

超高周波励起大気圧プラズマを用いた Si系機能薄膜の低温・高能率形成



技術解説

垣内 弘章*

Low-temperature and highly efficient formation of silicon-related functional thin films
using very high-frequency plasma excited under atmospheric pressure

Key Words : Atmospheric-pressure plasma, Chemical Vapor Deposition, Functional materials

はじめに

先端産業や科学技術の分野において、各種の機能薄膜を高速かつ低温で形成する技術の確立が重要となっている。代表的な薄膜形成技術は、減圧下における反応性プラズマを用いたプラズマ化学気相成長 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD) 法であるが、従来の PECVD 技術を経験に基づき改良・洗練していくだけでは、成膜プロセスの高速化・低温化は困難である。これは、気相や表面における化学反応がプラズマ固有の反応過程によって決まるためである。したがって、成膜プロセスの高速化・低温化には、プラズマ中での反応過程を本質的に変えることが可能なプラズマ源の使用が必要であるといえる。大気圧プラズマはそのようなプラズマ源の一つであり、国内、国外を問わず、活発に研究が行われてきた¹⁻¹⁰⁾。大気圧プラズマを実用化できれば、従来の減圧プラズマに比べて桁違いに大量の物質を処理できるようになり、高能率なプロセスを実現できる。しかも、用いる原料ガスの性質次第では高価な真空排気系が不要となることや、装置を大型化しやすいなど、デバイス製造コストの削減に関してもメリットは大きい。

一般に大気圧プラズマは、ガラス基板表面のクリーニング、樹脂基板の表面改質によるぬれ性、付着力、接着性能の改善など、脱真空系での表面処理プ

ロセスに用いられることが多い^{1,2)}。一方で、大気圧プラズマの特性を積極的に利用すれば、例えば Si のような電気特性が重要視される機能薄膜の低温・高能率形成への応用も十分に期待できる。ただし、その場合は、大気圧プラズマによる成膜プロセスでの大きな問題点であるダスト (微粒子) 汚染を克服することが不可欠となる。

筆者らは、高品質な機能薄膜の低温・高能率形成を目的とし、150 MHz の超高周波 (Very High Frequency: VHF) 電力による安定な大気圧プラズマの生成技術、およびそれを用いたダストフリー成膜技術を開発するとともに、Si やその化合物材料 (SiC, SiN_x および SiO_x) の成膜研究を行ってきた^{11,12)}。本稿では、VHF 励起大気圧プラズマの諸特性、並びに、成膜に用いている電極システムについて説明する。研究事例としては、紙面の都合上、Si 成膜に関してのみ紹介する。

VHF 励起大気圧プラズマ

150 MHz の VHF 電力によって大気圧プラズマを発生させると、1 mm 以下の小さな電極間ギャップにおいても容易に電子を捕捉でき¹¹⁾、安定かつ高ラジカル密度の大気圧プラズマを得やすい。実際、図1のように、0.5 mm の電極間ギャップにおいて、電極表面全体を均一に覆う安定な大気圧プラズマを発生させることができる。プラズマ発生ベースガスとしては、プラズマの安定性を確保しやすい He



* Hiroaki KAKIUCHI

1967年3月生まれ
大阪大学大学院 工学研究科 精密工学
専攻 博士前期課程 (1991年)
現在、大阪大学大学院 工学研究科
物理学系専攻 准教授 工学博士
TEL : 06-6879-7269
FAX : 06-6879-7269
E-mail : kakiuchi@prec.eng.osaka-u.ac.jp



図1 大気圧 VHF プラズマの様子
(電極幅: 80 mm, 電極間ギャップ: 0.5 mm)

