

## ランガサイト結晶振動子を用いたその場測定による $\text{SiHCl}_3\text{-BCl}_3$ 混合系 化学気相堆積の観察

### *In-Situ* Observation of Chemical Vapor Deposition in $\text{SiHCl}_3\text{-BCl}_3$ System

横国大院工<sup>1</sup>, 齋藤 あゆ美, <sup>○</sup>宮崎賢都, 松井美沙子, 羽深 等

Yokohama Nat. Univ.<sup>1</sup>, Ayumi Saito<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Kento Miyazaki<sup>1</sup>, Misako Matsui<sup>1</sup> and Hitoshi Habuka<sup>1</sup>

Email: habuka1@ynu.ac.jp

【序論】化学気相堆積(CVD)法の詳細をその場で測定するためにランガサイト結晶振動子(LCM)を用いる方法[1]が提案され、室温~600°Cの幅広い温度域において雰囲気流体の性質に加えて成膜による重量増加をその場で捉え得ることが報告[2-4]された。今後は、高濃度ドーピングや混合組成の膜を形成する場合に備えて、成膜原料が複数の場合についても反応機構を把握することが期待される。そこで、本研究では、トリクロロシラン( $\text{SiHCl}_3$ , TCS)に塩化ホウ素 ( $\text{BCl}_3$ ) を加える場合を想定し、TCS と  $\text{BCl}_3$  の混合系における成膜の様子を LCM 振動数変化を用いて観察した。

【実験】実験装置を Fig. 1 に示す。石英ガラス製の反応容器内に LCM (10 MHz) とシリコンウェハを取り付けた。1 気圧の水素ガス雰囲気において、ハロゲンランプを用いて室温~600°Cまで加熱した。LCM の振動数が安定したことを確認した後、反応ガスを導入して振動数変化を測定し、薄膜成長の様子を考察した。

【結果と考察】400, 470, 570°Cにおいて水素に  $\text{BCl}_3$  を種々の濃度で混合した場合の振動数変化の様子を、Fig. 1 に示す。400°Cにおいては、 $\text{BCl}_3$  の濃度を増加させた際に流体物性 (密度・粘度) に応じて振動数が段状に減少するものの、その後は一定に保たれることから、表面化学反応に基づく成膜は生じていないものと判断された。470°Cにおいては、 $\text{BCl}_3$  濃度変化による段状の変化を呈した後に極めて穏やかに経時的な振動数減少が認められた。更に、570°Cにおいては経時的な振動数の減少が明らかに認められた。これにより  $\text{BCl}_3$  は 470°C付近で成膜を伴う化学反応を開始すると考えら、TCS の成膜最低温度が 470°C付近[4]であることを併せると、500°C付近の低温においても  $\text{BCl}_3$  を用いてシリコン中にホウ素をドーピングできると予測された。そこで、400~570°Cにおいて TCS と  $\text{BCl}_3$  を混合したところ振動数の減少が観察され、混合した場合にも 470°C付近で成膜を伴う化学反応が開始されることが把握された。

【結論】ランガサイト結晶振動子を用いて、室温~600°Cにおいて  $\text{BCl}_3\text{-H}_2$  混合ガス、 $\text{TCS-BCl}_3\text{-H}_2$  混合ガスによる成膜挙動の把握を試みた。 $\text{BCl}_3$  によるホウ素ドーピングは 470°C 付近以上において行える可能性があることが分かった。

【謝辞】本研究の一部は、科学研究費補助金により行われました。

【文献】[1] H. Habuka and K. Kote, *Jap. J. Appl. Phys.*, **50**, 096505-1-4 (2011).

[2] H. Habuka and Y. Tanaka, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **1**, 62 (2012).

[3] H. Habuka and M. Matsui. *Surf. Coat. Technol.*, **230**, 312 (2013).

[4] 松井, 羽深, 第74回応用物理学会秋季学術講演会(2013年), 19p-B4-15.

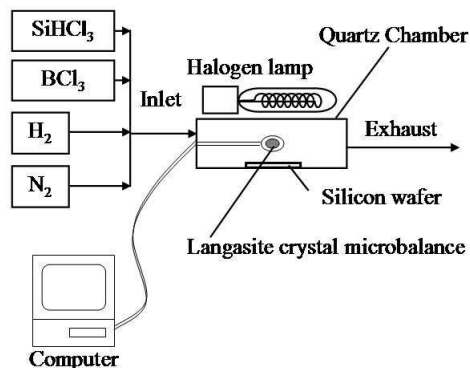


Fig. 1 実験装置

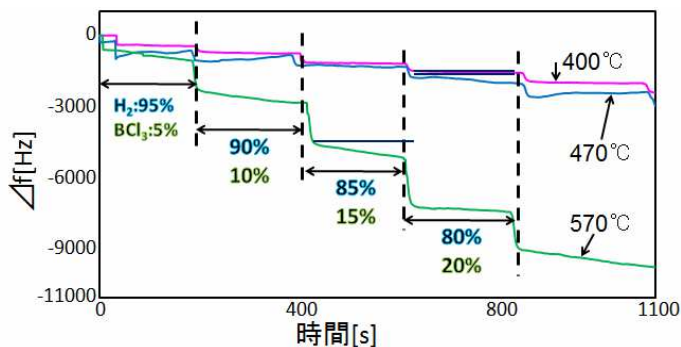


Fig. 2  $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ 流入時のLCM振動数変化