

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 3日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560007

研究課題名(和文) マイクロ波プラズマ励起種を用いた選択加熱技術の開発

研究課題名(英文) Development of selective heating method using microwave plasma excited species

研究代表者

中川 清和 (NAKAGAWA KIYOKAZU)

山梨大学大学院・医学工学総合研究部・教授

研究者番号：40324181

研究成果の概要(和文)：マイクロ波励起水素プラズマ中の水素原子を用いてGeや遷移金属の選択急速加熱を可能とする技術開発を行った。ガラス基板上に堆積した非晶質Geを60秒程度の水素原子照射で結晶化が確認できた。また、水素原子による直接加熱が不可能なSiの場合は非晶質Siの一部にタングステンを堆積し、熱源として面内横方向の固相成長により多結晶膜を形成し、電界効果トランジスタを作製して実効移動度 $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を実現した。

研究成果の概要(英文)：We have performed technology development to enable the selective and rapid heating of Ge and the transition metals using irradiation of hydrogen atoms formed by microwave excitation. We confirmed polycrystallization of amorphous Ge films deposited on glass substrates by the hydrogen atoms irradiation of around 60 seconds. In the case of amorphous Si films which were confirmed not to be heated with hydrogen atoms, we deposited tungsten atoms on parts of the amorphous Si films and performed polycrystallization of the films by the lateral solid-phase growth. We have fabricated field effect transistors on the polycrystalline films and realized effectiveness mobility of $\sim 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：半導体・固相成長・プラズマ加熱・選択加熱・薄膜トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

従来の加熱技術は、対象物質全体の温度を上昇させる全体加熱方式が主であり、高度に集積された画像表示装置や集積回路では全体加熱ではなく、基板内の選択的加熱が切望さ

れている。しかしながら、局所的加熱が可能と期待されるのは、わずかにレーザを用いた手法のみあるが、大面積基板を選択的にかつ再現性・精度良く加熱する機構の実現が困難である。

我々は、最近マイクロ波プラズマ中の励起種による選択急速加熱現象を見出した。これは適当な圧力と雰囲気中（水素雰囲気中の場合は $\sim 30\text{Pa}$ ）でマイクロ波プラズマ励起種を金属照射すると急激に温度が上昇し、10秒程度で 1100°C に達する現象である。本技術は、従来法とは全く異なったものであり、選択的急速加熱を実現するものである。この技術の最の特徴は、対象物の必要領域のみを選択的かつ急速に加熱し、さらに急速降温をも可能とするもので、これにより熱プロファイルコントロールを高速かつ高精度に実現することにある。実際に、ガラス上の非晶質Si層上の局所領域にNi薄膜を蒸着し、マイクロ波プラズマ中の励起種によりNi薄膜のみを急速加熱することで隣り合う非晶質Si層を急速加熱し非晶質Si層全域を結晶化する技術開発を行っている。この特性を用いることにより方面にわたる加熱装置への応用が可能となり、従来の加熱技術での課題を解決できる。

現在の半導体産業における加熱にかかわる課題として、以下の2点をあげる。

(1) 大面積の表示装置を実現するには、基板材料として廉価なガラスを用いる必要があるが膜形成温度は基板の歪温度（ 600°C 程度）以下でなければならず、現在、レーザアニールにより瞬間的に非晶質を溶かし再結晶化させる方法でガラス基板の温度は上昇させない方法によっている。このような液相成長を用いた多結晶形成では、結晶核発生率と結晶成長速度との競合より決定され、一度のレーザ照射で達成できる粒径は $\sim 1\ \mu\text{m}$ が限度であるため、多数回のレーザ照射スキャンを行う等、プロセスが煩雑で装置も大掛かりにならざるを得なかった。

(2) 半導体素子のソース、ドレイン領域形成にはイオン注入法が用いられている。注入不物を活性化させるには 900°C 程度のアニールが必要であり、現在は均一加熱で行われているそのため未注入のチャンネル領域も同時に加熱されている。現在の微細素子では原子オーダーで界面制御が必要であり、不必要な熱プロセスは避けるべきである。

本研究開発では、マイクロ波プラズマ励起種による加熱装置を試作し、選択急速過熱技術開発し、多結晶半導体薄膜の形成、イオン注入領域の選択アニール、および電界効果トランスタ試作・評価を行うことを目的とする。

