■プラズマ・表面相互作用特集



# 3. プラズマプロセス装置におけるプラズマ・表面相互作用 3.2 プラズマデポジション

平 尾 孝 (大阪大学大学院工学研究科)

# PSI in Plasma Processing Devices Plasma Deposition

HIRAO Takashi

Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita 565-0871, Japan (Received 22 February 1999)

## Abstract

In this report, thin film deposition technologies using plasma-enhanced chemical vapor depositions (PECVD) are reviewed. First, the deposition kinetics of hydrogenated amorphous silicon are described. Secondly, various kinds of PECVD are explained and their use in the application of thin films to display devices such as active matrix liquid crystal displays and field emission displays are described.

#### Keywords:

plasma deposition, plasma CVD, liquid crystal display, low temperature poly-Si: TFT, FED (Field Emission Display), diamond, diamond-like carbon

## 3.2.1 はじめに

直流,高周波,マイクロ波電力等により,一定の圧力 の原料ガスを放電しプラズマ状態にすると,化学的に活 性なイオンやラジカル (励起原子・分子)が生成される. プラズマデポジションの代表的な薄膜形成法であるプラ ズマ CVD (P-CVD: Chemical Vapor Deposition)技術は, 原料ガスプラズマ中で生成された活性な粒子により,基 板表面での化学反応を促進し,薄膜を形成する技術であ る.原料ガスの高温下での熱分解反応を用いる熱 CVD 技術と比べ,プラズマを用いる P-CVD 技術では,プラ ズマ励起状態を介するため,1)熱 CVD 技術より低温 で緻密な薄膜が形成できる,2)熱的過程では不可能か 極めて反応が遅い物質でも,適当な堆積速度で薄膜形成 が可能で,さらに熱分解温度の異なる物質を種々の組成 比で合成することも可能である,という特長がある.1) author's e-mail: hirao@ssk.pwr.eng.osaka-u.ac.jp から,熱的ダメージ,下地材料間の相互拡散や基板物質 との反応の低減,さらに材料によっては薄膜の低温形成 が可能である.このことからデバイス完成後に薄膜を形 成することもでき,ソーダガラスやポリイミドフィルム 等の非耐熱性基板も利用できる.特に平行平板高周波グ ロー放電による P-CVD は,超 LSI では,Al 電極配線形 成後の最終保護膜として Si 窒化膜 (SiN)の形成や,平坦 化のための層間絶縁膜としてのシリコン酸化膜の形成な どに利用されている.また薄膜デバイスとして,ガラス を基板としたアクティブマトリックス方式の液晶ディス プレイ用薄膜トランジスタなどに実用化されている.

また最近では,超 LSI の高集積化や化合物半導体デバイス等の発展とともに,より低温でイオンエネルギーの小さいプロセスが要求されるようになっている. それに対応しうる新しい P-CVD として,より低温で高品質

小特集

薄膜の形成が可能な ECR やヘリコン波プラズマを用いた P-CVD も提案され, a-Si:H, SiN, SiO<sub>x</sub> 膜の研究や,超LSI 用層間絶縁膜への応用研究・実用化も行われている.

P-CVD の応用展開が広がった一因として、P-CVD に より形成した a-Si:H 薄膜が価電子制御(ドーピング) できることが確かめられ、太陽電池や液晶ディスプレイ 用の TFT の応用・製品化が進展したことがあげられ る. したがって、P-CVD 法おける堆積機構についてこ の a-Si:H を例にあげて述べる. P-CVD の成膜条件での プラズマ中の電子の平均エネルギーは数 eV であるが, 全体電子の運動エネルギーの分布は熱平衡状態のマクス ウェル分布からやや高エネルギー側にシフトし(プラズ マ中の電界の影響),また高エネルギーのところではマ クスウェル分布よりも電子の数が減少(非弾性衝突の影 響)している.このようなエネルギー分布を持つ電子の うちで、解離エネルギーやイオン化エネルギーより大き なエネルギーをもつ電子が原料ガス (SiH4) 分子と衝突し て,ある確率で解離過程やイオン化過程が起こる.以上 のようにして分解されたラジカルやイオンが、a-Si:H 薄 膜を形成・成長させる表面反応過程として,

