

Ⅲ. 3 大気圧プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) による高速成膜

1. 研究の目的と背景

エレクトロニクス、エネルギーあるいは光学素子等の先端技術分野において、機能性薄膜は LSI の層間絶縁膜 (SiO_2 , SiN)、電極材料 (シリサイド, 多結晶 Si)、不純物注入時のマスク材料 (SiO_2 , SiN) あるいは太陽電池や薄膜トランジスターの活性層 (アモルファス Si , 多結晶 Si) 等として使用されており、枚挙に遑が無い。また光学素子の分野では、紫外光や X 線 (SR 光) 用の反射ミラーやレンズ等の多層薄膜 (SiC , Si , Mo 等) として用いられている。従って成膜技術は、先端技術産業における基幹技術となっている。

現在の成膜プロセスには、主として低圧力下でのプラズマ CVD 法が採用されているが、より大面積化、低コスト化が要請されている。そのため、現状技術を延長して電極を大面積化することが試みられているが、次のような問題が生じている。すなわち①均一な反応ガス濃度で、かつ安定したプラズマを固定電極間に発生させることが困難である、②反応ガス分圧が低いため成膜速度が遅く、デバイス製造時間の短縮化が計れない、③プラズマ中の高エネルギーイオンが基板や装置内壁に衝突するため、膜が損傷を受けると共に不純物が混入する。従って、均質かつ高品質な薄膜を得るためには、電極の最適設計と同時に、不純物混入を防止するための高価な真空排気装置が必要となっている。しかし、成膜装置を含めた半導体製造設備に対する投資額の高騰は、今後のマイクロエレクトロニクス産業の発展に限界をもたらすことになる。さらに、太陽光発電の実用化のためには、太陽電池製造コストの大幅な削減が必要とされている。

そこで本研究では、均質かつ高品質な機能性薄膜を、大面積の低温基板上に高速成膜する、全く新しい薄膜作製技術の確立を目的とする。それを可能とするために、高速回転電極および大気圧プラズマを利用したプラズマ CVD 法を提案している。

本研究における具体的な研究ターゲットおよび最終目標を以下に示す。

(1) X 線ミラーのための高速 a-SiC 成膜の研究

成膜速度 $0.1\mu\text{m/s}$ 以上で a-SiC 薄膜を形成し、実際の機能デバイスに応用する。

(2) 太陽電池用アモルファスシリコン (a-Si) の高速成膜

成膜速度 $1\mu\text{m/s}$ 以上で a-Si 薄膜を形成し、安定化後変換効率 10%の太陽電池セルを完成する。

2. 大気圧プラズマ CVD 法

2.1 本成膜法の概念とその特徴

大気圧プラズマ CVD 法は、大気圧という高圧力下で不活性ガスと原料ガスの混合ガスの高周波プラズマを発生させ、高密度に生成したラジカルを利用する成膜法である。大気圧下では、減圧下に比べてガス原子・分子の平均自由行程が小さいことからプラズマ発生領域を小さく限定することができるため、プラズマ部への投入電力密度を大きくすることが可能となり、原理的に機能薄膜の成膜速度を飛躍的に向上させ得ると考えられる[1][2]。

しかし、一般に大気圧中では、荷電粒子と原子・分子との衝突頻度が大幅に高くなることから、プラズマのガス温度が高温になりやすく、投入電力や電極材質次第ではアーク放

電が生じることも十分予測でき、電極の熱損傷の問題が生じる可能性がある。また成膜速度を速くするために原料ガス濃度を濃くすると、プラズマ中でパーティクルの大量発生が予想され、膜質の劣化を招く恐れがある。さらに、大気圧の平均自由行程から考えて、プラズマを発生させる電極間ギャップの大きさは非常に小さくなる(～1mm)が、このような小さいギャップに対して均一に原料ガスを供給することは現実的には非常に困難である。

本研究では、以上のような問題点を、高速回転電極を用いることによりすべて解決することができた[2]。

2.2 回転電極利用の概念とその特徴

図Ⅲ.3.1 に、回転電極を用いた大気圧プラズマ CVD 法の概念図を示す。高速回転電極を用いる利点は以下の3点に集約できる。

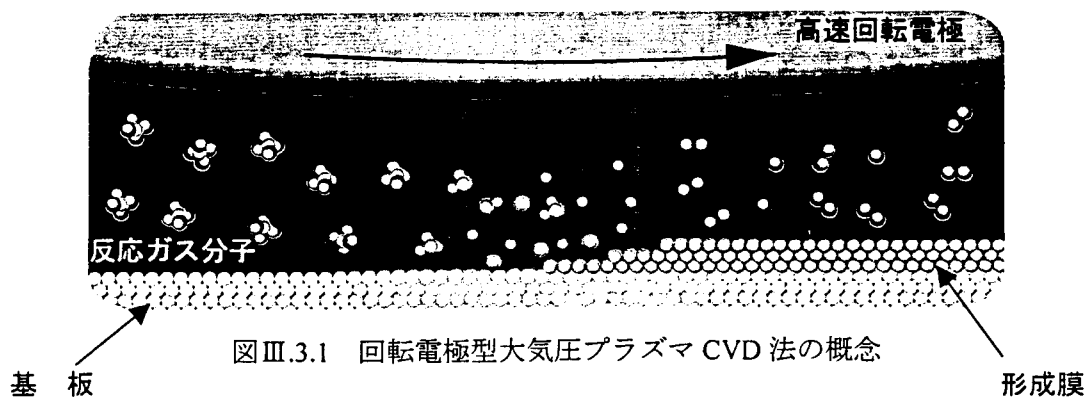
- 1) 反応ガスの基板上への高速度かつ均一な供給により、成膜速度および膜の均質性を大幅に向上させることが可能である。
- 2) 回転電極の十分な冷却効果に基づく大電力の投入により、成膜速度が大幅に向上する。
- 3) 電極の高速回転により生じる高速ガス流により、プラズマ中で生成したパーティクルを成膜領域外に排出できる。

これら3点の物理的な意味は以下の通りである。

1)については、流体力学の立場から予測できる。

ガスを流す場合、固定された境界上ではガスの移動速度は0であるため、粘性により境界面はガスの流れに対する障害となる。したがって、固定された基板および電極のギャップ間にガスを流す場合は、どちらも障害物となる。特に、大気圧プラズマを発生させる場合は、電極-基板間ギャップの大きさが非常に小さくなるため、原料ガスを効率よく供給することは困難である。しかし、電極が高速で回転する場合は、電極表面は逆にガスを加速する原動力となり、小さいギャップに対して効率よくガスを供給することが可能である。また、電極の回転によってガスの流れを制御することで均一な反応ガスの流れが形成され、均質な薄膜を作製することができる。このように、電極を高速で回転すればするほど薄膜の成長に寄与する原子や分子の大量かつ均一な供給が可能になる。

