

平成22年5月10日現在

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007～2009

課題番号：19206018

研究課題名（和文） 大気圧プラズマを用いた全低温半導体プロセスの開発と応用

研究課題名（英文） Development and application of totally low-temperature semiconductor process using atmospheric-pressure plasma

研究代表者

安武 潔（YASUTAKE KIYOSHI）

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：80166503

研究成果の概要（和文）：

高性能 Si デバイスの低温形成に必要な要素技術として、大気圧プラズマ化学気相堆積法による 570°C でのドーピング・エピタキシャル成長技術、および 400°C での大気圧プラズマ酸化による SiO₂ 形成技術を開発した。太陽電池や薄膜トランジスタ等の半導体デバイスにおいて重要な電気特性であるキャリア寿命および移動度等を評価することにより、本方法で低温・高速形成した Si および SiO₂ 膜が、デバイス応用可能な品質を有することを示した。

研究成果の概要（英文）：

We have developed constituent technologies to realize a totally low-temperature semiconductor process by using atmospheric-pressure plasma; namely *in-situ* doped Si epitaxial growth at 570°C by atmospheric-pressure plasma CVD and SiO₂ film formation by atmospheric-pressure plasma oxidation at 400°C. From the electrical measurements, it has been revealed that the prepared Si and SiO₂ films have high qualities for device application.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	19,600,000	5,880,000	25,480,000
2008年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2009年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	26,300,000	7,890,000	34,190,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：生産工学・加工学

キーワード：大気圧プラズマ、半導体プロセス、エピタキシャル、薄膜成長、プラズマ酸化、機能材料

1. 研究開始当初の背景

Si エピタキシャルウエハ（エピウエハ）は、CZ-Si ウエハに比べて結晶の完全性が高いこと、イオン注入法では作製できない p/p⁺、

n/n⁺構造が形成できることから、超 LSI デバイスの高性能化、高信頼化にとって重要な基板ウエハとなっている。現在、Si エピウエハは、1150～1200°C での水素アニールによる表

面清浄化の後、1000～1100°CでのSiHCl₃またはSiH₄ガスを原料とする熱CVD法によって製造されており、高い結晶の完全性と高速成長が実現されている。しかし、このような高温プロセスは、ドーパント不純物の再分布、重金属汚染、スリップ発生、大きな熱消費によるコスト増大などが問題となる。これらを解決するためには、エピ成長プロセスを900°C以下に低温化する必要がある。

最近、低温Siエピ成長は、エピウエハ製造の他に、デバイス製造プロセス途中で適用可能なインライン・エピ技術としての重要性がクローズアップされている。例えば、デバイスの主要部分を作製した後のp⁺あるいはn⁺層形成のための低温ドーピング・エピ技術や、微細デバイス形成のための低温選択エピ成長技術などが重要である。インライン・エピ技術では、ドーパント不純物の拡散が顕著にならない程度の低温成長(750°C以下)が必要であり、さらにAl配線工程後に適用する場合には550°C以下の低温が求められる。このような低温でのインライン・エピ技術が確立されれば、従来プロセスでは不可能な新デバイス構造や効率的な製造プロセスの設計を可能とするため、将来の半導体産業の発展にとって大きなインパクトがある。しかし、従来のエピ成長技術をインラインに適用することは、高温での不純物拡散によりデバイス構造が破壊されるため不可能である。

2. 研究の目的

大気圧プラズマプロセスを用いた500～600°C以下の全低温半導体デバイスプロセスを確立することを目的とする。高性能Siデバイスの低温形成に必要な要素技術として、大気圧プラズマCVD法による低温ドーピング・エピ成長技術、および大気圧プラズマ酸化による表面パッシベーション技術を確立する。簡易的なデバイス構造を作製し、太陽電池や薄膜トランジスタなどの半導体デバイスにおいて重要となる電気特性について評価することにより、プロセスの有効性を立証する。

3. 研究の方法

(1) 2チャンバー大気圧プラズマプロセス装置の開発

直径6インチまでの基板サイズに対応し、チャンバー間の基板搬送によって連続プロセスが可能な、2チャンバーの小型大気圧プラズマプロセス装置を開発する。Si成長には、直径2～6インチの多孔質カーボン電極を、酸化プロセスにはアルミナ溶射アルミニウム電極を用いる。

