UHF帯プラズマを用いた次世代大口径機能性薄膜プロセスの開発

（課題番号　09355002）

平成９年度～平成11年度科学研究費補助金（基盤研究(A)(2)）研究成果報告書

平成12年3月

研究代表者　　後藤　俊夫
（名古屋大学工学研究科）

<BA46408589>

はしがき

本報告書は，基盤研究(A)(2)「UHF帯プラズマを用いた次世代大口径機能性薄膜プロセスの開発」に関して，平成9年度から11年度までの３年間に得られた研究成果をまとめたものである．本研究では，500MHzのUHF帯の周波数によって形成される新しいプラズマを機能性薄膜プロセスへ展開するための基盤技術の構築とそのプロセスの開発を目的としている．

UHF帯プラズマは，本質的に低電子温度かつ高密度のプラズマを無磁場で発生させることが可能であるため，新規プラズマケミストリーの創製や大口径基板への対応が容易であるなどの優れた特徴が期待されている．

本研究では，特に，次世代の液晶ディスプレイデバイスを担う薄膜トランジスタの形成に極めて重要なプロセスである大口径ガラス基板上への多結晶シリコン薄膜の低温堆積技術の開発について精力的に研究・開発を行い，室温あるいは300℃という低温絶縁性基板上で，多結晶シリコン薄膜の結晶化率95%を達成した．また，デバイスの実現に重要である薄膜初期成長過程の制御によりに基板界面に存在する非晶質シリコン層を6nm以下と極めて薄くすることにも成功した．これらの結果は，UHF帯プラズマ技術が多結晶薄膜トランジスタを実用化する上で極めて有望であることを示唆している．

さらに，薄膜形成機構を解明するために，赤外半導体レーザー吸収分光法によるラジカル計測を進めるとともに電子付着型質量分析法による高密度プラズマ中の高次ラジカル計測を実行し，低誘電率薄膜形成に重要なフルオロカーボン系プラズマ中の高次ラジカルの挙動をはじめて系統的に解明した．UHF帯シランプラズマ中のラジカルとして極めて重要な役割を果たしている水素原子の密度計測法としてマイクロホロー型真空紫外吸収分光法を確立し，プラズマ中の水素原子密度をはじめて明らかにした．

これらの計測手法をUHF帯シランプラズマに応用し，Si原子と水素原子の計測結果から高品質多結晶シリコン薄膜の形成は，薄膜堆積時に入射するイオンエネルギーと堆積性ラジカルと水素原子とのバランスで決定されていることを解明した．

本研究によって得られたUHF帯プラズマによる高品質多結晶シリコン薄膜の低温形成プロセスの開発成果，種々のラジカルの計測法の確立と薄膜形成機構に関する学術的知見は，プラズマによる機能性薄膜の大口径形成のための新しい指針を呈示するものであり，次世代機能性薄膜プロセスを開発する上で極めて有用であると考えられる．

名古屋大学図書
20095595

研究組織

研究代表者　：　後藤俊夫（名古屋大学大学院工学研究科　教授）
研究分担者　：　河野明廣（名古屋大学先端技術共同研究センター　教授）
研究分担者　：　堀　　勝（名古屋大学大学院工学研究科　助教授）
研究分担者　：　伊藤昌文（和歌山大学システム工学部　助教授）
研究分担者　：　寒川誠二（日本電気（株）研究所　研究員）
研究分担者　：　塚田　勉（アネルバ（株）研究所　研究員）

研究経費

平成9年度	13,500千円
平成10年度	4,400千円
平成11年度	3,600千円
計	21,500千円

研究発表

(1) 学会誌等

1. B. Mebarki, S. Sumiya, R. Yoshida, M. Ito, M. Hori, T. Goto, S. Samukawa and T. Tsukada: Polycrystalline Silicon Film Formation at Low Temperature Using Ultra-high-frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, Materials Letters Vol. 41, April 1999.

2. 堀　勝，後藤俊夫: 高密度プラスマとエッチング・薄膜形成への応用，応用物理，第68巻，11月 1999年.

3. S. Takashima, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito and K. Yoneda : Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy Employing Microdischarge Hollow Cathode Lamp for Absolute Density Measurements of Hydrogen Atoms in Reactive Plasmas, Appl. Phys. Lett., 75, December 1999.

4. K. Teii, M. Hori, M. Ito, T. Goto and N. Ishii: Study on Polymeric Neutral Species in High-density Fluorocarbon Plasmas, J. Vac. Sci, Technol., Vol. 18, Jan/Feb 2000.

5. S. Sumiya, Y. Mizutani, R. Yoshida, M. Hori, T. Goto, M. Ito, T. Tsukada and S. Samukawa: Plasma Diagnostics and Low-temperature Deposition of Microcrystalline Silicon Films in Ultrahigh-frequency Silane Plasma, J. Appl. Phys., in print.

6. K. Teii, M. Hori, T. Goto and N. Ishii: Investigation of Precursor Species for Fluorocarbon Film Growth by Mass Spectrometry, J. Appl. Phys., in print.

7. K. Murata, S. Sumiya, Y. Mizutani, M. Hori, T, Goto, M. Ito, T. Tsukada and S. Samukawa: The Initial Growth Process of Polysilicon Film in Ultrahigh-frequency Silane Plasma, J. Appl. Phys., submitted.

(2) 口頭発表

国際会議

1. Y. Yamamoto, R. Yoshida, M. Ito, M. Hori and T. Goto: Measurement of Si Atom Density in Ultra High Frequency Discharge Silane Plasma, 50th Gaseous Electronics Conference, October, 1997.

2. B. Mebarki, R. Yoshida, S. Sumiya, M. Ito, M. Hori, T. Goto, S. Samukawa and T. Tsukada: High Deposition Rate of Poly-Silicon at Low Temperature Using UHF Plasma System, 51st Gaseous Electronics Conference and 4th International Conference on Reactive Plasmas, 22 October, 1998.

3. K. Teii, M. Ito, M. Hori, T. Goto and N. Ishii: Observation of polymeric species produced in high-density fluorocarbon plasmas, XXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases, July, 1999.

4. S. Takashima, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito, K. Yoneda :Development of Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy using High Pressure H_2 Microdischarge Hollow Cathode Lamp for Measurements of H Atom Density in Plasmas, 52ND Annual Gaseous Electronics Conference, October, 1999.

5. S. Takashima, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito and K. Yoneda : Measurement of Atomic Species in High-Density Reactive Plasmas using Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy with High Pressure Microdischarge Hollow Cathode, 52ND Annual Gaseous Electronics Conference, October, 1999.

6. S. Takashima, S. Arai, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito and K. Yoneda : Development of Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopic System using H_2 Micro Hollow Cathode Lamp, 12th Symposium on Plasma Science for Materials, 16 June, 1999.

7. S. Takashima, S. Arai, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito and K. Yoneda : Characteristics of H_2 Micro Hollow Cathode Plasma and Its Application for Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy, International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms, 18 July, 1999.

国内会議

1. 吉田良平、山本康雄、伊藤昌文、堀勝、後藤俊夫、寒川誠二、塚田勉: UHF SiH_4プラズマ中のSi原子のふるまい、第15回プラズマプロセシング研究会、1998年1月21日.

2. 吉田良平、B. Mebarki、伊藤昌文、堀勝、後藤俊夫、寒川誠二、塚田勉: UHF SiH_4プラズマを用いたa-Si:H薄膜の高速堆積、第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月30日.

3. 吉田良平、角谷茂明、B. Mebarki、伊藤昌文、堀勝、後藤俊夫、寒川誠二、塚田勉: UHF SiH_4/H_2プラズマを用いたpoly-Si薄膜の低温高速形成、第59回応用物理学会学術講演会、1998年9月15日.

4. 角谷茂明、吉田良平、B. Mebarki、伊藤昌文、堀勝、後藤俊夫、寒川誠二、塚田勉: UHFプラズマによる多結晶シリコン薄膜の低温高速形成、第10年度電気関係学会東海支部連合大会、1998年9月30日.

5. R. Yoshida, S. Sumiya, B. Mebarki, M. Ito, M. Hori, T. Goto, S. Samukawa and T. Tsukada: High Rate Formation of Poly-silicon at Low Temperature using UHF SiH_4/H_2 Plasma, Dry Process Symposium, 11 November, 1998.

6. 角谷茂明、吉田良平、B. Mebarki、伊藤昌文、堀勝、後藤俊夫、塚田勉、寒川誠二: UHFプラズマによる低温多結晶シリコン薄膜形成における膜特性の圧力依存性、第46回応用物理学関係連合講演会、1999年3月30日.

7. S. Sumiya, M. Hori, T. Goto, M. Ito, S. Samukawa and T. Tsukada: Formation of Polycrystalline Silicon Film using UHF Plasma CVD、第12回プラズマ材料科学シンポジウム、1999年6月16日.

8. 高島成剛、新井茂雄、堀勝、後藤俊夫、河野明廣、伊藤昌文、米田勝實：水素マイクロ放電光源を用いた真空紫外吸収分光システムの開発とプラズマ中の水素原子計測（Ⅲ）、第６０回応用物理学会学術講演会、1999年9月2日.

9. 高島成剛、新井茂雄、堀勝、後藤俊夫、河野明廣、伊藤昌文、米田勝實：水素マイクロ放電光源を用いた真空紫外吸収分光システムの開発（Ⅲ）、平成１１年度電気学会東海支部連合大会、1999年9月6日

10. 水谷友子、角谷茂明、堀勝、後藤俊夫、伊藤昌文、寒川誠二、塚田勉: UHFプラズマCVDによる多結晶シリコン薄膜の低温形成、平成11年度電気関係学会東海支部連合大会、1999年9月6日.

11. 角谷茂明、水谷友子、村田和哉、堀勝、後藤俊夫、伊藤昌文、塚田勉、寒川誠二: UHFプラズマCVDにより作成した多結晶シリコン膜の低温形成、第17回プラズマプロセシング研究会、2000年1月26日.

12. 村田和哉、角谷茂明、水谷友子、堀勝、後藤俊夫、伊藤昌文、塚田勉、寒川誠二: UHFプラズマCVDを用いた多結晶シリコン薄膜の基板表面依存性、第17回プラズマプロセシング研究会、2000年1月27日.

13. 高島成剛、新井茂雄、堀勝、後藤俊夫、河野明廣、伊藤昌文、米田勝實：誘導結合型窒素プラズマにおける窒素原子の絶対密度計測とその挙動、第１７回プラズマプロセッシング研究会、2000年1月26日.

14. 高島成剛、新井茂雄、堀勝、後藤俊夫、河野明廣、伊藤昌文、米田勝實：マイクロ放電光源を用いた真空紫外吸収分光システムの開発とプロセスプラズマ中の水素原子計測、第１７回プラズマプロセッシング研究会、2000年1月26日.

15. 水谷友子、角谷茂明、村田和哉、堀勝、後藤俊夫、伊藤昌文、寒川誠二、塚田勉: UHF SiH_4/H_2 プラズマCVDによる多結晶シリコン薄膜の成長観察、プラズマ科学若手セミナー、2000年2月26日.

16. 水谷友子、角谷茂明、村田和哉、堀勝、後藤俊夫、伊藤昌文、塚田勉、寒川誠二: UHFプラズマCVDにより形成した多結晶シリコン薄膜の初期成長の解析、第47回応用物理学関係連合講演会、2000年3月30日.

17. 村田和哉、水谷友子、角谷茂明、堀勝、後藤俊夫、伊藤昌文、塚田勉、寒川誠二: UHFプラズマCVD法で形成した多結晶シリコン薄膜の基板表面構造依存性、第47回応用物理学関係連合講演会、2000年3月30日.

