薄膜トランジスタ用多結晶シリコンの低温堆積過程

白藤 立*・橘 邦英*

(受付1994年7月5日, 掲載決定1994年8月29日)

Low-Temperature Growth Process of Polycrystalline Silicon
for Thin Film Transistors

Tatsuru SHIRAFUJI and Kunihide TACHIBANA

(Department of Electronics and Information Science, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo, Kyoto, 606)

(Received July 5, 1994, Accepted August 29, 1994)

1. はじめに

近年, OA 機器を中心としてアクティブマトリックス型液晶ディスプレイが市場を拡大しつつある. その駆動素子である薄膜トランジスタの材料としては, アモルファスシリコンよりもキャリア移動度の高い多結晶シリコンが有利である. 従来の多結晶シリコン形成法は, SiH_4 などを用いた各種化学気相堆積法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) によって製作されたアモルファスシリコンを 600°C 程度の高温で長時間熱アニールして結晶化する固相成長法であるが¹⁾, この方式には次のような問題点がある.

- (1) 高温に耐える廉価なガラス基板がない
- (2) アニール時間が長くスループットが悪い

レーザーアニールによる低温化も大面積を一度に処理できないため, 量産性において不利な点を残している²⁾.

以上の問題を解決する方法として, 気相からの多結晶シリコン低温堆積が注目されており, 基板に単結晶シリコンを用いたエピタキシャル成長も報告されている³⁾. 本稿では多結晶シリコンの各種堆積法と, 提案されている結晶相発現機構を, 我々の研究を交えて紹介する.

2. 各種多結晶シリコン堆積法とその特徴

結晶質シリコンの堆積方法の例は多岐にわたっており, その幾つかを表1にまとめた. 不純物混入に関係す

るベース真空度に関しては, 系統的な調査はあまりされていないが, 10^{-4} Pa 程度が必要とみられる⁴⁾. 原料としては, SiF_4 等のフッ素系を用いる方法と SiH_4 等の水素系を用いる方法に分けられる. 水素系の場合は主に粒径の小さい微結晶が得られ, その堆積速度がかなり遅い. 配向性については $\langle 110 \rangle$ が多いが, 水素希釈率を増すと $\langle 111 \rangle$ になるという報告もある⁵⁾. 一方, フッ素系の場合には粒径の大きな多結晶が得られ, その堆積速度が比較的速く, $\langle 110 \rangle$ に優先配向する. そのため, 応用に向けて薄膜トランジスタの製作も行われている⁶⁾. また断面 TEM 観察から, 結晶相の少ない初期成長層が存在し, ある膜厚以上で急峻に多結晶に変化することが知られている⁷⁾. 一方, 図1(a) ((b), (c)については後述)はその場合分光エリブソメトリーにより計測した堆積膜中における膜組成 (結晶, アモルファスおよび空隙の堆積分率) の膜厚依存性であるが, 同図に示すように, 膜堆積の初期層においても結晶成分の堆積分率が徐々に増加していく場合もあることがわかる⁸⁾. なお, 堆積条件は, $\text{SiF}_4/\text{SiH}_4/\text{H}_2$ 流量 $2/2/16$ sccm, 圧力 0.2 Torr, 基板温度 300°C , RF 電力 500 mW/cm² で, 基板は7059ガラスである.

このように, 水素系とフッ素系では観測される現象に若干違いがある. そこで, 以下で述べる結晶相の発現機構については水素系とフッ素系とに分けて考察してみた.

* 京都工芸繊維大学工学学部 (〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町)

表 1 多結晶シリコン薄膜堆積の報告例

原 料	分解方法	真空度 (Pa)	基板温度 (°C)	結晶方位	結晶粒径/膜厚 (nm)	初期層厚 (nm)	堆積速度 (nm/s)	文献
SiF ₄ /SiH ₄ /H ₂	RF PECVD	10 ⁻²	300	<110>	130/1500	<200	0.5	17)
SiF ₄ /SiH ₄	RF PECVD	10 ⁻⁴	450	<100>	250/700	100	0.6	6)
SiF ₄ /H ₂	RF PECVD	---	350	<110>	50/---	---	---	24)
SiF ₄ /H ₂	HR-CVD	10 ⁻⁴	300	<110>	200/3200	100	1.0	3)
SiH ₄ /F ₂	only mixing	---	370	---	100/200	0-100	1.2	25)
SiH ₄ /H ₂	cat-CVD	10 ⁻⁴	200	<110>	500/---	---	0.3	12)
SiH ₄ H ₂	Hg-PHOTO	10 ⁻⁴	160	<110>	---/---	---	0.1	13)
SiH ₄ /H ₂ 少 SiH ₄ /H ₂ 多	RF PECVD biased mesh	---	300	<110> <111>	---/---	---	0.2	11), 5)
SiH ₄ /H ₂	VHF dital PECVD	---	200	10/---	---	0.5	26)	
SiH ₄ /Ar	RIBD	10 ⁻⁵	300 600	all <110>	5/--- 40/---	---	0.04	27)
Si	MBD	10 ⁻⁸	400 500	<110> <100>	---/400 ---/1000	---	0.08	28)
Si	H ₂ Sputtering	---	100 400	all <110>	1/--- 10/---	---	0.4 0.3	29)

