

## 学位論文題名

低周波プラズマ CVD による水素化アモルファスシリコン  
および TEOS を用いたシリコン酸化膜の堆積に関する研究

## 学位論文内容の要旨

非平衡プラズマを利用した薄膜形成法であるプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) は、比較的低温で広い面積に均一な薄膜を堆積できるという特徴を持ち、半導体デバイス作製工程の中の重要位置にある。プラズマ CVD の中でも、イオン種が追従できる電源周波数でプラズマを発生させる低周波プラズマ CVD は、基板非加熱で絶縁膜の堆積が可能な技法である。

最近の半導体デバイス作成工程において基板加工技術の進歩は著しく、基板上に  $1\ \mu\text{m}$  以下の幅の溝を形成することが可能になった。しかし、この基板加工技術の進歩により、半導体デバイス中に使用する薄膜の形成過程に「 $1\ \mu\text{m}$  以下の幅の溝を持つ基板上に段差被覆性の良い絶縁膜を形成する」という課題が生じた。プラズマ CVD は、気体分子と電子の解離衝突で発生する反応性に富む中性種(ラジカル)を主な薄膜材料としており、ラジカルが等方的な熱運動を行っていることから、これまで段差被覆性の良い薄膜の堆積が可能であるとされていたが、従来のモノシラン( $\text{SiH}_4$ )を原料としたプラズマ CVD では、この問題の解決は難しいことが示されている。また、将来、加熱により物性が変化する化合物半導体をデバイス材料として使用することを考えると、薄膜形成過程に一層の低温化が求められることも予想される。すなわち、現在、薄膜形成過程には、 $1\ \mu\text{m}$  以下の幅の溝を持つ基板上に段差被覆性の良い絶縁性薄膜を低温で形成することが求められているのである。

本研究では、まず薄膜の低温堆積を実現できる可能性を持つ低周波プラズマ CVD で水素化アモルファスシリコン膜(以下 a-Si:H 膜と記す)の堆積を試み、この技法の半導体薄膜堆積への適用の可能性を検討した。次に、従来薄膜原料として用いられているモノシラン( $\text{SiH}_4$ )よりも堆積膜の段差被覆性が良いとされている TEOS ( $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ )を原料として低周波プラズマ CVD を行い、段差被覆性の良い絶縁膜の低温堆積を試みた。

本論文は、全 7 章により構成されている。第 1 章は序論であり、現在、低周波プラズマ CVD に残されている半導体薄膜の堆積や、薄膜形成過程に求められている段差被覆性の良い絶縁膜の形成などの課題を提示している。また、本研究で用いる低周波プラズマ CVD の堆積膜の例を示し、さらに堆積膜の段差被覆性の向上が期待できる薄膜原料である TEOS について、その物性や過去の研究例を紹介している。

第 2 章では、本研究で用いる低周波プラズマ CVD の持つ、基板非加熱で薄膜堆積が可能であるという特徴について説明を行っている。また、プラズマ CVD による薄膜堆積の原理の説明を行い、代表的なプラズマ CVD の例を紹介している。

第 3 章では、低周波プラズマ CVD により a-Si:H 膜を堆積し、膜質の評価を行っている。膜質評価の結果、堆積した a-Si:H 膜は、暗導電率  $4 \times 10^{-9}\ \text{S/cm}$ 、光導電率  $5 \times 10^{-4}\ \text{S/cm}$  を持ち、

従来堆積されているa-Si:H膜と等価な性質を持つ薄膜であることが確認された。また、ドーピングによる価電子制御が可能であることも実証され、低周波プラズマCVDが半導体薄膜の堆積に適用可能であることが示された。

第4章では、TEOSの低周波プラズマCVDの薄膜原料としての使用可能性を判断するため、発光分光分析法を用いてTEOSの低周波プラズマの解析を行っている。その結果、プラズマ中にシリコン原子が発生していることが確認され、TEOSは低周波プラズマCVDの薄膜原料として十分に使用可能であることが明らかになった。しかし同時に、酸素原子からの発光が確認されないことから、TEOSプラズマからシリコン酸化膜の堆積を行うと、酸素の不足した薄膜が堆積される可能性があることも示された。従って、酸素原子を供給できるガスをTEOSに混合することが必要になり、そのガスとして酸素( $O_2$ )と亜酸化窒素( $N_2O$ )を検討した結果、酸素を混合したプラズマから強い酸素原子からの発光が確認された。この結果に基づき、本研究で行うシリコン酸化膜の堆積には、TEOSと酸素の混合ガスを使用することを決定した。

