

6.3 大気圧プラズマによる機能薄膜の高能率形成技術の開発

近年、先端科学技術分野において、各種の機能薄膜を高速に、しかも低温で形成する技術の確立が必要とされている。しかし、成膜プロセスの高速化・低温化は、従来技術の延長線上を経験に基づき改良を重ねて洗練していくだけでは実現困難であり、新たな概念や原理の導入が不可欠である。なぜなら、気相反応や表面反応の各プロセスは材料が決まれば固有の反応過程により律速されるため、高速化・低温化しようとするれば、それらの反応過程を本質的に変更する必要があるためである。

我々は、このような思考に基づき、熱 CVD 法や減圧下でのプラズマ CVD 法といった従来の手法に代わる新たな成膜法として大気圧プラズマ CVD 法を提案し、その装置開発とともに、いくつかの材料を対象とした高速・低温成膜技術の開発を進めてきた。

大気圧プラズマ CVD 法は、一般的にプラズマ励起に用いられている電源周波数(13.56 MHz)よりも一桁程度高い 150 MHz(VHF 帯)の高周波により大気圧下で安定なグロープラズマを発生させ、高密度に生成される反応種を利用した成膜法である[6.3-1~3]。150MHz という高周波電力を利用することにより、0.1~1mm という小さな電極-基板間ギャップにおいて高密度なプラズマを発生させることが可能となっている。大気圧 VHF プラズマが一般的な減圧プラズマと異なる点は、①プラズマ中の原料ガスの濃度(分圧)を高くできること、②プラズマ中での原子や分子の衝突周波数が高いため、荷電粒子の運動エネルギーが小さくなること、③プラズマのガス温度(回転温度、振動温度を含む)が高く、膜成長表面へ物理的・化学的エネルギーを効率的に供給できること、の 3 点に集約できると考える。したがって、大気圧 VHF プラズマを用いれば、原理的に高速成膜が可能である。さらに、膜のイオンダメージが低減されるとともに、基板温度が低温であっても膜成長表面での化学反応が促進され、高品質な薄膜形成が期待できる。

本研究では、これまでに、反応ガスの高能率供給、大気圧プラズマの安定制御、大電力の投入などを可能とする 2 種類の電極(高速回転電極および多孔質カーボン電極)を開発した(図 6.3.1 参照)。これらの電極の本質的な違いは、プラズマへのガス供給方法である。図 6.3.1(a)の高速回転電極の場合、円筒型の電極を高速回転させることにより、雰囲気中の反応ガスを電極-基板間ギャップに能率的に供給することができる。一方、図 6.3.1(b)の多孔質カーボン電極の場合は、電極を通して各種の高純度なプロセスガスを直接プラズマ中へ供給できる。これら 2 種類の電極を、成膜目的に応じて使い分けている。

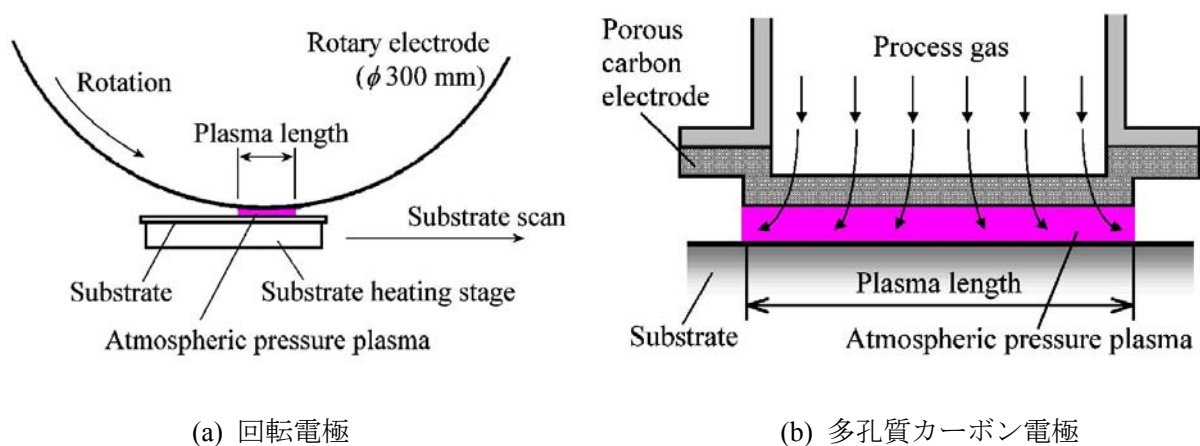


図 6.3.1 大気圧プラズマ発生用電極

6.3.1 水素化アモルファス Si (a-Si:H) および水素化微結晶 Si ($\mu\text{c-Si:H}$) の低温・高速成膜

(1) 研究の背景と目的

水素化アモルファス Si (a-Si:H) や水素化微結晶 Si ($\mu\text{c-Si:H}$) は、太陽電池や薄膜トランジスタなどの大面積機能デバイス用材料として広く注目されている。一般に a-Si:H や $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の形成には RF 帯 (13.56 MHz) の電源周波数を用いた減圧下でのプラズマ CVD 法が用いられているが、希薄な雰囲気下での成膜プロセスであるため成膜速度が遅いという問題がある。近年、成膜速度を高速化するために、電源周波数として RF 帯よりも高い VHF 帯が利用されるようになってきているが、減圧プラズマを用いる限り、飛躍的な成膜速度の向上は期待できない。したがって、成膜プロセスの低コスト化・高スループット化を実現可能な、新しい成膜プロセスの開発が重要となっている。

我々は従来から、150 MHz という VHF 帯の電源周波数により大気圧下で発生させたプラズマを、種々の機能薄膜の形成に応用する研究 (大気圧プラズマ CVD 法の開発) を進めてきた。本研究では、大気圧プラズマ CVD 法を用いた a-Si:H および $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の低温・高速形成技術の開発を行った。

(2) a-Si:H の低温・高速成膜およびそれを応用した薄膜太陽電池の特性 [6.3-4,5]

回転電極 (直径 300 mm、幅 200 mm) を用いて a-Si:H の低温・高速成膜を行うとともに、低温・高速形成した a-Si:H を発電層とした薄膜太陽電池を作製し、その光電変換特性の評価を行った。

図 6.3.2 は、種々の条件でガラス基板上に形成した a-Si:H 薄膜の光伝導度 (σ_{ph}) および暗伝導度 (σ_{d}) の成膜速度依存性をまとめたものである。太陽電池の発電層として用いる a-Si:H 薄膜としては、 σ_{ph} が十分に大きく、光感度 ($\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{d}}$) が 6 桁以上あることが必要とされている。減圧下での一般的なプラズマ CVD 法では、デバイス品質 a-Si:H の成膜速度は 0.1~1 nm/s 程度であり、それ以上成膜速度を速くすると、膜中の欠陥密度が増加して膜特性が悪化する。これは、膜形成反応がほぼ基板温度のみに依存しているためである。しかし本成膜法では、大気圧プラズマから膜成長表面に物理的・化学的エネルギーが供給されるため、その 100 倍以上の成膜速度でデバイス品質 a-Si:H 薄膜の形成が可能となっている。図 6.3.2 に示すように、現状における最大成膜速度は約 300 nm/s である。この条件では、5 mm/s の基板走査速度で太陽電池の発電層に必要な厚さ約 300 nm の a-Si:H 薄膜を形成でき、1m \times 1m の大きさの基板上に約 200 秒で成膜できることになる (基板走査距離 1 m、平均成膜速度 1.5 nm/s)。このように、本成膜法を用いることにより、一般的なプラズマ CVD 法では実現が困難な成膜速度で、同等の電気・光学特性を有する a-Si:H 薄膜を形成できることが分かった。

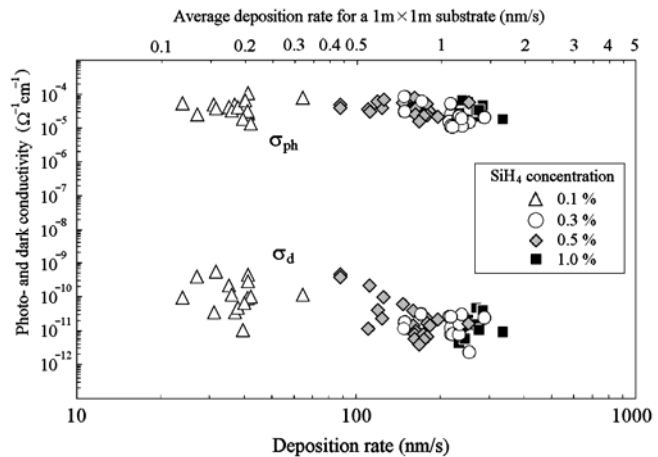


図 6.3.2 a-Si:H の電気伝導度の成膜速度依存性

一方、single-junction の太陽電池デバイスを作製し、その性能評価を行うことにより、本成膜法を太陽電池製造プロセスに適用可能かどうかを検討した。本成膜法により、 SiH_4 濃度や投入電力等のパラメータを変化させて形成した a-Si:H 薄膜を発電層としたセル(p および n 層は一般的なプラズマ CVD 法により形成)を評価用セルとし、全ての層を一般的なプラズマ CVD 法により形成した参照セルの光電変換特性を基準として、その特性を相対的に評価した。太陽電池の発電層としては、高い電気特性を持つだけでなく、光学的バンドギャップが十分に小さく、入射光を効率よく吸収することが必要である。図 6.3.3 は、発電層形成時の SiH_4 に対する H_2 の比率(H_2/SiH_4 比)と相対変換効率との関係を示したものである。 H_2/SiH_4 比が 10 未満の場合には、発電層の a-Si:H 薄膜の含有水素濃度が高くなり(光学的バンドギャップが大きくなり)、変換効率が低下する傾向が見られる。 H_2/SiH_4 比 10 以上では、6 割~8 割の相対変換効率が得られているが、現状では、参照セルと同等の光電変換特性は得られていない。評価用セルの発電層の光学的バンドギャップが参照セルのそれに比べてやや大きいことが一因であるが、その他の要因の詳細については検討が必要である。

