

6.12.4 大気圧プラズマ援用化学輸送法 (Atmospheric-pressure Plasma Enhanced Chemical Transport: APECT) の開発

(1) 研究の背景と目的

シリコン成膜プロセスは、次世代フラットパネルディスプレイ、太陽電池などの製造に不可欠であり、高性能な大面積デバイスの需要の高まりとともにプロセスの高速化が益々重要になってきている。21世紀COEでは、当初より大気圧プラズマCVDを用いた機能薄膜作製技術の研究を実施している。このようなSi系成膜において原子状水素の働きを解明することは、成膜現象を理解する上で大変重要な事項である。とりわけ高密度なラジカルを生成可能な大気圧水素プラズマがシリコンにどのような影響を及ぼすかに関しては重要な課題である。そこで大気圧水素プラズマと結晶Siの相互作用を調べるため、結晶Siを大気圧水素プラズマに暴露することにより、そのエッチング特性がどのように変化するかを調査した。その結果、大気圧水素プラズマにSi基板を暴露した際のエッチングレートは、従来報告されている値の100倍以上の値であることが分かった。さらには大気圧水素プラズマ中に於いても、エッチング量はシリコンの温度上昇に対して指数関数的に減少することが判明した[6.12.4-1]。このような水素プラズマ中で引き起こされるシリコンの高速エッチングとその温度特性を積極的に活用することで、原料ガスを一切必要としない高能率成膜法を創出することが可能となる。そこで本研究では、原料ガスフリーなシリコン成膜法の原理実証を行った。原料ガスを用いない本手法による成膜法を大気圧プラズマ援用化学輸送法 (Atmospheric pressure Plasma enhanced Chemical Transport : APECT) と名付けた[6.12.4-2]。

(2) 原理

本成膜法は、図6.12.32(a)に示すように、大気圧プラズマ中で発生した原子状水素によるターゲット材料の化学的なエッチング、エッチングにより発生した原料ガスのプラズマ中での分解活性化、任意基板上への成膜の3段階で行われる。また大気圧水素プラズマに暴露された単結晶Siのエッチング特性を図6.12.32(b)に示す。ここで図6.12.32(b)より求められる活性化エネルギーは、約-150meVの負の値が求められた。この様にエッチングレートが負の活性化エネルギーを有することにより、基板側をターゲット側に対して高温に保つことで、ターゲット側のSiが、基板側に付着したSiより優勢にエッチングされることになり、このエッチングレートの差異により基板上へSi膜が形成されることとなる。本手法では、Siの成膜に際してシラン等の原料ガスを一切用いる必要性が無く、毒性が無く比較的扱いが容易な水素ガスと安定な固体原料のみを用いれば良いというメリットを有している。本手法により実用的成膜速度(>2.5nm/s)が得られれば、大きな技術的革新が遂げられる。

(3) 実験結果

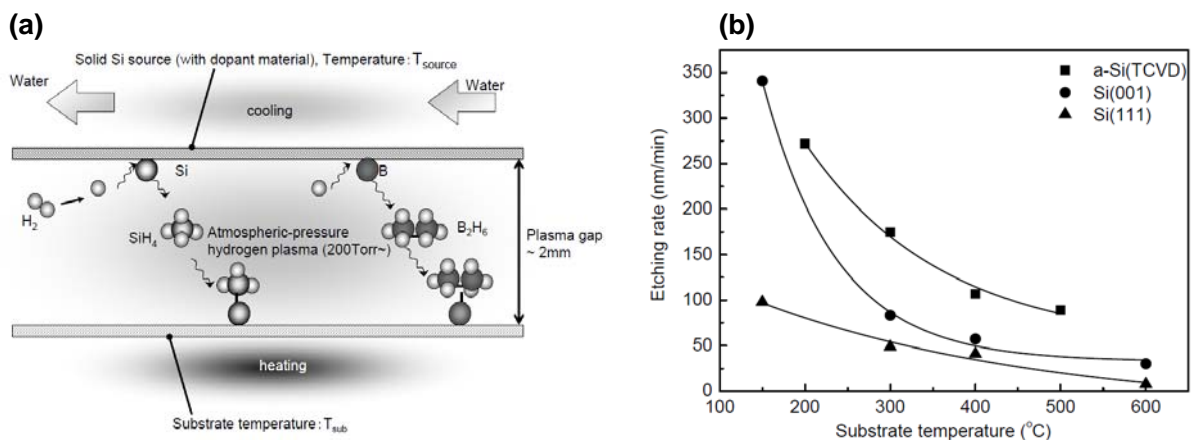


図 6.12.32. APECT 法の概念(a)と大気圧水素プラズマに暴露されたシリコンのエッチングレートの基板温度依存性(b)

