

# ECR プラズマによる Si の陽極酸化

森本 泰生\*・石川 和男\*・長尾 圭吾\*  
小柳 剛\*\*・松原 覚衛\*\*

## Anodization of Si using ECR Plasma

Yasuo MORIMOTO\*, Kazuo ISHIKAWA\*, Keigo NAGAO\*  
Tsuyoshi KOYANAGI\*\* and Kakuei MATSUBARA\*\*

### Abstract

The plasma anodization was carried out in electron cyclotron resonance (ECR) microwave plasma. The uniform oxide layers with the same oxygen concentration as SiO<sub>2</sub> were obtained at low temperatures. The growth of the oxide layers was studied with relation to the electron temperature, electron density, and optical emission intensities from the activated particles in the ECR plasma, which were measured by a double probe method and an optical emission spectroscopy analysis, respectively. The result suggests that the generation of O\* atomic radicals plays an important role of the growth of oxide layers.

### 1. はじめに

プラズマ陽極酸化は、放電により発生した酸素プラズマの中で、正のバイアス電圧を印加して、金属や半導体を酸化させる方法である。このプラズマ陽極酸化は、熱酸化と比較して、はるかに低い温度で行うことが可能で、またドライ・プロセスであるために試料の清浄さが保たれやすく、他の真空プロセスとも両立しやすいことなどから、近年、半導体デバイスへの利用が検討されるようになった<sup>1)</sup>。

陽極酸化の機構は複雑で不明な点が多いが、一般には次のようなことが言われている。酸化膜の成長は酸化膜中の酸素及び酸化される物質の移動に律束される<sup>2)</sup>。また、基板表面の原子状に解離したO<sup>-</sup>イオンが大きく関係している<sup>3)</sup>。O<sup>-</sup>イオンの多くは、試料表面に付着している中性粒子(O<sub>2</sub>, O\*など)に電子が衝突することによって発生し、このため、プラズマ中のO\*原子ラジカルなどの活性種が大いに酸化に関係する。

酸素プラズマの発生には、直流放電、高周波放電、マイクロ波放電などが用いられているが、これらの中で静磁界中でマイクロ波放電を行う ECR (Electron Cyclotron Resonance, 電子サイクロトロン共鳴) 放電は、従来の高周波放電に対して次に示すような特長をもっている<sup>4)</sup>。

- (1) 低ガス圧 (10<sup>-5</sup>~10<sup>-3</sup>Torr) で安定な放電が維持できる。
- (2) 高活性、高イオン化率のプラズマである。
- (3) 熱フィラメントをもたないため、反応性ガスに対して安定に動作する。

これらの特長は、薄膜の形成や金属の表面改質に応用する上で、低温成長、膜質向上などの点で非常に有効である。

本研究では、ECR プラズマを用いて、低ガス圧、低温度で Si の陽極酸化を行った。また、ダブル・プローブ法とプラズマ発光分光分析法により ECR プラズマの診断を行って、プラズマの電子温度、電子密度、及びプラズマ中の活性種が Si の酸化に及ぼす影響を調べた。

\*大学院電子工学専攻

\*\*電子工学科

## 2. 実験装置

本研究に用いた実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。この装置は、プラズマ生成室、試料室、マイクロ波をプラズマ生成室に供給するマグネトロン及び導波管、磁界発生用の空芯コイル、マグネトロン発振用、直流磁界発生用、基板バイアス用の電源、及びガス導入系と排気系から構成されている。

マグネトロンで発振したマイクロ波 (2.45GHz) は導波管によりプラズマ生成室上部の石英窓を通して導入される。プラズマ生成室は、長さ20cm、内径19cmの円筒型で  $TE_{113}$  モードの空洞共振器となっており、周囲には2.45GHzのマイクロ波での ECR 条件をみたす875 Gの磁界を印加するための空芯コイルが配置してある。

試料台はプラズマ生成室から4cm下方の試料室内に設置し、また、試料表面に設けた電極に正の電圧を印加できるようにになっている。

酸素ガスはプラズマ生成室に導入され、排気は油拡散ポンプと油回転ポンプで行った。

## 3. 実験方法

### 3.1 ダブル・プローブ法

プラズマ中に置かれた2本のプローブ間に電圧を印加し、このときに得られるプローブ間に流れる電流を測定することにより、電子温度  $T_e$ 、電子密度  $N_e$  を求めた。本実験では、直径0.1mmのW線で、長さ5mm、間隔5mmのダブル・プローブを試料台近傍に設置し、酸化させる Si 試料直前での電子温度  $T_e$ 、電子密度  $N_e$  を測定した。

