

ECRプラズマ励起化学気相堆積法によるシリコン系化合物薄膜の低温堆積

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-04-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 佐野, 慶一郎 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1570

氏名・(本籍)	佐野 慶一郎 (静岡県)
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	工博甲第 148 号
学位授与の日付	平成 9 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規程第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻の名称	電子科学研究科 電子応用工学
学位論文題目	ECR プラズマ励起化学気相堆積法によるシリコン系化合物 薄膜の低温堆積

論文審査委員	(委員長)		
	教授	神藤 正士	教授 畑中 義式
	教授	稲垣 訓宏	助教授 中西 洋一郎
	助教授	木下 治久	

論文内容の要旨

SiO₂は高い絶縁抵抗を有する理由から、ULSIの微細A1配線のそう間絶縁膜、パッシベーション膜に用いられ、SiC膜は、ワイドバンドギャップで機械的特性にも優れるため、太陽電池のp層や各種材料の保護皮膜に利用されている。これら薄膜の堆積手法として、従来より熱CVD(化学気相堆積)法やプラズマCVD法が広く研究されてきた。しかし、熱CVDでは、高温プロセスとなるため、半導体デバイスやプラスチック基板への適用には無理がある。また、従来のプラズマCVDでも、基板を400℃以上にしなれば不純物のない良質膜を得ることができない。室温中で高品質薄膜を作製させることは、デバイスやプラスチック材への適用を考えたときに必要不可欠な条件である。

本論文は、電子サイクロトロン共鳴プラズマ化学気相堆積(ECRプラズマCVD)法によるSiO₂とSiCの薄膜堆積、及びその評価に関する研究である。テトラエトキシシラン(TEOS)からのSiO₂薄膜の堆積課程とヘキサメチルジシラン(HMDS)からのSiC薄膜の堆積課程の考察を行った。

ECRプラズマCVD法では、低圧中で高密度プラズマが簡単に得られ、低温中でも高品質膜を堆積できる可能性をもっている。本研究では、ECRプラズマの優れた効果を引き出して、従来法では得られなかった高品質な薄膜を低温中で作製し、その優れた薄膜を半導体デバイスや自動車プラスチック部品に適用することを主たる目的としている。低温中で高品質膜を堆積させるには、プラズマ励起種の荷電粒子やイオン、ラジカルを分離しその量を精密に制御する必要がある。中でも、堆積反応に最も寄与しているラジカル量を制御することは重要である。

本研究では、まずTEOS供給量を精密に制御して、気相反応で生じる反応ラジカル、及び前駆体の量を調整することに注目し、室温中でも高品質なSiO₂膜が得られることを確認した。

続いて、プラズマ中の荷電粒子の制御について注目した。基板表面はプラズマ中の荷電粒子やイオン衝撃による損傷を受ける問題を抱えており、プラズマ中の荷電粒子の制御は膜堆積において無視することはできない。本研究では、アースした金属メッシュをダウンストリーム側に設置してプラズマ中の荷電粒子をトラップする手法を考案した。この手法により、SiO₂、並びにSiC膜の堆積速度を著しく上昇させることができ、基板表面の損傷や温度上昇も制御されることが確認された。それゆえ、メッシュを用いたECRプラズマCVDは、耐熱性の低い基板へのプロセスに大変適した手法であることが明らかとなった。