(2) 大気圧プラズマCVDによる低温・高速Siエピ成長技術の確立

まず、種々の条件で成長したSiエピ膜について、様々な評価法を用いて、結晶性、表面モフォロジー、不純物濃度等の測定を行い、最適なエピ成長条件を明らかにする。次に、太陽電池デバイスおよび薄膜トランジスタにとって最も重要な電気特性であるキャリアライフタイムおよびキャリア移動度の測定を行い、デバイス応用の可能性を検討する。

(3) *In situ* ドーピングSiエピ技術の開発

p型ドーピングにはB₂H₆を用い、基板温度、ガス組成およびプラズマ投入電力をパラメータとしたエピ成長実験を行う。2次イオン質量分析、抵抗率測定から、アクセプター活性率を系統的に調べ、p型低温ドーピング特性を明らかにする。また、n型ドーピング技術の検討を行う。

(4) 大気圧プラズマ酸化プロセスの開発

Siの大気圧プラズマ酸化条件と、酸化膜の電気的特性との関係を系統的に調べることにより、高品質SiO₂膜の低温作製プロセスを開発する。

(5) 多結晶Si太陽電池への応用可能性

(001)面以外のあらゆるSi表面での成長技術の開発に向けて、最も低温エピ成長が困難な(111)面での成長実験を行い、(001)面での成長条件との差異を明らかにする。

(6) 成膜中基板表面温度の測定

低温Si成長機構の解明のために必要な基礎的データとして、大気圧プラズマCVD成膜中のガス温度および基板表面温度の系統的測定を行う。プラズマガス温度は、大気圧プラズマの発光分光スペクトルを測定し、H₂分子のFulcherバンド発光線のボルツマンプロットから回転温度を求めることにより評価する。

(7) 低温エピ成長機構の解明

Si(001)2×1-H表面におけるH原子による表面Hの引抜き反応を、第一原理分子動力学シミュレーションにより解析し、大気圧プラズマが表面反応プロセスに及ぼす効果を調べる。シミュレーション結果と表面温度の測定結果から、ミクロな表面反応熱発生が、低温エピ成長機構に及ぼす影響を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 2チャンバー大気圧プラズマプロセス装置の開発

基板の大面积化には投入電力の増加が必要となるが、その場合、電力経路各部でのエネルギー損失や、異常放電の可能性が高くなる。そこで、150 MHz VHF電力の安定供給のため、電力経路および電極構造の改良を行い、

基板サイズ6インチに対応可能な2チャンバ一気圧プラズマプロセス装置を開発した。

(2) 大気圧プラズマ CVD による低温・高速エピ成長技術の確立

アンドープ Si のエピ成長条件の最適化を行った結果、大気圧プラズマ CVD 法による Si エピ成長の基本条件として、基板: 4 インチ Si (001) ウエハ、基板温度: 570°C、ガス組成 (SiH₄: 0.07%, H₂: 0.07%, He: 98.6%)、プラズマギャップ: 0.8 mm を得た。最適条件で成長した Si エピ膜について、結晶性および膜中不純物を詳細に評価した。図 1 は、Si エピ膜の断面透過電子顕微鏡像である。界面および膜中に全くコントラストは見られず、無欠陥のエピ成長が行われていることが分かる。AFM による表面観察から、表面粗さは平均して原子 2 層分程度であり、成長表面で原子のマイグレーションが十分生じていることが示唆された。図 2 は、2 次イオン質量分析法 (SIMS) により測定した O および C 濃度の深さ方向分布を示している。VHF 電力が低く、成長前の基板表面の水素プラズマクリーニングが不十分な場合には (a), (b) のように、エピ膜/基板界面に O あるいは C のピークが見られる。しかし、成長前に十分な水素プラズマクリーニングを行えば、界面の不純物ピークは全く観察されなくなる (c)。また、エピ膜中の O および C 濃度は、それぞれ 10¹⁶, 10¹⁵ cm⁻³ であり、非常に高純度の Si が得られている。その他の不純物濃度は、種々の金属を含めて SIMS の検出感度以下であった。