2)は、本成膜法で成膜速度を向上させるために必要な条件として、ガスの供給量に見合



図Ⅲ.3.1 回転電極型大気圧プラズマ CVD 法の概念

う十分な電力の供給を意味する。

高速回転電極を用いれば電極がプラズマにさらされている部分はほんの一部であり、大部分は雰囲気ガスにより冷却されている。よって、大電力を投入しても電極は熱的な損傷を受けないため高速成膜が可能になる。

3)については、(i)と同様に流体力学の立場から説明することができる。

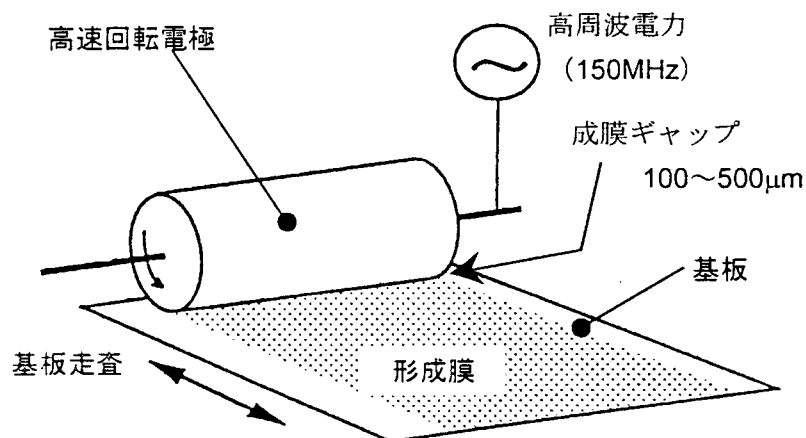
従来の減圧下におけるプラズマ CVD プロセスでは、平均自由行程が大きいことから、気相中で発生したパーティクル等の不必要な反応生成物は、他の原子や分子と衝突することなく基板に到達し付着するため、膜質の劣化が生じる。しかし、大気圧のプロセスにおいては、それら反応生成物は他の原子・分子と衝突を繰り返し拡散することになるため、ガスの流れを利用すれば基板に付着する前に容易に除去することが可能になる。

以上述べたように、大気圧プラズマ CVD 法を実用化するうえで、回転電極の利用は必要不可欠である。

本研究において用いる回転電極の形状は、図Ⅲ.3.2 に示すような円筒型である。そのため、電極と基板とのギャップにプラズマを発生させると、電極の軸方向に細長く伸びた帯状のプラズマとなり、大面積基板上に一度に薄膜を作製することはできない。しかし本成膜法では、図Ⅲ.3.2 に示すように、基板を回転電極の軸に垂直な方向に走査することにより、大面積基板上に連続的に成膜することが可能である。

3. 研究実施項目

- (1) 大気圧プラズマCVD装置（基礎実験用）の設計・製作（日本ピラー工業株式会社）
- (2) X線ミラーのための高速a-SiC成膜の研究（日本ピラー工業株式会社）
 - a-SiCの成膜速度
 - a-SiCの組成
 - a-SiC膜中元素の結合状態
 - X線光学素子材料としてのa-SiC薄膜の評価
- (3) アモルファスシリコン（a-Si）の高速成膜および膜構造・物性評価
 - a-Si薄膜の高速成膜条件の検討（大阪科学技術センター（大阪大学））
 - a-Si薄膜の電気・光学特性



図Ⅲ.3.2 基板走査の概念

4. 大気圧プラズマCVD装置（基礎実験用）の設計・製作

図Ⅲ.3.3 に本研究で設計・製作した大気圧プラズマ CVD 装置を示す。

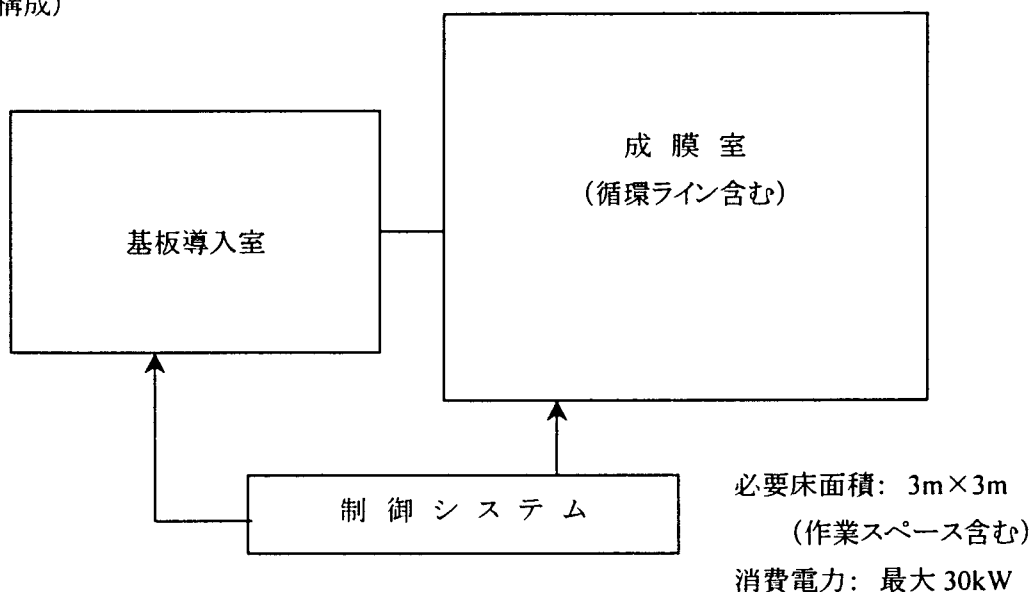
本装置は円筒型回転電極、高速回転モータ、Z ステージ、X ステージ、インピーダンスマッチングユニットにより構成されている。電極は、直径 300mm、長さ 100mm のアルミ合金製の円筒型で、外部に設置された高速回転モータにより回転させる。この電極の許容回転数は 5000rpm である。装置内への回転導入機構としては、プロセス雰囲気を破らずに回転を導入するために、磁性流体シールを用いた。また、円筒型回転電極への回転トルクの伝達には、モータの振動が電極に伝わらないように、非接触のマグネットカップリングを使用した。基板は X ステージに設置されている試料ステージ上に固定する。試料ステージは、内蔵したヒーターにより最高 300℃まで加熱することができる。成膜ギャップは、Z ステージを上下させることにより $\pm 1\mu\text{m}$ の精度で制御可能である。X ステージを前後方向に移動させることにより、移動距離に応じた面積の薄膜を形成できる。

