



講座

プラズマ CVD の基礎

4 . プラズマ CVD における薄膜堆積過程

井上 泰志, 高井 治
(名古屋大学大学院工学研究科)

Mechanism of Film Formation in Plasma CVD

INOUE Yasushi and TAKAI Osamu

Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan

(Received 5 July 2000)

Abstract

A mechanism of film formation in plasma CVD is explained in terms of three successive reaction processes; (i) reaction process in a vapor phase, (ii) reaction process on a substrate surface and (iii) reaction process in a deposited film. Gaseous molecules introduced into a CVD reactor as raw materials cause reactions such as dissociation, recombination, and ionization in a plasma, and various kinds of chemical species are generated because of energetic electrons in the plasma. The great diversity of the chemical species generated in the plasma play a strong role in determining the advantages and disadvantages of plasma CVD. These chemical species impinge on a substrate surface and cause reactions on the surface. Some active species initially react and form chemical bonds with a substrate material and then with a growing film after migrating on the surface. During deposition, certain chemical reactions proceed in the growing film. Via these reaction processes, the film grows on the substrate. Understanding the reactions in the three reaction processes is, therefore, important in order to optimize process parameters and deposit high quality films.

Keywords:

plasma CVD, deposition mechanism, chemical species, radical, surface reaction, adsorption, oxidation reaction, extraction reaction, dehydration condensation

4.1 はじめに

プラズマ CVD は、多くの薄膜作製法の中でも、最も自由度が高く、多様性に富んだ手法である。その主な理由に、以下の事柄があげられる。

- (1)原料が気体の形であるため、原料物質の選択肢が広い。気体原料はそのまま、また液体および固体原料は気化して用いることができる。
- (2)プラズマを用いることにより、気相中にさまざまな化学種(原子・分子, イオン, ラジカル, 励起原子・分子など)が生成される。この化学種が、薄膜形成過程

においていろいろな役割を果す。

- (3)ガス組成, ガス流量, 圧力, プラズマ出力, 基板温度, 基板バイアスなど, 制御可能なパラメータが多い。また, プラズマ発生方式を変えることにより, 各種プラズマ特性を変化させることができる。

この多様性ゆえに, プラズマ CVD は, 無機物質から有機物質, さらにそれらの複合物質まで, さまざまな物質の成膜に応用できる。特に, 膜堆積に関する物理・化学現象を, いずれかの成膜パラメータによって独立に制御できるため, プロセスの微妙なコントロールが可能で

author's e-mail: inoue@numse.nagoya-u.ac.jp

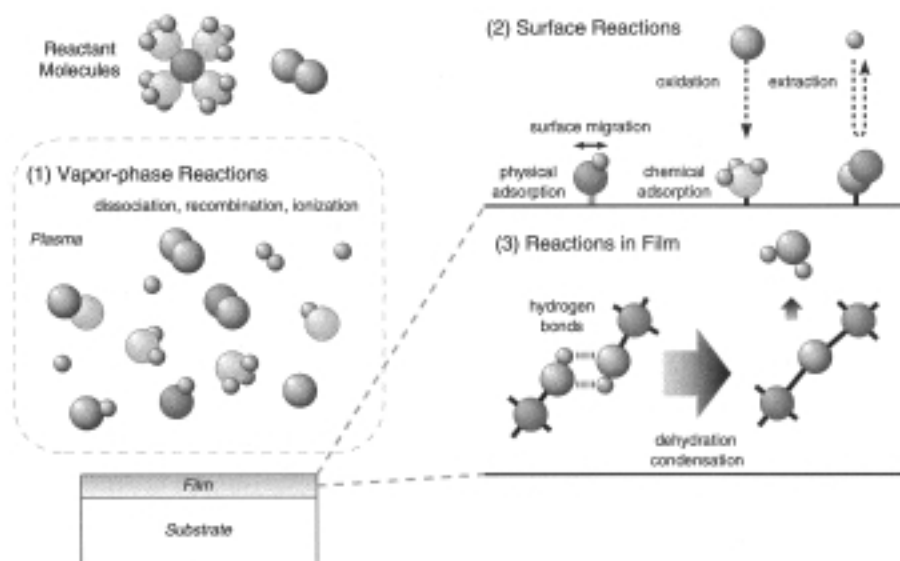


Fig. 1 An illustration of various reactions in plasma CVD.

