

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390108

研究課題名(和文)超音速噴流を用いたVHFプラズマによる高速大面積微結晶シリコン製膜法の開発

研究課題名(英文)High speed fabrication of large-area microcrystalline silicon films using VHF plasma with an under-expanded supersonic jet

研究代表者

牟田 浩司 (MUTA, Hiroshi)

近畿大学・工学部・教授

研究者番号：10219850

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は微結晶シリコン製膜プロセスの高速化・高品質化・大面積化を目指して、特にガス流れに注目し、プラズマや膜特性との関係を詳細に調べ、製膜プロセスの高度化を図ることを目的としている。シランプラズマ中で超音速噴流を用いると、ガス圧とノズル基板間距離を最適化することで従来の約1000倍以上の製膜速度が得られるが、同時に気相中に発生するクラスターが膜質を劣化させる。これに対し、マルチロッドとマルチホローを組み合わせた電極を用いることで、高品質な膜を高速かつ大面積に得られる見通しを得た。

研究成果の概要(英文)：In this study, high speed fabrication of large-area microcrystalline silicon films using VHF plasma with an under-expanded supersonic jet is presented. Especially we focused on the gas flow which is the key to realize approximately 1000 times higher deposition rate than conventional one. From the detailed research of the jet flow, it was found that both the gas pressure and distance between the gas nozzle and substrate are important for the high speed deposition. Then, the great amount of clusters can be generated in the gas phase and transport into the film on the substrate, sometimes the positive charged clusters cause ion bombardment. Therefore, we proposed a new electrode system which efficiently remove the clusters and proved the validity for the film quality.

研究分野：応用物理学

キーワード：VHFプラズマ 超音速噴流 高速製膜 クラスター マルチホローカソード シランプラズマ

1. 研究開始当初の背景

最近のシリコン薄膜太陽電池を取り巻く情勢は厳しさを増しており、CdTeやペロブスカイトに代表される製造コストの安価な化合物太陽電池の台頭などから、太陽電池として生き残るには大幅なコストダウンが急務となっている。その対策として、さらなる高速製膜と大面積均一製膜技術の確立が強く求められている。これまで微結晶シリコン作製法としては、高圧狭ギャップVHFプラズマを用いて、シランガスの高圧枯渇条件下で製膜することが主流であった。しかしプロセス側から見ると、狭い放電空間に蓄積する熱がガス温度を上昇させ、膜にダメージを与えたり基板を反らせるといった熱の問題、また大面積プロセスを行う場合、一定の狭ギャップを大面積にわたって維持するための装置取扱いの困難さなどが指摘されており、ギャップ長を広げても同等、できればそれ以上の製膜速度と膜質が得られるような新しい製膜装置の開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究は微結晶シリコン製膜プロセスの高速化・高品質化・大面積一様化を目指して、特にガス流れに注目し、プラズマや膜特性との関係を詳細に調べ、製膜プロセスの高度化を図ることを目的としている。一般に大面積一様化はガスの流速が遅いほど実現し易い傾向にあるが、製膜コストを下げるには高速ガス流の使用が必要不可欠となる。しかし、実際に用いられるシラン水素混合ガスのシャワーヘッドからの噴流において、高速（超音速）流が製膜プロセスに与える効果を調べた例はほとんど無く、その効果を実験および数値シミュレーションにより明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

3.1 超音速噴流の適用

我々はすでに、ガス供給に超音速噴流を用いることで、従来の1000倍程度の高速製膜に成功している。図1に装置の概略を示す。通常のプラズマCVD法との違いは、ノズルの径が直径0.3~0.5 mmの単孔であることと、製膜装置内が数百Pa程度であるのに対し、ノズルの上流側のガス圧が数万Pa程度になっており、ノズル前後の圧力比によりノズルを通じ供給されるガスが高速噴流になることである。実験条件により高速製膜が起こる場合と起こらない場合があるため、まずは局所製膜/高速製膜が起こる要因を明らかにすることを目的に、単孔ノズルを用いて電極間隔、ガス

