

マイクロ波プラズマのアフタグローにおける薄膜堆積過程の研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-04-18 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Meikle, Scott Gerald メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1754

氏名・（本籍）	スコット ジェラルド ミーケル （カナダ）		
学位の種類	工 学 博 士		
学位記番号	工博甲第 59 号		
学位授与の日付	平成 3 年 3 月 23 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当		
研究科・ 専攻の名称	電子科学研究科 電子応用工学専攻		
学位論文題目	マイクロ波プラズマのアフタグローにおける薄膜堆積過程の研究		
論文審査委員	(委員長)		
	教授	福田 安 生	
	教授	稲垣 訓 宏	教授 神 藤 正 士
	教授	山口 十六夫	教授 畑 中 義 式

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は従来のプラズマによる薄膜化学気相成長法（プラズマ CVD 法）の制御性を向上する堆積法をめざして、プラズマのアフタグローにおける薄膜堆積の研究を行ったものである。堆積の実験においては、半導体デバイスへの応用を目標として N_2 と H_2 のマイクロ波プラズマのアフタグローに TMA と SiH_4 の堆積用ガスを加え、 AlN と SiN_x の絶縁膜と a-Si:H の半導体膜の膜形成が検討された。

プラズマのアフタグロー中で堆積を行うことによってプラズマ中の電荷衝突、短寿命ラジカル反応等の関与がなく、非常に単純化した堆積過程が得られる。この単純化した反応過程を解明することによって堆積プロセスの制御性を向上する方法が明らかとなると考えられる。本研究で用いる N_2 と H_2 マイクロ波プラズマのアフタグローにおいては、原子反応が優先的であり、原子濃度を測定することによってアフタグロー中の反応過程を検討することが出来る。そこで、N原子とH原子濃度の測定を行うために NO と NO_2 のガス滴定法を利用することとした。結果として堆積条件においては (0.3–0.65 Torr) N原子は 0.1–0.2%，H原子は 2–3%程度存在していることがわかった。また、低圧 ECR プラズマを利用した場合、圧力を下げるとともに原子の励起効率が上昇し、低圧プラズマにおいて非常に高い原子生成効率が測定された。

AlN の堆積実験では、最初に TMA を N_2 のアフタグロー中に加え、 AlN の薄膜堆積を試みた。TMA/ N_2 法では、ガス滴定と発光スペクトルの測定により、N原子は、約 $3 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ の反応定数に従って TMA のメチル基と反応し、TMA の気相分解を起こすことがわかった。良好な AlN 膜

が形成されないことから、N原子による気相中のTMA分解が望ましくないと推測した。そこで、N原子の気相反応を避けるために N_2/H_2 の混合プラズマ法と低圧ECR法を提案した。これらの方法により、 $\rho > 10^6 \Omega \text{cm}$ の高抵抗値を持つ改善されたAlN膜が得られた。

N_2/SiH_4 による SiN_x 堆積では N_2/TMA 法と同様に非常に強いN原子による気相反応が現れる。発光のデータから、 SiH_4 の分解はアフタグロー中のN原子三体再結合により生成される N_2 励起分子($A^3\Sigma_u^+$)との反応によって進行するものであると主張した。三体の再結合は、低圧において非常に確率の低い反応であるので、低圧状態では SiH_4 のアフタグロー中分解反応が進行しない。低圧では、アフタグロー中の反応が遅く、拡散が速いため SiH_4 がプラズマ中へ逆流し、分解された生成物が膜堆積に支配的役割をしているものと結論した。 SiN_x の堆積実験からは、アフタグロー法に対して堆積方法としての利点が挙げられないが SiH_4 の分解反応を明らかにするため非常に有効であることがわかった。

N_2 のアフタグローによるTMA及び SiH_4 との反応は非常に強い反応性に富むので気相分解が容易に進行する。薄膜の堆積においては気相反応が支配的である過程は良質な薄膜が得られなく、気相反応を避ける方法が好ましいことがわかった。よって、低圧ECR法が好ましいものであることが裏付けられた。ECR法においてイオンの役割が最も注目されているが、本実験の結果からECR法の特徴は高圧領域で生じる気相反応が進行しないところにあると結論する。

最後に、 H_2 プラズマのアフタグローにおけるSi膜の堆積ではプラズマからのH原子が大きな役割を果たしてはいないという結果が得られた。Si膜は、プラズマ発光による光分解の生成ラジカルによって形成するものと推測した。Si膜の堆積を行うには、AlNと SiN_x と比較すると反応性ガスを約3-4桁多く供給しないと堆積が現れない。これは、堆積においてSi系ラジカル自身の反応が関与すると見なし、Veprekの提案した SiH_2 モデルと一貫性のある結果であることを指摘した。

$H+SiH_4$ の反応によって SiH_3 ラジカルが容易に生成するはずであるので一般的に主張されている SiH_3 の形成モデルによればH原子反応により生成した SiH_3 ラジカルは膜形成に支配的な役割をするはずである。今回の結果からプラズマCVD法でも SiH_2+SiH_4 によって生成される Si_xH_y が支配的であると考えられる。いずれにしても、 $H+SiH_4$ の関与しない結果は SiH_3 の形成モデルと明確に矛盾するので SiH_3 の形成モデルを見直すべきである。

以上AlN、 SiN_x 及びa-Si:Hの三つの堆積過程を調べることによってアフタグローCVD法における膜堆積の支配過程を解明することが出来た。AlN及び SiN_x の絶縁膜の堆積では、原料ガスが反応性に富むので気相反応を防ぐ必要があり、低圧ECR法が一つの有望な方法であることが明確である。これに対し、Si膜の堆積ではプラズマからのH原子が堆積に関与しないという結果から、堆積方法としてアフタグローCVD法は利点がないことがわかった。

本研究の結果アフタグローCVD法は全ての膜堆積に良好な結果を期待出来るというものではないことが明らかとなった。しかし反応過程が調べやすくアフタグロー法はプラズマ励起種の反応過程の検討のために最も有用なものであると結論出来る。