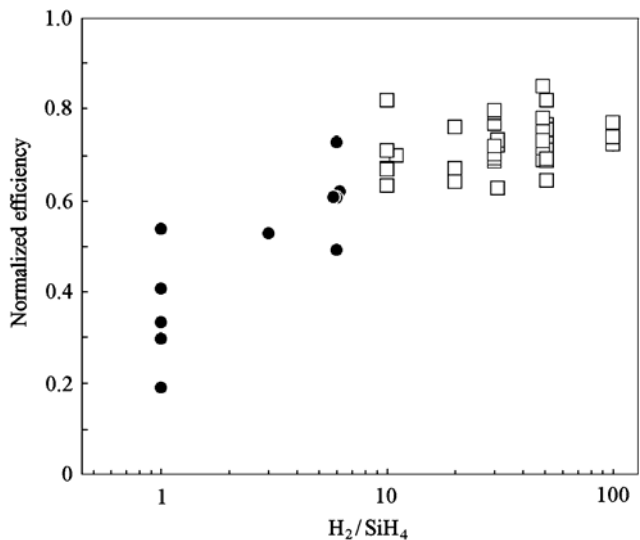


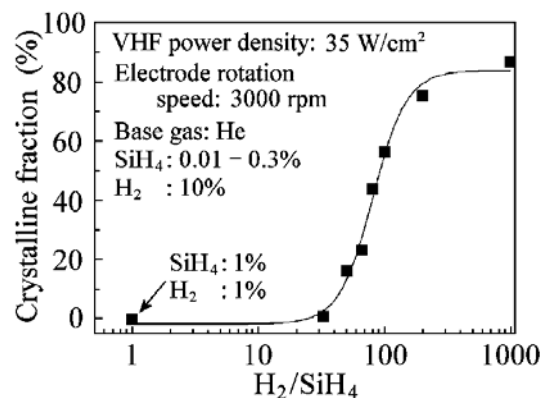
図 6.3.3 相対変換効率の H_2/SiH_4 比依存性

(3) $\mu\text{c-Si:H}$ の低温・高速成膜と構造・電気的特性評価[6.3-6]

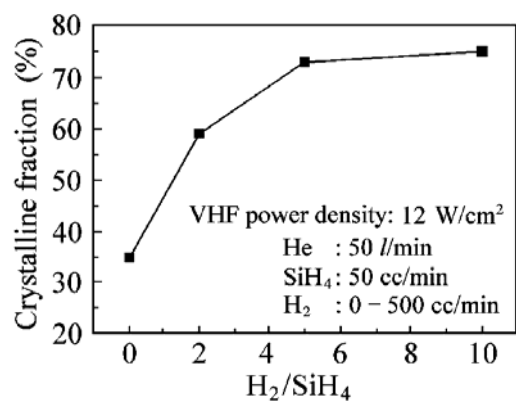
$\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の形成は、回転電極(直径 300 mm、幅 200 mm)と多孔質カーボン電極(長さ 30 mm、幅 100 mm)の両方を用いて行った。

一般的な減圧プラズマプロセスにおいてもよく知られているように、プラズマ中で生成される原子状水素は、成膜表面における結合水素の除去とそれに伴う Si-Si 結合形成反応に関して大きな役割を果たす。したがって、 SiH_4 に対する H_2 の混合割合を大きくすれば、Si 薄膜は結晶化すると考えられる。図 6.3.4 は、基板温度 220 °C で形成した Si 薄膜の結晶化度と H_2/SiH_4 比の相関である。結晶化度は、Si 薄膜のラマン散乱スペクトルから求めた。図 6.3.4(a)より、回転電極を用いた場合は、アモルファスから結晶への相変化が $\text{H}_2/\text{SiH}_4=50$ 付近で生じている。一方、図 6.3.4(b)より、多孔質カーボン電極を用いると、非常に小さい H_2/SiH_4 比($\text{H}_2/\text{SiH}_4=5$)において 70%もの結晶化度が得られている。特筆すべきは、水素を混合しなくても($\text{H}_2/\text{SiH}_4=0$)、35%の結晶化度が得られていることである。

このような、回転電極と多孔質カーボン電極での成膜特性の違いは、プラズマ中でのガスの滞在時間の違いが原因であると推測される。ガスの滞在時間が



(a) 回転電極を用いた場合



(b) 多孔質カーボン電極を用いた場合

図 6.3.4 結晶化度の H_2/SiH_4 比依存性

異なると、プラズマ中での SiH_4 や H_2 の分解の程度が異なるし、それにより生じる原子状水素と成膜表面がどの程度相互作用するかも異なることになり、結果として形成される Si 薄膜の結晶化度に大きく影響すると考えられる。実際、図 6.3.4 の実験条件では、回転電極の場合、プラズマを通過するガスの平均速度は、電極回転速度 3000 rpm では 23.6 m/s と計算される。これに対して多孔質カーボン電極では、電極を通してプラズマ中に供給されたガスが均一に電極端方向に流れると仮定すると、電極端での平均流速は約 5 m/s と見積もることができ、回転電極の場合よりも遅いことが分かる。しかも、多孔質カーボン電極の場合、電極中央部付近でのガス流速はさらに遅いものと推測できる。したがって、多孔質カーボン電極の方が、回転電極よりもプラズマ中でのガスの滞在時間が大幅に長いと考えられ、その結果、Si が結晶化する H_2/SiH_4 比に大きな違いが生じたといえる。

図 6.3.5 は、多孔質カーボン電極を用い、 $\text{H}_2/\text{SiH}_4=2$ で形成した $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の断面を透過電子顕微鏡で観察した結果である。この膜の結晶化度は、図 6.3.4(b)に示すように 60%である。図 6.3.5 より、直径 10~20 nm の針状の微結晶粒が均一に分布している様子が見られる。

図 6.3.6 は、多孔質カーボン電極を用い、 $\text{H}_2/\text{SiH}_4=2$ における $\mu\text{c-Si:H}$ の成膜速度の投入電力依存性をまとめたものである。基板温度は 220 °C である。 SiH_4 流量が 200 sccm では成膜速度は投入電力の増加とともに単調に増加しているが、100 および 50 sccm では、18 W/cm^2 以上の投入電力で飽和する傾向が見られる。この成膜速度の飽和は、原料の SiH_4 の枯渇が原因と推測される。最大成膜速度は、 SiH_4 流量 200 sccm、投入電力 24 W/cm^2 において 21.7 nm/s であるが、投入電力を 36 W/cm^2 まで大きくすれば、35 nm/s の成膜速度が得られることが確認されている。

最後に、 $\mu\text{c-Si:H}$ を n 型単結晶 Si ウエハ上に形成したショットキーダイオードを作製し、その光電変換特性を評価した。図 6.3.7 は、ショットキーダイオードの短絡電流 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF) の H_2/SiH_4 比依存性である。図 6.3.7 において、 J_{sc} 、 V_{oc} 、 FF の最大値が $\text{H}_2/\text{SiH}_4=0$ 、すなわち最も結晶化度の小さい条件において得られている。これは、微結晶粒の周囲の欠陥(ダングリングボンド)がアモルファス相によりパッシベートされているためと推測される。 H_2/SiH_4 比の増加に伴う V_{oc} および FF の減少は、結晶化度の増加により欠陥密度が増加し、欠陥を介したリーク電流が増加したためと考えられる。 $\text{H}_2/\text{SiH}_4=2$ における J_{sc} の急激な減少も同様の原因と考えられるが、さらに H_2/SiH_4 比を大きくした場合における J_{sc} の増加は、結晶粒径の増加に伴うものである。図 6.3.7 の結果は、膜中の欠陥密度や含有不純物濃度と関連させてより詳細に検討する必要があるが、本研究で得られた $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の品質は良好であり、実際の薄膜 Si 太陽電池の発電層に用いることができると考えられる。