ある。その一方で、必然的に成膜過程は複雑となり、これを解明することは極めて困難である。近年、多くの分野でプラズマ CVD による薄膜堆積技術が用いられているが、成膜過程が解明されている系はごく少ない。そのため、上記のような成膜パラメータを“じゅうたん爆撃”的に振って、最適条件を見つけることもしばしばである。この場合、膜に対する要求性能が変わったり、成膜装置や物質系が変更されたりすると、成膜条件の最適化は一からやりなおしとなる。多次元のパラメータを振って、盲目的に最適条件を探すことになる。そこで、プラズマ CVD による薄膜堆積にかかわる基本的な物理・化学現象を把握し、その知識を各個別の系に応用すれば、多くの成膜パラメータのうち、何をどの方向に変化させればよいかを大まかにでもつかめるようになり、成膜条件の最適化が容易になる。それだけでなく、膜特性の向上、プロセスの改良、事故対策などへも、できるだけ最短の道を進むことができる。

プラズマ CVD における膜堆積過程は、(1)気相反応過程、(2)表面反応過程、(3)堆積膜内反応過程、というように大きく 3 つの過程に分けることができる。Fig. 1 に、それぞれの過程における反応の例を模式的に示す。(1)の気相では、プラズマによる原料分子の解離、再結合、イオン化などが起こる。(2)の表面では、気相から入射するさまざまな化学種と、表面上の化学結合、原子、官能基などが反応を起こし、膜が形成されていく。さらに、(3)の堆積した膜内部において、近接する原子や官能基同士の

化学反応が進行する。

次節以降では、それぞれの過程において起こる一般的な物理・化学現象を、具体的な例をあげて解説する。なお本講座では、プラズマ中の気相反応に関する詳細な解説が、第 2 章 (Vol.76 - 8月号) においてすでになされている。そこで、気相反応については簡単に例をあげるとどめ、表面反応、堆積膜内反応を中心に記述する。

4.2 気相反応過程

本節では、気体反応過程の一つの例として、著者らが最近明らかにしてきた、有機シリコン分子のプラズマ中での挙動について、簡単に研究成果を紹介する[14]。有機シリコンとは、Si にメチル基、エチル基などの有機官能基が直接結合した化合物である。Si と有機官能基との間に O 原子をはさんだ、メトキシ基、エトキシ基などが結合した化合物も、広い意味で有機シリコン化合物と呼ぶことがある。有機シリコン化合物は、 O_2 ガスなど適当な酸化剤と混合し、CVD による SiO_2 成膜の原料として用いることができる。

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。Fig. 2 に、テトラメトキシシラン (TMOS: $Si(OCH_3)_4$) を有機シリコン原料として用いた系における、プラズマ発生前と成膜中の質量スペクトルの違いを示す。両者の TMOS 開裂パターン強度を比較すると、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%にすぎないこ

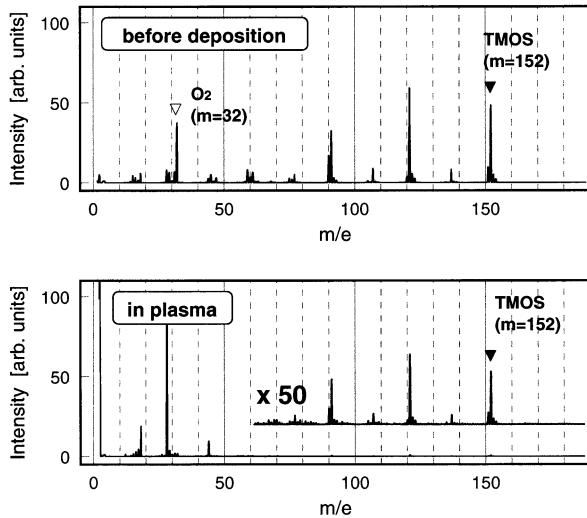


Fig. 2 Mass spectra measured by a quadrupole mass spectrometer in TMOS-O₂ plasma with an O₂ mixing ratio of 20 %. Before deposition, a characteristic fragmentation pattern is observed for the reactant organosilicon molecule (a). In plasma, on the other hand, the mass intensity of the pattern reduces drastically (b). Comparing these two spectra, only 2 % of the organosilicon molecules survive in the plasma.

