

# 走査プラズマ法による 大面積均一アモルファスシリコン薄膜の試作

藤山 寛\*・高橋 剛\*\*・山下 敬彦\*  
松尾 寿夫\*・富安 隆一\*

Trial Production of Large-Area Uniform Amorphous-

Silicon Thin Films by Scanning Plasma Method

by

Hiroshi FUJIIYAMA\*, Tsuyoshi TAKAHASHI\*\*, Takahiko YAMASHITA\*

Hisao MATSUO\* and Ryuichi TOMIYASU\*

The modulated magnetic field perpendicular to an electric field was applied to plasma chemical vapour deposition process. The magnetic field was able to scan the plasma and to diffuse it within a wide range. This scanning plasma method (SPM) was applied to produce a large-area (20cm×160cm) uniform amorphous-silicon thin film. The experiment proved that the SPM is very effective to produce the large-area thin films.

## 1. まえがき

近年、半導体デバイス用薄膜の形成にグロー放電を用いたプラズマ CVD (Chemical Vapour Deposition) 法が中心的役割を果たしている<sup>1)</sup>。既に基礎研究から実用化研究へと進展している薄膜太陽電池用および液晶パネル用アモルファスシリコン (a-Si) 薄膜形成において、基板の大面積化技術の開発が急務とされている。例えば、a-Si 太陽電池では、少なくとも1000 m<sup>2</sup>以上の均一な薄膜を形成する技術が必要となっている<sup>2) 3)</sup>。

a-Si 薄膜の形成には、プラズマ CVD 法、反応性スパッタ法、イオンプレーティング法および光 CVD 法などが試みられているが、1) 膜の電気的特性が優れている、2) 大面積基板への均一成膜が可能である、3) 装置が比較的簡単である、等の観点から容量結合

型高周波グロー放電によるプラズマ CVD 法が主流となっている<sup>4)</sup>。

この方法では、平行平板電極間に高周波グロー放電を形成し、このとき生成されるプラズマによってシラン (SiH<sub>4</sub>) などの原料ガスを分解する。その際に生成される高速の電子が SiH<sub>x</sub> (x=0, 1, 2, 3) などの原子や分子を励起してラジカル粒子を作り、これが基板に堆積して薄膜を形成する。この方法では一般に基板は電極上に設置されるので、放電自統のためには高周波放電 (通常13.56 MHz の工業用周波数) にせざるを得ない。しかしながら、大面積化のためには、大面積の電極が必要となり、高周波放電では電極面上の電位の不均一が無視できなくなるので、プラズマに加わる電圧の空間的不均一が生じてしまう。従って、大面積電極上に基板を設置して高周波放電により成膜

昭和61年4月30日受理

\*電気工学科 (Department of Electrical Engineering)

\*\*電気工学専攻 (Graduate Student, Electrical Engineering)

する方法では、大面積均一薄膜を形成することは困難と思われる。さらに悪いことには、この方法では成膜中の基板に電界が垂直に形成されるため、高速イオンによるダメージを受けて膜質が劣化する。また、基板表面に到達したラジカルの熱運動を促進して均一な薄膜を形成するため、一般に基板を200~300°Cに加熱する方法が用いられているが、大面積基板を均一に加熱する方法は未だ確立されていない。

本論文では、上記の大面積均一薄膜形成上の諸問題を解決するための新しい方法を提案し、この方法により実際に a-Si 薄膜の大面積化が可能であることを実験によって示す<sup>5)</sup>。

以下、2章では走査プラズマ法と称する方法で半導体薄膜の大面積化が可能であることを理論的に示す。この方法は2枚以上の電極に印加する放電電界  $\vec{E} = (\vec{E}_x, 0, 0)$  と、それに直交する変調磁界  $\vec{B} = (0, 0, \vec{B}_z)$  によってプラズマを走査するもので、基板は放電領域外に  $\vec{E}$  と  $\vec{B}$  に水平に設置される。この場合、 $\vec{E}$  は直流を含む低周波電源によって作られるので電極面上の電位は均一に保たれ、大面積の電極を使用できる。また、基板上をプラズマが走査するので、基板加熱は必ずしも必要としない。