- 1) SiH<sub>2</sub> が表面の H-Si 結合に置き替わる過程
- SiH<sub>3</sub> が表面の水素を引き抜いて脱離し(SiH<sub>4</sub>↑), 表面の未結合手に別のSiH<sub>3</sub>が結合する過程
- 3) 熱的に表面の水素が脱離し、表面の未結合手に SiH<sub>3</sub>が結合する過程

が考えられている.上記の過程のうち SiH2 ラジカルは 数が少なく, 寿命が短いため, 特殊な成膜条件を除いて, SiH<sub>3</sub>による膜形成過程が支配的である[1] (Fig. 1). ま たこれ以外の Si, SiH による膜形成過程も考えられるが, SiH2による過程と同様に極めてまれであると考えられ る. 実際にレーザー吸収分光法で SiH<sub>4</sub> プラズマ中のラ ジカル密度を測定した結果, SiH<sub>3</sub>は10<sup>11</sup>個/ cm<sup>3</sup>以上 存在するのに対して, SiH<sub>2</sub>, SiH 等のラジカルはそれよ り2桁以上小さい密度しか存在していないことが確かめ られている. なお P-CVD における a-Si:H の通常の成膜 条件(基板温度:150~300℃)では、水素の脱離はほと んど起こらないため、a-Si:Hの成膜機構としては、2) の SiH<sub>3</sub> による表面水素の引き抜きと別の SiH<sub>3</sub> の結合, が主であると考えられている. このように a-Si:H の膜 形成過程では、成長表面における水素の引き抜きが極め て重要になっている.

放電プラズマを発生させるための投入電力の種類や, その電力の供給方法等によって,種々のプラズマ発生方 式がある.ここではその中で代表的な P-CVD の特長と



Fig. 1 Growth model of a-Si:H thin film



装置について述べる.

#### (1) 高周波プラズマ CVD

工業周波数: 13.56 MHz の高周波 (RF) 電力による放 電を用いるもの[2]で、高周波電力の印加方法として、 プラズマ発生部と容量的に結合したもの (Fig. 2 (a)),誘 導的に結合したもの(Fig. 2 (b))の2種類がある.また, 真空容器内に電極を有する内部電極型,真空容器内に電 極のない無電極型がある. 内部電極型のうち平行平板型 は、高品質薄膜が比較的低温(150~300℃)で得られ、 大面積化も容易であるため、液晶ディスプレイ用薄膜ト ランジスタや,アモルファスシリコン太陽電池など,種々 の薄膜デバイスの製造に応用されている. 基板は Fig. 3 に示すように接地電位の電極側に取り付けられるのが一 般的である. 膜の均一性を確保するため, 高周波電極の 基板に対向する面に形成した多数の開口からガスを噴出 させることが一般的である.また容量結合型の装置の場 合、高周波電極の基板と対向している面以外が放電しな いように、高周波電極の周囲にはアースシールドと呼ば れる接地電位のカバーが数 mm 程度のギャップをあけ て覆っている.アースシールドに覆われているところは, pd 積(圧力と電極間距離の積)が放電開始条件を満た していないため放電が発生しない、これにより、基板と 対向している面との間だけで放電が生じるため、効率よ

プラズマ・核融合学会誌 第75巻第4号 1999年4月





く原料ガスの励起・分解を行って,基板上に薄膜を形成 することができる.本項以降では,特に断わらない限り, この重要な平行平板型 RF グロー放電 P-CVD 技術を, P-CVD 技術と称し重点的に述べる.なお近年では,誘 導結合型の P-CVD 装置も超 LSI における層間絶縁膜な どの堆積で重要な技術となっていることから,後の項で いくつかの例とともに紹介する.

