

機関番号：13701

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20560022

研究課題名（和文） 狭ギャップ高圧VHFプラズマを用いた微結晶シリコン薄膜作製

研究課題名（英文） Investigation of VHF plasmas with narrow gap under high gas pressure for the fabrication of microcrystalline silicon thin films.

研究代表者

牟田 浩司（MUTA HIROSHI）

岐阜大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10219850

研究成果の概要（和文）：

狭ギャップ高圧VHFプラズマは従来のRFプラズマに比べて高電子密度・低電子温度となることから、高速高品質製膜が求められる微結晶シリコン薄膜作製に広く用いられているが、そのメカニズムは十分に理解されていない。本研究ではプラズマに焦点を当て、VHFプラズマの狭ギャップ高圧特性を実験および数値シミュレーションにより明らかにした。同時に効率的なプラズマ生成法を提案・実証した。さらに、製膜実験を行い高速高品質製膜の実現の見通しを得た。

研究成果の概要（英文）：

Characteristics of VHF plasmas with narrow gap under high gas pressure were experimentally and numerically investigated. Simultaneously, the suitable power feeding method – balanced power feed was proposed. The measurement results of the plasma parameters showed that the electron density was a few times higher and the electron temperature was lower in the case of the balanced power feed. In addition, the simulation results indicated that the plasma potential was lower. As a result of preparation of the microcrystalline silicon thin films, it was considered that the balanced power feed is advantageous for high speed deposition and low ion damage.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2009年度	300,000	90,000	390,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：薄膜シリコン太陽電池

1. 研究開始当初の背景

超高周波（VHF）プラズマは、従来の13.56

MHz高周波プラズマに比べて一般に高密度低電子温度となるため、特に高速製膜が求められる薄膜プロセス分野で広く用いられている。

その代表例である太陽電池用微結晶シリコン薄膜作製においては、VHF帯の周波数使用に加えて、電極間隔を数mm、作動ガス圧を数Torr～数10 Torrという狭ギャップ高圧条件にすることで、膜質が格段に向上することが最近わかってきた。なぜ狭ギャップ高圧条件下で微結晶化が進み、製膜速度が上がっても欠陥密度の上昇が抑えられる理由については、アモルファスシリコン製膜で蓄積された知見や赤外吸収分光法などによるその場観察データを基にある程度解明されつつあるが、機構解明にはまだ十分な時間が必要である。気相反応を支配するプラズマの特性についても、それほど理解されていないのが実情である。

我々はこれまでに、狭ギャップ高圧条件下で水素希釈シランVHFプラズマにラングミュアプローブ法を適用し、予備的にプラズマパラメータを算出した。プローブ特性の解釈に多少の困難を伴うが、結果は高電子温度(6-10 eV)、低電子密度(10^8 - 10^9 cm⁻³)であった。また飽和電流比や空間電位と浮動電位の差を調べた結果、かなりの負イオンが生成されている可能性が示された。しかし、狭ギャップ高圧下でのプローブ測定は、プローブのプラズマ擾乱や、無衝突シーブ理論の適応の妥当性など問題も多く、他の測定法や数値シミュレーションなど多方面からの比較検討が必要である。

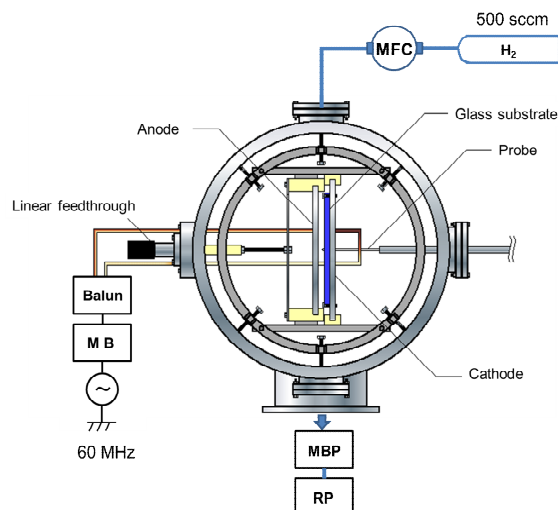
2. 研究の目的

本研究では、プラズマパラメータの高精度な測定および数値シミュレーションとの比較を通じて、狭ギャップ高圧下でのVHFプラズマの特性を明らかにすることを目的とする。さらに微結晶シリコン薄膜の特性との関係を調べ、膜質のプラズマパラメータ依存性を把握する。これと同時に、高速高品質な製膜プロセスを実現するための、新たな給電法を提案し検証することも行う。

