

Cat-CVD装置の原理と特徴

1. Cat-CVDの原理
2. Cat-CVD装置の技術的キーポイント
3. Cat-CVDの特徴(プラズマCVDとの比較)

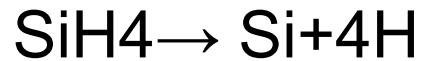
令和4年8月7日

APT代表

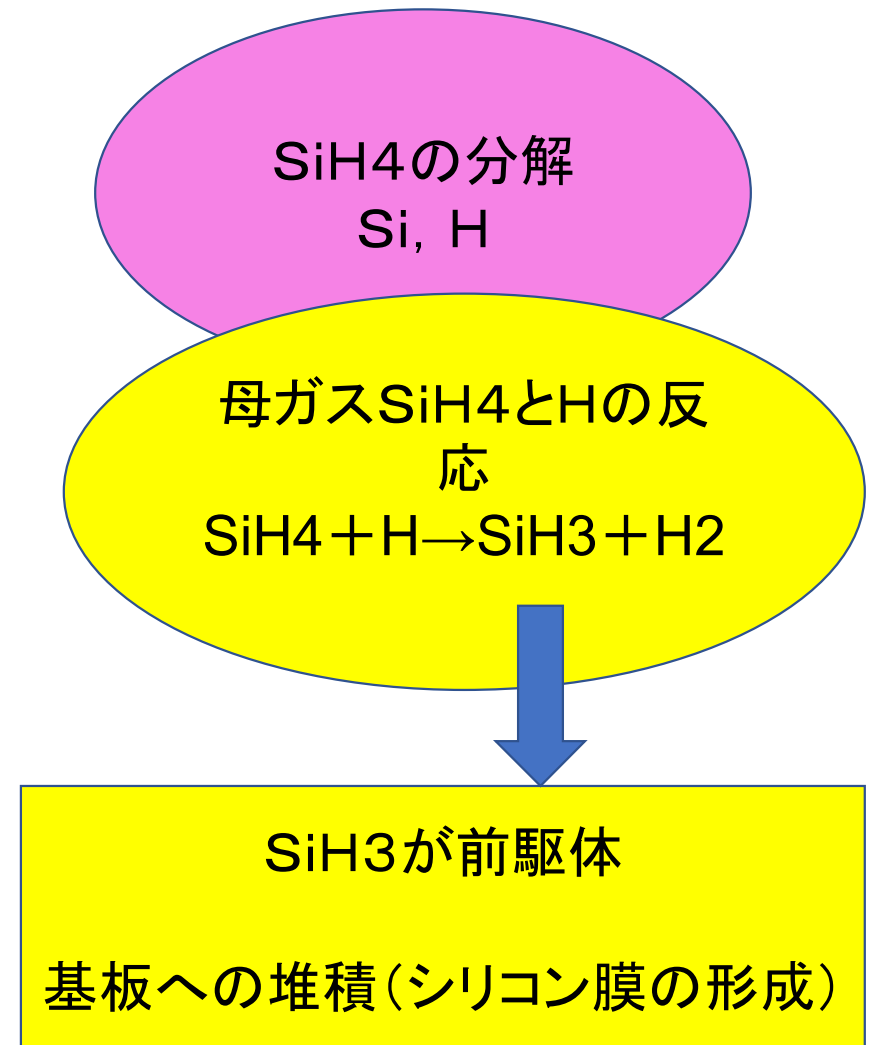
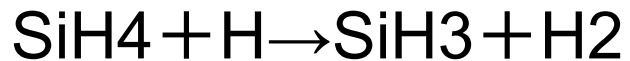
村田正義

1. Cat-CVDの原理

- 接触分解反応により、分解、吸着

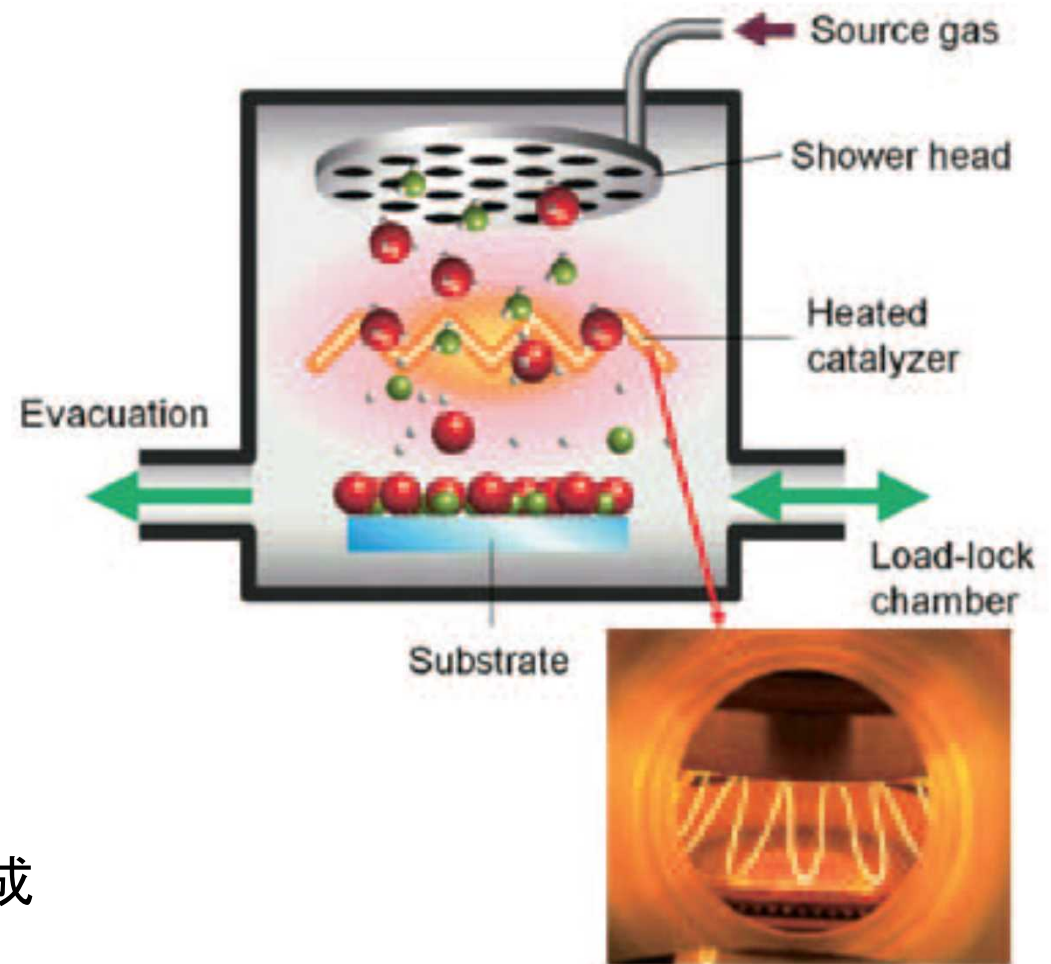


- 気相中で他の分子やRadicalと反応



Principle of Cat-CVD

- ① Chamber内に原料gasを導入し、触媒体に吹き付ける
- ② 加熱触媒体表面で**接触分解反応**により分解、吸着： $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 4\text{H}$
- ③ **Radical**として気相中に放出、拡散移動
- ④ 気相中で他の分子やRadicalと反応： $\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$
- ⑤ **SiH₃ Radical**が基板に到達し、薄膜を形成



