

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630335

研究課題名(和文) 反応性製膜プロセスの高効率超高速化に向けた新しい原子層堆積プラズマPVD法の創成

研究課題名(英文) Development of novel atomic-layer-deposition plasma PVD processes for efficient and high-rate reactive film-formation processes

研究代表者

節原 裕一 (Setsuhara, Yuichi)

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号：80236108

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、反応性スパッタ製膜におけるターゲット利用の高効率化と高速化に向けて、独自の高密度プラズマ生成・制御技術により克服したPVD製膜法の高度化を目的とし、スパッタ放電の解明・制御とプラズマ支援スパッタ製膜系の高度制御に主眼を置いて研究を行った。その結果、高周波誘導結合放電を重ねることでターゲット利用効率の向上と製膜プロセスの高速化に資すると共に、高周波誘導結合放電による気相の反応性制御が製膜プロセスの高品質化に有効であることが示され、新たな製膜技術としての発展が期待される。

研究成果の概要(英文)：The research project has been carried out for development of advanced PVD technologies to realize enhancement of target-utilization efficiency and deposition rate via plasma-enhanced sputter-deposition process using inductively coupled high-density plasma sources sustained with low-inductance antenna. The results obtained in the present project have shown that the plasma-enhanced sputter-deposition process can be effective for enhancement of target-utilization efficiency and deposition rate as well as formation of high-quality films.

研究分野：プラズマ理工学

キーワード：プラズマ加工 反応性プラズマPVD製膜プロセス 反応性制御

### 1. 研究開始当初の背景

反応性スパッタ製膜プロセスは、アルゴン等の希ガスと反応性ガスとの混合気体中でのスパッタ製膜により、酸化物や窒化物などの化合物薄膜を形成する物理蒸着 (PVD) プロセスである。特に、情報機器、各種太陽電池をはじめとする成長分野では、低コスト化と高品質化が両立する「競争力の高い」製造プロセスが求められ、世界的に熾烈な競争が繰り広げられている。

反応性スパッタ製膜プロセスでは、[a] 製膜速度の向上、[b] 製膜プロセスの安定化、基板表面での [c] イオン衝撃効果と [d] 反応性の促進が求められている。さらに、生産プロセスの低コスト化には、これらの要件に加えて、ターゲット材料の利用効率の向上を図ることが、競争力を決する至上命題として求められている。しかし、従来の技術では、ターゲット利用効率の向上と製膜プロセス高速化の両立は極めて困難であった。

上記の問題を解決して、反応性スパッタ製膜プロセスの高効率化と高速化を実現するため、本研究では、超低電位・高密度プラズマ発生・制御技術 (独自技術) を用いて、当該プラズマをスパッタ放電に重畳したプラズマ支援反応性スパッタ製膜プロセスの高度化に取り組んだ。さらに、本研究では、反応性製膜の高品質化の観点から原子層堆積プロセス (堆積→反応→堆積→反応・・・の繰返し) に着目し、従来のプロセスではガス置換に律速されて高速化が困難であったが、パルス放電プロセスでは電気的な制御により格段の高繰返し化が容易であることを利用し、高品質の反応性製膜の可能性について検討を行った。

### 2. 研究の目的

本研究では、反応性スパッタ製膜におけるターゲット利用の高効率化と高速化の両立を図るため、独自の高密度プラズマ発生・制御技術により克服した PVD 製膜法の高度化を目的としており、以下の項目を設定して、研究を行った。

#### (1) スパッタ放電の解明・制御

高密度プラズマを重畳したスパッタ放電を制御する技術を確立。

#### (2) プラズマ支援スパッタ製膜系の高度制御

気相の反応性制御とスパッタ放電制御によるスパッタ製膜プロセスの高度化。

### 3. 研究の方法

本研究で用いた高密度プラズマ支援スパッタ製膜系 (阪大現有) の模式図を図 1 に示す。当該スパッタ成膜系は、スパッタリングターゲットの周辺に、埋込型の低インダクタンスアンテナを配置することで、プラズマ支援スパッタ製膜系を構成した。本装置では、高密度プラズマをスパッタ放電