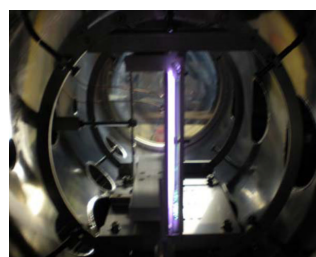
3. 研究の方法

3.1 大面積VHFプラズマ装置の製作

図1に装置の概略を示す。狭ギャップ実験ができるように、直線導入機により電極間隔を0-40 mmの範囲で0.1 mm刻みで自由に設定できるようにした。また、産業界への技術移転が容易となるように、基板の長さを最大70 cmとれるようにし、大面積プロセスのための基礎実験ができるようにした。また、VHFパワーの給電方法に自由度を持たせるため、電極を電気的に浮かせ、接地を取る場合はチャンバー外部から給電ケーブルを利用して電極を接地できるようにした。計測用ポートをできるだけ多く設けることで、様々な計測ができるようにした。



(a)



(b)

図1 実験装置 (a)概略図 (b)写真

3.2 計測システムの構築

(1) プローブ計測システム

製膜中でも測定できるように、加熱機能付きラングミュアプローブ、ダブルプローブを自作した。その際、加熱による熱電子の発生やシランガスの熱分解の影響を極力抑えるために、加熱温度を制御できるようにした。

(2) マイクロ波計測システム

電子密度が直接測定できるマイクロ波干渉計を製作した。プラズマ密度に応じて使用周波数は1-3 GHzとし、狭ギャップ間を伝搬させるために送信・受信系のアライメントを工夫した。

(3) レーザートムソン散乱計測システム

計画では計測システムを新たに構築する予定であったが、九州大学大学院総合理工学研究院内野教授からご協力をいただけることになり、内野研究室でシステム開発および実験した結果を利用させていただくことにした。システム概要としては、繰り返し周波数10 Hz、出力300 mJ、第二高調波532 nmのNd:YAGレーザーをプラズマに入射し、90°散乱光をダ

ブルモノクロメータ、フォトマルを通してフォトンカウンターでカウントするもので、一波長につき10000回の積算と徹底した迷光対策が行われた。水素プラズマへの適用を試み、電子温度、電子密度の測定が十分可能であることが示された。

3.3 シミュレーションコード開発

図2にシミュレーションモデルの概要を示す。コードはC言語で開発した。定常解を得るために要する時間は汎用パーソナルコンピュータ(50GFLOPS,メモリ2GB)で30分程度である。

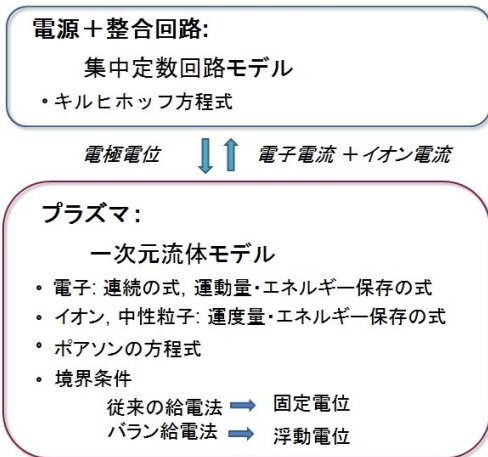


図2 シミュレーションモデル

3.4 製膜実験

上記のプラズマパラメータ測定で設定した実験条件から、重要と思われる条件をいくつか選び出し、それに合わせて実際に微結晶シリコン薄膜を作成した。膜の評価としては、製膜速度と微結晶シリコンの結晶性率を調べた。分析装置は、岐阜大学生命科学総合研究支援センター所有の紫外可視分光光度計、顕微レーザーラマン分光システムを使用した。

4. 研究成果

4.1 新給電法の提案

近年、VHFプラズマは微結晶シリコン薄膜作製等に広く用いられている。さらなる高速製膜を実現するために、プラズマ励起周波数を上げてプラズマの電子密度を高くすることは、有効な一つの方法である。しかし、周波数の増加は定在波の発生や異常放電などを引き起こし、プラズマの不均一化や、コモンモード電流の発生などによる電力損失増大の問題を引き起こす。これらの問題を克服し電力の伝送効率の向上を目的として、我々は整合器と平行平板電極の間に平衡-不平