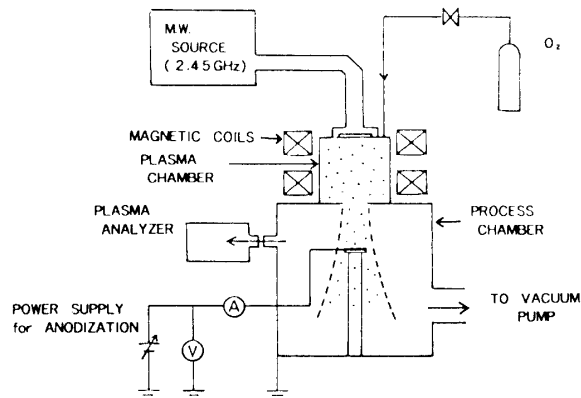


Fig. 1 Experimental system.

### 3.2 プラズマ発光分光分析

プラズマ中で種々の過程により励起した原子や分子が、低いエネルギー状態に移移する際に発する光のスペクトルを分析することにより、プラズマ中の活性種の同定を行った。本実験では、試料室前面の石英の窓を通して、ECR 酸素プラズマの発光をモノクロメータにより分光して、光電子増倍管で検出した。測定波長範囲は300~800nmである。

### 3.3 Siの陽極酸化

酸化を行う試料は20mm×10mmのSiウエハを用い、マイクロ波パワーを800W一定として、酸素ガス圧を  $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4}$  Torr と変化させた。基板バイアスは酸化電流が70mA一定となるように(10~50V)印加し、基板は加熱せず、2時間酸化を行った。

酸化した試料は赤外線透過スペクトルを測定し、酸化の状態を調べた。また、オージェ電子分光法により深さ方向の酸化膜の組成を調べた。

## 4. 結果と考察

### 4.1 ダブル・プローブ法

ECR 放電による酸素プラズマの電子温度  $T_e$ 、及び電子密度  $N_e$  のガス圧依存性をそれぞれ Fig. 2, 3 に示す。電子温度  $T_e$  はガス圧の低下に伴い単調に増加し、 $1 \times 10^{-4}$  Torr で約10eVと最も高くなっている。これは、ガス圧が低くなるにつれて電子の平均自由行程が伸び、そのために電子サイクロトロン共鳴によって十分に電子が加速されているためと考えられる。

一方、電子密度  $N_e$  はガス圧の増加に伴い増加し、 $4 \times$

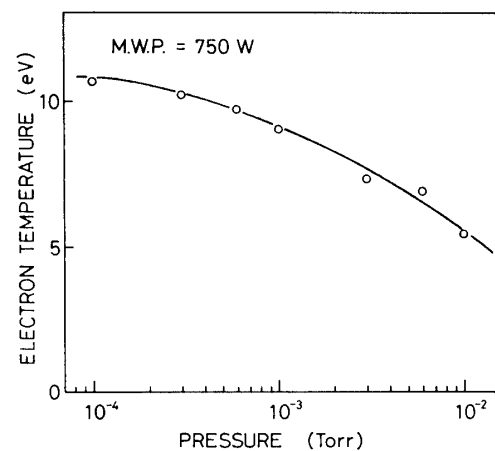


Fig. 2 Dependence of electron temperature on oxygen gas pressure.

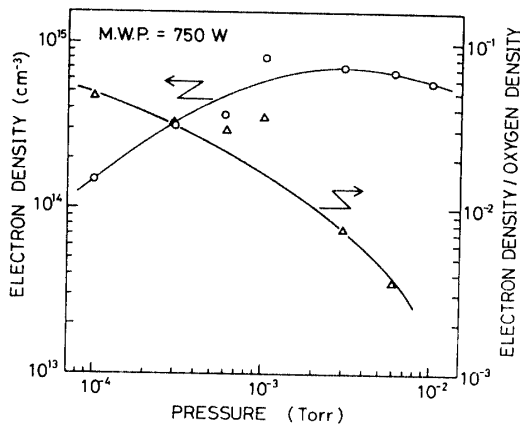


Fig. 3 Dependence of electron density and ratio of electron density to oxygen molecule density on oxygen gas pressure.