3章では実験装置および実験の方法について記す。生成されるプラズマ密度を増加し、成膜速度を向上するために、永久磁石による表面磁界を用いる新しい方法について説明する。

4章では、走査プラズマの特性に関する実験結果について述べ、この方法によってプラズマの制御が可能であることを示す。さらに、この方法によって実際に a-Si 膜を作製し約20cm×160cmの大面積薄膜の試作に成功したことを報告する。

## 2. 走査プラズマ法

### 2.1 原理

プラズマとは、簡単に言えば気体が電離した状態であり、荷電粒子（電子やイオン）の集合体と言える。

荷電粒子は、電界  $E$  のみが存在する場では  $E$  と同方向（正電荷）あるいは逆方向（負電荷）に加速され、磁界  $B$  のみが存在する場では  $B$  を打ち消す方向にサイクロトロン運動をする。そして  $E$  と  $B$  とが互いに直角に存在する場では、 $E$  と  $B$  のいずれに対しても垂直な方向にドリフト運動をする。これは  $E \times B$  ドリフトと呼ばれている。しかしながら、これらは荷電粒子1個の運動であり、実際のプラズマの動きは中性粒子の存在、荷電粒子間の集団運動のためもっと複雑になる。そして、電界と磁界とを互いに垂直に印加し、

さらに両者をいずれも正弦的に変化させた場合、 $E \times B$  ドリフトで初速を得て放電空間を出たプラズマが、サイクロトロン運動により左右 ( $E$  の方向) に揺れることを実験により検証した。このプラズマの性質を利用してプラズマをできるだけ広範囲に、かつ均等に走査する方法を走査プラズマ法 (SPM: Scanning Plasma Method) と称する。

この原理図を Fig. 1 に示す。この図は、プラズマが磁界  $B$  の向きが  $\otimes$  の位相では実線の矢印の様に、また  $\odot$  の時には破線の矢印の様に動くことを示している。また、 $E \times B$  のベクトルの向きによって、プラズマは放電領域の上下方向に初速を得る。

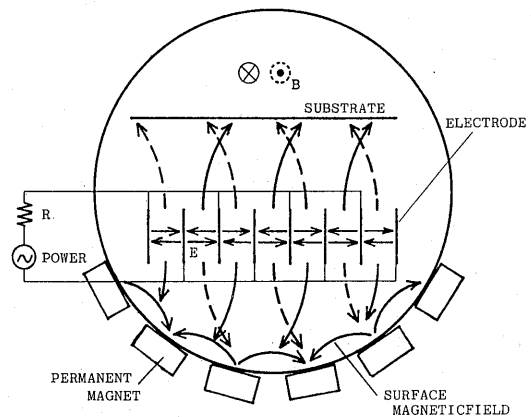


Fig. 1 Principle of Scanning Plasma Method

### 2.2 シミュレーション（荷電粒子の軌道計算）

ここでは簡単のためプラズマを単一粒子と見なして取り扱う。

電磁界中の荷電粒子1個の運動方程式は、熱運動を無視すれば次式のように表わされる。

$$m \frac{dv}{dt} = q(E + v \times B) \quad (1)$$

但し、 $m$ : 荷電粒子の質量

$v$ : " 速度 (ベクトル量)

$q$ : " 電荷量

$E$ : 電界強度 (ベクトル量)

$B$ : 磁束密度 ( " )

そこで空間を直角座標系で考え、電界  $E = (E_x, 0, 0)$  は放電空間 (電極間) にのみ存在し、磁界  $B = (0, 0, B_z)$  は  $Z$  方向に全空間にわたって存在すると仮定し、さらに磁界  $B$  は正弦的に角周波数  $\omega$  で変化するとして(1)式を各方向成分に分けると、電磁界の存在する空間では、

$$\left. \begin{aligned} dv_x &= \frac{q}{m}(E_x + v_y B_z \sin \omega t) dt \\ dv_y &= -\frac{q}{m} v_x B_z \sin \omega t dt \\ dv_z &= 0 \end{aligned} \right\} (2)$$

また、磁界のみが存在する空間では、

$$\left. \begin{aligned} dv_x &= \frac{q}{m} v_y B_z \sin \omega t dt \\ dv_y &= -\frac{q}{m} v_x B_z \sin \omega t dt \\ dv_z &= 0 \end{aligned} \right\} (3)$$

