

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 4 月 4 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06904

研究課題名(和文) 化学気相堆積速度の理論上限を超える主・副反応設計

研究課題名(英文) Main and Side Reaction Design for Exceeding the chemical vapor deposition rate limit

研究代表者

羽深 等 (Habuka, Hitoshi)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：40323927

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：化学気相堆積速度の理論上限を超える主・副反応設計を主題とし、化学気相堆積(CVD)法においてラングミュア型表面過程の速度上限を超えるため、並列する化学反応過程を追加することにより製膜速度が従来の上限を超えて増加することを検証した。手法としては、製膜種(珪素塩化物)に製膜加速種(SiH_x, BCl₃)を加えて、ラングミュア型表面過程を複数・並列させることを試みた、その結果、珪素製膜速度増大が飽和値の1.5～2倍になり、同時に、副生成物が減少することを確認した。これにより、世界規模の半導体珪素薄膜生産性の向上と、表面反応を基本とする全てのCVD過程の革新的効率向上法を提案することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体製膜においてホウ素添加するためには一般にジボランが用いられるが、ジボランは猛毒・可燃性である。これに対して三塩化ホウ素は不燃性であると共に毒性が弱いことから半導体プロセスを安全にできる効果がある。三塩化ホウ素は一般にはエッチングガスとしても使用されていることから、化学反応における挙動を把握することにより同一のガスを様々な用途に用いる可能性が拓けるので便利である。本研究により、安全なドーピングと製膜・エッチングを制御できる可能性が示されたことから、その反応機構が把握されるという学術的意義があり、同時に、半導体プロセスと材料を安全にしつつ効率化・簡略化を図るという社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：In order to exceed the theoretical limit of the chemical vapor deposition (CVD) rate which was caused by the saturation of the Langmuir surface reaction process, multiple surface reactions were employed and verified. For example, the main precursor (chlorosilanes) and the accelerator (SiH_x, BCl₃) simultaneously react at the silicon surface to obtain 1.5～2 times larger deposition rate with the decreasing byproducts. From this study, new process achieving significantly high productivity was designed.

研究分野：プロセス工学

キーワード：シリコンエピタキシャル成長 トリクロロシラン ジクロロシラン 三塩化ホウ素 モノメチルシラン
並列ラングミュア過程 副生成物

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化学気相堆積 (CVD) 法は、半導体産業をはじめ様々な工業分野で用いられている。これらの生産現場において、「課題1：製膜速度を上げること」と「課題2：副生成物を減らすこと」が現実的課題であった。それぞれについて、以下に簡潔に述べる。

(1)【課題1】高品質な結晶薄膜形成はラングミュア型の表面過程に従うことが多い。製膜速度を上げるために製膜原料濃度を上げたとしても、表面中間体により表面全体が被覆されると製膜速度が飽和する。トリクロロシラン (SiHCl_3) から製膜する場合の半導体シリコン薄膜成長速度 (H. Habuka et al., J. Crystal Growth, 169, 61 (1996).) は、原料濃度を上げると一定になることを示している。従って、この飽和を超える反応過程を導入できれば、工業生産性が著しく向上する。

(2)【課題2】課題1のために原料濃度を増やした場合には、排気ガス系に堆積する副生成物 (一般に可燃性・毒性) が増えて、処理に苦勞することが多い。例えば、CVD 法によりシリコン薄膜を形成する過程と同一の工業生産工程 (半導体シリコン多結晶塊製造) の現場において、7年間に亘って「熱交換器」に堆積した副生成物 (通称オイリーシラン, $(\text{SiCl}_2)_n$) が爆発した死亡事故があった。副生成物の堆積は月～年の期間に亘るほど遅いため、堆積挙動と機構を把握することは困難であった。しかし、応募者が水晶振動子を用いることにより初めて可能となった。以上の課題についてそれぞれ以下のように研究を進め、新たな着想を得た。

(3)【課題1】製膜速度の飽和については、シリコンを例として、トリクロロシランの製膜機構 (ラングミュア過程) に立ち戻って検討した。製膜においては、トリクロロシランが表面に化学吸着して中間体 ($^*\text{SiCl}_2$) を生成 ($\text{SiHCl}_3 \rightarrow ^*\text{SiCl}_2 + \text{HCl}$) し、それを水素が分解して Cl を取り除くことにより、シリコン膜が生成 ($^*\text{SiCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{HCl}$) する。ここで、表面を $^*\text{SiCl}_2$ が覆い尽くした場合には反応速度が飽和し、中間体を分解する水素の分圧 (通常 1 気圧以下で一定) によりシリコン製膜速度が決定される。この飽和状態を解消するためには、 SiCl_2 と反応して Cl を取り除くラングミュア過程を新たに追加して並列させることが着想された。その候補として、水素化物などの添加が期待された。これにより、表面中間体 ($^*\text{SiCl}_2$) と製膜種 (トリクロロシラン) の消費速度が増大し、その結果として製膜速度が増大すると共に、トリクロロシランの分解物から形成される副生成物 (SiCl_2)_n が減少することが期待される。

