

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23760694

研究課題名（和文）

反応性プラズマプロセスにおけるラジカル・イオンの相互表面反応過程の解明

研究課題名（英文）

Clarification of surface reactions by interaction between ions and radicals in reactive plasma processes

研究代表者

竹田 圭吾 (TAKEDA KEIGO)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：00377863

研究成果の概要（和文）：

本研究では、反応性プラズマ内部に存在する原子状ラジカルの表面反応を解析するために、真空紫外吸収分光法による原子状ラジカルの空間密度分布計測および表面損失確率の計測を行い、平行平板型容量結合型水素系プラズマ内の放電電極間の水素原子絶対密度の空間分布を明らかにすると共に、 SiH_4 /水素混合ガスを用いた誘導結合型プラズマにおいて、シリコン薄膜上の水素原子の表面損失確率の定量化に成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, the spatial density distribution and surface loss probability of hydrogen atoms have been investigated by using vacuum ultraviolet absorption spectroscopy. From the results, we clarified the spatial distribution of hydrogen atom between upper and bottom electrodes in capacitively coupled plasmas with pure H_2 gas or H_2 and N_2 mixture gas. Moreover, the surface loss probability of hydrogen atom on silicon thin films during plasma chemical vapor deposition with inductively coupled SiH_4/H_2 plasma was quantitatively clarified.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：原子状ラジカル、表面損失確率、反応性プラズマ、吸収分光法、

1. 研究開始当初の背景

反応性プラズマを用いたプロセス技術は、半導体デバイスや液晶ディスプレイ製造のみならず、機械部品や電気部品の製造、新材料の合成、医療・バイオなど様々な分野において応用がなされる極めて重要なプロセス技術である。特に超大規模集積回路(ULSI)作製で用いられるプラズマエッチングなど微細加工技術はデバイスの高性能化に伴い、加工精度および制御性など目覚ましい発展を遂げてきた。そして、現在においては、ULSI製造の60%以上の工程において、反応

性プラズマを用いた処理が行われる基幹技術となっている。この反応性プラズマを用いたプロセスは、その内部で生成されるラジカルと呼ばれる活性種が、荷電粒子であるイオンと相互反応を起こすことで進行する。しかし、それら活性種、特にラジカルの詳細な振舞いは明確になっておらず、現在使用されるプラズマプロセス技術の大半は、内部反応がブラックボックス的な状態である。したがって、装置のプラズマ生成時の投入パワー、圧力、ガス流量(比)など外部パラメータを操作することによるトライアンドエラーの

開発手法に依存せざるを得ないのが現状である。本研究では、プロセスプラズマ内の原子状ラジカル表面損失確率を分析し、実プロセスにおけるラジカルの反応機構を明らかにする。

2. 研究の目的

反応性プラズマによるプロセス反応は、活性種であるラジカルやイオンの相互反応により進行する。しかし、その反応過程に関する定量的な知見はほとんど皆無であり、詳細に明らかにすることが、幅広い応用が期待される反応性プラズマプロセスにおいて極めて重要である。本研究では、真空紫外吸収分光法を活用し、容量結合型または誘導結合型プラズマを用いた実プロセスでの原子状ラジカルの振る舞いを計測することで、各種部材表面でのその表面反応を分析する。そして、得られた実験結果により、各種部材に対し、ラジカルの反応メカニズムを明らかにし、次世代プロセス技術および装置の開発のための指針を示すとともに、プラズマ内部反応に関する学術的基盤を堅固なものとするを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、波長可変真空紫外レーザー光源および真空紫外ランプ光源を用いた吸収分光法により、プラズマプロセス内の各種原子状ラジカルの絶対密度計測および材料表面での損失確率を分析する。図1に本研究で用いた真空紫外レーザー吸収分光システムを示す。

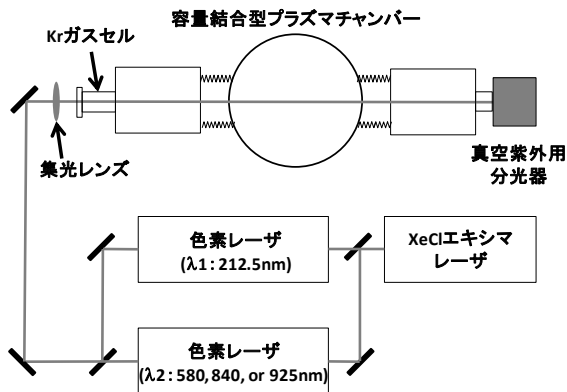


図1 真空紫外レーザー吸収分光システムを用いた容量結合型プラズマ計測セットアップ

図1に示すシステムで使用する真空紫外レーザーシステムは2台の色素レーザーシステムを使用し、一方をKrの2光子共鳴ライン($\lambda_1: 212.5\text{nm}$)、もう一方 $\lambda_2=840\text{nm}$ に調整し、Krガスセル内での2光子共鳴4光波混合過程($\omega_{\text{VUV}}=2\omega_1-\omega_2$)を利用することで、水素原子の吸収ライン(121.6nm)の真空紫外レ

