プラズマCVD過程のモデリングとシミュレーション*

田頭博昭**

Modeling and Simulation of Plasma CVD Processes / Hiroaki TAGASHIRA

Key words: plasma CVD, plasma simulation, fluid model simulation, Monte Carlo simulation, amorphous silicon, radical reaction, thin film deposition, radical transport, film deposition simulation, monosilane

1. はじめに

原材料となる気体から基板に薄膜を堆積するとき、基板を高温に保つ（熱CVD）、あるいは気体中にプラズマを発生するまたは気体にプラズマを接触させる（プラズマCVD）ことにより堆積を著しく促進する方法がある。前者は広くシリコン基板の酸化に用いられており、後者についてもアモルファスシリコン薄膜のほか、シリコン窒化膜、同酸化膜やプラスチック薄膜、超伝導薄膜等が作製され各種の用途に用いられ、あるいはその検討がなされている。

特徴について述べると、熱CVDでは基板を加熱して高温に保ち、熱エネルギーによって基板表面における所望の反応をもたらし薄膜形成の目的を達成するが、プラズマCVDではプラズマにより原料気体を構成する分子を分解して膜堆積に必要なラジカルを形成し、このラジカルが基板に拡散で到達して薄膜形成を行う。この場合、基板の加熱は単に薄膜を形成するためには不必要であることになるが、実際には膜生成や、ことに膜質の向上のためにはたいへん重要であることが知られている。従って一般にプラズマCVDであっても基板加熱が行われるが、熱CVDほどの高温度は必ずしも必要でなく、その意味で堆積時の基板温度の低温化を図ることができる。このことは、基板構成元素が低い蒸気圧を持つ場合には、そのような基板上にも膜堆積を可能とする意味で重要である。

このような2つのCVD（化学気相成長）のうち、本稿ではプラズマCVDに関するモデリングとシミュレーションについて説明を行いたい。

プラズマCVDに用いられるプラズマは熱プラズマと非平衡プラズマに大別される。熱プラズマでは構成粒子である電子、イオン、気体構成分子やこれが分解してできたラジカルはほぼ等しい平均エネルギーをもつが、非平衡プラズマでは電子だけが低いエネルギーをもち他の種は室温かそれに近く、電子に比べてはるかに低いエネルギーである。ここではプラズマCVDの目的に多く使われるrf非平衡プラズマについて取り上げる。なお熱プラズマについては例えば文献1)を参照されたい。

さて非平衡プラズマを用いたCVDのシミュレーション過程は次の3段階に分けることができる。

- (1) 非平衡プラズマ発生：荷電粒子（電子、イオン）の発生とその作用によるラジカルの発生
- (2) ラジカルの反応と輸送
- (3) ラジカルによる膜堆積過程

以下、2節においてrf非平衡プラズマとラジカル発生シミュレーションを、3節にはラジカル反応と輸送、4節では膜堆積過程のそれぞれシミュレーションを取り扱う。

2. 非平衡プラズマのシミュレーション

2.1 シミュレーション手法

手法を大別すると粒子モデルと流体モデルがある。

プラズマは原料気体分子のほかに電子、イオン、ラジカルから構成されている。これらの種（species）の1粒子ずつを見れば他の粒子と衝突を繰り返しながらランダムに運動している。荷電粒子はさらに電界によって力を受け、ランダム運動の経路が曲率をもっている。

* 原稿受付 平成6年9月1日

** 北海道大学工学部（札幌市北区北13条西8丁目）
1972年リバプール大学（連合王国）電気電子工学専攻博士課程修了，Ph. D. 1980年北海道大学工学博士。専門は気体エレクトロニクス，プラズマプロセス。著書：「新高電圧工学」（朝倉書店）

このような運動を素直にモデル化したものが粒子モデルであるといえよう。すなわち粒子モデルでシミュレーションを行うには、各種の種について上述のようなランダム運動を計算機の中で追跡して行き、その平均値をとればよい。ただ実際のプラズマに含まれる全粒子を追跡しようとすると粒子数は膨大な数となり、いかに現代の超高速計算機でも実行は事実上不可能である（気体分子密度が $10^{14} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、ラジカル数密度が 10^{12} cm^{-3} 、電子やイオン数密度は $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ で実験用の小型 CVD 装置でも実効容積は 10^2 cm^3 はあるであろう）。そこで、追跡する粒子数を現実よりはかなり小さくしてしかも現実においては粒子数が十分あるために現れてこない統計的変動は無視できる程度に選ぶのが重要になる。