となる。この(2)式と(3)式を用いて差分法により粒子の軌道を計算した結果を Fig. 2 に示す。

この図は、初期条件のうち  $E \times B$  のベクトルが上向きになるように電界  $E$  および磁界  $B$  の向きを変化させ、その他の条件は不変とした場合の電子の軌道を表わしている。図より、電界  $E$  および磁界  $B$  の向きが

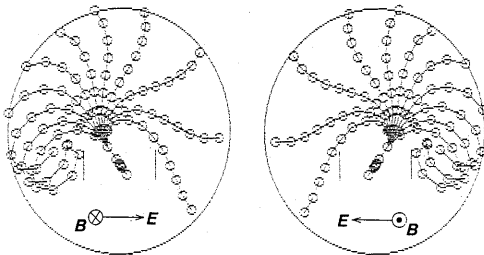


Fig. 2 Electron movement simulation

反対になると電子の運動も左右が逆になり、その回転方向も反対になることがわかる。

実験では電界  $E$  は60Hzの交流を用い、磁界  $B$  は試験的に100Hzで変調したが、このシミュレーション結果と実際のプラズマの動きは類似している。

### 3. 実験装置および方法

#### 3.1 実験装置

実験装置の構成を Fig. 3 に示す。実験装置本体は直径320mm $\phi$ 、長さ2300mm、厚さ10mmのステンレス (SUS 304) 製円筒チェンバで、この内部に電極やガス管、基板等が装着可能な直径266mm $\phi$ 、長さ1900mm、厚さ3mmのステンレス (SUS 304) 製円筒管 (内管と称する) を設置している。

内管は、隣接する永久磁石間で磁場が閉じるように配置した永久磁石でその下半分を覆って表面磁界を形成し、プラズマが下方方向へ拡散して管壁で再結合することを抑制している。また、薄膜を堆積させるための基板は電極上方に設置している。

本実験装置の放電用電源には商用周波数 (60Hz) の交流を用い、交流グロー放電により電極間にプラズマを生成した。電極は長さ1800mm、幅30mm、厚さ3mmのアルミニウム製で、アクリル台の上に最高10枚、各々平行に設置できるようになっている。

チェンバ内のガスは、油回転ポンプと油拡散ポンプを用いて排気した。排気能力は、油回転ポンプが310 l/min、油拡散ポンプが1200 l/secで最高到達真空度は  $10^{-5}$  Torr程度、リーク率はおよそ  $6 \times 10^{-4}$  Torr/min である。

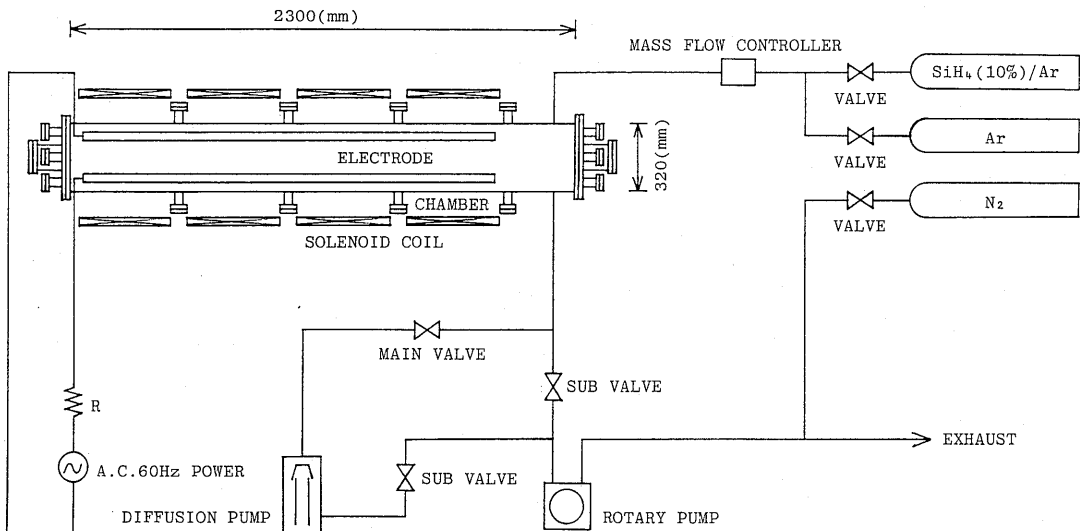


Fig. 3 Experimental setup

また、チェンバの周囲には4個のソレノイドコイルを設置し、これらのコイルに電流を流すことによって管軸方向に磁場を発生させる。2 Aの電流で約19 Gaussの磁束密度が管軸方向に、ほぼ均一に得られる<sup>6)</sup>。

