

# 大面積デバイス応用のための高品質微結晶シリコン薄膜の低温成長技術開発

白井 肇  
埼玉大学・工学部  
機能材料工学科

## 1. はじめに

近年半導体プロセス、主にエッチングのドライプロセスの分野において、大口径で且つ高密度・低電子温度プラズマ源の開発が注目されている。特にSiO<sub>2</sub>のサブミクロンレベルでのプロセスの制御性の向上のために、低圧で且つ高密度・低電子温度のプラズマ源の開発が注目されている。これまでも高密度プラズマ源として低圧ECR、ヘリコン波プラズマなどが提案されてきた。しかしながらこれらのプラズマ源は、電磁石を用いるため装置が大がかりになるばかりでなく、次世代の30cm口径プロセスへの対応に対して、磁場の不均一性など将来的に限界が予想される。また電子温度が高く、プラズマ気相中での過度の反応が進行するため、サブミクロンプロセスの制御性が問題となる。この際気相プラズマ中での前駆体の選択およびそのエネルギー状態の分布を支配する電子温度の制御が重要な課題となる。これらの問題に対して、最近表面波プラズマ(Surface Wave Plasma: SWP)、誘導結合プラズマ(Inductive Coupling Plasma: ICP)、Ultra High Frequency (UHF: 500MHz)、パルスプラズマなど幾つかの高密度プラズマ源が提案され、現在エッチング分野への応用が期待されている。<sup>1-4)</sup>

一方太陽電池、液晶駆動用薄膜トランジスタ(TFT)などの大面積電子デバイス応用を目指した半導体シリコン系薄膜堆積技術は、これまで容量結合型RFプラズマCVD(13.56MHz)技術を中心に精力的に研究され、多くの成果を挙げてきた。また単にシリコン系薄膜堆積への応用のみならず、各種薄膜堆積技術へ多大の波及効果をもたらしてきた。しかしながら1980年代にプラズマCVDによるシリコン系薄膜堆積技術に関して、スルーット向上などを目的として低圧ECRプラズマが注目され、a-Si:H、a-SiGe、 $\mu$ c-SiC系半導体薄膜の高品質化への応用が期待された。<sup>5)</sup> しかしながら高品質薄膜が形成可能なものの、高電子温度、入射イオン衝撃が実際の半導体界面形成技術に対しては、障害となり現在までに実用化には至っていない。しかしながら最近スイスのニューシャテル大のSharらがVHFプラズマCVD法により、高光導電性 $\mu$ c-Si:Hの作製および太陽電池の変換効率の向上を実現して以来、それまで軽視されてきた $\mu$ c-Si:Hおよび高密度プラズマの利用に再び注目が集まりつつある。<sup>6)</sup> 特に液晶、TFT、太陽電池などの大面積電子デバイス製造プロセスへの応用に関しては、今後1m x 1m以上の大面積に均一なプラズマCVD製造プロセスの開発が要求されるが、VHFプラズマにおいても大口径化には限界が予想される。

こうした背景を基に、寒川らにより開発されたUHFプラズマ源では、高エネルギー領域(>10eV)の電子の分布関数が他の高密度プラズマ源に比較して低い可能性があることから、低電子温度が維持され、過度の気相中での反応を抑制できる可能性がある。<sup>2)</sup> 従ってエッチングのみならずシリコン系薄膜堆積においてもSiH<sub>3</sub>などの中性ラジカルが効率良く形成でき、大口径化、反応の制御性、高速・高品質化が期待されると考え、このプラズマ源に注目した。しかしながら500MHzの周波数の選択は、アンテナ設計上大面積化には有効であるが、マグネトロンが一部の放送用に使用されている以外は高価であり、現段階での研究は容易でない。さらにUHFプラズマのシラン系反応性プラズマの特徴もまだ明らかになっていない。そこで我々は、従来のマイクロ波プラズマ(2.45GHz)源にスポークアンテナを組み合わせた構造からなる高密度マイクロ波プラズマ源を開発し、その特性評価と