2. 研究の目的

マイクロ波励起プラズマ中のラディカル等の励起種を用いて、従来の加熱方法とは異なる選択急速加熱を可能とする技術の開発を行う。

特に、マイクロ波プラズマ中の荷電粒子によるダメージを抑制する加熱技術開発を図り、多結晶半導体薄膜の作製および電界効果トランジスタ試作・評価を行う。

3. 研究の方法

(1) 新規加熱装置の開発

我々の見出したマイクロ波プラズマ中の励起種による金属の選択加熱は、マイクロ波の電磁場によるジュール加熱、またはプラズマ中のラディカルなどの活性励起種が金属表面で基底状態に変化する際に放出されるエネルギーによる加熱、の2つの可能性が挙げられるが、金属表面を石英で覆うことにより加熱されないなどの実験結果から金属表面での反応によるものであることが分かってきている。プラズマ中に試料を設置する場合にはプラズマ中の荷電粒子によるダメージが発生するが、プラズマとラディカルを分離する装置を開発し、非晶質半導体の結晶化をダメージレスに行うことを可能とする大面積加熱技術開発の知見を得る。

(2) ガラス基板上的非晶質Si上の局所領域に蒸着する金属の種類による加熱温度の違い、またその膜厚・形状と加熱分布の検討を行う。

(3) イオン注入したSi基板の選択アニール実験を行う。

(4) 本方法で形成した多結晶上に電界効果トランジスタを作製し、高移動度素子実現の指針を得る。

4. 研究成果

(1) プラズマとラディカルを分離する装置の開発

プラズマチャンバーと試料加熱室の間に、マイクロ波の $1/4$ 波長程度の金属円盤により電磁波を遮断し、試料をプラズマから離す構造の装置（図1）をつくり、加熱の可能性を調べた。

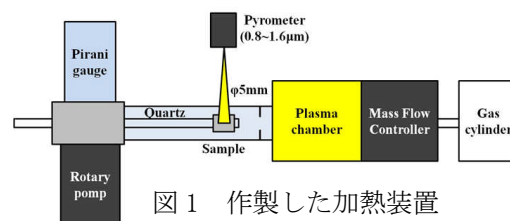


図1 作製した加熱装置

チャンバー圧力 $60\ \text{Pa}$ 、水素ガス $70\ \text{sccm}$ 、マイクロ波出力 $450\ \text{W}$ でタングステン箔を用いて加熱実験を行った結果、プラズマチャンバー出口付近では高温加熱できたがわずか $3\ \text{cm}$ 離すと加熱できなかった。そこで、チャンバー圧力 $60\ \text{Pa}$ 、水素ガス $80\ \text{sccm}$ 、酸素ガス

15sccm、マイクロ波出力 450 W でタングステン箔が加熱可能か検証した。結果はプラズマチャンパーより 20 cm 距離を離しても加熱可能であった (図 2)。

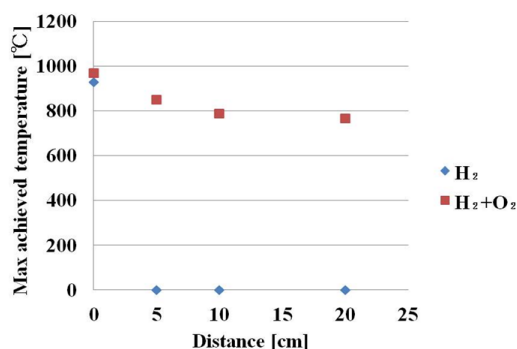


図 2 加熱到達温度のプラズマチャンパーからの距離依存性

本研究で用いているマイクロ波プラズマチャンパー及び試料加熱室への経路には石英 (SiO₂) 管が使われている。SiO₂が水素原子により還元され石英表面が Si で覆われた状態となり、水素原子のキラートとなっているためと考えている。実際、水素加熱前に 30 分程度酸素プラズマに石英管をさらし、その後に水素プラズマ加熱実験を行うと、図 2 同様の結果が得られている。