電源周波数は 150MHz で、インピーダンスマッチングユニットを介して電極部に供給され、電極-基板間ギャップにプラズマを発生させる。電源周波数として 150MHz を用いることで、従来のプラズマ CVD 法で主に用いられている 13.56MHz に比べて原料ガスを効率よく分解・活性化することができ、成膜速度の向上が可能になるとともに、成膜表面のイオンダメージの低減が期待できる[3][4]。

プラズマ中で生成されたパーティクルは、前述したように電極の回転により発生する高速ガス流によってプラズマ外に排出される。しかし、それらのパーティクルがプロセス雰囲気に残留していると、電極の回転によって再び成膜ギャップに引き込まれて基板上に付着、堆積することにより、膜質の劣化を招くことになる。そこで、本装置には図Ⅲ.3.4 に示すように、チャンバー内ガスの循環システムが設置されており、回転電極後方に排出されたパーティクルを回収してフィルターにより除去している。

本装置の構成および主な仕様は以下の通りである。

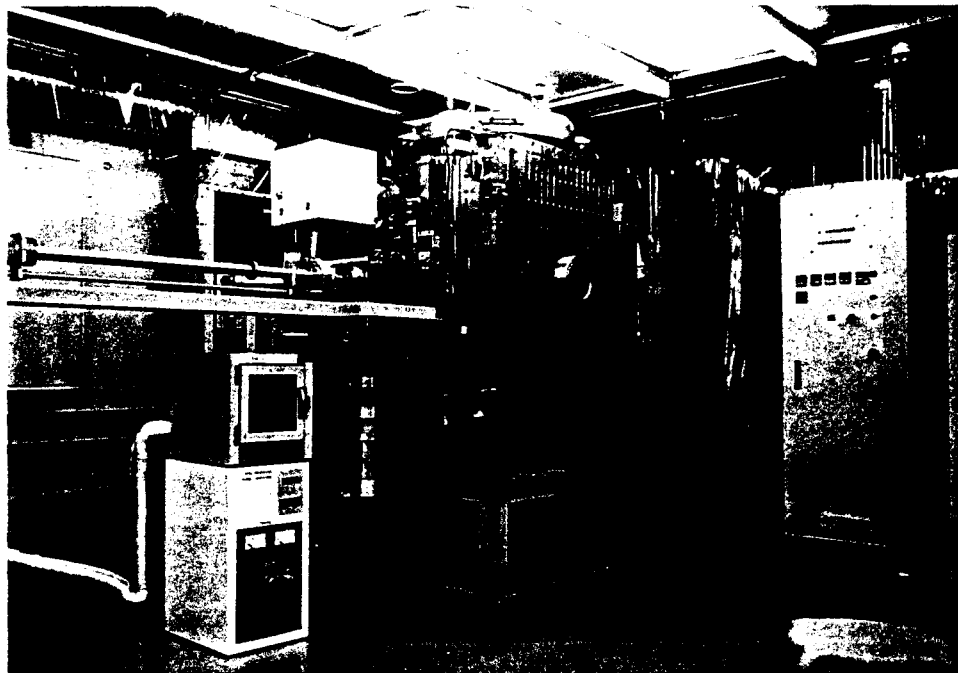
(装置構成)



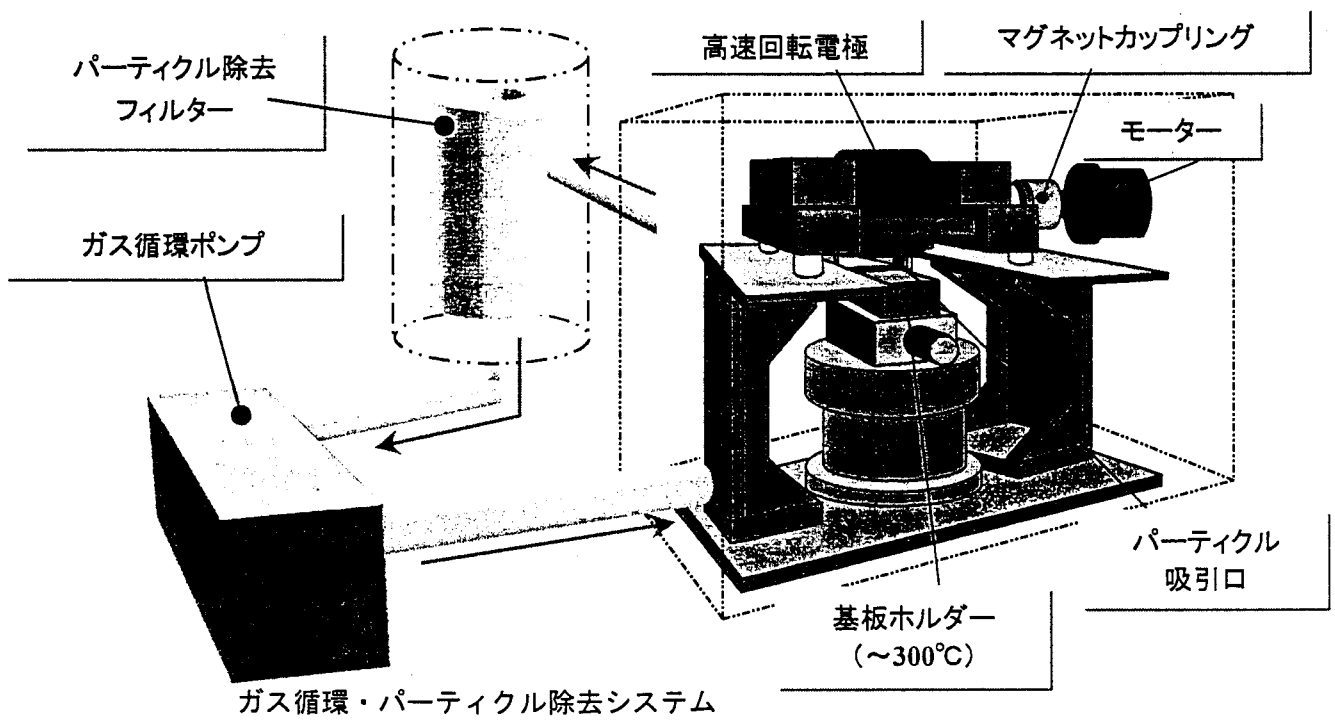
(主な仕様)