に重畳することにより、ターゲット-基板間の気相におけるプラズマの高密度化と共に反応性ガスの解離によるラジカル生成が促進され、薄膜の高品質化と製膜プロセスの高速化に資することが期待される。

実験では、シリコン系の製膜プロセスにおいてはシリコンをスパッタリングターゲットとして用い、酸化物半導体 (アモルファス  $\text{InGaZnO}_x$ : IGZO) の製膜プロセスにおいては、純度 99.99% の  $\text{InGaZnO}_4$  焼結体をスパッタリングターゲットとして用いた。製膜室に放電気体としてアルゴンと反応性気体 (水素、酸素、窒素) との混合ガスを導入し、低インダクタンスアンテナ (LIA) に周波数 13.56 MHz の高周波電力を供給することにより高周波誘導結合プラズマを生成した。ターゲットに直流負バイアスあるいは両極性パルス電圧を印加することによりスパッタ放電を生成し、水冷基板ホルダー上に設定した基板の上に薄膜を形成した。

また、IGZO 酸化物半導体の製膜実験においては、ゲート酸化膜として熱酸化膜が形成されたシリコン基板上に IGZO 薄膜を形成し、紫外線リソグラフィによるパターンニングの後、電極膜を製膜し、リフトオフにより電極パターンを形成することにより、図 2 に示す構造のボトムゲート型薄膜トランジスタ (TFT) を形成し、製膜した IGZO 薄膜の電気的特性 (半導体特性) を評価した。

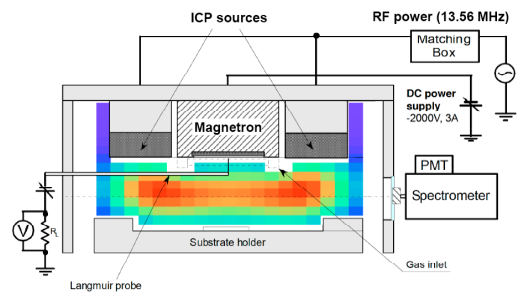


図 1 本研究で用いた高密度プラズマ支援スパッタ製膜系の模式図

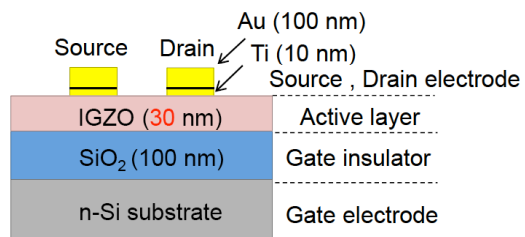


図 2 IGZO 薄膜の半導体特性評価に用いたボトムゲート型 TFT の模式図

#### 4. 研究成果

まず、プラズマ支援スパッタ製膜系において、シリコンターゲットを用い、ターゲット磁場を印加しない場合と印加した場合における放電制御因子について調べた。

ターゲット磁場を印加しない場合では、ターゲット前面のプラズマは高周波誘導結合放電で維持され、ターゲットの全面に亘ってほぼ様なスパッタリング（スパッタリングによるターゲットエロージョンの均一化）が可能であることを示した。その際のターゲット電流は、高周波誘導結合放電で生成されるプラズマに負直流電圧を印加した際のイオン飽和電流に相当している。