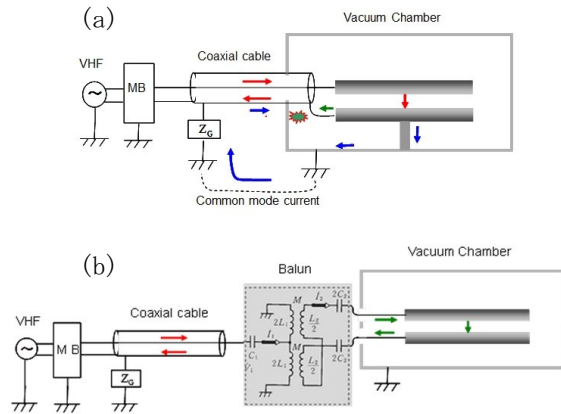


図3 給電法 (a)従来の給電 (b)バラン給電

衡変換回路(バラン)を挿入するバラン給電法を提案した

通常容量結合型プラズマ(CCP)装置では、電源側に繋がれた電極と接地された電極で構成された平行平板電極構造をとる。この場合、接地電極から流れる電流の一部はコモンモード電流を形成する。従って、例えば図1(a)に示されるように同軸ケーブルで電力損失が発生する。これに対してバラン給電法の場合は電極を接地しないため互いに対称であり、電気的に浮遊した状態にある。それゆえに、図1(b)に示すように異常放電やコモンモード電流の発生を抑制し、結果的に電力損失を低減させることができる。この給電法の変化は電気回路パラメータはもちろんプラズマパラメータに対しても大きな改善をもたらすことが期待される。

4.2 プラズマパラメータの測定結果

図4に入力パワー50W一定でガス圧を0.3~5 Torrまで変化させた場合の、プローブによる電子温度と電子密度の測定結果を示す。バラン給電法、従来の給電法共に電子密度は約0.5Torrまでは増加し、その後は圧力の増加に伴い減少していった。電子温度については、高ガス圧になるに従い減少傾向が見られた。両給電法を比較すると、電子密度に著しい違いが見られた。すなわち、バラン給電法の電子密度は全ての圧力において従来の給電法の3倍程度高い値となった。また、従来の給電法により生成されたプラズマは2.5Torr以上の圧力において不均一か、もしくは不安定となった。

ここで、本測定の精度を調べるため、従来の給電法においてレーザートムソン散乱測定およびマイクロ波干渉計との比較を行った。前者においては、100W、0.1Torrで電子温度6.3eV、電子密度 $1.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ となり、同条件のプローブ測定では電子温度7eV、電

電子密度 $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ と比べると、電子温度は低く、電子密度は高い傾向にあった。マイクロ波干渉計については、空間積分値となるため直接の比較はできないが、傾向的には同様であった。

図4に示された結果は、以下に示す電子によるパワー吸収 P_{abs} と電子の軌道の振幅 δx によって大まかに理解することができる。

$$P_{abs} = \frac{e^2 E^2 \nu}{2m_e(\nu^2 + \omega^2)} \quad (1)$$

$$\delta x = \frac{eE}{m_e \omega \sqrt{\nu^2 + \omega^2}} \quad (2)$$

ただし、 e 、 m_e 、 ω 、 ν 、 E はそれぞれ電子の電荷、電子の質量、励起角周波数、電子-中性子間の衝突周波数、電場の強さを表す。物理的観点からは、式(1)は電子が電場から吸収する電力密度を意味する。一方、式(2)は電場による電子の捕捉効果を表している。すなわち、 $2\delta x < d$ (d : ギャップ長) ならば、プラズマ内の電子は閉じ込められる。なお、本実験によって用いられた数 Torr、60MHz の条件下では $\nu \gg \omega$ である。圧力が減少すると、 P_{abs} は ν の減少により増加する。しかしながら、いったん ν が $2\delta \geq d$ を満たす値に達すると、電子が電極において消滅してしまうため電子密度は急速に減少してしまう。ここで $2\delta = d$ を満たす圧力の計算を式(1)、式(2)を用いて行くと、 ν は次のよう表せる。

