含まれており、各質量ピークはそれらの数が1つずつ異なることを示す。すなわち、クラスター内には必ずメチル基が含まれている。しかし、p偏光を用いた表面敏感な赤外吸収その場測定においてすら、C-Hに起因する吸収が全く現れていない。したがって、これらのクラスターが膜堆積の主要な前駆体とはなり得ないと結論づけることができる。

最後に、前節でその存在が明らかになったSi-H結合について述べる。図5.12に、 $R = 50\%$ において、成膜中に測定したSi-H吸収バンドを示す。s偏光、p偏光どちらに対してもほとんど同じ強度の吸収を示しており、p偏光に対する強調

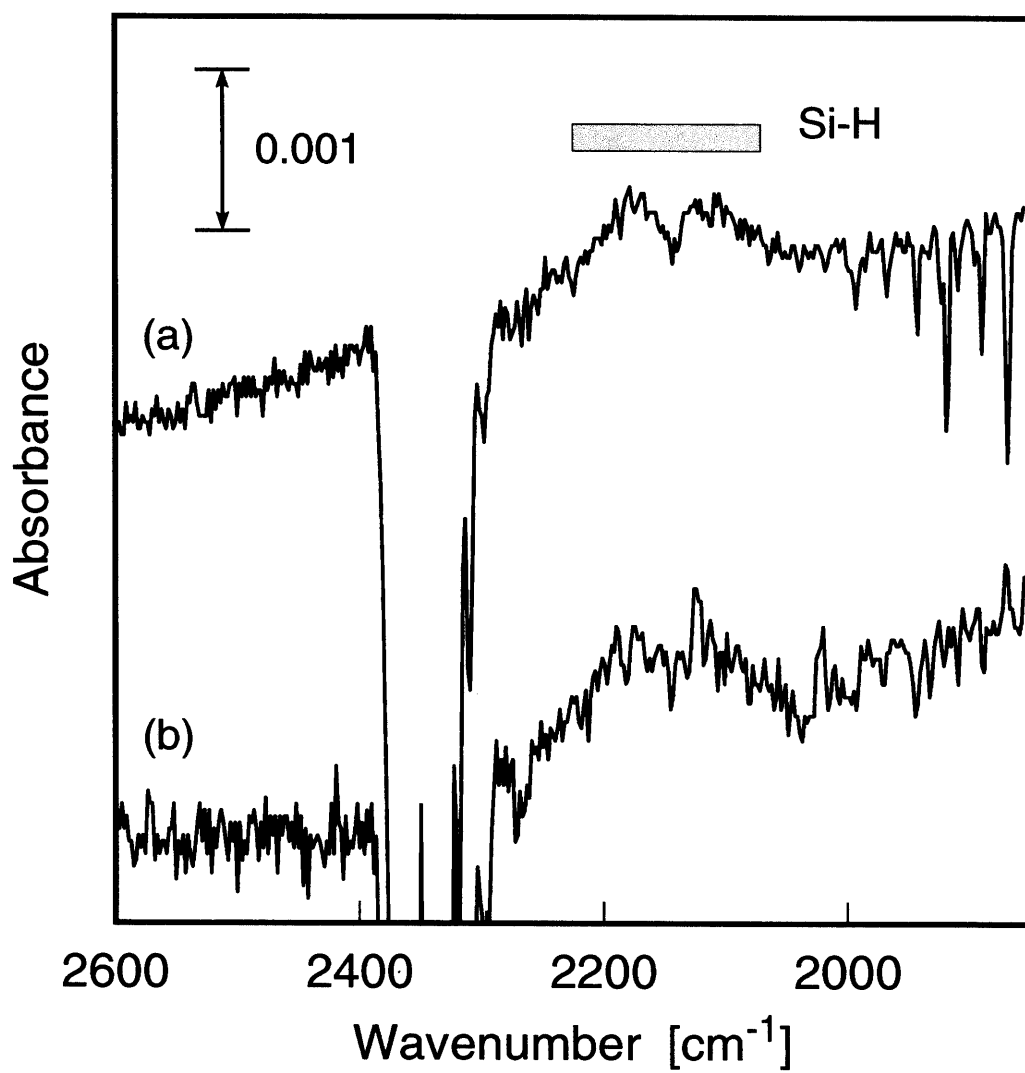


Figure 5.12: $R = 50\%$ で成膜開始 3 分後の Si-H 結合に起因する吸収バンド. (a) p 偏光, (b) s 偏光.