APECT 法によって得られる Si 膜の成膜速度の基板温度依存性を図 6.12.33 に示す。基板温度以外の実験条件は、圧力 200Torr、投入電力 52W/cm²、プラズマギャップ 1mm である。原料となる Si には、Si(001)ウエハを用いた。図より、成膜速度は基板温度が 200°C から 400°C まで上昇するに伴って、単調に増加し、400°C 以上ではほぼ飽和する傾向を示した。これは、400°C 以上になると基板側 Si のエッチングレートにおける減少が緩やかになるため、と考えられる。

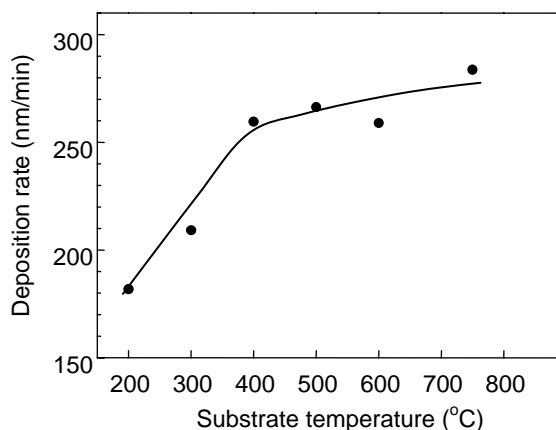


図 6.12.33 成膜速度の基板温度依存性

図 6.12.34 に、各基板温度で作製した Si 膜の表面および断面 SEM 観察像を示す。

図より基板温度が低温化するに伴って Si 粒の拡大が観察され、さらには、各 Si 粒が<110>方向に異方性を持つ成長をしていることが分かる。これは、基板温度の上昇に伴って Si 成長核の発生頻度が高まったこと、さらには原子状水素による基板側での Si エッチング効果が低下し、等方性の成長をし易くなったためと考えられる。ここで用いた基板が Si(001)であり、500°C 以下において基板の配向性にしたがった Si 粒の成長が観察されたことから、Si 粒の一部は、この様な低基板温度においてエピタキシャル成長していることが明らかとなった。また断面観察像から、一部のエピタキシャル成長は、膜厚が 6μm に達するまで維持されていることが明らかとなった。

(4) 総括と今後の展望

21 世紀 COE の支援により、毒性、自燃性、さらには高価な原料ガスを一切用いない新規高効率成膜法；APECT 法の基礎原理を発想し、実証した。本研究で得られた成果を礎として、平成 16 年科学研究費補助金：若手研究(B)に採択され基礎データを充実させた後、平成 18 年度より NEDO 産業技術研究助成事業に高い評価を得て採択され、現在実用化に向けた研究フェーズへの飛躍を遂げている。21 世紀 COE の支援により産声を上げた環境配慮型の高効率な原子論的生産技術として、是が非でも実用化を達成し、社会への成果還元の責務を完遂させる予定である。

参考文献

- [6.12.4-1] H.Ohmi, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **45**, (2006) 8488.
 [6.12.4-2] H.Ohmi, et al., J. Appl. Phys. **102**, (2007) 023302-1.

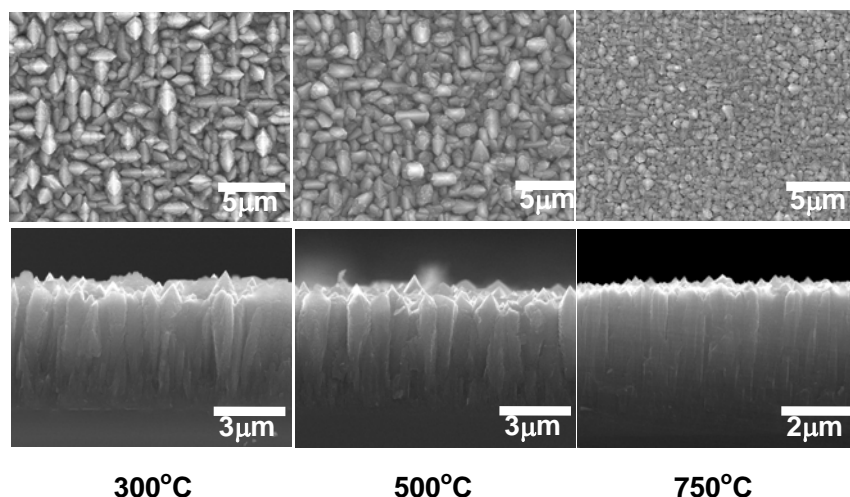


図 6.12.34
各基板温度で作製した Si 膜の表面(上段)および断面 SEM 像(下段)
Si 膜の作製条件は、本文中を参照

300°C

500°C

750°C