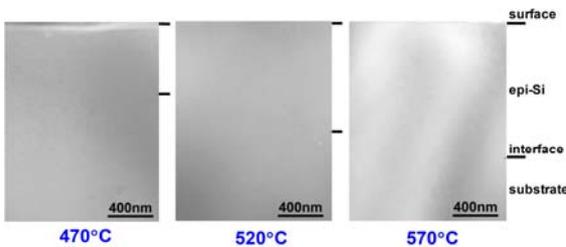


図 1 大気圧プラズマ CVD 法によりエピ成長した Si 膜の断面透過電子顕微鏡像

Si エピ膜を半導体デバイス活性層として用いる場合には、SIMS 検出限界以下の微量な不純物や欠陥の高感度な評価が必要である。エピ膜自身の定量的評価には、空乏層をエピ膜中に限定できる MOS-Ct (容量-時間) 特性の測定が有効である。図 3 は、570°C で成長した n⁺/n⁺ 構造の Si エピ試料に、熱酸化膜を 20 nm、Al 電極を 100 nm 形成した MOS デバイスの Ct 特性 (挿入図) および、Zerbst プロットを示す。Zerbst 解析から、キャリア発生寿命は約 2.0 ms と求められた。この値は、市販の高性能 LSI 用 Si エピウエハにおいて得られている値 (2 - 3 ms) に近く、極めて電気

的特性が優れていることが分かった。

次に、深い欠陥準位密度に最も敏感なパラメータであるキャリア再結合寿命について、室温フォトルミネッセンス (PL) 法により評価した。その結果、470, 520, 570°C でエピ成長した Si 膜の室温 PL 発光強度は、470°C 成長の場合、CZ-Si 単結晶ウエハと同程度であり、520, 570°C では約 1.5 倍高くなることが分かった。これらのことから大気圧プラズマ CVD 法によって低温成長した Si エピ膜は、基板 CZ-Si よりも高いキャリア寿命を有しており、デバイス応用を考えた場合にも、優れた電気的特性を有することが確かめられた。

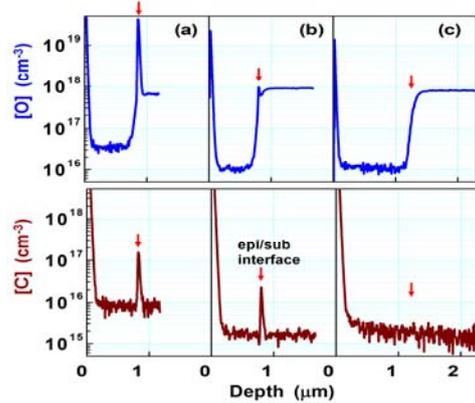


図 2 Si エピ膜中の O および C 濃度の深さ方向分布。成長前表面の水素プラズマクリーニング条件 (電力密度, 時間) による違い。(a) 22 W/cm², 20 s, (b) 22 W/cm², 140 s, (c) 40 W/cm², 160 s。

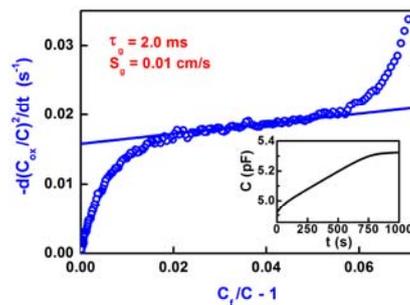


図 3 Si エピ膜の MOS-Ct 特性 (挿入図) と Zerbst プロット

(3) *In situ* ドーピング Si エピ技術の開発

図 4 に、570°C でエピ成長した場合のキャリア濃度と B₂H₆ 流量の関係を示す。キャリア濃度は、流量と共に線形に増加しており、成膜中の B₂H₆ 流量によってキャリア濃度を制御できること、および 100% に近いアクセプター活性化率で 10²⁰ cm⁻³ までの高濃度 B ドーピングが可能であることが分かった。*in situ* B ドーピング・エピ成長における成長速度は、高濃度の場合でも約 0.2 μm/min であり、従来の熱 CVD 法に比べて 10 倍以上高速

であった。今後、本方法を実用化する上の問題点としては、 B_2H_6 利用効率が SiH_4 に比べて低い ($< 1/500$) ことが分かった。この原因は、 B_2H_6 の熱分解温度 (約 $200^\circ C$) が SiH_4 のそれ (約 $450^\circ C$) に比べて低く、多孔質カーボン電極中で B_2H_6 が分解除去されることによる。これは、水冷等により電極温度を一定に保つことで解決できると考えられる。

