



## 2. CVD, 粒子合成への応用

### 2.2 メゾプラズマ CVD による高速低温堆積技術応用

神原 淳

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

(原稿受付：2008年11月23日)

0.1~10 Torr 前後の中間的な圧力領域にあるメゾプラズマでは、低ガス温度、低電子エネルギーの反応場を提供しつつ、高速ガス流の特性から原料ガスの高フラックスも期待される。この特徴は、高品質薄膜と同時に高いスループットが要求されるジャイアントエレクトロニクス製造プロセスの技術要件に整合し、本プラズマを基本とした新たなデバイスプロセス技術としての可能性が考えられる。これを踏まえ、本稿では、メゾプラズマ CVD による高速度、低温度での高品質シリコンエピタキシャル薄膜堆積について紹介する。

#### Keywords:

mesoplasma, epitaxy, nano-clusters, X-ray scattering

#### 2.2.1 はじめに

近年のシリコン薄膜堆積技術は、LSI など微細デバイスを指向した数ナノレベルでの構造化の流れと、太陽電池あるいは TFT を始めとしたジャイアントエレクトロニクスを対象とする高速、大面積化を狙う流れに大別されると見受けられる。後者では、デバイスグレードの品質までは必要とされないものの、高スループット化による低コストが求められるように、自明ではあるが、種々応用により薄膜に求められる仕様は異なり、要求に合ったプロセス開発が必要となる。

太陽電池応用をめざした堆積技術に焦点をあてれば、良好な光感度を示すアモルファスシリコンが低圧プラズマプロセスにより堆積できることから、高速堆積化・大面積化に対しても、低圧プラズマを基本とした研究展開が主流であった。しかし、近年、安定性・高品質・高変換効率を期待して、微結晶薄膜、さらには大型結晶粒径を有する多結晶系シリコン薄膜へと移行しつつある[1-3]。数 100 nm 程度の膜厚で十分とされるアモルファス系に対して、結晶系の場合には、光吸収係数の違いから 10  $\mu\text{m}$  程度の励起層が必要となることから、イオン衝撃の低減とともに高密度プラズマにより堆積速度を向上させることを意図して、数 Torr 前後までプロセス圧力を高めるアプローチが採用され始めている[4-7]。高圧枯渇法と呼ばれるプロセス圧力を高圧に維持しつつ水素希釈量を大きく保ちうる手法や[4]、ラジカル生成部のプラズマを基板から空間的に分離させたりモートプラズマによりイオン衝撃を低減しつつ高速堆積を実現する手法により、特性を維持しつつも従来の数 100 mTorr の低圧プラズマに比して一桁程度高速での微

結晶薄膜堆積が報告されている[6]。一方で、熱プラズマのプラズマジェット利用に主眼を置いたアプローチとして、Chae らは 100~200 Torr における CVD により、低圧プラズマに比して数桁高速の 1  $\mu\text{m}/\text{sec}$  を超える超高速堆積でありながら、欠陥密度  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  程度の多結晶シリコン厚膜の石英基板上への超高速堆積に成功している[8]。この結果は、プラズマフロー利用の有効性を示す結果であるとともに、均質なプラズマ流の生成と低融点基板対応も可能な低ガス温度が期待できる数 Torr 前後の中間的圧力にあるメゾプラズマの可能性を示すものでもある。

そこで本稿では、0.1~10 Torr 前後の中間的圧力領域でのメゾプラズマ CVD によるシリコン薄膜の組織制御および高速低温エピタキシャル成長を紹介するとともに、特異なクラスター形成過程の X 線散乱その場計測に基づく高速成膜メカニズムと将来のジャイアントエレクトロニクス分野への展開について概観する。

#### 2.2.2 メゾプラズマ CVD

一般に、高圧で発生される熱プラズマは原子・分子・電子間の衝突頻度が高いことからガス温度は 1 万度以上にまで達する熱力学的局所平衡状態にあり、プラズマに導入する反応ガス種は原子状態にまで解離される。特に、この圧力領域では流れによる安定化が一般的であることから、プラズマ/基板間に形成される温度・速度境界層内での成膜前駆体形成過程が堆積される膜の特性を左右する。これに対し、低圧プラズマでは、原子・分子・イオンと非 Maxwellian エネルギー分布を持つ電子との衝突により特徴づけられる電子カインेटクスが支配的なプラズマであり、