10<sup>-3</sup>Torr 付近にピークがみられる。これは、酸素分子の増加に伴い電離した酸素分子、原子が増えるために、電子密度  $N_e$  が増加するものと考えられる。そこで、電子密度  $N_e$  を酸素分子密度で割った値、すなわち酸素プラズマの電離度に相当する値を求め、そのガス圧依存性を同図に合わせて示した。電子密度  $N_e$  はガス圧が上昇するにつれて、増加しているのに対して、酸素分子密度に対する比は、ガス圧の低下に伴って単調に増加しており、ガス圧が低くなるほど酸素プラズマの電離度が高くなっていることがわかる。

4.2 プラズマ発光分光分析

Fig. 4 にマイクロパワー800W、酸素ガス圧  $3 \times 10^{-3}$ Torr での ECR プラズマの発光スペクトルを示す。このスペクトルで、520nm, 559nm, 593nm, 633nm に  $O_2^+$  分子イオンによる発光が、また、616nm, 777nm, 845nm に  $O^*$  原子ラジカルによる発光が確認された。このスペクトルから、ECR プラズマは活性度の高い  $O_2^+$  分子イオン、または原子状に解離した  $O^*$  原子ラジカルが多く存在していることがわかった。

これらの活性種による発光強度のガス圧依存性を調べた。Fig. 5 はマイクロパワーを800W、ガス圧を  $5 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ Torr の範囲で変化させたときの  $O_2^+$  分子イオン (559nm)、 $O^*$  原子ラジカル (777nm) からの発光強度をガス圧で割った値のガス圧依存性である。プラズマの発光強度は、上位準位へ励起する粒子数に比例するから、発光強度を励起する前の全粒子数、すなわちガス圧で割った値はその準位へ励起する遷移確率を表す量となる。どの活性種からの発光強度もガス圧の低下に伴い急激に増加している。これは、低ガス

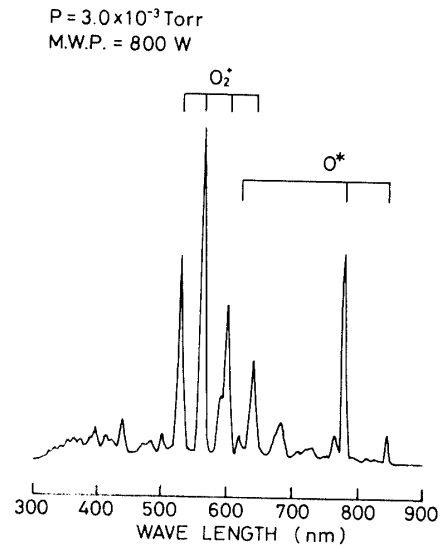


Fig. 4 Optical emission spectrum from oxygen ECR plasma.

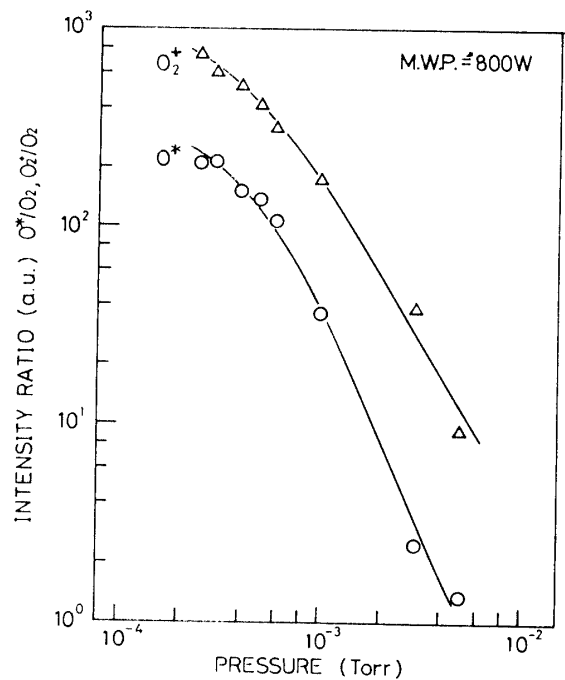
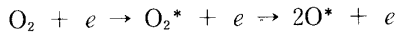


Fig. 5 Dependence of normalized emission intensities from  $O_2^+$  ions (559nm) and  $O^*$  radicals (777nm) on oxygen gas pressure.

