

安武 潔

大阪大学大学院工学研究科・教授

大気圧プラズマ科学に基づく新たな Si 材料創成プロセスの開発

## §1. 研究実施体制

(1)「安武」グループ

① 研究代表者: 安武 潔 (大阪大学 工学研究科、教授)

② 研究項目

- ・金属級 Si を原料とする高効率  $\text{SiH}_4$  製造プロセスの開発
- ・高純度 Si 材料創成プロセスの開発
- ・高圧力プラズマの基礎物性解明
- ・ 表面反応過程の解析

## §2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

本研究は、高能率・低環境負荷の新しい  $\text{SiH}_4$  製造法として、高圧力プラズマ中で生成した高密度 H ラジカルを用い、金属級 Si 原料から直接  $\text{SiH}_4$  を生成する技術を開発することを目的とする。本方法により生成した  $\text{SiH}_4$  の高純度化手法の確立、形成した Si の不純物分析による実証、および高効率  $\text{SiH}_4$  生成のためのプロセス開発と表面反応機構の解明を目指した研究を行っている。本年度は主として、1) 新装置による Si エッチング実験、2) P 除去技術の開発、MG-Si 原料からの高純度 Si 形成、3) 高圧力プラズマ中の H ラジカル密度の測定、および 4) 第一原理分子動力学シミュレーションを行った。

1) 金属級 Si を原料とする高効率  $\text{SiH}_4$  製造プロセスの開発

Si エッチング速度は、原料温度が約  $70^\circ\text{C}$  で最大となる<sup>3)</sup>。プラズマによる温度上昇を抑えるため、原料 Si を高効率に冷却するための機構を備えた新装置を開発した。開発した冷却機構の効

果を検証する実験を行い、動作条件を最適化することで Si エッチング速度を約 2 倍に高められることを示した。また、プラズマ条件(温度、電力、圧力、電極構造、ガス滞在時間)と SiH<sub>4</sub> 生成速度に関する基礎的データを取得した。その結果、現段階の最適条件において、投入電力 100 W あたりの SiH<sub>4</sub> 生成速度として、中間目標の 3 倍以上の速度(3.3 sccm)を達成した。

## 2) 高純度 Si 材料創成プロセスの開発

本方法で金属級 Si 原料から生成した SiH<sub>4</sub> ガスを用い、熱 CVD 法により形成した Si 膜中の不純物を分析した<sup>1)</sup>。図 1 に実験配置、図 2 に形成した Si 中の不純物濃度を示す。これまでに開発した B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 除去用熱分解フィルターを用いることにより、Si 中濃度として B < 1 ppm を達成した。P については、蒸気圧が高いため熱 CVD 工程で除去可能であり、P < 1 ppm を達成した。さら

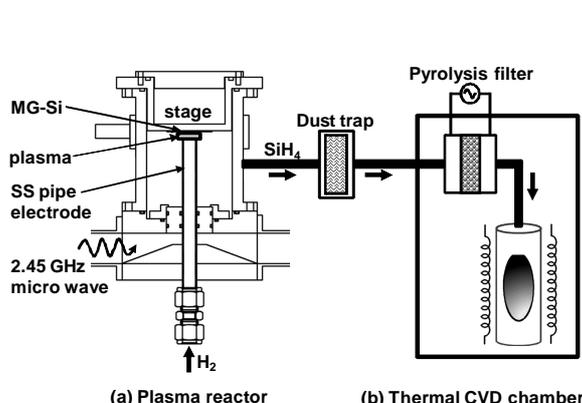


図1 金属級 Si 原料から生成した SiH<sub>4</sub> ガスを用いた熱 CVD プロセス

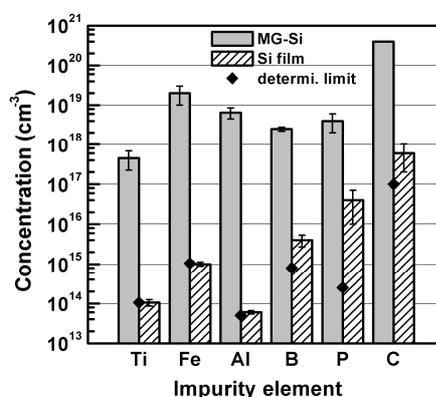


図2 金属級 Si および本方法により形成した Si 中の不純物濃度

に、種々の材料を用いたフィルターを試作し、赤外吸収法により PH<sub>3</sub> ガスの透過特性を調べた結果、開発したフィルターによる P 除去の可能性を見出した。また、C については、H エッチングの選択性、および SiH<sub>4</sub> と CH<sub>4</sub> の熱分解温度の差を利用することによって、金属級 Si 中に比べて 1/400 以下に低減できることを示した。その他の金属不純物については、H エッチングの選択性により除去可能である。具体的な Si 中濃度として、Fe ≤ 0.04 ppm、Al ≤ 0.001 ppm を得た。これらの値は、計測装置の定量下限以下である。現状において、SOG-Si としての最終目標濃度を達成可能であり<sup>1)</sup>、今後、さらに高純度の Si 生成の可能性を検討していく。