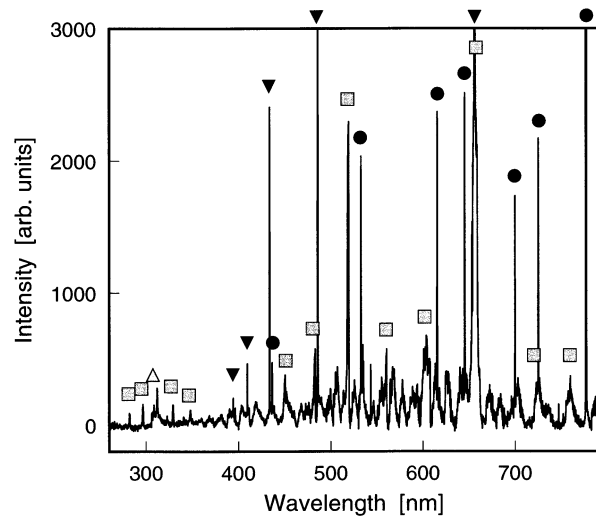


Fig. 3 An optical emission spectrum for TMOS-O₂ plasma with an O₂ mixing ratio of 60 %. Sharp emission lines from hydrogen (○) and oxygen (△) atoms, and relatively broad bands from CO (□) and OH (□) are observed. In the plasma without oxygen a lot of sharp lines from H₂ molecules become dominant.

とがわかる。プラズマ中では、主として質量数の比較的小さな化学種として存在する。具体的には、Si を含む化学種として原子状 Si, SiO, SiH, SiCH_x 等が、Si を含まない化学種として 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, OH, CO については、プラズマ発光分光により、気相中に存在することが確かめられている (Fig. 3)。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、その空間密度は低く、成膜に関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_x がその候補としてあげられる。

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化学種、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、他の化学種を酸化するが、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。

4.3 表面反応過程

4.3.1 気相からの気体粒子の入射

プラズマ中で生成した化学種は、その空間密度、すなわち分圧に比例して、基板表面へ入射する。その後、表面に物理吸着した状態で、自らがもつ余剰のエネルギーを消費しながら表面上を動き回る (表面マイグレーション)。その間に、エネルギー的に安定な位置にたまたま出くわすと、それ以上動き回ることなく、安定な化学結合を形成し (化学吸着状態)、膜の一部分となる。エネルギー的に安定な位置とは、一般的には、表面ダングリングボンドが存在する場である。表面マイグレーション距離は、入射時にその化学種がもつ運動エネルギー、基板温度、および表面状態 (特にダングリングボンド密度) に依存する。このように表面上にトラップされる化学種が存在する一方で、化学結合を形成することなく、何らかの理由で再び気相中へ戻ってしまうこともある。表面へ入射してきた全数に対する、表面上へ残留した数の比を、その化学種の「付着確率」という。膜の前駆体となるべき化学種の、表面への入射流束と付着確率が、そのプロセスにおける成膜速度を決定する重要なパラメータである。

以上の過程は、プラズマ CVD 固有のものではなく、真空蒸着、スパッタリングをはじめ、多くの薄膜作製法に

共通である。ここでプラズマ CVD に特徴的なことは、はじめに述べたように、気相中でさまざまな化学種が生成されるため、表面に入射する化学種も非常に多様であるという点である。成長させようとしている膜の構成要素となるべき、前駆体として望ましい化学種だけでなく、膜特性を劣化させる不純物あるいは官能基の要因となる化学種も入射してくる。このような入射粒子の多様性は、プラズマ CVD という成膜手法の高い自由度を生み出す要因の一つであると同時に、成膜過程を複雑にし、その解明および制御を困難なものとする。表面上ではさまざまな反応が進行し、ここで述べた「基板への入射 表面マイグレーション 結合形成」という単純な図式だけでは理解できない。そこで次項において、入射した化学種と表面との間で進行する反応のうち、プラズマ CVD において重要と考えられる反応について議論する。