#### (2) P-CVD 装置の基本構成

P-CVD 装置のシステム構成は、ガス供給系(ガスボ ンベ、減圧弁、バルブ、パージライン、ガス流量制御装 置)、プラズマ発生系(例えば、平行平板型内部電極を もつ真空容器と高周波電源)、真空排気系および排ガス 処理系から成り立ち、すべての放電方式に共通である. 以下で代表的ないくつかの P-CVD 装置について概説する.

Fig. 3 (a) は,研究室レベルで用いられる最も単純な P-CVD 装置の構成例で,RP やドライポンプだけの場合 もある.また材料ガスを大量に流す場合や,大型の真空 容器を用いる場合,排気能力向上のため,メカニカルブー スターポンプ (MBP) +ドライポンプやターボモレキュ ラーポンプ (TMP) +ドライポンプの組み合わせを用い る場合もある.

Fig. 3 (b) は pin 構造の電卓用 a-Si:H 太陽電池を,各 層の相互汚染を軽減するため, p, i, n それぞれ別室で形 成する装置構成例である. Fig. 3 (c) は,液晶ディスプ レイ用 a-Si:H TFT の a-Si:H, SiN 膜や a-Si:H 太陽電池の 製造に用いられる,縦型大面積 P-CVD 装置の概念図で, 基板ホルダの両面で膜形成が可能である.薄膜ごとに一



Fig. 4 P-CDV system without using trays.

つのユニットとして,ゲートバルブを介して必要な数だ け接続できるように設計されている.

#### (3) 枚葉処理式 P-CVD 装置

液晶ディスプレイ用の P-CVD 装置は、太陽電池の製 造で実績があったことから、Fig.3(c)のような基板ホ ルダ(トレイ)に装着した複数枚の基板に対して順次薄 膜形成を行うインライン型のバッチ処理装置が導入され た.特に製造では、薄膜ごとに一つのユニットとして、 ゲートバルブを介して必要な数だけ接続できるように設 計され、さらに基板ホルダの両面で膜形成が可能で、ト レイを立てて成膜を行う縦型大面積 P-CVD 装置が用い られている.しかし、基板以外に堆積した膜をクリーニ ング・除去しなければならないため、定期的に装置を停 止させ、温度を下げてクリーニングを行ったり、トレイ をクリーニングする必要があり、装置の稼動率が低くな るという問題がある.また、基板とトレイとの摩擦によ るパーティクルの発生や、熱容量の大きなトレイを含め て加熱することによる消費電力の増大などの問題もある.

このようなインライン型バッチ処理式の P-CVD 装置 に対して,基板の搬送にトレイを用いず,基板を1枚ず つロボットアームで直接搬送して薄膜形成を行う,トレ イレスの枚葉処理式装置 (Fig. 4) が近年広く適用される ようになってきた.枚葉式 P-CVD 装置の利点としては, トレイを使用しないためにトレイに起因した諸問題が発 生しない,インライン型バッチ処理式と比較して装置の 専有面積が小さい,基板1枚ごとの管理が行える,など があげられる.枚葉式装置では,降温せずに稼動状態の ままで NF<sub>3</sub>を用いたクリーニングを行うことで,稼動 率を向上させる.薄膜形成は基板ごとに1枚ずつ行うた め,インライン型の場合よりも早い堆積速度で薄膜を形 成することが必要となる.