(4)【課題2】副生成物の量を計測するためのセンサーの候補が圧電性結晶振動子、例えば、水晶振動子 (QCM) である。これは、一分子層以下の極微量分子吸着から薄膜堆積に至るまで重さの変化を幅広く計測できる機能を有している。そこで、水晶振動子を用いて、CVD 容器内の下流における堆積量の増減を即時その場で計測する方法を着想した。応募者は、これまでに圧電性結晶振動子 (水晶振動子およびラングサイト結晶振動子) を用いた研究 [基盤 C: 18560730, 25420772] を進めて来たが、初めての試みとして、圧電性結晶振動子を排出ガス系に設置してみたところ、薄膜形成後に排出されるガスの状態も計測できること、極めて遅い副生成物堆積挙動を把握できる可能性があることが分かり、副生成物の発生機構を考察できる展望が拓けた。

2. 研究の目的

研究の目的は、以下の通りである。

(1)【課題1】シリコン薄膜形成に一般に用いられている珪素塩化物 (トリクロロシラン、ジクロロシラン) によるシリコン製膜を対象とし、その製膜速度の飽和を超えることを目的とする。製膜時の中間体 ($^*\text{SiCl}_2$) から Cl を取り除く機能を持つ物質として珪素水素化物など (SiH_x , BCl_3) の使用を試みる。珪素水素化物を反応器内で安全に生成し、それが中間体の分解に寄与することにより製膜速度が飽和値よりも増大することを明らかにする。

(2)【課題2】副生成物の発生・堆積挙動を把握するための手段として、コールドウォール型 CVD 装置内の基板より下流側の低温域に水晶振動子 (感度 $0.5\text{ng}/\text{cm}^2$) を設置し、薄膜形成時とクリーニング時に、振動数を即時その場で計測する。それにより、製膜時に珪素水素化物などを導入した場合に、副生成物の堆積速度が減少することを明らかにする。併せて、クリーニングの際の副生成物の発生挙動を把握し、その発生機構を明らかにする。

3. 研究の方法

(1)【反応思想】CVD 装置を用い、珪素塩化物 (SiHCl_3 , SiH_2Cl_2) に珪素水素化物など (SiH_x , BCl_3) を加えることにより、複数のラングミュア型表面過程を並列させる方法を試みる。

(2)【主反応検証】珪素薄膜を製膜し、製膜速度が珪素水素化物などの濃度と共に変化する挙動

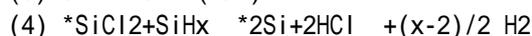
を把握する。それにより、製膜機構を保ちつつ製膜速度が従来の過程(単ラングミュア)時の理論的上限値を超えることを確認する。

(3)【副反応検証】上記の際、CVD装置の下流側に水晶振動子を設置し、その表面に堆積する副生成物の量を計測することにより、副生成物堆積量が減少することを確認する。尚、副生成物の堆積については、製膜とクリーニングの両方に亘り計測し、その挙動を把握する。

(4)【化学反応設計】トリクロロシランおよびジクロロシランはシリコン表面に化学吸着して中間体*SiCl₂を形成し、これが水素と反応してHClを形成しつつシリコン原子を表面に残すこと[H. Habuka et al., J. Crystal Growth, 169, 61 (1996).]が知られている。

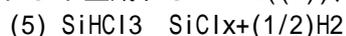


ここに、モノメチルシランの気相分解により生成する珪素水素化物(SiH_x)を加えることにより次の2つの反応が生じることが期待される。(モノシラン(SiH₄)は特定高圧ガスに指定され、危険であるため、モノメチルシラン(SiH₃CH₃)の気相熱分解によりその場で生じる珪素水素化物を用いる。この方法により安全に実施できる方法を提案できる意義も付加される。)

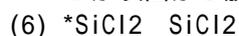


となつて製膜速度が増大し、その結果としてトリクロロシランとジクロロシランの消費効率が増大する。ここで、(1)と(2)、(1)と(4)は、並列するラングミュア過程である。

副生成物(SiCl₂)_nは、2つの過程により生成されると推定される。即ち、トリクロロシランの気相分解により生成するSiCl₂((5))、



および、*SiCl₂が表面から脱離して生成するSiCl₂((6))



