同位体選択的赤外多光子解離されたフロロシランからの 同位体濃縮 Si 薄膜の作製*

大場 弘則^{*1}・鈴木 裕^{*2}・江坂 文孝^{*1}・田口 富嗣^{*1}
山田 洋一^{*3}・山本 博之^{*1}・笹瀬 雅人^{*4}・横山 淳^{*1}

Formation of Isotopically Enriched Silicon Film from Fluorosilane Produced by Isotopically Selective Infrared Multiphoton Dissociation

Hironori OHBA^{*1}, Hiroshi SUZUKI^{*2}, Fumitaka ESAKA^{*1}, Tomitsugu TAGUCHI^{*1},
Yoichi YAMADA^{*3}, Hiroyuki YAMAMOTO^{*1}, Masato SASASE^{*4} and Atsushi YOKOYAMA^{*1}

^{*1}Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195

^{*2}National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

^{*3}University of Tsukuba, 1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305-8577

^{*4}Wakasa Wan Energy Research Center, 64-52-1 Nagatani, Tsuruga, Fukui, 914-0192

(Received December 22, 2008, Accepted March 7, 2009)

Fabrication of isotopically enriched silicon thin film by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD) has been performed with source gas mixtures of SiF₄, H₂ and Ar. Enriched SiF₄ gases with ³⁰Si exceeding 25% were obtained from isotopically selective infrared multiphoton dissociation of hexafluorodisilane. The crystalline silicon films were successfully grown by a remote type microwave PE-CVD system on a quartz glass and Si wafers at substrate temperature of 623–1023 K. Secondary ion mass spectroscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy analyses indicated that the films had small impurity contents. The isotopic fraction of the grown Si film almost coincided with that of source gas.

1. はじめに

天然のシリコン元素は、²⁸Si (92.2%)、²⁹Si (4.7%)、³⁰Si (3.1%) の3つの安定同位体から構成される。シリコン同位体は高い熱伝導性やその他の物性値の変化から基礎研究そして応用研究の両面から大きな興味が持たれている¹⁾。これら研究分野の発展には同位体濃縮シリコンを用いた結晶成長は不可欠であり、既にチョクラルスキー法などにより高純度バルク単結晶成長が²⁸Si²⁻⁴⁾、²⁹Si^{4,5)}、³⁰Si^{4,5)} すべての安定同位体において成功し、²⁸Si 単結晶薄膜も液相エピタキシー法により得られており⁶⁾、さらに分子線エピタキシー法を用いての原子層単位で交互に積層をした²⁸Si/³⁰Si 同位体超格子⁷⁾などが完成している。

シリコンの同位体分離技術は主に遠心分離法⁸⁾とレーザー分離法^{9,10)}に分けられるが、上記の高純度結晶成長に成功しているのは遠心分離法により得られた同位体濃縮シリコンである。しかしながら、遠心分離法では一般に作業物質としてSiF₄が用いられており、²⁸SiF₄、²⁹SiF₄、³⁰SiF₄に分離できるにもかかわらず、SiF₄からの結晶成長は困難であるために、一旦SiH₄やSi₂H₆などに転換する作業工程が必ず入る⁸⁾。一方我々は、レーザー分離法としてSi₂F₆分子を対象とした同位体選択的赤外多光子解離において、連続的にSi₂F₆を流しながらレーザー光を照射する同位体分離装置を

開発し、99.9%以上の高純度²⁸Siを含むSi₂F₆および30%以上の³⁰Siを含むSiF₄が取得できるようになった¹⁰⁾。このように、レーザー分離法においても遠心分離法と同様にフロロシランが同位体濃縮気体として生成することから、これらをシランなどへ転換する際に生じる不純物混入や希釈の問題を出来るだけ低減させて高純度の同位体濃縮結晶を得るためには、濃縮したフロロシランから直接結晶成長をすることが望ましい。