2. Application to Chemical Vapor Deposition and Particle Synthesis

2.2 Mesoplasma CVD for High Rate and Low Temperature Si Thick Film Deposition

KAMBARA Makoto

author's e-mail: mkambara@plasma.t.u-tokyo.ac.jp

相対的に高い電子エネルギーに応じて多種多様なラジカルが生成する特徴を利用したプラズマプロセスとなる。

他方、中間的圧力領域にあるプラズマは、その低圧・熱プラズマの様々な変数が相互関連し合う中間的プラズマ状態にあり、理論的にモデル化することが難しいこと、制御性も未知であることから、積極的な産業応用はされていない感がある。しかし、改めて着目すれば、比較的低い電子温度、ガス温度から、イオン衝撃が低減されうること、特定のラジカルを選択性高く形成できる可能性、低融点材料も基板として使用できる展開性、また粘性流の圧力領域にあることから比較的高密度のプラズマ流による成膜前駆体高速輸送の特徴によって既存の堆積技術の枠を脱した堆積過程の可能性が顕わとなる(第1章1.1図1を参照)。特に、低圧プロセスでは平均自由行程が大きく反応容器全体の3次元空間が成膜前駆体の生成場となるのに対して、この圧力領域では数10~数百 $\mu\text{m}$ 程度まで平均自由行程は短くなるものの、プラズマ/基板間に形成される熱的境界層は1mm弱程度と予想される2次元空間が反応ガス凝縮に伴う成膜前駆体の形成の場となりうる。すなわち、低圧プロセスと同程度のKnudsen数を実現する可能性があり、プラズマ堆積条件の最適化によるプラズマ/基板間の境界層の設計次第で、高速原料ガスフラックスを維持しつつも、低圧プロセスに匹敵する高品質薄膜を堆積しうる可能性を秘めている[9]。

### 2.2.3 低温高速エピタキシー

メゾプラズマCVDでは、堆積前に反応炉を $10^{-4}$  Pa台まで排気した後、圧力を6 Torrに固定し、高周波(RF)入力5~25 kWの範囲で変化させ、アルゴン(12 slm)および水素(分圧を290 mTorrに固定)をプラズマガスとして誘導結合型プラズマ(5 MHz)を発生させる。原料ガスには水素20%希釈シランガスを用い(10~100 sccm)、これをプラズマトーチ部上方より導入し堆積を行った。基板にはSi(100)単結晶ウエハを用い、SPM(sulfuric acid-hydrogen peroxide mixture)およびBHF(buffered hydrofluoric acid)洗浄の後、水冷銅製ホルダ上に固定、堆積中は基板裏面での熱電対による温度計測を可能としている。基板はプラズマフレーム照射により加熱されるが、基板/水冷ホルダ間に種々の厚みを有する薄板の挿入、並びに水冷ホルダの水量調整により、プラズマ条件によらず基板温度を目的の温度に設定することができる。また、水冷基板ホルダの冷却水出入口部での水温計測により、プラズマから基板への抜熱流束の見積りも可能とする[9, 10]。

図1には高周波入力に対するシリコン薄膜組織と堆積速度の変化を示す。入力と比較的低い場合には、数 $\mu\text{m}$ 幅のコラムより形成される多結晶カリフラワー組織であるが、15 kWでは(220)ファセット性を帯びた特異な集合組織、20 kW以上の場合には、破断面、表面ともに明確な組織は観察されず、表面に矩形形状のマクロステップのみが観察される。基板/薄膜界面近傍のTEM観察によりエピタキシャル成長が確認されるとともに、X線トポグラフ写真では基板全面で明確なコントラスト差は確認されないエピタ

キシャル膜が達成されていることが確認されている[9]。注目すべき点は、高周波入力の増加とともに堆積速度は指数関数的に増加し、60 nm/secと堆積速度が速いほどに品質の高いエピタキシャル薄膜が達成されていることである(エピタキシャル薄膜の堆積効率率は約18%)。