4.3.2 表面 - 気体粒子間の反応

活性な化学種、特に不対電子をもつ化学種(ラジカル)は、表面上の原子や官能基と化学反応を起こし、表面の化学結合状態を変化させたり、表面から原子を引き抜いて気相へ物質移動させたりする。

有機シリコン化合物と酸素を原料とした SiO₂ 成膜プロセスにおいて、有機シリコン分子から解離した CH_x ラジカルは、Si を含んだ前駆体化学種と同様に、基板表面へ入射し化学吸着する。これらがそのまま残留すると、Si-CH_x という終端構造を生成する。そのため Si-O-Si ネットワークが大きく成長できず、光学的・機械的特性が純粋な SiO₂ とは異なってしまう。同じ系で、基板表面近傍に酸素分子が存在する条件下では、プラズマによって活性化された酸素が表面に入射し、CH_x 終端構造を酸化する。酸化された CH_x 基は、CO_x および H₂O の形で気相へと脱離し、表面から除去される。この酸化過程が、Fig. 4 に示す赤外反射吸収スペクトル中の C=O および C-O 結合による吸収バンドとして現れる[56]。

また、シラン(SiH₄)と水素を原料とした、水素化アモルファスシリコン薄膜の成膜プロセスにおいて[7]、プラズマ中には水素ラジカルが大量に生成する。これらは、表面上に存在する Si-H 結合を切断し、H₂ を生成したり、あるいは Si もろとも、SiH_x というラジカルを生成して、気相へと再脱離する。前者の水素引き抜き反応では、表面上にダングリングボンドが形成され、後から入射してくる SiH_x 前駆体のトラップサイトになりうる。一方、後者の Si 引き抜き反応は、成膜とは逆の反応であることから、「化学エッチング」と呼ばれる。

同様の、水素ラジカルによる引き抜き反応が、メチル

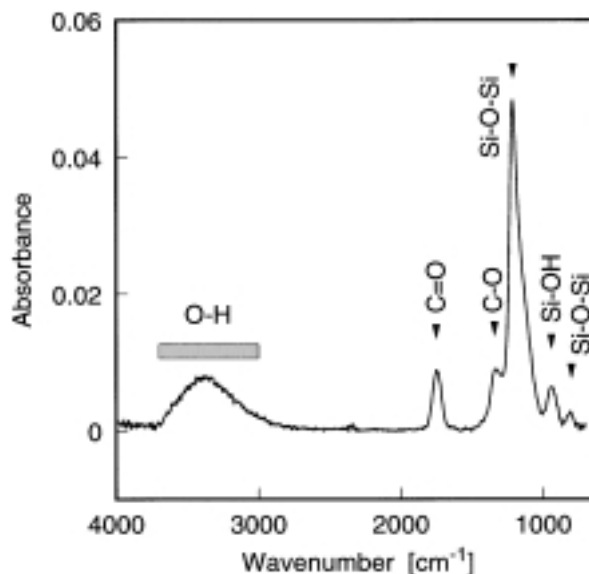


Fig. 4 An infrared absorption spectrum measured by in-situ reflection absorption infrared spectroscopy (IRRAS) during deposition of a SiO₂ film in TMOS-O₂ plasma with an O₂ mixing ratio of 90%. The bands due to C=O (1,730 cm⁻¹) and C-O (1,310 cm⁻¹) are observed clearly. It means that a chemical structure (or a group) containing C=O and C-O is produced with the oxidation reaction of a -CH_x group on the film surface.

系炭化水素ガスおよび水素を原料としたダイヤモンドドライカーボンまたはダイヤモンド成膜プロセスにおいても見られる。特に後者においては、sp² 結合状態のカーボンが、sp³ 結合状態のそれに比較して、水素ラジカルによる化学エッチング速度が速いことが、sp² 結合成分を含まない、ダイヤモンド薄膜形成の重要な要因となっている。

4.4 堆積膜内反応過程

膜に取り込まれた化学種は、常に取り込まれたままの結合状態を保ち続けるわけではない。隣接する原子や官能基との間で化学反応を生じる場合がある。特に、終端構造をなす官能基は、束縛する化学結合が少ないため、物理的に容易に動くことができ、反応を起こす可能性が高い。当然のことながら、この反応性は、官能基が動きやすい表面近傍で最も高く、密度の高い膜内部に進むにしたがって減少する。また基板温度が高いほど、反応性、反応速度はともに高い。