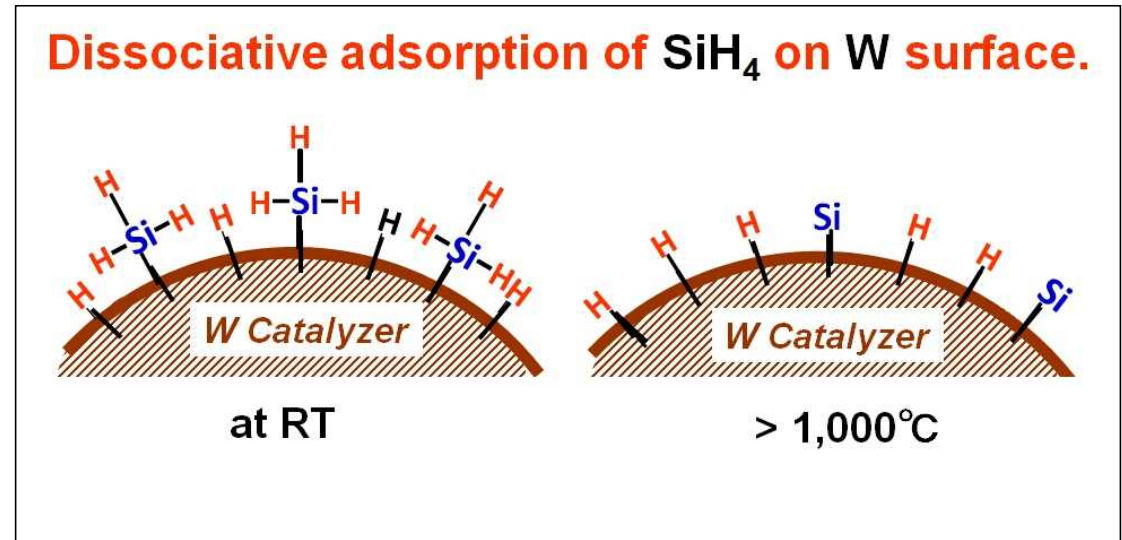
(出典) 大平圭介・松村英樹、触媒化学気相堆積法による薄膜形成、表面科学Vol. 31, No. 4, pp. 178-183, 2010

Principle of Cat-CVD

(出典)

国立大学法人 北陸先端科学技術大学院大学

Japan Advanced Institute of Science and Technology, Hideki Matsumura Laboratory



吸着反応と、脱離反応が発生:

・ SiH_4 の分解自体は、熱反応ではない。解離吸着 (Dissociative adsorption) によってなされている(Wの表面温度が $1,000^\circ\text{C}$ 以上では、W表面には、Wの結合サイトを5個使った、 W-Si と、 $4 \times (\text{W-H})$ の形しか存在できなくなる)

Wの温度が $1,000^\circ\text{C}$ 以上で W-Si と $4 \times (\text{W-H})$ の形になる際、 W-H の結合からは、比較的容易にH原子が熱脱離する。 W-Si の結合は外れにくく、一部は残ってシリサイドを作る。

Siの熱脱離を増速し、このシリサイド化を防止するために、Cat-CVD法では、 SiH_4 の分解の際に、W触媒体温度を $1,800^\circ\text{C}$ 位にまで上げる。触媒体温度を高温にするのは、 SiH_4 を熱分解するためではなく、シリサイド化を防止するためである。

Cat-CVD／製膜過程（1／3）

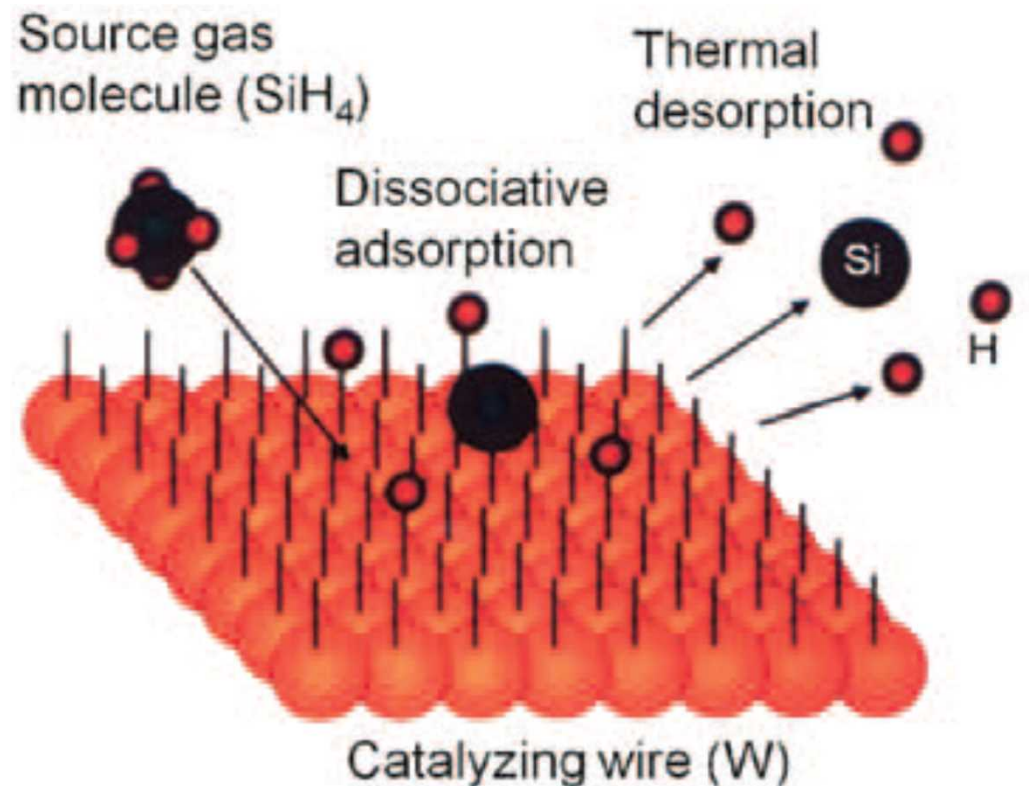
W 表面におけるSiH₄の分解過程

(1) W 表面に到達したSiH₄分子は、触媒温度が1000°C以上であれば、

Si と4 つのH に分離してW に吸着する（解離吸着）。

なお、解離吸着の形態はガス分子の種類に依存し、すべての種が単独の原子にまで分解されるわけではない。

(2) 触媒体表面に吸着した種は、W触媒体が高温であるため、分離したまま気相中に放出される（熱脱離）。



(出典)大平圭介・松村英樹、触媒化学気相堆積法による薄膜形成、表面科学Vol. 31, No. 4, pp. 178-183, 2010

Cat-CVD / 製膜過程 (2 / 3)

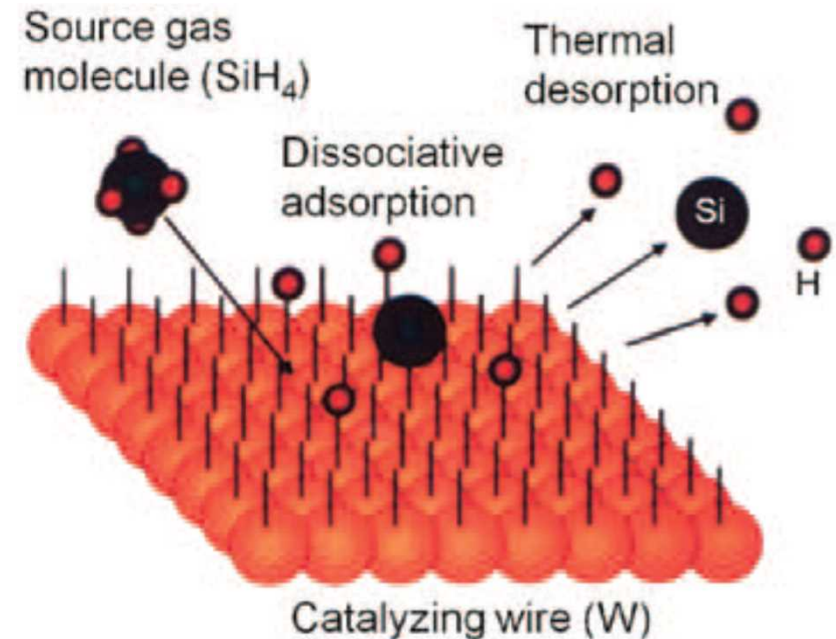
(3) 放出されたH ラジカルの一部は、
未分解のSiH₄分子と、気相中で



という過程で反応する。

この結果、

良質な非晶質Si (amorphous Si, a-Si) 膜および
微結晶シリコン (μc-Si) 膜形成の前駆体である
SiH₃ラジカルが生成される



● 反応式は重要 $\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$

(出典) 大平圭介・松村英樹、触媒化学気相堆積法による薄膜形成、表面科学Vol. 31, No. 4, pp. 178-183, 2010

Cat-CVD / 製膜過程 (3 / 3)