### 3. 2 実験方法

まず、基礎データとして放電特性、電子温度、プラズマ密度、光強度、そしてプラズマの空間分布の測定を行ったのち、実際に a-Si 薄膜の試作を行った。

試料ガスとしてはアルゴン (Ar) ガス100%、およびシラン ( $\text{SiH}_4$ ) と Ar の組成比が1:9 ( $\text{SiH}_4$  (10%) /Ar) の混合ガスを使用した。また、電子温度とプラズマ密度、そしてプラズマの空間分布の測定には、直径0.1mm $\phi$ 、長さ6mmのタングステン製円筒形で、プローブ間隔が2mmのダブルプローブを、光強度の測定には、測定可能な波長領域が3000~6000 Åの光電子増倍管を用いた。

## 4. 実験結果および考察

### 4. 1 走査プラズマの特性

#### 4. 1. 1 電圧-電流特性

放電電圧  $V_d$  と放電電流  $I$  との関係を図4、図5に示す。図4は試料ガスとして Ar ガスを、図5

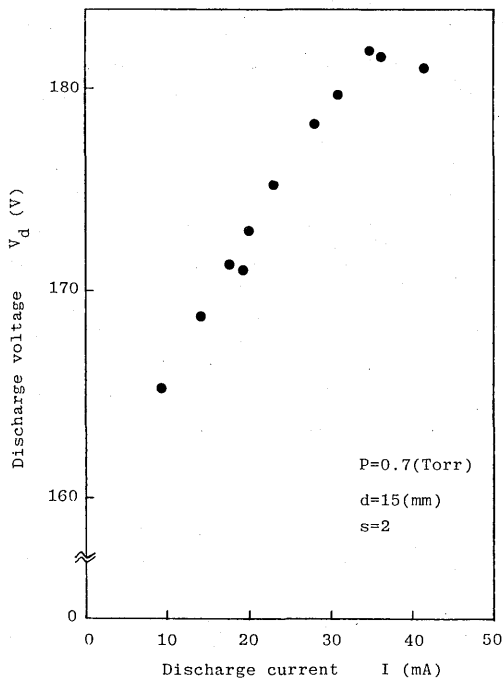


Fig. 4 Discharge voltage  $V_d$ —Discharge current  $I$  characteristic curve for Ar

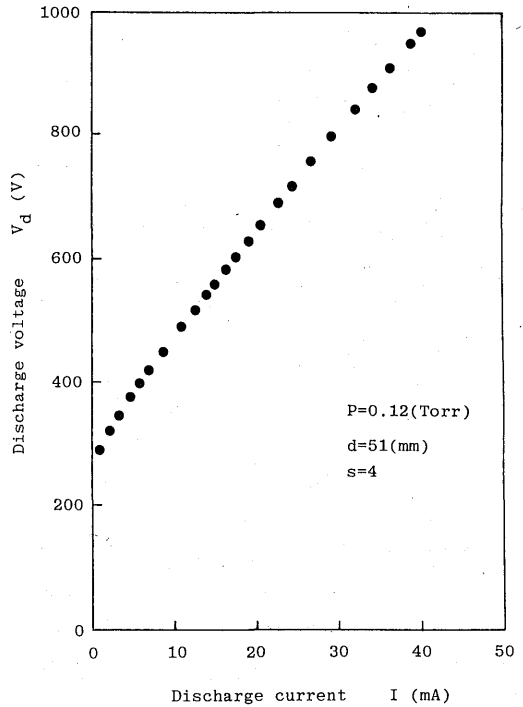


Fig. 5 Discharge voltage  $V_d$ —Discharge current  $I$  characteristic curve for  $\text{SiH}_4$  (10%) /Ar