## 3) 高圧力プラズマの基礎物性解明

プラズマ物性の解明には、プラズマの内部パラメータやラジカル密度の定量が極めて重要である。本年度は、発光分光によるアクチノメトリ法の適用可能性を検討した結果、本研究における高圧力、狭ギャッププラズマ中の H ラジカル密度の測定が可能であることが明らかになった。今後、高効率プロセス開発のため、SiH<sub>4</sub> 生成速度から求められる H ラジカル密度と、プラズマ診断から

得られる H ラジカル密度との関係を明らかにし、H のエッチング寄与率を評価していく。

#### 4) 表面反応過程の解析

図3に、HラジカルによりSi(001)表面がエッチングされる素過程の模式図を示す。Hラジカルが1つずつ付加され(実線矢印:青)、SiH<sub>4</sub>生成(Siのエッチング)に至るが、逆過程としてHによる表面Hの引き抜き過程(破線矢印:青)、H<sub>2</sub>分子の熱脱離過程(実線矢印:赤)がある。第一原理分子動力学シミュレーション<sup>2)</sup>により、主要な反応確率の計算を行った結果、吸着Hの表面拡散によるダングリングボンド終端過程(実線矢印:緑)がエッチングを律速している可能性が示唆された。今後、全エッチング過程のシミュレーションを行いSiエッチング反応の律速過程を明らかにしていく。

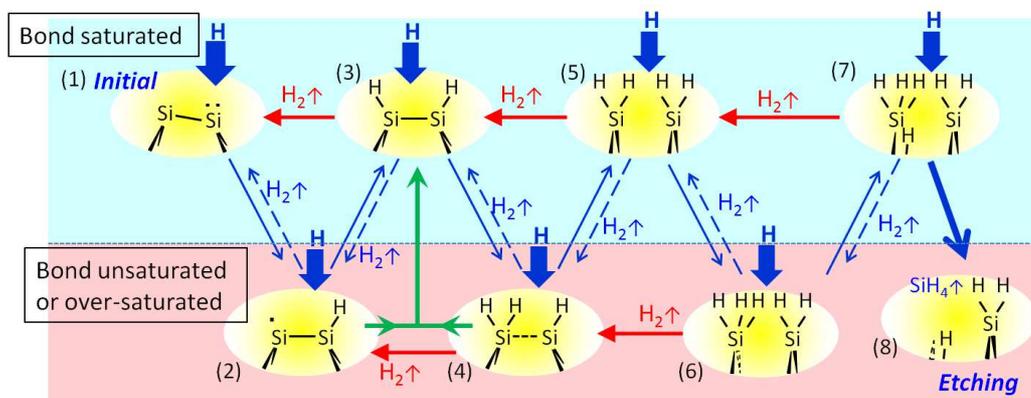


図3 HラジカルによるSiエッチングの素過程

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

1. H. Ohmi, T. Yamada, H. Kakiuchi and K. Yasutake, “Purified Silicon Film Formation from Metallurgical-Grade Silicon by Hydrogen Plasma Induced Chemical Transport”, Jpn. J. Appl. Phys. vol. 50, No. 8, pp. 08JD01-1-6, 2011 (DOI: 10.1143/JJAP.50.08JD01)
2. Kouji Inagaki, Ryota Kanai, Kikuji Hirose and Kiyoshi Yasutake, “First-Principles Molecular-Dynamics Calculations on Chemical Reactions and Atomic Structures Induced by H Radical Impinging onto Si(001) $2 \times 1$ :H Surface”, J. Nanosci. Nanotechnol. vol. 11, No. 4, pp. 2952-2955, 2011 (DOI: 10.1166/jnn.2011.3905)
3. Takahiro Yamada, Hiromasa Ohmi, Kohei Okamoto, Hiroaki Kakiuchi and Kiyoshi Yasutake, “Effects of Surface Temperature on High-Rate Etching of Silicon by Narrow-Gap Microwave Hydrogen Plasma”, Jpn. J. Appl. Phys. vol. 51, No. 10, 2012 (in press)