研究成果

1. 研究の背景及び目的

1.1 研究の背景

社会変化の潮流は成長から成熟時代を経て、想像の時代に入ったといわれている。豊かな時代を維持するうえでも、社会に大きく貢献できる技術を生み出すうえでも、各個人やグループにハードとソフト両面より新たな想像が求められている。

ところで、この想像のベースとなるものは、種々雑多な情報である。あふれる情報の中より、有益なものを抽出し、新たな観点でこれらを組み合わせ議論することが想像の質を高めるうえで必要である。したがって、コンピュータによる情報管理やネットワーク、あるいは“情報の窓”となるディスプレイは現代社会生活の中で重要なキーワードとなる。その中でも特に、人間は情報の 80% 以上を目より得ていることから、ディスプレイの画質やサイズについては、視認性の観点も含めて十分な議論をすることが必要になってきている。

このような状況下で、現在主にテレビで使われているブラウン管ディスプレイは、表示画面を大きくすると重量、体積ともに大きくなり、消費電力量が大きくなるといった問題が生じる。そこで、これらに代わる表示デバイスとして、EL(electroluminescence)やプラズマディスプレイ(plasma display panel: PDP) 、液晶ディスプレイ(LCD: liquid crystal display)などが考案されている。このうち、EL や PDP などは撮像デバイスと異なり、発光のエネルギーを表示の各点に送り込む必要があり、しかもより大型であるとの重荷を背負っていたといえる。このような中で LCD は非発光型で、低電圧・低消費電力駆動型であることからその後の技術の進歩が期待されている。

当初、LCD は単純マトリックス駆動であったが、これはクロストークのために表示容量の増大には困難が伴った。1971 年、これを解決するアクティブマト

リックス(active matrix: AM)駆動法の概念[1]が、RCA の Lechner らにより発表された。これが現在主流となっている高性能 TFT(薄膜トランジスタ: thin film transistor)-LCD などのルーツとなっている。

この TFT は、1961 年に RCA の P. Weimer によって世界で初めて発明された[2]。最初に試作されたのは、絶縁基板上に半導体構成材料の蒸着薄膜を形成する手法で作製された多結晶 CdS 形 TFT であり、100 : 1 以上の電圧オン/オフ比と 0.1 μs 以下のスイッチングを実現している。

これ以後、各種 TFT の研究開発が行われ、現在 TFT の材料として水素化アモルファスシリコン(a-Si)が使用されるに至っている。この a-Si 膜の開発から TFT の開発及び TFT-LCD の試作検証までは英国の Dundee 大学で行われた。まず、1969 年から Spear らが SiH_4 を材料ガスとしてグロー放電分解法[3]で堆積する研究を行い、高性能の a-Si:H 薄膜の開発を 1975 年頃に成功した[4]。1979 年には LeComber らが、TFT-LCD 用素子としての条件をほぼ満足するオン/オフ電流比が 3 桁の a-Si 形 TFT の製作に成功している[5]。これは、無アルカリガラス基板(Corning 7059)上に a-Si 層と窒化シリコン(Si_3N_4)層をグロー放電で積層形成することで a-Si 形 TFT を作製されている。

これらの研究進展によって現在、マルチメディア対応や各種コンピュータ端末機器用を主軸とした各種用途応用分野で応用展開が拡大している大型カラー表示 AM-LCD の主流は a-Si 形 TFT 駆動方式のものとなっている。これは a-Si が、350℃以下の低温プロセスで製造できるため、安価なガラス基板が使え、大画面化も可能であることに起因する。しかしながら、この a-Si 形 TFT は小さいことを補うために、TFT サイズを大きくしなければならず、高精細化する場合の開口率の低下が問題であった。また、駆動用 IC も、一般には内蔵することができなかった。

このような、a-Si の課題を改善するために注目されてきたのが、多結晶シリコン(polycrystalline silicon: poly-Si)である。poly-Si TFT は駆動回路を同一基板上に作成できるため画素ピッチの外部接続が不要で高精細画素に対応できる。また、駆動 IC を周辺に配置する必要がなく、狭額縁（パネル表面の非表示面積

が狭い）化や薄型化・低コスト化が可能である。

この poly-Si 形 TFT は、1981 年に LCD 用駆動素子として有用であることが発表され[6]、その後再結晶化 poly-Si 膜の表面を 900℃以上で熱酸化してゲート絶縁膜とする高温 poly-Si TFT 駆動の LCD が a-Si TFT-LCD よりも 2 年早い 1984 年に 2 形 240×220 画素カラー LCD[7]としてセイコーグループから TV に搭載され発売された。この方式は現在も高精細性が要求される投写型 TFT-LCD[8]に採用されている。しかし、この高温 poly-Si TFT は 1000℃程度の作成温度が必要であり、高価な石英基板しか用いることができず[9]、また大型化が困難である。そこで、レーザーによる熱処理などを採用することにより作成温度を 600℃以下に下げた低温 poly-Si TFT が開発された[10~13]。この低温 poly-Si TFT-LCD は通常の低コスト・ガラス基板が使用可能であり、大型化が可能である。

しかしながら、このレーザーアニール法では、レーザーを一定パワーで均一に照射することが難しく、大面積形成に困難が生じ、また、他段階のプロセスが必要となる。このため現在でも、比較的大きい LCD では a-Si TFT が用いられており、poly-Si TFT は小型で高精細な LCD に使われるにとどまっている。近年の開発されたパネルサイズは、a-Si TFT では、シングルパネルで 30 型、マルチパネルで 40 型、poly-Si TFT では 13.3 型まで開発が進んでいる。[14]

一方、プラズマ化学気相堆積法(plasma-enhanced chemical vapor deposition: PECVD)法は、大面積に均一に poly-Si 薄膜を基板上に直接堆積することができるため、レーザーアニール法に代わる低温大面積プロセスとして注目されている。一般に高密度プラズマプロセスにおいては、電子温度が高く堆積速度は速いものの高品質の薄膜を大口径基板上に均一に形成することが困難であることが問題とされている。また、基板およびチャンバーが大口径化するのに伴い、磁場を印可する電子サイクロトロン共鳴(electron cyclotron resonance: ECR)プラズマやヘリコン波(helicon wave: HW)プラズマなどのプラズマでは、プラズマ源が複雑になることや、均一な電界、磁界の形成が困難になる等の問題が指摘されている。[15]そのようなことから、高品質な機能性薄膜を大口径基板上に低温で高速成膜させるために、無磁場で電子温度が低くかつ高密度な大口径プラズ

マ源が必要である。スポークアンテナを用いた 500MHz の UHF(ultra-high frequency)プラズマ源は、磁場を印可することなくプラズマの生成を行うことができる。数十 mTorr 程度のエッチングで用いられる圧力帯において、低電子温度で、高密度プラズマを大面積均一に形成することが可能であり、大面積基板上への均一なエッチングが報告されている。[16][17]この UHF プラズマ源を CVD プロセスに適用することにより、高品質薄膜を形成することが期待される。

しかし、これら PECVD 法で作成した膜には、図 1.1.1 に示すような基板界面でアモルファス中間層が優先的にできるという問題がある。[18~27]このアモルファス中間層の存在により TFT などの性能が悪化することが考えられる。図 1.1.2 に実際に poly-Si TFT で主に使われるトップゲート型 TFT の模式図を示す。この TFT で用いられる poly-Si の膜厚は、50~100nm 程度と非常に薄いため、スイッチングの際に空乏層がアモルファス中間層にまで広がってしまい、TFT の移動度が落ち、スイッチング特性が悪くなってしまうという問題が出てくることが考えられる。したがってこれらの問題を解決するために、poly-Si 初期成長機構を明らかにし、初期成長を制御することにより、結晶性を向上させることが望まれている。

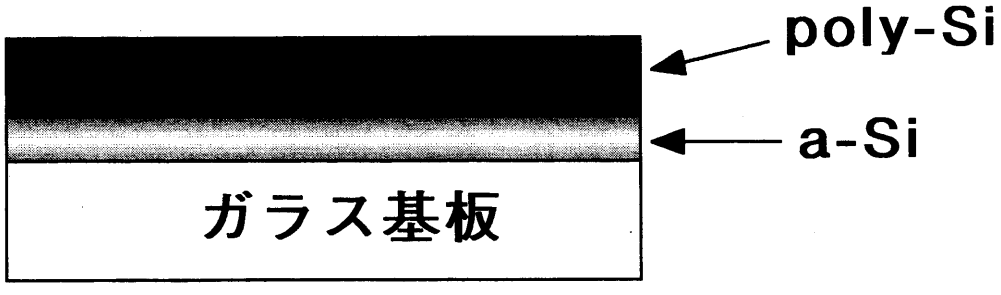

図 1.1.1　アモルファス中間層

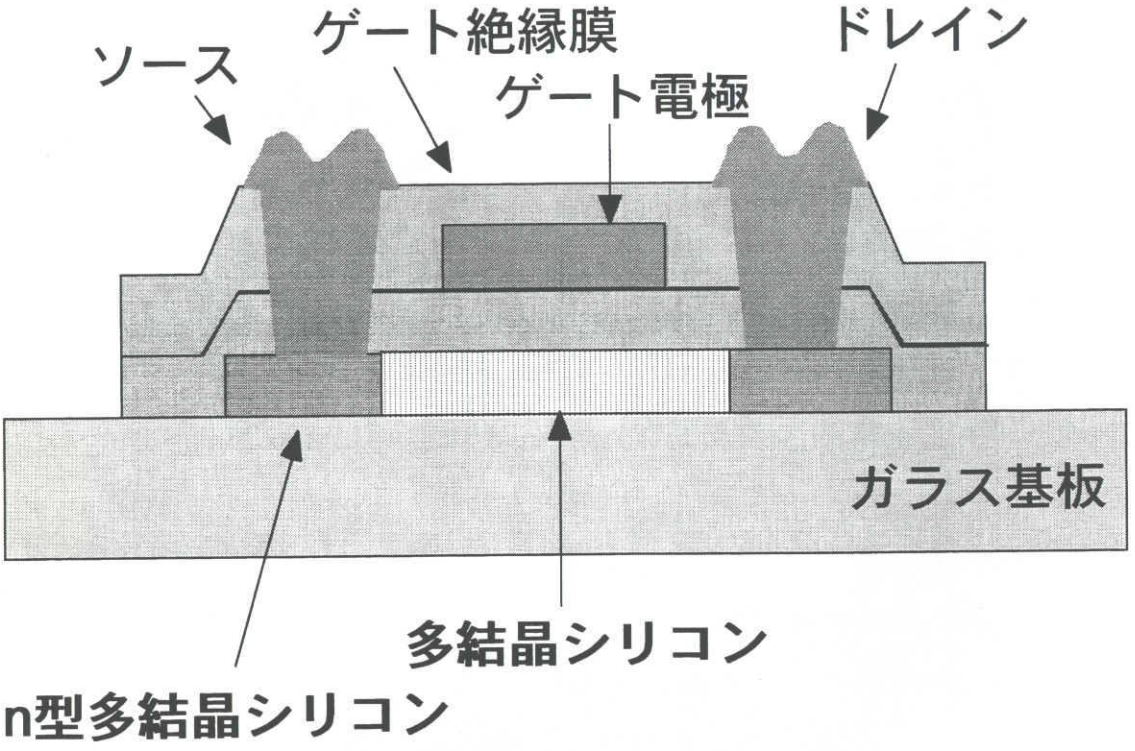

図 1.1.2　トップゲート型 poly-Si TFT 模式図

1.2 研究の目的

1.1 節で述べたように、PECVD を用いた poly-Si 薄膜形成では基板界面での結晶性の向上が望まれている。現在これらの初期成長に関する報告は幾つかされているが、論争の域を出ないという状況である。この多結晶シリコン薄膜の初期の結晶性はその後の成長に影響し、初期の結晶性の向上によりその後の膜の結晶性も向上させることができる。[28]したがって、まだ十分には解明されていない初期成長機構を調べ、その成長メカニズムを理解することは非常に重要である。

そこで本研究は、UHF プラズマ CVD 法により形成した poly-Si 薄膜の初期成長機構を解明し、その成長機構を理解することにより、初期成長の制御を行い結晶性の向上させることを目的としている。以前の研究で、我々は UHF プラズマの最適条件の調査を行っており[29][30]、その中で特に UHF プラズマでは圧力 20Pa 付近で結晶性の最適値を持つという他プラズマでは見られない UHF プラズマ唯一の特性を示している。[30]これら UHF プラズマ CVD での最適条件におけるアモルファス中間層を調査し、また各条件での影響を調べた。またパルス変調プラズマによる poly-Si 薄膜堆積も行った。

結晶性の評価には薄い膜も測定可能なラマン分光法を、配向性の評価には X 線回折(X-ray diffraction: XRD)を用いた。また膜の表面形態観察には原子間力顕微鏡(atomic force microscopy: AFM)を用いた。

2. 実験装置及び実験方法

2.1 UHF プラズマ CVD 装置

今回の実験で、我々はリング型スポークアンテナを用いた 500MHz の UHF(ultra-high frequency) プラズマ CVD 装置を使用した。このリング型スポークアンテナの概略図を図 2.1.1 に示す。このスポークアンテナの概略図に示すように UHF 伝送回路は、6 本のスポークアンテナとリング、そして C1、C2、C3、C4 といったキャパシタンスからなっている。ここで C1 はスポークアンテナとアンテナシールドの上板のキャパシタンス、C2 はスポークアンテナとプラズマのキャパシタンス、C3 はリングとアンテナシールド上板のキャパシタンス、C4 はリングとプラズマのキャパシタンスを表している。伝送ラインの長さは図 2.1.1 に示すような AB+BC+CD であり、AB や CD の長さは 110mm、リング部分の BC は 68mm であり、全長 288mm である。A と D は外側のシールドによって短絡されている。この伝送ラインは、リング部分である BC の中心で最大電界となるように共鳴している。共鳴周波数 f_0=520MHz では、半波長 $\lambda/2$=288mm となっている。この共鳴周波数 f_0 はそれぞれのスポークのスタブを調整することにより、500MHz で共鳴するようになっている。ABCD と DCEF の伝送ラインはスポーク CD を通して電磁的につながっており、従来のスポークアンテナよりも強く結合している。[31]このためそれぞれの回路は強く結びつけられているため、一つのパワー供給点でもアンテナ全体に均一にパワーが供給される。この UHF パワーが、誘導的及び容量結合的にプロセスチャンバー内の電子に供給されプラズマが生成される。なお、このリング型スポークアンテナは厚さ 3cm の石英板によってプロセスチャンバーの真空と隔てられている。