は $\text{SiH}_4$  (10%) /Arガスを使用した場合である。

Ar ガスの場合は、放電電流  $I$  が34mA あたりになるまでは放電電流  $I$  の増加に伴ない放電電圧  $V_d$  も単調増加を示している。そして放電電流  $I$  がそれ以上になると、放電電圧  $V_d$  は逆に減少している。これは、放電電流  $I$  が34mA を越えるあたりから、放電がグロー放電からアーク放電へと移行し始めることを示しており、本実験条件では、放電はいわゆる異常グロー放電領域にあることがわかる。

$\text{SiH}_4$  (10%) /Ar ガスの場合には、放電電圧  $V_d$  が減少する傾向は見られないが、これもやはり異常グロー放電領域である。

尚、図中の  $d$  は電極間距離を、 $s$  は電極数を意味している。

#### 4. 1. 2 パッシェンカーブ

a-Si薄膜作成の際の放電条件の目安とするため、パッシェンカーブを測定した。Arガスのパッシェンカーブを Fig. 6に、 $\text{SiH}_4$  (10%) /Arガスのそれを Fig. 7に示す。

Arガスの場合、放電開始電圧  $V_s$  と、圧力  $P$  と電極間距離  $d$  の積  $Pd$  の最小値はそれぞれ、 $V_{s\min} \approx 145\text{V}$ 、 $(Pd)_{\min} \approx 0.85 \text{ Torr}\cdot\text{cm}$ 、一方 $\text{SiH}_4$  (10%) /Arガ

スの場合は、 $V_{smin} \approx 260V$ ,  $(Pd)_{min} \approx 0.8 \text{ Torr}\cdot\text{cm}$ , であった。これより、 $\text{SiH}_4$  が10%混入されただけでかなり放電しにくくなっていることがわかる。