を使用することが多いが、Ar の使用も可能であり、Ar ベース大気圧プラズマの成膜応用の研究も進めている。

我々が用いている VHF 励起大気圧 He プラズマの電子温度は 1eV 程度、電子密度は $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と見積もられており¹³⁾、減圧下における一般的な RF プラズマと比較すると¹⁴⁾、電子温度はやや低く、電子密度は 1～2 桁高い程度と考えられている。一方、大気圧 He プラズマのガス温度は基板温度に依存し、基板温度が室温の場合のガス温度は 200～300℃、基板温度が 600℃ 程度まで上昇するとガス温度は 600～700℃ となり、あまり差がなくなる^{13,15)}。減圧プラズマに比べるとガス温度は高いが、薄いフィルムを基板にすると熱が基板ステージへ逃げることや、基板の移動によって熱の分散が可能のため、この程度のプラズマガス温度は実用上大きな問題にはならないと考えられる。また、プラズマが適度なガス温度を持つことは、基板加熱温度の低下による熱エネルギーの不足をプラズマからのエネルギー供給で補うことができるため、有用であるといえる。

成膜用電極システム

大気圧下では、減圧下に比べてガス粒子が拡散しにくいいため、大気圧プラズマを用いて高品質な機能薄膜を高効率に形成するためには、安定な大気圧プラズマを発生させた上で、如何にプロセスガスをプラズマ中に効率的に供給するかが重要である。そのために、我々はこれまでにプラズマへのガス供給方法が異なる 3 タイプの電極システム（高速回転電極、多孔質カーボン電極、平行平板型電極）を開発し、成膜対象の材料や目的に応じて使い分けてきた^{11,12)}。

図 2 は、平行平板型電極（長さ 5 mm、幅 80 mm）システムの概略である。電極表面には、誘電体バリアとして厚さ 0.1 mm 程度のアルミナ溶射を施している。また、石英ガラスのガイドブロックを用いて電極部を囲い、プロセスガスの流路を形成している。これにより、プラズマ中に一方向の乱れの無いプロセスガス流れを形成できるため、他タイプの電極に比べ、プラズマ中での反応プロセスを理解しやすいという特徴がある。基板は真空チャックを用いてサセプタに固定しており、銅製のサセプタの温度制御