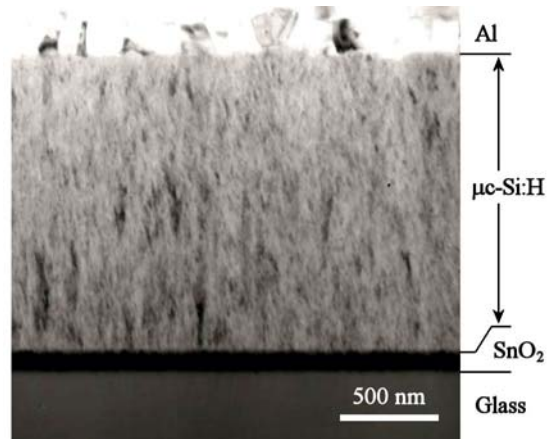


図 6.3.5 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の断面 TEM 像

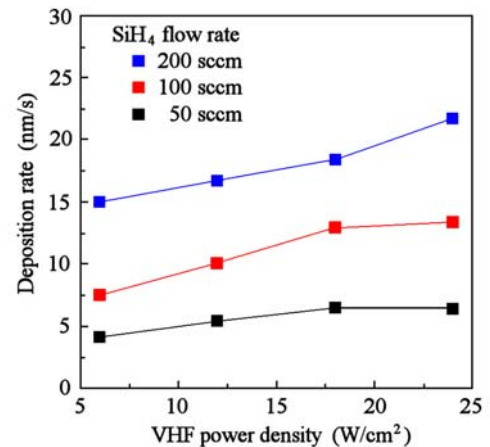


図 6.3.6 成膜速度の投入電力依存性

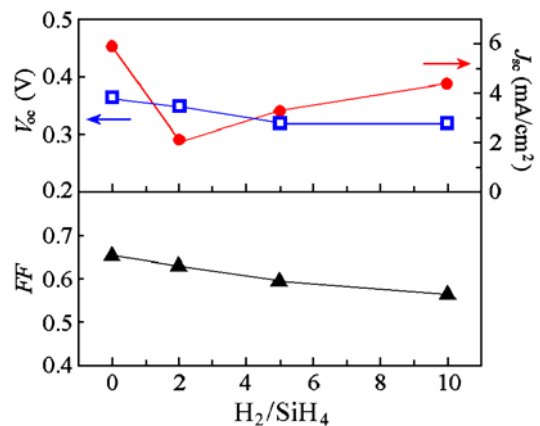


図 6.3.7 短絡電流、開放電圧、曲線因子の H_2/SiH_4 比依存性

6.3.2 エピタキシャル Si (epi-Si) の低温・高速成膜

(1) 研究の背景と目的

Si エピタキシャル(エピ)ウエハは、結晶の完全性が高いことや p/p+構造が得られることから、デバイス製造用ウエハとして用いられている。現在のエピウエハは、1000 °C 以上の高温での熱 CVD 法により製造されているが、不純物の再分布やコスト高などの問題があり、プロセスを 900 °C 以下に低温化することが望まれている。また最近では、インライン・プロセス(デバイス製造工程の途中で実施されるプロセス)としての低温 Si エピ成長技術に対する関心が高まっており、主要デバイス部分作製後の p+、n+層や微細構造の形成を目的とした *in situ* ドーピングエピ成長および選択エピ成長技術の開発が盛んになっている。

インラインエピ技術では、デバイス領域の不純物拡散が顕著にならない温度(750 °C 以下)、さらに AI 配線後に適用する場合には 550 °C 以下での低温成長が求められる。このような低温エピ成長技術が確立されれば、3 次元的に集積化された超 LSI デバイスを始め、従来作製不可能であった新規デバイス構造実現の可能性も考えられる。上記のような必要性から、近年、熱以外のエネルギー源としてプラズマやイオンを利用した様々な方法による低温 Si エピ成長の研究が行われている。これらの中には、300 °C 以下での低温成長や 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ を越える高速エピ成長も報告されている。

大気圧プラズマを用いた成膜法は、低温での高速成長や、真空装置の簡素化が可能であることから、一般に低コスト成膜法として工業的に期待されている。本研究では、大気圧プラズマを用いれば表面へのイオン損傷のない高品質成膜が可能であることに着目し、大気圧プラズマ CVD 法による Si の低温・高速エピ成長技術の開発を行った。

(2) 研究成果の概要(詳細は 6.12.5 項参照)[6.3-7~12]

まず、エピウエハの作製に適した CVD 電極(Si ウエハ全面に均一な大気圧プラズマを発生可能な多孔質カーボン電極)を開発した。この電極を用いることにより、4 inch-Si(001)ウエハ全面にエピタキシャル Si を成長させたところ、0.35 $\mu\text{m}/\text{min}$ (基板温度 600 °C)の成膜速度が得られた。また、300 °C という非常に低い基板温度においても Si エピタキシャル成長を実現した。

一方、低温・高速形成した epi 層表面の粗さは、AFM による評価により RMS 0.08 nm であり、市販の LSI 用ウエハより優れていること、作製したエピウエハは Secco エッチおよび TEM により無欠陥であること、基板ドーパントのエピ層への再分布厚さはこれまでの報告値を凌駕する 35 nm 以下(SIMS の深さ分解能)であること、さらに、エピウエハ中の膜中金属不純物は、SIMS の定量下限以下であることを確認した。また、得られた epi-Si の少数キャリア発生寿命は 0.4–2.0 ms であり、市販の epi-Si ウエハと同程度の品質であることが分かった。さらに、 H_2/SiH_4 の最適化および基板温度の低温化(400 °C 以下)により、ハロゲン系のガスを一切用いない選択エピタキシャル成長の可能性を見出した。

これらの結果から、本成膜技術は epi-Si ウエハの低温・高速作製技術として実用化できるレベルに達しているといえる。

6.3.3 多結晶 Si (poly-Si) の低温・高速成膜

(1) 研究の背景と目的

近年、高性能な液晶ディスプレイや薄膜太陽電池の実現に向けて、高品質な多結晶シリコン (poly-Si) 薄膜が必要とされ、その成膜法に関連する研究が進められている。デバイスの高性能化・低価格化の観点から考えると、500 °C 以下の低温基板上に poly-Si 薄膜を直接形成することが必要であり、減圧下でのプラズマを利用したプラズマ CVD 法や加熱した金属触媒を用いたホットワイヤー CVD 法の応用が試みられている。

本研究は、大気圧プラズマ CVD 法を用い、高品質な poly-Si 薄膜の低温・高速形成技術の実用化を目指すものである。既に、大気圧プラズマ CVD 法を用いることにより、最大 9 nm/s の成膜速度 (一般的なプラズマ CVD 法で報告されている実用最高値の 4 倍以上の成膜速度) で poly-Si 薄膜を形成できることを実証している。本 21 世紀 COE では、大気圧プラズマ CVD 法による poly-Si 成膜プロセスを理解するために、成膜速度がどのような成膜パラメータに依存しているのかを明らかにすることを目的とした。また、特に、成膜速度だけでなく、形成される膜の構造を決定する重要なパラメータと考えられる SiH_4 濃度について、その影響を詳細に検討した。

(2) 成膜速度の決定因子[6.3-13]

回転電極 (直径 300 mm、幅 200 mm) を用い、投入電力、反応ガス (H_2 および SiH_4) 濃度、基板温度、成膜ギャップ等の成膜パラメータと成膜速度の相関について、系統的に検討した。

図 6.3.8 は、成膜速度の投入電力依存性である。成膜速度は電力の増加とともに増加するが、1500 W 以上において飽和する傾向にある。また、得られた Si 薄膜の結晶性を調べたところ、1000 W 以下では、成膜領域の上流側の一部にアモルファス Si が成長していた。これは、投入電力の不足が原因と考えられる。

図 6.3.9 は、成膜速度の SiH_4 濃度依存性である。 SiH_4 濃度 0.001% ($\text{H}_2/\text{SiH}_4 = 10000$) の場合には、Si 薄膜の成長は見られなかった。このことから、 SiH_4 濃度が低すぎる (H_2/SiH_4 比が大きすぎる) 場合には、膜成長の速度よりも、原子状水素による成長膜のエッチング速度が大きいことが示唆される。一方、 SiH_4 濃度 0.02% 以上では、成膜領域の上流側の一部に a-Si の堆積が見られた。この結果から、0.02% 以上の SiH_4 濃度に対して 2500W の投入電力は不十分であるといえる。また、図 6.3.10 は、成膜速度の H_2 濃度依存性である。 SiH_4 濃度が一定にもかかわらず成膜速度は H_2 濃度の増加とともに増加しており、 H_2 濃度 5% 以上において飽和傾向にあることが分かる。また、成膜後に結晶性を評価した結果、 H_2 濃度が 1% 以下の場合には成膜領域の上流側の一部に a-Si が堆積していたが、5% 以上では成膜領域全体に poly-Si 薄膜が得られていた。これらの結果から、 H_2/SiH_4 比が 500 以上であれば、成膜領域全域で poly-Si 薄膜が形成されることが分かった。