この装置の概略図を図 2.1.2 に示す。直径 40cm のプロセスチャンバーは、1200l/s と 600l/s のターボ分子ポンプと一つのロータリーポンプによって真空引きされており、10^{-5}Pa 台の圧力となっている。ガスの導入は石英板すぐ下のチャンバー壁にある 24 個のガス導入口より導入されている。プロセスチャンバ

横にはゲートバルブを介してロードロックチャンバーがついているため、プロセスチャンバーを大気に落とすことなくすること基板の交換ができる。基板温度は、基板裏についたカーボンヒーターと熱電対によって、加熱、温度測定をそれぞれ行い、温度コントローラーによって目標の温度となるように制御されている。今回の実験においては、基板位置を石英板下 11cm とした。

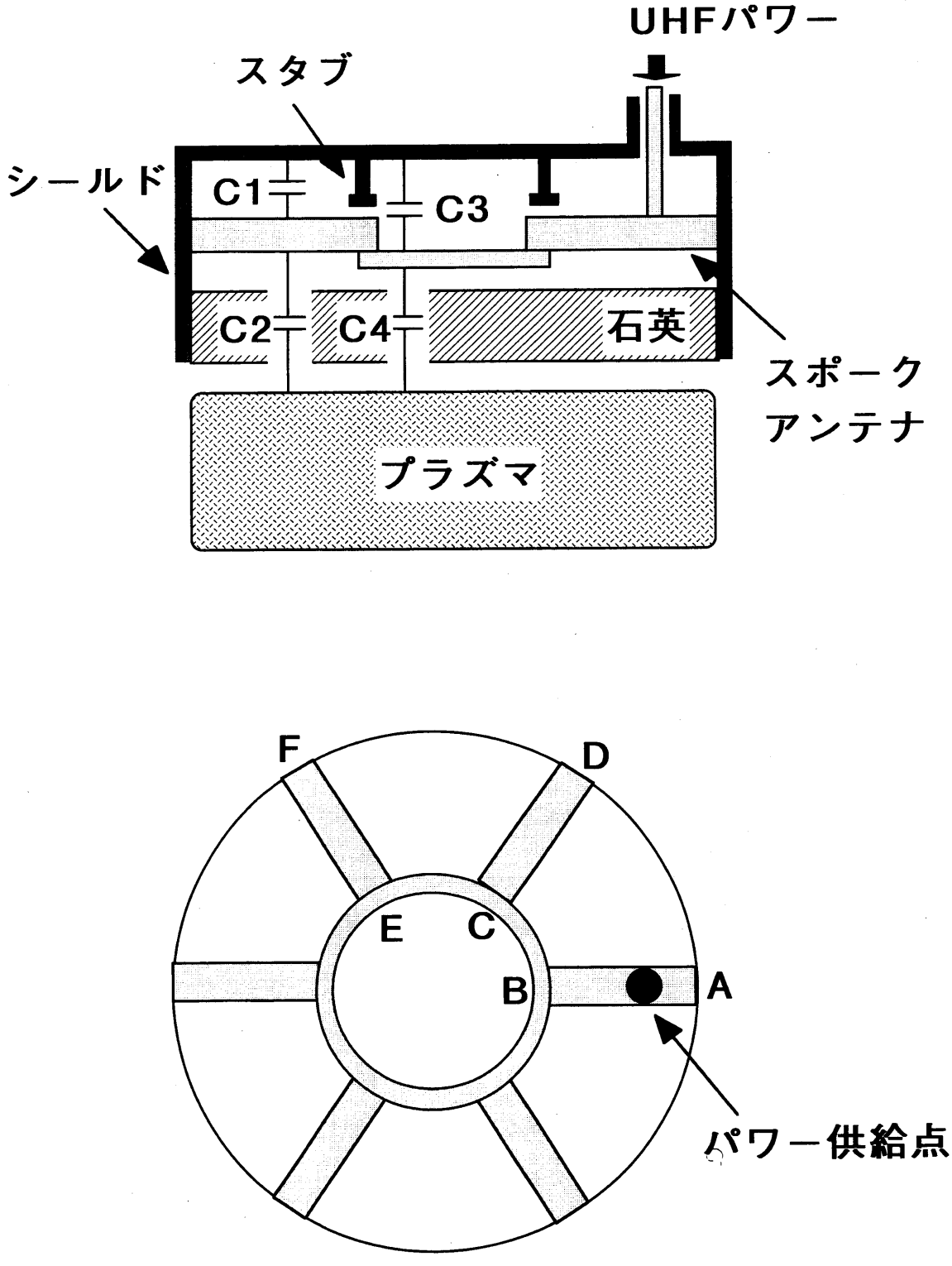

図 2.1.1　リング型スポークアンテナ模式図

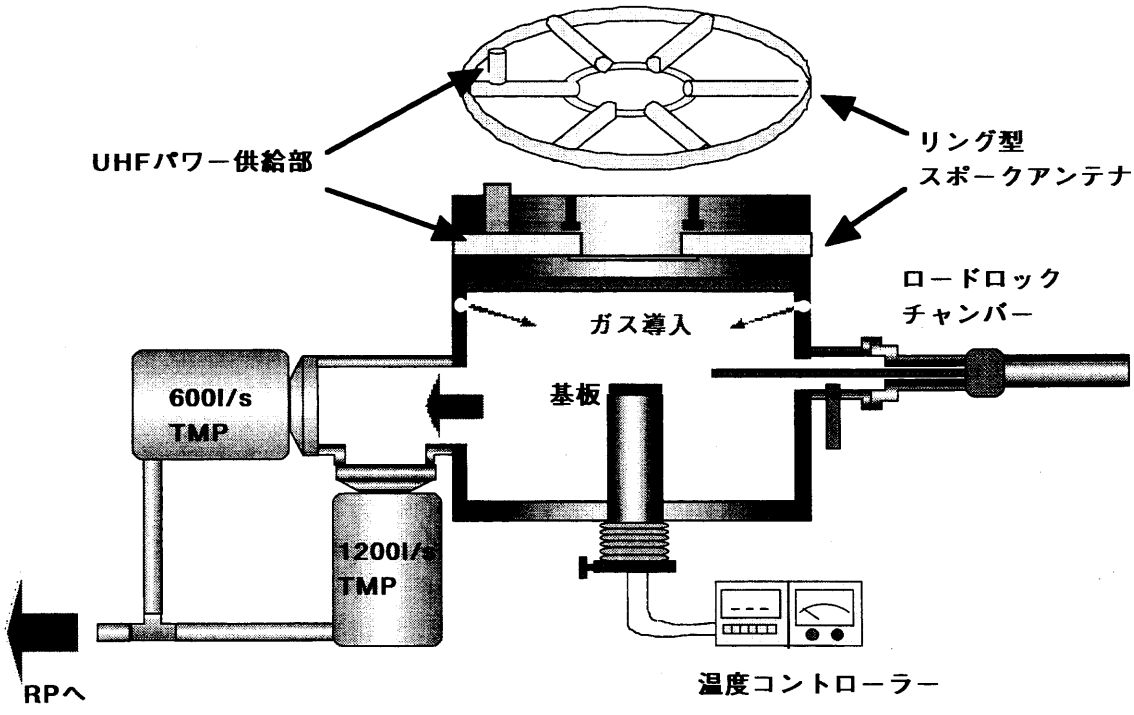

図 2.1.2　UHF プラズマ CVD 装置図

2.2　ラマン分光法

ラマン分光法とは、ラマン散乱を応用して物質の評価を行う方法である。ラマン散乱とは物質にある一定の周波数の光を入射させたとき、固体中の格子あるいは分子が振動していると光が変調され、入射光の振動数から格子または分子の振動数が加減された振動数の光が放出される現象をさす。

ある物質に振動数 v、エネルギー $E=hv$ の光を照射する。散乱によってエネルギーを失わない入射光と同じ振動数 v をもつ散乱をレイリー散乱といい、エネルギー変化を伴う非弾性散乱をラマン散乱という。このラマン散乱の中で $v \rightarrow (v-v_k)$と振動数が減少し光が物質にエネルギーを与える散乱をストークス散乱といい、逆に $v \rightarrow (v+v_k)$と振動数が増加し光が物質からエネルギーをもらう散乱をアンチストークス散乱という。アンチストークス散乱光は非常に弱いために、物質の評価には一般にストークス光が用いられ、入射光との振動数の差 v_k を波数で表わし（ラマンシフト）、結果は波数に対する散乱強度として表わされる。その結果ラマンシフトから格子振動や分子振動の振動数が詳しく知ることができ、固体や分子の格子振動や分子振動の振動数はその物質に依存するので物質の物性や構造を知ることができる。

図 2.2.1 に本実験で用いたラマン分光装置図を示す。レーザー光は波長 5145 Åの Ar イオンレーザーを用い、レンズにより集光され直径役 100μm となり試料に照射される。本実験ではレーザーパワーを 100mW とした。シリコンのようなサンプルが鏡面な場合はレーザーの反射光をミラーに戻すようにサンプルの角度を調整し低波数側の迷光を少なくする。ラマン散乱光はモノクロメーターに導かれモノクロメーターの波長に対応した光が CCD により検出される。

結晶粒子からだけのラマンスペクトルを得るなど試料の微小部分(1μm～10μm)の分析をする場合は顕微ラマンを用いる。顕微ラマンではレーザーの面密度は増加しラマン散乱の弱い物質でも測定が可能となる。本実験では通常のマクロラマン分光測定を行った。

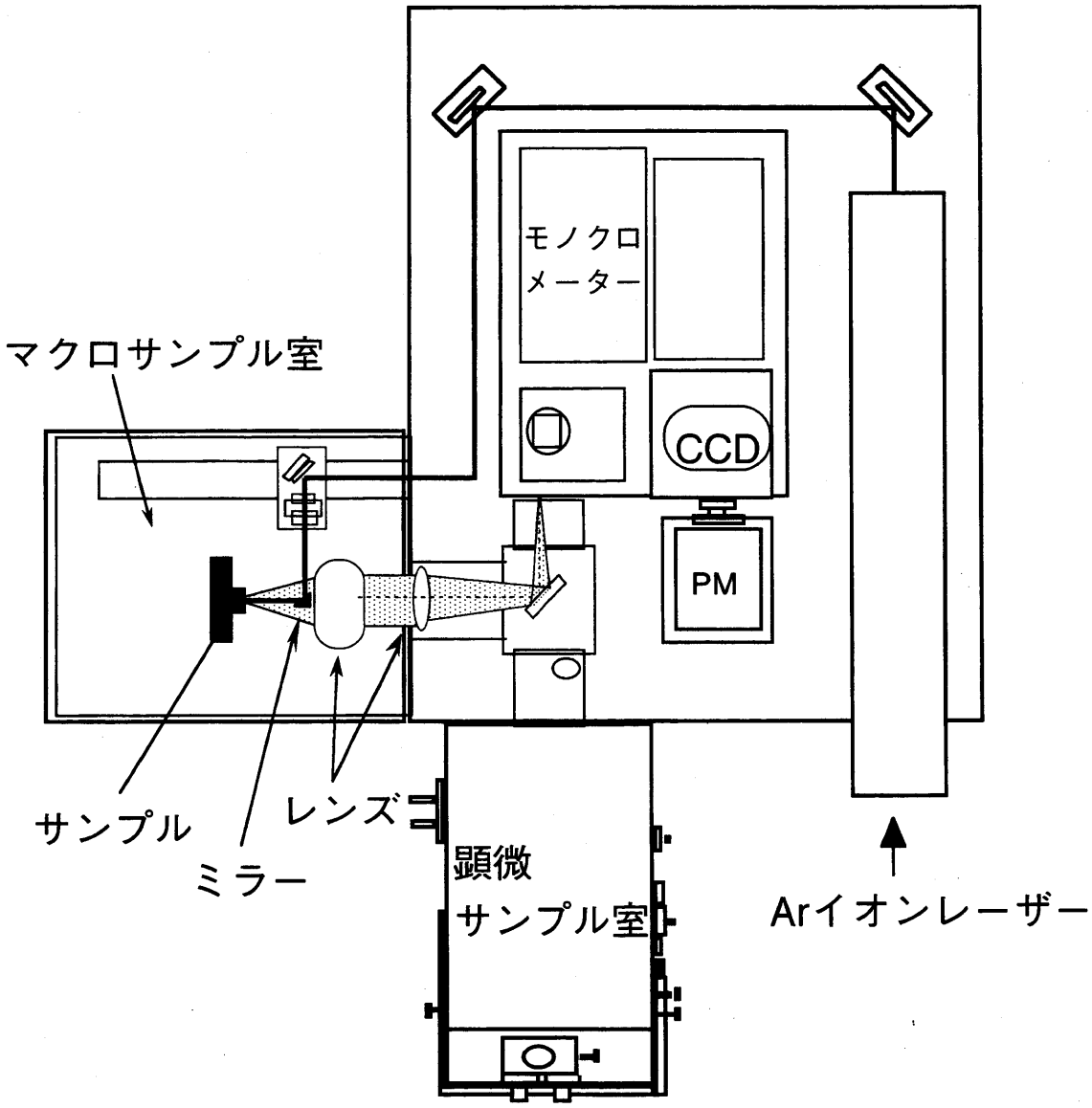

図 2.2.1　ラマン分光装置

2.3 X 線回折(X-ray diffraction: XRD)

2.3.1 X 線回折

X 線回折は、実験装置や試料の扱いやすさ、解析のしやすさ等の点から原子レベルの構造研究の手段として広く用いられている。

波長域が 100～0.1Åの電磁波を X 線と呼び、固体あるいは液体中の原子間隔と同程度あるいは、それ以下の 0.5～2.5Åぐらいの波長の X 線は回折現象を起こす。試料の原子がある規則的な形で配列している場合を考える。図 2.3.1 に模式図を示す。入射する X 線の波長を λ、入射角と反射角を θ、原子の配列している面同士の距離を d とする。異なった面による散乱波は、隣り合う面からの散乱波の光路差 $2d\sin\theta$ が波長の整数倍 $n\lambda$ に等しい、すなわち