効果が見られない。このことから、検出された Si-H 結合は、表面に吸着したものでなく、気相中のガス種に由来すると結論づけることができる。

5.4 まとめ

赤外吸収スペクトルのその場測定技術を用いることにより，有機シリコン化合物を原料とした酸化シリコン薄膜のプラズマ CVD プロセスに関して，以下の知見を得た．

1. 気相中に存在する，1 Pa 程度の分圧の有機シリコン原料分子に起因する吸収が検出できる．赤外吸収スペクトル測定が，原料ガスの導入量 (分圧) のコントロールに応用可能であることを示す．
2. 導入した有機シリコン分子は，そのほとんどがプラズマ中で分解するという，第4章で得られた結論が再び確かめられた．
3. プラズマ発生中，Si-H 結合による吸収が検出され，プラズマ停止と同時に消滅した．高感度反射吸収法により，Si-H 結合は気相中に存在するガス種に起因することがわかった．
4. 成長中の膜表面約 5 nm の領域に，(C=O, C-O) 構造が存在することが明らかとなった．
5. (C=O, C-O) 構造は，気相中から表面に吸着した-CH_x 基の酸化により生成し，膜が堆積するにつれ，-OH 基または吸着水との反応により分解・気化して消滅すると考えられる．

Chapter 6

成膜過程の考察

6.1 緒言

第3章の発光分光分析，第4章の質量分析，および第5の赤外吸収分析により，気相中のガス種の挙動および表面上の化学反応過程に関する情報を得ることができた．本章では，これらの結果に基づいて，有機シリコン化合物を原料とした高周波プラズマ CVD 法による SiO_2 成膜過程について，気相反応と表面反応に分けて考察する．

6.2 気相反応

反応系内に導入された有機シリコン分子は，プラズマ中の高エネルギー電子との相互作用により分子内の結合が解離する．質量分析の結果によれば，導入された有機シリコン分子のほとんどが解離しており，元の分子構造を保っているのはわずか数%にすぎない．プラズマ中では，主として質量数の比較的小さなガス種として存在する．具体的には，Si を含むガス種として原子状 Si， SiO ， SiH ， SiCH_x

等が、Si を含まないガス種として H, O, C, H₂, CH_x, OH, H₂O, CO, CO₂ 等が考えられる。このうち、H, O, H₂, CH, CO については、プラズマ発光分光により存在が確かめられている。質量数の大きいクラスターも、原料分子の二量体までは質量分析により存在が確認されたが、その密度は低く、成膜に關与するレベルではないと考える。したがって、膜の前駆体としては、Si, SiH_x, SiO がその候補として挙げられる。

別系統で導入した酸素分子もまた、プラズマによって励起・活性化される。活性化した酸素分子またはラジカルは、気相中のさまざまなガス種、特に炭化水素類の酸化に優先的に消費されるため、低い酸素混合率の場合、基板付近では CO, OH, H₂O などの形で存在することになる。一方、酸素含有率が高い条件では、基板付近にも酸素分子、または活性化した酸素ラジカルとして定常的に存在する。原料分子中のメトキシ基に含まれる酸素原子も、気相中で解離して酸素ラジカルとなるため、他のガス種を酸化するが、その寄与は別に導入した酸素分子より低く、SiO として表面に入射し、SiO₂ 薄膜を形成する方により多く消費される。

6.3 表面反応

表面には気相中の各ガス種がそれぞれの分圧に比例した流束で入射する。そのうち、前述の Si, SiH, SiO が成膜の前駆体であり、表面に入射後、表面拡散をしながら安定サイトに定着する。気相中には、原子状 H や CH_x ラジカル等も存在

しており、これらが表面上の Si 終端と化学結合を形成することによって、Si-H, Si-CH₃ 結合が生じる。また、Si-O 終端には H が吸着して Si-OH 終端に変化すると考えられる。

酸素含有率が高く、基板付近にも活性な酸素ラジカルが存在する条件では、酸素ラジカルの入射によって、これらの基は酸化されて消滅する。特に Si-CH₃ 基の酸化過程が、高感度赤外反射吸収スペクトル中に (C=O, C-O) 構造として観測された。最終的には表面はほとんど Si-OH で終端されることになる。表面近傍の Si-OH 結合同士が脱水縮合反応することにより、最終的に Si-O-Si ネットワークが形成されていくと考えられる。プラズマ停止後にも、この脱水縮合反応が進行することは確認できたが、プラズマ発生中での Si-O-Si 結合形成速度に比べるとあまりにも遅い。したがって、プラズマから何らかの形で活性化エネルギーを受け取り、脱水縮合反応が促進されていることが予想される。現時点では脱水縮合反応の促進メカニズムは明らかでない。