以上より、十分な電力を投入した上で、 H_2/SiH_4 比を大きくすることが、成膜領域全体に一樣な poly-Si を成膜する

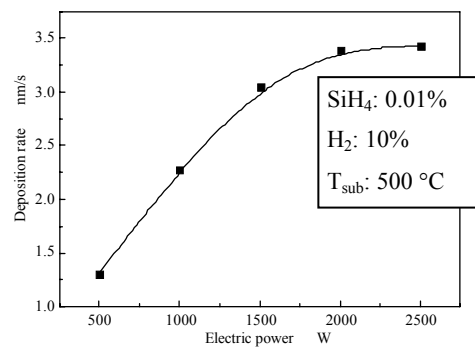


図 6.3.8 成膜速度の投入電力依存性

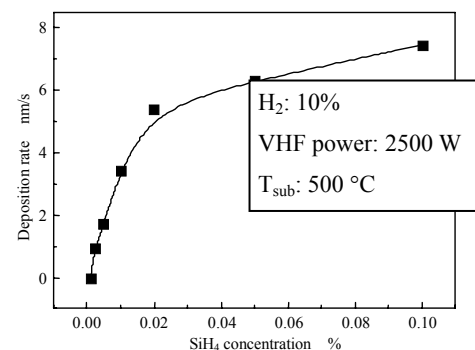


図 6.3.9 成膜速度の SiH_4 濃度依存性

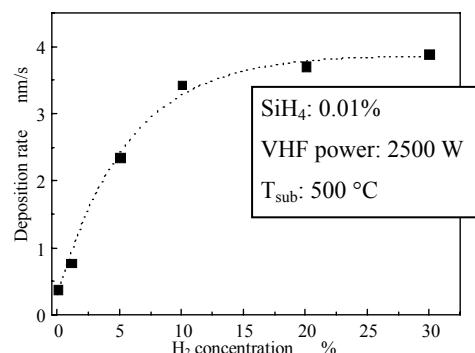


図 6.3.10 成膜速度の H_2 濃度依存性

こと、および、成膜速度を向上させること、の両面で重要である。また、 SiH_4 分子の主な分解過程が、原子状水素との化学反応によるものと考えられるため、 Si 薄膜の成長に不必要なイオン種 (SiH_x^+ , Si^+) の生成を抑止できる。このことは、一般的な低圧プラズマ CVD プロセスで見られる荷電粒子による膜ダメージの低減につながり、欠陥密度の小さい poly-Si 薄膜形成が期待できる。

一方、基板温度を $200\text{ }^\circ\text{C}$ から $500\text{ }^\circ\text{C}$ まで変化させて成膜速度を調べた結果、本研究においても poly-Si 薄膜の成長は熱活性化過程によっていることが確認できたが、その活性化エネルギーは 0.036 eV と極めて小さなものであった。これは、基板温度以外のエネルギーが成膜プロセスを支配していることを示唆している。つまり、原料ガスの分解のみならず、膜成長表面における結合水素の脱離や Si-Si 結合の形成等の表面反応が、プラズマ中で高密度に生成される原子状水素による化学的作用と、プラズマからの熱エネルギーによる物理的作用の両方によって促進されているものと推察される。

(3) 膜構造に及ぼす SiH_4 濃度の影響[6.3-14,15]

図 6.3.11 は、 SiH_4 濃度を(a)0.0025%, (b)0.005%, (c)0.02%, (d)0.05%として形成した poly-Si 薄膜の表面観察像である。 SiH_4 濃度の変化に伴って結晶粒の形状が変化していることが分かる。これは、 SiH_4 濃度が減少して成膜ラジカルの表面への供給量が減少したのに伴い、原子状水素の Si に対するエッチング作用の影響が顕著に表れた結果である。

次に、図 6.3.11 に示した poly-Si 薄膜を X 線回折により測定したところ、いずれも $\langle 110 \rangle$ 配向が優勢であることが分かった。また、図 6.3.12 は、顕著に見られた(220)、(111)、(311)の各回折ピーク強度の割合を SiH_4 濃度に対してプロットしたものである。 SiH_4 濃度が 0.0025%の場合に $\langle 110 \rangle$ 配向の割合が 75%と最大になっており、 SiH_4 濃度とともに減少して 0.02%以上において約 60%で一定となっている。逆に、 $\langle 111 \rangle$ および $\langle 311 \rangle$ 配向の割合は SiH_4 濃度とともに増加し、 SiH_4 濃度 0.02%以上において飽和している。この様な配向特性が得られた理由は、Si 結晶の面方位の違いによる原子密度と表面自由エネルギーの大小(Si のエピタキシャル成長速度と原子状水素によるエッチング速度の大小)を考慮することで説明できる。すなわち、原子状水素による成長膜のエッチング反応が非常に効率的に進むと考えられる環境下では、 $\langle 110 \rangle$ に配向した結晶粒が最も成長しやすいためである。

一般的に Si の電子移動度は(110)が最も大きいので、ここで得られている poly-Si 薄膜は、膜の成長方向の電子移動を伴う太陽電池デバイス等に適していると予想される。

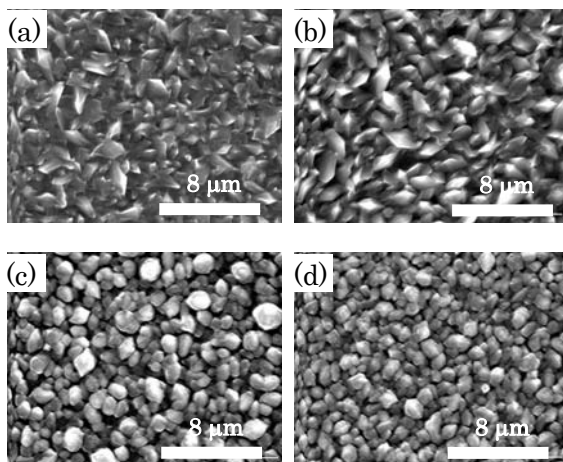


図 6.3.11 poly-Si 薄膜の表面 SEM 像

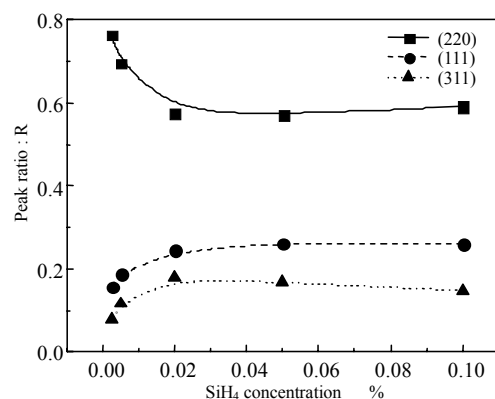


図 6.3.12 SiH_4 濃度に対する回折ピーク強度の変化

6.3.4 Si 基板上への結晶性シリコンカーバイド(SiC)の高速成膜

(1) 研究の背景と目的

シリコンカーバイド(SiC)は、Si に比べてバンドギャップが約 3 倍、絶縁破壊電界強度が約 10 倍、飽和電子速度が約 2 倍、熱伝導度が約 3 倍という優れた物性値を有している。例えば、SiC をパワー半導体デバイスに適用すれば、小型化とともに、電力変換時の熱損失を Si デバイスの約 1/100 以下に低減できる。さらに、Si では 150 °C 程度とされている動作上限温度を 400–500 °C 程度まで上げることができる、等の利点がある。現在主流となっているのは、六方晶系の 4H-および 6H-SiC の単結晶ウエハであるが、バルク単結晶中にマイクロパイプが存在することや、1500 °C 前後の高温でのホモエピタキシャル成長に由来する種々の結晶欠陥の導入や不純物混入、さらには入手可能なウエハサイズが Si ウエハに比べて小さい等の問題があり、SiC デバイスの開発・普及が制限される一因となっている。一方、Si ウエハ上への 3C-SiC のヘテロエピタキシャル薄膜も、4H-または 6H-SiC のホモエピタキシャル成長と同様、一般に 1000~1400 °C という高温下での熱 CVD により形成されているが、基板温度が Si の融点に近いために、プロセス中に基板の Si 原子が SiC 層に拡散しやすくなり、界面付近にボイドが形成されるという重大な問題が顕在化している。したがって、Si 基板上に高品位な 3C-SiC のヘテロエピタキシャル薄膜を実用的な速度で形成するためには、できる限り低いプロセス温度において単結晶 SiC 形成反応を効率的に生じさせることが可能な技術の開発が必要である。

そこで本研究では、大気圧プラズマを活用し、Si 上への 3C-SiC の低温ヘテロエピタキシャル成長の可能性に関して検討を行った。

(2) 大気圧プラズマ CVD 法による Si 上への結晶性 3C-SiC の低温・高速成膜[6.3-16~18]

まず、回転電極(直径 300 mm、幅 100 mm)を用い、結晶性 SiC の成膜条件について検討した。反応ガスとして SiH₄ と CH₄ を用いた SiC の成膜では、300 °C の基板温度において最大約 40nm/s の成膜速度で水素化アモルファス SiC (a-SiC:H) が得られた。この成膜速度は、一般的なプラズマ CVD 法による a-SiC:H の成膜速度が 1 nm/s のオーダーであることを考えると、極めて速いといえる。また、本成膜法により高速形成した a-SiC:H 薄膜を KOH 水溶液によりエッチングし、均質性の評価を行ったところ、SiH₄ と CH₄ の比および投入電力、基板温度、電極回転速度等のパラメータを適切に選択することにより、Si の偏析の全くない、均質性の高いストイキオメトリックな a-SiC:H 薄膜が得られることが分かった。

次に、成膜時の H₂ 濃度を高くしたところ、550 °C 程度の比較的低温においても多結晶の 3C-SiC を形成できることが分かった。図 6.3.13 は、基板温度 800 °C において SiH₄ 濃度 0.05%、CH₄ 濃度 0.5%、H₂ 濃度 10% の条件で形成した 3C-SiC 薄膜の断面を TEM により観察した写真である。H₂ 濃度 1% ではアモルファス SiC しか得られなかったことから、H₂ 濃度を高めることにより、原子状水素による膜成長表面での被覆水素の除去および Si-C 結合形成反応が促進されたものといえる。しかし、図 6.3.13 を見ると、直径 10 nm 程度の結晶粒が積み重なって膜が成長している。これは、膜成長表面での被覆水素の除去が不完全で、膜成長中にランダムな 3C-SiC の核発生が生じていることを示唆している。したがって、成膜時の H₂ 濃度をさらに高めれば、3C-SiC 結晶粒が柱状成長するものと推察される。