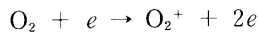
圧になるほど、電子サイクロトロン共鳴によって十分加速された電子が衝突し、これらの活性種が生成する確率が高くなるためと考えられ、ガス圧が低下するほど、より電離度、解離度の高いプラズマが生成していることを示唆している。

これらの活性種のうち、 $O^*$  原子ラジカルは  $O_2$  分子の

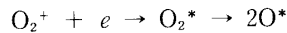
解離エネルギーが約 5 eV 程度のエネルギーをもつ電子の衝突により、以下に示す反応によって発生する<sup>5)</sup>。



一方、 $O_2^+$ 分子イオンは、約12eVのイオン化エネルギー以上のエネルギーをもつ電子の衝突で発生する<sup>5)</sup>。



また、ここで生成された  $O_2^+$ 分子イオンは、次に示す二次的反応により  $O^*$ 原子ラジカルに解離することもある<sup>5)</sup>。



$O_2$ 分子に関する電子の衝突断面積は、電子温度が10 eV ぐらいまでは単調に増加する<sup>6)</sup>。本実験での ECR プラズマでは、Fig. 2 に示したように電子温度は約 5 ~ 11 eV と高く  $O^*$ 原子ラジカルや  $O_2^+$ 分子イオンを生成するに足りうるエネルギーをもつ電子が十分存在すると考えられる。また、この電子温度は低ガス圧になるほど高く、そのためこれらの反応が起こる確率は、低ガス圧ほど高くなって、これらの活性種のできる割合が増加すると考えられる。

### 4.3 Si の陽極酸化

Fig. 6 はマイクロ波パワーを800W、酸化電流を70mA と一定とし、ガス圧を  $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4}$ Torr の範囲で変化させて Si の酸化を行った試料の赤外線透過スペクトルである。このスペクトルに見られる  $1100\text{cm}^{-1}$  付近の吸収ピークは Si-O-Si の伸縮モードによるもので、最も強く現れている。また、 $800\text{cm}^{-1}$  と  $450\text{cm}^{-1}$  付近には  $SiO_2$  による吸収ピークが見られている。いずれの吸収ピークもガス圧が低いほど、その吸収強度は強くなっている。

その様子を調べるために、これらの吸収ピークの面積のガス圧依存性を Fig. 7 に示す。これらの吸収ピーク的面積は、試料中に含まれる酸素の量、すなわち Si の酸化の割合を示す。この図から、 $O_2$ ガス圧が低くなるにつれて、酸化が進んでいることがわかる。

このガス圧依存性から、陽極酸化における酸化膜の成長にはプラズマ中の活性種と関係があると考えられる。すなわち、Fig. 5 に示すように、 $O_2^+$ 分子イオンや  $O^*$ 原子ラジカルの存在する確率が、ガス圧が低いほど高く、このため、低ガス圧において酸化が進んでいると考えられる。

Si の陽極酸化は、次のようなメカニズムで起こると考えられている<sup>3)9)</sup>。Si 表面に解離した原子状酸素が吸着し、それに正バイアスで引かれた電子が衝突することによって負イオンが生成される。このようにして生成された  $O^-$ イオンが Si-Si 結合を切断し、それによっ

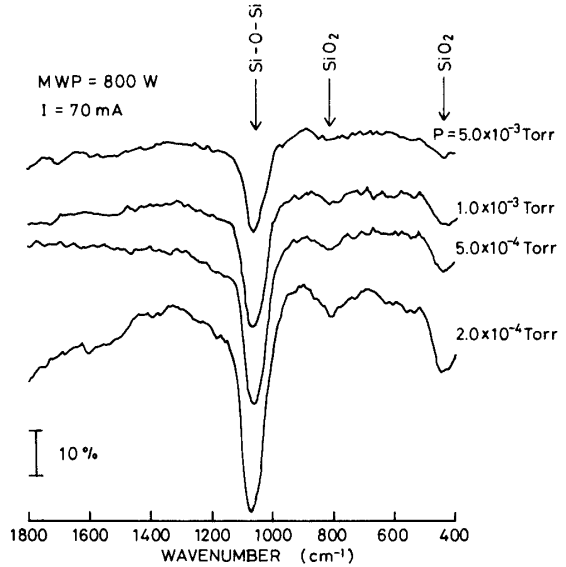


Fig. 6 IR absorption spectra of Si anodized at different oxygen gas pressures.