有機シリコン化合物と酸素を原料とした SiO₂ 成膜プロセスでは、気相中に多くの H ラジカルが生成するため、表面上で Si-OH 終端構造を形成しやすい。この OH 基は、近接する OH 基同士で脱水縮合反応を起こし、Si

O-Si結合を形成する。Fig. 5に、室温で成膜したSi-OH基を含むSiO₂膜を、真空中で加熱しながら測定した赤外吸収スペクトルを示す。温度が上がるにつれて、膜内のSi-OH基が減少し、Si-O-Si結合が増加していく様子が観察できる。Si-OH基同士の脱水縮合反応が、たかだか100程度の温度で進行し得るという事実から、その熱エネルギーよりもはるかに高いエネルギーを、局所的にプラズマから様々な形で受け取っている膜表面近傍ならば、より高い速度で反応が進むということが、容易に推測できる。前節で述べたSi-CH₃基と同様、Si-OH基の存在も、SiO₂膜の特性を変化させるため、膜堆積過程で生じたSi-OH基をいかに脱水縮合させ、Si-O-Siネットワークを広げるかが、純粋なSiO₂を成膜するためのキーポイントとなる。単純に考えれば、OH基の易動性、すなわち高い基板温度を与えてやればよいが、これは近年要求が高まりつつある「プロセスの低温化」の流れに反する。基板を低温に保ったままで、Si-OH基の脱水縮合反応を促進させる手法が求められている。

4.5 付加的効果

基板に負のバイアスを印加することによって、プラズマ中に生成した正イオンを積極的に膜表面へ誘導し、イオンによる衝撃を利用する手法がある。Ar⁺など、希ガスイオンによる基板へのイオン衝撃には、作製膜の密着性を向上させたり、膜密度を高めたりする効果がある。イオンエネルギーを適当に制御すれば、作製膜の残留応力や、多結晶膜の優先配向面を制御することも可能である。イオン衝撃にはまた、膜の化学結合状態を変化させたり、表面上での化学反応を活性化させる効果もある。典型的な例の一つが、ダイヤモンドライクカーボン膜の堆積プロセスである。膜中のC-Cネットワークに、sp³結合成分を生じさせるためには、イオンによる衝撃が不可欠である。もしイオン衝撃がなければ、軟らかい高分子的な炭化水素系薄膜しか形成されない。ダイヤモンドライクカーボン膜形成の詳細に関しては、他の文献を参照されたい[8]。基板バイアス印加によるイオン衝撃効果は、プラズマを用いるプロセス全般に共通するテクニックであるが、プロセス圧力が高い場合には、気体粒子の平均自由行程が短いため、イオンが十分に加速できず、基板にバイアスを印加してもあまり効果がない。近年開発されてきたECRプラズマやヘリコンプラズマを用いれば、低い圧力でもプラズマを維持することができるため、イオン衝撃現象を効果的に利用することができる。

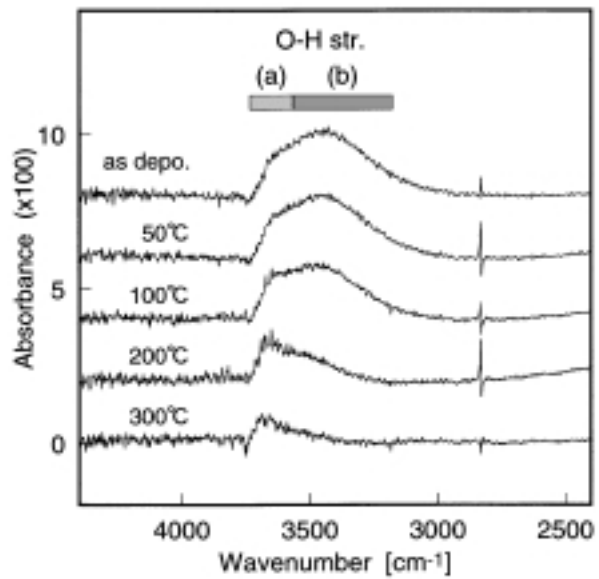


Fig. 5 IRRAS spectra measured in an annealing process after deposition. The absorption band due to O-H stretching vibration consists of two components. The component (a) located ~3,650 cm⁻¹ remains even at 300 °C, while the other component (b) reduces with the dehydration condensation reaction. The latter is broadened and shifted toward lower wavenumber (~3,450 cm⁻¹) because of a strong hydrogen bond.