エピタキシャル成長条件(RF入力を22 kWに固定)での、シランガス流量および基板温度のエピタキシャル成長速度

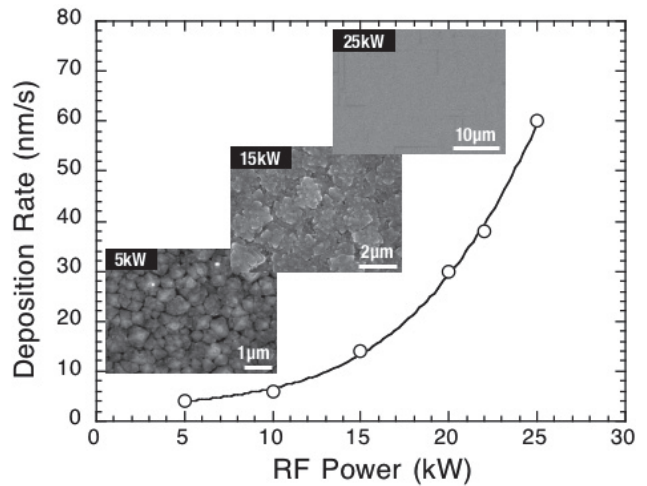


図1 メゾプラズマCVDによるシリコン厚膜の堆積速度と表面組織のRF入力変化(シランガス流量=70 sccm)。

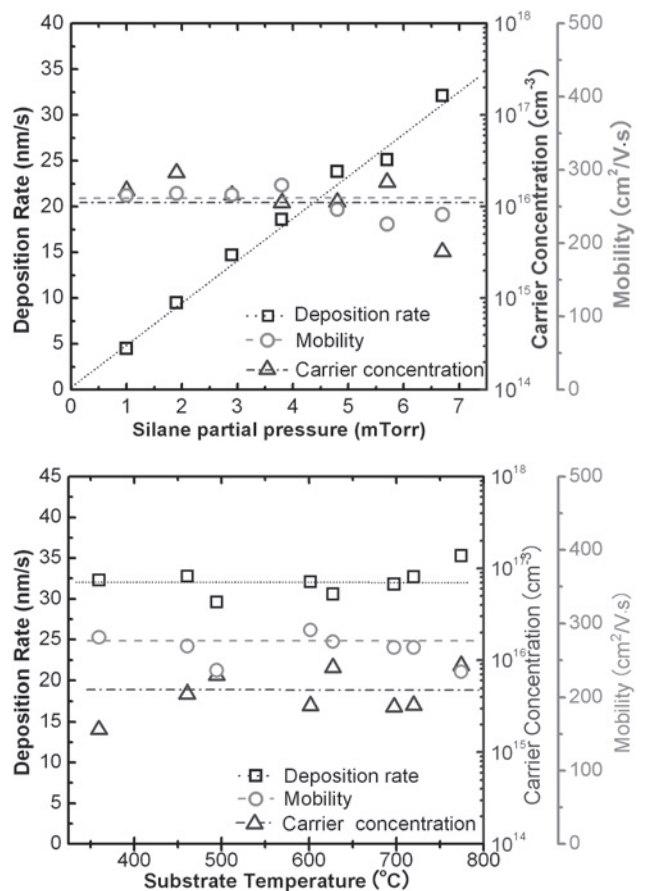


図2 エピタキシャル厚膜の成長速度とホール移動度の(a)シランガス導入量依存と(b)基板温度依存。

とホール測定による電気特性への影響を図2に示す。一定基板温度(600°C)の場合、シランガス流量に対して堆積速度は比例して増加しつつも、ホール移動度は250~300 cm<sup>2</sup>/V-sと比較的高い値を示し、堆積速度の依存しない良好な品質が維持されることが伺える。一方で、シランガス流量を70 sccm (Si分圧=7 mTorr)に固定し基板温度を低下させた場合、350°Cの低温まで高い成長速度30 nm/secを維持しつつも、ホール移動度の低下も確認されない。以上のように、高速エピタキシャル成長速度でありながら低温度でも高い電気的特性を維持できる興味深い傾向が確認できる。

原料ガス濃度に対して直線的に増加し、基板温度に依存しない成長速度の傾向は、成長機構が表面反応ではなく輸送律速であることを明示している。加えて、高速、低基板温度でも高い電気的特性を維持したエピタキシャル厚膜が形成される結果を考慮すると、輸送律速でありながら高速度での沿面成長も達成される特異な成長モードにあると考えられる[9]。