第5章では、第4章で決定したTEOSと酸素の混合ガスを用いてシリコン酸化膜の堆積を試み、堆積した薄膜の物性を評価している。同時に、各物性の堆積基板温度依存性を測定し、本研究の目的の一つである薄膜の低温堆積が、低周波プラズマCVDにより実現されているか否かを調べている。これらの実験を行う前に、TEOSと酸素の混合比と薄膜の堆積率の相関からTEOSと酸素の最適な混合比はTEOS: $O_2$ =1:30であることを導いた。この混合比はTEOSが最も効率的に使用される混合比の中で最も大きな堆積率を示す混合比である。この混合比を用いて堆積した薄膜の堆積率、エッチングレート、および赤外線吸収スペクトルの堆積基板温度依存性から、基板温度80℃未満で堆積した薄膜は、構成原子の再配列が不十分なため多孔質な薄膜であることを示し、緻密な薄膜を堆積するためには堆積基板温度を80℃以上として堆積を行う必要があることを示した。次に、堆積したシリコン酸化膜の抵抗率と絶縁耐力の堆積基板温度依存性を測定し、堆積基板温度150℃以上で堆積したシリコン酸化膜は、絶縁膜に求められている抵抗率 $10^{15}\Omega\text{cm}$ 以上、絶縁耐力 $10^6\text{V/cm}$ 以上という条件を満たしていることを示した。一般に行われている高周波プラズマCVDによるシリコン酸化膜の堆積基板温度が300℃程度であることを考えると、低周波プラズマCVDを用いることによりシリコン酸化膜の低温堆積が実現できたことがわかる。次に、TEOSを薄膜原料として用いたことにより期待される、段差被覆性の良い薄膜の堆積が行われているか否かを確認するため、細溝を持つ基板上に薄膜を堆積し、その断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。その結果、TEOSから堆積した薄膜は、等しい堆積基板温度でモノシランから堆積した薄膜よりも良い段差被覆性を示すこと、堆積基板温度200℃でTEOSから堆積した薄膜は幅 $1\mu\text{m}$ 以下の細溝上にも段差被覆性良く堆積していることを確認した。以上の結果は、本研究の目的である段差被覆性の良い絶縁膜の低温形成が達成されたことを示している。

第6章では第5章で行った実験の結果発生した「TEOSと酸素の混合ガスプラズマ中に、炭素原子が存在しているにもかかわらず、堆積膜からは炭素原子が検出されない」という疑問に対する検討を行っている。行った実験はプラズマ中に存在するCO分子からの発光の時間変化測定、および炭素原子を含んでいるシリコン酸化膜に酸素プラズマ処理を行った後の薄膜の構成原子分析である。これらの実験の結果、TEOS分子に含まれていた炭素原子は、堆積膜中に取り込まれてもプラズマ中で発生している酸素原子により安定なCO分子の形で引き抜かれるため、堆積膜中に炭素原子が残留しないことが示唆された。従って、酸素原子を供給できないガスとTEOSを混合した場合、堆積膜中に炭素原子が残留することが予想されることから、TEOSと窒素( $N_2$ )の混合ガスプラズマを用いて堆積した薄膜の構成原子を測定した。その結果、予想したように堆積膜中に炭素原子が存

在することが確認された。

第7章は結論であり、本論文各章で述べた結果についてまとめている。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 田 頭 博 昭  
副 査 教 授 酒 井 洋 輔  
副 査 教 授 長 谷 川 英 機  
副 査 教 授 武 笠 幸 一  
副 査 教 授 福 井 孝 志

## 学位論文題名

### 低周波プラズマ CVD による水素化アモルファスシリコン および TEOS を用いたシリコン酸化膜の堆積に関する研究

プラズマ中のイオンが励起電源周波数に追従し得るような、商用周波を含む低周波で発生された非平衡プラズマによる材料プロセスは、比較的低温で薄膜の形成が可能であるという特徴をもっており、モノシランガスを原料として窒化シリコンや酸化シリコンを基板非加熱で堆積することも不可能ではない。