半導体シリコン薄膜形成に応用した。

## 2. スポークアンテナを用いた高密度・低電子温度マイクロ波プラズマ源

図1に、マイクロ波プラズマCVD装置とスポークアンテナの概念図を示す。反応容器の径は22cm口径である。マイクロ波は、導波管および同軸変換器を通して、Cu製のスポークアンテナの中心から供給され、厚さ15mmの石英板を通じて、プラズマと結合する。この際各スポークアンテナの長さは、マイクロ波の波長の1/4に相当する4cmである。各々のスポーク間での共鳴周波数は、個々のスポークと円盤状のスタブ板との間隔を調整することで行った。

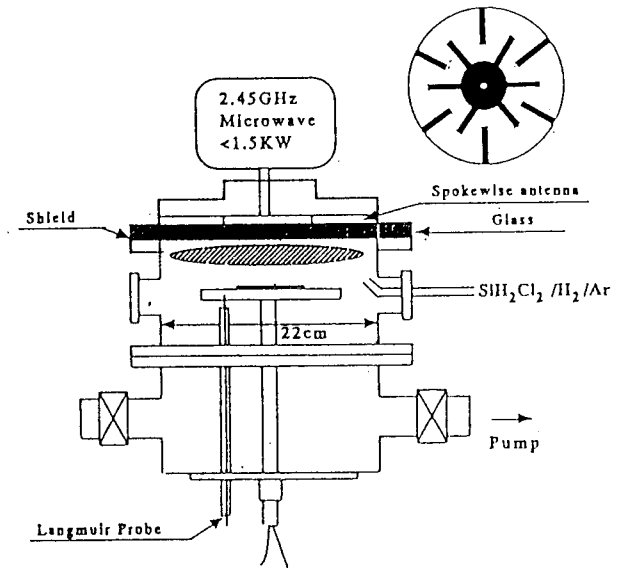


図1 本研究で開発したマイクロ波プラズマCVD装置

## 3. プラズマおよびシリコン薄膜の評価

プラズマ特性は、アルゴン(Ar)を用いてラングミュアプローブ法により、電子密度、電子温度のプラズマ条件、空間分布に対する評価を行った。また発光分光法(OES)測定により、Ar/He混合ガスを用いて電子温度の圧力に対する変動を、容量結合型のRFプラズマと比較することでこのマイクロ波プラズマの特徴を評価した。また基底状態および励起状態の水素原子濃度のプラズマ条件に対する変化をArをアクチノメータとして評価した。さらにSiH(415nm)/H $\alpha$ (650nm)強度比に着目して、a-Si:H,  $\mu\text{c-Si:H}$ の作製条件にとまなう変化を考察した。シリコン薄膜の作製は、シラン( $\text{SiH}_4$ )またはジクロロシラン( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )、 $\text{H}_2$ 、Arを出発原料として行った。典型的な作製条件をTable1に示す。基板温度、反応圧力、マイクロ波電力、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{H}_2$ の流量比： $\text{Fr}(\text{SiH}_2\text{Cl}_2)/\text{Fr}(\text{H}_2)$ を変数としておこなった。膜の構造評価は、X線回折(XRD)、ラマン分光、分光エリプソメトリーにより行い、表面形態を原子間力顕微鏡(AFM)観察した。また光電変換特性は、定常光電流計測、光学吸収特性は、透過/反射スペクトル、一定光電流計測(CPM)法により評価した。

Table 1 典型的な薄膜作製条件

Fr( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) : 2- 20 sccm, Fr( $\text{H}_2$ ) : 0 - 50 sccm
Fr(Ar) : 0 - 10 sccm, Pmw : 100 - 1.000W
Press., 10 - 300 mTorr, Ts : 150 - 300 $^\circ\text{C}$