一般に、シランガスを用いた低圧プラズマによるシリコン薄膜成長は、プラズマ内部で形成される種々のSi-H系ラジカルの固体表面での反応・拡散・吸着の表面カイネティクスとして説明される[1, 11]。しかし、プロセス圧力が増加しプラズマフレームのコア部のガス温度が上昇すれば、メゾプラズマ内部でシランガスは原子状態にまで分解され、熱プラズマと同様に[12]、気相状態のシリコンはプラズマフレームのクエンチングに伴い凝縮を開始し、成膜前駆体を形成して基板に到達すると推察される。実際、プラズマ/基板間に形成される温度境界層をシリコン飽和蒸気圧温度と基板表面温度と定義して、熱流束より境界層厚み(L)を推算すると、5 kWでの数100 μmから20 kW強で100 μm以下にまで減少する(図3)。一方で、本実験条件下でのSi平均自由行程(λ)は約70 μmである。したがって、境界層内部の局所Knudsen数(λ/L)がRF入力の増加とともに大きく変化し、低入力時には境界層内での凝集過程を反映した組織となり、一方で高入力の条件では高密度でありながら凝集が抑制された前駆体が基板に到達することで、良好な高速沿面成長に寄与したものと、定性的に説明

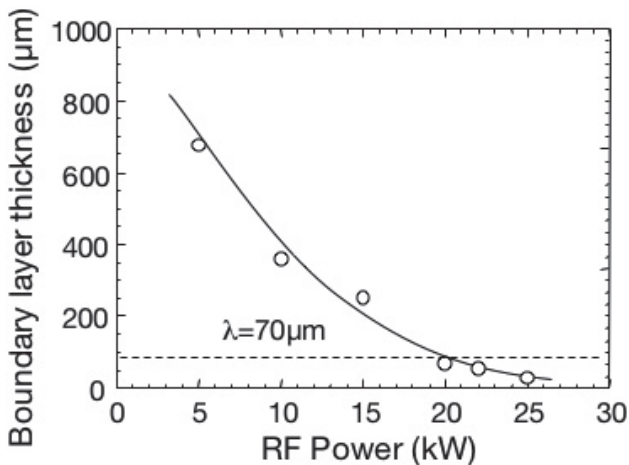


図3 熱量測定より見積もられたプラズマ/基板境界層厚みのRF入力依存。

を加えることができる。

### 2.2.4 X線散乱による成膜前駆体ナノクラスターのその場計測

前述の通り、プラズマ/基板間の境界層で凝縮、凝集し形成する成膜前駆体は、プラズマCVD条件により大きく変化しうる。特に、輸送律速でありながら高速沿面成長が達成する本プロセスでは、特異な前駆体が形成、寄与しているとも考えられる。そこで、以下にプラズマ/基板境界の温度境界層で形成される前駆体のX線散乱を用いたその場計測の試みを紹介し、成長機構について検討する。

数nm~数100 nmサイズの粒子を対象とした有効なその場計測技術には、TOF (Time of flight) やDMA (Differential mobility analyzer)、あるいはレーザーのMie散乱を用いた手法が報告されている[13-17]。TOFおよびDMAでは、計測対象となるナノ粒子を反応場から取り出して計測をする必要があり、厳密には、ナノ粒子形成過程への影響は完全に排除しきれない。またレーザー光を用いた散乱による計測では、利用できる波長により計測サイズに限界があり、数nm程度と考えられる本プロセスで対象とする散乱体粒子には適用できない。これに対して、大気雰囲気下でのアセチレンガスの燃焼に伴い形成される0.8 nm程度のススの成長過程を、シンクロトン利用したX線小角散乱によりin-situで計測可能であることが報告されている[18, 19]。メゾプラズマCVDではX線に対して比較的大きな散乱断面を有するArをプラズマガスとして利用しているが、全圧が6 Torrと減圧雰囲気であることから、実験室系で利用可能なX線ビーム源を用いたCVD時のナノ粒子形成過程インプロセスモニタリング技術の可能性を検証した。

図4に装置の概略図を示す。ICP反応装置の一端にX線ビーム発生源(40 kV, 2 mA)を設置し、数100 μm程度と推定される境界層内でX線ビームが基板に対して平行と