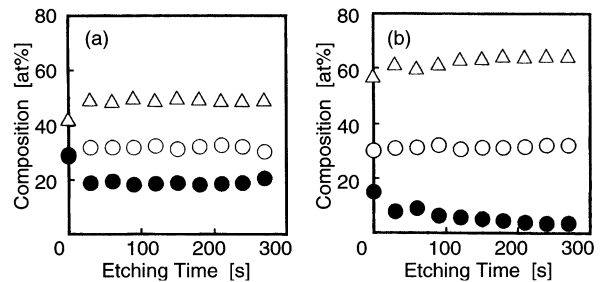


Fig. 6 Depth profiles of the films prepared with TMOS at 25 Pa measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The film deposited without UV irradiation (a) contains a lot of carbon contaminations, whereas the UV-irradiated one has small amount of carbon and the O/Si composition ratio is near to the stoichiometric value.

成膜中の膜表面に光を照射すると、表面上に存在する官能基や、表面に吸着した化学種が、光子を吸収して直接励起される。すなわち、膜表面における化学反応を活性化できる。著者らは、有機シリコン化合物のみを原料としたプラズマCVDによるSiO₂成膜プロセスにおいて、成膜中表面に紫外線を照射する研究を行った[9,10]。Fig. 6に示す作製膜の組成分析結果から明らかのように、紫外線照射効果により、酸素ガスを導入しな

くても, 作製膜へ取り込まれる有機成分が低減されることがわかった。また Suzuki らは, 光照射支援プラズマ CVD を用いた, 低水素含有率, 低残留応力かつ化学量論組成に近い窒化シリコン膜の作製について報告している [11]。光による表面励起現象は, 「光 CVD」という独立したプロセスとして確立されているが, 上記の例に示したように, プラズマ CVD における支援の付加プロセスとしても利用可能である。

4.6 おわりに

プラズマ CVD における薄膜堆積過程を 3 つの過程に分け, それぞれに関係する重要な物理・化学現象を, 特に有機シリコン化合物 - 酸素を原料とした SiO₂ 成膜プロセスを中心に, 具体的な研究例を交えて概観した。プラズマを用いた薄膜形成プロセスは, 一見膨大なエネルギーを要するかのようであるが, 関係する物質量はごく少量であるため, 消費される全エネルギーは少なく, 近年の省エネルギー・省資源の流れにも適している。プロセスの多様性, 制御性と相まって, 今後よりいっそう, プラズマ CVD による薄膜形成プロセスが, 先端材料技術の中で重要な役割を担うことが予想される。

参考文献

- [1] Y. Inoue and O. Takai, Proc. Symp. Plasma Sci. for Materials 8, 21 (1995).
- [2] Y. Inoue and O. Takai, Thin Solid Films 316, 79, (1998).
- [3] Y. Inoue and O. Takai, Thin Solid Films 341, 47 (1999).
- [4] Y. Inoue, H. Sugimura and O. Takai, Thin Solid Films 345, 90 (1999).
- [5] Y. Inoue, H. Sugimura and O. Takai, J. Korean Inst. Surf. Eng. 32, 297 (1999).
- [6] Y. Inoue, H. Sugimura and O. Takai, Thin Solid Films, *in press*.
- [7] 松田彰久: 応用物理 68, 57 (1999).
- [8] H. C. Tsai and D. B. Bogy, J. Vac. Sci. Technol. A 5, 3287 (1987).
- [9] A. Hozumi, H. Sekoguchi and O. Takai, J. Electrochem. Soc. 144, 2824 (1997).
- [10] A. Hozumi, N. Sugimoto, H. Sekoguchi and O. Takai, J. Mater. Sci. Lett. 16, 860 (1997).
- [11] N. Suzuki, T. Yoshikawa, K. Masu, K. Tsubouchi and N. Mikoshiba, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L2316 (1989).