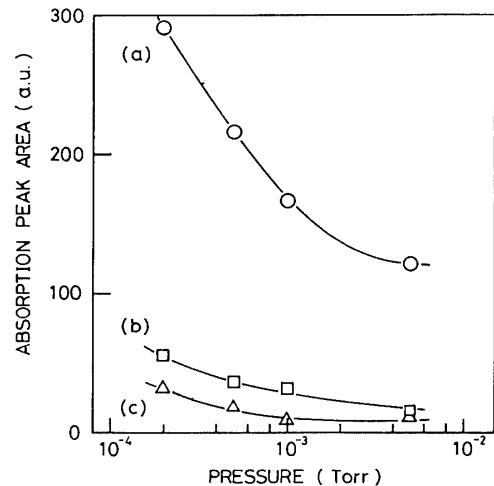


Fig. 7 IR absorption peak areas at (a)  $1100\text{cm}^{-1}$  (b)  $450\text{cm}^{-1}$  (c)  $800\text{cm}^{-1}$  as a function of oxygen gas pressure.

て生じた  $Si^+$ イオンと  $O^-$ イオンの両方が電界によって逆方向に移動し、酸化膜表面と Si 界面との両方で酸化が起こっている。

ECR プラズマ中の活性種のうち、Si に正のバイアスを印加しているため、 $O_2^+$ 分子イオンは反発し、基板には中性である  $O_2$ 分子と解離した  $O^*$ 原子ラジカルが吸着する。しかし、ガス圧が低くなるにつれて、基板上の  $O^*$ 原子ラジカルの  $O_2$ 分子に対する割合が増加するために、Si の酸化が進んでいくと考えられる。

Fig. 8 にオージェ電子分光法による Si と O 濃度の深

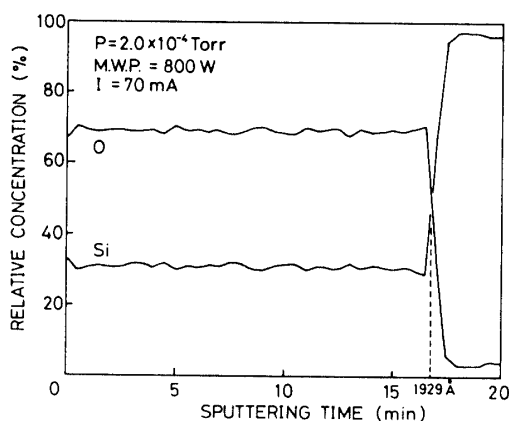


Fig. 8 Depth profile of anodized Si obtained by Auger electron spectroscopy analysis.

さ方向のプロファイルを示す。酸化条件は、ガス圧が  $2 \times 10^{-4}$  Torr, マイクロ波パワーが800W, 酸化電流が70mAで、酸化した時間は2時間である。Si酸化膜は表面より約2000Åの深さまで均一で、SiO<sub>2</sub>の組成比で形成されていることがわかった。

## 5. 結 論

ECRプラズマを用いてSiの陽極酸化を行い、プローブ法及びプラズマ分光法によって測定したプラズマのパラメータと、Siの酸化との関連を調べた。得られた主な結果を以下に示す。

- (1) ガス圧が低いほど電子温度、及び酸素分子に対する電子密度の比が増加することがわかった。
- (2) ガス圧が低くなるにつれてECRプラズマ中のO<sub>2</sub>分子に対するO<sub>2</sub><sup>+</sup>分子イオン、O\*原子ラジカルの割合が増加することがわかった。これは、電子温度が低ガス圧になるほど高く、O<sub>2</sub>分子に対する電子の衝突断面積が増加して、これらの活性種が増加したためと考えられる。
- (3) ガス圧が低くなるにつれて酸化は促進された。これは、酸化に関係するO\*原子ラジカルのO<sub>2</sub>分子に対する割合が増加したためと考えられる。
- (4) ECRプラズマを用いた陽極酸化により、低基板温度、低ガス圧でSiO<sub>2</sub>の組成比をもつ均一な酸化膜が形成された。

## 参考文献

- 1) 「電子材料」編集部：「超LSI時代のプラズマ化学」(工業調査会), p.163 (1983)。
- 2) 菅野卓雄：「半導体プラズマプロセス技術」(産業図書, p.89 (1980)。
- 3) K. Matsumura : J. Appl. Phys., **65**, 15 (1989)。
- 4) 松尾誠太郎：真空, **31**, 27 (1988)。
- 5) 文献1) のp.195-196。
- 6) 小沼光晴：「プラズマと成膜の基礎」(日刊工業新聞社), p.193 (1986)。

(平成2年4月14日受理)