一方、種ごとにランダム運動の平均を取って大局的にみた運動について連続の式を立て、これを対象とする種について連立して方程式を解くことによりシミュレーションを行うのが流体モデルである。

なお、種の中に荷電粒子を含むので、ポアソンの方程式も連立して解く必要がある。

具体的には電極間隔を分割してそれぞれの区間 Δx 中で電界は一定とする等の仮定のもとで計算を実行する。適当に選んだ時間間隔 Δt （文献 2）中に起こる各々の種の数、運動量、エネルギーや流出・流入および発生消滅による収支を算出する。これを新しい初期値として次の時間間隔中のこれらの量を計算する。これを繰り返すことによりシミュレーションが進行して行くことになる。

2.2 粒子モデル

1 回の衝突に引き続いて起こる次の衝突までの自由な飛行の時間は衝突周波数の時間積分値の指数関数で与えられ、次のように決定される。

$$\xi = \exp \left\{ - \int \nu(\tau) d\tau \right\} \quad (1)$$

ここに、 ν は衝突周波数で気体分子数密度 N 、気体分子と荷電粒子の相対速度 v 、これらの種の間の衝突断面積 q の積で与えられる。 τ はすぐ前の衝突時から計った時間である。また ξ は $[0, 1]$ の一様乱数であり、式 (1) 右辺の積分の下限は 0、上限は次の衝突が起こる時刻 t であるが、この値は発生した一様乱数 ξ によって式 (1) から決定される。

衝突時間が決まれば、すぐ前の衝突時の位置及びその衝突直後の速度を用いて運動方程式を解き時刻 t で衝突した

図1 ヘリウムライクモデルガス中の rf プラズマ⁵⁾

n_e, n_+ はそれぞれ電子、イオン密度、 E は電界、 ϵ_e, ϵ_+ は電子、イオンエネルギー。ギャップ中央ではプラズマバルクが形成され n_e, n_+ は大きく、電極近傍ではシースが形成され E が大きい (13.56 MHz, 左側電極に -450 V_p がかかっている瞬間, 1 Torr)

ときの位置が算出される。式 (1) に一様乱数が使われていることから、荷電粒子の運動はランダムな性質をもつものとなる。

衝突の時間と位置がわかったので衝突後の運動を決めてやる必要がある。その詳細は文献 3) にゆずるが、新たな乱数 ξ を発生して衝突の種類（弾性衝突、非弾性衝突＝回転励起、振動、電子励起、電離、電子付着、再結合、電荷交換等の衝突）を判定し、さらに新しい乱数 ξ を発生して衝突後の運動方向を決める。このように乱数を用いてランダムな運動を含む系のシミュレーションを行うことをモンテカルロシミュレーション (MCS) という。

非荷電粒子では運動方程式を解くときに外力の項を除いて同様に計算を行えばよい。

各々の種について不必要な統計的変動を適切に除去する程度多数の粒子について計算を行う。もし 1% 程度の変動以下にしようとするなら、 N 個の標本から得られた物理量の相対標準偏差は $N^{-1/2}$ 程度となるので $N=10^4$ と取る必要がある。 N を減らしかつ変動も減らす技法が考えられている⁴⁾。

シミュレーションによって得られた rf 非平衡プラズマの荷電粒子密度等の例を図 1 に示す⁵⁾。平行平板電極間に発生したプラズマは電極中央に存在し、電子とイオンの密度はほぼ等しく、電界の値は小さく、いわゆるプラズマバルクを形成している。電極の直前には正イオン密度が高い部分があり、シースを形成している。シースでは電荷密度が大きいため電界もバルクに比べて高くなっているのが特徴である。なお、電子付着が存在し負イオンの形成が無視できないモノシランガスの場合にはバルクの電界は必ずしも小さくならない。この点については次節参照。

粒子モデルでは実際の粒子の運動を模擬する形式のもの

が多く、実空間、速度空間ともにきわめて自然に境界条件を満足することが出来、粒子モデルの大きな特徴である。

2.3 流体モデル

既述のように、各々の種はランダムな運動を繰り返しているが、これを時々刻々に平均して眺めると種ごとに連続の法則に従う流れとして描くことが出来る。すなわち各々の種の時々刻々の平均的な運動は連続の式によって取り扱うことが出来る。

流体モデルでは、各々の種の連続の式をポアソンの方程式と連立して解くことによってシミュレーションを行う。

例として電子の連続の式を示す。

$$-\frac{\partial n}{\partial t} = R_i n - \frac{\partial Wn}{\partial x} - \frac{\partial^2 Dn}{\partial x^2} \quad (2)$$