$$\nu = \frac{2eE}{m_e \omega d} = \frac{2eV_0}{m_e \omega d^2} \quad (3)$$

ただし V_0 は電極間の電位差である。式(3)に典型的な実験値 ($\omega = 2\pi \times 60 \times 10^6 \text{ rad/s}$, $V_0 = 100 \text{ V}$, $d \leq 10 \text{ mm}$) を代入すると、 $\nu \geq 1 \text{ GHz}$ を得る。ところで、5 eV 程度の電子温度の水素プラズマ中において、 ν は 0.1 Torr でおおよそ 1 GHz である。それゆえ、電子密度の最大値が得られる圧力は計算値とほぼ一致することがわかる。

4.3 数値シミュレーションとの比較

両給電法によるプラズマパラメータの違いを理解するために、実験条件に合わせて数値シミュレーションを行った。図5に1Torrでの結果を示す。電子密度、電子温度に関しては、バラ給電の方が高電子密度、低電子温度である。図4と比較すると、電子密度は絶対値的にもほぼ一致しているが、電子温度の絶対値は実験値の半分程度である。この食い違いの原因説明は今後の課題である。注目したいのが、プラズマ電位の結果である。バラ給電法と従来の給電法で大きな違いがみられる。この違いはシースが大きく関係していると考えられる。すなわち、従来の給電法では電極での電位は強制的に電源により

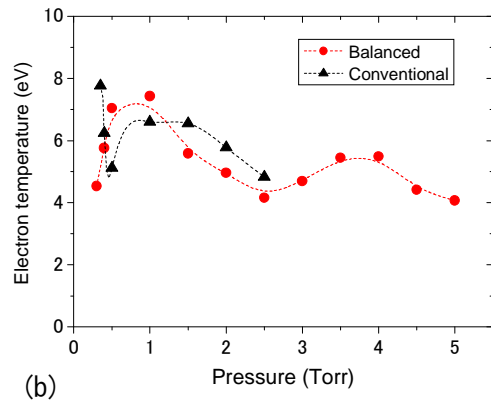
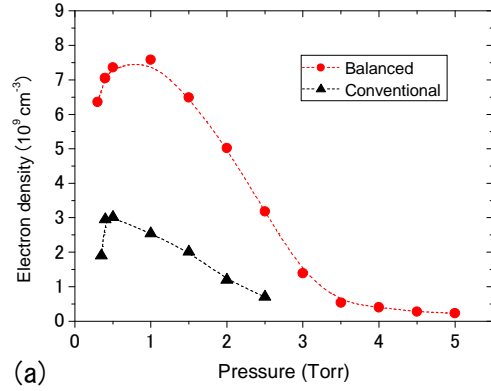


図4 プラズマパラメータのガス圧依存性

(a) 電子密度 (b) 電子温度

決まるが、バラ給電法の場合電極は電位的に浮いているため、プラズマが決められている。したがって、衝突の影響は多少あるとは思われるがボーム条件を満たすように電位が決まっていると考えられ、電位が下がったと考えられる。これは電子温度の低下を招き、結果パワーバランスより電子密度が増加したのではないかと考える。このメカニズムを立証するには、さらに電界(電位分布)の測定が必要である。

4.4 製膜実験

30mm×30mm、厚さ 0.5mm のガラス基板 (VIDREX カバーガラス) 上に製膜を行った。基板加熱温度は 200°C 一定とした。両給電法とも微結晶シリコン膜が作製され、製膜速度は約 2nm/s であった。両給電法で大きな違いは見られなかったが、製膜速度、微結晶率とも 10% 程度バラ給電の方が高い結果となった。

5. まとめと今後の展望

本研究では、狭ギャップ高圧下での VHF プラズマの特性を明らかにすることを目的

に、実験と数値シミュレーションを行った。その結果、電子密度を最大にするためのガス圧と電極間隔の関係を明らかにした。さらに、 balan 給電法を提案し、実際に適用することで高密度低損傷な製膜に有効であることを示した。プラズマパラメータと膜質の詳細な検討までには至らなかったが、今後負イオンの影響なども含め、実験と数値シミュレーションにより明らかにしていく予定である。