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{2.3.1}$$

のブラッグ条件を満たしていれば、位相がそろい、波は強めあって回折が起こる。今回の実験では、ターゲット Cu の Kα線で波長 1.5418Åの X 線を用いた。

ここで、表 2.3 に、回折角 2θ が 25°～75° に存在するシリコンの各回折面の面間隔、強度比を示す。この強度比は、(111)面の強度を 100 としてシリコンの粉末によって規格化した値である。シリコンパウダーの結晶粒径は約 50 μm で、XRD の解析においては十分に大きい結晶と見なせる。

表 2.3 シリコンの面間隔、回折角および強度比

回折面	面間隔(Å)	回折角 2θ(°)	強度比
(111)	3.138	28.4	100
(220)	1.920	47.3	79.3
(311)	1.638	56.1	49.0
(400)	1.357	69.2	11.0

また XRD の回折図形から結晶粒径を算出することができる。結晶に歪みがなく結晶子の大きさが均一で、回折線の広がりが結晶子の大きさだけで決まると仮定すると

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{2.3.2}$$

となる。この式を Scherrer の式という。ここで、D_{hkl} は(hkl)面に垂直方向の結晶の大きさ(Å)、β は回折線幅(rad)、θ は回折角(°)、λ は X 線の波長(Å)、K は定数であり、β に半値幅を用いるときは 0.9、積分幅を用いるときは 1 である。

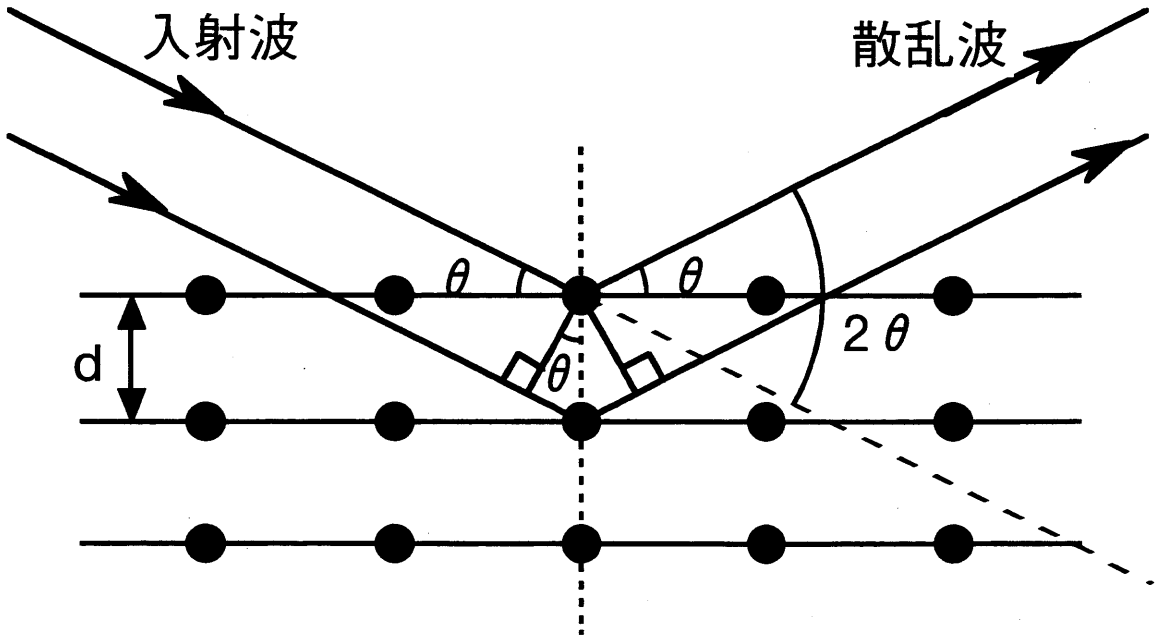

図 2.3.1　ブラッグ条件

2.3.2　X 線回折による結晶粒径の影響

ある特定の反射面を考え、それに垂直な方向に測った厚さが t であるような結晶を考える。（図 2.3.2）この面には(m+1)枚の面があるとし、ブラッグ角 θ は変化する量と考えてみる。今ここで考えている λ、d に対して、正確にブラッグ条件を満足する角を θ_B とすると、(2.3.1)式より

$$\lambda = 2d\sin\theta_B \tag{2.3.3}$$

となる。図 2.3.2 で射線 A, D, ・・・ M は反射面に対して正確に角 θ_B を持っている。表面下の第 1 面によって散乱された射線 D'は、経路差が A'と λ ずれており、m 番目の面によって散乱された射線 M'は A'と mλ ずれている。したがって、回折角 θ_B では、射線 A', D', ・・ M'は完全に位相が一致し、振幅最大の回折ビームとなる。強度は振幅の 2 乗に比例するので最大強度のビームとなる。

次に、射線 B による散乱射線 B'が、m 番目の面による散乱射線 L'と(m+1) λ のずれを生じる程度にわずかに θ_B より大きな入射角 θ_1 を考える。この結晶の真ん中あたりには、この B'と半波長分のずれ経路差を持った面が存在するので、これらの 2 本の射線は互いに打ち消しあう。これが結晶全体を通じて他の打ち消しあう 2 面の組み合わせによってそれぞれ起こるために、結晶の上半分によって散乱された射線は、下半分によって散乱された射線と打ち消しあう。したがって、この $2\theta_1$ の角度で回折されたビームの強度は零となる。同様に、下方 m 番目の面よって反射された射線 N'が表面により反射された C'と(m−1)λ のずれを持っているような角度 θ_2 を考えると、この強度も打ち消しあうために零となる。これらのことから、回折角 2θ が $2\theta_2$ から $2\theta_1$ の間では、回折角 θ_B のときの強度 I_{max} と 0 の間の値をとる。回折ビームの強度と 2θ との関係を表す曲線を図 2.3.3 に示す。この回折線幅は、結晶の厚さが薄くなるほど増大していく。

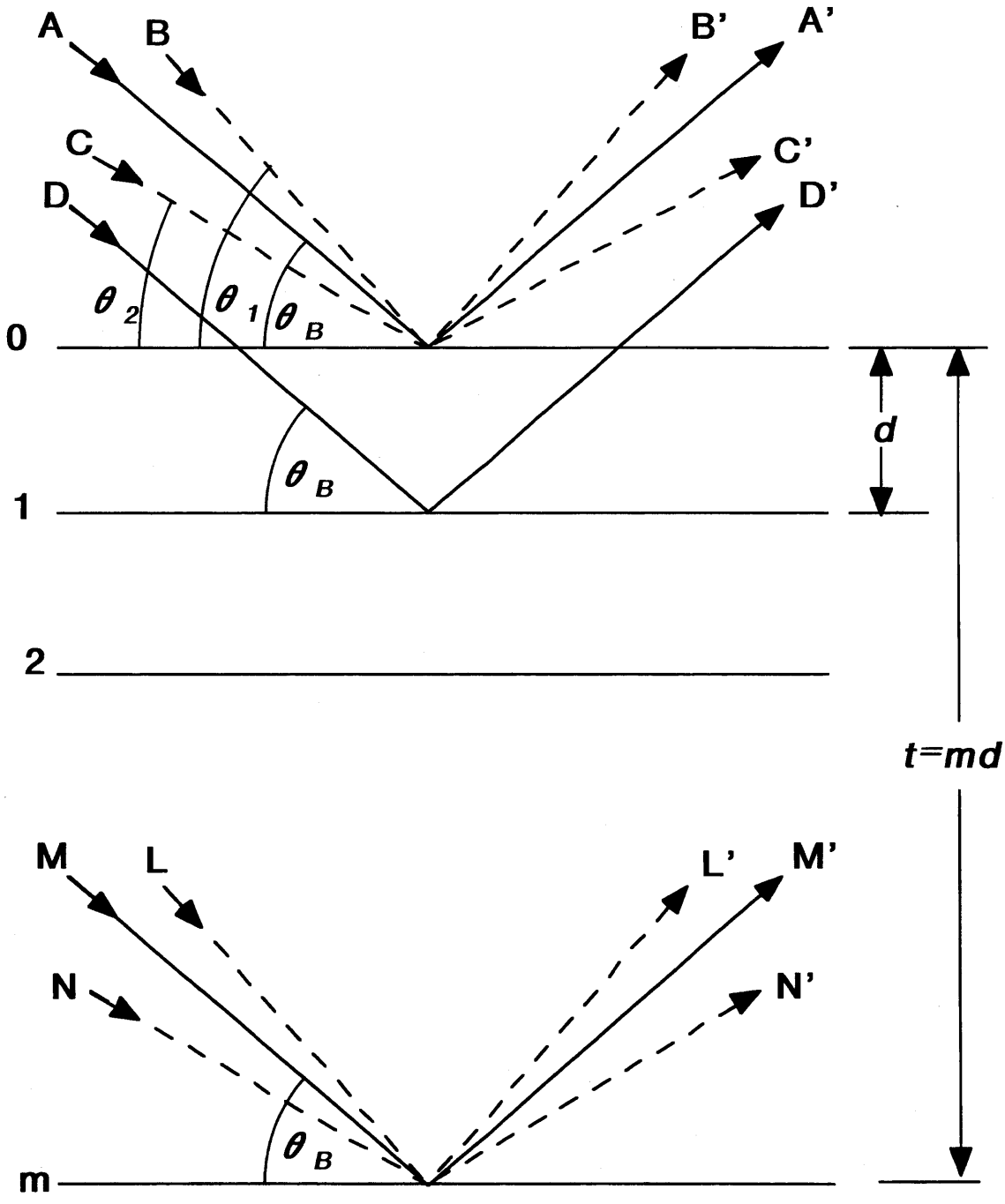

図 2.3.2　回折に及ぼす結晶粒の大きさの影響

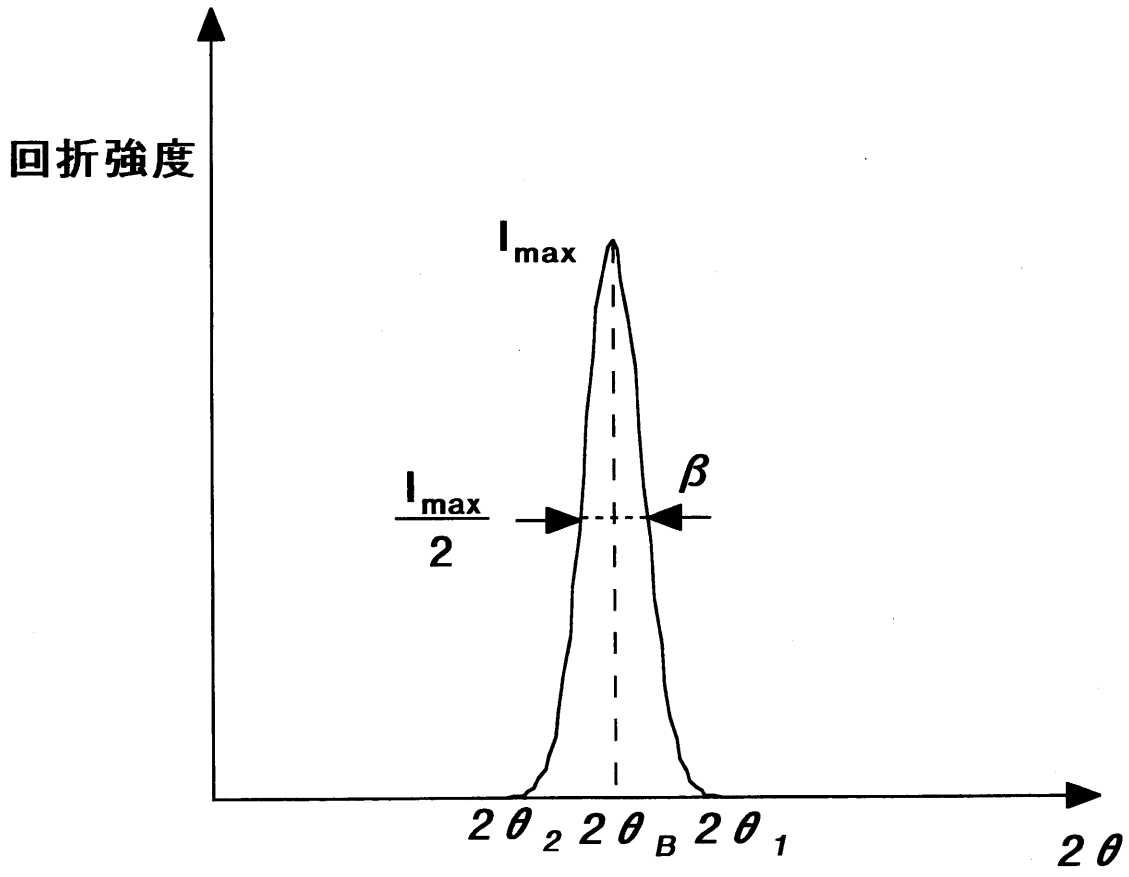

図 2.3.3　回折角と回折強度の関係

ここで、二つの角に対する経路差を表す式は

$$2t\sin\theta_1=(m+1)\lambda \tag{2.3.4}$$

$$2t\sin\theta_2=(m-1)\lambda \tag{2.3.5}$$

とかける。ここでこの式は隣接する 2 枚の面についてではなく、結晶の全厚さについての式である。(2.3.4)と(2.3.5)の両辺を引き算して

$$t(\sin\theta_1-\sin\theta_2)=\lambda \tag{2.3.6}$$

$$2t\cos\left(\frac{\theta_1+\theta_2}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta_1-\theta_2}{2}\right)=\lambda \tag{2.3.7}$$