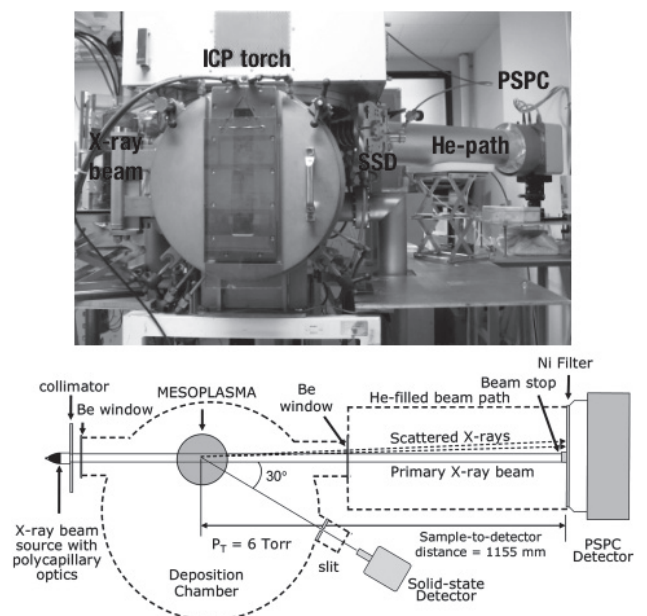


図4 メゾプラズマCVD装置外観とX線散乱計測系の概略図。

なるように調整した。散乱角  $30^\circ$  の位置にはエネルギー分散型 SSD (solid state detector) 検出器を取りつけ、散乱 X 線のエネルギー分布を計測するとともに、X 線源と対向する位置には He パスを介して 2 次元 PSPC (position sensitive proportional counter) を設け、小角散乱スペクトルを計測した。本計測システムでは、強度を最大に維持しつつ、プラズマ領域にあるシリコンの散乱体以外からの迷光を最小に抑えて、計測精度を上げるため、ポリキャピラリーレンズ、種々コリメータ、スリット、Ni フィルタを配置している。詳細は文献を参照いただきたい [20, 21]。

図 5 に示す広角散乱での X 線エネルギー分散結果では、反応装置が超高真空時にはチャンパー壁からの迷光と考えられる Fe-K $\alpha$  近傍の X 線のみが確認され、入射 X 線の Cu-K $\alpha$  エネルギーには特にシグナルは確認できない。Ar-H $_2$  プラズマを発生させた場合には、Ar-K $\alpha$  近傍に強い散乱が現れた。注目すべきは、シランガスを導入した場合、Ar-K $\alpha$ 、Fe-K $\alpha$  に加え、明確に Cu-K $\alpha$  位置に散乱 X 線強度が確認されたことである。明らかにシランガス導入に伴い入射 X 線に対して弾性散乱する散乱体が存在することを示し、散乱体の内部の構造に起因した散乱を計測したものとできる。

入射 X 線の基板面に対する相対位置を、プラズマ内部、境界層内および基板と接触する位置に変えて、この Cu-K $\alpha$  エネルギー位置の散乱強度 (V: 超高真空時, P: Ar-H $_2$  プラズマ, D: シリコン堆積時) の時間積分を計測した (図 6)。いずれの X 線ビーム/基板相対位置、並びに超高真空, Ar-H $_2$  プラズマおよびシランガス導入時における計測でも、ほぼ時間に対して比例した安定な計測が可能な状態にあることがわかる。しかし、X 線ビームが境界層領域にある場合には、堆積時 (D) に Ar-H $_2$  プラズマ時 (P) の強度よりも大きくなり、散乱体が存在する可能性を示し、一方で X 線ビームがプラズマフレーム内に位置する場合には、堆積時の強度がプラズマ時と同じあるいは若干堆積時の強度が弱くなる状態が確認できる。後者は、Cu-K $\alpha$  の X 線に対して弾性散乱となる物体が存在していないこと、またシランガス導入に伴い、Ar に比して小さな原子散乱因子の Si お

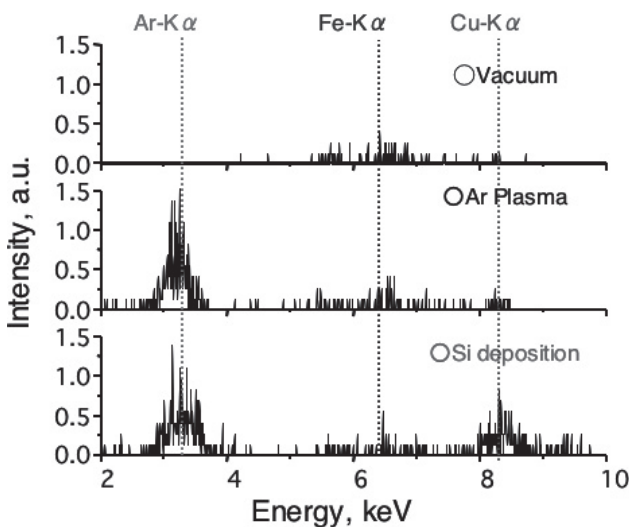


図 5 広角散乱角 ( $30^\circ$ ) での散乱 X 線強度のエネルギー分散。

よび H 原子が増加したため、 $30^\circ$  位置での散乱強度が低下した結果であると解釈される。X 線ビームが基板面に接触する位置では、超高真空時の強度がプラズマ時と同程度となり、堆積時の強い強度は堆積された膜からの散乱が含まれると考えられる。