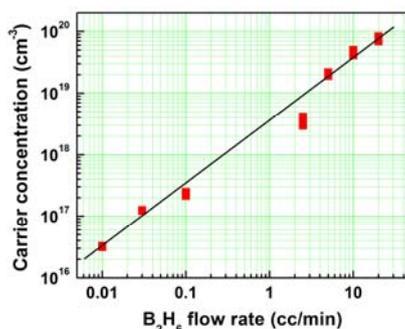


図4 正孔濃度と B_2H_6 流量の関係

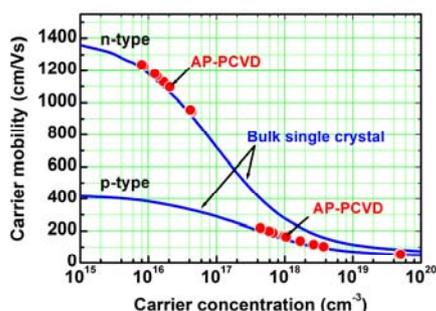


図5 キャリア移動度のキャリア濃度依存性

図5に、多数キャリア移動度のキャリア濃度依存性を示す。実線は無転位単結晶 Si に対して報告されているもの、丸印のプロットが、今回、大気圧プラズマ CVD 法により得られたデータである。データ点は、実線上にのっており、B ドーピングに関しては、高品質 Si 単結晶と同等のキャリア移動度が、高ドープ領域まで達成できることが分かる。このことは、 10^{20} cm^{-3} 以上 B をドーピングした Si エピ膜の断面透過電子顕微鏡観察を行った結果、図1と同様に無欠陥であったことから確認された。

一方、n 型ドーピングについては、ドーピングガスとして一般的な PH_3 を用いると、B と同様の結果が得られると予想される。ここでは、新しい試みとして、廉価で毒性のない N_2 ガスを用いて、n 型ドーピングを試みた。図5に示したように、n 型ドーピングした Si 膜のキャリア移動度も高品質 Si 単結晶と同等であることが分かる。ただし、N ドーピングの場合には、ドナーの活性化率が低く、 10^{17} cm^{-3} 以上の高濃度ドーピングができな

った。これは、ドナー種が NO 複合体であり、N と O のドーピングの同時制御が必要なためと考えられる。

以上のように、大気圧プラズマ CVD 法による低温・高速・高品質の *in-situ* ドーピング Si エピ成長技術が開発された。本方法を従来の熱 CVD 法と比較すると、 $400^\circ C$ 程度低い基板温度において、同等の結晶完全性、表面平坦性、および電気特性の Si エピ膜が、同等の成膜速度で得られる。今回示されたような優れた電気特性を有する低温 Si エピ膜の高速成長の報告は、国内外においても本研究が初めてである。

(4) 大気圧プラズマ酸化プロセスの開発

図6に O_2 を 0.5% 混合した He ガスを用いて Si ウエハを酸化した場合の酸化曲線を示す。 $1000^\circ C$ でのドライ酸素による熱酸化と比べて、大気圧プラズマ酸化では、 $150^\circ C$ 程度の低温で同等、 $400^\circ C$ では 3 倍以上の酸化速度が得られることが分かる。また、大気圧プラズマ酸化により形成した酸化膜を用いて MOS キャパシタを作製し、IV、CV 特性を評価した結果、絶縁破壊電圧 (9 - 10) MV/cm、界面準位密度 $(5 - 20) \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 、固定電荷密度 $(8 - 15) \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ が得られ、一般的な薄膜トランジスタの作製に十分な電気特性を有することが分かった。

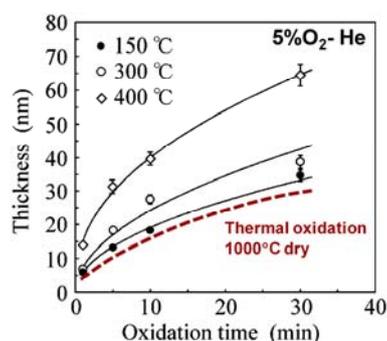


図6 Si(001)の大気圧プラズマ酸化曲線

(5) 多結晶 Si 太陽電池への応用可能性

本技術をよりニーズの高いエピ Si 太陽電池製造技術に応用するためには、(001) 以外の面方位や多結晶 Si 基板への成膜が必要である。Si エピ成長においては、(111) 面上の成長が最も困難であるため、まず Si(111) 基板を用いたエピ成長条件を検討した。

(111) 面でエピ成長が困難な原因として、構造上双晶成長が起こり易いこと、表面拡散の活性化エネルギーが (001) 面に比べて 2 倍以上高いことが考えられる。したがって、(111) 面上で良好なエピ成長を行うためには、(001) に比べて、表面原子のマイグレーションを促進する必要がある。具体的な方法として、基板温度の上昇、プラズマパワーの増加、

成膜速度の抑制が考えられ、実験ではこれらのパラメータを変化させてエピ成長を行った。その結果、675°C以上の基板温度、2200W以上の投入電力で、かつ成長速度を約 1/10 に低下させることにより、4 インチ Si(111) ウエハ全面で良好なエピ成長を行うことができた。