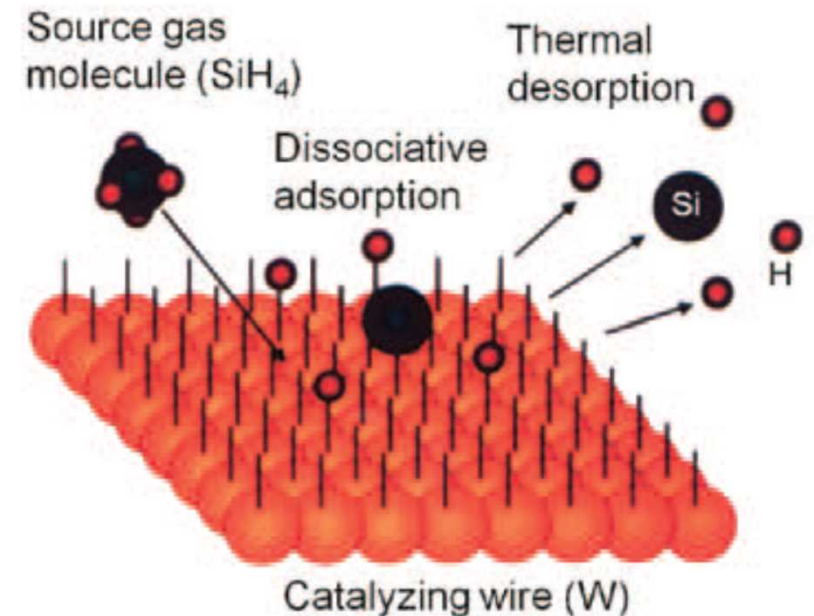
Cat-CVD での製膜では、

●製膜圧力Pと触媒体-基板間距離Dの積: PDと
Cat-CVD a-Si 膜の膜質には相関があり、最適
条件が存在する。

●Cat-CVD における原料ガス分解について注意
すべきことは、「ガス分子は熱分解されていない
⇒吸着される」、ということである。

●触媒体を高温にするのは、Siの熱脱離を促進
するのが目的である。

ガス分子は解離吸着の時点で、分解完了してい
る



●圧力Pと代表的距離Dの積=PD積

PDが0.02 ($\text{Pa}\cdot\text{m}$) 以下: 分子流、 0.68 ($\text{Pa}\cdot\text{m}$) 以上: 粘性流

(出典) 大平圭介・松村英樹、触媒化学気相堆積法による薄膜形成、表面科学Vol. 31, No. 4, pp. 178-183, 2010

2. Cat-CVD装置の技術的キーポイント

①W線のシリサイド化による触媒機能劣化、断線

②W線の垂れ

③W線からの輻射加熱による

基板温度上昇

④原料ガスの供給・排出の均一化

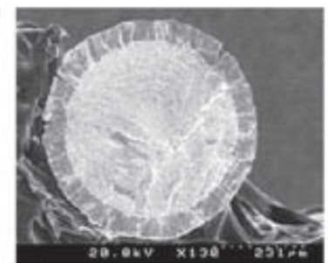
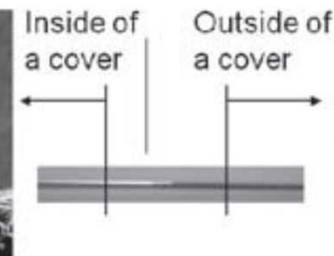
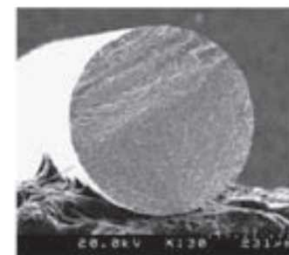
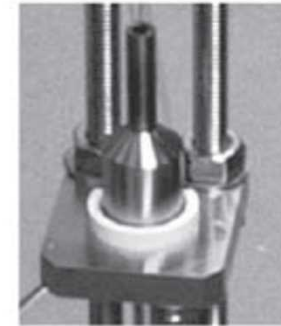
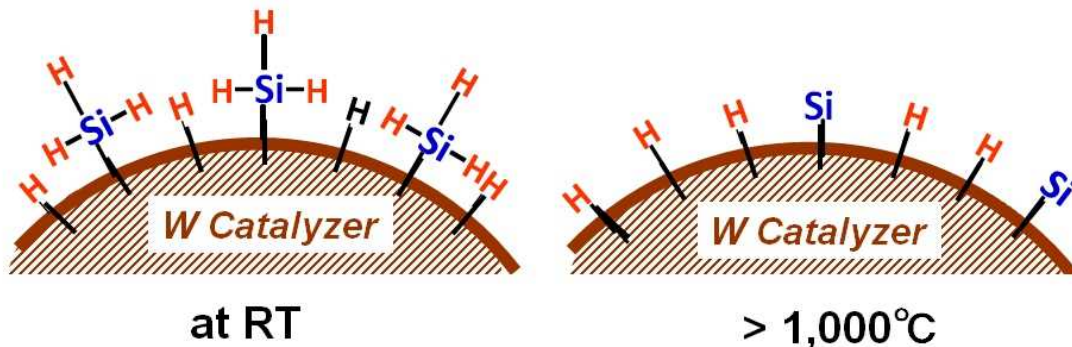
技術的キーポイント

①W線のシリサイド化による触媒機能劣化、断線

シリサイド化 ⇒ 吸着したSi原子が脱離しないで残ったもの

- 何故、シリサイド化するのか ⇒ W線の解離吸着反応により、WとSi結合が起こる
- WからSiを脱離させる方法は、熱脱離(1, 800°C以上の高温化)が効果的である。
脱離したSi原子は膜を形成する。

Dissociative adsorption of SiH_4 on W surface.



Photograph of a cap for the protection of the edges of a W wire from silicidation and cross-sectional SEM images of **the inside** and **the outside of a W wire** after exposure to SiH₄.

【問題】

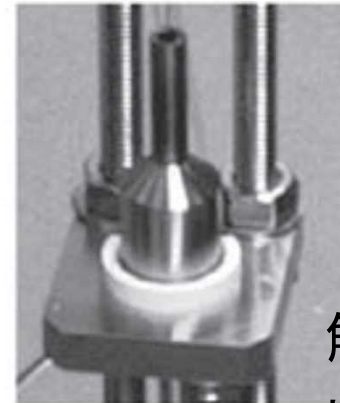
silicidation of

W wire

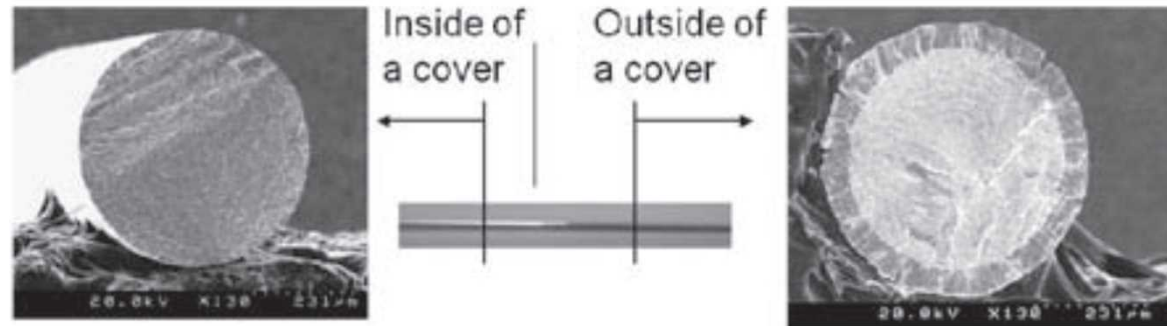
after exposure to SiH₄.