## 4. 結果

### 4-1 スポークアンテナを用いたマイクロ波プラズマ特性

図2(a)、2(b)は、各々電子密度( $n_e$ )、電子温度( $T_e$ )のマイクロ波電力( $P_{mw}$ )、圧力に対する変動を示す。 $n_e$ は $P_{mw}$ の増大にともなう $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ まで増大し、一方 $T_e$ は、ほぼ一定値2-2.5eVを示す。したがってマイクロ波プラズマ源(2.45GHz)でも、UHF同様スポークアンテナを用いることにより、 $> 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ の高密度プラズマの形成が可能であることが分かった。しかしながら高密度プラズマ源で観測されるモードジャンプに関しては、今後の詳細な検討が必要である。また圧力に対する変化では、 $n_e$ は50-70mTorr前後までは、圧力によらず一定かわずかに増大する傾向を示し、その後圧力に対して減少する。一方 $T_e$ は、広い圧力範囲において2-2.5eVを維持し、圧力の変動に対して大きな変化は認められない。これらの結果は、圧力の変動の影響を受けにくいことを示唆しており、大面積プロセス応用に対して有効なプラズマ源になることが期待される。また電子エネルギー分布の高

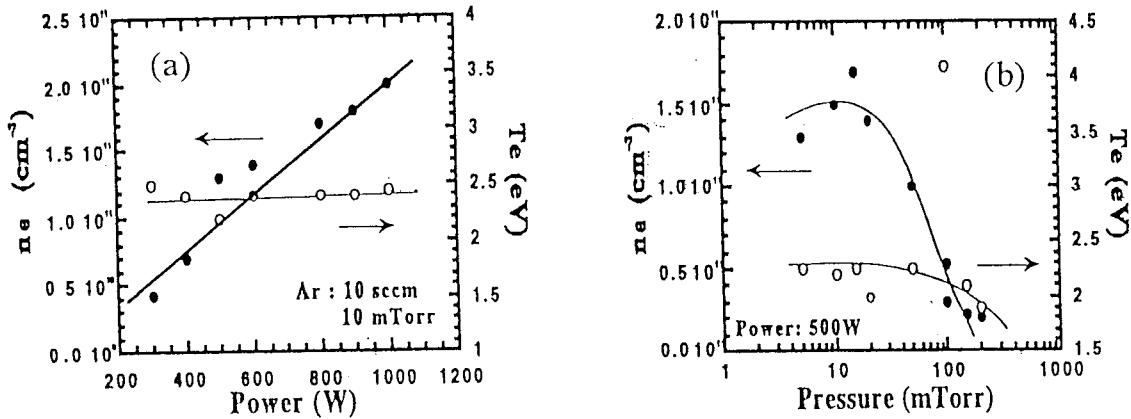


図2 電子密度、電子温度の(a)マイクロ波電力依存性、(b)圧力依存性

エネルギー領域の変化を考察する目的で、水素プラズマ中に発光電位が23.07eVと13.08eVであるHe(587.6nm)、Ar(750.4nm)を少量添加してHe/Arの発光強度比の圧力依存性を測定した結果を、通常の平行平板型のRFプラズマの結果と比較して図3(a)、3(b)に示す。この発光強度比の変化は、相対的に高エネルギー電子分布を反映する。RFプラズマでは、圧力の減少に対して強度比が大きく、電子温度の上昇が予想される。一方マイクロ波プラズマでは、圧力に対する変動が小さく、この結果はマイクロ波プラズマにおいて $T_e$ が圧力の変動を受けにくいことを示している。さらに塩素プラズマの圧力に対する発光スペクトルの変化を図4に示す。圧力の減少にともない、820nm付近のClの発光強度に対するCl<sup>+</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>の400-600nm付近のブロードな発光強度の強度比は大きくなり、この結果は圧力の減少にともない、解離度の低いプラズマが形成されていることを示している。以上の結果は、高エネルギー領域の電子分布関数が、これまでUHFプラズマ特性で報告されているように、他のECR、ヘリコン波などの高密度プラズマ源に比較して低い可能性を示している。したがってマイクロ波においても過度の気相反応の促進が抑制され、精密な気相反応の制御に有効であることが予想され、高品質シリコン薄膜形成においても中性ラジカルの高効率形成が期待される。

