

CVD 薄膜成長時の表面・気相両化学過程の複合リアルタイム解析

Real time analysis of growing process of CVD thin films.

代表研究者 東北大学工学部材料物性学科助教授 和田山 智正
Assoc. Prof., Dept. of Materials Sci., Faculty of Engng., Tohoku Univ.
Toshimasa WADAYAMA

Real time analysis of thin films growing under chemical vapor deposition (CVD) conditions is a key to comprehensive understanding of the CVD processes and, further, the development of new sophisticated materials. Polarization modulation IR spectroscopy (PM-IR) can provide direct information about the dynamic behavior of chemical species on solid surfaces over wide pressure and temperature ranges. In the present study, we applied the PM-IR as well as a quadruple mass spectrometry (QMS) to the real time analysis of the deposition process of (1) W through the reaction between a-Si:H and WF_6 and (2) SiN_x using photochemical reaction of Si_2H_6 and NH_3 . The results are summarized as follows.

(1) IR absorption bands due to species (SiH_3 and SiH_2) incorporated in the a-Si:H were decreased in intensity during exposure of WF_6 . The reduction rate was faster for the SiH_3 species than for the SiH_2 species. The mass spectrometric analysis revealed that evolution of H_2 into the gas phase took place prior to that of silicon fluorides. These results suggest that WF_6 reacts preferentially with the SiH_3 species present in the hydrogen-rich layer.

(2) Two bands ascribable to $\nu Si-N$ modes were observed. In the initial stage of the deposition, a band appeared at 965 cm^{-1} , whose intensity was nearly unchanged during the deposition. As the film was deposited further, a new band emerged around 1030 cm^{-1} which grew rapidly, dominating the spectrum. Upon admission of F_2 in to the cell, the 965 cm^{-1} band decreased in intensity, while the band at 1030 cm^{-1} increased. Further, the F_2 admission lead to evolution of SiF_4 into gas phase. The results suggest that the presence of silicon-rich growing surface layer, which converts into a stable network of silicon nitride.

研究目的

化学気相堆積 (CVD) 法による薄膜堆積過程は、原料ガスの気相中における励起・分解、それらの基板上での反応、生成物の基板表面から気相への脱離などから成り立つ複雑な現象である。したがって膜成長機構の研究においては、堆積に寄与する化学種の動的挙動を表面及び気相の両面から把握することが必要不可欠である。同様のことはドライエッチング過程に対してもあてはまる。しかしながら、実験事実に基づいた成膜あるいはエッチング過程についての分子論的議論は非常に数少ない。たとえば、CVD法を用いて成膜したSi系薄膜あるいはLSIなどにおいてゲート材として用いられるW薄膜に対する従来の研究は、

デバイスとしての物性の向上を主目的としており、それらの物性と薄膜自身の“化学的”な構造との関連についての議論は間接的な知見に基づくため堆測の域を出ていない。この原因の一つに、表面科学研究において有用な電子分光法がその圧力による制限のため、実際のCVD過程への応用が困難であることが挙げられる。本研究の主眼は、固体表面(基板)上において進行する機能性薄膜の堆積あるいはエッチング過程を、表面及び気相反応の観点から分子レベルでリアルタイム解析することにある。具体的には、表面反応のその場 (*in situ*) 分析法として偏光変調赤外分光法 (PM-IR) を、また気相反応のその場分析法として四重極質量分析法 (QMS) を用いる。偏光変調赤

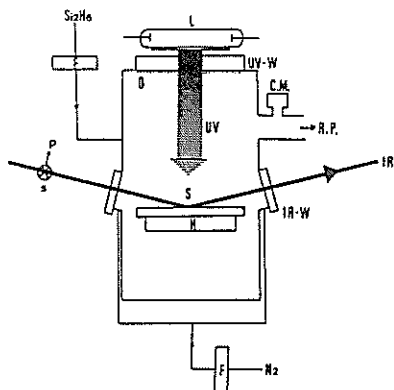


図1. その場赤外測定用堆積セル.