(1) 成膜室 (ガス循環ライン含む)	
・到達真空度	1×10 ⁻⁴ Pa 以下
・プロセス圧力	大気圧
・使用ガス	He (ベースガス)
	SiH ₄ (SiH ₄ /He : 0.01~5%)
	CH ₄ (CH ₄ /He : 0.01~5%)
	H ₂ (H ₂ /He : 0~50%)
・電極回転数	最大 5000rpm
・成膜面積	200mm×180mm
・基板温度	室温~300°C
・ガス循環流量	1260ℓ/min (He)
・電源周波数	150MHz
(2) 基板導入室	
・到達真空度	1×10 ⁻⁴ Pa 以下
・基板搬送手	搬送方式 磁気結合型
	ストローク 700mm
(3) 制御システム	
・制御方式	シーケンス制御方式

以下に、装置各部の詳細について述べる。



図III.3.3 大気圧プラズマ CVD 装置全体写真



図III.3.4 大気圧プラズマ CVD 装置概略図

4.1 回転電極および軸受け部

1) 回転軸のたわみ

回転軸の横振動に対する固有振動数と軸の回転数が一致することにより軸が激しい振動を起こす危険速度を見積もる必要がある。そこでまず、軸のたわみ曲線を求めなければならないが、そのモデルとしては最も条件の厳しい図III.3.5のような両端支持モデルを用いた。なお W は回転電極の重量を、 ω は単位長さ当たりの軸の自重を、 R_A 、 R_B は各支持点での反力を、 d 、 l はそれぞれ回転電極の幅、支持間隔を表す。

図III.3.5のモデルより以下のたわみ曲線が得られる。

(i) $0 \leq x \leq \frac{1}{2}(l-d)$ のとき

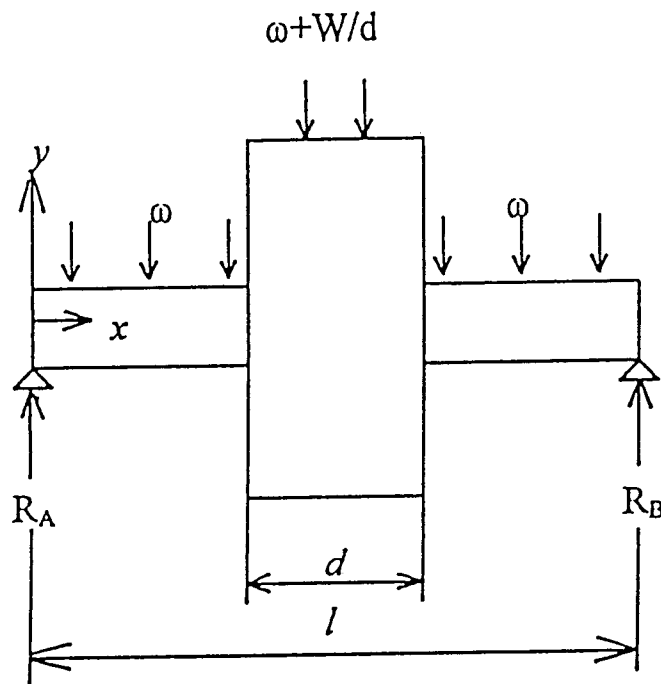
$$Y_1(x) = \frac{1}{EI} \left[-\frac{1}{24} \omega (l-x)^4 - \frac{1}{48} W (l-2x)^3 + \frac{1}{12} (W + l\omega) (l-x)^3 + \frac{1}{48} (d^2 W + 3l^2 W + 2l^3 \omega) x - \frac{1}{48} l^3 (3W + 2l\omega) \right] \quad (1)$$

(ii) $\frac{1}{2}(l-d) \leq x \leq \frac{1}{2}(l+d)$ のとき

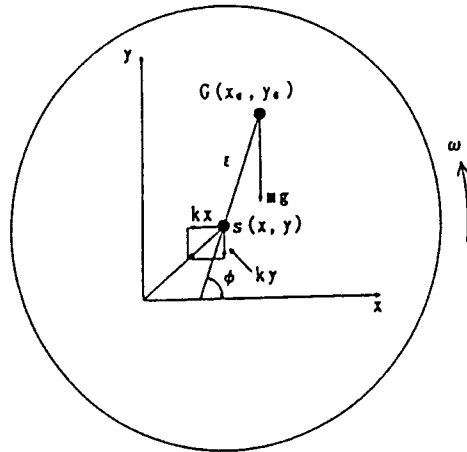
$$Y_2(x) = \frac{1}{EI} \left[-\frac{1}{24} \omega (l-x)^4 - \frac{1}{24} \frac{W}{d} \left\{ \frac{1}{2}(l+d) - x \right\}^4 + \frac{1}{12} (W + l\omega) (l-x)^3 + \frac{1}{48} (-d^2 W + 3l^2 W + 2l^3 \omega) x + \frac{1}{48} l (d^2 W - 3l^2 W - 2l^3 \omega) \right] \quad (2)$$

(iii) $\frac{1}{2}(l+d) \leq x \leq l$ のとき

$$Y_3(x) = \frac{1}{EI} \left[-\frac{1}{24} \omega (l-x)^4 + \frac{1}{12} (W + l\omega) (l-x)^3 + \frac{1}{48} (-d^2 W + 3l^2 W + 2l^3 \omega) x + \frac{1}{48} l (d^2 W - 3l^2 W - 2l^3 \omega) \right] \quad (3)$$



図III.3.5 回転電極および軸受け部の両端支持モデル



図III.3.6 振れまわり時にS点、G点に作用している力

2) 回転電極の危険速度の決定

たわみ曲線から Rayleigh 法を用いて回転電極の危険速度について検討した結果、軸の危険速度 N_{cr} (rpm)は

$$N_{cr} = \frac{30}{\pi} \sqrt{\frac{g \left\{ \omega \int_0^{\frac{1}{2}(l-d)} Y_1(x) dx + \left(\omega + \frac{W}{d} \right) \int_{\frac{1}{2}(l-d)}^{\frac{1}{2}(l+d)} Y_2(x) dx + \omega \int_{\frac{1}{2}(l+d)}^l Y_3(x) dx \right\}}{\omega \int_0^{\frac{1}{2}(l-d)} Y_1(x)^2 dx + \left(\omega + \frac{W}{d} \right) \int_{\frac{1}{2}(l-d)}^{\frac{1}{2}(l+d)} Y_2(x)^2 dx + \omega \int_{\frac{1}{2}(l+d)}^l Y_3(x)^2 dx}} \quad (4)$$