ーザ光を共振した。そして、共振した真空紫外レーザー光を用いた吸収分光法により水素系プラズマ中の水素原子の絶対密度・並進温度のz軸(電極間)方向の空間分布を計測するシステムとなっている。一般的に吸収分光法は、光源部と受光部の対向ポートを必要とし、空間分布を評価するためには、その都度対向ポートの位置を変更しなければならない。これでは計測ポイントを変更する度に再度光軸調整およびチャンバーの大気暴露が必要となり、安定な計測を行うことは困難である。そこで今回の実験で用いた空間分解計測用の二周波励起容量結合型プラズマ装置は、真空紫外レーザー光を共振するためのKrガスセルが取り付けられたチャンバー1と容量結合型プラズマ生成用電極が設置されたチャンバー2、そしてプラズマを透過してきた真空紫外レーザー光を検出するための真空紫外分光器が設置されるチャンバー3の3つのパーツで構成することで、チャンバー2のみが上下に可動できる機構となっている。これにより電極間を透過するレーザー光のz軸方向の位置を容易に変更することができ、安定した空間分布計測が可能である。本装置システムを用いて水素系プラズマ中の水素原子の絶対密度・並進温度のz軸(電極間)方向の空間分布の計測を行った。

次に、シリコン薄膜太陽電池の製造に使用されるプラズマ化学気相堆積(PECVD)法での $\mu\text{c-Si}$ 薄膜合成時における水素原子の振る舞いについて着目した。PECVDによって実用的な高品質の $\mu\text{c-Si}$ 薄膜を高い生産性で形成する技術を構築していくためには、結晶性の決定に重要な役割を果たすとされる気相中の水素原子の振る舞いの解明が必要不可欠である。そこで、本研究ではまず誘導結合型プラズマを用いて、シリコン薄膜表面での水素原子の損失確率の評価を行った。図2に誘導結合型プラズマ装置を示す。

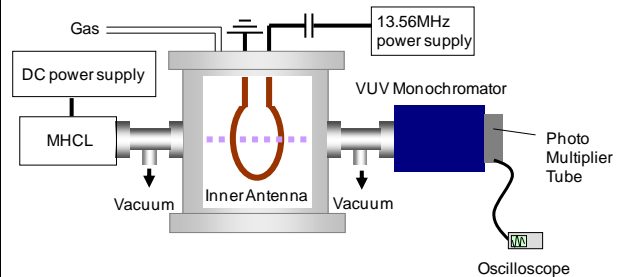


図2 真空紫外吸収分光システムを用いたシリコン薄膜上の水素原子損失確率評価装置

水素原子の寿命を計測するために用いた本装置は、真空チャンバーの半径は7.3 cm、高さは20 cmである。チャンバー上部からガスを導入し、内部アンテナに13.56 MHz RF電

力を印加することで誘導結合型プラズマを生成した。内部アンテナから銅がスパッタされるのを防ぐためにアンテナはセラミックでコーティングされている。また、真空チャンパーには ICF70 のポートが 4 個設けられており、1 個を排気用に 2 個を真空紫外分光計測用の光源および分光器の取り付けに用いた。本研究で用いた真空紫外光源は、大気圧マイクロ放電ホローカソードランプ (MHCL: Microdischarge Hollow Cathode Lamp) であり、本光源は He 希釈した H_2 ガスを用いた大気圧放電により得られる Lyman α 線 (121.6 nm) をプローブ光としたものである。MHCL はインコヒーレントな光源であるため、吸収プロファイル、並進温度を仮定し、絶対密度しか求めることができないが、真空紫外レーザーシステムを用いたキャリブレーションを行っており、正確な密度を計測することが可能である。