一方、酸素含有率が低い場合には、基板付近には活性な酸素ラジカルが存在しないため、表面上に形成された Si-H, Si-CH₃ 結合が酸化されないまま取り残される。それゆえ、このような条件で作製された膜中には、Si-H, Si-CH₃ 結合が多量に存在することになる。

Chapter 7

総括

本研究では，メチル基系有機シリコン化合物を原料とした高周波プラズマ CVD 法による SiO_2 薄膜の形成過程を明らかにするために，プラズマ発光分光，質量分析，赤外吸収分光の各分光学的その場測定手法を用いて，成膜プロセス診断を行った．

第 2 章では，作製膜の組成および化学結合状態を明らかにし，有機シリコン原料および酸素含有率の各成膜条件に対する依存性を調べた．その結果，酸素含有率が低い条件で作製した膜は，基本構造は Si-O-Si ネットワークであるが，原料分子中にメトキシ基が多いと Si-OH 基によるネットワーク終端が多く，またメチル基が多いと Si-CH_3 または Si-H による終端構造が多くなることがわかった．また，酸素ガスを大量に混合すると，炭素成分を含まず， Si-OH 基によって終端された，比較的大きな Si-O-Si ネットワークによって構成される膜が得られる．またどの有機シリコン原料を用いても，得られる酸化シリコン薄膜は同一であること

が明らかになった。

第3章では、プラズマ発光分光分析法を用いて、有機シリコン化合物-酸素プラズマ中における発光種の挙動を調査した。プラズマ発光スペクトル中に、CO, OH, CH, H₂のラジカルまたは分子、およびH原子、O原子の発光が検出された。有機シリコン分子内に含まれる酸素原子は、Si-O-Si結合を形成し、薄膜として堆積するだけでなく、C, Hの酸化にも消費されが、C, Hの酸化反応への寄与は、分子内酸素原子よりも別に導入した酸素分子の方が高く、逆にSiO₂薄膜としてSi-O-Siネットワークに取り込まれる割合は、分子内酸素原子の方が高いと推測される。また、酸素ガスを混合すると、どの有機シリコン原料を用いても、プラズマの状態はほとんど同一であることがわかった。

第4章では、基板上へ入射するガス種を四重極質量分析法によって分析した結果をまとめた。プラズマ中では、TMOS, TMSともにほとんどの分子(96%以上)が解離し、比較的低質量のガス種として存在することがわかった。二量体の質量数以下のクラスターが、わずかながら存在することが明らかとなった。ただしこれらは成膜にはほとんど関与していない可能性が高い。その場測定した質量スペクトル中で、酸素(質量数32)のピーク強度と作製膜組成に明らかな相関性が見出された。このことを利用した、炭素成分による汚染がなく高い堆積速度を実現できるような、原料ガス中の酸素ガス混合率の最適化手法を提案した。

第5章では、成膜中に赤外吸収スペクトルの測定を行い、気相中および基板上

で起こる反応に関して議論した。気相の赤外透過吸収スペクトル測定によって、気相中に存在する 1 Pa 程度の分圧の有機シリコン原料分子に起因する吸収が検出できることがわかった。これを利用すれば、原料ガスの導入量 (分圧) のコントロールが可能である。導入した有機シリコン分子は、そのほとんどがプラズマ中で分解するという、第4章で得られた結論が再び確かめられた。Si-H 結合を有するガス種がプラズマ発生中にのみ存在し、プラズマ停止直後に消滅することがわかった。成長中の膜表面約 5 nm の領域に、C=O および C-O 結合を含む構造が存在することが明らかとなった。この構造は、気相中から表面に吸着した-CH_x 基の酸化により生成し、膜が堆積するにつれ、-OH 基または吸着水との反応により分解・気化して消滅すると考えられる。

第6章では、第2章から第5までの研究成果に基づき、有機シリコン化合物を原料とした SiO₂ 薄膜のプラズマ CVD 法における成膜過程を、気相反応と表面反応に分けて考察した。

本研究により、SiO₂ 薄膜中に残留する Si-CH₃ 成分の由来が、もともとは有機シリコン分子中に含まれるアルキル基であるには違いないが、より直接的には、プラズマ中でいったん解離したメチルラジカルが表面に吸着し、そのまま膜中に残留したものであることが明らかになった。さらに、Si-CH₃ 基を除去するためには、成膜中に基板表面へ酸素ラジカルが入射し、-CH₃ 基を酸化する必要があることがわかった。