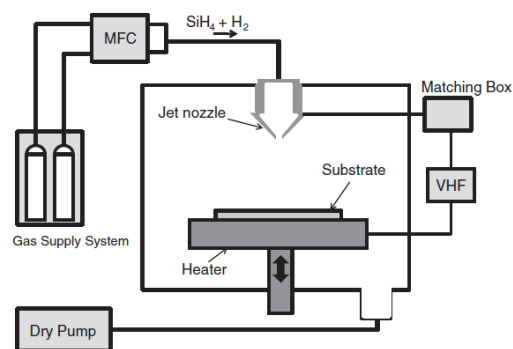


図1 超音速噴流装置

流量、装置内圧力をパラメーターとして変化させた実験を行った。

3.2 ガス流れの調査

前節の実験結果を理解するために、気相中のガスの流れをCFDソフトウェア FLUENT 14.0を使用し計算を行った。計算負荷を考慮して、流体は圧縮性で理想気体の水素を仮定した。2次元軸対称で計算し、乱流モデルにはSST k- ω を使用した。計算領域としてはメッシュ数4万とした。境界条件としてはノズルの上流に設置した圧力計の値を圧力入口の値とし、出口は装置内圧力の値とした。

3.3 プラズマの調査

シランプラズマ中の電子温度、電子密度を測定するために、電流加熱型のラングミュアプローブシステムを開発した。また超音速噴流中ではガス密度が高くなり、通常の無衝突シース理論では取り扱えないので、シース中の衝突を考慮できる連続の式に基づく数値シミュレーションモデルを作り、測定で得られるIV曲線とのフィッティングから評価した。一方、イオンやラジカルに関しては四重極質量分析器(Qマス)を用いて評価した。

3.4 膜質向上対策

予備結果を踏まえ膜質向上対策を検討をした結果、クラスター除去を最重要課題と考え、大面積化製膜も鑑み、マルチロッド電極（ガス導入側）とマルチホローカソード電極（基板側）を対向した新たな装置を考案した。図2に概観を示す。期待される結果は以下の通りである。

(1) マルチホローカソード電極

①イオン特に正イオン化したクラスターイオンは基板に混入する前にホロー内壁に衝突除去される、一種のフィルタリング効果が期待できる。一方、負イオンクラスターは平行平板間に生成されるプラズマのシースで閉じ込め、

基板に混入する前に排気する。

②基板側のプラズマはマルチホローカソードプラズマとなるため、高密度低電子温度のプラズマ生成が可能である。

③マルチホローカソードに直流バイアス電位をかけると、トライオードと同様の効果があり、耐久性も高い。

(2) マルチロッド電極

ノズル孔を設け、超音速噴流を発生する。その際、クラスターを積極的に排気できるようにロッド構造にして、ガスが空隙から高速排気できる。

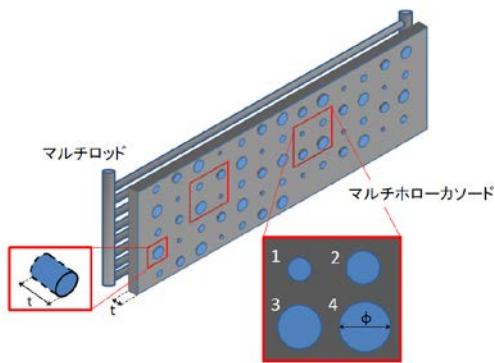


図2 新電極システム

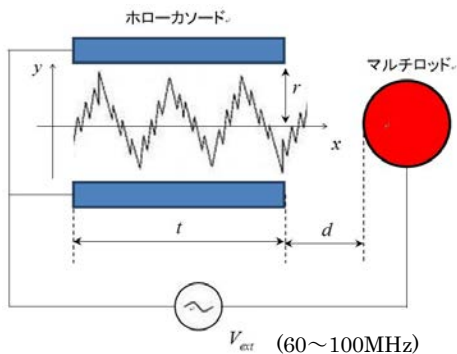


図3 ホローカソード放電モデル

マルチホローカソードの利点を十分に引き出すには、ホロー形状の最適化が不可欠である。そこで、図3に示すモデルを立て、電子の軌道を計算し、それからホロー形状を決定した。方針としては、ホロー孔径およびホロー深さを二次電子の軌道振幅の最大値より大きくとり、二次電子がホロー内で十分トラップされるようにした。これにより電子のエネルギーは電離に消費され、結果低電子温度化することを狙った。