4. 研究成果

図 1 に示す実験セットアップを用いて、水素ガスまたは水素・窒素混合ガスを使用した容量結合型ガスプラズマ内の水素原子の電極間密度分布の計測を実施した。容量結合型プラズマの放電条件は、純水素ガスまたは水素窒素混合ガス ($H_2/(H_2+N_2)=0.82$) を使用し、チャンパー内部の圧力を 6.7 Pa、上部電極に印加される RF (13.56 MHz) パワーを 60 W とした。上部電極と下部電極間の距離は、7 cm とし、真空紫外レーザー光のプラズマ伝播距離は、21 cm とした。

図 3、4 に水素ガスまたは水素・窒素混合ガスを用いた容量結合型プラズマ内における水素原子の上下電極間の空間密度分布を示す。図 3、4 に示すように、水素ガスプラズマ内部においては、 $5.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 程度の密度でほぼ一定の結果となり、水素・窒素混合ガスプラズマにおいても、密度は $7.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 程度と水素ガスプラズマよりも密度は、1.3 倍程度上昇したが、ほぼ一定の密度分布であることがわかった。また、使用するガス種以外にも電極間隔や下部電極に印加する 2 MHz のバイアスパワーを変化させた場合にも大きな変化は確認されなかった。

今回の実験で使用した下部電極の材質は SUS であり、これまでのパルスプラズマでのアフターグロー時の実験結果から、水素原子の SUS 上での損失確率は 0.08 程度と非常に小さいことが分かっている。また、放電圧力が 6.7 Pa と低圧であるため、プラズマが下部電極まで拡散することで、その直上でも水素原子の生成が生じたために、図 3、4 に示すような結果となったと考えられる。しかし、これまでほとんど明らかにされていなかった水素原子の容量結合型プラズマ装置の電極間の密度分布が、絶対量として得られたこ

とは、本研究での大きな成果であると言える。ここで得られた知見は、新しいプラズマ装置の開発や、プラズマ反応過程のシミュレーションに大いに役立つものである。今後も本装置を使用し、様々なプラズマ生成条件、電極材料での評価を引き続き継続する予定である。

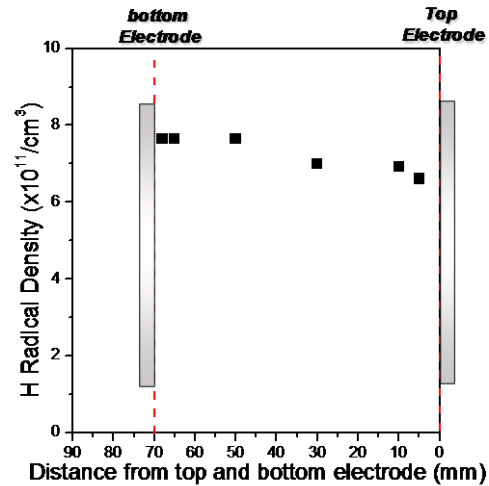


図 3 容量結合型水素プラズマ内における水素原子の放電電極間の密度分布

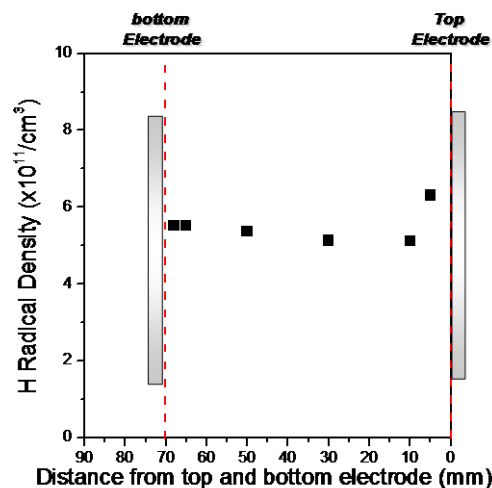


図 4 容量結合型水素・窒素混合プラズマ内における水素原子の放電電極間の密度分布

次に図 2 に示すセットアップを用いて、 SiH_4 /水素混合プラズマ内の水素原子のシリコン薄膜表面での損失確率の SiH_4 流量依存性を計測した結果を図 5 に示す。実験条件は、RF パワー 350 W、圧力 40 Pa、壁温度 310K、 H_2 流量 100sccm とし、 SiH_4 流量を 0 sccm から 3 sccm まで変化させた。図 5 から分かるように、 SiH_4 流量の増加と共に、表面損失確率は 0.01 から 0.32 まで増加した。これは水素原子の損失確率はラジカルやイオンなどの種によって決まる表面の状態に依存することがわかる。その結果として、表面損失確率は