図 6.3.14 は、基板温度 800 °C において H₂ 濃度 99% (He 希釈なし) で形成した 3C-SiC 薄膜の断面 TEM 像である。この実験においては、原料ガスとしてモノメチルシラン(CH₃SiH₃)を用いている。図 6.3.14 から、各結晶粒が基板表面からくさび形に柱状成長した 3C-SiC が得られた。この結果から、Si 基板と SiC 層との界面には結晶粒径の非常に小さい層が存在していることが分かる。これは、膜成長初期に 3C-SiC の核がランダムに高密度に発生したためである。したがって、3C-SiC のヘテロエピ

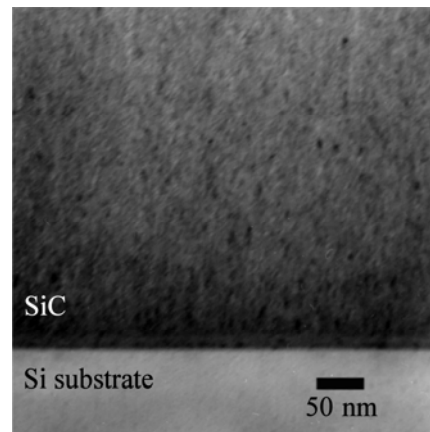


図 6.3.13 SiC 薄膜の断面 TEM 像 (H₂: 10%)

タキシャルを実現するためには、基板表面の構造を 3C-SiC のヘテロエピタキシャルに適した構造に改質する必要がある。実際、後述するように、 H_2/CH_4 プラズマにより Si 基板表面を炭化し、3C-SiC に改質することにより、転位等の欠陥の密度は高いものの 3C-SiC のヘテロエピタキシャルを実現した。

以上の結晶性 3C-SiC の成膜において、成膜速度は一般的な熱 CVD 法よりも 1 桁程度速い 1-5 nm/s であった。これより、大気圧プラズマ CVD により結晶性 SiC 成長プロセスの高速化と低温化を同時に達成できる可能性が示された。

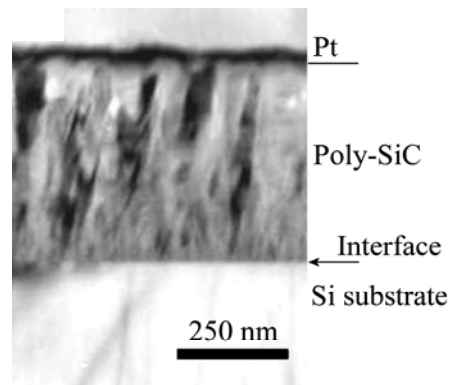


図 6.3.14 SiC 薄膜の断面 TEM 像 (H_2 : 99%)

(3) Si の大気圧プラズマ炭化と SiH_4 フリー成膜による新規な結晶性 SiC 形成プロセスの開発[6.3-19]

まず、大気圧 H_2/CH_4 プラズマによって Si 基板表面を炭化したところ、300 °C 以上の基板温度において表面に薄い 3C-SiC 層が形成された。図 6.3.15 は、大気圧 H_2/CH_4 プラズマによる Si 基板表面の炭化によって形成された 3C-SiC 層の厚さの炭化時間依存性である。膜厚が時間の平方根に比例して増加していることから、3C-SiC の成長は C 原子の拡散により律速されているといえる。しかし、60 分の炭化により約 7 nm の膜厚しか得られていない。100 nm 以上の厚さの 3C-SiC を形成ことは、Si 基板の炭化のみでは極めて困難である。

そこで、大気圧プラズマ化学輸送法(6.12.4 項参照)を応用し、炭化による基板表面改質に引き続き H_2/CH_4 プラズマのみによって 3C-SiC を堆積させることによる、新たな結晶性 3C-SiC の形成プロセスを開発した。このプロセスでは、Si をコーティングした電極を用いることで、プラズマ中の原子状水素による Si のエッチング作用を利用して SiH_4 を用いることなく SiC 薄膜を成長させることができる。

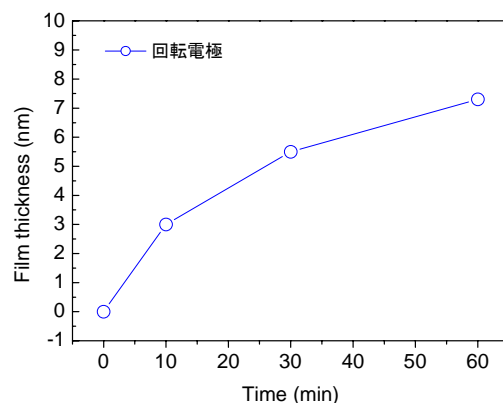


図 6.3.15 炭化膜厚の時間依存性

図 6.3.16 は、回転電極(直径 300 mm、幅 100 mm)を用い、水素濃度 99.75%、 CH_4 濃度 0.25%、投入電力 1000 W、電極回転速度 1000 rpm の条件で 2 分間成膜後、最小ギャップ部に形成された SiC の結晶性を RHEED によって観察した結果である。基板温度が 300 °C 以上において、基板の Si と配向の揃った結晶性の良好な 3C-SiC が形成されている。また、図 6.3.17 は、それらの SiC 層を IR 吸収分光法によって評価した結果である。何れも 800 cm^{-1} を中心とするピークが見られ、SiC が形成されていることが確認できるが、130 °C のスペクトルは他の温度のスペクトルに比べて半値幅が大きく、ガウス関数でフィッティングできることから、アモルファス相を含んだ膜であることが示唆される。温度が高くなることによって、SiC の膜厚が大きくなって

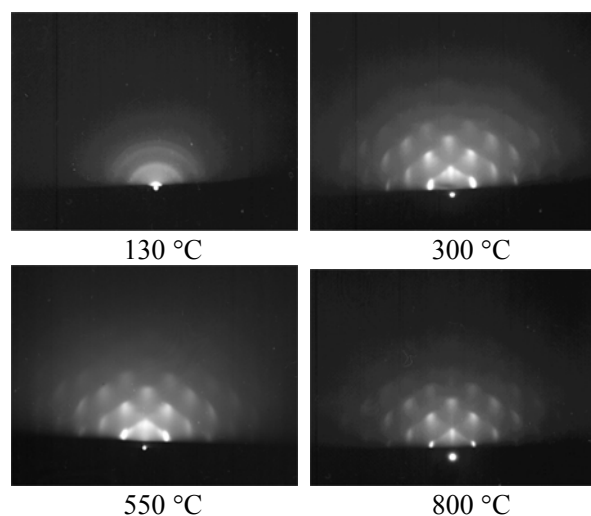


図 6.3.16 SiC 薄膜の RHEED 像

いるが、これは、原子状水素による成長膜のエッチング速度が高温ほど遅いことによるものである。800 °C において 60 分間成膜したところ、約 120 nm の膜厚まで 3C-SiC をヘテロエピタキシャル成長させることができた。

種々の検討結果より、 H_2/CH_4 プラズマのみに形成した 3C-SiC の結晶性は、 CH_4+SiH_4 あるいは CH_3SiH_3 を原料ガスとした大気圧プラズマ CVD により成長させたものに比べて優れていることが確認された。このことから、3C-SiC のヘテロエピタキシャル成長には、非常に CH_4 リッチなガス条件が必要であると考えられる。

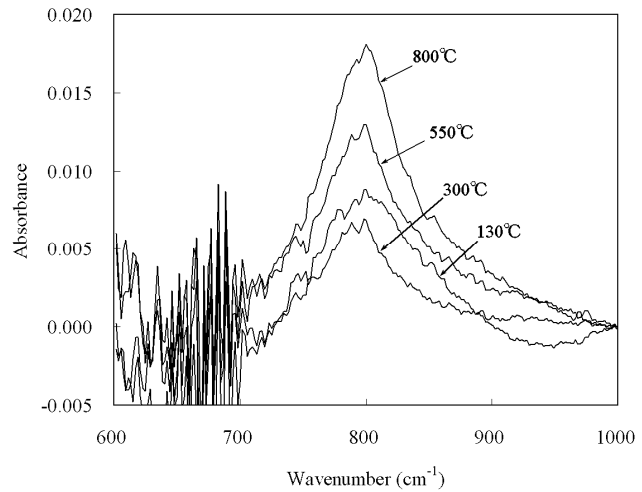


図 6.3.17 SiC 薄膜の IR 吸収スペクトル

6.3.5 シリコンナイトライド(SiN_x)の低温・高速形成

(1) 研究の背景と目的

シリコンナイトライド(SiN_x)薄膜は、高誘電率、高密度、フッ酸エッチングに対する高い耐性等の優れた性質を有しており、薄膜トランジスタ(TFT)のゲート絶縁膜やパッシベーション膜、DRAM や不揮発性メモリーのキャパシター絶縁膜、LOCOS 酸化膜形成におけるマスク材などとして幅広く用いられている。SiN_x薄膜の代表的な製法の一つとして減圧プラズマを用いたプラズマ CVD 法が挙げられる。しかし、減圧プロセスでは反応ガスの絶対量が少なく、成膜速度の飛躍的な向上は期待できない。