WSi₂の形成 → 触媒機能が劣化

W₅Si₃の形成 → 触媒機能が劣化



触媒体の
断面写真



(出典) 大平圭介・松村英樹、触媒化学気相堆積法による薄膜形成、表面科学Vol. 31, No. 4, pp. 178-183, 2010

シリサイド化発生の場所(条件)／対策の要点

シリサイド化の原因(現象)

- (1) W線とSiH₄を接触させれば、常温でも起きる現象である。
- (2) W-Siの結合を分離させるには、
1, 800°C程度以上の高温化が必要である。



対策の要点

- 給電線と真空容器壁に接地の電流導入端子の接続部における
- SiH₄ガス接触防止
- 及び温度制御



シリサイド化発生場所

- (1) 給電部材で、SiH₄ガスと接触する部分
- (2) 温度が低い部分(1800°C以下の部分)

技術的キーポイント

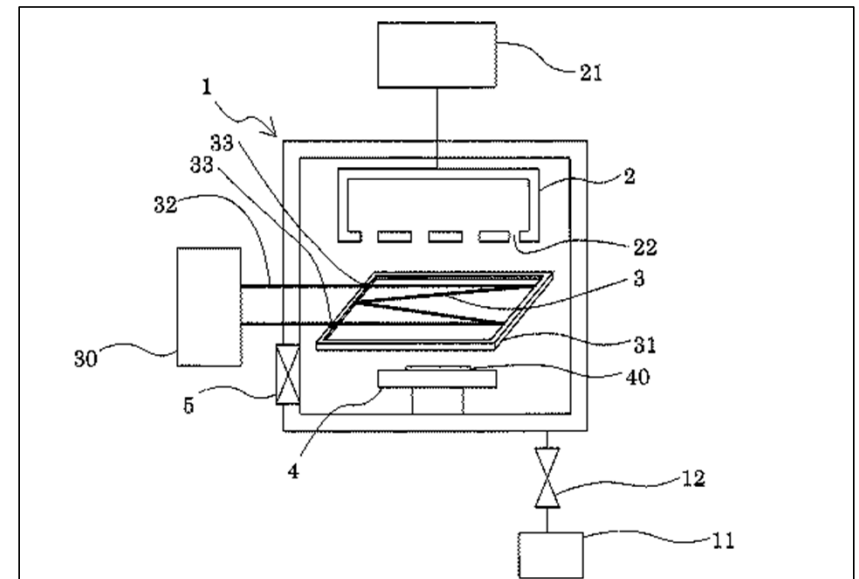
②W線の垂れ(横型の場合)

垂れの原因(現象)

●垂れの原因は、熱膨張によるW線の伸張である。

W線の垂れの問題

- (1) 高温媒体と基板との距離が不均一になる。
- (2) この結果、生成物(Si, H, SiH₃等)の到達確率や輻射熱による基板の温度上昇も不均一になる。
- (3) 製膜速度や膜質の不均一性をもたらす。



技術的キーポイント

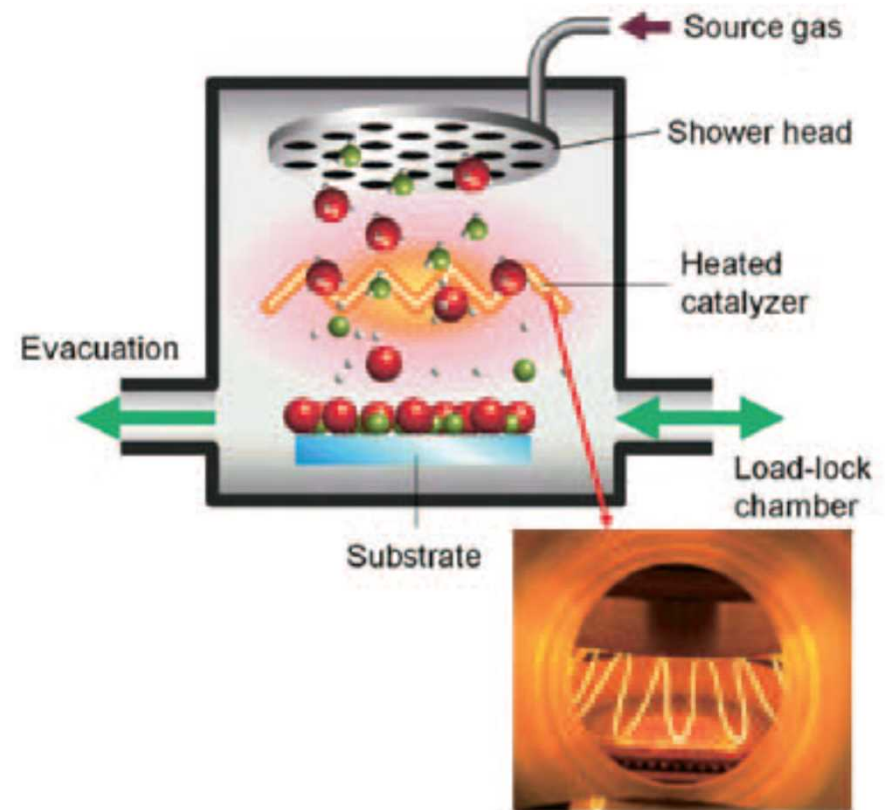
③W線からの輻射加熱による基板温度上昇

問題

(1) W線(赤外線ヒータ)

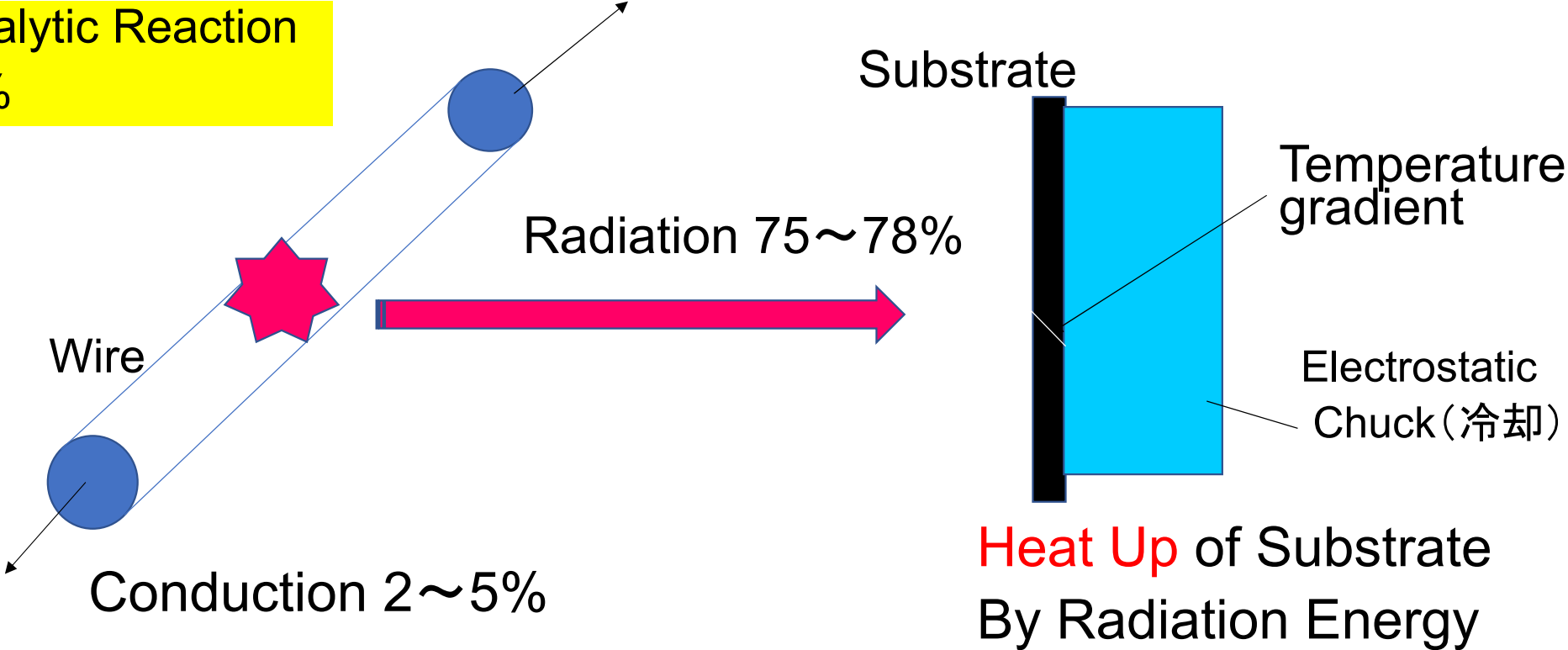
から放出される輻射熱により、
基板温度が上昇

(2) 基板温度制御が困難



Power Dissipation of Catalyzer

Catalytic Reaction
20%



(出典) 中山弘、有機触媒CVDによる有機・無機Hybrid材料の低温成長、表面科学、Vol. 31, No. 4 (2010)、184-190

Power Dissipation of Catalyst (実験で確認)