$$|x| = \frac{e}{\omega \cdot \sqrt{V^2 + \omega^2}} \frac{|E_x|}{m_e}, \text{ where } E_x = -\frac{V_{ext}}{d} \quad (1)$$

$$|y| = \frac{e}{\omega \cdot \sqrt{V^2 + \omega^2}} \frac{|E_y|}{m_e}, \text{ where } E_y = -\frac{(V_s - V_f)}{r} \propto -\frac{T_e}{r} \quad (2)$$

ただし、 ω, V_s, V_f, T_e は電源の角周波数、プラズマ電位、浮動電位、電子温度である。

4. 研究成果

4.1 超音速噴流の適用

図4に製膜実験風景を示す。プラズマはノズル電極近傍で強い発光が見られ、直下でシリコン膜が高速に作製されて塔状になっていることがわかる。図5はノズルから基板までの距離に対する製膜速度を示している。製膜速度は10mmで最大となっており、距離が短くても長くても速度は落ちることがわかった。また、間隔が2 mm以下では製膜が起らなかった。この場合、シース長と同程度の間隔になっているためプラズマが生成せず、原料ガスの分解がほとんど起こらなかったためと考えられる。以上の結果から、超音速噴流を用いる場合狭ギャップは不適であり、ギャップ長を最適化することで高速製膜が実現することがわかった。一方、膜質評価としてESR装置で欠陥密度を測定したところ、 $10^{17} \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ と高いものであった。欠陥密度は後処理としてアニールを行えば一桁下げることが可能であるが、アニール無しで 10^{16}cm^{-3} 台を目指している。

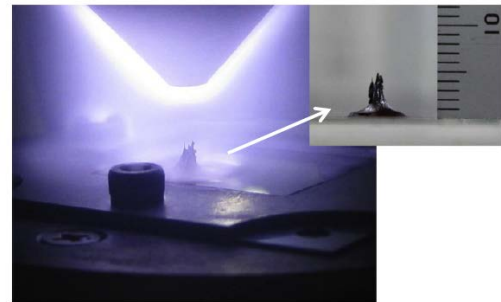


図4 製膜の様子

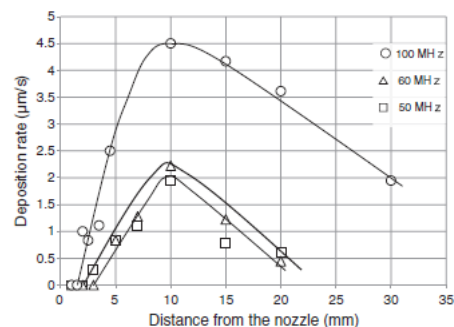


図5 製膜速度のノズル基板間隔依存性

4.2 ガス流れの調査

計算結果の一例を図6に示す。ガス流量1000 sccmで電極間隔10 mmにおける流速と温度の空間分布の計算結果である。この時、入口圧力60000 Pa, 出口圧力 800 Pa で計算を行った。本実験ではノズルからのガス流れは速度が増加減少を繰り返す不足膨張噴流になっており、最大で2000 m/s を超す速度のガス流れになっていること、噴流の幅があまり広がらずに基板まで到達していることがわかった。また、安定した一様な超音速流を利用するにはある程度の距離が必要で、狭ギャップでは無理なことがわかった。言い換えると、問題の多かった狭ギャップを用いなくても済むことになる。ただし、実験条件に合わせたギャップ長の最適化が重要である。

一方、ガスの温度はノズルから出た僅かな距離で急激に低下する領域が見られる。これは不足膨張噴流の断熱膨張によると考えられ、ここでは多量のクラスター発生が予想される。また基板近傍では衝突噴流による巻き上げ現象が発生し、そこでトラップされる分子もクラスター発生の要因となる。これらが欠陥密度を悪くしている要因の一つではないかと考えられる。