放電開始電圧  $V_s$  と、圧力  $P$  と電極間距離  $d$  の積  $Pd$

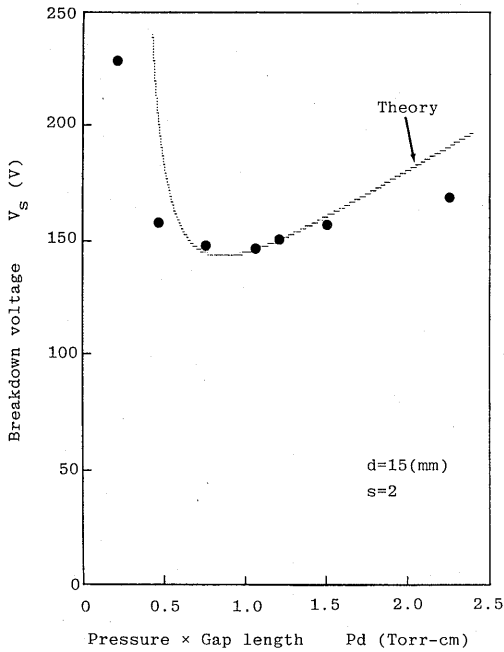


Fig. 6 Paschen curve for Ar

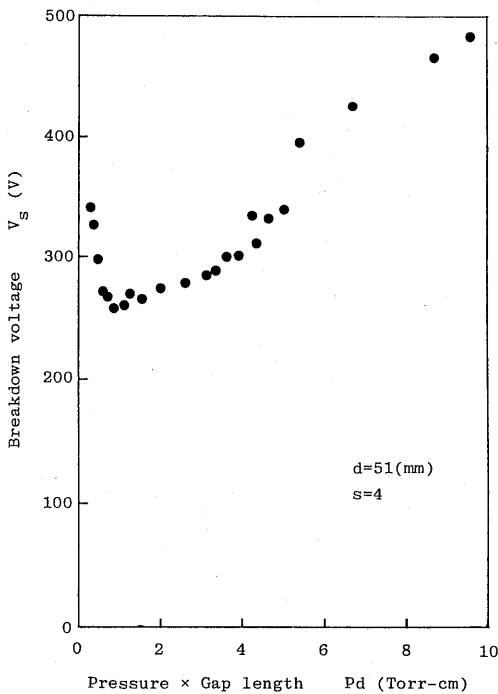


Fig. 7 Paschen curve for  $\text{SiH}_4$  (10%) / Ar

との間には、

$$V_s = \frac{BPd}{\ln(APd) - \ln \ln(1 + \frac{1}{\gamma})} \quad (4)$$

の関係式が成り立ち、また、最小火花電圧  $V_{smin}$  は、

$$V_{smin} = \frac{2.718B}{A} \ln(1 + \frac{1}{\gamma}) \quad (5)$$

と表わされる<sup>7)</sup>。そこで(5)式に  $V_{smin} \approx 145V$  を代入して  $\gamma$  (1個の正イオンが陰極表面に衝突したときその表面から放出する二次電子数) を求め、その  $\gamma$  を(4)式に代入して計算したものが、Fig. 6の理論曲線である。

#### 4. 1. 3 電子温度、プラズマ密度

電子温度およびプラズマ密度をダブルプローブ法により測定した結果をFig. 8, Fig. 9に示す。試料ガスとしては Ar ガスを使用した。

プラズマ密度  $n$  と放電電流  $I$  との間には、

$$I = eSu_e n \quad (6)$$

の関係がある。ここで、 $e$  は電荷量、 $S$  は電極表面積でいずれも定数である。また、 $u_e$  は電子の駆動速度であり、これは、電子温度  $T_e$  の1/2乗に比例する<sup>8)</sup>。従って、 $I \propto \sqrt{T_e} n$  の関係がある。

Fig. 8より電子温度20,000~50,000 K ( $T_e = 2 \sim 5$

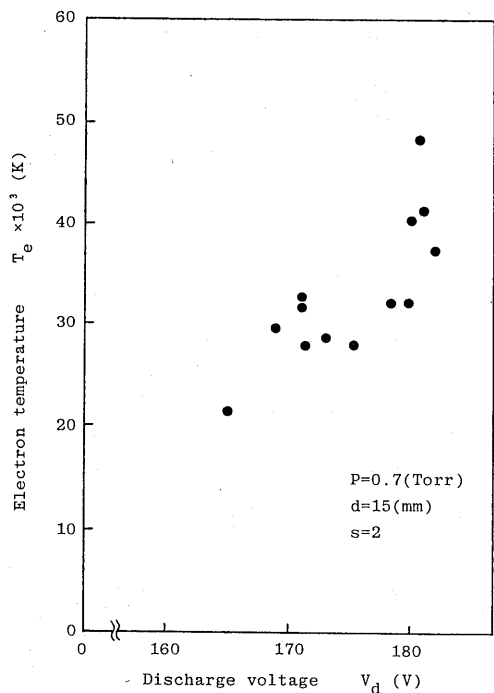


Fig. 8 Electron temperature  $T_e$  - Discharge voltage  $V_d$  characteristic

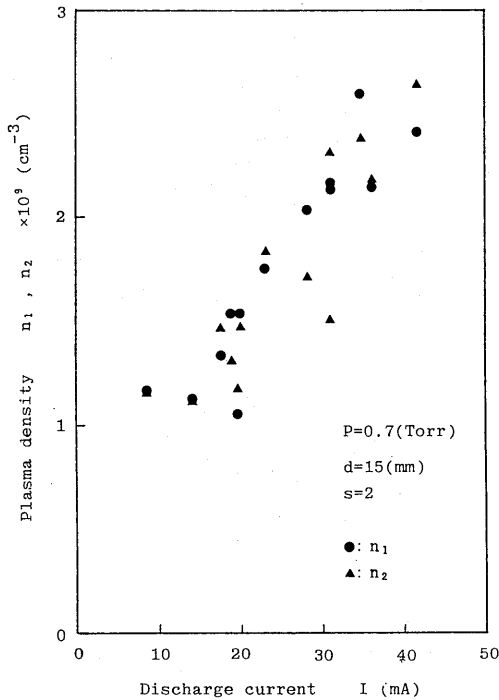


Fig. 9 Plasma density  $n_1, n_2$ —Discharge current  $I$  characteristic

eV), Fig. 9よりプラズマ密度  $1 \sim 3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  のプラズマが生成されていることがわかる。ラジカル生成には約4.4eVのエネルギーを持つ電子が必要とされている<sup>1)</sup>ので、放電電圧  $V_d > 180\text{V}$  の電圧を加える必要があることがこの実験により明らかとなった。