SiH₄ 流量の変化と共に大きく変わり、SiH₄ から生成される種によって影響していると考えられる。

更に、チャンパー壁温度のHラジカル表面損失確率の依存性を調査した。微結晶シリコンの成膜は通常、473K付近で行われる。そこで高温におけるHラジカルの表面反応を調べるために、チャンパーを473Kに加熱してSiH₄/H₂ プラズマアフターグロー中の水素原子密度の計測を行った。流量はSiH₄/H₂ 流量を100/1 sccmにて行った。しかしながら、473KにおいてはHラジカルの吸収率があまりにも小さかったために減衰時定数を観測することができなかった。そこでまず、水素原子密度のチャンパー壁温度依存性を計測した結果、温度を上げていくとともに水素原子密度が低下していることが分かった。特に473Kまで加熱した時には水素原子密度が大きく減少した。この結果を踏まえ、いくつかの仮定の下、拡散寿命から473Kにおける水素原子の表面損失確率を求めると1という結果が得られた。これは加熱による表面反応の活性化の増加によるものだと考えられ、シリコン成膜で用いる200℃の基板温度では、表面に到達した水素原子はそのほとんどが表面における反応に寄与していると考えられる。

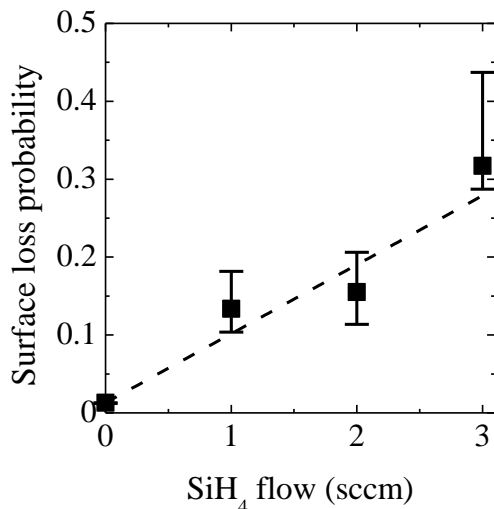


図4 水素原子の表面損失確率のSiH₄流量依存性

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)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Y. Abe, A. Fukushima, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hori, Surface loss probability of H radicals on silicon thin films in SiH₄/H₂ plasma,

J. Appl. Phys. Vol.113, (2013), pp.013303-1-6. 査読有.

[学会発表] (計7件)

- ① 鈴木俊哉, 竹田圭吾, 近藤博基, 石川健治, 関根誠, 堀勝, H₂/N₂ プラズマ中のラジカル密度へ前のプロセスが与える影響とその制御, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 2013年3月27日-30日
- ② A. Fukushima, Y. Lu, Y. Abe, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hori, Relation between gaseous radicals and μ c-Si film property in SiH₄/H₂ plasma CVD, 5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Nagoya, 2013年1月28日-2月1日.
- ③ A. Fukushima, Y. Abe, Y. Lu, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hori, Evaluation of Relationship between μ C-Si Film Property and Flux Ratio of H Radicals to Film Precursors, The 11th APCPST and 25th SPSM, Kyoto University ROHM Plaza, Kyoto, 2012年10月2-5日.
- ④ Y. Abe, A. Fukushima, Y. Lu, Y. Kim, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hori, Spectroscopic Determination of Radical Densities in SiH₄/H₂ Plasma, The 11th APCPST and 25th SPSM, Kyoto University ROHM Plaza, Kyoto, 2012年10月2-5日.
- ⑤ Y. Abe, M. Hori, A. Fukushima, L. Ya, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, Measurement of the flux ratio of hydrogen atom to film precursor for microcrystalline silicon solar cell, 5th international workshop on plasma spectroscopy, "Presqu'ile de Giens", France, 2012年5月13-16日.
- ⑥ K. Takeda, Y. Abe, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hori, Surface Loss Probability of Hydrogen Radical on Silicon Thin Film in SiH₄/H₂ Plasma CVD, The 8th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing "Atomic and Molecular Database for Plasma and Surfaces", 東大寺総合文化センター, 奈良, 2012年1月17日
- ⑦ Y. Abe, K. Takeda, M. Hori, K. Ishikawa, H. Kondo, M. Sekine, Surface reaction of hydrogen radical on plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon thin films, The XXX International Conference on Phenomena in Ionized

Gases, Queen' s University Belfast, UK,
2011年8月29日

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nuee.nagoya-u.ac.jp/labs/horilab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹田 圭吾 (TAKEDA KEIGO)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00377863

(2) 研究分担者

研究分担者なし

(3) 連携研究者

連携研究者なし