$P_{\mu} : 900 \text{ W}, Fr(\text{Cl}_2) : 20 \text{ sccm}$

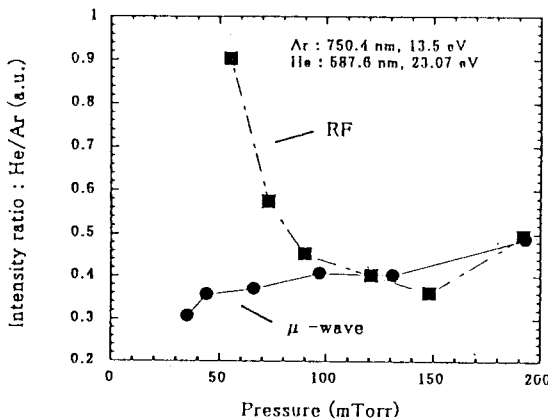


図3 OES発光強度比： $I_{\text{He}}/I_{\text{Ar}}$ の圧力依存性

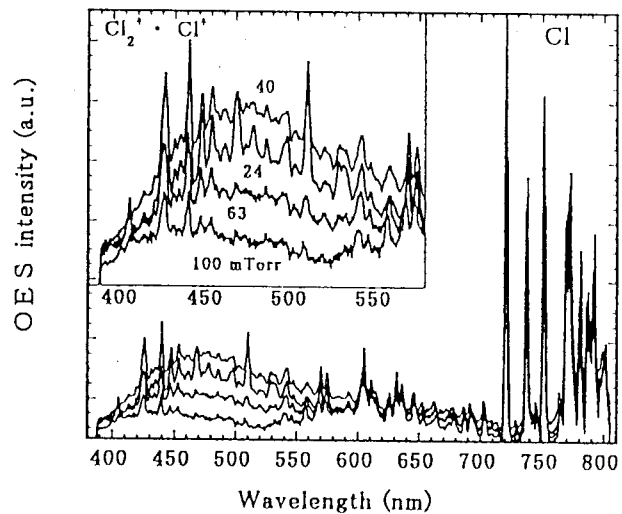


図4 塩素プラズマ発光の圧力に対する変化

図5(a)、5(b)は、Ar:10mTorrにおける( $n_e$ ,  $T_e$ )の反応容器の面内方向及びz方向に対する空間分布を示す。Fig.5(a)は、石英板から5cmの位置における測定結果を示す。 $n_e$ は $10^{11}\text{cm}^{-3}$ を維持し、また $T_e$ は場所によらずほぼ一定値1.5-2.0eVを示す。壁近傍では、急激に $n_e$ の減少が認められる。しかしながら16cm口径までは、ほぼ $n_e$ ,  $T_e$ ともに各々 $10^{11}\text{cm}^{-3}$ , 2.0eVの高密度で且つ低電子温度を維持していることがわかる。さらにz方向に分布においても15cm付近まで緩やかに減少するが $n_e$ は $10^{11}\text{cm}^{-3}$ を維持し、広い範囲で均一な高密度プラズマ状態の形成が可能であることを示している。以上の結果から、電磁石を用いることなく、マイクロ波高密度・低電子温度のプラズマの形成が可能であることがわかった。