上記のパラメータ以外で、表面マイグレーションを促進させる方法として、プラズマギャップの縮小がある。ギャップの縮小により、単位体積あたりのプラズマ投入電力密度が上昇するためである。さらに、ギャップ縮小に伴って SiH₄ 利用率が高まるため、省エネルギー性にも優れている。そこで、ギャップを 0.8~1.0 mm から 0.4~0.6 mm に縮小する効果を調べた。その結果、同じ投入電力で SiH₄ の分解効率が急激に増加することが示された。そこで、流量均一化が可能な狭ギャップ電極形状を設計し、均一性が高く、SiH₄ 分解効率の高い電極を開発した。

(6) 成膜中基板表面温度の測定

低温エピ成長機構の解明のために必要な基礎的データとして、成膜中のガス温度および表面温度の測定を行った。図 7 は、エピ成長条件のプラズマによる H₂ 分子の Fulcher バンドの発光スペクトルを示す。挿入図のボルツマンプロットから、H₂ 分子の回転温度が得られる。大気圧プラズマ中では、ガス分子間の衝突が激しいため、回転温度はガス温度と平衡しており、回転温度からガス温度が見積もられる。

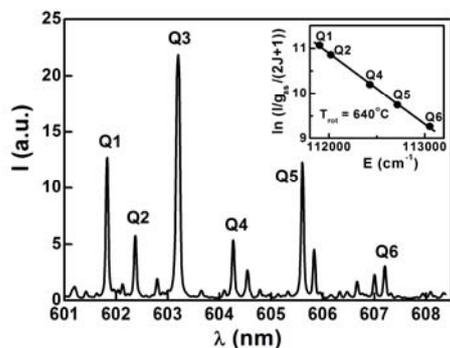


図 7 H₂ 分子の発光スペクトル. 挿入図は Q1-Q6 ピークのボルツマンプロット

大気圧プラズマ CVD 法では、基板がプラズマに曝されているため成膜中の膜表面温度の直接測定は困難である。そこで、放射温度計を用いて成膜直後の表面温度を測定し、その冷却曲線から、成膜中の表面温度を推定した。図 8 挿入図は、表面温度の冷却曲線であり、対数プロットした直線を外挿して、時刻ゼロの温度を成膜中の表面温度とする。図 8 は、以上のようにして測定したプラズマガス温度、および表面温度をサセプター温度に対

してプロットしたグラフである。この図から、サセプター温度が 100°C の場合、プラズマガス温度は 250~300°C であるが、サセプター温度の上昇と共にその差は小さくなり 600°C 付近では数 10°C であること、また、エピ成長中の表面温度の推定値は、サセプター温度と大差ないことが分かる。通常のエピ成長条件において、He ベースの大気圧プラズマは、基板を 150~200°C 加熱する。しかし、サセプター温度が 600°C 程度に制御されている場合はヒータ電力が低下するため、プラズマ加熱があっても基板温度の上昇はほとんどない。

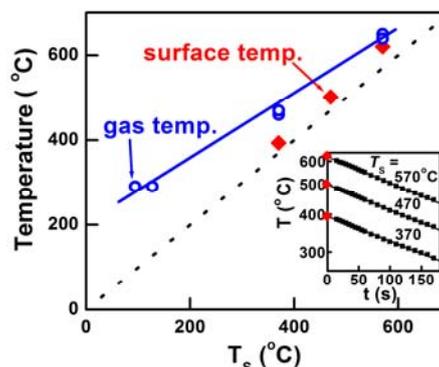


図 8 プラズマガス温度および表面温度のサセプター温度依存性. 挿入図は表面温度の冷却曲線

(7) 低温エピ成長機構に関する考察

大気圧プラズマ CVD 法では、熱 CVD 法と比較して 400°C 程度低い基板温度において、同等の結晶完全性、表面平坦性、および電気特性の Si エピ膜が、同等の成膜速度で得られる。膜表面が原子レベルで平坦であることは、表面原子のマイグレーションが十分生じていることを示唆しており、最表面温度が 400°C 程度上昇している可能性がある。しかし、前項の結果から、大気圧プラズマによる表面加熱効果は、マクロな温度の観点では、低温エピ成長に大きな影響は与えていないと考えられる。そこで、最表面の原子振動というマイクロな観点から表面温度の効果を調べるため、第一原理分子動力学シミュレーションを行った。図 9 の水素終端 Si(001) 表面モデルを用いて、H 原子による表面終端 H 原子の引抜き反応の解析を行った。