θ_1とθ_2はθ_Bに極めて近い値であるので、

$$\theta_1+\theta_2\cong 2\theta_B \tag{2.3.8}$$

$$\sin\left(\frac{\theta_1-\theta_2}{2}\right)\cong\left(\frac{\theta_1-\theta_2}{2}\right) \tag{2.3.9}$$

ここで回折線幅の形を三角形と仮定とすると、半値幅βは

$$\beta=\frac{1}{2}(2\theta_1-2\theta_2)=\theta_1-\theta_2 \tag{2.3.10}$$

となるので、(2.3.7)式は

$$t=\frac{\lambda}{\beta\cos\theta_B} \tag{2.3.10}$$

もう少し正確には

$$t=\frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta_B} \tag{2.3.11}$$

となる。これが(2.3.2)で与えた Scherrer の式である。

この XRD の回折線の幅の拡がりから結晶子の大きさを求める方法は、測定精度は高くないが、手軽でしかも非破壊的に測定できるのが優れている。

3. 実験結果及び考察

1. UHF プラズマ CVD により作成した多結晶シリコン薄膜の初期成長観察

2. 多結晶シリコン薄膜の膜厚依存性

UHF プラズマ CVD 装置を用いて多結晶シリコン薄膜を形成し、それらの初期成長過程の評価を行った。実験条件は UHF パワー 1.0kW、SiH_4=2sccm、H_2=200sccm、圧力 20Pa で、基板には石英を用い基板温度を 300℃とした。図 3.1.1 にラマン分光法による初期成長過程を評価した結果を示す。なお図中の括弧で示した 50nm 程度より薄い膜厚は段差計での膜厚測定が困難であったため、堆積速度より見積もった。この条件において堆積速度は約 2.9Å/s であった。

この結果から膜厚の増加とともに 519cm^{-1} 付近の結晶成分の強度が強くなっているのが分かる。しかしながら、膜厚が薄くなるにつれて、石英基板の情報が強く現れている。したがって、薄い膜でも結晶成分の情報を見るために、石英基板の情報を引いた。図 3.1.1 のラマンスペクトルから石英基板のスペクトルを取り除いたものを図 3.1.2 に示す。この結果から、20 秒間堆積を行った膜厚約 6nm の膜にも結晶成分のピークが現れている。このことからこの条件におけるアモルファス中間層の膜厚は約 6nm 以下と薄いことをラマン分光法によって確認することができた。また膜厚が約 800nm で結晶化率は約 93%であった。

この結晶化率 Xc は、

$$Xc = \frac{I_m + I_c}{I_m + I_c + \sigma I_a} \tag{3.1.1}$$

という式により求めた。[32][33]ここで、I_c は結晶成分(518cm^{-1})の強度積分、I_a はアモルファス成分(480cm^{-1})の強度積分、I_m はその中間相である微結晶成分(512cm^{-1})の強度積分、そして σ は結晶シリコンに対するアモルファスシリコンのラマン断面積比である。今回の研究ではこの断面積を

$$\sigma = 0.1 + \exp(-x/25) \tag{3.1.2}$$

より求めた値を用いた。[34]ここで、x は結晶粒径(nm)である。今回用いた結晶化率は、X 線回折の(111)強度から求めた結晶粒径によって代用して求めた断面積を用いて、石英基板の情報を取り除いたスペクトルから導出した。

この結晶成分の成長を分かりやすくするために、アモルファスシリコンの強度によって規格化した多結晶シリコンの強度比 $I_{poly\text{-}Si}/I_{a\text{-}Si}$ を図 3.1.3 に示す。今回、アモルファスシリコン強度として 480cm^{-1} の値を、多結晶シリコン強度して 519cm^{-1} 付近にあるピーク値を用いた。なお、今回の結果では、初期で 519cm^{-1} にあった結晶シリコンのピークが、膜厚が厚くなるにつれて低波数側にシフトしていき、膜厚約 800nm で約 518cm^{-1} となっていた。このピークシフトの一因として、引っ張り歪みが考えられる。この図 3.1.3 の結果から、初期の結晶核の成長によりラマン強度比が大きく増加し、その後膜厚 200nm 以上では飽和の傾向が見られた。

これらの膜の XRD の結果を図 3.1.4 に示す。これらの結果から、(111)、(220)などの回折強度が膜厚の増加に伴って強くなっているのが分かり、ランダムな面方位の成長となっている。膜厚 263nm の膜では若干の結晶ピークが見られるが、これよりも薄い膜では結晶ピークを観測することができなかった。膜厚が 838nm のときの結晶粒径は、(111)で約 29nm、(220)で約 24nm であった。

これらの膜の表面形態を AFM によって観察したものが図 3.1.5 である。この結果から、膜厚の増加とともに表面が荒れ、粒子が大きくなっているのが分かる。膜厚が約 9nm のとき表面粗さの RMS (root mean square)は 1.2nm であったが、膜厚 838nm となると RMS は 6.2nm まで増加した。この表面粗さの RMS を横軸膜厚でグラフにしたものが図 3.1.6 である。この結果から初期に表面粗さの RMS が大きく増加し、さらに膜厚が増加することにより飽和している。この RMS の結果は、図 3.1.3 のラマン強度比の結果と類似している。このことからこの表面粗さは結晶粒の大きさを反映しており、初期の RMS の増加は結晶核の成長によって起こっていると考えられる。