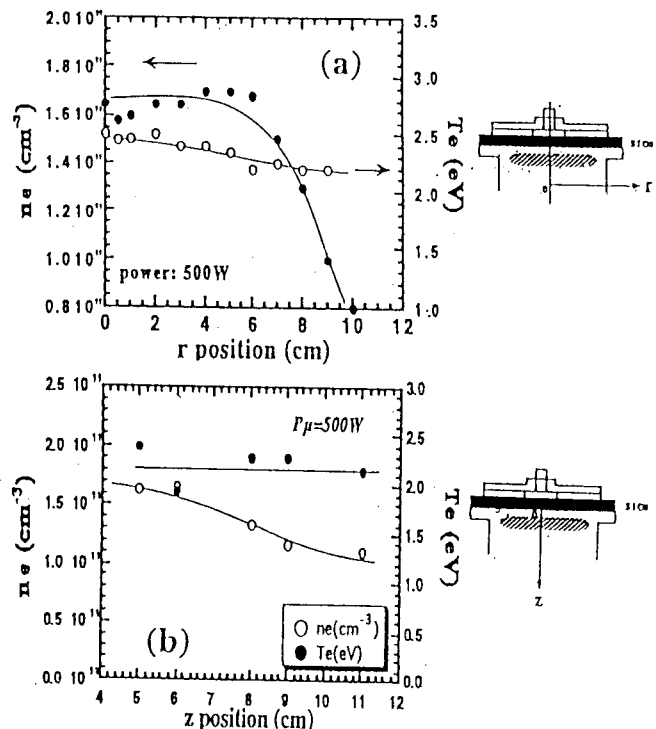


図5 電子密度、電子温度のプラズマの (a) 動径方向および(b) z-方向の分布

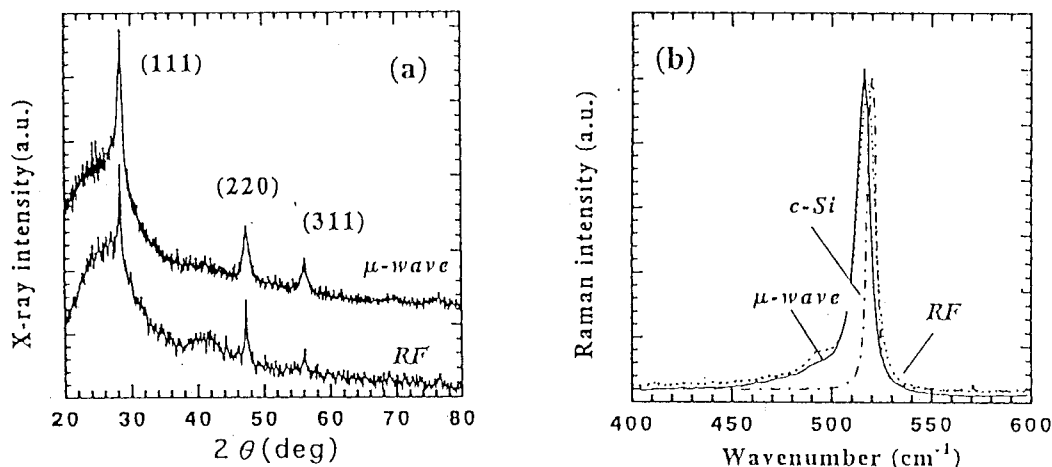


図6 マイクロ波およびRFプラズマで作製した膜のXRD、ラマンスペクトル

#### 4-2. $\mu\text{c-Si:H}$ 膜の作製と光電変換特性評価

上記の高密度マイクロ波プラズマ源を用いて、ジクロロシラン( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )を出発原料として、 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の高速堆積を検討した。主に $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の堆積速度の向上を目的に検討した。図6(a)、6(b)は、それぞれ典型的な膜のラマン散乱およびX線回折(XRD)スペクトルを通常のRFプラズマCVD法で最適化した結果とともに示す。ラマンスペクトルの結果は、両者の膜で $520\text{cm}^{-1}$ に観測されるc-Si相に起因するTOフォノンピークの対象性から十分に結晶化が促進していることが予想される。一方X線回折(XRD)の結果からは、両者とも(111)、(220)、(311)ピークが観測されることから配向はランダムである。しかしながら各々のピークの半値幅はRFプラズマの膜に比較して広く、粒径の大きさも(111)ピークから見積もると、各々 $250\text{\AA}$ 、 $140\text{\AA}$ でマイクロ波プラズマでの結晶粒径はRFプラズマの膜に比較して小さいことが予想される。またAFMによる表面モフォロジー観察からも、表面ラフネスの大きさは、RFの $\mu\text{c-Si:H}$ 膜に比較して大きくなっていることがわかった。<sup>7,8)</sup>