Power Dissipation of Catalyst W_f

$$W_f = I^2 R = A \epsilon \sigma T_f^4 + \Delta E_{\text{cat}} + \Delta E_{\text{th}}$$

Radiation 75~78%

Conduction 2~5%

Catalytic Reaction 約20%

ここで、 W_f はW線の消費電力、 T_f はW線の温度、 A はW線の表面積、 ϵ はW線の放射率、 σ はStefan Boltzmann Constantある。

$A \epsilon \sigma T_f^4$ はPhotonにより散逸する項である。

ΔE_{cat} は、化学反応によるEnergy散逸である。**20%程度が化学反応(Radical形成に)消費されていることが実験により判っている。**

ΔE_{th} はW線からの熱伝導および熱伝達によるEnergy散逸(約80%)である。

(出典) 中山弘、有機触媒CVDによる有機・無機ハイブリッド材料の低温成長、表面科学、Vol. 31, No. 4 (2010)、184-190

輻射加熱による基板温度の上昇

【基板保持に静電チャックを用いない場合】

触媒体温度 1900°C 、基板ホルダー温度 150°C の場合、

GaAs基板温度は、触媒体加熱開始後200秒においても飽和することなく 360°C 程度まで緩慢に昇温を続ける

【静電チャックを用いて冷却する場合】

触媒体加熱開始後20～40秒程度で、わずか 180°C で飽和する。

● 基板の熱伝導率が低い場合や基板と基板冷却装置との熱伝導が良くない場合は、触媒体からの輻射熱による基板の温度の上昇は避けられないという問題がある

(出典)増田淳、和泉亮、梅本宏信、松村英樹、触媒化学気相成長法／最近の進展と今後の展望、J. Vac. Soc. Jpn. Vol. 46, No. 2(2003)、92－97

技術的キーポイント

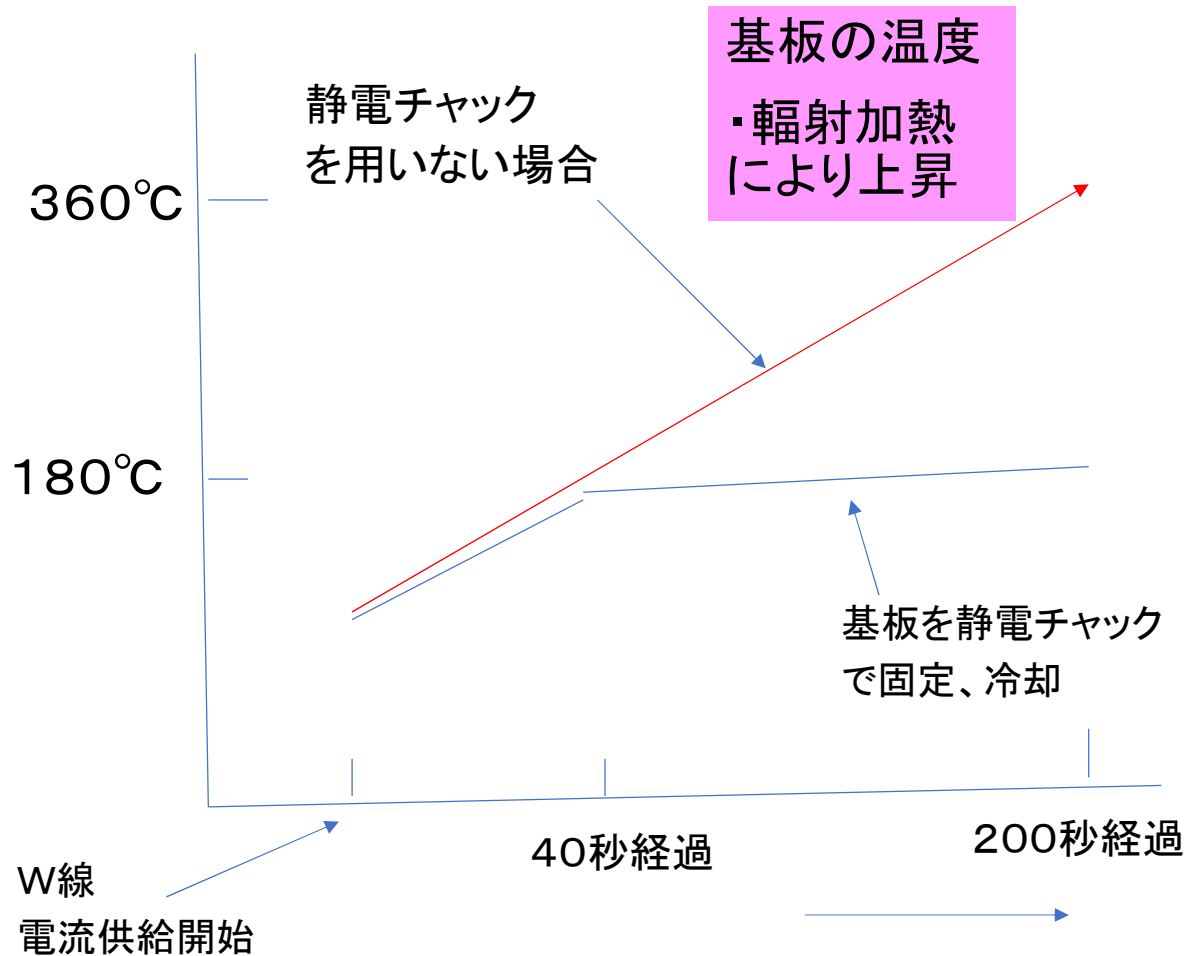
③W線からの輻射加熱による基板温度上昇

輻射加熱の原因(現象)

W線からの輻射加熱
=供給電力の約80%は
放射熱(輻射熱)、
その約5%は熱伝導となる

問題

基板温度の上昇
基板温度制御が困難



技術的キーポイント

④原料ガスの供給・排出の均一化

●製膜における圧力(a-Si: 0.5~1 Pa、SiNx: 3~10 Pa)は、
プラズマCVDの場合に比べて、低い。

cat-CVDによるa-Si製膜の場合、代表的距離0.1m~0.2mとして、PD積=0.1~0.2 Pa·m ⇒ 気体の流れは、分子流、と言える。

●また、製膜の主要ラジカルがSi原子及びH原子等であり、悪玉SiH₂の発生は無い。

原料ガスの供給:
シャワー型
ガス流れ、均一性重要。

ガス排出:
基板面積1mx1m以下:
基板保持台の周辺から排気
1mx1m以上の場合、
局所排気方式が必要

●流体力学の知見によると、圧力Pと代表的距離Dの積=PD積という。
PDが0.02(Pa·m)以下であれば、分子流。 0.68(Pa·m)以上であれば、粘性流。

【熱泳動】熱泳動とは、温度勾配のある気体中で高温側から低温側へ粒子が移動する現象である。

(ご参考) 粘性流・中間流・分子流

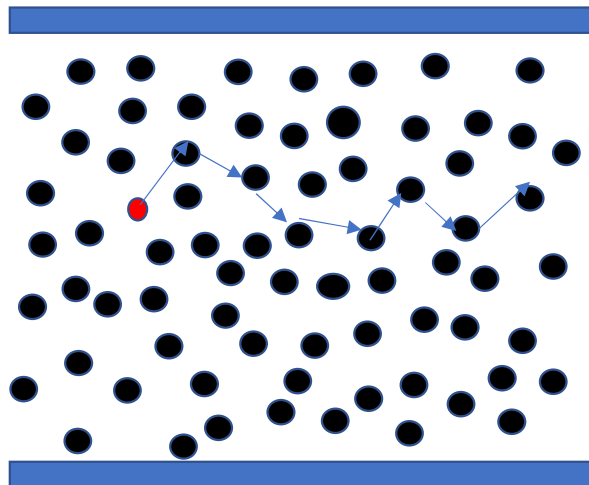
気体は多数の分子の集まりで、それぞれが分子の種類と温度で決まる平均速度で自由に飛び回っている(室温の場合、500 ~ 1500m/s 程度)。