4. 1. 4 光強度

Fig. 10に放電電流  $I$ , イオン電流(プローブ電流)  $I_{si}$ , 光強度  $L$  と放電電圧  $V_d$  との関係を示す。本実験では60Hzの交流プラズマであるので、プローブ電流  $I_{si}$  は120Hzで変調されている。従って、最大電流値をオシロスコープにより読み取る方法によって測定した。

放電電圧  $V_d$  を増大させると放電電流  $I$  も増加する。先に述べた通り、放電電流  $I$  とプラズマ密度  $n$  とはほぼ比例関係にあるので、放電電流  $I$  の増加に伴いプラズマ密度も高くなる。従って、電子と中性粒子との衝突頻度が増し、中性粒子が励起される確率が高くなる。そのとき励起準位から基底状態に戻る際に発光する割合が増加するので光強度  $L$  も大きくなる。以上のことから、プラズマ密度  $n$  が高くなればラジカル粒子密度が増加すると考えられる。

プラズマ CVD による薄膜形成に関与しているの

は、主としてラジカル粒子であると考えられており<sup>1)</sup>ラジカル粒子を効率よく生成すれば薄膜の堆積速度を向上させることができる。

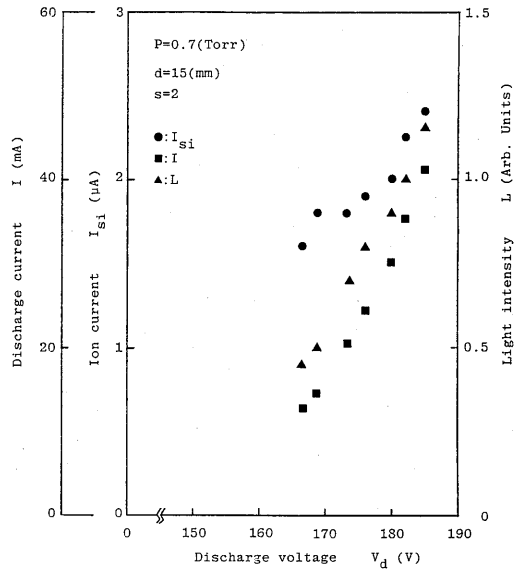


Fig. 10 Discharge current  $I$ , Ion current  $I_{si}$ , Light intensity  $L$ —Discharge voltage  $V_d$  characteristic

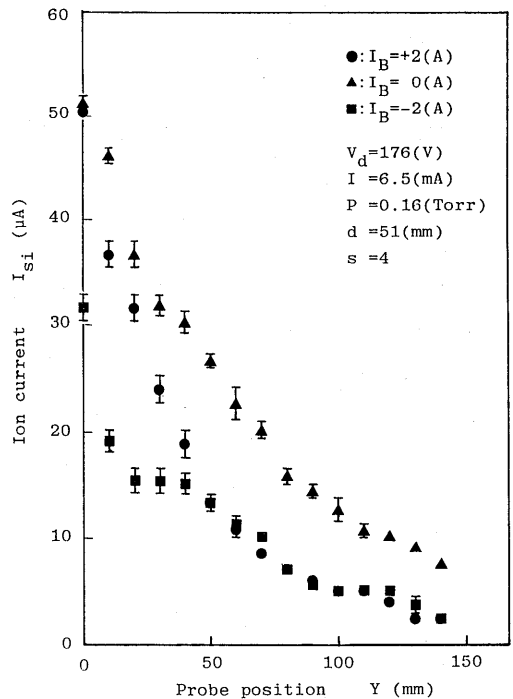


Fig. 11 Spatial distribution of plasma density as a parameter of Coil current  $I_B$

#### 4. 1. 5 プラズマの空間分布

ダブルプローブの位置を電極上方に変化させて、走査プラズマの空間分布を測定した。その結果をFig. 11に示す。この図より、磁場が無い時 ( $I_B=0A$ )、プラズマは熱運動により上方に拡散するだけであるが、磁場を印加した場合 ( $I_B=\pm 2A$ には、電極上方でプラズマが曲げられて密度が減少していることがわかる。