ターゲットにマグネトロン磁場配位を印加した状態では、アルゴンのみを放電ガスに用いた場合には、ターゲット近傍のマグネトロン放電が優勢となり、ターゲット電流の顕著な増加が可能であった。しかしながら、高抵抗のターゲットを用いて、放電ガスに水素を混合したアルゴン-水素混合気体中での反応性スパッタプロセスにおいては、高周波誘導結合プラズマを重畳しない状態、すなわち負の直流電圧バイアスのみではターゲット放電の維持が困難となる場合もあったが、LIAによる高周波誘導結合放電を重畳することにより、スパッタ放電を生成することが可能であった。また、低抵抗のシリコンターゲットを用いた場合には、スパッタ放電に重畳した高周波誘導結合プラズマ生成に用いた放電電力を高めることにより、ターゲット放電電流をマグネトロン放電のみの場合よりも増強され、プラズマCVD法と同等の高速製膜が可能であることを示した。さらに、気相の高密度化に資する技術として注目されている大電力パルススパッタリング（HIPIMS）用電源を援用したターゲット放電実験を行い、通常のマグネトロン放電モードから高密度プラズマ生成を示唆する放電モードに遷移する傾向が見られ、反応性制御プロセスに向けた基礎データを得ることができた。

一方、ターゲット全面に様な磁場を形成した磁場配位では、両極性のパルス高電圧を印加することによりスパッタ放電電流の増加に効果を示したが、ターゲット面内のスパッタリング分布を一樣にすることは困難であることを示唆する結果が得られた。

次いで、製膜プロセスの低温化にも注力し、プラズマ支援スパッタ製膜系の高度制御に向けて研究を推進した。

酸化物半導体薄膜の形成プロセスに介在するプラズマ気相の反応性について検討した。スパッタ製膜に用いるアルゴン-酸素混合気体中に水素を混合することにより、図3および図4に示すように、原子状酸素に加えて、より酸化力の強いヒドロキシラジカルを製膜中の気相に生成可能であることを示した。

さらに、ヒドロキシラジカル生成を加味

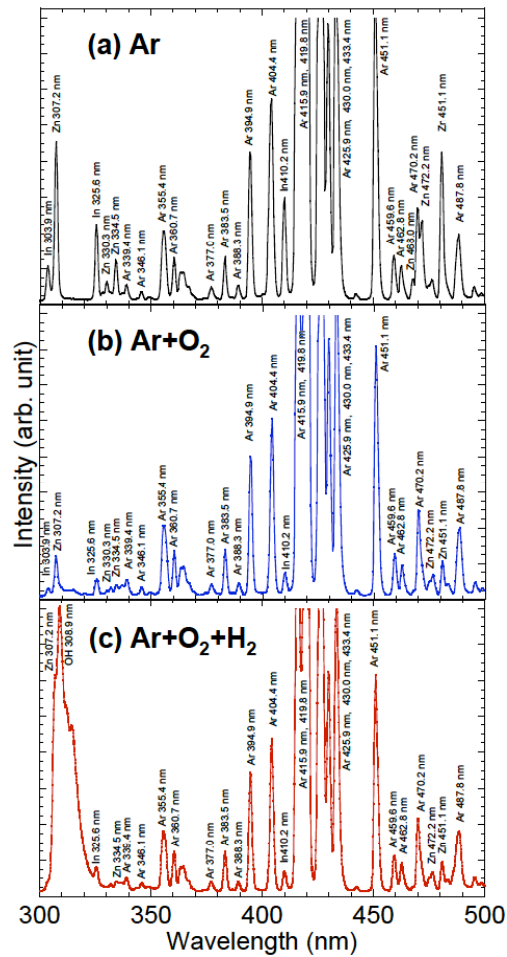


図3 プラズマ支援スパッタ製膜系（IGZOターゲット）における放電ガス（アルゴン、アルゴン-酸素、アルゴン-酸素-水素）に対する発光スペクトルの差異

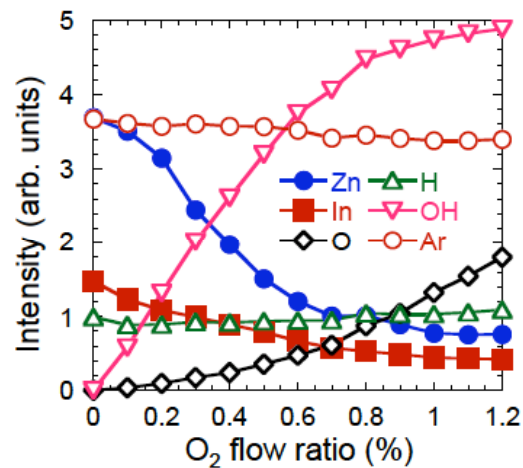


図4 アルゴン-酸素-水素混合プラズマ中における Zn (307.2 nm), In (410.2 nm), O (777.2 nm), H (656.3 nm), OH (308.9 nm), Ar (811.5 nm)発光強度の酸素流量依存性