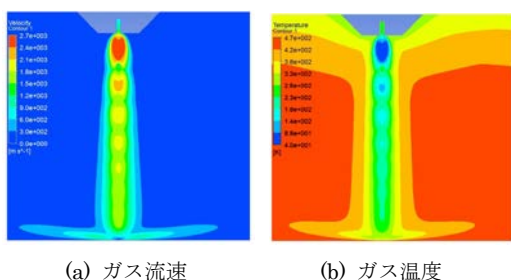


図6 シミュレーション結果

4.3 プラズマの調査

先ずプラズマの基本パラメータである電子温度を見積もった。ガスノズル直下では発光分光から推定して4 eV程度であった。一方下流部の基板近傍でリングミュアプローブ測定を行ったところ約0.3 eVであった。このように電子温度はガス流れに沿って大きく変化することがわかった。

次に、この電子温度の変化がクラスター生成にどの程度影響があるかを、別装置(平行平板バラン給電型プラズマ装置)を用いてプローブと四重極質量分析器(Qマス)により詳細に調べた。図7は投入電力を変化させたときの電子温度を示す。図からわかるように、20W (30 mW/cm²) を過ぎたあたりから急激に電子温度が上昇する。図8はQマスで基板近傍で測定した正イオンの組成分析結果である。電子温度が上昇する20Wを超えたあたりから

正イオン化した高次シランが急激に観察され、基板に到達することがわかった。これは、高い電子温度ではクラスターの種である短寿命種(SiH, SiH₂)が生成されやすく、負イオン化してクラスターに成長したことによると考えられる。なお、20W以下では正イオンはほとんど観察されなかった。

以上の結果を超音速装置で考えると、ノズル出口(すなわち電極近傍)では高エネルギー電子によって短寿命種が多く生成され、超音速流で輸送された短寿命種はさらに断熱膨張が起こる領域に移動すると、ガスが急速に冷やされてクラスターが多量に生成され、基板へ混入またはイオン衝撃を引き起こしていると推定される。このことが、膜の欠陥密度を高くしている可能性が大きい。

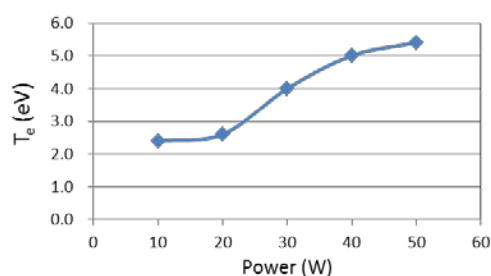


図7 プローブ測定結果

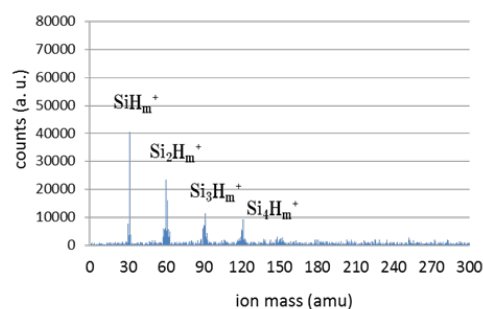


図8 Qマス測定結果

4.4 膜質向上対策

設計した電極を用いて、シランプラズマを加熱プローブで測定したところ、ホロー内の電子温度はマルチロッド-マルチホローカソード間に比べて約20%程度減少することがわかった。

次に、Qマスをを用いて基板近傍で測定したところ、正イオンはほとんど検出されなかった。同時にホロー壁面がシリコン膜で多量に被膜していることから考えて、正イオン化したクラスターの大半はホロー壁で消滅したと考えられる。なおラジカルに関しては、マルチホローカソードを挿入することで僅かな減少が見られる程度であった。

4.5 製膜実験

新電極システムを用いて、製膜を行った。マルチロッドから超音速流を発生させるには大流量のマスフローコントローラーかつ大規模のシラン除害システムが必要となるため、設備の都合上できなかった。そこで本研究ではクラスター除去による高品質化が達成できるかを重点的に調べる実験を行った。その結果、欠陥密度 $6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ の膜を生成することができた。