我々はこれまでに、濃縮³⁰Siを用いた中性子吸収による半導体への³¹Pドーピングを利用した半導体デバイスの創製研究のために、³⁰Siを同位体濃縮したSiF₄ガスおよびAr/H₂混合ガスを用いて高周波プラズマCVD法によりSi薄膜作製を試みた¹¹⁾。しかしながら、生成した膜はアモルファス構造であり、SiF₄ガスの分解効率や基板温度(523 K)が低いことが影響していると推察した。そこで本稿では、高周波加熱に比べて原料の分解効率が高いといわれているマイクロ波プラズマCVD法¹²⁾を用い、さらに基板温度を高くしてのSi薄膜を作製した結果を報告する。

2. 実 験

³⁰Si濃縮SiF₄ガスとして、²⁸Si : ²⁹Si : ³⁰Si = 67.1% : 7.0% : 25.9%をSi₂F₆分子の同位体選択的赤外多光子解離により調製した。濃縮ガスの組成は四重極型質量分析計(QMS, ULVAC MSQ-400)で測定した。成膜方法はプラズマCVDであり、反応容器内を $\sim 10^{-4}$ Paに真空排気し、反応ガスにSiF₄およびH₂を用い、Arガスで希釈、混合した後チャンパー内に導入した。Arガスはプラズマ点火を助成するため用いた。蒸着は、先ず市販の天然Si同位体組成のSiF₄を用いて成膜条件を探索した後に³⁰Si濃縮SiF₄ガスにより成

* 平成20年10月28日 第49回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 原子力機構 (〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4)

^{*2} 物材機構 (〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)

^{*3} 筑波大院 (〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1)

^{*4} 若狭湾エネルギー研究センター (〒914-0192 福井県敦賀市長谷 64-52-1)

膜した。実験は、最大出力 500 W、周波数 2.45 GHz のリモート型マイクロ波プラズマ CVD 装置¹³⁾を用いた。チャンパー内の反応ガス圧力は真空排気系を制御して 266.6 Pa に保持した。基板は石英ガラス、高抵抗 Si ウェーハ (>1000 Ωcm p-type, c-Si(111)) および低抵抗 Si ウェーハ (<0.02 Ωcm n-type, c-Si(100)) を用い、アセトン、メタノール洗浄後にチャンパー内に設置し、蒸着前に Ar ガスプラズマ放電により基板表面の清浄化を図った。供給ガスの流量比 Ar/H₂ は 1, H₂/SiF₄ は 2 (333.3 mm³ s⁻¹/166.6 mm³ s⁻¹) ~ 25 (833.3 mm³ s⁻¹/33.3 mm³ s⁻¹) とし、基板温度は 573 K ~ 1023 K の範囲で変化させて成膜した。未反応同位体濃縮 SiF₄ ガスは液体窒素トラップにより採取し、再びプラズマ CVD により Si 薄膜作製に使用した。

蒸着後、薄膜の結晶性を X 線回折装置で確認し、薄膜表面と断面組織を走査型電子顕微鏡 (SEM/EDS: energy-dispersive X-ray spectroscopy, JEOL JSM-6700F), 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて評価した (JEOL, JEM3000F)。膜厚は SEM および TEM で測定した。さらに薄膜内の化学組成は、O₂⁺ を一次イオン源として用いた二次イオン質量分析計 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometer, CAMECA IMS-6f) で調べた。

3. 結果および考察

Fig. 1 (a), (b), (c) は H₂/SiF₄ 流量比を 25, 圧力 266.6 Pa に固定し、基板温度を 1023 K に設定した時、基板にそれぞれ石英ガラス、c-Si(100), c-Si(111) を用いて 3 時間蒸着した薄膜の X 線回折パターンである。a-Si 薄膜の場合、ブロードで平坦なスペクトルしか得られない。Fig. 1 では鋭い回折波が観測されており、いずれの基板にも結晶質の Si 薄膜が作製できているのがわかる。また、同じ条件で成膜したにもかかわらず、c-Si(100) 基板では石英ガラスと同じような (220) 方位の多結晶質を示した。一方 c-Si(111) 基板では、(111) 方位の強いピークを示し、エピタキシャル成長に近い、より高い配向性を持つ結晶質薄膜が得られることがわかった。尚、生成薄膜の結晶性については基板温度 623 K ~ 1023 K で確認することができた。