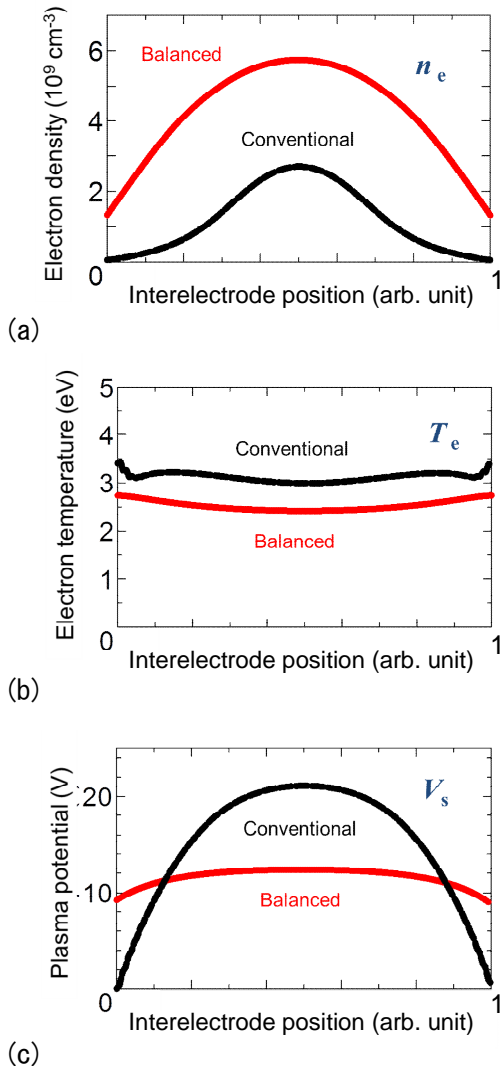


図5 プラズマパラメータのガス圧依存性
(a)電子密度 (b)電子温度 (c)プラズマ電位

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

[1] T. Nishimiya, T. Yamane, S. Nakao, Y.

Takeuchi, Y. Yamauchi, H. Takatsuka, H. Muta, K. Uchino, Y. Kawai, Surf. Coat. Technol., (2011). (in press) 査読有り

[2] T. Nishimiya, T. Yamane, Y. Takeuchi, Y. Yamauchi, H. Takatsuka, H. Muta, K. Uchino, Y. Kawai, Thin Solid Films, (2011). (in press) 査読有り

[3] H. Muta, S. Nishida, S. Kuribayashi, N. Yoshikawa, R. Komatsu, K. Uchino, Y. Kawai, Jpn. J. Appl. Physics, Vol. 50, pp. 01AB07- 1-4 (2011). 査読有り

[4] Y. Yamauchi¹, T. Baba, T. Yamane¹, Y. Takeuchi, H. Takatsuka, H. Muta, K. Uchino, Y. Kawai, Phys. Status Solidi C, Vol. 7, pp. 549-552 (2010). 査読有り

[5] Y. Kawai, K. Uchino, H. Muta, S. Kawai, T. Rowf, Vacuum, Vol. 84, pp. 1381-1384, (2010). 査読有り

[6] Y. Yamauchi, T. Baba, Y. Takeuchi, H. Takatsuka, H. Muta, K. Uchino, Y. Kawai, Plasma Process. Polym., Vol. 6, S273-S277 (2009). 査読有り

[7] H. Muta, S. Kishida, M. Tanaka, Y. Yamauchi, T. Baba, Y. Takeuchi, H. Takatsuka, Y. Kawai, Plasma Process. Polym., Vol. 6, S792-S795 (2009). 査読有り

[8] Y. Yamauchi, Y. Takeuchi, H. Takatsuka, H. Yamashita, H. Muta, Y. Kawai, Contributions to Plasma Physics, Vol. 48, pp. 326-330 (2008). 査読有り

[9] Y. Yamauchi, Y. Takeuchi, H. Takatsuka, Y. Kai, H. Muta, Y. Kawai, Surf. Coat. Technol., Vol. 202, pp. 5668-5671 (2008). 査読有り

[10] D. H. Thang, H. Muta, Y. Kawai, Thin Solid Films, Vol. 516, pp. 4452-4455, (2008). 査読有り

[11] T. Nishimiya, Y. Takeuchi, Y. Yamauchi, H. Takatsuka, T. Shioya, H. Muta, Y. Kawai, Thin Solid Films, Vol. 516, pp. 4430-4434, (2008). 査読有り

[学会発表] (計 13 件)

[1] H. Muta, S. Nishida, S. Kuribayashi, K. Uchino, Y. Kawai, "Numerical Investigation of VHF Plasmas Produced by a Balanced Power

Feeding Method”, 第3回先進プラズマ科学と窒化物及びナノ材料への応用に関する国際シンポジウム (ISPlasma2011), 名古屋工業大学, (2011).