一方, Si-OH 基については, 表面の SiO- 終端への水素原子の吸着, あるいは Si-CH₃ が酸化されて形成した Si-(C=O, C-O) 構造が, さらなる酸素ラジカルによる酸化反応, または気相中の OH, H₂O との反応によって分解し, 最終的に Si-OH となることが, その由来であると考えられる. Si-OH 同士が脱水縮合反応を起こすことによって, Si-O-Si ネットワークが形成されていく. しかし, この脱水縮合反応の反応速度は, 室温付近の低温では膜形成速度に比べてはるかに遅いため, プラズマが何らかの形で反応を促進させていると考えられるが, 本研究では明らかにできなかった. Si-OH 基の残留問題は, この反応促進メカニズムを理解することによって解決でき, 高純度 SiO₂ 薄膜の室温形成が実現できるであろう.

謝辞

本研究の遂行にあたり、終始あたたかなご指導と励ましをいただきました名古屋大学大学院工学研究科 高井治教授に、心からの感謝の意を表します。また本論文の作成にあたり、貴重なご教示、ご助言を賜りました名古屋大学大学院工学研究科 竹田美和教授、松井正顕教授、杉村博之助教授に深く感謝いたします。杉村助教授には、日頃から実験方法や実験条件、また実験結果の考察関する議論にも、快く応じて下さいましたこと、心から感謝いたします。また、本研究で用いた四重極質量分析装置については、(株)ニコン 梅田俊郎氏に多大な便宜を図っていただきました。厚く御礼申し上げます。

名古屋大学大学院工学研究科 材料プロセス工学専攻 材料計測解析工学講座の学生の皆様には、日常の研究活動において多大なご協力をいただきました。鈴木健伸氏(現・東京工業大学大学院博士課程在学中)、原田尚紀氏には、プラズマ発光分光の実験をお手伝いいただきました。高原康典氏(現・マツダ(株))には、質量分析によるプラズマプロセス診断の実験を共同で進めていただきました。岩井淳氏(名古屋大学大学院修士課程在学中)には、赤外吸収スペクトルのその場測定において、多くのご協力をいただきました。諸氏に、ここであらためて御礼申し上げます。

修士課程時代にご指導いただきました、東京大学生産技術研究所 山本良一教授には、怠けがちな私を折にふれて叱咤激励いただきました。心から感謝いたします。山本教授の下で学んだ知識・技術等は、本研究の遂行においてもたいへん重要な下地となっています。東京大学生産技術研究所 光田好孝助教授には、学会・研究会等の席にて、数々の貴重なご助言をいただきました。この場を借りて深謝の意を表します。また、通産省工業技術院 名古屋工業技術研究所の穂積篤博士には、彼が博士課程の学生として高井教授の下で研究をなさっていた頃から、共に学び議論を交わし、本研究を遂行する上で非常に大きな力となっていただきましたこと、ここに感謝の意を表します。

私の研究生生活を見守り、支えてくださった父・井上隆敬、母・裕子へ、限りない感謝の意を込めて、この論文を捧げます。

1999 年 12 月
井上泰志

Bibliography

- [1] S. R. Taylor, *Geochim. Cosmochim. Acta.* **28** (1964) 1273
- [2] 益富壽之助, 原色岩石図鑑, 保育社 (1955) pp.55.
- [3] ニューガラスハンドブック, 丸善 (1991) pp.3.
- [4] 吉田貞史, 薄膜, 培風館, (1990)
- [5] J. C. Knight, R. A. Street and G. Lucovsky, *J. Non-Cryst. Solids* **35/36** (1980) 279
- [6] A. R. Reinberg, *J. Electronic Mater.* **8** (1979) 930
- [7] L. L. Alt., S. W. Ing, Jr, and K. W. Laendle, *J. Electrochem. Soc.* **110** (1963) 464
- [8] S. W. Ing, Jr. , and W. Daven, *J. Electrochem. Soc.* **111** (1964) 120
- [9] S. W. Ing, Jr. , and W. Daven, *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 284
- [10] C. P. Chang, and C. S. Pai, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 2119
- [11] C. S. Pai, and C. P. Chang, *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 793
- [12] K. P. Pande, and P. W. Davies, *J. Elec. Mater.* **13** (1984) 593
- [13] T. V. Herak, T. T. Chau, D. J. Thomson, S. R. Meija, D. A. Buchanan and K. C. Kao, *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 2457
- [14] N. Selamoglu, J. A. Mucha, D. E. Ibbotson and D. L. Flamm, *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**(1989) 1345
- [15] S. Nguyen, D. Dobuzinsky, D. Harmon, R. Gleason and S. Fridmann, *J. Electrochem. Soc.* **137**(1990) 2209