成膜状況を確認するために界面付近を中心に TEM 観察した結果を **Fig. 2** および **Fig. 3** に示す。Fig. 2 は c-Si(100) 基板の場合、Fig. 3 は c-Si(111) 基板とした時の観察写真であり、(a), (b) はそれぞれ界面付近の断面およびその拡大写真である。生成膜厚は約 4 μm であり、成膜速度は約 0.37 nm/s となる。c-Si(100) 基板の場合、界面にはアモルファス構造の酸化物層が存在し、その層上から成長している poly-Si が確認された。一方、c-Si(111) 基板では、数 100 nm のエピタキシャル層が存在し、その層上から結晶粒が柱状に成長していることがわかった。今回の成膜実験では、いずれの基板を用いた場合でも、基板上にまず非常に薄い層が形成され、その後急速に柱状結晶粒が成長している様子が観察された。Kamiya らは、H₂/SiF₄ 混合ガスを用いてガラスおよび c-Si 基板上に Si 薄膜を作製した場合、初期の段階で基板上に非常に薄いアモルファス層が形成され、そこから (220) 方位の結晶粒が柱状に成長すると推測している¹⁴⁾。c-Si(100)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Si films on the quartz glass (a), c-Si(100) wafer (b) and c-Si(111) wafer (c) at substrate temperature of 1023 K.

基板の観察結果においては、アモルファス層および (220) 方位の柱状結晶が確認されており、前述の成長過程を説明しているものと思われる。酸化物層形成の時期やその起源、および基板方位による界面状況の違いは不明であるが、このような違いが Fig. 1 の X 線回折パターンの由来になっていると考えられる。

上記の結果に基づき、c-Si(111) 基板を用いて同位体濃縮薄膜を作製した。**Fig. 4** は H₂/SiF₄ 流量比を 25, 圧力 266.6 Pa, 基板温度を 723 K として 2.5 時間蒸着した薄膜の X 線回折パターンである。Fig. 1(c) 同様に (111) 方位の強いピークを示し、高い配向性を持つ結晶質薄膜が得られていることがわかった。生成膜の同位体組成分析を SIMS により行った結果、²⁸Si : ²⁹Si : ³⁰Si = 69.7% : 7.4% : 22.8% であった。³⁰Si の同位体組成割合は原料ガスよりも低い割合を示したが、成膜時の同位体分別効果なしに原料ガスの濃縮度とほぼ同じ同位体組成の Si 薄膜が作製できることを確認した。このことから、CVD の供給ガスにより同位体組成が容易に制御できることが示された。生成膜中の ³⁰Si 割合が低下した理由としては、反応容器内壁あるいは配管内に残留していた天然同位体組成 Si あるいは ³⁰Si 低濃縮 SiF₄ ガスによる濃縮度の希釈が考えられる。また膜中の F 含有量は非常に少な

Fig. 2 (a) Cross sectional TEM image of fabricated Si film on the c-Si(100) substrate. (b) Electron diffraction image obtained in the film. (c) Magnified image of the interface.

Fig. 3 (a) TEM micrographs of Si films deposited on the c-Si(111) substrate. (b) Magnified image of the interface.

く、 ^{28}Si に対して 90 ppm 以下、他の不純物としての C 含有量は 200 ppm 以下であった。O 含有については EDS で分析し、C と同等かあるいはわずかに多い程度であることがわかった。Fig. 5 は TEM 断面観察写真であり、生成膜全体部 (a)、電子回折パターン (b) および界面拡大部 (c) を示した。Fig. 3 の結果に比べて基板温度は低い、同様に急速に成長している柱状結晶粒組織が観察された。界面部に見られるエピタキシャル層は、1023 K で形成された層よりも少ない約 100 nm であった。これは基板温度が影響しているのかもしれない。

また、Fig. 2 および Fig. 3、Fig. 5 に見られるように、薄膜の表面があまり平滑ではないのは、蒸着層の厚さが影響しているためと考えられる。表面の物性を調べるためには出来るだけ平滑であることが望ましい。これら Si 成長機構については基板温度や原料流量、 H_2/SiF_4 流量比に依存すると思われるので、今後成長機構を解明するためには基板の表面処理も含めて成膜状況を詳細に調べる必要がある。

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of ^{30}Si enriched film on the c-Si(111) substrate at temperature of 723 K.