そこで、X 線ビームをプラズマ/基板境界層領域に設定し、種々プラズマ堆積条件に於いて小角 ( $\sim 5^\circ$ ) での散乱を計測した。いずれの堆積条件下でも散乱スペクトルには明確なピークが観察されず、図 7 に示す X 線散乱プロファイル解析ソフト GNOM による粒子分布解析の結果より [22, 23]、散乱体は 2~3 nm にモードを有する多分散であることが確認される。また多結晶が成長する条件では若干散乱体サイズモードが大きくなる傾向が確認された。Porod プロットからは明瞭な plateau 領域が見られないことから、散乱体と環境間の電子密度分布が急峻ではないことが予想される [18]。一方、Kratky プロットからは、いずれのスペクトルにも  $0.8 \text{ nm}^{-1}$  近傍に球状 (globular) 散乱体形状の存在を示すピークが確認される。したがって、散乱体は大凡球状ではあるもの、少なくとも表面近傍の内部構造は電子密度分布が均一ではない、構成原子が緩く結合した (loosely-bound) 構造であることが推測できる [18, 19, 24]。また、Kratky プロットに観察される興味深い傾向として、エピタキシャル成長時には  $0.8 \text{ nm}^{-1}$  にピークが 1 つだけ現れるものの、多結晶膜が堆積される状況下では、 $0.6$  および  $0.1 \text{ nm}^{-1}$  近傍にもピークの存在が確認できる。GNOM 解析では明確には確認できなかったものの、異なるサイズの散乱

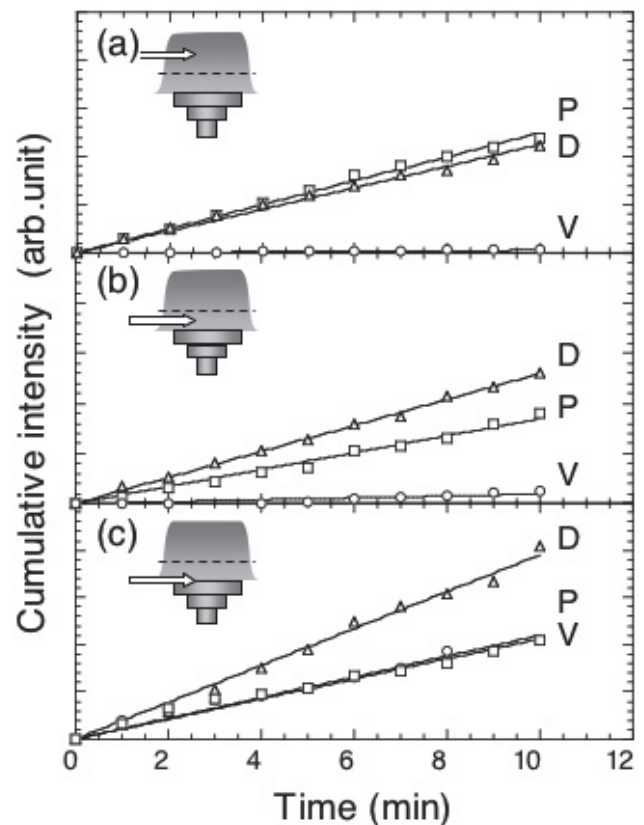


図 6 入射 X 線ビームとプラズマ/基板境界層の異なる相対位置での散乱 X 線強度の時間積分変化 (広角散乱角 ( $30^\circ$ )).