PE CVD: Plasma Enhanced CVD, HR-CVD: Hydrogen Radical Enhanced CVD, cat-CVD: Catalytic CVD, Hg-PHOTO: Hg Sensitized Photo-CVD, VHF: Very High Frequency, RIBD: Reactive Ion Beam Deposition, MBD: Molecular Beam Deposition,

図 1 基板温度300°C, 圧力0.2 Torr, RF 電力500 mW/cm², ガス流量比 (a) SiF₄/SiH₄/H₂=2/2/16 sccm, (b) SiH₄/H₂=4/16 sccm, および (c) SiH₄/H₂=4/16 sccm と SiF₄=4 sccm (0.04 Torr) の繰り返し処理, において堆積した多結晶シリコン薄膜のその場分光エリブソメトリーによる膜組成の膜厚依存性.

3. 水素系プロセスにおける結晶相発現機構

水素系での CVD プロセスにおける前駆体としては, SiH₃ ラジカルが支配的であるが⁹⁾, 結晶相発現には以下

に述べるように H ラジカルが関与する. 水素ラジカル CVD (Hydrogen Radical Enhanced CVD: HR-CVD)¹⁰⁾ では, H₂ のマイクロ波放電によるリモートプラズマを用いて H ラジカルが別途供給され, RF 放電プラズマ CVD¹¹⁾, 熱フィラメント CVD¹²⁾, 水銀増感光 CVD¹³⁾ では, H₂ 希釈により H ラジカル生成の割合を増やしている. またプラズマプロセスでは, メッシュ電極¹¹⁾ やリモートプラズマ¹⁰⁾ が用いられていることからわかるように, イオン衝撃はあまりよい影響は与えないと推察される¹¹⁾. 具体的な H ラジカルの役割については図 2(a), (b) および (c) に示したようないくつかのモデルがある.

図 2(a) は Vepřek らによって提案されたもので,

で表わされる前駆体 SiH_n (n=0~3) の堆積過程 (→) と, H ラジカルによるエッチング過程 (←) とが平衡状態を形成する際に, より安定な結晶相がアモルファス相に優先して成長するとしている¹⁴⁾.

図 2(b) は Matsuda によるもので, 膜成長表面のダンダリングボンドが H で終端されることにより反応性が抑制され, 膜成長表面に吸着された前駆体がエネルギー的に安定なサイトを見つけ出すのに十分な表面拡散距離が

図2 水素系プロセスにおける水素ラジカルの役割。(a)エッチングモデル、(b)ダングリングボンドパッシベーションモデル、(c)化学アニーリングモデル。

とれることが結晶層の発現に必要であるとしている¹¹⁾。

以上二つのモデルは機構に違いはあるが、結晶相発現につながるエネルギー的に安定なサイトがどこかに自然発生することを前提としている。これに対して Shimizu らは、図2(c)に示すように Si ネットワーク構造の形成時に H ラジカルが作用する「化学アニーリング」効果を提案している¹⁰⁾。具体的には、不安定な結合の切断とその際に生成されるダングリングボンドの終端である。これは、アモルファス構造の一部に結晶構造を作るには、どこかの結合を切断しなければ起こり得ないという考察による。

4. フッ素系プロセスにおける結晶相発現機構

SiH_4/H_2 プラズマの代わりに SiF_4/H_2 プラズマを用いることにより容易に結晶相が発現することは、1978年にすでに Ovshinsky らによって明らかにされている¹⁵⁾。しかし、薄膜トランジスタ用を目的とした研究が活発化したのは、最近になってからである。現在、フッ素系プロセスにおける結晶相発現機構としては、前駆体が SiH_3 ではなく SiH_nF_m ラジカル ($n+m \leq 3$, 以後省略) であるためとするものと¹⁶⁾、フッ素系ラジカルによるエッチングがアモルファス成分を除去するためとするものとがある¹⁷⁾。