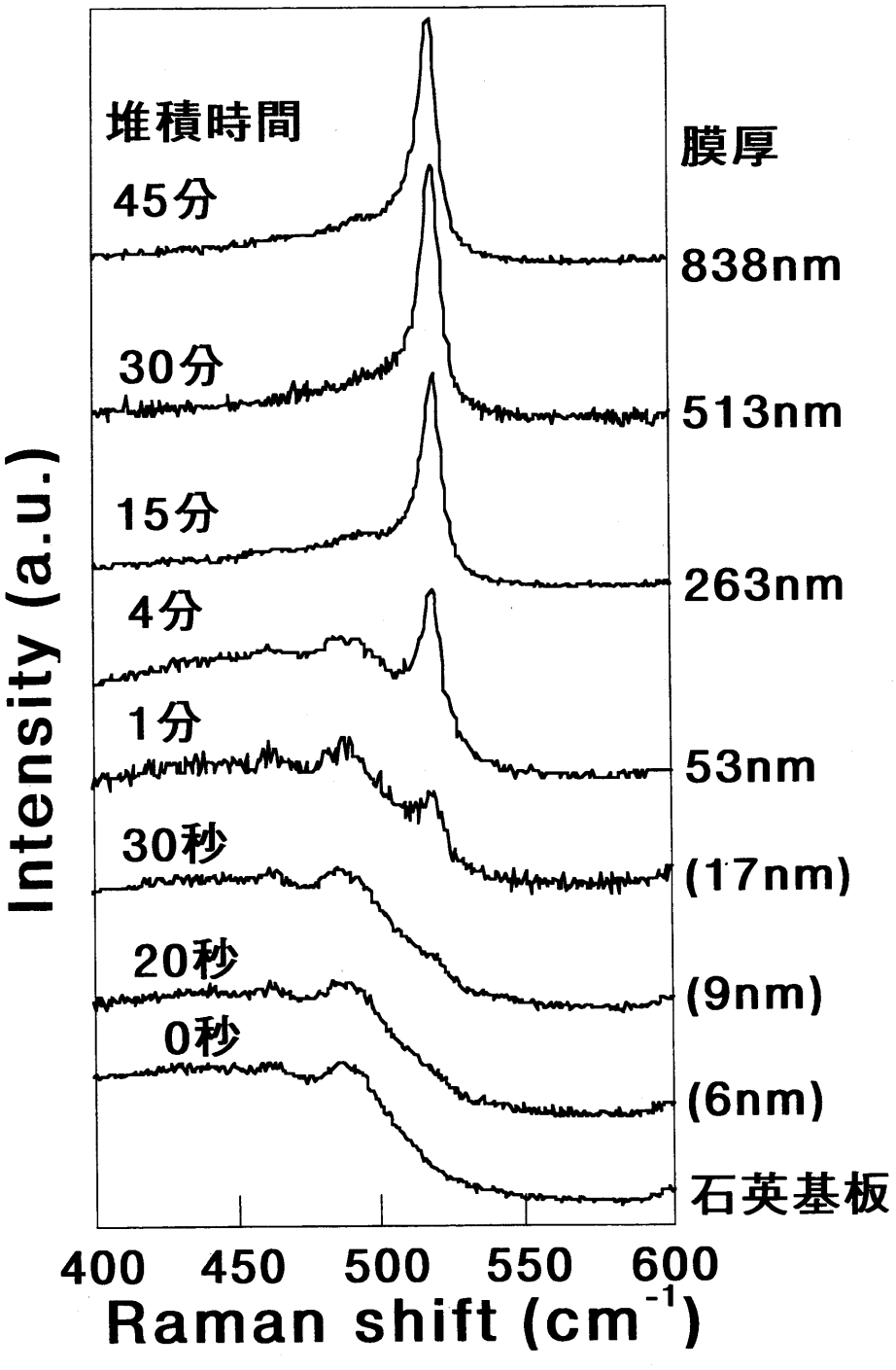

図 3.1.1　ラマン分光法による初期成長過程の評価

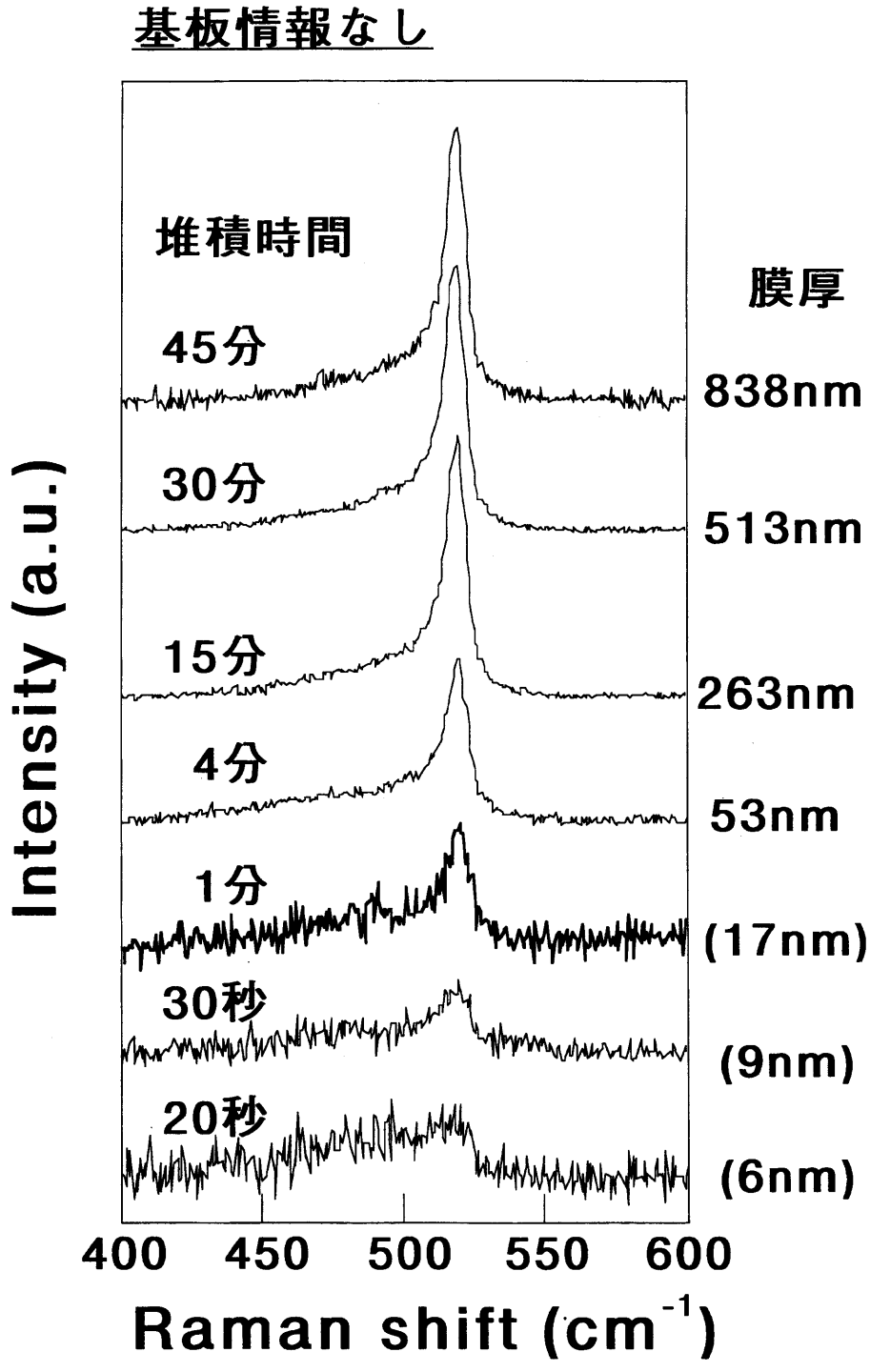

図 3.1.2　石英基板情報を取り除いた
ラマンラマンスペクトルの膜厚依存性

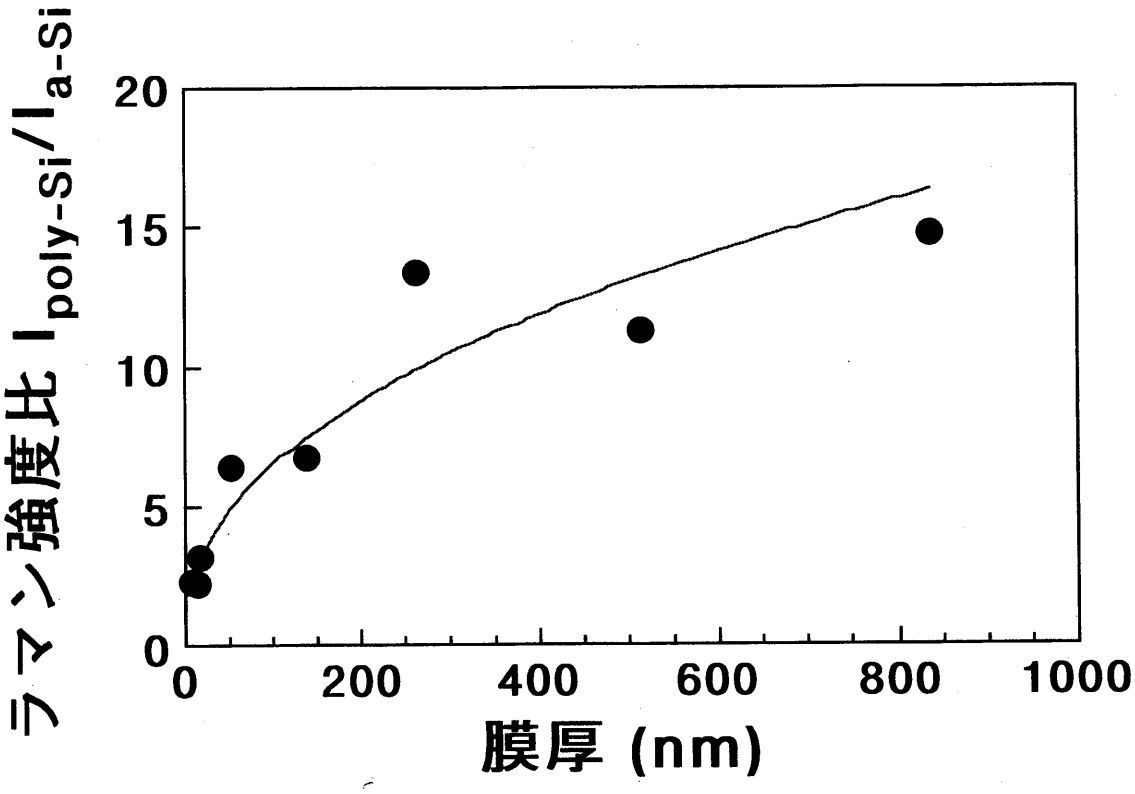

図 3.1.3　ラマン強度比の成長膜厚依存性

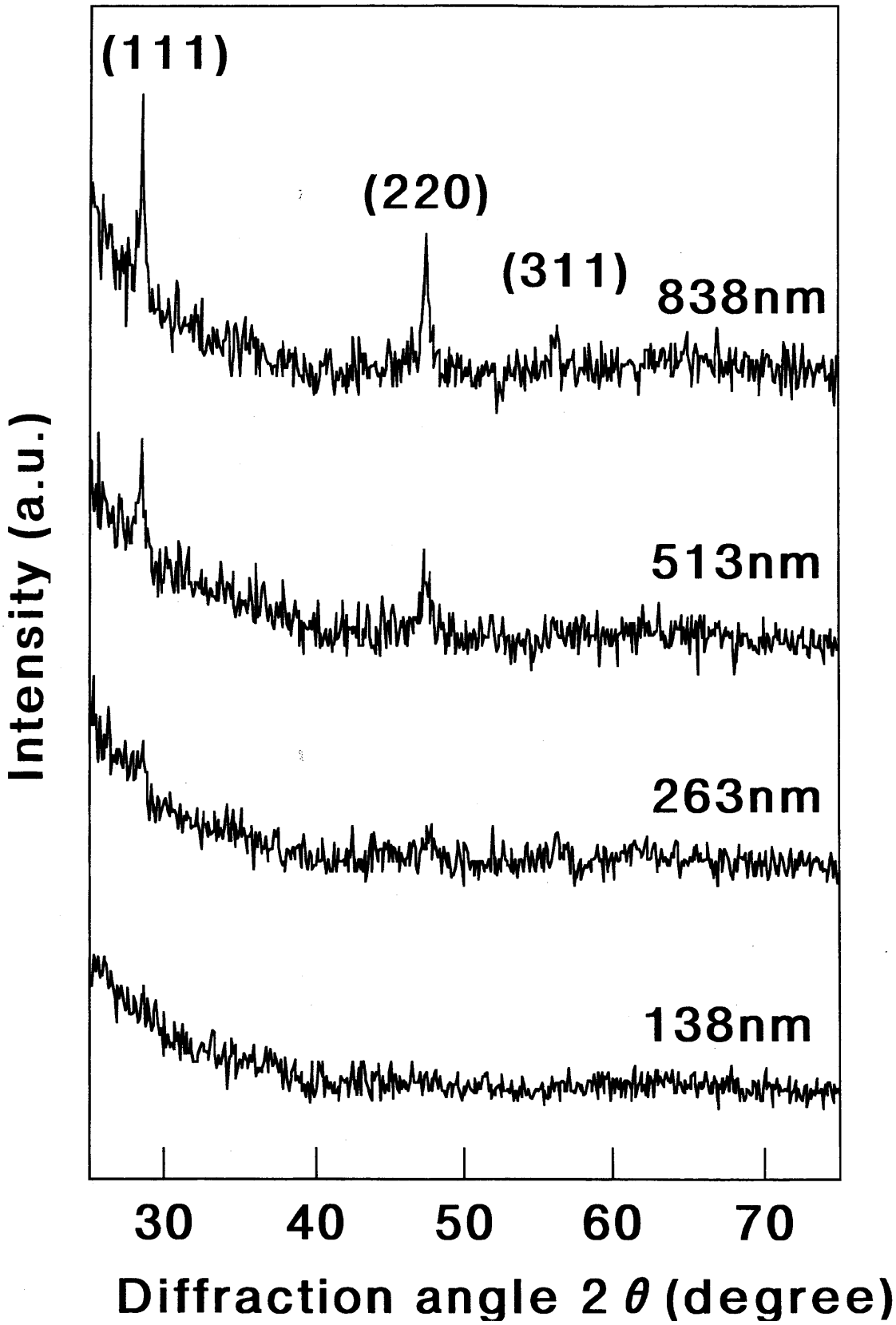

図 3.1.4　X 線回折による初期成長過程の評価

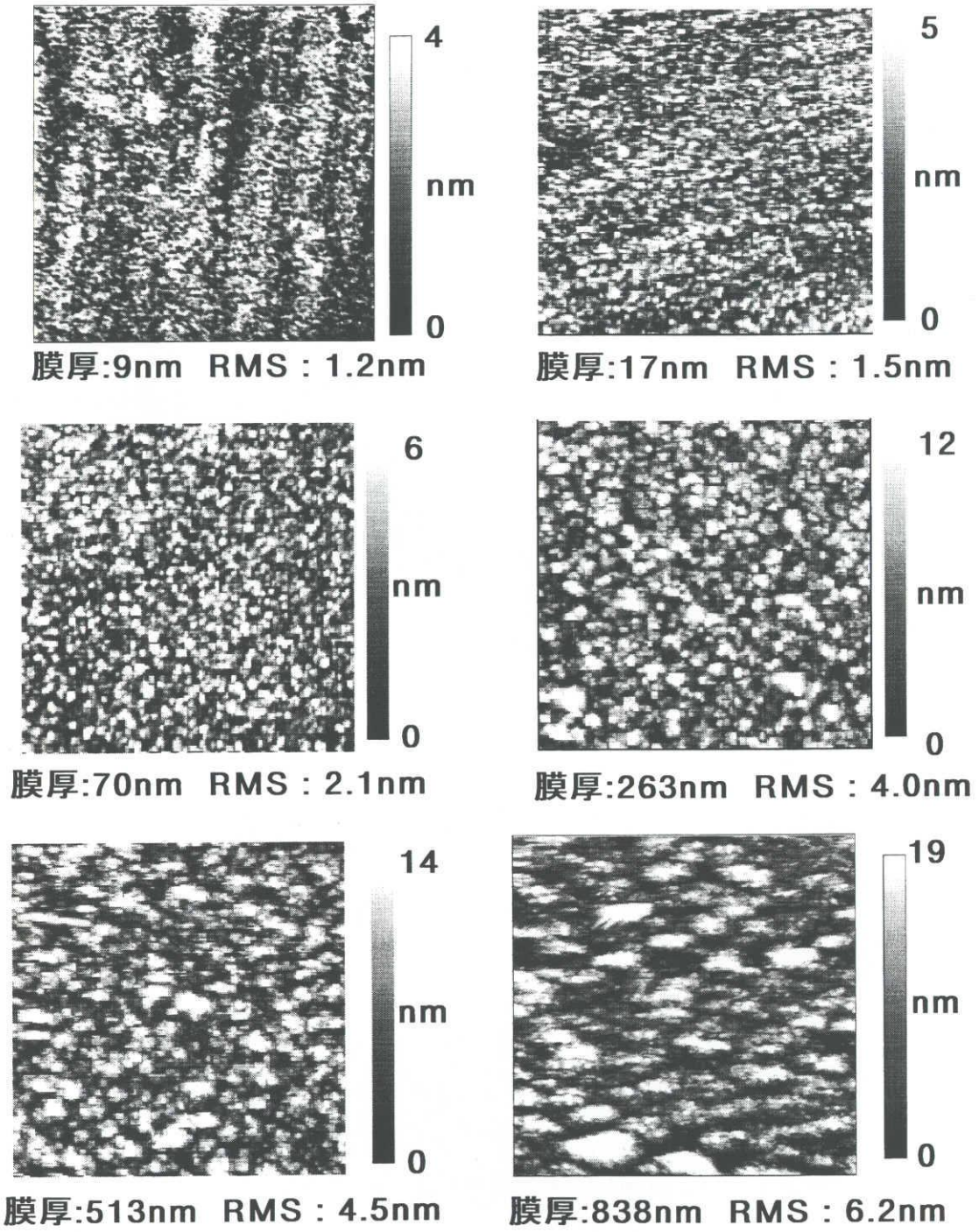

図 3.1.5　AFM 観察による表面形態の成長膜厚依存性
(1000nm×1000nm)