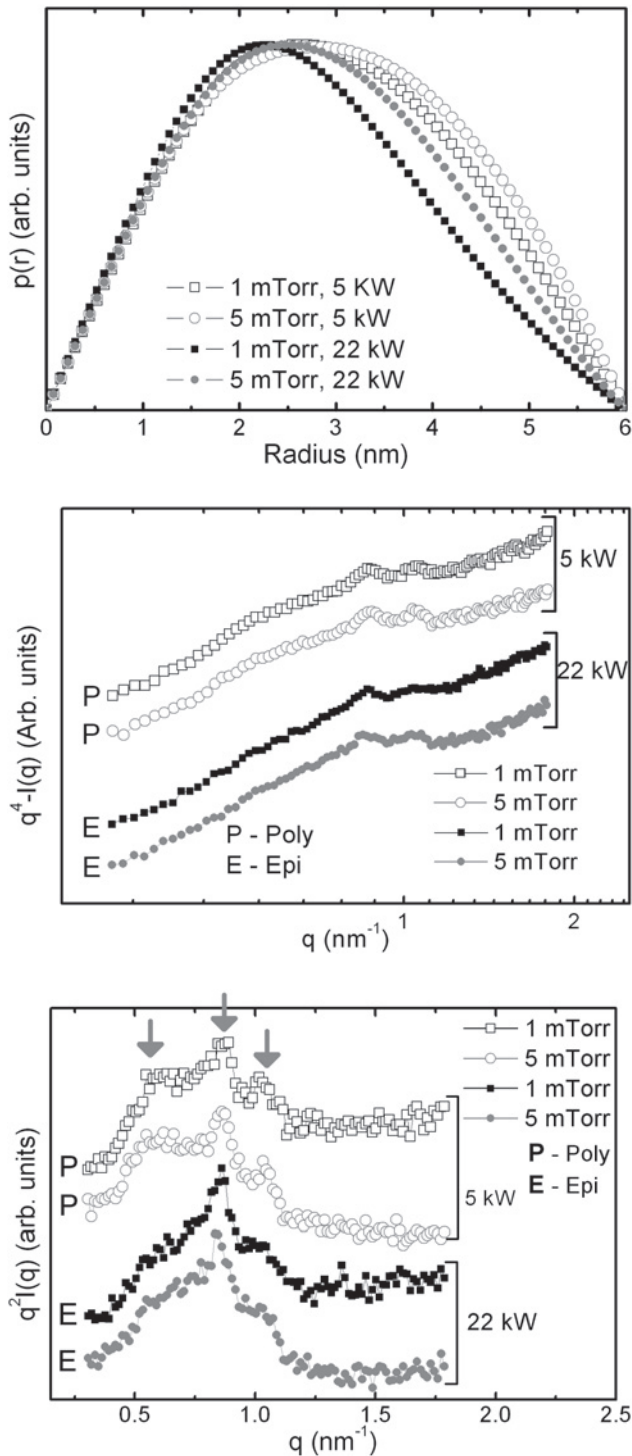


図7 異なるRF入力とシランガス分圧堆積条件時の小角散乱スペクトル：(a)GNOMによるサイズ分布，(b)Porodプロット，(c)Kratkyプロット。

体が形成され、これらが生成される状況下では多結晶成長となる傾向が伺える。

以上の結果は、前述の熱量計算より予想される境界層厚みと境界層内部での原料ガスシリコン原子の衝突頻度と凝集の程度のプラズマ入力に対する変化と定性的に合致する。したがって、ホットクラスターの概念を適用すれば[25, 26]、2-3 nm程度でありながら十分なエネルギーを与えられ緩く結合した特異なクラスターが基板到達とともに

容易に分解し、クラスターを構成するシリコン原子が基板表面で効果的にマイグレーションすることにより、低温でも高速度での沿面成長が達成されたものと推定される。

### 2.2.5 おわりに

メゾプラズマCVDの使用により、基板温度350℃で電気特性が良好なエピタキシャル膜を40 nm/sec以上で堆積できる特徴を紹介した。また、X線散乱その場計測から、プラズマ/基板直上の温度境界層内における前駆体生成過程の制御が膜の高品質化に重要であることが再確認されるとともに、メゾプラズマでの前駆体制御性の高さも特徴の一つと上げられる。既往の低温エピタキシャル成長時には、欠陥の蓄積、不純物原子の偏析、水素化シリコン表面状態等に起因して、1 μm厚程度で多結晶化するエピタキシャルブレイクダウン(EB)が確認されている[27-30]。これに対し、本プロセスでは350℃においてもEBなく定常的に成長をさせることが可能であり、数10 μm厚以上を実証していることから、逆に、本プロセスによるエピタキシャル膜の品質並びに特異な成膜機構を裏づけるものとなる。

一方で、従来1400℃程度の高温度が必要とされるサファイア基板表面の直線シングルステップ形成が、本メゾプラズマ照射により500℃程度でも可能であり、この条件下では良好な電気特性を示すヘテロエピタキシャルシリコン薄膜の堆積が確認されている[31]。これは、通常の低圧プラズマに対して数桁大きいメゾプラズマの原子状水素フラックスの重要性を示唆する結果であり、特異なナノクラスターとともに本プロセスに重要な役割を持つものと考えられる。詳細な成長機構・プラズマ/基板表面相互作用については更なる調査研究が必要であるが、メゾプラズマに基づく薄膜技術がジャイアントエレクトロニクスに整合したプロセス技術としての有効なアプローチの一つになる可能性は大きいと考える。