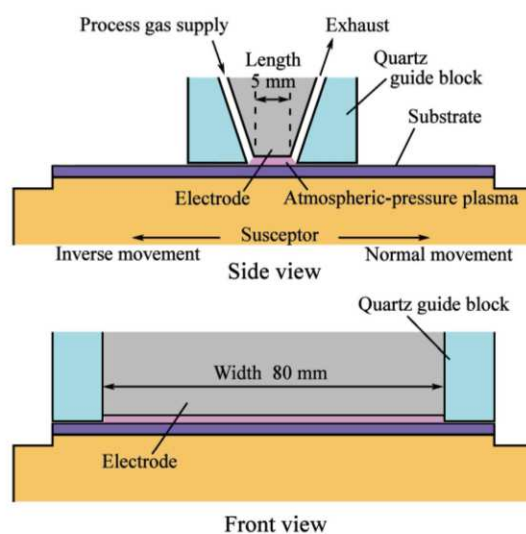


図 2 平行平板型電極システム

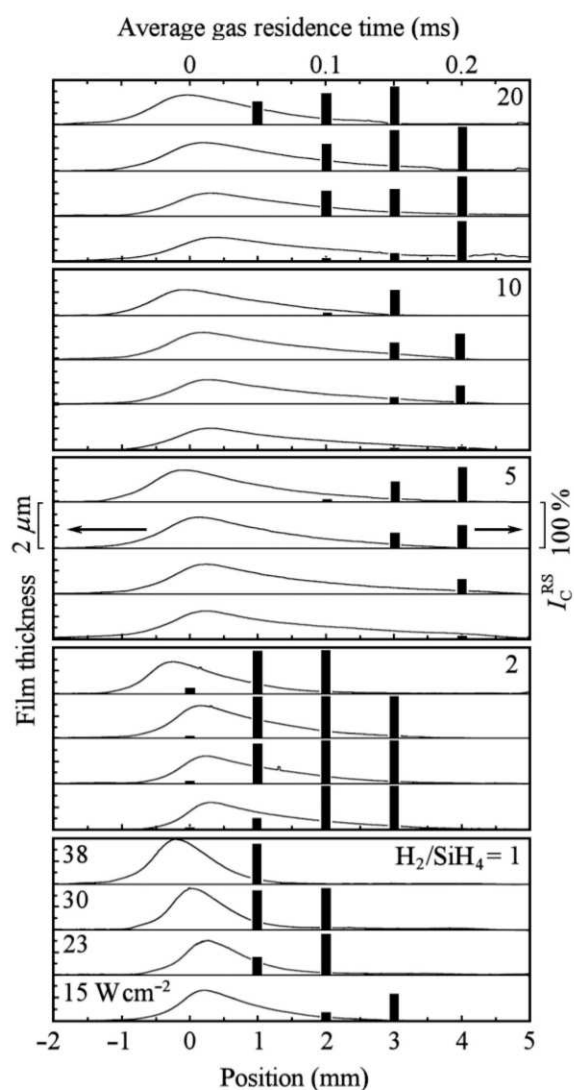


図 3 静止基板上に形成した Si 薄膜の厚さおよび結晶化度 (I_C^{RS}) のガス流れ方向における変化

によって成膜中の基板裏面の温度は一定に保たれる¹⁵⁾。サセプタを水平方向に一定速度で移動させながら成膜すれば、プラズマが通過した面積に膜厚の均一な成膜が可能である。図2に示す電極は研究用のためサイズが小さいが、電極幅を拡大すれば、大きな面積の基板上面への成膜に対応できる。

高速回転電極および多孔質カーボン電極の各システムに関しては、本稿では紙面の都合上省略する。参考文献を参照していただきたい^{11-13,15)}。

アモルファス Si および微結晶 Si の成膜

図3は、図2の平行平板型電極システムを用いて、He 流量 50 slm, SiH₄ 流量 50 sccm, 基板温度 220 °C で静止基板（熱酸化膜付 Si ウエハ）上に形成した Si 薄膜の膜厚、およびラマンスペクトルから求めた結晶化度である¹⁶⁾。横軸は電極の上流側端部からの距離であり、平均ガス流速を用いて算出した平均ガス滞在時間（ガスがプラズマに入ってから経過時間）も同時に示している。電極前端よりも前に膜が形成されているのは、プラズマが電極前後に少し広がっているためである。図3より、全体的な傾向として、原料 SiH₄ がプラズマ中に入ってから直ちに分解し、多くの SiH₄ 分子が上流部でアモルファス Si (a-Si) 膜成長のために消費される。その結果、下流側では SiH₄ 濃度の減少に伴って膜厚も減少する。プラズマの下流部では、H₂/SiH₄ 比が上流部に比べて増加していると考えられるため、原子状水素 (H) の作用によって結晶化度 60% 以上の微結晶 Si (μ c-Si) が形成される。膜が結晶化し始めるプラズマ中の位置や結晶化度は、成膜時の投入電力以外に、H₂ や SiH₄ 流量 (H₂/SiH₄ 比)、さらには基板の材質によっても変化する。図3の結果から、大気圧 VHF プラズマの反応性は非常に高く、原料 SiH₄ の消費を伴うプラズマケミストリの変化が 0.1 ms の時間スケールで進行しているといえる。

サセプタを一定速度で移動させながら基板上に連続的に成膜すると、図3に示されているような結晶性の分布が、基板表面に垂直な方向に積分される。その結果、膜厚は一定になるものの、形成された膜の微細構造や性質が膜厚方向に変化した不均質な膜しか得られないことになる。そのような不均質な Si 薄膜は、太陽電池のような活性層の膜厚方向の均質性が求められるデバイスにおいては適していな