したスパッタ製膜プロセスを用いることにより、図5に示すように、良好なスイッチング特性を示すIGZO薄膜トランジスタを形成可能であることを示すと共に、半導体として動作するプロセスウィンドウを従来よりも格段に広域化することが可能であることを明らかにした。上述のIGZO薄膜トランジスタの伝達特性について調べたところ、 $15\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ 程度の高い移動度が得られていることが分かった。この実験結果は、気相の反応性制御により、製膜のみのプロセスで良好なTFTを形成可能であることを示している。また、製膜中のプラズマ気相で生成した反応性粒子の基板表面への照射プロセスについて検討し、本研究での反応性高度制御プラズマスパッタ製膜プロセスにより、酸化物薄膜の緻密化においても有効であることを示した。

加えて、窒化物薄膜形成における検討として、シリコンターゲットならびにアルゴン-窒素混合プラズマを用いた窒化シリコン薄膜形成プロセスに、スパッタ放電のパルス制御による高速繰り返し制御を適用し、高密度アルゴン-窒素プラズマの反応性をパルスOFF時に付与した製膜プロセスが窒化反応の促進と製膜プロセスに介在する反応性制御に有効であることを示した。

本研究で得られた知見は、他の機能性薄膜( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{AlN}$ 等)の形成プロセスにも応用可能であり、高機能デバイス(ゲート絶縁膜、パッシベーション)をはじめとする幅広い技術開発への寄与が期待される。

## 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)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Kosuke Takenaka, Keitaro Nakata, Hirofumi Otani, Soichiro Osaki, Giichiro Uchida, Yuichi Setsuhara, Process controllability of inductively coupled plasma-enhanced reactive sputter deposition for the fabrication of amorphous  $\text{InGaZnO}_x$  channel thin-film transistors, Japanese Journal of Applied Physics 55 (2016) 01AA18-1-6. doi: 10.7567/JJAP.55.01AA18 【査読有り】
- ② Kosuke Takenaka, Ken Cho, Yasufumi Ohchi, Hirofumi Otani, Giichiro Uchida, Yuichi Setsuhara, Low-temperature formation of amorphous  $\text{InGaZnO}_x$  films with inductively coupled plasma-enhanced reactive sputter deposition, Japanese Journal of Applied Physics 54 (2015) 06GC02-1-5. doi: 10.7567/JJAP.54.06GC02 【査読有り】

[学会発表] (計10件)

- ① 節原 裕一, 中田 慶太郎, 佐竹 義且, 竹中 弘祐, 内田 儀一郎, 江部 明憲, プラ

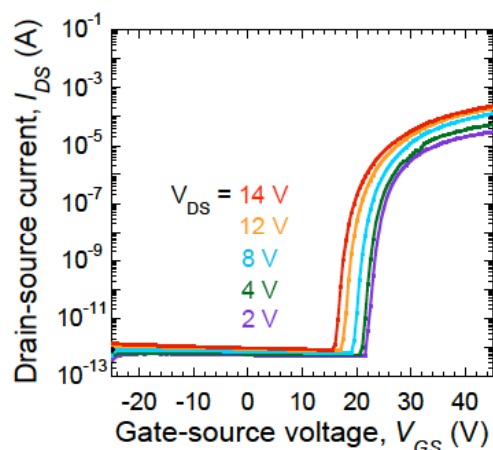


図5 水素添加プロセスで形成したIGZO薄膜トランジスタの半導体特性

ズマ支援反応性スパッタリングを用いたアモルファスIGZO薄膜トランジスタの低温形成, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 東京, (2016.03.19-2016.03.22)