そこで本研究では、独自に開発を進めてきた大気圧プラズマ CVD 法を用いることにより、高品質な SiN_x 薄膜を低温基板上に高速形成する技術の開発を進めている。原料ガスとして SiH₄ および NH₃ を用いた SiN_x 薄膜形成に関し、原料ガス濃度(NH₃/SiH₄比)、水素濃度、投入電力、基板温度等の成膜パラメータが膜構造に及ぼす影響について検討を行った。

(2) 大気圧プラズマ CVD により高速形成した SiN_x 薄膜の構造評価[6.3-20,21]

H₂濃度 1%、SiH₄濃度を 0.05%および 0.25%とし、NH₃濃度を変化させることにより、NH₃/SiH₄比が SiN_x薄膜の構造に及ぼす影響を検討した。投入電力は、SiH₄濃度 0.05%の場合は 400W、SiH₄濃度 0.25%の場合は 1000W とした。実験には回転電極(直径 300 mm、幅 100 mm)を用いた。また、基板の走査を行わずに成膜を行い、最大膜厚部を IR 吸収分光法により評価した。

図 6.3.18 は、成膜速度を NH₃/SiH₄比に対して整理したものである。黒塗りのシンボルは SiH₄濃度 0.05%、白抜ききのシンボルは SiH₄濃度 0.25%の結果を示す。成膜速度は、SiH₄濃度 0.05%の場合は NH₃/SiH₄=10、0.25%の場合には NH₃/SiH₄=8 において最大となっており、それぞれ 84 nm/s、533 nm/s である。一般的な減圧プラズマ CVD 法による SiN_x薄膜の成膜速度は、実用レベルで 3-5 nm/s 程度であることから、大気圧プラズマ CVD で得られる成膜速度は極めて速いことが確認できる。

図 6.3.19 は、図 6.3.18 と同条件で形成した SiN_x薄膜中の Si-N、Si-H、N-H の各結合密度を NH₃/SiH₄比に対して整理したものである。NH₃/SiH₄比の増加に伴い、SiH₄濃度の違いに関わらず Si-N 結合密度および Si-H 結合密度は減少し、逆に N-H 結合密度は増加している。また、NH₃/SiH₄比が同じでも、SiH₄濃度が高い、すなわち成膜速度が速くなると、結合水素密度が大きくなり、Si-N 結合密度は小さくなっている。これは、成膜速度の増加により、膜成長表面における H の脱離や Si-N 結合の形成反応が十分に進まないためと考えられる。全体的に Si-H 結合密度に比べて N-H 結合密度が大きい、形成した SiN_x薄膜が Nリッチ(N/Si > 1)であることに対応しており、NH₃/SiH₄比の増加によって N/Si 比が増加する傾向にあるといえる。

一方、SiH₄濃度 0.05%、NH₃濃度 1%(NH₃/SiH₄=20)において、H₂濃度が SiN_x薄膜の構造に及ぼす影響を検討した。投入電力は、H₂濃度 5%以下で 400W、10%以上では 1000W とした。

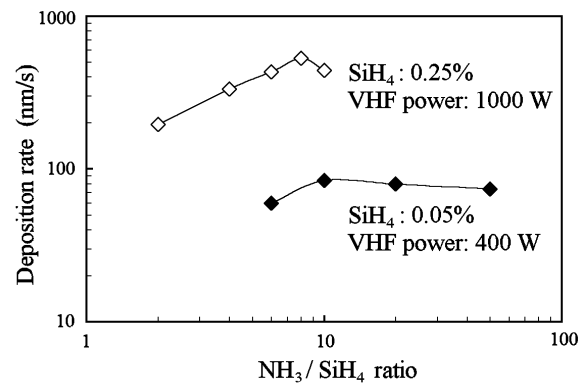


図 6.3.18 成膜速度の NH₃/SiH₄比依存性

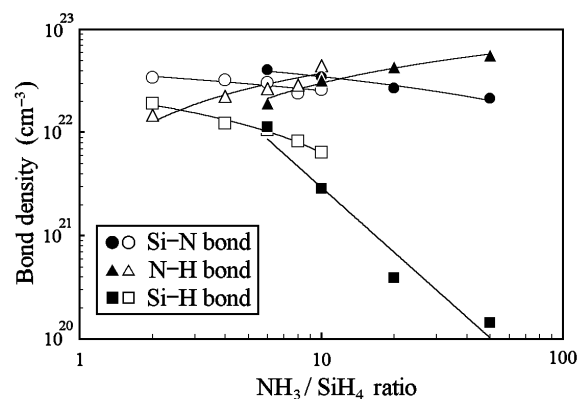


図 6.3.19 Si-N, N-H, Si-H 結合密度の NH₃/SiH₄比依存性

図 6.3.20 は、形成した SiN_x 薄膜中の Si-N、Si-H、N-H の各結合密度の H_2 濃度依存性である。 H_2 濃度の増加とともに、Si-N 結合密度および Si-H 結合密度は増加し、N-H 結合密度は減少していることが分かる。これは、 H_2 濃度の増加によってプラズマ中の原子状水素量が増加し、その結果、膜成長表面の被覆水素が効果的に引き抜かれ、Si-N 結合の形成が促進されたためと考えられる。また、それに伴い、膜中の N/Si 比は減少していることが推測できる。

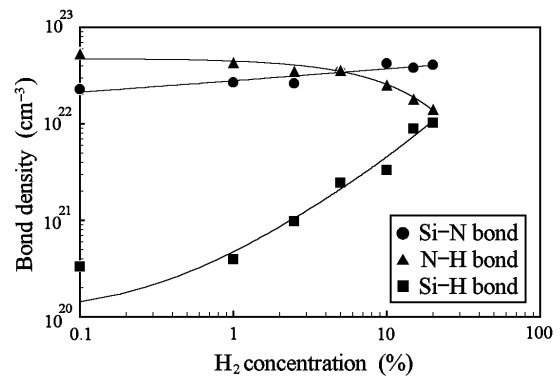


図 6.3.20 Si-N、N-H、Si-H 結合密度の H_2 濃度依存性

図 6.3.19 および図 6.3.20 の結果から、緻密な SiN_x 薄膜を形成するためには、 NH_3/SiH_4 比を小さくすると H_2 濃度を高くすることが有効な方策といえる。そこで、 SiH_4 濃度 0.05%、 $\text{NH}_3/\text{SiH}_4=6$ (図 6.3.19 で Si-N 結合密度が最大となる条件) において、図 6.3.20 と同様の H_2 濃度依存性を調べた。その結果、 H_2 濃度を 20% まで高くすると、Si-N、Si-H、N-H の各結合密度は $\text{NH}_3/\text{SiH}_4=20$ の場合とほぼ同じ値になることが分かった。これは、プラズマ中に原子状水素が高密度に存在すれば、膜形成ラジカルの形態に関わらず、膜成長表面の過剰な被覆水素が引き抜かれ、緻密な SiN_x 薄膜が成長し得ることを示唆している。

最後に、本成膜法により高速形成した SiN_x 薄膜の緻密性の評価として、BHF によるエッチング速度、および屈折率の測定を行った。評価に用いた SiN_x 薄膜の成膜条件は、 SiH_4 濃度 0.05% において、

- (a) NH_3 : 1% ($\text{NH}_3/\text{SiH}_4=20$), H_2 : 1%, 400 W
 - (b) NH_3 : 0.5% ($\text{NH}_3/\text{SiH}_4=10$), H_2 : 1%, 400 W
 - (c) NH_3 : 1% ($\text{NH}_3/\text{SiH}_4=20$), H_2 : 20%, 1000 W
- の 3 種類である。基板を 5mm/s の速度で走査して形成した結果、膜厚は、(a) 約 250 nm、(b) 約 260 nm、(c) 約 350 nm であった。

図 6.3.21 は、(a)~(c) の条件で形成した SiN_x 薄膜の N/Si 比および BHF エッチングレートと屈折率の相関をまとめたものである。図 6.3.21 から、 SiN_x 薄膜の屈折率が 1.69 から 1.81 へと増加するのに伴い、N/Si 比は 1.28 から 1.18 へと減少している。また、屈折率の増加とともに BHF エッチングレートが大幅に減少していることが分かる。一般に、BHF エッチングレートは膜の密度を反映すると考えられるため、屈折率の増加 (Si-N 結合密度の増加) に伴い、膜が緻密化しているといえる。