[2] S. Nishida, Y. Tsunekawa, M. Ukai, D. Ando, N. Okamoto, S. Tanaka, N. Tanaka, J. Nakamura, Y. Nomura, H. Muta, and S. Kuribayashi, “Analysis of Si Deposition Using Under-expanded Supersonic Jet in SiH₄/H₂ PE-CVD”, 第3回先進プラズマ科学と窒化物及びナノ材料への応用に関する国際シンポジウム (ISPlasma2011), 名古屋工業大学, (2011).

[3] 丸尾幸一郎, 高比良将, 牟田浩司, 西田哲, 栗林志頭眞, “高圧狭ギャップ VHF プラズマの空間分布特性”, 秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎(2010年9月).

[4] 高比良将, 丸尾幸一郎, 牟田浩司, 西田哲, 栗林志頭眞, “高圧狭ギャップ VHF プラズマの数値シミュレーション”, 秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎(2010年9月).

[5] 鶴飼正夫, 恒川佳寛, 岡本直樹, 田中翔, 西田哲, 牟田浩司, 栗林志頭眞, 竹内良昭, 山内康弘, 高塚汎, “衝突噴流群を用いた非平衡プラズマ CVD による高速シリコン成膜”, 秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎(2010年9月).

[6] 恒川佳寛, 安藤大輔, 中村次郎, 西田哲, 牟田浩司, 栗林志頭眞, 竹内良昭, 山内康弘, 高塚汎, “超音速不足膨張噴流を用いた非平衡プラズマ CVD による Si 製膜に及ぼす VHF 周波数の影響”, 秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎(2010年9月).

[7] 水野健太, 松岡正典, 牟田浩司, 西田哲, 栗林志頭眞, 竹内良昭, 山内康弘, 高塚汎, “ balan 給電法による VHF プラズマの特性”, 電気学会プラズマ研究会, 岐阜 (2010年8月).

[8] 安藤大輔, 中村次郎, 恒川佳寛, 栗林志頭眞, 西田哲, 牟田浩司, 竹内良昭, 山内康弘, 高塚汎, “不足膨張噴流を用いた非平衡プラズマ CVD による $\alpha/\mu\text{c-Si:H}$ 膜成長”, 電気学会プラズマ研究会, 岐阜 (2010年8月).

[9] Y. Kawai, T. Yamane, Y. Takeuchi, Y. Yamauchi, H. Takatsuka, H. Muta, K. Uchino, “Observation of Negative Ions in VHF SiH₄/H₂ Plasma”, 7th International Conference on Reactive Plasmas and 63rd Gaseous Electronics Conference, Paris (France), (2010).

[10] T. Nishimiya, T. Yamane, S. Nakao, Y. Takeuchi, Y. Yamauchi, H. Takatsuka, H. Muta, K. Uchino, Y. Kawai, “Characteristics of SiH₄/H₂ VHF Plasma Produced by a Short Gap Discharge”, Twelfth International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, (Germany), (2010).

[11] T. Nishimiya, T. Yamane, Y. Takeuchi, Y. Yamauchi, H. Takatsuka, H. Muta, K. Uchino and Y. Kawai, “Control of Large Area VHF Plasma Produced at High Pressure”, 10th APCPST (Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology) and 23th SPSM (Symposium on Plasma Science for Materials, Jeju (Korea), (2010).

[12] H. Muta, S. Nishida, S. Kuribayashi, Y. Takeuchi, Y. Yamauchi, H. Takatsuka, K. Uchino, Y. Kawai, “Characteristics of VHF Plasma Produced by a Balance Power Feeding Method”, 10th APCPST (Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology) and 23th SPSM (Symposium on Plasma Science for Materials, Jeju (Korea), (2010).

[13] Y. Yamauchi, T. Baba, Y. Takeuchi, H. Takatsuka, H. Muta, K. Uchino, Y. Kawai, Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Hamburg), 2333-2336 (2009).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

牟田 浩司 (MUTA HIROSHI)
岐阜大学・工学研究科・准教授
研究者番号：10219850

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：