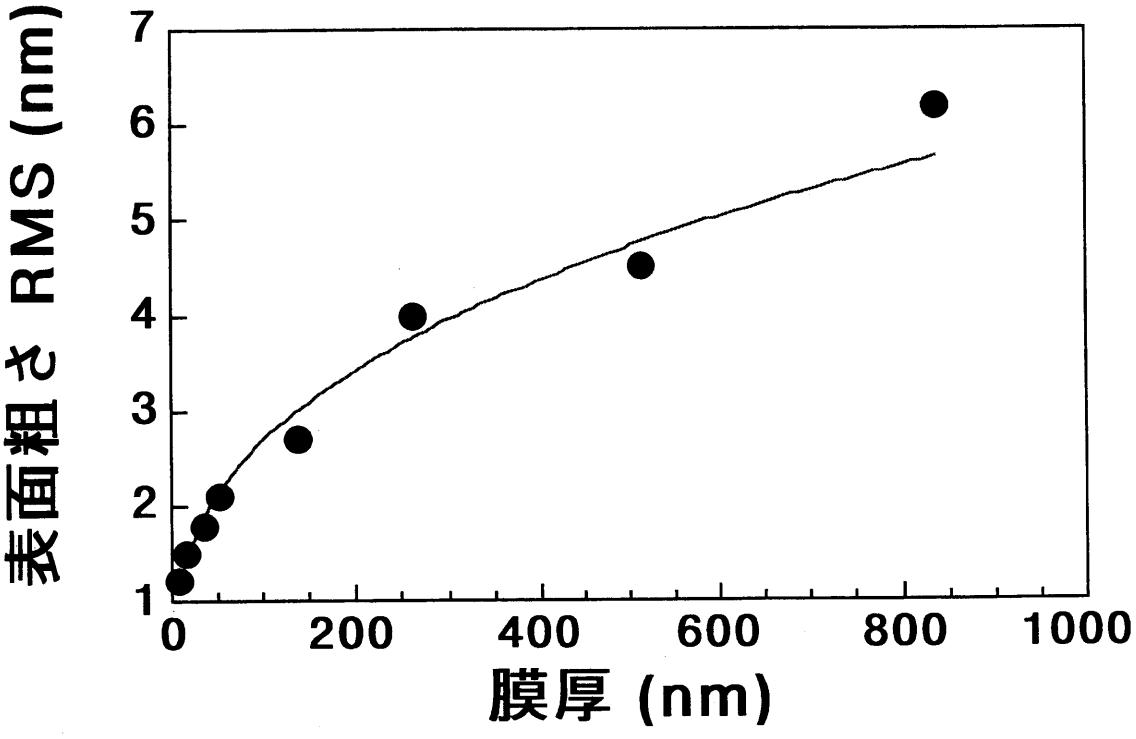

図 3.1.6　表面粗さの膜厚依存性

3.1.2　水素希釈の効果

図 3.1.7 にラマン分光法による水素低希釈率条件下での初期成長過程の評価の結果を示す。実験条件は、UHF パワー 1.0kW、SiH_4=10sccm、H_2=200sccm、圧力 20Pa で、基板温度 300℃で石英基板上に膜堆積を行った。この条件は 3.1.1 節の実験条件に比べて、SiH_4 流量が 2sccm から 10sccm と多く、水素の希釈比 R(SiH_4/H_2)が R=2/200 から R=10/200 となり、SiH_4 に対して H_2 が少ない条件となっている。この水素低希釈条件における成長観察を行った。図 3.1.7 の結果から、前節の結果同様、結晶成分の強度が膜厚の増加とともに強くなってきているのが分かる。また膜厚約 19nm で結晶成分のピークが見られたが、図 3.1.2 では結晶成分のピークが見られた膜厚 6nm の膜では結晶成分のピークが観測することができなかった。したがって、この水素低希釈条件では中間層が厚くなり、19nm 以下ということが明らかになった。

この R=2/200 と R=10/200 のラマン強度比の比較を行ったものを図 3.1.8 に示す。この結果からラマン強度比は水素低希釈の R=10/200 の方が低くなっている。しかし、膜厚に対する成長は同じような傾向となっている。このことから、ラマン強度比から求めた結晶性は水素希釈によって促進されることが分かる。また、アモルファス中間層の厚さは、R=2/200 のとき約 6nm 以下と薄いが、R=10/200 という低水素希釈条件では約 19nm 以下と厚くなっていた。このことから、水素希釈によってアモルファス中間層が薄くなったことが分かる。これらのことから、特に初期結晶核の形成に水素が重要な役割を果たしているといえる。

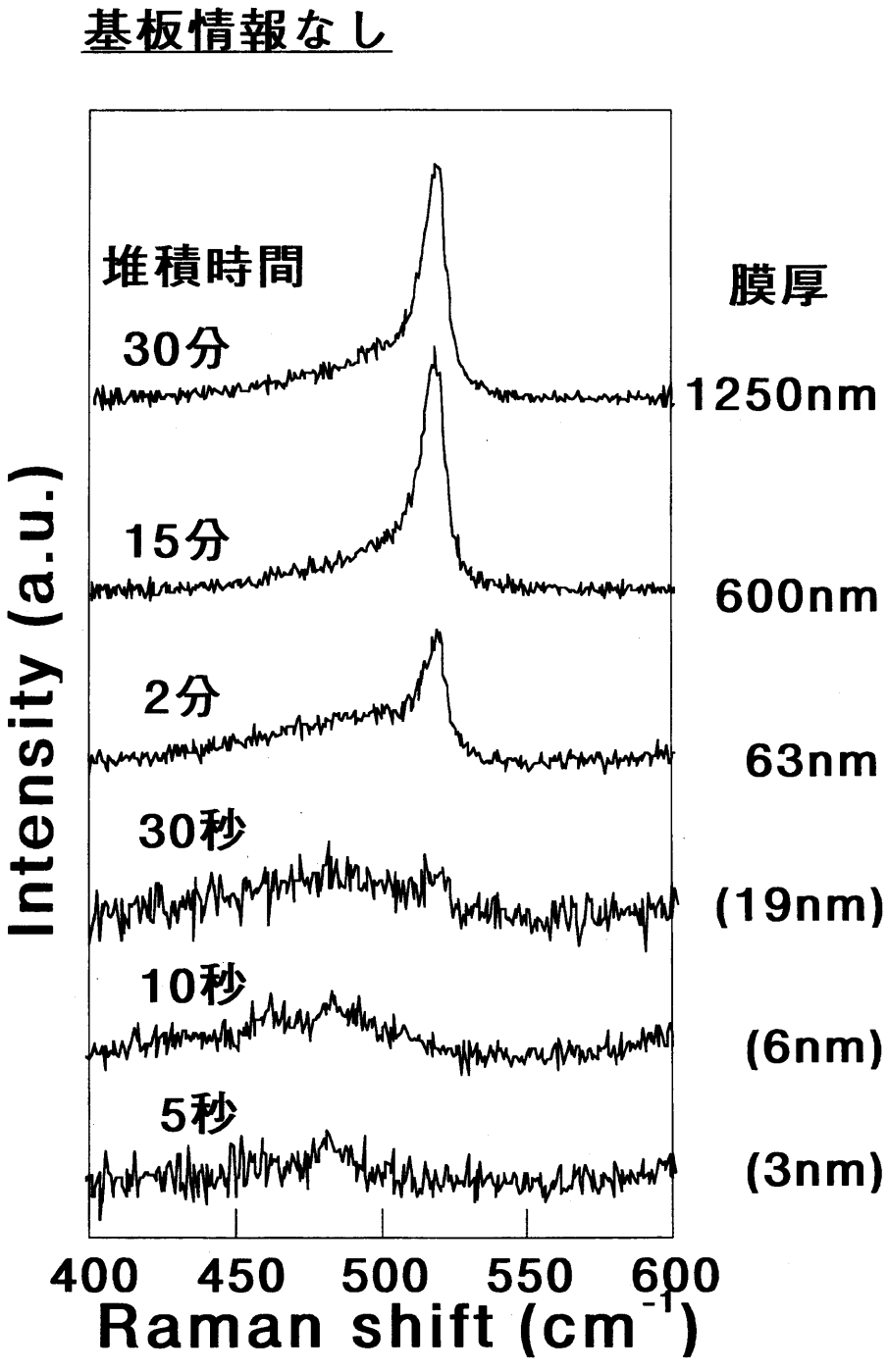

図 3.1.7　水素低希釈条件でのラマン分光法による初期成長過程の評価

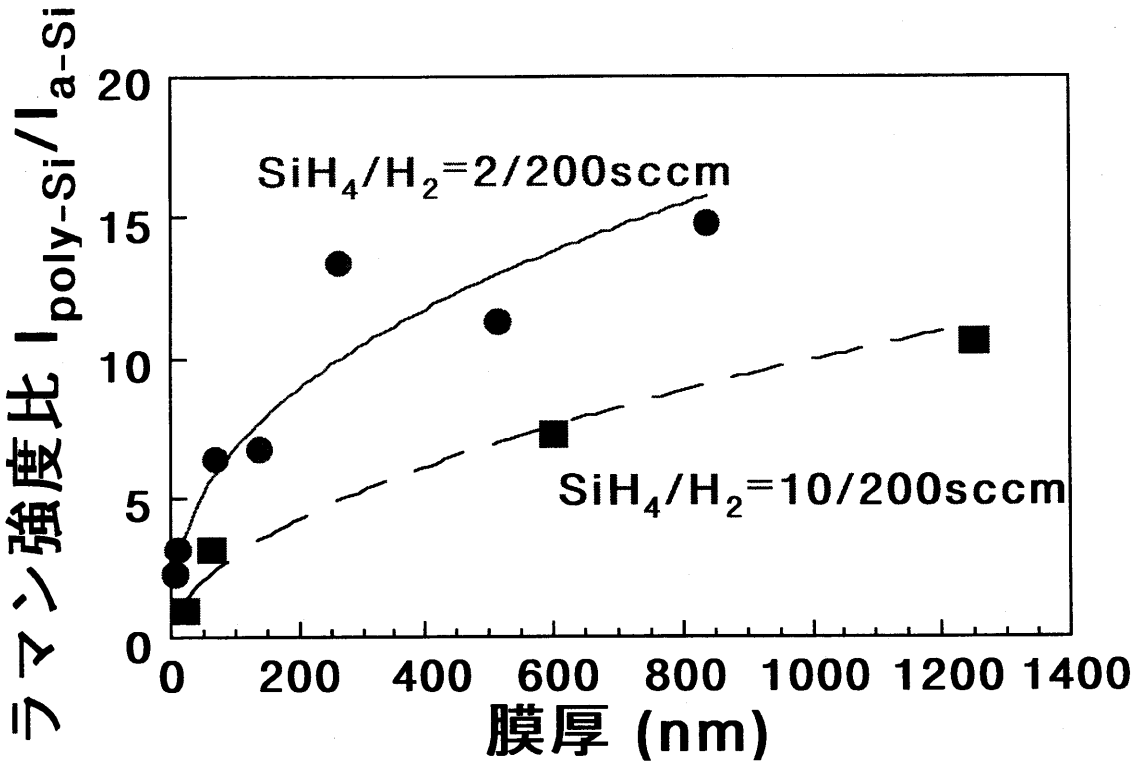

図 3.1.8　水素希釈による結晶性の違い

3.2 パルス変調プラズマを用いた多結晶シリコン薄膜の成膜

パルス変調プラズマによって多結晶シリコンの成膜を行った結果を示す。今回入力パルスとして、10kHz の方形波パルスをデューティ比 50%（パルス幅 50 μs）で与えた。実験条件としては、圧力 20Pa、SiH_4=2sccm、H_2=200sccm で基板温度 300℃で石英基板上に堆積を行った。UHF パワーは 1.0kW のパルス変調プラズマと、その比較として実効入力パワーが等しい 0.5kW と 1.0kW の結果も示した。膜厚は約 500nm である。これらの膜のラマン分光法の結果を図 3.2.1 に示す。ラマン分光法の結果からは、これらの膜に顕著な違いは見られなかった。しかしながら図 3.2.2 の X 線回折の結果から、パルスにしたとき、(111)の強度が強くなっているのが分かる。この時の(111)の結晶粒径は、CW で 1.0kW のとき約 25nm、0.5kW のとき約 27nm であったものが、1.0kW パルスで約 35nm と大きくなっていた。これはパルスにしたことによるプラズマのラジカル組成の変化が原因だと考えられる。

これらの膜の表面形態と AFM によって観察したものが図 3.2.3 である。この結果から、連続波で 1.0kW のとき表面ラフネス RMS が 4.5nm、0.5kW のとき 3.4nm であったが、パルスで 1.0kW 入力したときは RMS が 7.3nm と最もあれることが分かる。このことからも、3.1.1 節で述べたように、結晶粒が大きく表面粗さの RMS が大きくなっていると考えら、結晶性と表面あれの相関があるのが分かる。