分子の数は通常非常に多数(室温で1L 当たり $2.7E22$ 個)のため、分子同士は互いに衝突を繰り返している。

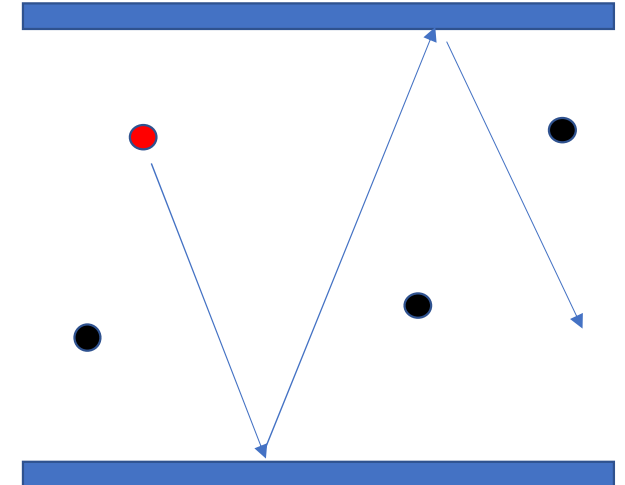
その衝突と衝突の間に飛ぶ距離の平均を「平均自由行程(mean free path)」

と呼ぶ。

粘性流



分子流



(ご参考) 高温雰囲気中で考慮すべき現象

Thermophoresis(熱泳動), diffusionphoresis(拡散泳動), photophoresis(光泳動)

- **熱泳動**は、粒子周囲の気体に温度勾配が存在する場合に起こる。粒子は低温側の気体分子よりも大きな運動量を高温側の気体分子より与えられ、その結果、粒子は高温側から低温側へ移動する。これが、熱泳動であり、粒子の低温壁面への沈着促進などに関係する。
- **拡散泳動**は、粒子が不均一な混合気体中に浮遊する場合に起こる。不均一な混合気体中では、それぞれの気体の濃度勾配によって気体分子が相互拡散を起こす。このような場合、粒子は分子量の大きな気体分子からより大きな運動量を受け取ることになり、その結果、粒子は重い気体の拡散する方向へ移動する。この現象が拡散泳動である。
- **光泳動**は、粒子にレーザー光のような強い光が一方向から照射された時、粒子および周囲の気体の温度に分布が生じ、その結果熱泳動と同じ効果で粒子が移動する現象である。

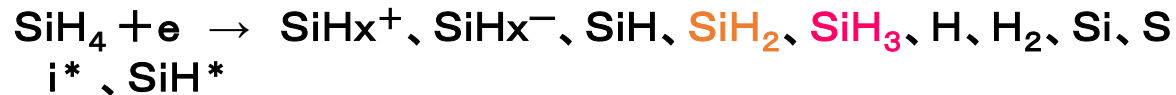
3. Cat-CVDの特徴(プラズマCVDとの比較)

- (1) 製膜原理の比較
- (2) 装置構成の比較
- (3) シリコン基板上に堆積したa-Si膜での比較
- (4) シリコン基板上に堆積したシリコン窒化(SiNx)膜での比較

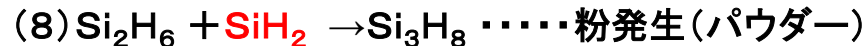
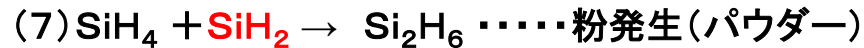
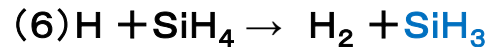
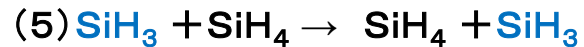
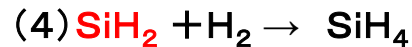
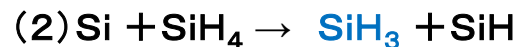
製膜原理の比較

プラズマCVDによる製膜(複雑な過程)

(1) 1次反応: **electron** が「SiH₄」に衝突



(2) 2次反応(中性分子)

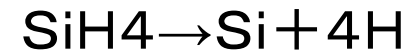


(3) 基板表面反応

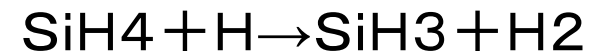
主として、**SiH₃**が良質の膜を形成。**SiH₂**は粗悪膜を形成。

cat-CVDによる製造膜 (単純な過程)

(1) 高温W線に「SiH₄」が吸着、脱着し、Si, H原子となって、拡散



(2) 気相中で、次の反応が発生する



(3) 基板表面反応

SiH₃が良質の膜を形成。

Cat-CVD装置とプラズマCVD装置の構成の比較

cat-CVDの特長

① cat-CVDは、Ion-Damage

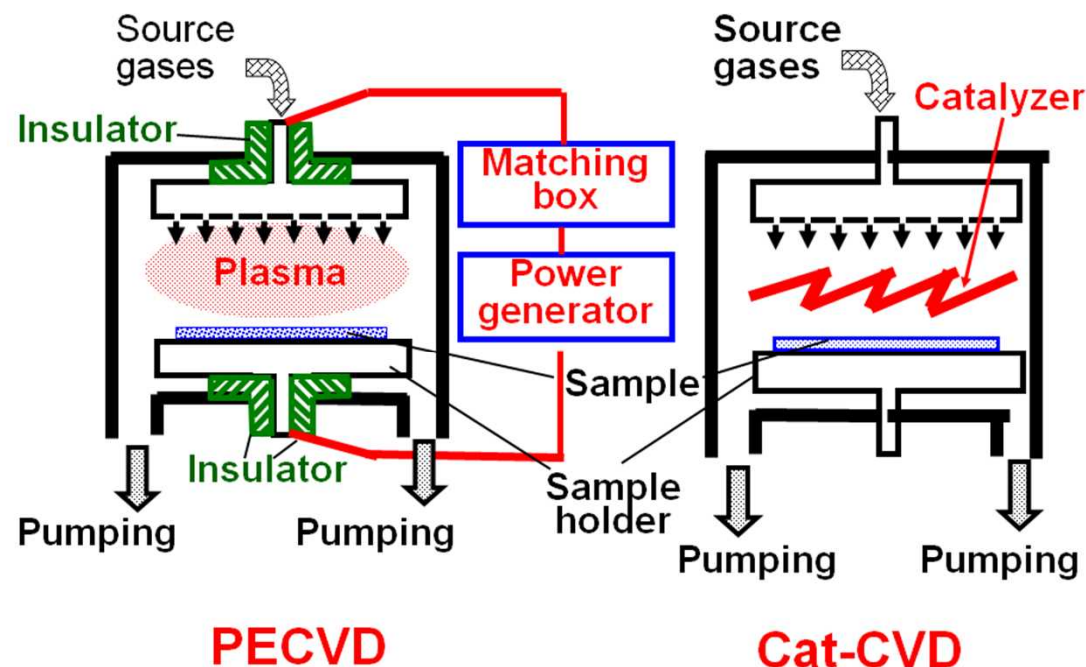
⇒ 原理的にない。

② Cat-CVD法における原料ガスの
利用効率

⇒ PECVD法の5倍～10倍、高い。

a-Si 膜で10 nm/s

SiN_x膜で7 nm/s



(出典) 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学

Japan Advanced Institute of Science and Technology, Hideki Matsumura Laboratory

Cat-CVDの特徴(成膜条件、典型例)

| | a-Si | SiNx |
|--------------------|----------|----------|
| 触媒材料 | Tungsten | Tungsten |
| Tungsten 温度 | 1,750°C | 1,800°C |
| Wと基板の距離 | 12 cm | 8 cm |
| 圧力 | 0.5~1 Pa | 3~10 Pa |
| 基板温度 | 90~300°C | 250°C |
| SiH4流量 | 10 sccm | 4~8 sccm |
| NH3流量 | | 250 sccm |
| | | |