外分光法 (PM-IR) は、気相分子の赤外吸収と試料 (薄膜) からの自然発光の双方を除去することが可能であり、高温・高圧下にある表面化学種の動的挙動をその場測定できる数少ない手法である。この方法に気相に存在する原料分子や反応生成物などの QMS 法による測定を結合する。以上より、CVD 過程を表面及び気相の両面からリアルタイムで複合解析するための新たな測定手法を得て、半導体および金属薄膜成長過程ならびにそのドライエッチング過程を総合的に理解するための基礎的知見を明らかにすることを目的とする。

研究経過

図1に本研究で用いたその場赤外測定用の CVD セルの概略を示した。赤外光透過窓に対しては N_2 を直接吹き付けることによって、膜堆積過程での赤外光透過率の低下を防いだ。原料ガスや反応生成物は、基板近傍から細管及び微量流量調整バルブを通じ、差動排気された四重極質量分析計へ導き質量分析した。

研究計画の段階では、六フッ化タンゲステン (WF_6) とモノラシン (SiH_4) による W 薄膜選択成長過程について複合その場測定を行う予定であった。しかしながら、実際に W の堆積を行ったところその速度は 50-80 nm/min 程度と非常に高速であった。一方、我々の偏光変調赤外分光計の波長走査速度は回析格子を用いる関係上 30-50 cm^{-1}/min 程度であり、W 膜選択成長過程のリアルタイム測定は本質的に困難であることが分かった。そこでまず、光 CVD 法や SiH_4/F_2 間気

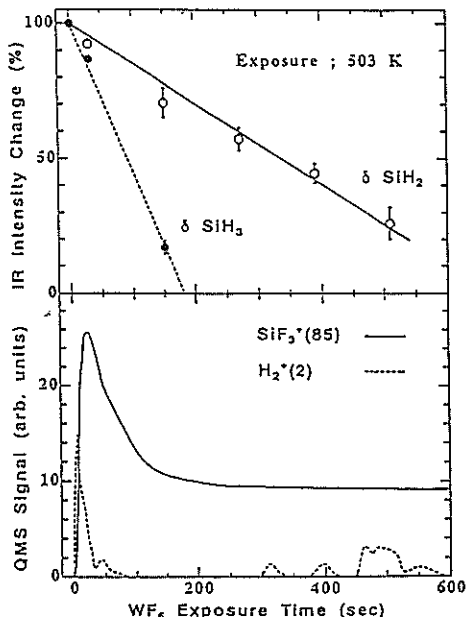


図2. 赤外吸収および QMS 信号強度の WF_6 暴露時間依存性.

相反応を利用する化学堆積法を用いてアモルファスシリコンの堆積を行い、堆積過程で取り込まれる水素化シリコン (SiH_x) やフッ化シリコン (SiF_x) などの化学種が WF_6 の暴露によりどのように変化するかを赤外分光法により検討した。さらにこの時、気相中の反応生成物をその場質量分析した。また CVD 法による窒化シリコン (SiN_x) 膜については、その堆積過程及び F_2 によるエッチング過程について表面・気相両面から複合その場分析した。

研究成果

(1) a-Si/ WF_6 間反応: Si_2H_6 を原料とし基板温度 323 K で光 CVD 法により a-Si:H を堆積すると、水素は膜中に SiH_3 と SiH_2 の二つの形で取り込まれることが赤外測定の結果から分かった。図2は 323 K で堆積した a-Si:H に 503 K で WF_6 を暴露した場合の、 SiH_3 と SiH_2 種の赤外吸収強度および副生成物として気相中に放出されるフッ化シリコン (SiF_3^+) と水素 (H_2^+) 量の経時変化について示したものである。この時、a-Si:H 上への W の堆積はオージェ電子分光法 (AES) によって確認した。 WF_6 の暴露による二つの水素