本研究では、微結晶シリコン薄膜太陽電池を低コストで作製するためのプロセス方法として、超音速噴流を用いて大面積一様な高速成膜を実現することを目的とした。本手法により超高速製膜の実現が可能であり、膜質も新電極システムによるクラスター除去で、大幅に改善されることを示した。

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 4 件)

[1] 西田, 納土, 牟田, 栗林, 化学工学論文集, 41(2), pp. 148-152 (2015). 査読有り

[2] 西田, 牟田, 栗林, ながれ (日本流体力学会誌, 34, pp.15-20 (2015). 査読有り

[3] S. Nishida, H. Muta, S. Kuribayashi, J. Chem. Eng. Jpn, Vol. 47, pp. 478-482 (2014). 査読有り

[4] T. Yamane, S. Nakao, Y. Takeuchi, R. Ichiki, H. Muta, K. Uchino, Y. Kawai, Jpn. J. Appl. Physics, Vol. 53, pp. 1-4 (2014). 査読有り

[学会発表] (計 9 件)

[1] 鈴木貴也, 牟田浩司, 西田哲, 栗林志頭眞, “バランス給電型マルチホローカソードプラズマを用いた低光劣化 a-Si:H 製膜法の開発”, 秋季第 75 回応用物理学会学術講演会, 北海道大学札幌キャンパス, 札幌市, 北海道 (2014 年 9 月 19 日).

[2] 岡田祐希, 栗林志頭眞, 西田哲, 牟田浩司 “太陽電池用 a-Si:H 膜の高速成膜と高品質アニール効果の研究”, 秋季第 75 回応用物理学会学術講演会, 北海道大学札幌キャンパス, 札幌市, 北海道 (2014 年 9 月 17 日).

[3] 千藤彰大, 西田哲, 牟田浩司, 栗林志頭眞, “非平衡プラズマジェット CVD を用いた微結晶シリコン膜(μ -Si)の高速成膜”, 秋季第 75 回応用物理学会学術講演会, 北海道大学札幌キャンパス, 札幌市, 北海道 (2014 年 9 月 17 日).

[4] 三和寛之, 西田哲, 牟田浩司, 野々村修一, 栗林志頭眞 “選択的 Si 酸化を用いた c-Si/a-Si ヘテロ接合界面における漏れ電流抑制技術の開発”, 秋季第 75 回応用物理学会学術講演会, 北海道大学札幌キャンパス, 札幌市, 北海道 (2014 年 9 月 17 日).

[5] 岡田俊, 牟田浩司, 西田哲, 栗林志頭眞, “バランス給電型リモートプラズマを用いた低光劣化 a-Si:H 製膜法の開発”, 秋季第 74 回応用物理学会学術講演会, 同志社大学京田辺キャンパス, 京田辺市, 京都 (2013 年 9 月 17 日).

[6] 滝下裕基, 牟田浩司, 西田哲, 栗林志頭眞, “バランス給電型 SiH₄/H₂ リモートプラズマにおけるイオン衝撃エネルギー測定と評価”, 秋季第 74 回応用物理学会学術講演会, 同志社大学京田辺キャンパス, 京田辺市, 京都 (2013 年 9 月 17 日).

[7] 廣井将平, 牟田浩司, 西田哲, 栗林志頭眞, “大面積 VHF プラズマ中の定在波測定”, 秋季第 74 回応用物理学会学術講演会, 同志社大学京田辺キャンパス, 京田辺市, 京都 (2013 年 9 月 17 日).

[8] 井関将仁, 西田哲, 牟田浩司, 栗林志頭眞, “非平衡プラズマジェット CVD に於けるガス流速が Si 成膜品質に及ぼす影響の考察”, 秋季第 74 回応用物理学会学術講演会, 同志社大学京田辺キャンパス, 京田辺市, 京都 (2013 年 9 月 17 日).

[9] 松永卓真, 井関将仁, 西田哲, 牟田浩司, 栗林志頭眞, “二次元ノズルを用いた非平衡プラズマジェット CVD の大面積化・高品質化の研究”, 日本機械学科熱工学コンファレンス 2013, 弘前大学文京町キャンパス, 弘前市, 青森 (2013 年 10 月 19 日).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

牟田 浩司 (MUTA Hiroshi)
近畿大学・工学部・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：