- ② Yuichi Setsuhara, Keitaro Nakata, Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida, Akinori Ebe, ICP-Enhanced Reactivity-Controlled Sputter Deposition of a-IGZO Films for Thin Film Transistor Applications, 9th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (APSPT-9) / 28th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM-28), Nagasaki, Japan, (2015.12.12-2015.12.15)
- ③ Yuichi Setsuhara, Keitaro Nakata, Yoshikatsu Satake, Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida, Akinori Ebe, ICP-Enhanced Sputter Deposition for Reactivity Control and Low-Temperature Formation of a-IGZO Films, 9th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-9) / 33rd Symposium on Plasma Processing (SPP-33) / 68th Gaseous Electronics Conference (GEC-68), Hawaii, USA, (2015.10.12-2015.10.16)
- ④ Yuichi Setsuhara, Kosuke Takenaka, Keitaro Nakata, Giichiro Uchida, Akinori Ebe, Low-Temperature Formation of a-IGZO TFTs with ICP-Enhanced Reactivity-Controlled Sputter Deposition, The 10th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE 2015), Jeju, Korea, (2015.09.20-2015.09.24)
- ⑤ 節原 裕一, 陶山 悠太郎, 中田 慶太郎, 竹中 弘祐, 内田 儀一郎, 江部 明憲, プラズマ支援反応性スパッタ製膜プロセスによるIGZO薄膜デバイス低温形成, 第27回酸化物半導体討論会, 東京, (2015.05.18) 【招待講演】
- ⑥ Yuichi Setsuhara, Yutaro Suyama, Keitaro Nakata, Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida, Akinori Ebe, Low-temperature Formation of a-IGZO Films with ICP-enhanced Reactive

Sputter Deposition, 7th Int. Symp. on Adv. Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma 2015) / 8th Int. Conf. on Plasma Nano Technology & Science(IC-PLANTS 2015), Nagoya, Japan, (2015.03.26-2015.03.30)

- ⑦ Yuichi Setsuhara, Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida, Akinori Ebe, Process Controllability of ICP-Enhanced Reactive Sputter Deposition for Low-Temperature Formation of IGZO TFT, 36th International Symposium on Dry Process (DPS2014), YOKOHAMA, Japan, (2014.11.27-2014.11.28)
- ⑧ Yuichi Setsuhara, Giichiro Uchida, Kosuke Takenaka, Yutaro Suyama, Soichiro Osaki, Akinori Ebe, Deposition of Oxide Semiconductor Films via ICP-Enhanced Reactive Sputtering for Development of Advanced Flexible Devices, Plasma Conference 2014, Niigata, Japan, (2014.11.18-2014.11.21)
- ⑨ Yuichi Setsuhara, Soichiro Osaki, Yutaro Suyama, Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida, Low-Temperature Formation of a-IGZO Films by ICP-Enhanced Reactive Sputter Deposition, International Union of Materials Research Societies-The IUMRS International Conference in Asia 2014, Fukuoka, Japan, (2014.08.24-2014.08.30)
- ⑩ 節原 裕一, 竹中 弘祐, 内田 儀一郎, 低ダメージプロセスに向けたプラズマ技術—フレキシブルデバイスからプラズマ医療—, 日本真空学会スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会 (SP 部会) 第 138 回定例研究会, 大阪, (2014.06.02) 【招待講演】

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

節原 裕一 (SETSUHARA, Yuichi)  
大阪大学・接合科学研究所・教授  
研究者番号 : 80236108

### (2)研究分担者

( )

### (3)連携研究者

内田 儀一郎 (UCHIDA, Giichiro)  
大阪大学・接合科学研究所・准教授  
研究者番号 : 90422435

竹中 弘祐 (TAKENAKA, Kosuke)  
大阪大学・接合科学研究所・助教  
研究者番号 : 60432423