4.1 SiH_nF_m を前駆体とする説

この説は、 H_2 と SiF_4 を高電力密度のリモートマイクロ波放電プラズマで個別に分解し、基板直上で混合する HR-CVD において提案されている¹⁶⁾。この根拠は、図3に示すように、質量分析における SiF_2H^+ の強度と堆積速度が対応することや、 SiH_4/F_2 による堆積時に SiHF のレーザー誘起蛍光が観測されることなどによる¹⁸⁾。しかし、堆積速度を説明できるだけの絶対密度が

図3 フッ素系 HR-CVD の質量分析における SiF_2H^+ 強度と堆積速度の相関。

あるかどうかに関してはまだ明らかにはなっていない。なお、結晶相発現の原因としては、多量の H ラジカルが成長表面に供給された環境でフッ素系ラジカルが堆積に寄与すると、フッ素と水素の強い反応性により化学アニーリングの効果が支援されるためとされている¹⁹⁾。また、H ラジカルが過剰に供給された条件では、基板温度や基板表面構造に依存しない結晶核発生が多く起こるため粒径としては小さくなり、H ラジカルが少ない場合には、これらに依存するため核発生密度が少なく、核成長が支配的になり、粒径の増大やエピタキシャル成長が可能となることが報告されている²⁰⁾。

4.2 フッ素系ラジカルによるエッチング説

この説は、主に従来の RF 放電プラズマを用いた場合に提案されている¹⁷⁾。これは、 SiF_4 プラズマではシリコンのエッチングのみが起こるためであるが、不純物除去の役割もあるのではないかと意見も出ている⁶⁾。しかし、この方法では、プラズマ中でガスが混合されるために反応系が複雑になり、前駆体も明確にはされていない。そのため、結晶核発生の機構については、明確な提案はなされておらず、次に述べるように成長過程の議論が少しある程度である。

$\text{SiF}_4/\text{SiH}_4$ を用いた場合に、 $\langle 100 \rangle$ 方位の成長が支配的になるという報告もあるが⁶⁾、一般的にフッ素系では

図4 エッチングモデルによる<110>優先配向の説明。(A)核形成部分、(B)核成長部分。

堆積とともに<110>方位の成長が支配的になり、 SiH_4 の H_2 希釈により促進される<111>配向とは異なっている⁵⁾。その原因としては、結晶構造を回復する際に必要なSiの数が少なく、かつその構造から一つのSiを取り外すために切断する必要がある結合数が多い、という条件を満たすのが<110>であるためとされている¹⁷⁾。その概念を図4と表2に示す。 H_2 希釈においても基板温度を上げると<110>が支配的になることから⁵⁾、フッ素系では水素系で温度を上げたことと同じような効果があると考えられる。これは、フッ素化アモルファスシリコンの膜内フッ素量が大きな基板温度依存性を示すように²¹⁾、フッ素系の反応が高い活性化エネルギーを持っているためと考えられる。水素系における<111>優先配向は、元々存在する<110>が抑制されていると見ることもでき、迅速な表面パッシベーションによって下地の影響を受け難

表2 核形成とその横方向成長に必要な最少シリコン原子数と一つのシリコン原子を取り除くに切断する必要がある結合数の成長方位依存性。

方位	核形成	核成長	除去
<111>	3	2	2, 3
<110>	2	1	2, 3
<100>	1	...	2

図5 シミュレーションによる気相中の安定種、ラジカル種の密度分布。

くなり、ランダム配向に近い構造になっているためではないかと推測される。

5. フッ素系プロセスにおける反応機構

以上のように、フッ素系プロセスでは水素系プロセスと比べて明確になっていない部分が多い。特に気相で生成される主要な前駆体が何であるかわかっていない。そこで我々は、フッ素系プロセスの例として $\text{SiF}_4/\text{SiH}_4/\text{H}_2$ 系での反応機構を調べるために、最も一般的な平行平板型プラズマCVD装置において気相反応シミュレーションおよび質量分析を行ってみた²²⁾。シミュレーション手法は、原料ガスの電子衝突断面積のボルツマン解析から得られるスウォームパラメータを用いた簡便な局所電解近似法による放電シミュレーションに³¹⁾、各種二次反応の速度式を加えたものである。このモデルはプラズマ構造の細部まで再現するには力不足であるが、気相反応の概略を知るには十分であると考えている。今回考慮した反応は、濃度と反応性からみて最も反応頻度が高い

図6 SiH_4/H_2 プロセスへの SiF_4 添加が(a)堆積速度, (b) $\text{SiH}_n\text{F}_{4-n}$ 濃度, (c) SiH_4 および SiF_4 解離度に及ぼす影響。