化シリコン種の赤外吸収強度の減少率には差異がみられ、 WF_6 導入後 200 秒では SiH_3 種はほぼ消失しているのに対して、 SiH_2 種の場合その約 30% が反応によって失われているにすぎない。一方気相中に放出される生成物についてみると、反応の初期に水素がフッ化シリコンに先立ち発生することが分かる。従来の高分解能電子エネルギー損失分光法 (HR-EELS) やその場赤外分光法による研究によれば、CVDa-Si: H はその内部に比較し SiH_3 や SiH_2 などの高次の結合水素に富む成長表面層を有することが報告されている。今回成膜した a-Si: H についても、堆積過程における高次水素化シリコンの赤外吸収強度の変化からそのような成長表面層の存在が推定された。以上より、(a) 今回の条件で成膜した a-Si: H には SiH_3 種に富む成長表面層が存在すること、(b) WF_6 は成長表面層中の SiH_3 種と優先的に反応し W の堆積が起こること、(c) 反応にともない水素やフッ化シリコンといった反応生成物が気相中に放出されることが結論される。W の a-Si: H 上への堆積過程をモデル的に図 3 に示した。

化学堆積法により得た a-Si: H: F 膜に対して同様の実験を行ったところ、 SiF_x 種の WF_6 に対す

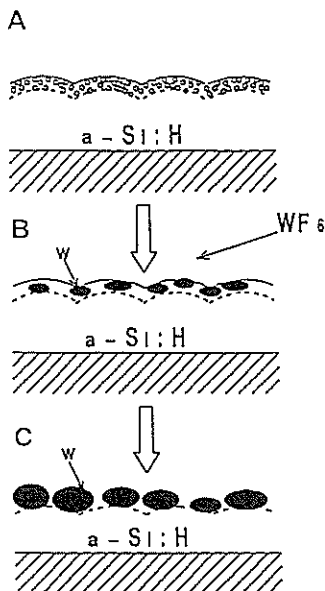


図 3. a-Si: H 上への W 堆積モデル, ○; 高次結合水素, ●; W.

る反応性は SiH_x 種に比較し著しく高いことが分かった。これは WF_6 と Si 原子間反応による W の堆積が、フッ化シリコンの生成をともなって進行することに関連していると考えられる。

(2) 光 CVD SiN_x 堆積および F_2 エッチング過程: 図 4 に基板温度 373 K, $Si_2H_6/NH_3=10/150$ ccm, $N_2=50$ ccm, 全圧 1.4 Torr の条件で SiN_x の成膜を行った場合の Si-N 伸縮振動領域のスペクトル変化を示した。成膜開始 15 分の測定 (A) では 965 cm^{-1} にのみ吸収帯が認められる。30 分後 (B) の測定からは新たに 1030 cm^{-1} にも吸収帯が現れ時間とともにその強度が増加している。ところで同一条件で KBr 基板上に作成した SiN_x 薄膜を赤外透過法により測定するとそのメインピークは 850 cm^{-1} 付近に現れた。すなわち、反射スペクトル上のメインピークは透過スペクトルに比べ約 200 cm^{-1} も高波数シフトしている。これは薄膜の屈折率の異常分散による見かけ上のものと考えられるので、透過法により求めた吸収係数から Kramers-Kronig 変換を用いて屈折率を算出し、反射スペクトルを理論計算した。その結果 (スペクトル E) は実測によく一致しており、吸収帯が μSiN に基づくことが確認される。

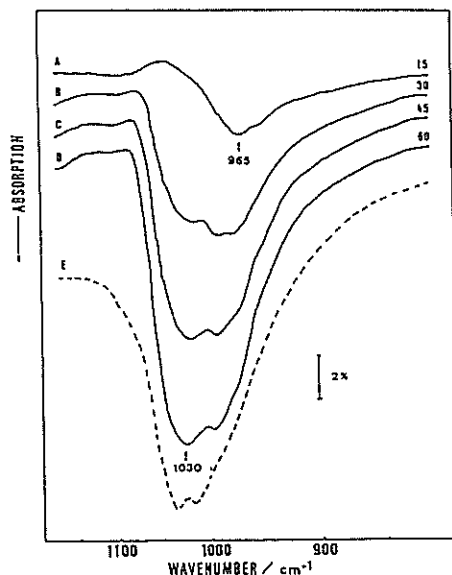


図 4. SiN_x 薄膜堆積過程における赤外スペクトル変化.