図7は、透過/反射スペクトル、CPM法から決定した膜の光学吸収スペクトルを示す。

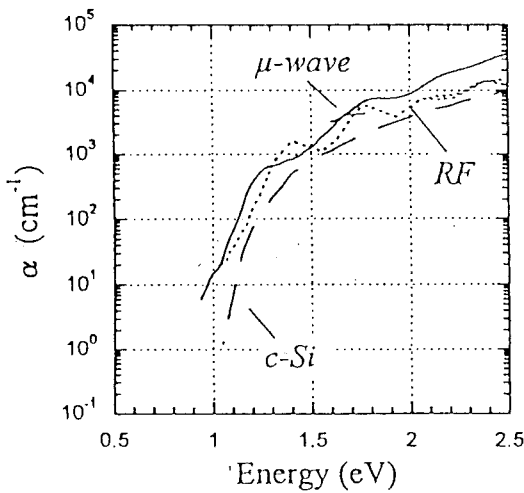


図7 典型的な膜の光学吸収スペクトル

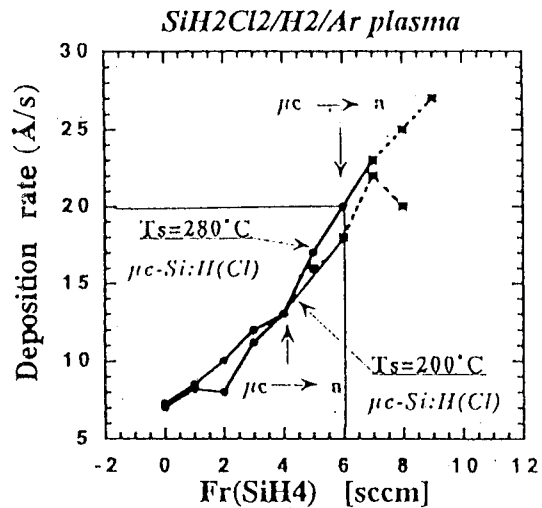


図8 成長速度のシラン添加量に対する変化

また比較のために結晶シリコンの吸収スペクトルを併せて示す。両者のスペクトルにおいて、結晶シリコン(c-Si)と同様の傾向を示していることから、結晶化が十分促進していることが予想される。また1.0eV領域の欠陥に起因した吸収も低減していることから、新たな欠陥密度の増大が認められないことが分かる。しかしながらRFプラズマで作製した膜、c-Siに比較してマイクロ波で作製した膜では、赤外領域へのシフトが観測される。また原子間力顕微鏡(AFM)による表面形態の観測では、表面ラフネスがRFの膜に比較して大きくなっていることから、この赤外領域へのシフトの要因には、表面ラフネスまたはバルクの不均一性による散乱が原因の一つに考えられる。しかしながらこれらの膜の暗伝導度、100mW/cm<sup>2</sup>光照射下での光伝導度は、各々 $\sim 10^{-7}$  S/cm、 $\sim 10^{-5}$  S/cmを示し、また暗伝導度の活性化エネルギー( $\Delta E$ )は0.5-0.6eVで、真性半導体に近い特性を示す。またこれらの光伝導度の劣化は観測されなかった。これらの膜は、全て10Å/s以上の堆積速度で形成した。