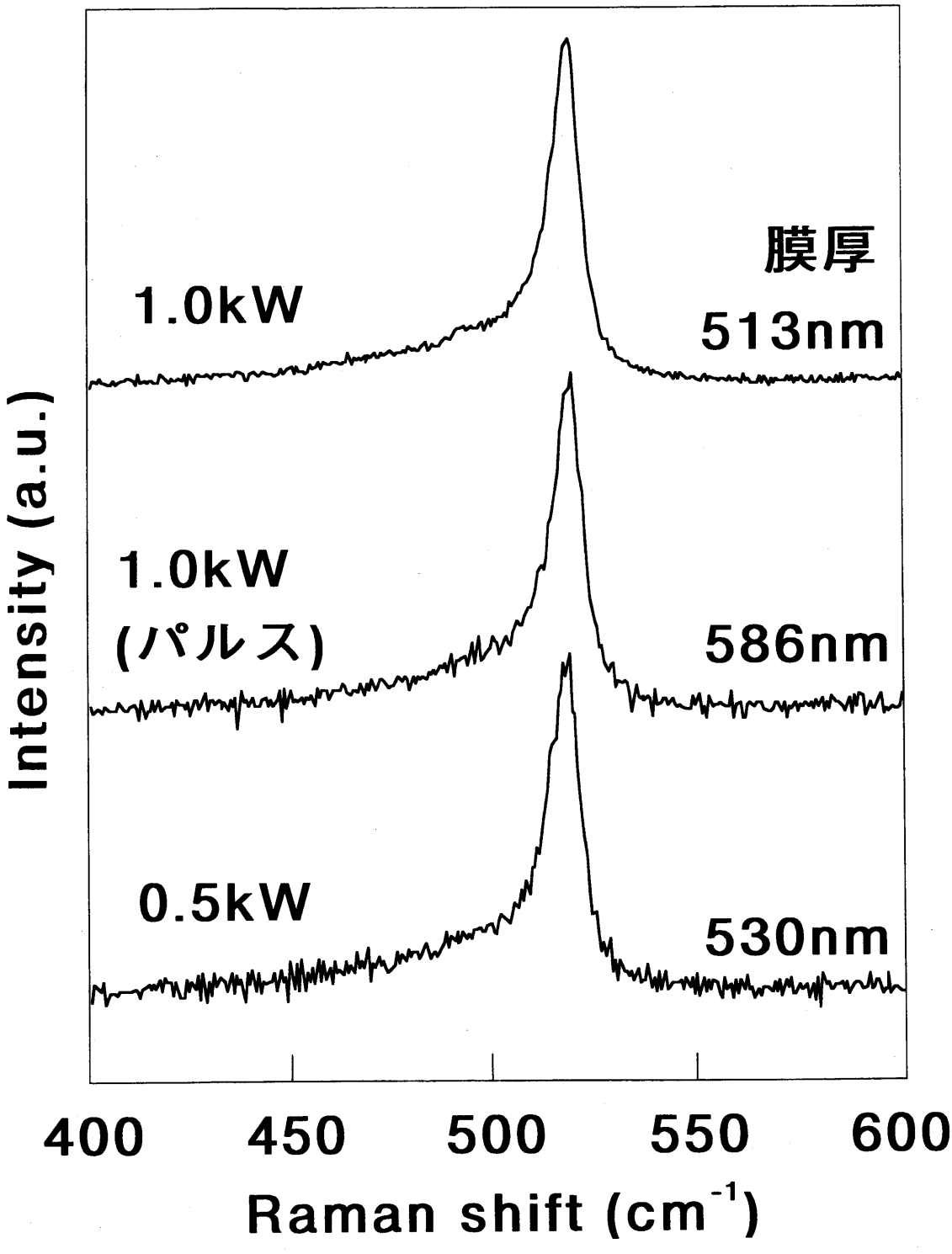

図 3.2.1　パルス変調プラズマを用いて作成した膜のラマン分光法による評価

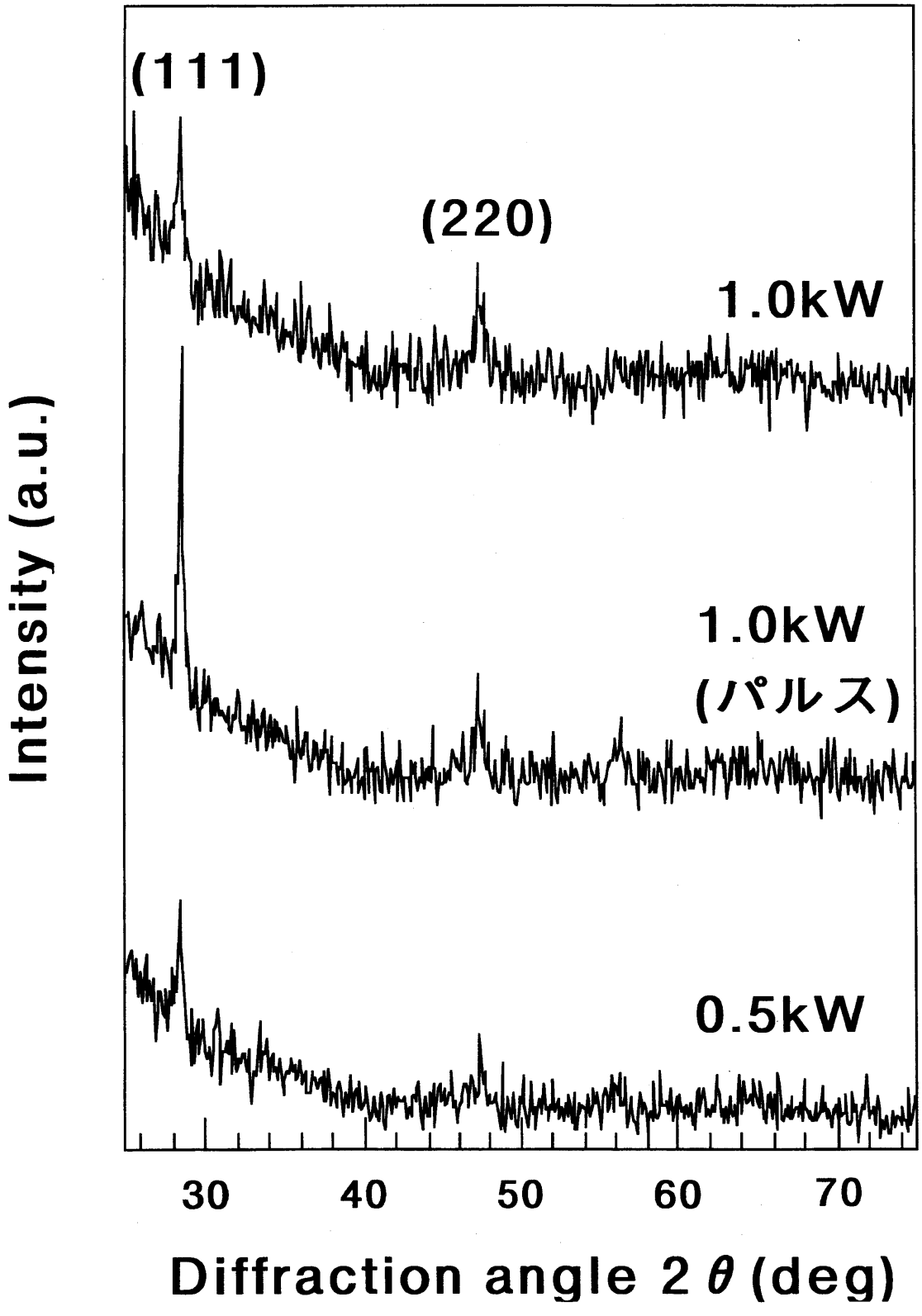

図 3.2.1　パルス変調プラズマを用いて作成した膜の X 線回折による評価

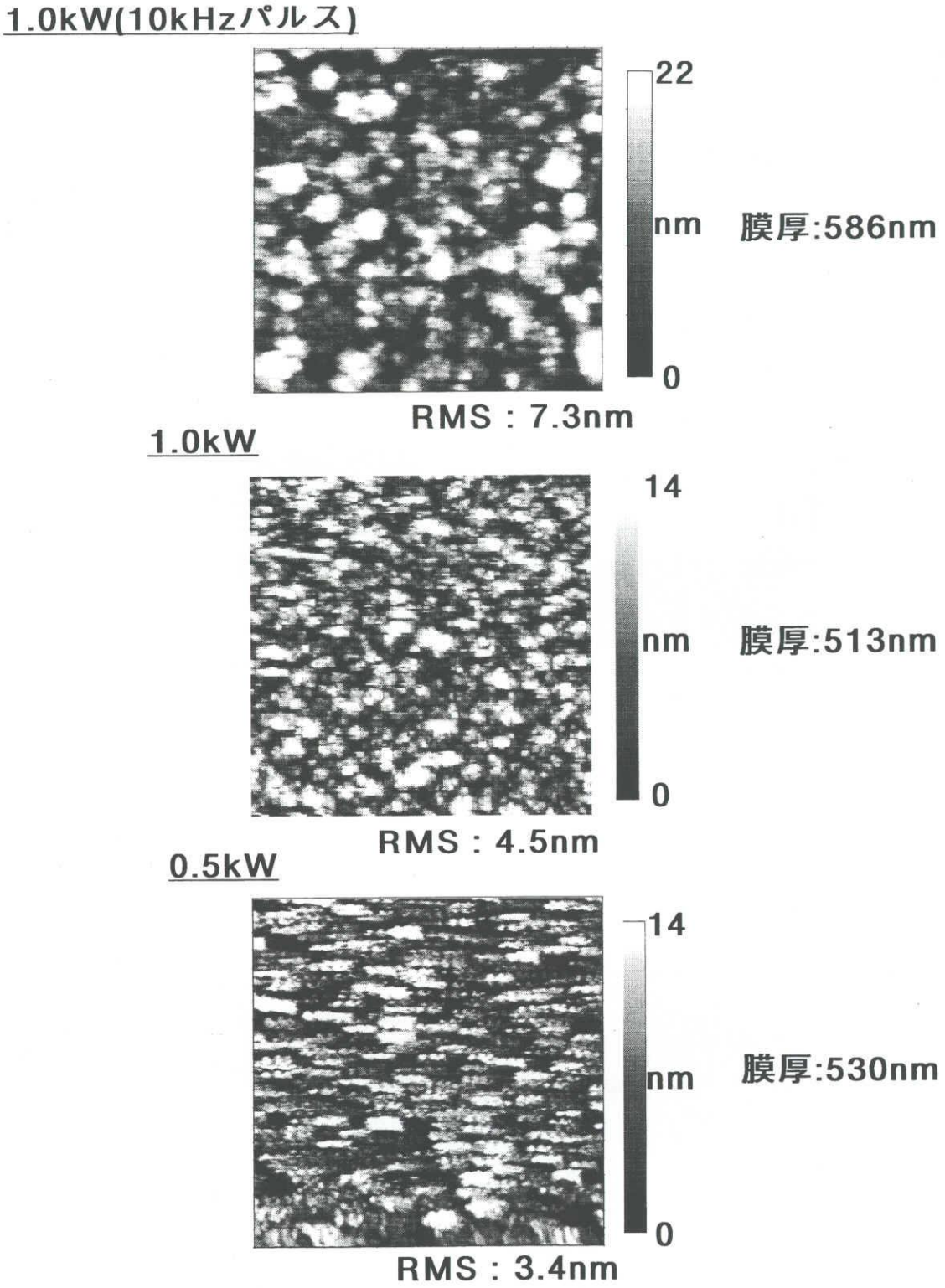

図 3.2.1　パルス変調プラズマを用いた作成した膜の表面形態

4. 結論及び今後の展開

4.1 結論

UHF SiH_4/H_2 プラズマ CVD 法を用いて多結晶シリコン薄膜を形成し、その初期成長を観察を行った。その結果、UHF プラズマ CVD により作成した poly-Si 膜は約 6nm 以下という非常に薄い初期段階においても結晶化していることをラマン分光法によって確認することができた。また、同じ条件で膜厚を約 800nm としたときに結晶化率は約 93%であった。

成長膜厚の表面粗さは、結晶性と密接な関係があり、表面のあれは結晶粒径の大きさを反映したものだということが考えられる。

また水素低希釈の条件では中間層が厚くなり結晶性も落ちることから、水素は特に初期の結晶核形成に非常に重要な役割を果たしているのがわかる。

パルス変調プラズマを用いて形成した多結晶シリコンは、XRD の結果より(111)面に強い強度が現れ、結晶粒径が大きく結晶性の良い膜となった。この UHF プラズマを用いたパルス変調プラズマ CVD は、多結晶シリコンの CVD プロセスにおいて、有効であることが分かった。

4.2 今後の展開

これまでで UHF プラズマ CVD により多結晶シリコン薄膜の成長観察を行い、この UHF プラズマ源を用いて結晶性の高い膜を作成することに成功した。しかしながら、実際の TFT への応用を考えたときに、これらの膜は実用化レベルには達していない。

このプラズマ CVD への更なる TFT プロセスへの応用を考えて、まず多結晶シリコンの種となる前駆体や、水素の役割を解明する必要がある。今回の研究でも、水素は結晶化に対して非常に重要な役割をすることが分かったが、具体的にどのような振る舞いをするのか議論の域を出ないのが現状である。パルス

入力したときの配向性の変化などに見られるプラズマ気相の変化を観測し、何が多結晶シリコンの結晶化に効いているかを明らかにし、それらを制御することにより結晶性を向上させることが必要となると考えられる。

また、多結晶シリコンの成長は、基板の状態や初期の結晶性などが大きく影響している。したがって、結晶性の向上のために初期の状態を制御することが非常に重要となってくる。したがって、UHF プラズマ CVD 法における多結晶シリコンの成長機構を解明し、膜質を制御していくことが重要である。