で表される。

3) 重力による二次の危険速度

前節までに説明した回転軸系の危険速度は、重心のつり合いのために生じた遠心力を加振力とする系の共振現象によるもので主危険速度と呼ばれている。

一般に軸を水平に設置している回転軸系では、運動速度を徐々に上げていくと主危険速度の 1/2 の回転速度においても振れまわりが発生する。運動方程式を用いると、x、y の定常振動の第 2 近似解として

$$x = \frac{\varepsilon \omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \cos \omega t - \frac{3}{2} \frac{g \left(\frac{\varepsilon}{\kappa} \right)^2}{\omega_0^2 - 4\omega^2} \sin 2\omega t \quad (5)$$

$$y = \frac{\varepsilon \omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \sin \omega t + \frac{3}{2} \frac{g \left(\frac{\varepsilon}{\kappa} \right)^2}{\omega_0^2 - 4\omega^2} \cos 2\omega t - \frac{mg}{k} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon}{\kappa} \right)^2 \right\} \quad (6)$$

が得られる。上式において、右辺第 1 項は遠心力によって生じる振れまわりの項であり、共振の起こる回転角速度、すなわち主危険速度は $\omega = \omega_0$ である。第 2 項は重力が作用するために生じた項で、 $\omega = \omega_0/2$ 、すなわち主危険速度の 1/2 の回転角速度で共振することがわかる。これが二次の危険速度である。一般に ε/κ は小さく $(\varepsilon/\kappa)^2$ はさらに微小量となることから、この項の影響は ω が $\omega_0/2$ に一致したとき、もしくはごく近い値をとる場合

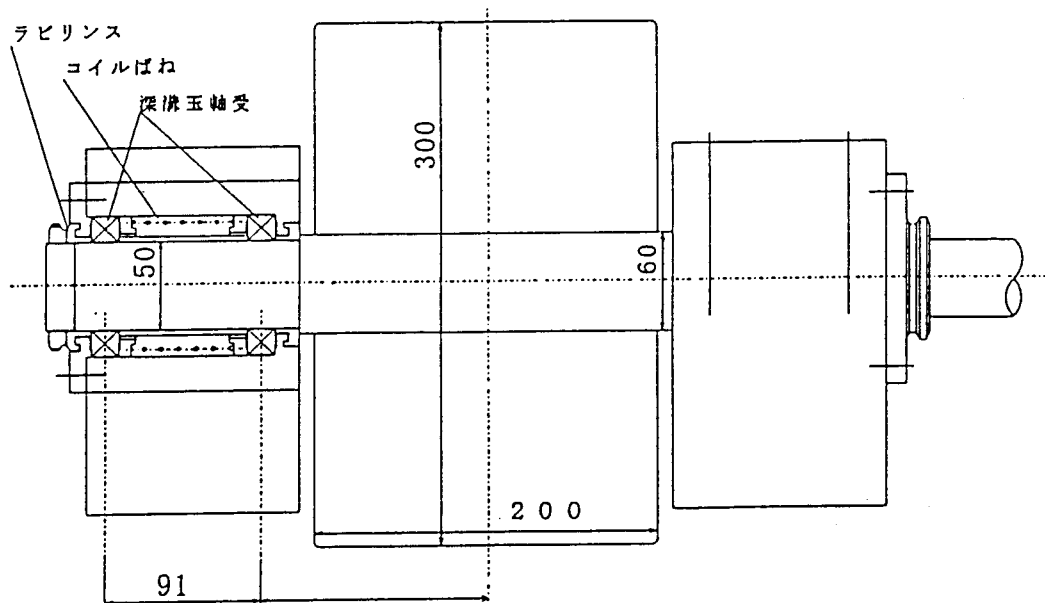
以外ほとんど現れない。

4) 回転電極および軸受け部の構造の決定

以上の理論を考慮して回転電極の各寸法を図Ⅲ.3.7のように決定した。ただし材質は、回転電極は Al、主軸は SUS304 とする。この場合の最大たわみ、固有振動数、主危険速度、二次の危険速度を表Ⅲ.3.1 に示す。実際の実験では最大回転速度としては 5000 r.p.m を考えているので、共振については表Ⅲ.3.1 から十分安全であると思われる。

軸受けは単列深溝玉軸受けを用いる。単列深溝玉軸受けは転がり軸受けの中で最も代表的な形式であり、その用途は広い。ラジアル荷重の他に両方向のアキシャル荷重を負荷することができ、また摩擦トルクが小さく、高速回転する箇所や低騒音、低振動が要求される用途に最も適している。本装置では転動体である玉の電食を防ぐために、セラミックボールを使用した深溝玉軸受けを用い、コイルばねを利用して定圧予圧を軸受けに与えた。

転がり軸受けは、軸受け内部の摩擦および摩耗を減らし、焼付きを防止するために潤滑を行わなければならない。本装置は真空装置であるので潤滑剤としてはフッ素系の超高真空グリースを用いた。また、潤滑剤の漏れの防止と、成膜中に発生した粉の軸受け部への侵入防止のために、軸とハウジングとの間にラビリンスを設けた。



図Ⅲ.3.7 回転電極

表Ⅲ.3.1 回転電極部の特性

最大たわみ	4.2 nm
固有振動数	56000 rad/s
主危険速度	530000 r.p.m
二次の危険速度	270000 r.p.m

5) 真空回転軸シール

電極回転用のモータを成膜チャンバー内に設置すると、モータの潤滑剤などが雰囲気汚染の原因となる。そこで本装置ではモータは成膜チャンバー外に設置するものとする。

大気中より真空雰囲気内へ回転力を伝える回転軸のシールには、ゴムの O リングと軸の組合せや、磁気カップリング、ベローズなど種々の方法がある。しかしこれらの方法ではオイルやゴムの磨耗粉が真空チャンバ内を汚染したり、高速回転に耐えられなかったり、長期間の使用に耐えられなかったりする。そこで本装置では磁性流体シールを用いる。