- [16] S. K. Ray, C. K. Maiti, S. K. Lahiri and N. B. Chakrabarti, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**(1992) 1139
- [17] G. Tochitani, M. Shimosuma and H. Tagashira, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**(1993) 400
- [18] R. Riemenschneider, N. DasGupta, R. Schutz, H. L. Hartnagel and H. Krautle, *Appl. Surf. Sci.* **69**(1993) 281
- [19] A. Ortiz, J. C. Alonso, C. Falcony, M. H. Farias, L. Cota-Araiza and G. Soto, *J. Electrochem. Soc.* **140**(1993) 3014
- [20] A. Goulet, C. Charles, P. Garcia and G. Turban, *J. Appl. Phys.* **74**(1993) 6877
- [21] O. A. Popov, S. V. Shapoval, M. D. Yoder and A. A. Chumakov, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**(1994) 1365
- [22] J. A. Theil, J. G. Brace and R. W. Knoll, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**(1994) 300
- [23] S. C. Deshmukh and E. S. Aydil, *Appl. Phys. Lett.* **65**(1994) 3185
- [24] T.-I. Bao, M.-S. Wu and I. Lin, *J. Appl. Phys.* **78**(1995) 3342
- [25] S. C. Deshmukh and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**(1995) 2355
- [26] J. H. Lee, D. S. Kim and Y. H. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **143**(1996) 1443
- [27] Y. Inoue and O. Takai, *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**(1996) 339
- [28] Y. Inoue, T. Suzuki, N. Harada and O. Takai, *Proc. 3rd Asia-Pacific Conf. Plasma Sci. Technol.*(1996) 353
- [29] Y. B. Park, J. K. Kang and S. W. Rhee, *Thin Solid Films* **280**(1996) 43
- [30] C. Vallee, A. Goulet, F. Nicolazo, A. Grainer and G. Turban, *Non-Crystalline Solids* **216** (1997) 48
- [31] Y. Inoue and O. Takai, *Thin Solid Films* **316** (1998) 79
- [32] J. C. Alonso, R. Vazquez, A. Ortiz, V. Pankov and E. Andrade, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 3211

- [33] Y. Inoue and O. Takai, *Thin Solid Films* **341**(1999) 47
- [34] Y. Inoue and O. Takai, *Thin Solid Films* **345**(1999) 90
- [35] *Plasma Diagnostics* vol.1, 2, Ed. O. Auciello and D. L. Flamm, Academic Press, Inc. (1989)
- [36] 山本学, 村山精一, プラズマの分光計測, 学会出版センター, (1995)
- [37] D. Briggs and J. C. Liviere, Appendix 6 in *Practical Surface Analysis* Vol. 1 (Ed. D. Briggs and M. P. Seah), John Wiley and Sons : Chichester, (1990) p.635
- [38] G. Socrates *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley and Sons : Chichester (1994)
- [39] T. L. Barr, *Modern ESCA*, CRC Press (1994)
- [40] S. M. Han and E. S. Aydil, *Thin Solid Films* **290-291** (1996) 427
- [41] G. Herzberg 著, 奥田典夫訳, 分子スペクトル入門, 培風館, (1975)
- [42] *M.I.T. Wavelength Tables* vol.2, The MIT Press, (1982)
- [43] 大道寺英弘, 中原武利, 原子スペクトル測定とその応用ー, 学会出版センター, (1989)
- [44] R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, John Wiley and Sons : New York (1994)
- [45] O. Takai, A. Hozumi, Y. Inoue and T. Komori, *Bull. Mater. Sci.*, **20** (1996) 817
- [46] R. Wolf and K. Wandel, *Surface & Coatings Technol.* **74-75** (1995) 522
- [47] C. Hollenstein, A. A. Howling, C. Courteille, D. Magni, S. M. Scholz, G. M. W. Kroesen, N. Simons, W. de Zeeuw and W. Schwarzenbach, *J. Phys. D* **31** (1998) 74
- [48] K. Okimura and N. Maeda, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 3157
- [49] 田隅三生, FT-IR の基礎と応用, 東京化学同人, (1994)
- [50] J. S. Wong and Y. Yen, *Appl. Spectroscopy* **42** (1988) 598