(2) ガラス基板上的の非晶質 Si 上の局所領域に蒸着する金属の種類による加熱温度の違い、またその膜厚・形状と加熱分布の検討

水素ガス 5sccm、チャンパー圧力 30 Pa、マイクロ波出力 1 kW の条件で金属種別加熱到達温度を測定した。タングステン箔とニッケル箔そしてアルミニウム箔と石英基板上に蒸着した白金の温度プロファイルを示す。結果を図 3 に示す。

マイクロ波照射前から温度が上昇して見えているがこれは放射温度計の測定最低温度によるもので実際に温度が上昇しているのではない。マイクロ波を照射すると急速に温度が上昇している。マイクロ波を切るとわずか数秒で 300°C 以下まで冷却される。しかし、アルミニウムはマイクロ波を切ると温度が瞬時に降下し冷却過程を見ることができなかった。これは放射温度計が水素プラズマの発光を温度と認識しているためで実際に温度が上昇しているのではないことを示している。また、ニッケル箔やタングステン箔に比べて白金は温度の上昇や冷却が遅いのは熱容量が違うためだと考えられる。金属箔の場合は約 50nm の

厚さとなっている。蒸着膜は厚さ 600 μm の石英基板上に蒸着した約 300 nm の金属膜となっている。そのため、石英基板に蒸着した白金では温度上昇や冷却が遅いと考えられる。

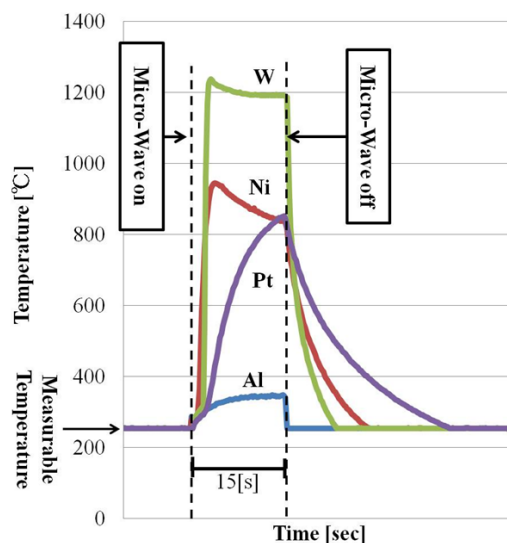


図 3 遷移金属(W, Ni, Pt)と Al の温度プロファイル。

(3) イオン注入した Si 基板の選択アニール実験

水素プラズマ加熱を用いて注入不純物の活性化実験を行った。試料は p 型シリコン (100) 基板に加速電圧 50kV、ドーズ量 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ でヒ素を注入した。その上に遷移金属との反応を防止するため Plasma Enhanced CVD で Tetraethoxy Silane (Si (OC₂H₅)₄) を用いて SiO₂ 酸化膜を堆積した。さらにその上に真空蒸着器でニッケルを堆積した。水素プラズマ加熱をそれぞれ 2~30 秒加熱処理を行った (図 4)。条件は水素ガス 5sccm、チャンパー圧力 30Pa、マイクロ波出力 1kW とした。

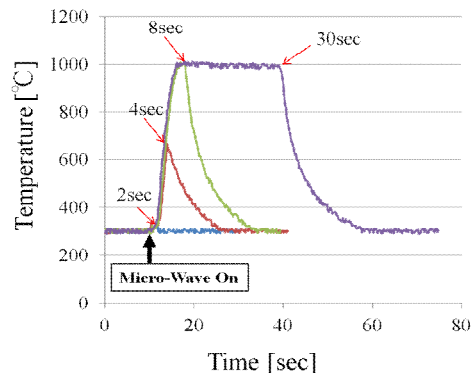


図 4 Ni 堆積膜の加熱時間毎の温度プロファイル。8 秒で 1000°C に達している。

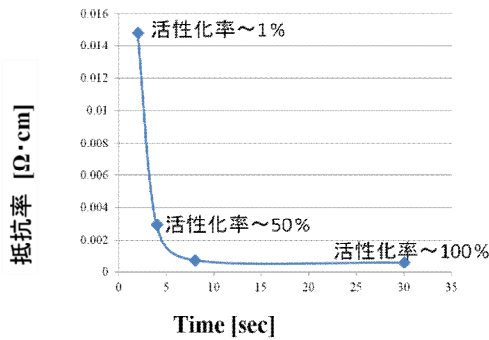


図5 加熱時間によるイオン注入領域の抵抗率変化および砒素不純物の活性化率

図5に示すように、p形Si基板に注入したヒ素の活性化率は、8秒程度の水素プラズマ加熱でほぼ100%となっていることが確認され、今後の新しいSi-LSIプロセスへの展開が期待される。