ところで、図4において2本の吸収帯が認められることは2種類のSi-N結合の存在を意味する。1030 cm^{-1} の吸収強度は成膜時間に対してほぼ直線的に増加しており、この吸収が薄膜中のSi-Nネットワークに対応し、それが堆積時間に比例して成長することを示唆する。一方、965 cm^{-1} の吸収強度は時間によらずほとんど変化しない。他の条件を一定とし NH_3 流量のみを150から50 ccm に低下させると(気相中におけるSi/N比を増加させると)、965 cm^{-1} のバンド強度が1030 cm^{-1} に比し相対的に強くなる。このことから965 cm^{-1} は、膜成長表面に存在するSiが過剰に配位した窒化シリコンのSi-N結合に対応することが考えられる。

堆積後の SiN_x 膜に対して F_2 を暴露した場合の赤外スペクトル変化についてみると、965 cm^{-1} 付近の吸収強度が減少するとともに1030 cm^{-1} の吸収強度が増加した。質量分析の結果から、このとき気相中に放出される主な反応生成物はSi原子がフッ素系エッチャントによりエッチングされる際に生成する SiF_4 であった。成長表面の過剰なSiを含む窒化シリコン層には当然Si-Si結合が存在するであろう。そのようなSi-Si結合は、膜内部のネットワークを形成する安定なSi-N結合に比べ F_2 との反応により容易に切れることが予想される。したがって実験結果は、 F_2 暴露により生成したSiの未結合手が近傍の窒素と再結合することにより安定なSi-N結合を形成し、その一部が SiF_4 となって気相中に放出されたものと説明される。

今後の課題と発展

PM-IRのもつ最も重要な特長は、その応用範囲の広さにある。すなわち赤外吸収を示す試料であれば、本研究で得られたような薄膜堆積過程や

ドライエッチング過程における表面化学種の変化に関する情報が得られると期待される。また気相化学種についてのQMSによる結果を加味して総合的考察を行えば、膜質制御において重要な指針が得られるであろう。本研究においてはSi系薄膜の堆積及びエッチング過程を取り上げたが、今後はアルキルアルミニウムなどの有機金属を原料とするMOCVD過程にも応用可能であろう。

今回用いた偏光変調赤外分光計は、回析格子をモノクロメーターとする分散型分光計に偏光変調を行うための固定偏光子とチョッパーを組み込んだものである。そのため波長の走査速度が本質的に遅く、W選択成長過程のような比較的高速な膜堆積表面過程をリアルタイムで追跡することは困難であった。このような問題の解決法の一つとして、フーリエ変換赤外分光計(FTR)に偏光変調法を導入することを挙げることができる。また今回の測定装置とAESやXPSといった電子分光装置を一つのチャンパーに組み込み、試料を大気に曝すことなくより高次の複合分析を行えばCVD化学過程に対する総合的理解がさらに深まるであろう。

謝辞 今回の研究助成により、薄膜気相成長過程やそのドライエッチング過程について表面および気相の両面から分子レベルで検討を加えることが可能となりました。ここに紙上を借りて関係各位の皆様へ感謝の意を表します。

発表論文リスト

- T. Wadayama, H. Shibata, T. Ohtani and A. Hatta: *In-situ* infrared and mass spectroscopic study of the reaction of WF_6 with hydrogenated amorphous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 61(1992)1060.
和田山智正: 薄膜気相成長過程のその場赤外分光 分光研究, 41 (1992) 301.