が気相中で結合する過程である。(5)はコールドウォール環境においては抑制されるが停止させることはできない。一方、(6)は、中間体による表面被覆率が上がるほど増大すると考えられる。

(5)【検証のための挙動：課題と反応式の関係】

【課題1】製膜速度は、(2)、(3)、(4)式の和により表される。トリクロロシラン単独による製膜速度((2)式)とモノメチルシラン単独による製膜速度((3)式)の和よりも実際の製膜速度((2)+(3)+(4))が明らかに大きければ、(4)式が有効に働いていることが判断される。

【課題2】副生成物は、(5)、(6)式により生成する。(5)式はコールドウォール環境において気相の温度を下げることにより抑制され得る。また、中間体の消費が促進されて(1)式が進むほど、抑制される。(6)式についても、(2)、(4)式により中間体の消費が促進されて(1)式が進むほど抑制される。その結果として、副生成物堆積が減少する。

【ほか】三塩化ホウ素(SCl₃)を用いた場合にも製膜速度が増大することが報告[R. Monna et al, Mater. Sci. Eng. B39, 48 (1996).]されているので、その挙動および、それによる副生成物堆積減少の効果も確認する。

【トリクロロシランとモノメチルシランを用いたシリコン製膜】

【課題1】(製膜速度計測):シリコン製膜用の珪素塩化物にトリクロロシラン(SiHCl₃)を用い、製膜加速用の珪素水素化物としてSiH_x(x=1~4)を用いる。最初に、トリクロロシラン単独による製膜速度を把握し、モノメチルシラン単独による製膜速度が著しく小さいことを把握した上で、モノメチルシラン濃度の増加により珪素製膜速度が増大することを確認する。

【課題2】(水晶振動子による副生成物堆積量計測):基板温度を上げ、製膜用のガスを導入することにより水晶振動子の振動数が上下するものの、状態が安定した後には振動数に反映される変化は堆積だけになる。従って、進行する副生成物の堆積のみにより振動数は穏やかに下降し続ける。製膜ガスを停止し、降温すると振動数は室温の時の値に復帰するが、堆積した副生成物の量だけ低下した値になる。これを製膜時とクリーニング時に計測し、副生成物の堆積速度と挙動を把握する。モノメチルシランガスの濃度増大により副生成物(塩化珪素)の堆積量が減少する様子が示されれば、珪素塩化物と珪素水素化物の間の化学反応により珪素塩化物消費効率が向上することが証明される。

【ジクロロシランとモノメチルシランを用いたシリコン製膜】

シリコン製膜種にジクロロシラン(SiH₂Cl₂)を用い、これに加速種として引き続きモノメチルシラン(SiH₃CH₃)を用いる。製膜速度と副生成物堆積量の関係を把握する。

【珪素塩化物と三塩化ホウ素を用いたシリコン製膜】

製膜におけるホウ素添加のために三塩化ホウ素(BCl₃)を用いる。これらの工程において製膜が加速される様子と副生成物堆積量の関係を把握し、その機構を検討する。

4. 研究成果

(1)【トリクロロシラン+モノメチルシラン】トリクロロシランにモノメチルシランを加えて製膜速度の挙動を把握した。モノメチルシランのみを用いた場合は製膜速度は $0.005 \mu\text{m}/\text{min}$ 以下であり、極めて小さい値であった。トリクロロシランとモノメチルシランを混合した時はトリクロロシランのみの場合に比べて製膜速度が増加する傾向を示した。これらにより、 SiCl_2 と SiH_x が Si を形成する反応が生じている可能性があることが分かった。併せて、副生成物の堆積量が減少すること、を把握できた。

(2)【ジクロロシラン+モノメチルシラン】上記のトリクロロシランの結果に加え、ジクロロシランにモノメチルシランを加えて製膜速度の挙動を調べた。ジクロロシラン(10 sccm)にモノメチルシランを追加した時のモノメチルシラン濃度と製膜速度の関係によれば、モノメチルシラン濃度増加に伴って製膜速度が増加することが把握された。これは Si 基板表面を覆っていた $^*\text{SiCl}_2$ が SiH_x と反応し、 Si を形成した可能性があることを示している。排出ガス分析時における SiCl^+ , SiCl_2^+ , SiCl_3^+ それぞれのイオンの水素に対する強度比を調べた結果、各イオン強度比とこれらの強度比の合計は、モノメチルシラン濃度増加に伴い減少する傾向が得られた。即ち、モノメチルシランの追加により、ジクロロシランの消費が促進されている可能性が高いことが分かった。モノメチルシラン濃度と反応器下流側の $(\text{SiCl}_2)_n$ 堆積量の関係を調べた結果、モノメチルシラン濃度増加に伴い、 $(\text{SiCl}_2)_n$ 堆積量は減少する傾向を示すこと、即ち、 SiCl_2 の排出量が減少したことが分かった。これにより、表面に形成された $^*\text{SiCl}_2$ が Si 形成に消費される割合が増えたことが推定される。