堆積速度を大きくするための方法としては, SiH<sub>4</sub>の 流量や濃度を増やす,高周波電力を大きくする,高密度 のプラズマを発生させるなどがある. 小特集

#### (4) 高密度プラズマ (HDP) CVD

近年,64 M~1 GDRAM やロジック系 LSI における CMP (Chemical Mechanical Polishing) 対応の層間絶縁 膜の形成や,高アスペクト比のパターンへの薄膜形成に おいて,電子密度が 10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup> のプラズマを利用し,緻 密かつ高速の成膜や,高密度のパターン間を充填する成 膜,バイアスの印加によって平坦な膜の形成を行うこと のできる CVD 技術がいくつか開発され,応用されつつ ある.とくに,この技術で用いられるプラズマとしては, ECR プラズマや,誘導結合プラズマ (ICP: Inductively Coupled Plasma),ヘリコンプラズマなどがあり,平行 平板の容量結合型プラズマよりもプラズマ国(電子密 度) が高いことから,「高密度プラズマ」(HDP: High Density Plasma) とも総称されている.この HDP は, CVD だけでなくスパッタやエッチングへも応用展開が なされている.

#### (4-1) ECR プラズマ CVD

ECR P-CVD [3]は、周波数 2.45 GHz のマイクロ波電 力と ECR 磁界 (87.5 mT)を印加して発生する、マイク ロ波 ECR 放電を用いる. ECR P-CVD では、10<sup>-2</sup>Pa 程 度の低ガス圧力で高励起プラズマが得られ、高周波プラ ズマ CVD の場合に比べ、より低温で良質の薄膜が形成 できるため、応用研究が活発に行われている. ECR P-CVD の例として、室温で形成した a-Si:H や SiN などが ある. ECR P-CVD が低温で薄膜が形成できるメカニズ ムとしては、気相中で高励起・高分解のプラズマが形成 され薄膜の形成を促進しているだけでなく、ECR プラ ズマ中のイオンが、比較的低いガス圧力のためほぼプラ ズマ電位のエネルギーを保ったままで基板に照射し、等 価的に基板表面の温度が上がって表面反応が促進される ため、基板加熱なしでも比較的良質の薄膜が高い堆積速 度で形成されるものと考えられている.

#### (4-2)高周波誘導結合型プラズマ (ICP) CVD [4]

容量結合型の場合には高周波の主に電界成分がプラズ マ中の電子の運動に影響を与えるのに対し,この誘導結 合型プラズマ (ICP) は,高周波の磁界成分も電子の運動 に影響を与え,時間変化する磁界で発生する誘導電界に より電子の加速が行われる.ICP における高周波の印加 は,放電室の周囲に配置した高周波印加用コイルや,渦 巻き状の切れ込みを入れた平行平板の高周波電極から行 う.ICP では1Pa以下の低ガス圧力で,高密度プラズ マ (10<sup>11</sup>~10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup>)が発生する.この高密度プラズマを 利用する ICP-CVD の特徴としては,1)高密度のプラ ズマの発生によって励起種が多く,成膜が低温で行える. 2) 高周波の印加と基板台のバイアス(高周波,直流) の印加を独立に行え、イオンの照射を制御することで膜 の種類によって良質な膜が形成できる、などがあげられる. (4-3) ヘリコン波 P-CVD

0.1 T 程度の磁界が印加された状態で高周波放電を発 生させ、そのときにプラズマ中を伝播するヘリコン波の エネルギーがプラズマに吸収される現象を利用し、高密 度 (10<sup>11</sup>~10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup>) プラズマを発生させる方法が、ヘリ コン波プラズマと呼ばれる方法である. ヘリコン波プラ ズマの発生は、円筒状の絶縁管に巻き付けたソレノイド 状のアンテナで高周波を印加し、さらに絶縁管の中心軸 方向の磁界を印加して行う. ヘリコン波プラズマを利用 した P-CVD による成膜は、TEOS を原料ガスとした SiO<sub>2</sub>膜の低温形成の例などがあり、通常の P-CVD と比 較してより緻密な膜が得られることが報告されている. また超 LSI 用の層間絶縁膜の形成方法として, CMP 加 工に適した表面形状となる薄膜の形成を、基板にバイア スを印加し,スパッタと成膜を併用することによって, パターン間を充填しつつ比較的平坦な膜の形成を実現し ている. さらに回路や配線が高密度になるにつれて, 配 線間容量に起因した LC 遅延も問題となる.これを解決 するために配線間を充填する層間絶縁膜として, SiN (ε ~7) や SiO<sub>2</sub> (ε~4) よりも誘電率の低い低誘電率薄膜 (SiOF, CF, 膜) の形成がヘリコン波 P-CVD 法で試みら れている[1].