プラズマの励起種の制御により得られた高品質膜を半導体デバイスに適用することを仮定して、基板温度を室温から400℃まで変化させた時のSiO₂膜とSiC膜のサブミクロンサイズのAl配線の基板上のステップカバレッチ特性を調べ、基板表面での前駆体のマイグレーション反応のメカニズムについて考察した。SiO₂膜の場合、基板温度が200℃以上になると著しくマイグレーション反応が促進され、良好なステップカバレッチ特性が得られた。一方、SiC膜の場合、温度上昇に伴うステップカバレッチ特性の改善は見られず、SiO₂に比べマイグレーション反応は劣ることが確認された。また、信頼性の高いSiO₂膜を堆積させるために、シリコンウェハ上のSiO₂膜の硬度と密着強度を測定した。基板温度とマイクロ波出力がこれら機械的特性に大きく影響を及ぼし堆積のメカニズムと深く関与していることが認められた。さらに、成膜中における反応ガスの質量分析を行った。その結果より、SiO₂、及びSiC薄膜にかかわる気相反応で生じる前駆体の推定から基板表面に至るまでの堆積過程についての考察を行った。SiO₂膜の場合、気相中でTEOSのエチル基やエトキシ基が酸素ラジカルによって順次切断され、ジエトキシジオキシシランラジカルやジエトキシシランラジカルジオキシシランラジカルなどの前駆体が生成する。それら前駆体が基板表面に吸着して、さらに酸素ラジカルと反応してSiO₂膜が堆積するものと推察された。一方、SiC膜の場合、気相中でHMDSのSi-Si結合が水素ラジカルによって切断されトリメチルシリルラジカルが生じる。さらに、他のHMDSと反応して、前駆体のジメチルシリルエチレンができる。そして、その前駆体が基板に吸着して、さらに水素ラジカルと反応してSiC膜が堆積するものと推察された。

また、実際に、自動車用プラスチック基板上これら高品質膜の適用について検討を行った。プラスチック表面の硬度はSiO₂、SiC膜堆積により著しく上昇した。さらに、紫外線カット特性を有するSiC膜の堆積により、従来技術では得られなかったプラスチック表面の耐紫外光性の向上が確認された。以上の結果により、ECRプラズマCVD法を用いた薄膜堆積は、プラスチック表面の高機能化に大変有益であることが明らかとされた。

論文審査結果の要旨

本研究は、プラズマ励起化学気相堆積法において、プラズマの発生を電子サイクロトロン共鳴(ECR)を用いて行い、 SiO_2 及び SiC 薄膜の形成に関するものである。

本論文は7章から構成されている。プラズマを利用した薄膜形成技術において、高速度高品質の薄膜を得るために、低圧力で高密度のプラズマが必要とされ、ECRプラズマが選ばれたことが第1章序論において述べられている。さらに、本研究では、半導体デバイスの層間絶縁膜及びプラスチック材料のコーティング技術として、 SiO_2 及び SiC 薄膜を低温で形成することの出来るECRプラズマの有効性を確認することが本研究の目的であることが述べられている。

第2章では、ECRプラズマによるCVDの原理について述べ、本実験において取り扱うテトラエトキシオキシシラン(TEOS)からの SiO_2 薄膜の堆積過程、また、ヘキサメチルジシラン(HMDS)からの SiC 薄膜の形成過程について、現在知られている概念が示されている。

第3章では、本研究における実験方法が述べられ、研究の過程で見出された装置上の改善点、即ち、ECRプラズマ射出口と薄膜堆積部の間に挿入された金属メッシュの効果、並びに各種測定 of 機器及び試料作成の条件等が述べられている。第4章ではTEOSからの SiO_2 薄膜の形成について述べ、この中で、プラズマ中に流入させるモノマー原料の量の最適化が薄膜品質に大きく影響すること、基板温度が膜堆積の表面反応に影響し 200°C 以上で平坦化された薄膜形成ができることが確かめられ、薄膜堆積過程も合わせて討論されている。

第5章では表面硬度を増加させる材料として、TEOSの代わりにHMDSを原料モノマーとして用いた場合の SiC 薄膜堆積を取り扱っている。この場合には水素プラズマが用いられ、 SiC 結合以外の炭化水素が効率よく薄膜から除去されるように意図されたが、低温では、多くの炭化水素の含まれる薄膜となった。基板温度の上昇とともに SiC が主たる成分としての薄膜となった。堆積過程の基板温度依存性はTEOSの場合と極めて類似したものとなっている。

第6章では、コーティング技術として、プラスチック上への SiO_2 及び SiC 薄膜の適用についてのべている。両者の付けられたプラスチック材料は表面の硬度を上昇させ、 SiC 膜はプラスチックの紫外線劣化防止に貢献出来ることが分かった。

第7章で本論文の結論であり、薄膜低温形成の手段として、ECRプラズマによる薄膜堆積の特殊性及び有効性を指摘している。以上、これらの結果を総合し博士の学位を授与するに足るものであることを認める。