a. 磁性流体

磁性流体は金属微粒子、それを囲む界面活性剤、流体として機能をもたせるベース溶液の 3 つから成っている。

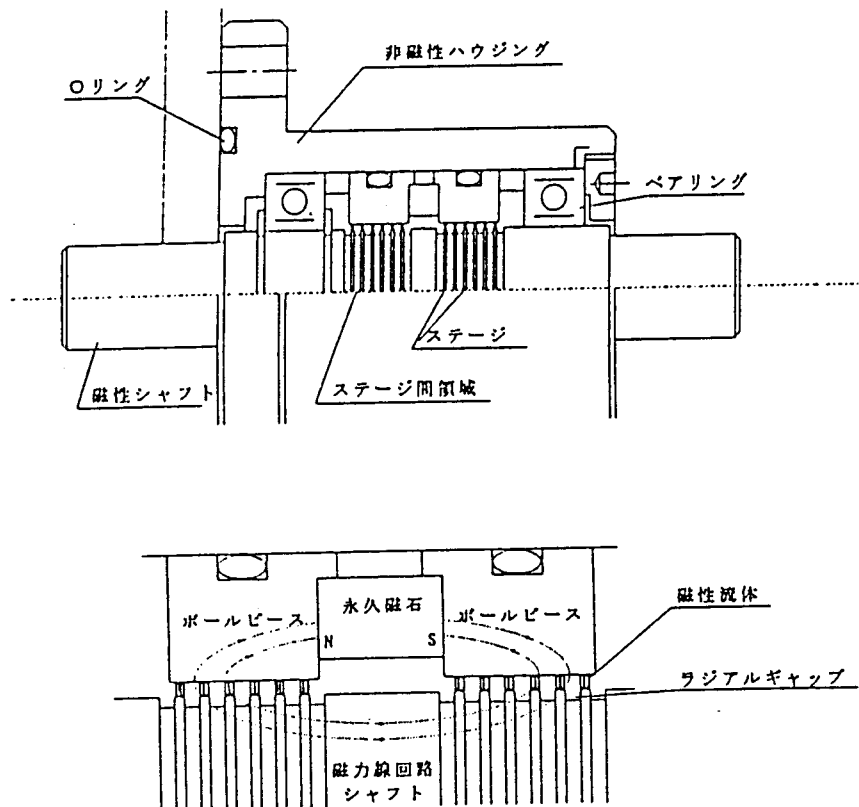
金属微粒子はその平均直径が 100 Å 程の大きさのマグネタイト(Fe_3O_4)が使われている。この金属微粒子をベース溶液に分散させるために、金属微粒子を界面活性剤で被う。界面活性剤は極性をもっているので、同極同士が反発し合い、結果的にベース溶液中で金属微粒子は凝集することなく、安定したコロイド溶液になる。金属微粒子、界面活性剤、ベース溶液の比を正しく選ぶことによって、これらは重力による沈降や分離が起きないだけでなく、磁氣的凝集も起こさない”磁性を帯びる液体”となる。

b. 磁性流体シール

磁性流体を用いた真空回転軸シールは図 III.3.8 のような構造になっている。基本的な構成は、永久磁石と磁性流体、そして磁性材のシャフト及び 2 つのポールピースから成り、シャフト(あるいはポールピース)は、多数のステージが設けられている。磁気回路は、ポールピースとシャフトで閉回路になり、磁束は個々のステージ上のギャップに集中する。理想的には、すべての磁力線がステージ上に閉じこめられ、ステージ間への漏洩のないことである。磁性流体は、個々のステージに保持されて、一連の”流体 O リング”を形成し、ステージ間は空気で充たされる。1 段のステージは、標準として約 0.15~0.2 気圧の圧力差を支える。全ステージがシリーズとして働き、シール耐圧はその合計となる。

以下に磁性流体シールの特徴を示す。

1. シャフトの廻りを磁性流体で取り囲むため、ガス・微粒子に対して、ハーメティックなシールを形成する。
2. シールされた雰囲気からの漏れは、 1×10^{-10} Torr·l/sec 以下である。
3. シールは不活性で安定した蒸気圧の低い磁性流体による”流体 O リング”とシンプルな磁気回路とで構成されている。したがって長寿命である。
4. シールは劣化しないため、汚染粒子によるシステム機能の低下は起こり得ない。加えて磁性流体は蒸気圧が低いので 10^{-8} Torr の超高真空においても真空度を保持する。
5. シャフト 1 本でトルク伝達が行えるため、100%のトルク伝達と、バックラッシュのない同相動力伝達が行える。
6. 磁性流体の粘性抵抗は低いため、また接触型シールと違い磁性流体シールは非接触型シールのため、動作は非常になめらかであり、高速回転時においても安定した能力を発揮する。



図Ⅲ.3.8 磁性流体シール

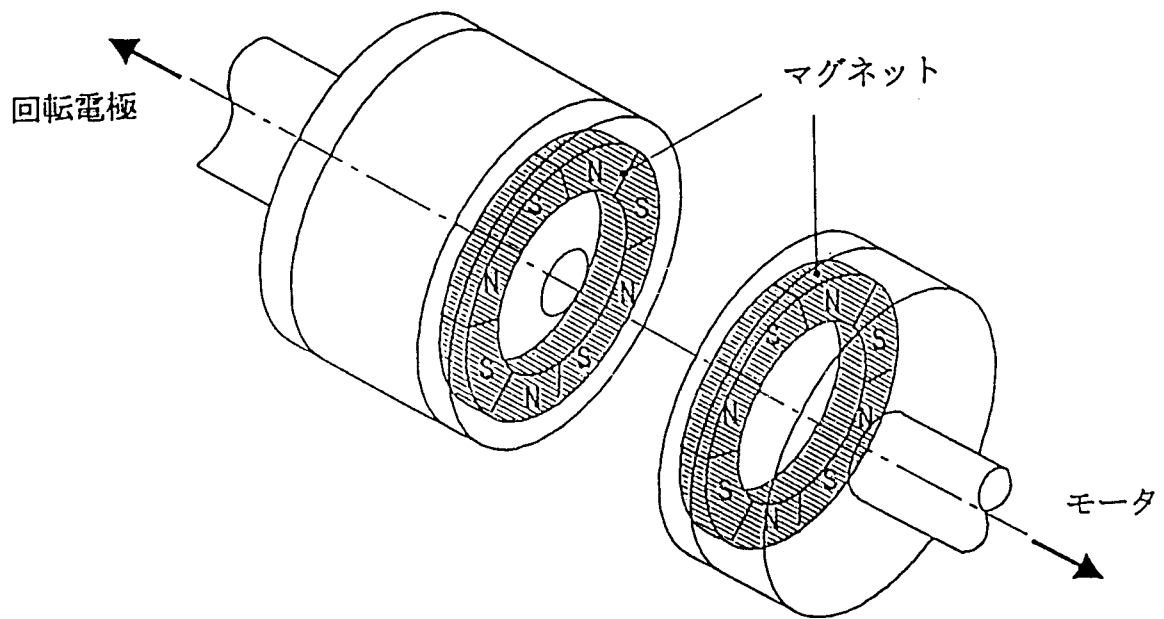
6) マグネットカップリング

モータの回転はまず磁性流体シールのシャフトに伝えられ、そして回転電極の回転軸に伝えられる。モータの回転を伝達していく際に、それぞれの2軸の芯出しを完全におこなうことはなかなか面倒で、かなりの時間を要する作業となる。また、運転中の軸のたわみ、軸の熱膨張、長時間使用後の支持台の歪み、軸受けの摩耗などのため芯出しを維持することはさらに困難になってくる。そして、回転電極を交換することも考えると2軸の芯出しによって回転を伝える方法は実際的とは言えない。