ここに、 n は電子密度、 R_i は電子電離周波数、 W は電子移動速度、 D は電子拡散係数であり、簡単のため電界方向 1 次元モデルを用いている。 n はもちろん時間と場所の関数であるが、さらに式 (2) では R_i , W , D も場所と時間の関数となっている。

同様の連続の式を各々の種についてたて、これとポアソンの方程式とを連立して解く。この際、 R_i , W , D の選び方によりいくつかのバリエーションがある。

i) 換算電界法

電離周波数 R_i 、移動速度 W 、拡散係数 D 等の量を種が群れをなして運動するときの性質を表していることからスオームパラメータと呼ぶ。種と気体分子の 2 体衝突を考慮するとき、これらのパラメータの平衡値は電界 E と気圧 p (厳密には気体数密度 N) の比 E/p で基本的に決定される。

換算電界法では式 (2) の計算においてある時刻 t 、場所 x のスオームパラメータを与える際、その点の E/p を求め、この E/p に対応する値を与えている。合理的に見えるが、rf 非平衡プラズマのように気圧が低い場合は外部電界がスオーム運動の時定数のオーダーに近い周期で変化するため E/p に追従する際に遅れが生じる。場所的な変化に追従する際も同様である。このように場所的、時間的な緩和を考慮していない点に問題がある。

ii) エネルギー方程式法

式 (2) を定量的に解くためにはスオームパラメータの緩和を考慮する必要がある。連続の式のはかに荷電粒子のエネルギー方程式を連立して解き、緩和の効果が考慮されているエネルギーを求め、これを荷電粒子エネルギーと関係が強い R_i や D に関連づけて、緩和を考慮した R_i や D の値を求めようとするものである。

いくつかの方法が提案されている。一つは、ボルツマン方程式に粒子エネルギーを乗じて積分してエネルギー方程式を求めるもので、正統的な方法であるが、具体的な計算のためには粒子のエネルギー分布を前もって知らなければならないという問題点があり、これはしばしばマクスウェ

図2 モノシランプラズマ中の励起レートの時間空間分布⁶⁾
ギャップ中央でも励起レートが大きく電界が大きいことを示唆
(13.56 MHz, $V_p = 130$ V, 1 Torr)

ル分布で近似される。これに対して真壁らの方法⁶⁾はエネルギー緩和電界を求めるという点でユニークである。この方法による計算例を図2に示す。このシミュレーションによって、ある程度強い電子付着があるとき (例えばモノシランガス) は、負イオンの生成によってプラズマバルクの電界が必ずしも著しく小さくならないことがあることが示唆された。なお、エネルギー方程式で平均エネルギーを求め、電子エネルギー分布をマクスウェル的と仮定して電離周波数 R_i を求めて電子の連続の式を解く方法が Graves ら⁷⁾によって行われている。

なお、境界条件については、連続の式では完全にこれを満たすことはできないのではないかと考えられ、荷電粒子密度が電極で 0 である等の近似的方法がとられることが多い。境界条件に関する典型的な文献を8)に示す。

2.4 非平衡プラズマシミュレーションの解説等

真壁による解説等がある⁹⁾¹⁰⁾。前者にはシミュレーション技法の分類が試みられている。後者では1991年当時までの文献が紹介されている。また Lister によるレビュー¹¹⁾は rf 以外のプラズマも含む網羅的なものである。プラズマのシミュレーション技法一般については、Birdsall らの本²⁾を挙げておく。また文献12)も重要である。

2.5 最近の動向

詳細はまだ公表されていないが真壁らによるボルツマン方程式とポアソン方程式を連立させて rf 非平衡プラズマのシミュレーションを行う試みがある¹³⁾。位相空間レベルでのシミュレーションは、MCS 法やプロバゲータ法¹⁴⁾によるものがあるが、ボルツマン方程式による研究は必ずしも多くなく注目される。なお、位相空間でのシミュレーションを適切に行えば、2.3 節で取り上げたスオームパラメータの緩和は自然に組み込まれており、一般的に言えばシミュレーション時間は余計にかかるものの自然な優れた方法であるといえる。また近年米国の2社が特許をもつ

図3 モノシランプラズマ中の1周期平均ラジカル発生レート²⁴⁾
(13.56 MHz, 0.5 Torr)

ICP (誘導結合プラズマ) のシミュレーションが試みられている。このプラズマでは気圧が1 mTorr のオーダーでは電離度が大きく電子-電子衝突のため電子エネルギー分布はマクスウェル的であると考えられるが、10 mTorr 以上ではこの近似が次第に困難になると考えられる。ここではVentzek らの研究を挙げておく¹⁵⁾。