# (4-4) 27.12 MHz ~ 数百 MHz 高周波 P-CVD (UHF, VHF P-CVD)

工業用周波数 (13.56 MHz) の高周波の場合,電子が十 分に追従できる周波数であるが,これより大きな周波数 になると,放電電極間や放電室内にトラップされる電子 があらわれる.すなわち,電子が放電室内壁に達して消 失することが抑制されて,より多くの電子が放電の維持 に寄与するため,高密度のプラズマが得られる.このこ とから,27.12 MHz ~数百 MHz の周波数を利用した CVD 技術の開発も行われている[3].

## 3.2.2 プラズマ CVD の応用

(1)液晶ディスプレイ

# (1-1) AM-LCD

現在カラー表示デバイスとして重要で、プラズマを利 用した薄膜・加工技術を駆使するアクティブマトリック ス駆動方式 (AM-LCD) 液晶パネルの概念図を Fig. 5 に 示す.各画素にスイッチング素子が組み込まれており、 見かけ上各画素は、各フィールド (NTSC 方式:1秒

#### プラズマ・核融合学会誌 第75巻第4号 1999年4月



Fig. 5 Cross section and circuit of AM-LCD.

間に60枚の画面)ごとに, 階調に応じた電圧を保持した 状態で駆動(スタティック駆動)されていることになる. このため他の方式と比べてクロストークがなく, 多色・ 高階調・高精細度の画像表示に有利である.また CRT と比べて, 薄型・軽量・低消費電力である.

AM-CLD におけるスイッチング素子には,主として 薄膜トランジスタ (TFT) が使われている.TFT の構造 は、チャンネルとソースドレインが同一平面上にあるコ プラナー型と、同一平面上にないスタガー型に大別され る.またTFT のチャンネルに用いる半導体膜には、水 素化非晶質シリコン (a-Si:H) や多結晶シリコン (poly-Si) が用いられる.a-Si:H TFT では、TFT 特性や工程の関 連で逆スタガー方式 (ゲート電極が下でソースドレイン が上) が用いられることが多い.a-Si:H TFT は、poly-Si TFT と比べて電界移動度 μFE が小さいが、オフ電流 が小さく、P-CVD 技術により大面積・低温形成が容易 という特徴から、現在 AM-LCD で広く用いられている.

a-Si:H TFT の代表的なプロセスフローを Fig. 6 に示 す. a-Si:H TFT では,構成要素であるゲート絶縁膜 (SiN)/チャンネル層 (a-Si:H)/保護層 (SiN),さらにコンタ クトの n<sup>+</sup>膜(リンをドープした n 型の a-Si:H)の成膜を, P-CVD 法で行う.現在生産レベルでは,スループット



Fig. 6 Device structures and processings for AM-LCD a-Si:H TFT (a) Inversely-staggered (back channel etch) (b) Inversely-staggered (channel protection) (c) Staggered

や成膜の均一性に優れた縦型両面電極放電方式が用いら れることが多い.

# (1-2) poly-Si TFT を用いた AM-LCD と低温 poly-Si TFT プロセス

poly-Si をチャンネル層に用いた TFT は、光伝導がない、移動度が大きい、さらに p チャンネル TFT が作製 できるなど、a-Si:H にない特長がある.このため、poly-Si TFT を、高精細度 AM-LCD や、周辺駆動回路を一 体化した AM-LCD へ応用することが検討されている.