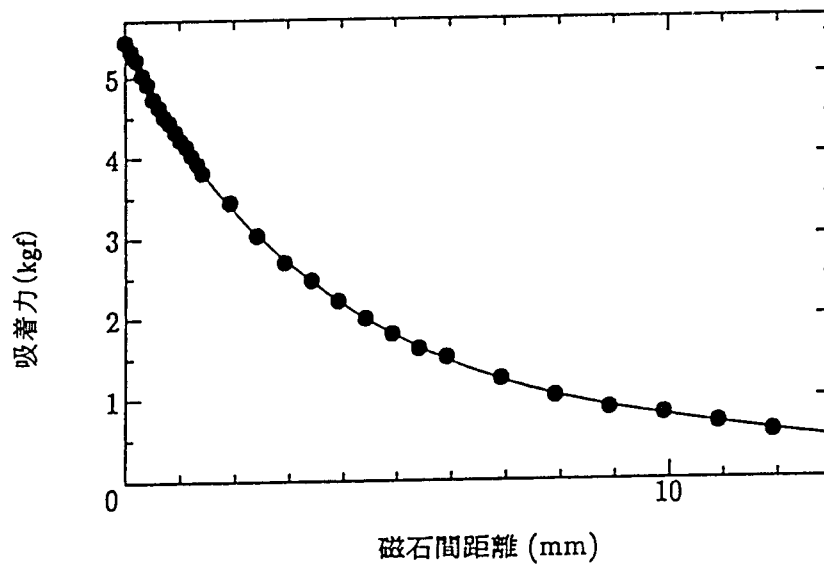
しかし、この作業は適当なカップリングを選択することによって避けることが可能である。そこで本装置では、モータの回転軸と磁性流体シールのシャフトとの間はフレキシブルカップリングを用いて回転を伝達し、磁性流体シールのシャフトと回転電極の回転軸との間は、モータの振動をできるだけ回転電極に伝えないようにするために、非接触のマグネットカップリングを用いて回転を伝達した。

図Ⅲ.3.9に今回設計したマグネットカップリングの概略を示す。同じ極の磁石を対向させ、反発力を利用して回転を伝達するようになっている。

使用した磁石の同極を対向させて近づけていった際の反発力の変化を図Ⅲ.3.10に示す。今回設計したマグネットカップリングは1つの面にこの磁石を2つずつ用いて合計8個の磁石を使っている。図Ⅲ.3.10の結果からこのマグネットカップリングの最大伝達トルクを求めると約70kg・cmである。



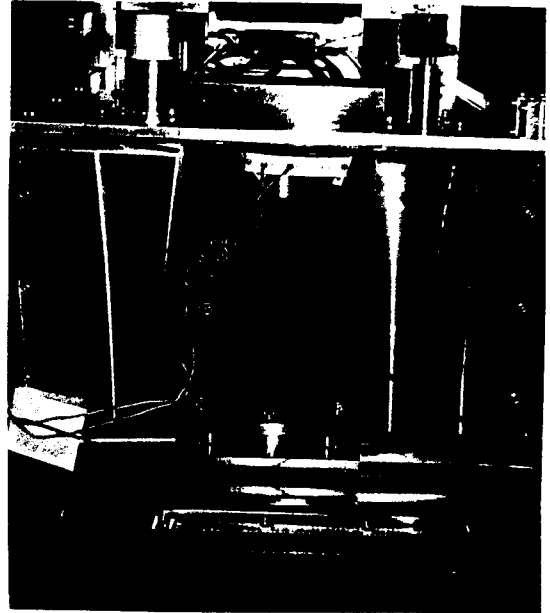
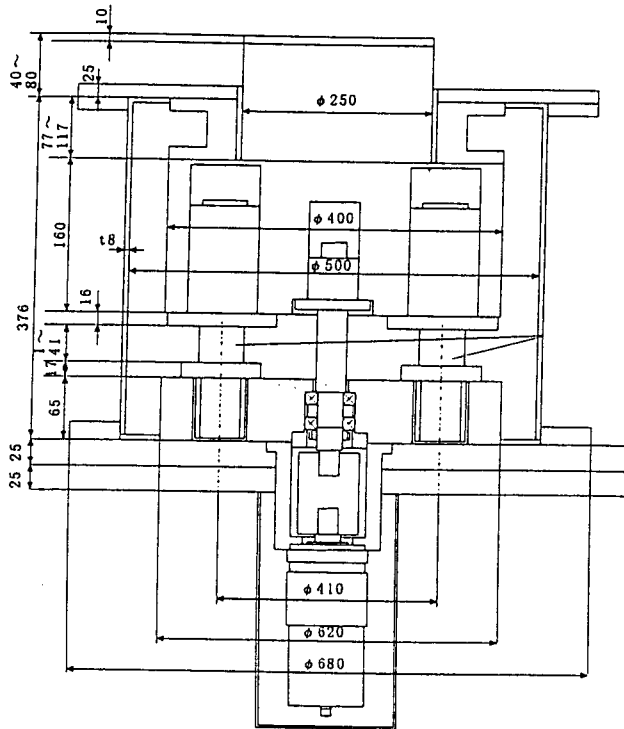
図Ⅲ.3.9 マグネットカップリング



図Ⅲ.3.10 吸着力の磁石間距離依存性

4.2 Zステージ

1) Zステージの構造の決定



概略図

写真

図Ⅲ.3.11 Zステージ

Zステージによって基板と回転電極との間の成膜ギャップを制御するため、Zステージの位置決め精度は非常に重要である。図Ⅲ.3.11に今回設計したZステージを示す。

Zステージの上下方向への移動はボールねじで行う。このボールねじの駆動用のモータを真空チャンバー内に設置すると潤滑剤などが雰囲気の汚染の原因になってしまう。したがって、図Ⅲ.3.11のように独立した真空容器を用いて真空チャンバー内とモータおよびボールねじを分離した。モータおよびボールねじ側も大気から遮断し、チャンバー内と同じ真空度になるようにチャンバー側とは別のポンプで真空にひいて、ボールねじに大きな負荷がかからないように考慮した。