そこでさらなる堆積速度の向上を目的にSiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Arの定常プラズマに少量SiH<sub>4</sub>を添加することで、微結晶構造を維持したまま堆積速度の向上を目指した。これまでに我々は、通常の容量結合型RFプラズマにおいて、同様の系から $\mu$ c-Si:Hの膜作製実験を通じて、堆積速度の大幅な向上を報告している。<sup>9)</sup> そこで高密度マイクロ波プラズマ源を用いてさらなる堆積速度の向上を期待した。図 8は、基板温度：200°C、250°Cでの堆積速度のSiH<sub>4</sub>供給量に対する変化を示す。堆積速度は、SiH<sub>4</sub>の供給量の増大とともに増大するが、あるSiH<sub>4</sub>流量から膜構造が微結晶からアモルファスに転移する。この構造が転移するSiH<sub>4</sub>流量は、基板温度の上昇にともない、SiH<sub>4</sub>流量の増大する方向へシフトする。結果的にTs:250°Cにおいて、約20Å/sの堆積速度を維持したまま $\mu$ c-Si:H膜の作製が実現できた。この結果は、通常のRFプラズマにおいても同様の傾向が認められ、今後SiH<sub>4</sub>添加のプラズマへの影響、高堆積速度下における水素の役割の解明に興味をもたれる。さらにこのプラズマ源は、スポークアンテナのデザインにより更なる大面積化が可能であることから、今後の大面積電子デバイスプロセスへの差留応用が期待される。以上の結果から、高密度マイクロ波プラズマにおいても、堆積速度の向上に少量SiH<sub>4</sub>の添加が $\mu$ c-Si:Hの堆積速度の向上に有効であることが示唆された。<sup>10)</sup> さらにSiH<sub>4</sub>系からの作製において、従来のRFプラズマCVDで用いられてきた水素希釈を用いることなく、反応圧力と基板位置を最適化することにより、47Å/秒の高堆積速度で光導電性、結晶性に優れた膜の作製に成功した。<sup>11)</sup>

## 5. 結 論

マイクロ波とスポークアンテナを組み合わせることで、電磁石を用いることなく、20cm口径に均一で高密度・低電子温度マイクロ波プラズマの生成に成功した。このプラズマ源を用いて、ジクロロシラン (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)、H<sub>2</sub>、Arを出発原料として微結晶シリコン薄膜の作製を行い、堆積速度が $>5\text{\AA}/\text{s}$ で結晶性に優れた高光導電性微結晶シリコン膜の作製に成功した。さらにSiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、Arの定常プラズマに少量SiH<sub>4</sub>を添加することで、20 $\text{\AA}/\text{s}$ まで堆積速度の向上が実現できた。今後スポークアンテナ設計による更なる大口径化と、このプラズマ源での堆積前駆体の解明を通して、プラズマ源の特徴を明らかにし、シリコンの製膜プロセスにおける高密度・低電子温度プラズマの優位性を明らかにしていくことが課題である。

## 謝 辞

本研究に対して多大な御支援をいただいた財団法人・高柳記念電子科学技術振興財団および財団の関係者の皆様に心より感謝いたします。

## 参考文献

- 1) M. Moison and Z. Zakrzewsky: "Microwave Excited Plasma", eds. M. Moison and J. Pelletier (Elsevier, Amsterdam, 1992) p. 123.
- 2) S. Samukawa, Y. Nakagawa, T. Tsuruoka, H. Ueyama, K. Shinohara, Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) 6805.
- 3) M. Goto, H. Toyoda, M. Kitagawa, T. Hirao, and H. Sugai, Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1997) L170.
- 4) S. Samukawa, S. Furuya, Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 2044.
- 5) T. Watanabe, M. Tanaka, K. Azuma, M. Nakatani, T. Sonobe and T. Shimada, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1986) L288.
- 6) N. Beck, J. Meier, J. Fric, Z. Remes, A. Poruba, R. Fluckiger, J. Pohl, A. Shar and M. Vanecek, J. Non-Cryst. Solids 198-200 (1996) 903.
- 7) H. Shirai, T. Arai and H. Ueyama, Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) L1078.
- 8) H. Shirai, Y. Sakuma and H. Ueyama, Thin Solid Films 337 (1998) 12-17.
- 9) T. Arai and H. Shirai, Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 4907.
- 10) H. Shirai, Y. Sakuma and H. Ueyama, Thin Solid Films 338 (1999) 1-5.
- 11) H. Shirai, Y. Sakuma and H. Ueyama, Jpn. J. Appl. Phys. (印刷中)