(出典) 松村英樹: 研究終了報告書: 戦略的創造研究推進事業CREST(平成22年10月~平成28年3月)

Cat-CVD装置とPECVD装置の比較

| | Cat-CVD装置 | Plasma-CVD装置 |
|-----------------|---------------|-----------------------------|
| i 型 | 容易に形成 膜質良好 | 容易に形成 (下地に、ion damage発生) |
| p 型(B doping) * | 困難 * | OK (下地に、ion damage発生) |
| n 型(P doping) | OK | 容易 (下地に、ion damage発生) |
| SiNx | 容易に形成 膜質良好 | OK (下地に、ion damage発生) |

●筆者のコメント Cat-CVD装置は、B dopingができない(困難)。B₂H₆が原料ガスであれば、触媒反応温度より遙かに低い温度で、熱分解する。その結果、Bドーピング制御が困難。

(* 出典) 松村英樹: 研究終了報告書: 戦略的創造研究推進事業CREST(平成22年10月~平成28年3月)

Cat-CVD装置とP-CVD装置の比較／シリコン基板の上に堆積したa-Si膜

【特徴／真性非晶質Si膜】

超高分解能走査透過型電子顕微鏡 (STEM)を用いた観察像



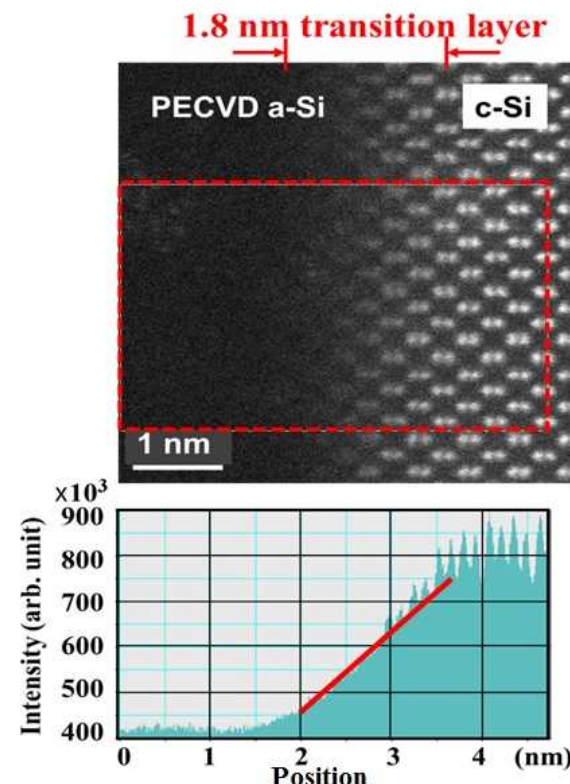
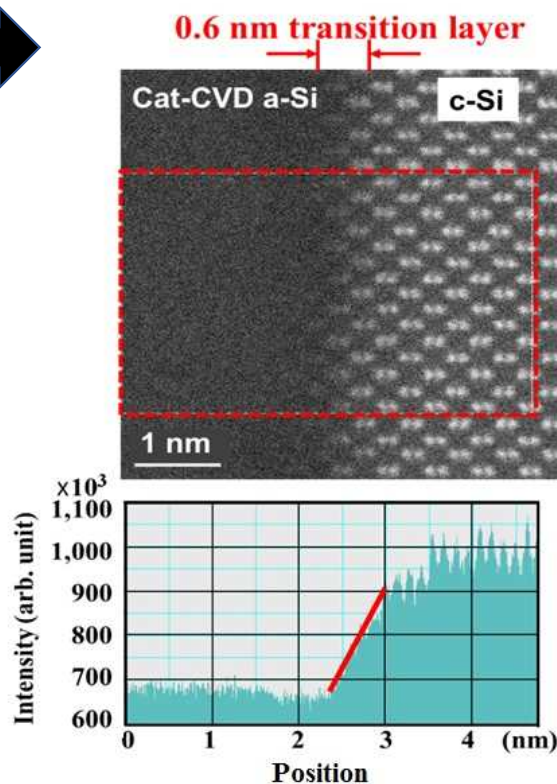
Cat-CVD a-Si/c-Si界面

・・・Si基板表面から、Si-SiのPairが2つ程度見えたとこで、a-Si層が形成されている。

PECVD a-Si/c-Si界面: Si基板表面から、Si-Si pairが4、5個見えながらゆっくり画像が薄れてa-Si層になっいる。

⇒ Plasma Damageにより、界面に凹凸ができる

⇒ 界面は、Cat-CVDが優れている



(出典) 国立大学法人 北陸先端科学技術大学院大学

Japan Advanced Institute of Science and Technology , Hideki Matsumura Laboratory

Cat-CVDとP-CVDの比較／シリコン基板上に堆積したシリコン窒化(SiNx)膜

【特徴／シリコン窒化(SiNx)膜の比較】

・膜密度の比較

Cat-CVD法: SiH₄とNH₃の混合ガスからシリコン窒化(SiNx)膜を形成

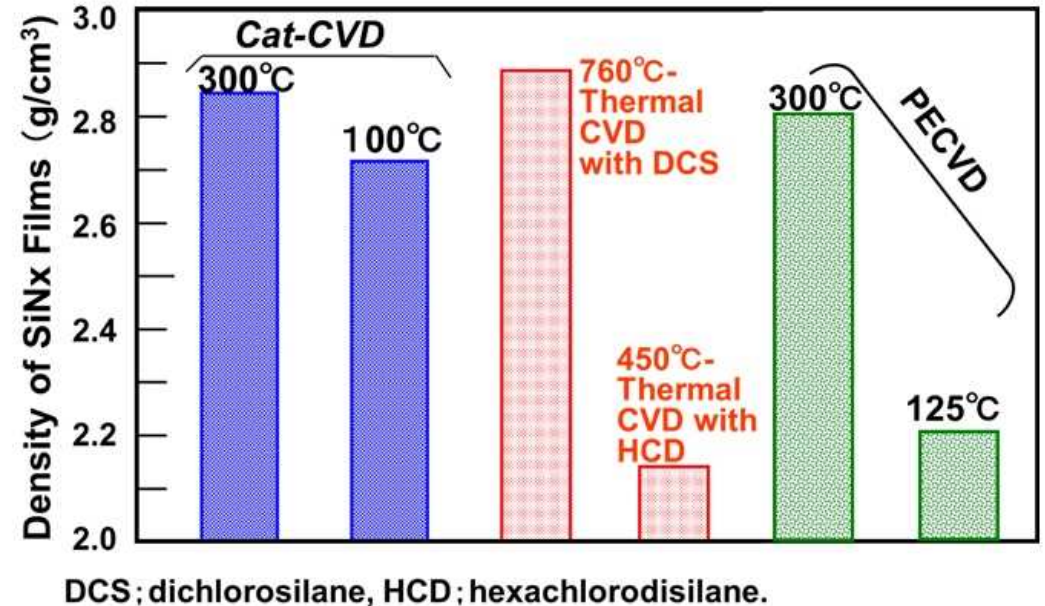
・熱CVD法;