3. ラジカル反応と輸送のシミュレーション

図3に2.2節のシミュレーションによって求められたrf非平衡プラズマ1周期間に生成されるラジカルの密度分布の例を示す。このような分布を出発点として基板に到達するラジカルを求めることがこの節の目的である。

標準的な方法は次の連続の式を解くことである。

$$-\frac{\partial n_m}{\partial t} = \sum_k \sum_l \chi_{klm} n_k n_l - \sum_k \lambda_{mk} n_m n_k - D \frac{\partial^2 n_m}{\partial x^2} \quad (3)$$

ここに n_m は m で示される種の数密度、 χ_{klm} は k で示される種と l で示される種との衝突によって m で示される種が生成されるレート、 λ_{mk} は m で表される種 k で表される種の衝突により m で表される種が消滅するレートである。

橋ら¹⁶⁾ はメタンについてこのような計算を行い基板に到達するラジカルフラックスを求めるとともに、用いたレートの妥当性等について考察を行っている。また、最近Turban ら¹⁷⁾ はメタンについて前節でとり上げた連続の式によるプラズマのシミュレーションとラジカルの反応、輸送を結びつけたシミュレーションを発表している。

著者の研究室では式(3)を解くのと異なるきわめて単純なアルゴリズムでこの式を解き、両方の解を比較してよい一致を得ている¹⁸⁾。

4. 膜堆積過程のシミュレーション

ここではa-Si:H (水素化アモルファスシリコン) 膜の堆積のシミュレーションについて述べる。

現在 a-Si:H 膜の堆積過程のモデルは大別して2つある。その一つは Reimer ら¹⁹⁾ によって始められた微視的モデルで、堆積膜中の Si-Si 結合や Si-H 結合の結合角のあり方等の非晶質における原子結合や格子構造について探求することが第一の目的と見られ、数十、数百層の堆積等は目的としてはいないようである。一方、Kushner らによって始められた現象論的モデル²⁰⁾ があるが、これは膜堆積過程のダイナミクスを比較的短時間にシミュレーションできる特徴があり、数百層以上の堆積シミュレーションも十分可能である。ここでは、プラズマ発生、ラジカル輸送、薄膜生成からなるプラズマCVD過程を統合的に理解し、それをもとに薄膜堆積率を求め、さらに水素含有量などの膜質を明らかにするという目的により適合性のあるKushner らのモデルを説明する。

このモデルでは簡単のため単純立方格子を考え、各格子点を Si 原子が占めることができる。格子点の状態には① activated, ② passivated, ③ inert の3種類があり、それぞれダングリングボンド (未結合手) が出ている状態、水素原子で終端されている状態、このいずれでもなく Si と結合した Si 原子が現れている状態である。プラズマからラジカルが表面に到着すると、このラジカルの種類と表面の状態とを判定して、ラジカルの振舞いが決まる。主要なラジカルは SiH₃ であるが、例えば格子点にダングリングボンドがあると (上記①) SiH₃ は無条件にここにとらえられ、膜堆積が行われる。水素原子で終端されているとき (上記②) は SiH₃ との反応には例えば吸熱反応 (6.89 kcal/mol) の場合があり、このときはボルツマン因子で決まる確率によって生起が決定する。この例から、基板温度が堆積過程に影響を与えることがわかる。inert な格子点 (上記③) に SiH₃ ラジカルが到着したときはここに吸着され、ある確率で表面を移り歩く。この移り歩きによって表面は平滑化される。SiH₂, SiH, H の各ラジカルについても、格子点の上述のような状態ごとに可能な反応を考慮してシミュレーションを進めていく。

図4に一例として表面粗さのシミュレーション結果を示す。Kushner らは、SiH₃ が SiH₂ よりも多く含まれると表面は平滑になると述べている。

最後にこれらのほかに分子動力学的な研究も含めて文献21)~23) のようなシミュレーション研究が発表されていることを記す。

5. おわりに

非平衡プラズマによるCVD過程を3つの過程に大別し概観しつつそれぞれについて最近の研究を紹介することに努めた。長さがややアンバランスになったが、論文の数にも関連することとしてお許しをいただきたい。現状ではこれらの過程はそれぞれ別々に研究されている場合が多いが、これらを統合したその意味でより有機的な研究が更に

図4 モノシランプラズマ CVD により堆積したアモルファスシリコン膜の表面²⁰⁾ (250 mTorr, 100 mWcm⁻³)