低温 poly-Si TFT では、チャンネル層 poly-Si の出発 材料となる Si 薄膜を、SiH<sub>4</sub> (~550°C)や Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (~450°C) を原料ガスとした P-CVD 法や LPCVD 法によって、 300~550°Cの温度で形成する. このように形成した Si 薄膜の結晶構造は非晶質あるいは微結晶である. この Si 薄膜を、エキシマレーザー (XeCl: 308 nm, KrF: 248 nm) 照射によるアニール[5,6]によって結晶化を行って、 poly-Si 薄膜(粒径: 0.1~0.2  $\mu$ m)を形成する. レーザー アニールで、レーザーのパワーを大きくすると、膜中の 水素量が多いときには a-Si:H の突沸・剝がれを生じる. このため、出発材料の Si 薄膜によってはレーザーアニー ル前に400°C程度の熱処理を行って膜中の水素を減らす ことを行う. 形成された poly-Si の膜質で重要なのは、 粒界や双晶を少なくすることである.

ゲート絶縁膜として低温 poly-Si TFT では, プラズ マ CVD による SiN 膜や, 200~300℃の常圧 CVD や 小特集

TEOS を原料としたプラズマ CVD などで形成した酸化 シリコン膜 (LTO, プラズマ TEOS) を用いる[7]. こ れらの膜を,堆積後さらに熱処理を行って緻密にさせる 場合もある.

#### (2) FED (Field Emission Display)

#### (2-1)ダイヤモンド

近年、ダイヤモンド薄膜によるフラットディスプレイ 用の電子エミッタの開発が注目されている[8].電子エ ミッタとしてダイヤモンド薄膜を用いる最大の理由は、 ダイヤモンドが負の電子親和力 (NEA: Negative Electron Affinity)を持つことが発見された[9]ためである. 通常の半導体材料の電子親和力  $\chi(>0)$ と、ダイヤモン ドの $\chi(<0)$ の関連を表すバンドダイヤグラムを示す. ダイヤモンドを用いた電子エミッタが実現されると、複 雑な構造を作成しなくとも、平坦な膜を用いてエミッタ が形成できる可能性があり、プロセス面でも簡略化でき る可能性がある.しかし、ダイヤモンドからの電子放出 メカニズムも含め、どのような材料構造やデバイス構造 がエミッタとして最適であるか明らかではなく、今後の 研究に待たねばならない.

#### (2-2)ダイヤモンド状炭素膜

単結晶や多結晶ダイヤモンド膜以外に重要な薄膜として、ダイヤモンド状炭素膜 (DLC: Diamond Like-Carbon) がある. DLC は, 基本的に非晶質構造でありながら、

グラファイトの結合(電子軌道: sp<sup>3</sup>混成軌道,三次元 結晶)とダイヤモンドの結合(sp<sup>2</sup>混成軌道,二次元結 晶)を含むもので,硬く(ピッカース硬度 HV: 3,000~ 5,000),結晶粒界がなく滑らかな表面の膜が得られるこ とから,コーティング膜として重要になっている. DLC 膜の作成は,アークプラズマを用いたプラズマイ ンジェクションやイオンビームミキシングなどの PVD 法により行われる.DLC 膜は,工具,金型,VTR 部品, DAT テープなどのコーティング膜として応用されてい る.さらに近年,電子放出材料としても注目されつつある.

# 参 考 文 献

- [1] E. Fujii et al., Jpn J. Appl. Phys. 32, L1448 (1993).
- [2] H. Maeda et al., J. Mater. Res. 10, 158 (1995).
- [3] M.D. Whitfield *et al.*, Appl. Phys. Lett. **68**, 290 (1996).
- [4] M.O. Aboelfotoh, IBM Tech. Disclosure Bull **24**, 557 (1981).
- [5] T. Sameshima et al., J. Appl. Phys. 3, 1281 (1991).
- [6] G. Kawachi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L2370 (1990).
- [7] Y. Andoh *et al.*, Nucl. Instr. Methods B 80/81, 1197 (1993).
- [8] N. Kumar et al., Solid State Technol. 38, 71 (1995).
- [9] F.J. Himpel et al., Phys. Rev. B 20, 624 (1979).

NII-Electronic Library Service