H 原子の初期位置を変化させた 32 通りのシミュレーションから、以下のことが明らかとなった。1) 80% 以上の確率で表面 H 原子の引抜き反応 ($\text{SiH} + \text{H} \rightarrow \text{Si} + \text{H}_2$) が生じる。2) H 原子引抜き反応は発熱反応であり、放出されたエネルギー (1.1 eV) は、生成された H₂ 分子の並進、振動、回転運動エネルギー、あるいは表面 Si-H の振動、結晶の格子振動エネルギーに分配される。3) 約 16% の確率で Si 基板側に 0.3 eV のエネルギーを与え、表面

Si-Hの局在振動モード(0.074, 0.25 eV)を励起する。これはバルク振動モード(≤ 0.065 eV)よりも高いエネルギーレベルにあり、熱としてバルク中へ消散し難いモードである。4) 低圧プラズマでは、表面発熱反応が生ずる頻度が低く、反応熱が膜成長過程に与える影響は無視できる。これに対し、大気圧プラズマでは、ラジカル密度が高いため、表面反応熱が、表面原子のマイグレーションを促進する可能性があることが示唆された。



図9 計算に用いたSi(001)(2×1)-H表面構造モデル

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

- ① T. Ohnishi, Y. Kirihata, H. Ohmi, H. Kakiuchi and K. Yasutake, *In situ* doped Si selective epitaxial growth at low temperatures by atmospheric pressure plasma CVD, ECS Trans., 査読有, vol. 25, 2009, pp. 309-315.
- ② K. Yasutake, H. Ohmi, Y. Kirihata and H. Kakiuchi, High-quality epitaxial Si growth at low temperatures by atmospheric pressure plasma CVD, Thin Solid Films, 査読有, vol. 517, 2008, pp. 242-244.
- ③ Y. Kirihata, T. Nomura, H. Ohmi, H. Kakiuchi and K. Yasutake, *In situ* B-doped Si epitaxial growth at low temperatures by atmospheric-pressure plasma CVD, Surf. Interface Anal., 査読有, vol. 40, 2008, pp. 984-987.
- ④ 安武潔, 大参宏昌, 垣内弘章, 大気圧プラズマCVD法によるSiの低温・高速エピタキシャル成長, 応用物理, 査読有, vol. 75, 2007, pp. 1031-1036.

[学会発表] (計27件)

- ① 安武潔, 大参宏昌, 垣内弘章, 大気圧プラズマCVD法による高品質Si系薄膜の低温形成 (招待講演), 第44回応用物理学会スクール「安価, 簡単, 便利～大気圧プ

ラズマの基礎と応用～」2009年4月2日, 筑波大学 (筑波市)

- ② 安武潔, 垣内弘章, 大参宏昌, 大気圧プラズマCVD法による高品質Si系薄膜の形成 (招待講演), 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会第87回研究会, 2008年7月2日, ホテル明山荘 (蒲郡市)
- ③ K. Yasutake, H. Ohmi and H. Kakiuchi, Atmospheric-pressure plasma processes for fabrication of Si and SiO₂ thin films at low-temperatures (招待講演), 第18回日本MRS学術シンポジウム, 2007年12月8日, 日本大学 (千代田区)
- ④ K. Yasutake, H. Ohmi, Y. Kirihata and H. Kakiuchi, High-quality epitaxial Si growth at low temperatures by atmospheric pressure plasma CVD, 5th Int. Conf. on Silicon Epitaxy and Heterostructures, May 21, 2007 (Marseille, France)

[図書] (計3件)

- ① 安武潔, 垣内弘章, 大参宏昌, 他, オーム社, 大気圧プラズマ基礎と応用 (日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会編), シリコン系CVD, 2009, pp. 334-338.
- ② H. Kakiuchi, H. Ohmi and K. Yasutake et al., Nova Science, NY, Trends in Thin Solid Films Research (ed. A. R. Jost), High-rate and low-temperature film growth technology using stable glow plasma at atmospheric pressure, 2007, pp. 1-50.

[その他]

ホームページ等

<http://www-ms.prec.eng.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安武 潔 (YASUTAKE KIYOSHI)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 80166503

(2) 研究分担者

垣内 弘章 (KAKIUCHI HIROAKI)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 10233660
大参 宏昌 (OHMI HIROMASA)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 00335382

(3) 連携研究者