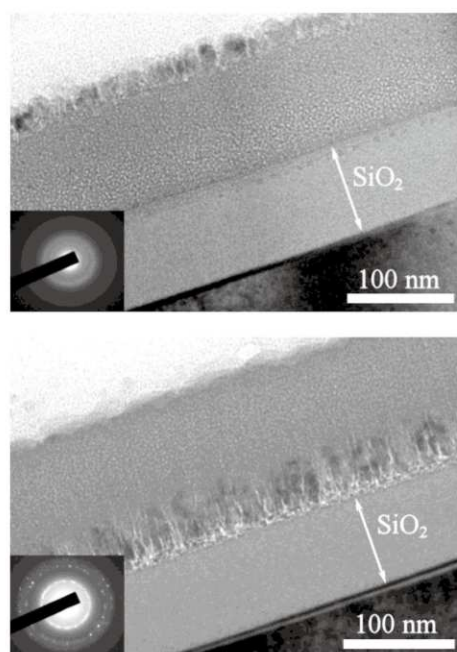


図4 熱酸化膜付 Si ウエハ上に形成（基板移動：0.5 mm/s）した Si の断面 TEM 像（上：正方向移動，下：逆方向移動）

いかかもしれないが、TFT のように、非常に薄いチャネル部における横方向の電気特性が重要なデバイスにおいては許容されると考えられる。図3のデータから、サセプタをガス流れと同じ方向に移動（正方向移動）させながら成膜すれば、プラズマ上流側の a-Si が基板側、プラズマ下流側の μ c-Si が膜表面側に堆積する。サセプタの移動方向を逆（逆方向移動）にすれば、結晶性の分布も逆になる（図4）。このような減圧プラズマ中とは異なる成膜特性は、TFT チャネル部の結晶性を制御しやすいという意味では有用である。

次に、簡単な構造のボトムゲート型 TFT を試作し（チャネル幅：100 μ m, チャネル長：50 μ m）、Si 薄膜の電気特性を評価した。基板としては熱酸化膜付 Si ウエハ【熱酸化膜（厚さ：100 nm）をゲート絶縁膜として利用】を用いた¹⁶⁾。

図5は、基板温度 220 °C で形成した Si 薄膜（基板移動速度：0.5 mm/s）をチャネル層とした TFT の電界効果移動度の投入電力依存性である。a-Si チャネルの場合、移動度は投入電力の増加に伴って増加し、30 W/cm² 付近において一般的な a-Si TFT と同程度の 1 ~ 1.5 cm²/Vs の値が得られている。これより、高速成膜（プラズマ中での平均成膜速度：10 ~ 20 nm/s）であるにも関わらず、良好な電氣的

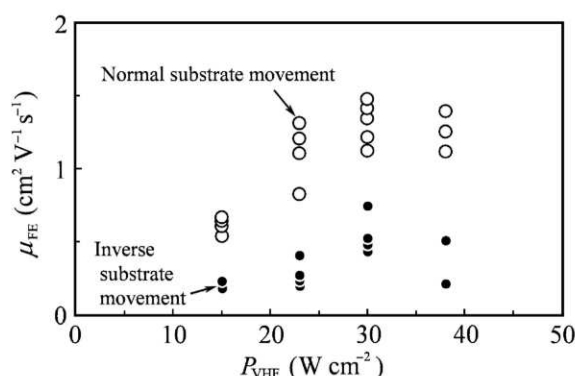


図5 熱酸化膜付 Si ウエハ上に作製した Si TFT の電界効果移動度 (μ_{FE}) の投入電力依存性

特性を有する a -Si チャネルが形成されているといえる。一方、 μc -Si チャネルの場合、 a -Si チャネルよりも全体的に移動度は低い。本来、 μc -Si の電子移動度は a -Si に比べて高くなるはずである。したがって、形成された μc -Si チャネルが非常に多くの欠陥を含んでおり、蓄積電子の移動が妨げられたと考えられる。このような欠陥密度の高い μc -Si チャネルとなったのは、プラズマ中ガス滞在時間が長くなると（プラズマの下流部）、高次シランやナノパーティクルが気相中で生成し、それらが成長膜中に取り込まれた結果と考えられる^{16,17}。電極長さをさらに短くしてプラズマ中ガス滞在時間を短くするとナノパーティクルの影響は軽減するが、本質的な解決には至らない。投入電力のパルス変調はナノパーティクル形成抑止に有効であり¹⁶⁻¹⁸、その他の方策も含めて研究を継続中である。