(4)本方法による半導体多結晶膜の形成と、多結晶膜上の電界効果トランジスタの作製

①半導体多結晶膜の形成

Ni/Si_{1-x}Ge_x 試料の水素プラズマ加熱実験

MBE装置を用いてSiO₂基板上にSi_{1-x}Ge_x (X=0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9, 1)膜を約100nm成膜し、その後真空蒸着装置を用いてNiをライン状(幅:約5mm)に形成し多結晶化実験の試料とした。水素ガス5sccm、チャンバー圧力30Pa、マイクロ波出力1kWである。加熱後の光学顕微鏡写真を図6に示す。

試料画像	Ge濃度	結晶化距離
	70%	約3mm
	50%	約3mm
	30%	約4mm

図6 加熱後の光学顕微鏡写真。左端のNi領域から結晶化が進んでいる。

②電界効果トランジスタの作製

まず、ガラス基板上に堆積した非晶質Si上に、TFTのソース・ドレイン領域を形成する。ソース・ドレイン領域はイオン注入装置を用いて形成した。まず、意図する領域外へのイ

オン注入を避けるため、フォトリソグラフィ技術を用いてレジストマスクを形成した。その後、As⁺とBF₂⁺イオンを用いて、As⁺: 加速電圧35kV、ドーズ量2×10¹⁵cm⁻²、BF₂⁺: 加速電圧50kV、ドーズ量2×10¹⁵cm⁻²という条件でイオンを注入した。熱源となるNi金属領域をソース・ドレイン上に形成している。水素プラズマ加熱装置を用いて、Niを加熱し、非晶質Siの結晶化を行った。また、結晶化と同時にドーパントの活性化も同時に行っている。水素ガス流量5sccm、マイクロ波出力1000W、圧力30Pa、処理時間1min. という条件下の水素プラズマ加熱処理により、素子領域は結晶化していることを確認した。ゲート酸化膜は、TEOS(Tetraethoxysilane)を用いたプラズマCVD法により、低温(450℃)で約100nm厚成膜した。なお、熱源として使用したNiは、剥がさずそのまま試料に残し電極として用いている。

まず、nチャネル多結晶Si TFT(チャネル幅W:100μm、チャネル長L:150μm)の電流・電圧特性の結果を図7に示す。

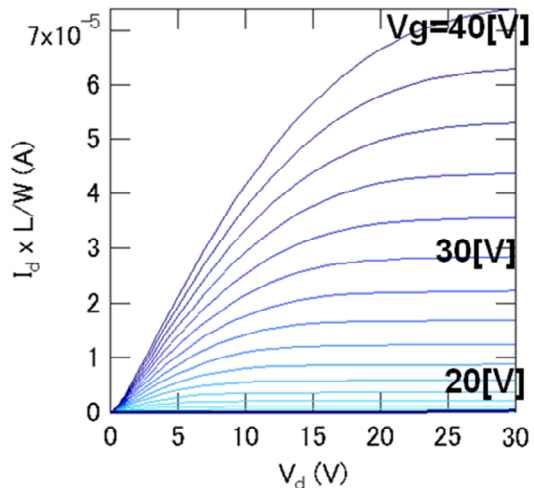


図7 nチャネル多結晶Si TFTの電流・電圧特性

移動度を算出するため、反転キャリア濃度はC-V測定により求め、実効移動度を算出した。V_g=16Vのとき、移動度μ ~22cm²/V·sとなった。

次に、pチャネル多結晶Si TFT(チャネル幅W:100μm、チャネル長L:150μm)の電流・電圧特性を図8に示す。実効移動度を算出した結果、V_g=24Vのとき、移動度μ ~24cm²/V·sとなった。