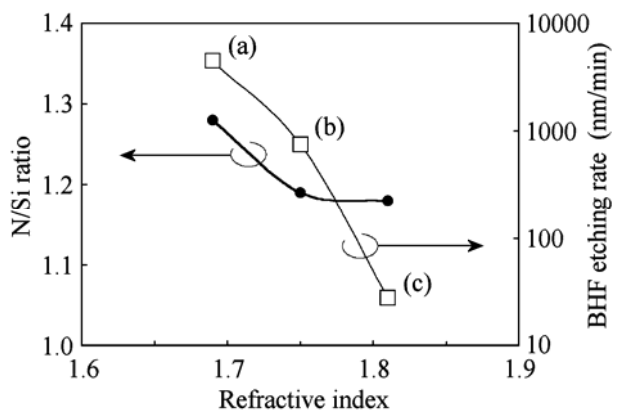


図 6.3.21 N/Si 比および BHF エッチングレートと屈折率の関係

ECR プラズマ CVD による SiN_x 薄膜の形成においては、膜のスパイン密度が大きくなるとエッチング速度も速くなるという報告がある。(b) と (c) の条件を比較すると、図 6.3.19 ~ 図 6.3.21 より Si-N 結合密度および N/Si 比に大差がないにもかかわらずエッチング速度が大きく異なっている。これは、(b) の膜の欠陥密度が (c) に比べて高いことが原因と推測される。一般的な減圧プラズマ CVD 法で形成した SiN_x 薄膜では、BHF によるエッチング速度は 100 nm/min 以下、屈折率は 1.9~2.3 であり、膜中の N/Si 比は 0.8~1.4 である。図 6.3.21 の結果を一般的な減圧プラズマ CVD 法による SiN_x 薄膜と比較すると、(c) の SiN_x 薄膜では、屈折率に関してはやや小さく N リッチな傾向にあるが、エッチング速度は十分に小さい。以上より、緻密な SiN_x 薄膜の形成には、 NH_3/SiH_4 比の最適化とともに、 H_2 濃度を高めることが有効であるといえる。

6.3.6 Si の大気圧プラズマ酸化による SiO₂ ゲート絶縁膜の高効率形成

(1) 研究の背景と目的

低温 poly-Si 薄膜トランジスタ(TFT)はガラス基板上に形成でき、高い移動度と低電圧のスイッチング特性を有する利点が注目され、今日様々なデバイス応用が試みられている。この低温 poly-Si TFT を作製する際にかぎとなる技術の一つが、ゲート絶縁膜として用いる SiO₂ 薄膜の低温形成技術である。ガラス基板上に TFT を作製するためには、550 °C 以下での低温プロセスが必要である。一方、次世代 poly-Si TFT のゲート長は、現状の 4-5 μm から約 1 μm に縮小されると予想されている。このため、スクレーリング則から SiO₂ ゲート絶縁膜の目標膜厚は 30 nm と現状の約 1/3 に設定されているが、従来のプラズマ酸化法ではこの厚さの酸化膜を低温で形成することは困難である。

そこで、本研究では、大気圧プラズマを Si の酸化プロセスに応用した SiO₂ ゲート絶縁膜の高効率形成技術を提案し、その基礎的評価として結晶 Si の酸化特性および形成した SiO₂ 絶縁膜の電気特性を評価した。

(2) 大気圧 He/O₂ プラズマによる単結晶 Si の酸化特性[6.3-22~26]

回転電極(直径 200 mm、幅 150 mm)を用い、He 中に O₂ を 5%混合した大気圧プラズマにより、Si(001)ウエハを酸化した。基板は走査せず、酸化領域の中央部を評価した。図 6.3.22 は 150, 300, 400 °C の各温度における酸化膜厚の酸化時間依存性である。酸化膜厚はエリプソメトリにより求めた。酸化膜厚の時間変化が放物線で近似できることから、酸化種(原子状酸素)の拡散により酸化反応が律速されているものと推測できる。初期酸化速度は、150, 300, 400 °C において、それぞれ 6.2, 6.9, 14.1 nm/min であり、30 分酸化後の膜厚は、それぞれ 34.7, 38.7, 64.4 nm となった。図 6.3.22 から求めた酸化速度のアレニウスプロットから、活性化エネルギーは約 0.097 eV と求められる。これらの結果から、一般的な減圧プラズマを用いたラジカル酸化法よりも、酸化速度は速く、活性化エネルギーは小さいといえる。したがって、大気圧 He/O₂ プラズマを用いることにより、酸化種である原子状酸素が高密度に生成されると同時に、低温においても酸化種の酸化膜中におけるマイグレーションが著しく促進されているものと考えられる。

図 6.3.23 は、各基板温度で形成した SiO₂ 層(30 分酸化後)の IR 吸収スペクトルである。全ての酸化層において、1070 cm⁻¹ 付近に Si-O-Si 結合のストレッチング振動に起因する吸収バンドが見られている。酸化層がポーラス、または酸素が欠乏した状態の場合、この吸収バンドの位置は低波数側にシフトすることが知られている。図 6.3.23 からはそのようなシフトは見られない。また、エリプソメトリによる測定から、屈折率はどの酸化層についても約 1.46 であり、熱酸化により得られる SiO₂ 層の屈折率とほぼ同じであることが分かった。これらのことから、大気圧プラズマ酸化により形成された酸化層の構造は酸化温度に依存せず、ストイキオメトリックな SiO₂ であるといえる。

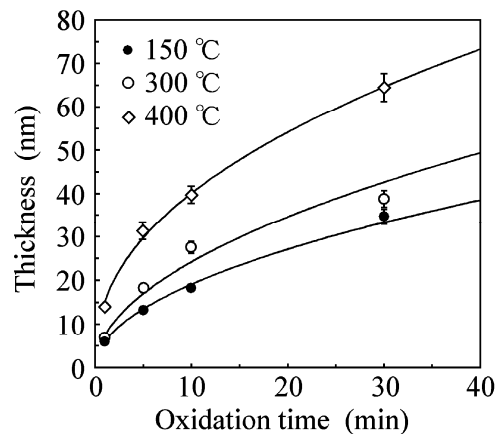


図 6.3.22 酸化膜厚の時間依存性

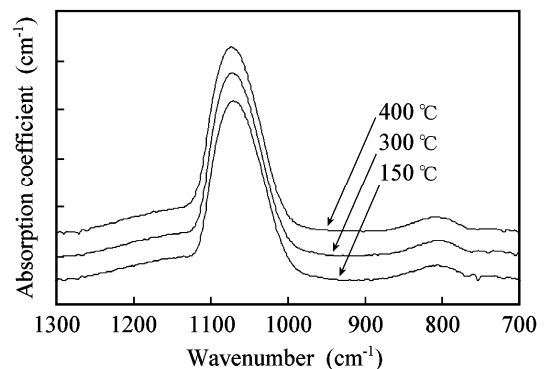


図 6.3.23 SiO₂ 層の IR 吸収スペクトル

図 6.3.24 は、Si-O-Si 結合のストレッチング周波数と屈折率の酸化時間依存性である。酸化時間が 30 分よりも短くなると、Si-O-Si 結合のストレッチング周波数は低くなり、屈折率は大きくなる傾向が見られる。図 6.3.23 において述べたように、酸化層がポーラス、または酸素が欠乏した状態の場合、Si-O-Si 結合のストレッチング周波数は低くなるが、屈折率は、酸化層がポーラスな場合は小さく、酸素が欠乏した状態の場合は逆に大きくなることが知られている。したがって、本研究で得られている酸化層は、酸化時間が短い場合(厚さがおよそ 30 nm 以下の場合)、酸素が欠乏した状態になっており、酸化層厚さが薄いほど、O/Si 比は小さいと考えられる。この酸素欠乏の原因は明らかではないが、大気圧プラズマの物理的・化学的エネルギーにより、酸化層中での O 原子のマイグレーションが著しく促進されたことが一因であると推測される。

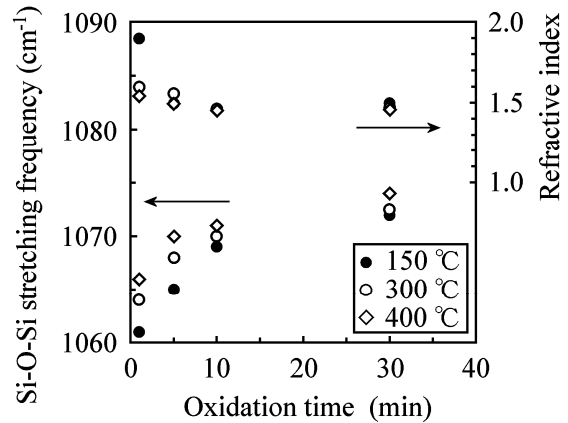


図 6.3.24 Si-O-Si 結合のストレッチング周波数と屈折率の酸化時間依存性

(3) 大気圧 He/O₂ プラズマ酸化により形成した酸化層の電気特性[6.3-22,23]

一方、形成した SiO₂ 層表面に Al を蒸着して MOS キャパシターを作製し、1 MHz の高周波 C-V 特性および I-V 特性を評価した(測定面積: $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$)。界面準位密度および固定電荷密度は、酸化温度が高くなるほど小さくなり、現状においては、高品質な SiO₂ 層の形成には 400 °C 程度の温度は必要であることが分かった。図 6.3.25 は、400 °C で形成した MOS キャパシターの C-V 曲線から求めた界面準位密度および固定電荷密度と酸化層厚さとの関係である。ややデータにバラツキがあるが、 $5 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ の界面準位密度と $8.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の固定電荷密度が得られた。これらの値は、減圧下での一般的な He/O₂ プラズマを用いたラジカル酸化による値に比べると小さな値であり、リーズナブルな品質の SiO₂ 層が形成されているといえる。