この実験の結果から、基板表面へイオンが直角に衝突することによって生じるダメージを軽減できることが確認された。さらに、ラジカル粒子とイオンとの衝突によりラジカル粒子の軌道も修正され、基板表面全体を均一に走査できることも期待される。

#### 4. 2 a-Si 薄膜の試作

走査プラズマ法により、a-Si 薄膜を作成した。薄膜作成の諸条件は4. 1の基礎データを基にしてTable 1のように定めた。

Table 1 Conditions for production of amorphous-silicon thin films

試料ガス	SiH <sub>4</sub> (10%) /Ar
圧力	0.12 Torr
ガス流量	12 sccm
放電電圧	600 V
放電電流	17.5mA
放電抵抗	15k $\Omega$
放電電力	10.5 W
変調磁界の磁束密度	19 Gauss
変調磁界の周波数	100 Hz
電極間距離	51mm
電極数	4枚
基板	ガラス, アルミニウム, アクリル, ステンレス

作成したa-Si薄膜の成膜速度 (deposition rate)は、基板を電極表面上に置いた場合には約2 Å/min、また、電極端から20mmの位置に電極と垂直に置いた基板では約2 Å/min、70mmの位置では約0.5 Å/min、であった。

電極設置台 (アクリル製) のため、その上部では成膜速度が遅くなることがわかった。これは、永久磁石による表面磁場によって反射されたプラズマが、この部分では設置台で再結合してしまうため、プラズマ密度が減少することを意味している。つまり、表面磁場による成膜速度向上の効果が確認されたことになる。

電極表面に基板を置いて形成した薄膜は、堆積速度は大きい、膜表面に Si の微粉末が付着しているな

ど膜質はよくない。一方、放電空間外の基板には、ほぼ均一な膜が形成されている。この結果、電極端から30~40mmの位置がプラズマの直撃を受けず、また成膜速度もさほど低下しないので、基板の位置として最適と思われる。以上の試作に用いたのはガラスの基板であるが、この他アルミニウムやステンレス、アクリルなどの板でも大面積 a-Si 薄膜が形成できた。本装置で作成可能な薄膜の面積は、内管の大きさによって決まり、ほぼ20cm×160cmである。

#### 5. あとがき

新しく開発した走査プラズマ法により、約20cm×160cmの大面積 a-Si薄膜を試作した。装置をスケールアップ (電極枚数を増し電極長を長く) すれば、原理的には大面積化への障害はない。さらに、圧力や放電周波数を高くする (1kHz程度) ことや SiH<sub>4</sub> (20%程度) を用いることにより、成膜速度を向上することが可能である。また、1) 電極配置を現在より90°回転し、その両側に基板を置く、2) その構成を数列並べる、3) 三相交流電源を用いる、などにより量産システムとしての発展も期待できる。半導体薄膜形成のみならず、エッチングやスパッタリング技術への応用も十分可能である。

今後は、膜厚分布や膜質を測定し、大面積均一a-Si 薄膜形成の最適条件を理論、実験の両面から検討していく予定である。

本研究を行うにあたり、熊本大学蛸原教授には、プラズマプロセス全般にわたり、御指導いただいた。また、卒業生川島亨氏 [現三洋電機(株)]、本学森田、山口、辻下各枝官には、実験および実験装置製作に御協力いただいた。最後に、本研究の一部は、長崎先端技術開発協議会、三菱重工業(株)長崎研究所、および三菱エンジニアリング(株)の助成によって行われたことを記し、関係各位に謝意を表する次第である。

#### 参考文献

- 1) 「電子材料」編集部編；超LSI時代のプラズマ化学、(1983)、工業調査会
- 2) 浜川；電気学会誌、102, 12 (1982)、1106
- 3) 内田・桑野；電気学会誌、102, 12 (1982)、1117
- 4) 菅野編；半導体プラズマプロセス技術、(1980)、産業図書
- 5) 高橋；長崎大学卒業論文、(1986)
- 6) 川島；長崎大学卒業論文、(1986)
- 7) 赤崎他；プラズマ工学の基礎、(1984)、産業図書
- 8) 八田；気体放電、(1968)、近代科学社