上記のデバイス作製プロセスでは、ソース・ドレイン領域の両方に熱源であるNiを蒸着している。加熱は両方から生じるため、固

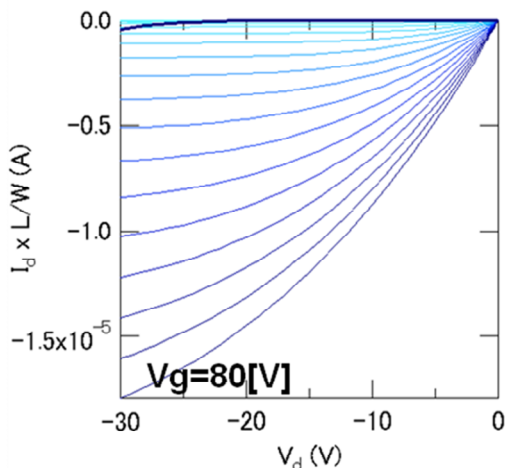


図8 pチャネル多結晶Si TFTの電流・電圧特性

相成長も両方から同時に進行していると考えられる。これは、結晶粒径を大きくするには不適当なプロセスと考え、ソース領域にのみNiを蒸着し、加熱源とし、さらに加熱を水素ガス流量5 sccm マイクロ波出力1000 W, 圧力30 Pa, 処理時間1 min. を3回繰り返した。この場合のnチャネル多結晶Si TFT (チャネル幅W:100 μm , チャネル長L:150 μm) の電流・電圧特性の結果を図9に示す。

実効移動度を算出した結果、 $V_g = 20 \text{ V}$ のとき、移動度 $\mu \sim 40 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ となった。この値は、図7の場合の約2倍となっており、今後の高移動度化に対する指針を与えている。

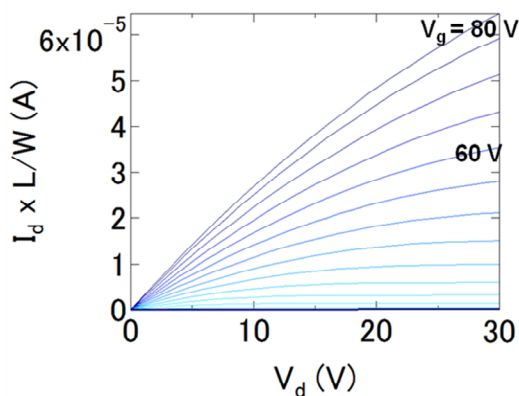


図9 ソース領域にのみNiを蒸着して加熱した場合のnチャネル多結晶Si TFTの電流・電圧特性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計10件)

①中家大希、荒井哲司、大平隆裕、有元圭介、山中淳二、佐藤哲也、中川清和、高松利行、澤野憲太郎、白木靖寛、水素ラジカルによる遷移金属の選択加熱現象を利用した多結晶Si形成技術とデバイスへの応用、第60回応用物理学会春季学術講演会、2013年3月27日、神奈川工科大学

②荒井哲司、池田礼隆、有元圭介、山中淳二、佐藤哲也、高松利行、中川清和、高密度プラズマ形成技術とそのデバイス応用、第73回応用物理学会学術講演会、2012年9月13日、愛媛大学

③荒井哲司、川口裕樹、中村浩之、有元圭介、山中淳二、佐藤哲也、中川清和、高松利行、澤野憲太郎、星裕介、白木靖寛、水素ラジカルによる選択加熱現象を利用したSi_{1-x}Gex薄膜形成技術、第59回応用物理学関係連合講演会、2012年3月16日、早稲田大学

④T. Arai, H. Nakamura, S. Ariizumi, A. Ashizawa, T. Takamatsu, K. Arimoto, J. Yamanaka, T. Sato, K. Nakagawa, K. Sawano, Y. Shiraki, Selective Heating Method for Poly-crystallization of Amorphous Si Using Hydrogen Microwave Plasma, The 5th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, 2011年6月28日、Singapore

[その他]

ホームページ等

<http://www.inorg.yamanashi.ac.jp/ccst/laboratories/nakagawa-lab/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中川 清和 (NAKAGAWA KIYOKAZU)
山梨大学医学工学総合研究部・教授
研究者番号：40324181

(2) 研究分担者

山中 淳二 (YAMANAKA JUNJI)
山梨大学工学総合研究部・准教授
研究者番号：20293441
佐藤 哲也 (SATO TETSUYA)
山梨大学工学総合研究部・准教授
研究者番号：60252011

(3) 連携研究者

なし