と考えられる親ガス分子とラジカルとの反応のみである(詳細は文献(22)を参照)。

図5にRF電力500 mW/cm², 圧力27 Pa, $\text{SiF}_4/\text{SiH}_4/\text{H}_2=2/2/16$ sccmに相当する計算結果を示す。この条件は、図1(a)に示したように結晶分率が80%まで増加した条件である。図5からわかることは、支配的なラジカルが SiH_3 , SiF_3 , H, SiF_2 となっていることである。また、Fの濃度も H_2 による希釈を行っているにも関わらず、表面付近で比較的高い濃度を示している。これは、高いRF電力を加えているため、電極付近のプラズマシース端におけるラジカルの生成がかなり高いためである。Fの強力なSiエッチング能力を考えると、 H_2 で希釈した場合にも、かなりエッチングの効果が期待されることになる。HR-CVDで前駆体とされている SiH_nF_m の濃度は、本シミュレーションではかなり小さくなった。ラジカル同士の反応を考慮していないことも原因と考えられるが、もともと濃度の低いラジカル同士の反応を考慮しても飛躍的な増加は期待できないと考えられる。むしろ、安定種として生成され、比較的高い濃度の高い $\text{SiH}_n\text{F}_{4-n}$ ($n=1-3$, 以後省略) の電子衝突解離による生成を考慮していない方が影響が大きいと考えられる。

そこで、質量分析で検出可能なこれら安定種の濃度と

堆積速度の関係を調べてみた。図6(a), (b)は堆積速度および $\text{SiH}_n\text{F}_{4-n}$ が質量分析器のイオン化室で解離イオン化して生成されたと考えられる SiHF_2^+ と SiH_2F^+ の信号強度の SiF_4 添加率依存性を示したものである。図6(a)には、結晶体積分率から見積もった結晶成分の実効的な堆積速度も示した。これらからわかるように総合的な堆積速度のみならず結晶成分も SiHF_2^+ と SiH_2F^+ の強度とは逆の相関を示していることがわかる。従って、 $\text{SiH}_n\text{F}_{4-n}$ から生成される SiH_nF_m の結晶層形成への寄与は小さいと考えられる。また、図6(c)に示したように、親ガスの解離度が SiF_4 添加率にほとんど依存していないことから、図6(a)の堆積速度の減少は、主に SiH_4 供給量の減少によるものと考えられ、この系における堆積前駆体が SiH_3 であることを示唆している。また、Hの寄与も比較的大きくなっており、水素系ラジカルのみに着目するとHと SiH_3 が寄与する微結晶シリコン生成の条件に近いと考えられる。以上の考察から、この系における図1(a)のような結晶相の増加は、微結晶形成条件にFラジカルによるエッチングの効果が加わったためと予測される。

SiF_4 プラズマによる多結晶シリコンとアモルファスシリコンのエッチングレート調べたところ、それぞれ0.025 nm/s, 0.075 nm/sとなり、エッチング時に結晶相が半選択的に残り得ることを示している²²⁾。また、このモデルに従うと、成膜とエッチングを交互に繰り返しても同様の効果があるはずである。図1(b), (c)は SiH_4/H_2 による成膜した時と、その成膜と交互に比較的高い SiF_4 処理を繰り返した時のその場合分光エリブソメトリーより得た膜組成の膜厚依存性である。図1(b)からわかるように、 SiF_4 を添加しない場合は、結晶分率が急速に増加するが50%で飽和する。このことは、下地とは無関係に結晶核が形成されていることを意味しており、微結晶シリコンの堆積に相当する。この結晶核の形成機構としては、3節で述べたように水素ラジカルが関与しているという点はわかっていても、どのように寄与しているのかという点については統一的な結論がまだ得られていない。一方、 SiF_4 プラズマ処理を交えた場合は、結晶分率は飽和することなく増加しており、上記のモデルを支持する結果となった。

5. まとめ

以上のように、結晶核の発生および成長機構としてはHR-CVDとRF放電プラズマでは少し違う可能性がある。しかし、堆積膜としては100 nm以上成長すれば良質の多結晶が得られている。薄膜トランジスタ用の膜厚は、100 nm程度であるため、現在は初期のアモルファ

ス層を低減する事が課題である。下地に結晶としての情報がない初期層に結晶相を堆積するには、成長層に十分な結合の緩和をさせる必要がある。そのためには、緩和を阻害している因子の除去と、基板温度以外で緩和を支援している因子の促進が必要である。阻害している因子としては雰囲気からの不純物なども考えられ、 10^{-4} Pa というベース真空度を少し改善する必要があるかもしれない。結晶相の発現を抑制するイオンの除去も、 SiF_4 系の RF 放電プラズマではまだ積極的には行われておらず、メッシュ（第三電極）の利用¹¹⁾などが有効かもしれない。また、水素ラジカルの効果を更に促進するために、水素ラジカルの発生効率を向上するという方向もある³⁰⁾。

