

## 審査の結果の要旨

氏名 ディアズ ホセマリオ アバンテ

近年著しい展開を示す大面積デバイス分野では、高品質デバイスの基幹となる薄膜シリコン製造プロセスが全コストの 50%以上を占め、シリコン原料不足も顕在化し始めており、従来技術に代わる、高効率原料利用、高品質薄膜の低温・高速堆積の相反する要求を両立する革新的な結晶系シリコン薄膜化技術が切望されている。これを背景に、本論文は、半ば等閑された数 Torr 前後の中間的圧力領域のメゾプラズマに着目し、その中核を成すナノクラスターのその場計測に基づくメゾプラズマエピタキシー技術の学術基盤展開と、低温高速エピタキシャル薄膜堆積技術確立を目指した研究をまとめている。

本論文は以下の五章から成る。

第一章は序論であり、大面積シリコンデバイスの中でも特に太陽電池応用に関わる技術動向と技術要求、多様なエピタキシャル薄膜堆積技術の原理並びに現状と将来展開に向けた課題について詳述し、学術的、技術的観点より本研究の位置付け、目的を明確化している。

第二章では、メゾプラズマ CVD に関連する先行研究をまとめ、従来のシリコン薄膜堆積技術と対比しながら、メゾプラズマの特徴、基本的堆積機構の相違点について詳述されている。具体的には、低ガス温度( $T_g$ )でありながら、電子温度( $T_e$ )が低いためイオン衝撃が抑制され( $T_e < 1\text{eV}$ ,  $1 < T_e/T_g < 10$ )、加えてプラズマフローによる高原料ガス流束を特徴とすることから、従来の低圧プラズマや熱プラズマとは異なるプラズマ特性を有することを示唆している。またプラズマ分光により原料シランガスの完全分解に伴うプラズマ内部での原子状シリコンを確認し、基本堆積機構は基板直上でのプラズマガスの凝縮に伴い成膜前駆体が形成されること、境界層が前駆体形成制御に重要であることを示している。

第三章はメゾプラズマ CVD で実現する低温高速エピタキシーの特徴をまとめている。具体的には、圧力を 6Torr に固定して、成膜過程に大きく影響を与えるシラン原料ガス流量、基板温度に注目し、薄膜組織と電気特性との相関について詳細に調査している。特筆すべき結果として、高周波入力 22kW にて、350°C 程度の低温でありながら、40nm/sec を超える堆積速度にてエピタキシャル薄膜を高々 2sccm の  $\text{SiH}_4$  ガス流量で実現したこと、更にホール移動度で代表される電気特性も基板温度に依存せず、300 $\text{cm}^2/\text{Vs}$  程度の高い値を維持できることを挙げている。また、エピタキシャル成長速度が基板温度に影響を受けず原料ガス濃度に比例して増加することから、従来のエピタキシャル成長とは異なる成長モードである事を明らかにしている。

第四章では、プラズマ/基板境界層内(一数 100  $\mu\text{m}$ )で形成されるナノクラスターが低温高速エピタキシーを実現する決定因子であることを提唱している。具体的には、計測領域(散乱ベクトル)0.2~1.8 $\text{nm}^{-1}$ を 0.004 $\text{nm}^{-1}$ の精度でその場計測しうる実験室系 X 線小角散乱装置を組み上げ、メゾプラズマエピタキシャル成長時に、平均 2nm 程度の粒径を有するナノクラスターその場計測に世界に先駆けて成功した。特筆すべきは、球状クラスター表面の拡散的な電子構造を反映したスペクトルにより、シリコン原子が粗に結合し熱的に活性な状態にある所謂ホットクラスター様の基本構造を見いだしたこと、また多結晶成長時には 5nm 程度の大型で rigid なクラスターが形成され、これが多結晶化の一因となりうる事を見いだしたことである。本計測結果に基づいて、当該ナノクラスターが基板表面衝突に伴い原子へ分解され、これら熱的に活性な構成原子が低温でありながら十分に表面拡散しうることで低温高速沿面成長を実現させる基本メカニズムであると提案している。

第五章ではクラスター支援成長の特徴をシリコン薄膜表面でのプラズマ/基板間の相互作用

により考察している。特に水素原子の効果について検討し、その成膜機構への影響、メゾプラズマ環境下での役割、電気特性との相関を示している。具体的には、AFM による成長表面形態を精査すると共に Correlation function を用いた確率論的手法を併用して、エピタキシャル成長時のステップ成長を確証すると共に多結晶成長時には局所的な表面拡散が支配する成長モードである事、水素導入によりナノクラスター性状には顕著な変化は見られないが 220mTorr 以上の添加でステップ成長が促進される事を示している。またプラズマ照射に伴うシリコン表面の特異な形態を確認し、 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^2 \text{sec}$  程度と推算される極めて大きな原子状水素フラックスがメゾプラズマ環境では容易に得られ、本プロセスを特徴づける要因であることを示している。

第六章は総括であり本研究で得られた成果を総括している。

以上を要するに、本研究は、メゾプラズマ及び特異なナノクラスターについて焦点を絞り、既往の薄膜堆積機構とは異なるアプローチにより、新規低温高速エピタキシャル薄膜化技術を展開し大面積デバイス薄膜化技術、並びにプラズマプロセス分野に新たな視点を導入する成果として、材料工学に対する貢献は大きい。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。