本研究はこのような特徴をもつ低周波プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) を用いてモノシランを原料としたアモルファスシリコン薄膜の堆積および TEOS を原料としたシリコン酸化膜の形成を試みた結果をまとめたもので、全 7 章からなっている。

第 1 章は序論でプラズマ CVD の課題である低温化および段差被覆性の向上について紹介するとともに、本研究で用いる低周波プラズマ CVD による薄膜堆積例や、段差被覆性の向上が期待し得る原料である TEOS の物性およびこれを用いて薄膜堆積を行なった例を示し、さらに本論文の構成を示している。

第 2 章は低周波プラズマ CVD の原理と特徴について紹介している。13.56MHz の RF を用いるプラズマプロセスが多い中で、イオンが電源周波数に追従して動き、従って堆積膜に対し適度なイオン衝撃を与えることができ、基板非加熱で膜堆積ができる点が低周波プラズマプロセスの基本的特徴であることを紹介している。

第 3 章は低周波プラズマによる水素化アモルファスシリコン薄膜の堆積を行なった結果を述べている。基板温度 200°C で堆積を行なった膜の評価の結果、暗導電率  $4 \times 10^{-9} \text{Scm}^{-1}$ 、光導電率  $5 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$  を示し、光導電率と暗導電率の比は  $10^5$  の値を持ち、従来 RF プラズマプロセスによって 300°C 程度の基板温度で堆積された薄膜と遜色ない性質の薄膜であることが示されプロセスの低温化が行なわれたことを確認している。さらにドーピングによって価電子制御も可能であることを示し、基本的には低周波プラズマ CVD によってアモルファスシリコン膜の堆積が従来法と同様に可能であることが示されている。

第 4 章から第 6 章は TEOS を用いたシリコン酸化膜の堆積に当てられている。低周波プラズマプロセスによるシリコン酸化膜の堆積はシランを原料として行なわれているが、段差被覆性が、従来の方法によるのと同様やや不満足な点があった。この改善がこれらの章の重要な目的である。まず第 4 章では従来研究されたことがほとんどない TEOS プラズマの性質を発光スペクトル分光によって行なっている。その結果 TEOS 蒸気圧力 0.5 Torr 以下でないとい堆積に適した電極間に広がったプラズマが形成されないこと、プラズマからシリコン原子のスペクトルが得られ、シリコン原子が存在し薄膜堆積が可能と思われ

ること、さらに酸素原子の発光が見られないことから、シリコン酸化膜の形成にはストイキオメトリ的に酸素が不足する可能性が高いことが示された。

第5章では前章の結果からTEOS酸素混合ガスを用いてシリコン酸化膜の堆積を行ない堆積膜の物性を評価している。堆積率がTEOSの最も効率的な使用のもとで最大となる点を調べた結果、TEOSと酸素の混合比が1:30が最適であることを明かにした。また、基板温度を80℃以上とすることによって良質な膜形成が可能であること、さらに基板温度を150℃以上とすると抵抗率 $10^{15} \Omega \text{cm}$ 以上、絶縁耐力 $10^6 \text{Vcm}^{-1}$ の優れた膜の生成が可能であることを見出している。従来のRFによる堆積が300℃以上の基板加熱を必要としていたことを考えると基板の低温化が実現されていると判定される。段差被覆性は走査型電子顕微鏡写真をもとにモノシランから堆積したものよりも優れていることを確認され、基板温度200℃で幅1 $\mu\text{m}$ の細溝をも段差被覆性よく被覆しうることを明らかにした。

第6章ではTEOSは炭素原子を含むがこれを分解して形成された薄膜は炭素原子を含まないことを示している。さらにそれは膜中に一時的に炭素原子が取り込まれても酸素原子により膜表面から引き抜かれることによることを明らかにしている。

第7章は結論であり、各章の結果を総括している。

これを要するに本論文は、商用周波数を含む低周波電源を用いたプラズマプロセスにより、従来法よりも低い基板温度でこれに比肩する電気的性質と段差被覆性をもつアモルファスシリコン膜とシリコン酸化膜の作製が可能であることを実証し、低周波プラズマCVDの有効性を明らかにしたもので、電気電子材料工学に貢献するところ大である。

よって著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。