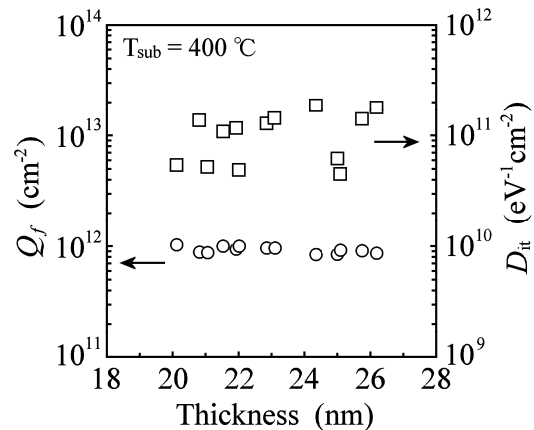


図 6.3.25 大気圧 He/O₂ プラズマにより 400 °C で酸化した MOS キャパシターの界面準位密度および固定電荷密度

上記の成果例以外にも、種々の機能材料に関して、低温・高能率形成技術やそのための要素技術の開発を進めている[6.3-27,28]。

参考文献

- [6.3-1] H. Kakiuchi, H. Ohmi, and K. Yasutake, High-Rate and Low-Temperature Film Growth Technology Using Stable Glow Plasma at Atmospheric Pressure, “*Trends in Thin Solid Films Research*”, ed. Alyssa R. Jost (Nova Science, New York, 2007), pp. 1–50.
- [6.3-2] 垣内弘章, 大参宏昌, 安武 潔, 芳井熊安, 森 勇藏, 大気圧プラズマ CVD による機能薄膜の超高速形成技術の開発, 大阪大学低温センターだより, No.125, pp. 16–22 (2004).
- [6.3-3] 垣内弘章, 大参宏昌, 安武 潔, 大気圧プラズマ CVD による機能薄膜の高速・低温形成技術, MATERIAL STAGE, **5**, 12, pp. 14–20 (2006).
- [6.3-4] H. Kakiuchi, M. Matsumoto, Y. Ebata, H. Ohmi, K. Yasutake, K. Yoshii, and Y. Mori, Characterization of intrinsic amorphous silicon layers for solar cells prepared at extremely high rates by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition, *J. Non-Cryst. Solids* **351**, pp. 741–747 (2005).
- [6.3-5] H. Kakiuchi, H. Ohmi, Y. Kuwahara, M. Matsumoto, Y. Ebata, K. Yasutake, K. Yoshii, and Y. Mori, High-Rate Deposition of Intrinsic Amorphous Silicon Layers for Solar Cells Using Very High Frequency Plasma at Atmospheric Pressure, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 **45**, pp. 3587–3591 (2006).
- [6.3-6] H. Kakiuchi, H. Ohmi, Y. Kuwahara, R. Inuzuka and K. Yasutake, High-Rate Deposition and Characterization of Microcrystalline Silicon Films prepared by Atmospheric Pressure Plasma CVD, *Proc. of 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 4-8 September 2006, Dresden, Germany*, pp. 1582-1586.
- [6.3-7] K. Yasutake, H. Kakiuchi, H. Ohmi, K. Yoshii, and Y. Mori, Defect-free growth of epitaxial silicon at low temperatures (500–800°C) by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition, *Appl. Phys. A* **81**, pp. 1139–1144 (2005).
- [6.3-8] K. Yasutake, H. Ohmi, H. Kakiuchi, T. Wakamiya, N. Tawara, and H. Watanabe, Characterization of Epitaxial Si Films Grown by Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapor Deposition Using Cylindrical Rotary Electrode, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 **45**, pp. 3592–3597 (2006).
- [6.3-9] H. Ohmi, H. Kakiuchi, H. Tawara, T. Wakamiya, T. Shimura, H. Watanabe, and K. Yasutake, Low-Temperature Growth of Epitaxial Si Films by Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapor Deposition Using Porous Carbon Electrode, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 **45**, pp. 8424–8429 (2006).
- [6.3-10] K. Yasutake, N. Tawara, H. Ohmi, Y. Terai, H. Kakiuchi, H. Watanabe, and Y. Fujiwara, Photoluminescence Study of Defect-Free Epitaxial Silicon Films Grown at Low Temperatures by Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapor Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 **46**, pp. 2510–2515 (2007).
- [6.3-11] 安武 潔, 垣内弘章, 大参宏昌, 大気圧プラズマ CVD による無機物膜堆積, 大気圧プラズマの生成制御と応用技術 (サイエンス&テクノロジー, 2006) pp. 135–151.
- [6.3-12] 安武 潔, 垣内弘章, 大参宏昌, 大気圧プラズマ CVD 法による Si の低温・高速エピタキシャル成長, 応用物理 **76**, pp. 1031–1036 (2007).
- [6.3-13] 大参宏昌, 垣内弘章, 中濱康治, 江畑裕介, 安武 潔, 芳井熊安, 森 勇藏, 大気圧プラズマ CVD による多結晶 Si の高速成膜プロセスにおける成膜速度の決定因子, 精密工学会誌 **70**, pp. 1418–1422 (2004).
- [6.3-14] 大参宏昌, 垣内弘章, 中濱康治, 江畑裕介, 安武 潔, 芳井熊安, 森 勇藏, 大気圧プラズマ CVD により高速形成した多結晶 Si 薄膜の構造に対する SiH₄ 濃度の影響, 精密工学会誌 **71**, pp.1393–1397 (2005).
- [6.3-15] H. Ohmi, H. Kakiuchi, K. Yasutake, Y. Nakahama, Y. Ebata, K. Yoshii, and Y. Mori, Influence of H₂/SiH₄ Ratio on the Deposition Rate and Morphology of Polycrystalline Silicon Films Deposited by Atmospheric Pressure Plasma CVD, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 **45**, pp. 3581–3586 (2006).

- [6.3-16] 垣内弘章, 大参宏昌, 中澤弘一, 安武 潔, 芳井熊安, 森 勇藏, 大気圧プラズマ CVD 法によるアモルファス SiC の高速成膜に関する研究 (第 2 報) – 成膜パラメータの最適化による膜構造の改善 –, 精密工学会誌 **70**, pp.1075–1079 (2004).
- [6.3-17] H. Kakiuchi, H. Ohmi, M. Aketa, K. Yasutake, K. Yoshii, and Y. Mori, Effect of hydrogen on the structure of high-rate deposited SiC on Si by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition using high-power-density condition, *Thin Solid Films* **496**, pp. 259–265 (2006).
- [6.3-18] H. Kakiuchi, H. Ohmi, R. Nakamura, M. Aketa, and K. Yasutake, Structural Characterization of Polycrystalline 3C-SiC Films Prepared at High Rates by Atmospheric Pressure Plasma CVD Using Monomethylsilane, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 **45**, pp. 8381–8387 (2006).
- [6.3-19] H. Kakiuchi, H. Ohmi, and K. Yasutake, Formation of Silicon Carbide at Low Temperatures by Chemical Transport of Silicon Induced by Atmospheric Pressure H₂/CH₄ Plasma, to be published in *Thin Solid Films* (Special Issue of SPSM-20).
- [6.3-20] 垣内弘章, 中濱康治, 大参宏昌, 安武 潔, 芳井熊安, 森 勇藏, 大気圧プラズマ CVD 法により高速形成した SiN_x 薄膜の構造と成膜パラメータの相関, 精密工学会誌 **70**, pp. 956–960 (2004).
- [6.3-21] H. Kakiuchi, Y. Nakahama, H. Ohmi, K. Yasutake, K. Yoshii, and Y. Mori, Investigation of deposition characteristics and properties of high-rate deposited silicon nitride films prepared by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* **479**, pp. 17–23 (2005).
- [6.3-22] H. Kakiuchi, H. Ohmi, M. Harada, H. Watanabe, and K. Yasutake, Highly efficient oxidation of silicon at low temperatures using atmospheric pressure plasma, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 091909 (2007).
- [6.3-23] H. Kakiuchi, H. Ohmi, M. Harada, H. Watanabe, and K. Yasutake, Significant enhancement of Si oxidation rate at low temperatures by atmospheric pressure Ar/O₂ plasma, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 151904 (2007).
- [6.3-24] H. Kakiuchi, H. Ohmi, M. Harada, H. Watanabe, and K. Yasutake, Formation of Silicon Dioxide Layers at Low Temperatures (150–400 °C) by Atmospheric Pressure Plasma Oxidation of Silicon, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **8**, pp. 137–141 (2007).
- [6.3-25] H. Kakiuchi, H. Ohmi, M. Harada, H. Watanabe, and K. Yasutake, Low-temperature formation of SiO₂ layers using a two-step atmospheric pressure plasma-enhanced deposition-oxidation process, to be published in *Appl. Phys. Lett.*
- [6.3-26] H. Kakiuchi, H. Ohmi, M. Harada, H. Watanabe, and K. Yasutake, SiO₂ Formation by Oxidation of Crystalline and Hydrogenated Amorphous Si in Atmospheric Pressure Plasma Excited by Very High Frequency Power, to be published in *Jpn. J. Appl. Phys.* (Special Issue of AM–FPD 07).
- [6.3-27] H. Ohmi, H. Kakiuchi, H. Watanabe, and K. Yasutake, Low-Temperature Crystallization of Amorphous Silicon by Atmospheric Pressure Plasma Treatment in H₂/He or H₂/Ar Mixture, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 **45**, pp. 8488–8493 (2006).
- [6.3-28] K. Yasutake, H. Watanabe, H. Ohmi, and H. Kakiuchi, Ge Nuclei for Fabrication of Poly-Si Thin Films on Glass Substrates, *ECS Transactions “Thin Film Transistor Technology 8”* **3**, pp. 215–225 (2006).