### 謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、文科省科研費若手A 20686049の一環として行われたものである。

### 参考文献

- [1] A. Matsuda, J. Non-cryst. Solids 338-340, 1 (2004).
- [2] M.J. McCann, K.R. Catchpole, K.J. Weber and A.W. Blakers, Solar Energ. Solar Cells 68, 135 (2001).
- [3] A.V. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz and U. Graf, Solar Cells 78, 469 (2003).
- [4] J. Guo, M. Kondo, M. Fukawa, K. Saitoh and A. Matsuda, Jpn. J. Appl. Phys. 37, L1116 (1998).
- [5] J.K. Rath, R.H.J. Franken, A. Gordijn, R.E.I. Schropp, W. J. Goedheer and J. Non-Cryst. Solids, 338-340, 56 (2004).
- [6] W.M.M. Kessels, R.J. Severens, A.H. Smets, B.A. Korevaar, G.J. Adraenssens, D.C. Schram and M.C.M. van de Sanden: J. Appl. Phys. 89, 2404 (2001).
- [7] H. Jia, H. Kuraseko and M. Kondo, J. Appl. Phys. 105, 024904 (2008).
- [8] Y.K. Chae, H. Ohno, K. Eguchi and T. Yoshida: J. Appl.

- Phys. **89**, 8311 (2001).
- [ 9 ] M. Kambara, H. Yagi, M. Sawayanagi and T. Yoshida: J. Appl. Phys. **99**, 074901 (2006).
- [10] J.M.A. Diaz, M. Kambara and T. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 5315 (2007).
- [11] U.V. Bhandarkar, M.T. Swihart, S.L. Girshick and U.R. Kortshagen, J. Phys D: Appl. Phys. **33**, 2731 (2000).
- [12] S.L. Girshick and C.P. Chiu: Plasma Chem. Plasma Process. **9**, (1989) 355.
- [13] P. Bowen, J. Disper. Sci. Technol. **23**, 631 (2002).
- [14] T. Hihara and K. Sumiyama, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 1923 (1999).
- [15] H.C.v.d. Hulst, *Light Scattering by Small Particles* (Dover Publications, 1981).
- [16] T. Seto, T. Nakamoto, K. Okuyama, M. Adachi, Y. Kuga and K. Takeuchi, J. Aerosol. Sci. **28**, 193 (1997).
- [17] Y. Hayashi and K. Tachibana, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L476 (1994).
- [18] S. di Stasio, J. B. A. Mitchell, J. L. LeGarrec, L. Biennier and M. Wulff, Carbon **44**, 1267 (2006).
- [19] J.P. Hessler, S. Seifert, R.E. Winans and T.H. Fletcher, Faraday Discuss. **119**, 395 (2001).
- [20] M. Kambara, Y. Hamai, H. Yagi and T. Yoshida, Surf. Coat. Tech. **201**, 5529 (2007).
- [21] J.M.A. Diaz, M. Kambara and T. Yoshida, J. Appl. Phys. **106**, 013536 (2008).
- [22] D.I. Svergun, A.V. Semenyuk and L.A. Feigin, Acta Crystallogr. A **44**, 244 (1988).
- [23] D.I. Svergun, J. Appl. Crystallogr. **24**, 485 (1991).
- [24] O. Glatter and O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering* (Academic Press Inc. (London) Ltd., London, 1982).
- [25] P. Han and T. Yoshida, J. Appl. Phys. **91**, 1814 (2002).
- [26] N. Yamaguchi, Y. Sasajima, K. Terashima and T. Yoshida, Thin Solid Films **345**, 34 (1999).
- [27] D.J. Eaglesham, J. Appl. Phys. **77**, 3597 (1995).
- [28] H. Jorke, Phys. Rev. B **40**, 2005 (1989).
- [29] J. Thiesen, H.M. Branz and R.S. Crandall, Appl. Phys. Lett. **77**, 3589 (2000).
- [30] M. Copel and R.M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **72**, 1236 (1994).
- [31] M. Kambara, M. Sawayanagi, J.M.A. Diaz and T. Yoshida, *in preparation* (2008).