しかし、目隠し状態の研究の現状を開示する必要もあり、前述のその場エリプソメトリーや表面非線形レーザー分光法³²⁾等の表面計測に加えて、レーザー誘起蛍光法や赤外レーザー吸収分光法などの気相計測の手法³³⁾を用いて、気相・表面における反応過程をさらに詳細に調べていくことが重要であろう。

〔文 献〕

- 1) E. Ohno, A. Yoshinouchi, T. Hosoda, M. Itoh, T. Morita and S. Tsuchimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 635.
- 2) T. Sameshima, M. Hara and S. Usui: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) 1789.
- 3) T. Akasaka, Y. Araki and I. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 956.
- 4) T. Ohmi, T. Ichikawa, T. Shibata, K. Matsudo and H. Iwabuchi: Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 364.
- 5) Y. Toyoshima, K. Arai and A. Matsuda: J. Non-Cryst. Solids **114** (1980) 819.
- 6) T. Nagahara, K. Fujimoto, N. Kohno, Y. Kashiwagi and H. Kakinoki: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 4555.
- 7) S. Ishihara, D. He and I. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 51.
- 8) K. Tachibana, T. Shirafuji, Y. Hayashi, S. Maekawa and T. Morita: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 4191.
- 9) N. Itabashi, K. Kato, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada and E. Hirota: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L1565.
- 10) H. Shirai, D. Das, J. Hanna and I. Shimizu: Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 1096.
- 11) A. Matsuda: J. Non-Cryst. Solids **59 & 60** (1983) 767.
- 12) H. Matsumura: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L1522.
- 13) T. Oshima, M. Sano, A. Yamada, M. Konagai and K. Takahashi: Technical Report of IEICE **SDM93-160** (1993-12) pp. 49-54.
- 14) S. Vepřek, Z. Iqbal, H. R. Oswald and A. P. Webb: J. Phys. C **14** (1981) 295.
- 15) S. R. Ovshinsky and A. Madan: Nature **276** (1978) 482.
- 16) N. Shibata, K. Fukuda, H. Ohtoshi, J. Hanna, S. Oda and I. Shimizu: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **95** (1987) 225.
- 17) H. Kakinuma, M. Mohri, M. Sakamoto and T. Tsuruoka: J. Appl. Phys. **70** (1991) 7374.
- 18) H. U. Lee, J. P. Deneufville and S. R. Ovshinsky: J. Non-Cryst. Solids **59 & 60** (1983) 671.
- 19) 清水勇, 半那純一, 白井 肇: 応用物理 **59** (1990) 1618.
- 20) M. Nakata, A. Sakai, T. Uematsu, T. Namikawa, H. Shirai, J. Hanna and I. Shimizu: Phil. Mag. B **63** (1991) 87.
- 21) T. Wadayama, H. Kayama, A. Hatta, W. Suetaka and J. Hanna: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 1884.
- 22) T. Shirafuji, Y. Hayashi and K. Tachibana: Mater. Res. Soc. Proc. to be published.
- 23) M. J. Kushner: J. Appl. Phys. **63** (1988) 2532.
- 24) 金子寿輝, 若木政利, 鬼沢賢一, 峯村哲郎: 第54回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, 1993, p. 815.
- 25) J. Hanna, A. Kamo, T. Komiya, I. Shimizu and H. Kokado: J. Non-Cryst. Solids **114** (1989) 172.
- 26) M. Otake and S. Oda: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 1948.
- 27) H. Yamada and Y. Torii: J. Appl. Phys. **65** (1989) 1106.
- 28) M. Matsui, Y. Shiraki and E. Maruyama: J. Appl. Phys. **53** (1982) 995.
- 29) Y. Sun, M. Tonouchi and T. Miyasato: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) L1029.
- 30) 赤坂哲也, 田中康雄, 白井 肇, 清水 勇: 第41回応用物理学関係連合講演会予稿集, 1994, p. 820.
- 31) M. Yamamuka, W. M. Chen, K. Tachibana, A. Yuuki and Y. Matsui: Proc. 9th Symp. on Plasma Processing, Fukuoka, 1992, p. 351.
- 32) 和田昭英, 堂免一成, 広瀬千秋: 分光研究 **42** (1993) 140.
- 33) 後藤俊夫: 応用物理, **62** (1993) 666.