原料としてDCS (Di-Chloro-Silane) を用いて760°Cの熱CVD法で作製した膜

HCD (Hexa-Chloro-Disilane) を用いて450°Cの熱CVD法で作製した膜、

・PECVD法

25°Cと300°Cの基板温度でPECVD法で作製した膜

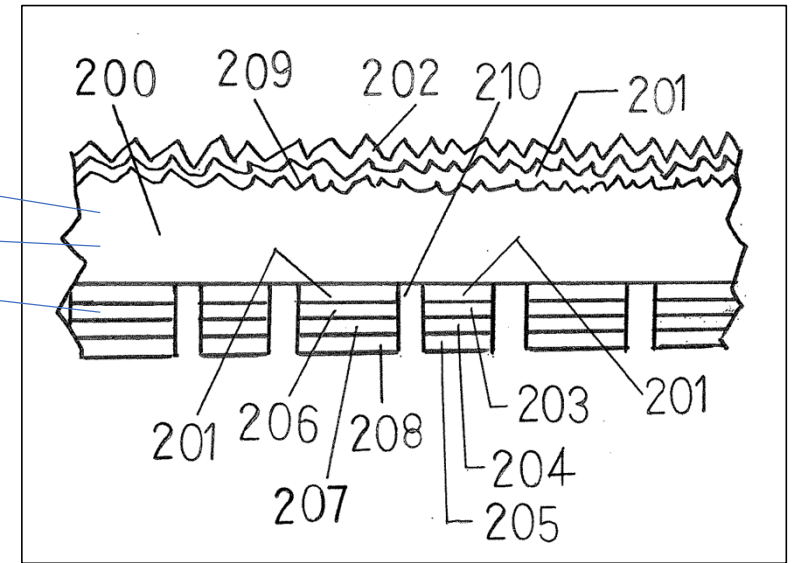


(出典) 国立大学法人 北陸先端科学技術大学院大学

Japan Advanced Institute of Science and Technology, Hideki Matsumura Laboratory

Cat-CVDの特徴

積層膜
SiNx
a-Si
c-Si wafer



- (a) SiH₄ の分解 $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 4\text{H}$
- (b) B₂H₆ の分解 $\text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{BH}_3 + \text{BH}_3$
.....B₂H₆の熱分解
- (c) PH₃ の分解 $\text{PH}_3 \rightarrow \text{P} + 3\text{H}$
- (d) HIT表面の積層膜の性能の良さ／比較

- 1番(最高) c-Si表面／Cat-CVD i型a-Si／Cat-CVD SiNx
- 2番 c-Si表面／SiO₂膜(溶液酸化膜+熱処理)
- 3番 c-Si表面／PECVD i型a-Si／PECVD SiNx

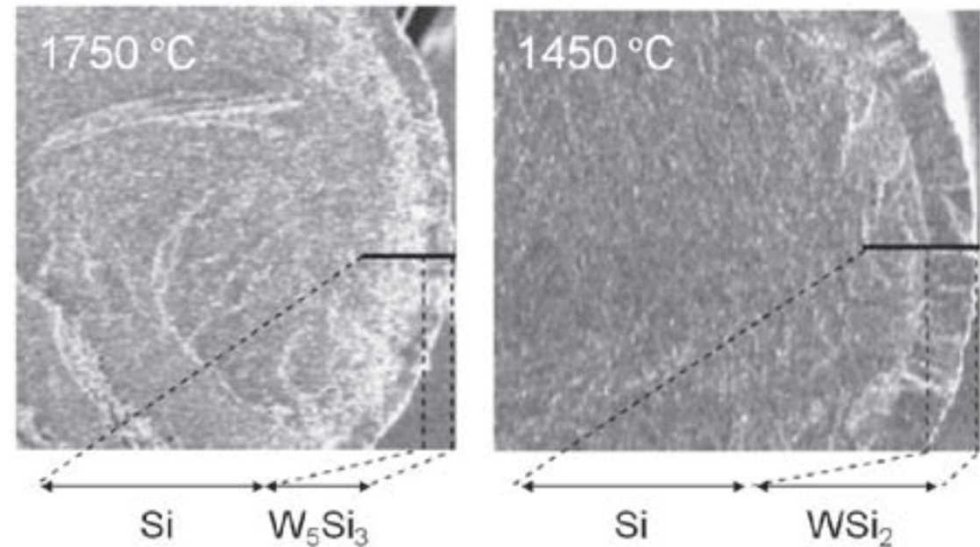
(出典) 松村英樹: 研究終了報告書: 戦略的創造研究推進事業CREST(平成22年10月～平成28年3月)

Cat—CVDの問題 Cross-sectional SEM images of W catalyzer after 30-min exposure to SiH₄ at T_{cat} of 1750°C and 1450 °C.

【問題】

silicidation of
a W wire
after exposure to SiH₄.

触媒体の
断面写真



組成分析から、温度1450°Cでは WSi₂, 1750°Cでは W₅Si₃が形成されていることが判る。

これは、触媒体温度が低いほど熱脱離せずにWと化合物層を形成するSiの割合が増加し、よりSi組成の多いシリサイド層が形成されたためと考えられる。WSi₂の放射率はWやW₅Si₃と比べて大きいため、輻射によるエネルギー損失により触媒体温度が低下し、さらに熱脱離が起こりにくくなり、厚いシリサイド層形成、ひいては断線を引き起こす。

(出典)大平圭介・松村英樹、触媒化学気相堆積法による薄膜形成、表面科学Vol. 31, No. 4, pp. 178-183, 2010

PECVD／Cat-CVDの比較(纏め／筆者のコメント)

| | 特長 | 筆者のコメント |
|------------------|---|---|
| (1)膜質 | Cat-CVDは、PECVDに比べ、水素含有量が少ない(Si-H結合が少ない)。 | i型a-Si, SiN _x の製膜では Cat-CVDが良い 。ただし、 Cat-CVDはB doping 困難 |
| (2)製膜速度 | i型a-Si膜: Cat-CVD: 10nm/s、PECVD: 1nm/s | Cat-CVDが速い |
| (3)大面積化 | 両者とも、1.1m x 1.4m程度 | |
| (4)Self-Cleaning | Cat-CVDは、困難。2400℃の高温の方法があるが、 困難 。 | PECVDは、NF ₃ のPlasma生成で容易 |
| (5)原料ガスの消費量 | Cat-CVDは、PECVDの1/10程度 | Cat-CVDが良い |
| (6)消費電力 | 両者、同様。 | |
| (7)装置製作上の困難性の有無 | Cat-CVD・・・ 触媒体(Tungsten)の劣化、断線あり PECVD・・・ 成膜室にPowderが発生⇒Maintenance 必須 | Cat-CVD(i型、SiN _x)と、PECVD(p型、n型)の組み合わせが良い |
| (8)装置製作費用 | 両者、同様。 | |

(出典) ・ULVAC TECHNICAL JOURNAL No.67 2007,30-34

・国立大学法人 北陸先端科学技術大学院大学 Japan Advanced Institute of Science and Technology , Hideki Matsumura Laboratory

Cat-CVDの特徴 (SHJ型太陽電池への応用 / 筆者のコメント)

| | 特徴、問題 | 判定 = Murata's Comment |
|-----------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| (1) p, i, n膜、SiNX膜 | i型膜に好適、SiNX膜に好適 | i型a-Si, SiNXの製膜に、採用 |
| (2) 大面積化 | 基板size: 1.1mx1.4m, 膜の均一性±5%(ULVAC) | |
| (3) Self-Cleaning | Cat-CVDは、2400°Cの高温のため、困難。 | 村田方式特開2019-014976で解決 |
| (4) 基板温度の制御 | ElectroStatic-Chuckを採用、 | 村田方式特開2019-011517で解決 |
| (5) 触媒体 (Tungsten) の劣化、断線あり | Catalyzer(W)とSiH4の化学反応が発生、低温部で断線する | 村田方式特開2019-014976で解決 |
| (6) SHJ型PV製造への応用 | ULVACが採用との 情報がある | HIT太陽電池製膜装置の構成 = Cat-CVD + PECVD |

* (出典)・ULVAC TECHNICAL JOURNAL No.67 2007,30-34

・国立大学法人 北陸先端科学技術大学院大学 Japan Advanced Institute of Science and Technology , Hideki Matsumura Laboratory

終わり

ご精読、ありがとうございます。