4. ま と め

同位体選択的赤外多光子解離により生成した ^{30}Si 同位体濃縮 SiF_4 を原料とし、リモート型マイクロ波プラズマ CVD を用いて結晶性の Si 薄膜を作製することができた。薄膜の同位体純度はほぼ原料ガスの同位体組成比を再現しており、同位体比を制御した薄膜が容易に出来ることを示した。

〔文 献〕

- 1) Kohei M. Itoh: Solid State Comm., **133** (2005) 747.
- 2) P. Becker, H. Bettin, P. DeBièvre, C. Holm, U. Kütgens, F. Spieweck, J. Stumpel, S. Valkiers and W. Zulehner: IEEE Trans. Instrum. Meas., **44** (1995) 522.
- 3) K. Takyu, K. M. Itoh, K. Oka, N. Saito and V. I. Ozhigin: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) L1493.
- 4) J. W. Ager III, J. W. Beeman, W. L. Hansen, E. E. Haller, I. D. Sharp, C. Liao, A. Yang, M. W. L. Thewalt and H. Riemann: J. Electrochem. Soc., **152** (2005) G448.
- 5) K. M. Itoh, J. Kato, M. Uemura, A. K. Kaliteevskii, O. N. Godisov, G. G. Devyatych, A. D. Bulanov, A. V. Gusev, I. D. Kovalev, P. G. Sennikov, H.-J. Pohl, N. V. Abrosimov and H. Riemann: Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) 6248.
- 6) W. S. Capinski, H. J. Maris, E. Bauser, I. Silier, M. Asen-Palmer, T. Ruf, M. Cardona and E. Gmelin: Appl. Phys. Lett., **71** (1997) 2109.
- 7) T. Kojima, R. Nebashi, K. M. Itoh, and Y. Shiraki: Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 2318.
- 8) P. Becker, D. Schiel, H.-J. Pohl, A. K. Kaliteevski, O. N. Godisov, M. F. Churbanov, G. G. Devyatikh, A. V. Gusev, A. D. Bulanov, S. A. Adamchik, V. A. Gavva, I. D. Kovalev, N. V. Abrosimov, B. Hallmann-Seiffert, H. Riemann, S. Valkiers, P. Taylor, P. DeBièvre and E. M. Dianov: Meas. Sci. Technol., **17** (2006) 1854.
- 9) A. Yokoyama, H. Ohba, M. Hashimoto, K. Katsumata, H. Akagi, T. Ishii, A. Ohya, S. Arai: Appl. Phys. **B**, **79** (2004) 883.
- 10) H. Ohba, H. Akagi, K. Katsumata, M. Hashimoto, A. Yokoyama: Jpn. J. Appl. Phys., **47** (2008) 8379.
- 11) Y. Yamada, H. Yamamoto, H. Ohba, M. Sasase, F. Esaka, K. Yamaguchi, H. Udono, S. Shamoto, A. Yokoyama, K. Hojou: J. Phys. Chem. Solids, **68** (2007) 2204.
- 12) T. Kamiya, K. Nakahata, K. Ro, C. M. Fortmann and I. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 5750.
- 13) H. Suzuki, H. Araki, W. Yang, T. Noda: Appl. Surf. Sci., **241** (2005) 266.
- 14) T. Kamiya, K. Nakahata, A. Miida, C. M. Fortmann, I. Shimizu: Thin Solid Films, **337** (1999) 18.

Fig. 5 (a) Cross sectional TEM image of ^{30}Si enriched film deposited on the c-Si(111) substrate. (b) Electron diffraction image obtained in the film. (c) Magnified image of the interface.