(3)【ジクロロシラン+三塩化ホウ素】珪素塩化物と三塩化ホウ素(BCl_3)を用いて、シリコン膜にホウ素を添加する製膜を試みた。最初に三塩化ホウ素単独の系($\text{BCL}_3\text{-H}_2$ 系)を用いたところ、 800 以下ではホウ素製膜速度は無視できる程度であり、 $800\text{-}1000$ では毎分 $0.2 \mu\text{m}$ 程度の製膜速度が得られ、それより高温ではエッチングが生じる挙動を把握した。その機構としては、(1)低温においてはシリコン表面に吸着するのみでそれ以上に分解せず、(2)高温になると塩素を水素が取り除いてホウ素の製膜が進み、(3)更に高温においては気相中で三塩化ホウ素が分解して塩化水素を生成するために基板表面をエッチングすることが推定された。次に、 800 においてジクロロシランと三塩化ホウ素を用いたところ、約 50% に近い高濃度で均一性良くホウ素をシリコン中に添加できることを把握した。その他に、モノメチルシランと三塩化ホウ素の混合系を試みた。それぞれ単独に用いた場合には 800 では製膜速度が無視できる程度に小さいものの、混合系では製膜速度が大きくなることを把握した。

この研究により、以下の意義が見いだされた。半導体制膜においてホウ素添加するためには一般にジボランが用いられるが、ジボランは猛毒・可燃性であるという問題がある。これに対して三塩化ホウ素は不燃性であると共に毒性が弱いことから半導体プロセスをより安全にできる意義がある。三塩化ホウ素は一般にはエッチングガスとしても使用されていることに着目すると、その化学反応における挙動を把握することにより同一のガスを様々な用途に用いる可能性が拓けるので、設備を単純化できるなど便利である。本研究により、安全なドーピングと製膜・エッチングを制御できる可能性が示されたことから、その反応機構が把握されるという学術的意義があり、同時に、半導体プロセスと材料を安全にしつつ効率化・簡略化を図るという社会的意義がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamada Ayami, Muroi Mitsuko, Watanabe Toru, Saito Ayumi, Sakurai Ayumi, Habuka Hitoshi	4. 巻 33
2. 論文標題 Silicon epitaxial growth accelerated by parallel Langmuir processes using SiH ₂ Cl ₂ and SiH ₃ CH ₃ gases	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Semiconductor Science and Technology	6. 最初と最後の頁 094002 ~ 094002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1088/1361-6641/aad294	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Saito Ayumi, Sakurai Ayumi, Habuka Hitoshi	4. 巻 468
2. 論文標題 Increase in silicon film deposition rate in a SiHCl ₃ -SiH _x -H ₂ system	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 204 ~ 207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2016.10.035	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Toru, Yamada Ayami, Saito Ayumi, Sakurai Ayumi, Habuka Hitoshi	4. 巻 72
2. 論文標題 Parallel langmuir processes for silicon epitaxial growth in a SiHCl ₃ -SiH _x -H ₂ system	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Materials Science in Semiconductor Processing	6. 最初と最後の頁 134 ~ 138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.034	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Ayami Yamada, Toru Watanabe, Ayumi Saito, Ayumi Sakurai and Hitoshi Habuka
2. 発表標題 Silicon epitaxial growth rate accelerated by parallel langmuir processes
3. 学会等名 The first joint conference of international SiGe technology and device meeting (ISTDM) and international conference on silicon epitaxy and heterostructures (ICSI) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 室井光子, 山田彩未, 羽深等
2. 発表標題 SiH ₂ Cl ₂ -SiH _x -H ₂ 系によるシリコン薄膜成長速度増大方法
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toru Watanabe, Ayami Yamada, Ayumi Saito, Ayumi Sakurai, Hitoshi Habuka
2. 発表標題 Silicon epitaxial growth rate increased by adding SiH _x to a SiHCl ₃ -H ₂ system
3. 学会等名 Joint EuroCVD-BalticALD 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 入倉 健太, 渡部 亨、羽深等
2. 発表標題 SiHCl ₃ -SiH _x -H ₂ 系シリコンエピタキシャル成長の反応速度解析
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----