進められることを期待いたします。

謝 辞

この原稿をまとめる機会をお与えくださった精密工学会に心から感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 明石和夫編：プラズマ材料科学ハンドブック，オーム社，(1992) 第I編第4章 54，第II編 140.
- 2) C. K. Birdsall and A. B. Langdon : Plasma Physics via Computer Simulation, Adam Hilger, Bristol, (1991) 20, 137.
- 3) 電気学会技術報告 (II 部) 第 140 号，気体放電シミュレーション技法，電気学会，(1982) 22.
- 4) 津田孝夫：モンテカルロ法とシミュレーション，培風館，(1977).
- 5) A. Date, K. Kitamori, Y. Sakai and H. Tagashira : Self-consistent Monte Carlo Modelling of RF Plasma in a Helium-like Model Gas, J. Phys. D : Appl. Phys., 25, (1992) 442.
- 6) T. Makabe, F. Tochikubo and N. Nishimura : Influence of Negative Ions in RF Glow Discharges in SiH₄ at 13.56 MHz, Phys. Rev., A 47, (1990) 3674.
- 7) D. B. Graves and K. F. Jensen : A Continuum Model of dc

- and RF Discharges IEEE Trans. Plasma Sci., (1986) 78.
- 8) 文献 2), p. 75.
- 9) T. Makabe : Recent Advance in Processing RF Plasmas, in *Gaseous Electronics and Its Applications*, ed. by R. W. Crompton et al., KTK Scientific Publishers, Tokyo, (1991) 236.
- 10) 真壁利明：反応性非平衡プラズマのシミュレーション，応用物理，60 (1991) 663.
- 11) G. G. Lister : Low-pressure Gas Discharge Modelling, J. Phys. D : Appl. Phys., (1992) 1649.
- 12) Special Issue on Modeling Collisional Low-temperature Plasmas, IEEE Trans. Plasma Sci., 19, (1991) 65.
- 13) N. Nakao and T. Makabe : Modeling of RF Glow Discharges by Direct Numerical Procedure of the Boltzmann Equation Using Parallel Computer, Extended Abstract of WCCM III, Vol. 1, Int. Assoc. Computational Mach., (1994) 538.
- 14) T. J. Sommerer, W. N. G. Hitchon and J. E. Lawler : Electron Heating Mechanism in Helium RF Glow Discharges : A Self-consistent Kinetic Calculation, Phys. Rev. Lett., 63, (1989) 2361.
- 15) P. L. G. Ventzek, T. J. Sommerer, R. J. Hoekstra and M. J. Kushner : Two-dimensional Hybrid Model of Inductively Coupled Plasma Sources for Etching, Appl. Phys. Lett., 63, (1993) 605.
- 16) K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima and Y. Urano : Diagnostics and Modelling of a Methane Plasma Used in the Chemical Vapour Deposition of Amorphous Carbon Films, J. Phys. D : Appl. Phys., 17, (1984) 1727.
- 17) E. Gogolides, C. Buteau, A. Rhallabi and G. Turban : Radio-frequency Glow Discharges in Methane Gas : Modelling of the Gas-phase Physics and Chemistry, J. Phys. D : Appl. Phys., 27, (1994) 818.
- 18) Y. Ohmori, K. Kitamori, A. Date, Y. Sakai and H. Tagashira : Spatial Radical Distribution in SiH₄ Plasma, Contrib. Papers 20th Int. Conf. Phenom. in Ionized Gases, 5, (1991) 1141.
- 19) K. K. Gleason, K. S. Wang, M. K. Chen and J. A. Reimer : Monte Carlo Simulations of Amorphous Hydrogenated Silicon Thin-film Growth, J. Appl. Phys., 61, (1987) 2666.
- 20) M. J. McCaughey and M. J. Kushner : Simulation of the Bulk and Surface Properties of Amorphous Hydrogenated Silicon Deposited from Silane Plasmas, J. Appl. Phys., 65, (1989) 186.
- 21) 山脇重信，鄭 萬佑，今尾勝三，犬石嘉雄：プラズマ CVD 法で堆積された a-Si : H 膜のモンテカルロシミュレーション，電気学会論文誌，A 112 (1992) 1027.
- 22) 大平竜哉，稲室隆二，足達武司：分子動力学法による水素化アモルファスシリコン生成のシミュレーション，電気学会論文誌，A 114 (1994) 639.
- 23) 篠嶋 妥，山本良一：計算機シミュレーションによる薄膜形成過程の研究，溶接学会誌，60 (1991) 555.
- 24) Ayumi Yokozawa : 北海道大学学位論文，(1992).