一般に、PECVD による Si 成膜の原料ガスとしては、特殊高圧ガスである SiH_4 を用いることが常識である。しかし、せっかく大気圧プラズマを用いることができても、 SiH_4 を原料ガスとして使用する限り、脱真空での成膜プロセス構築は不可能である。そこで、我々は最近、有機シランを原料とした Si 成膜プロセスの研究に取り組んでいる¹⁹。有機シラン原料からの Si 成膜が可能になれば、脱真空でのロール・トゥ・ロールによるプラスチックフィルム上への Si 成膜を実現できる可能性があり、将来のフレキシブルエレクトロニクスへの応用を目指して研究を進めている。

おわりに

一般に、大気圧プラズマの成膜プロセスへの応用

は、脱真空系での低温・低コスト成膜法を目指した開発が中心であり、酸化物系薄膜 (SiO_2 , TiO_2 , ZnO 等) や炭素系薄膜 (非晶質 C, DLC 等) 等の研究が多数報告されている。これに対し、我々は、大気圧プラズマが成膜プロセスの本質的な低温化・高能率化に有用なツールとして期待できると考えており、今後も様々なアプローチで研究を進める予定である。

参考文献

- 1) 大気圧プラズマの生成制御と応用技術, 小駒益弘 監修 (サイエンス & テクノロジー, 2006).
- 2) 大気圧プラズマ 基礎と応用 (日本学術振興会 プラズマ材料科学第 153 委員会編, 2009).
- 3) F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naude, and N. Gherardi, *Plasma Process. Polym.* **9** (2012) 1041.
- 4) X. Zhu, F. Arefi-Khonsari, C. Petit-Etienne, and M. Tatoulian, *Plasma Process. Polym.* **2** (2005) 407.
- 5) C. Petit-Etienne, M. Tatoulian, I. Mabilille, E. Sutter, and F. A.-Khonsari, *Plasma Process. Polym.* **4** (2007) S562.
- 6) R. Morent, N. De Geyter, T. Jacobs, S. Van Vlierberghe, P. Dubrue, C. Leys, and E. Schacht, *Plasma Process. Polym.* **6** (2009) S537.
- 7) Y. Suzaki, H. Miyagawa, K. Yamaguchi, and Y.-K. Kim, *Thin Solid Films* **522** (2012) 324.
- 8) Y. Kondo, T. Saito, T. Terazawa, M. Saito, and N. Ohtake, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L1573.
- 9) T. Suzuki and H. Kodama, *Diamond & Related Mater.* **18** (2009) 990.
- 10) D. Merche, N. Vandencastele, and F. Reniers, Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review, *Thin Solid Films* **520** (2012) 4219.
- 11) H. Kakiuchi, H. Ohmi, and K. Yasutake, *J. Vac. Sci. Technol. A* **32** (2014) 030801.
- 12) H. Kakiuchi, H. Ohmi, and K. Yasutake, Atmospheric Pressure Plasmas: Low-Temperature Processes, in *Encyclopedia of Plasma Technology, First Edition*, p. 82, Taylor &

- Francis (2016).
- 13) K. Yoshida, K. Nitta, H. Ohmi, K. Yasutake, and H. Kakiuchi, *J. Appl. Phys.* **128** (2020) 133303.
- 14) 菅井秀郎, 応用物理 **63** (1994) 559.
- 15) K. Yasutake, H. Ohmi, Y. Kirihata, and H. Kakiuchi, *Thin Solid Films* **517** (2008) 242.
- 16) H. Kakiuchi, H. Ohmi, and K. Yasutake, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** (2018) 355203.
- 17) H. Kakiuchi, H. Ohmi, and K. Yasutake, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** (2020) 415201.
- 18) H. Kakiuchi, H. Ohmi, and K. Yasutake, *J. Appl. Phys.* **130** (2021) 053307.
- 19) A. Hamzens, K. Kitamura, S. Mochizuki, L. Uon, H. Ohmi, and H. Kakiuchi, *Int. J. of Automation Technology* **17** (2023) 575.