Zステージのストロークは、試料のセッティングを行うのに必要なスペースを回転電極との間にとることができること、Zステージ全体の大きさをできるだけ小さくすることといった条件を満足する量として40mmとした。

Zステージの上下方向への移動はボールねじでおこなうが、このときステージの上面は水平を保ったまま移動しなくてはならない。そこで、ボールねじとは別に直線運動を保証するために、4本のボールスプラインを用いた。

図Ⅲ.3.12にボールスプラインの構造を示す。ボールスプラインはスプライン外筒に組

み込まれたボールが、精密研削されたスプライン軸の転動溝を滑らかに直線運動することができる直動システムである。剛性の点ではスプライン軸に転動溝があることにより、溝がない他の方式に比べて高いモーメント剛性を得ることができ、また予圧をかけることによってさらにモーメント剛性は高められる。

今回作製した Z ステージ上面に荷重をかけた場合の傾き量の測定方法を図 III.3.13 に、その実測結果を図 III.3.14 に示す。また、Z ステージ上に X ステージを設置し X ステージを動かした場合の Z ステージの傾き量も測定した。その測定方法を図 III.3.15 に、測定結果を図 III.3.16 に示す。

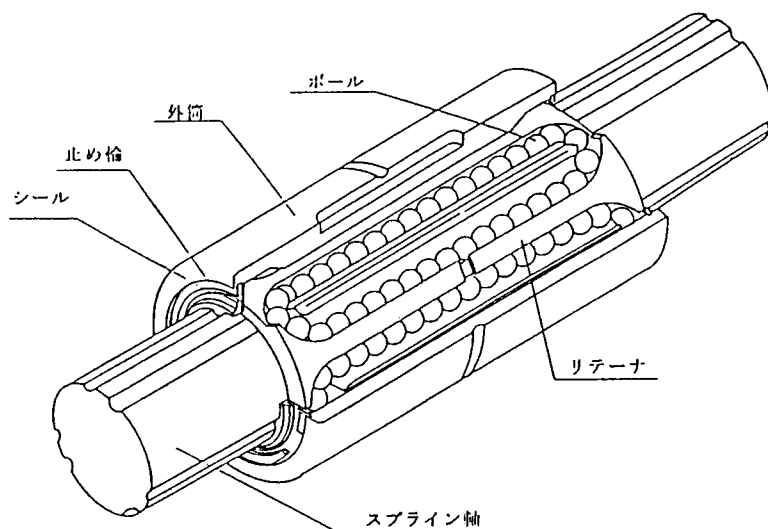


図 III.3.12 ボールスプライン

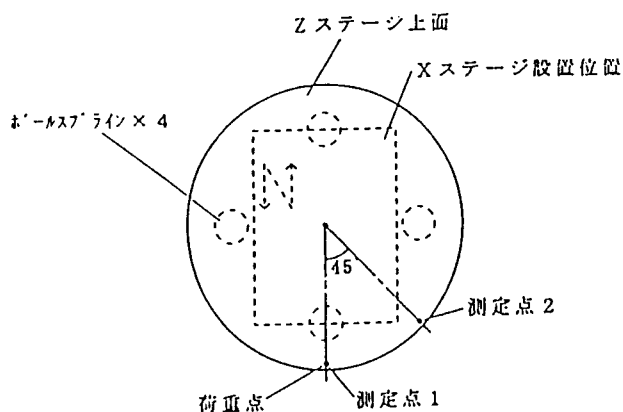


図 III.3.13 荷重による変位測定

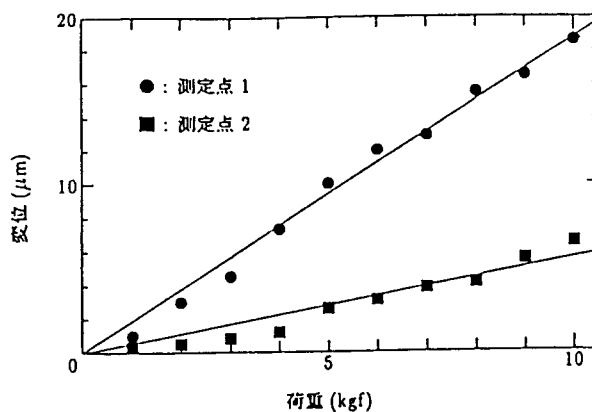
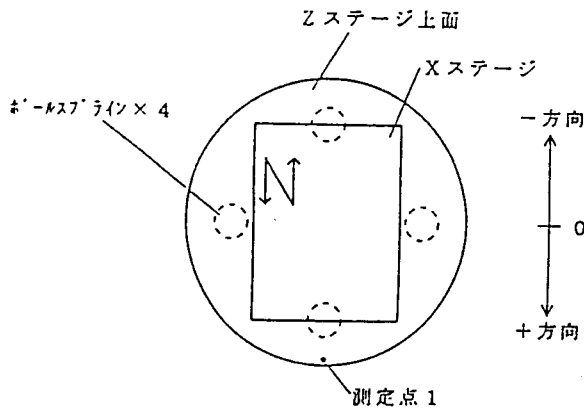
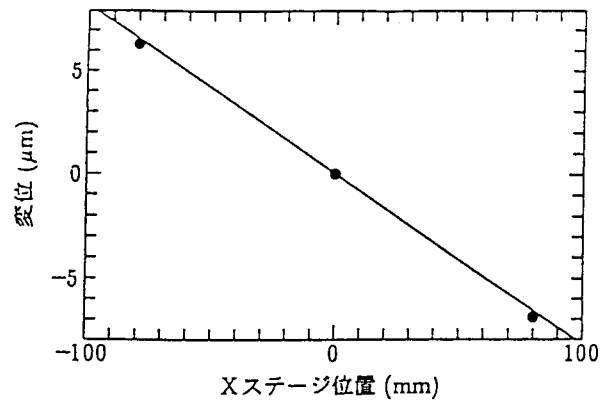


図 III.3.14 荷重による変位



図Ⅲ.3.15 Xステージによる変位測定



図Ⅲ.3.16 Xステージ位置による変位

2) Zステージ位置決め用モータの選定

Zステージの位置決めを行うのに必要なトルクを算出することによってボールねじを駆動するモータを選定する。

a. 運転パターンの決定

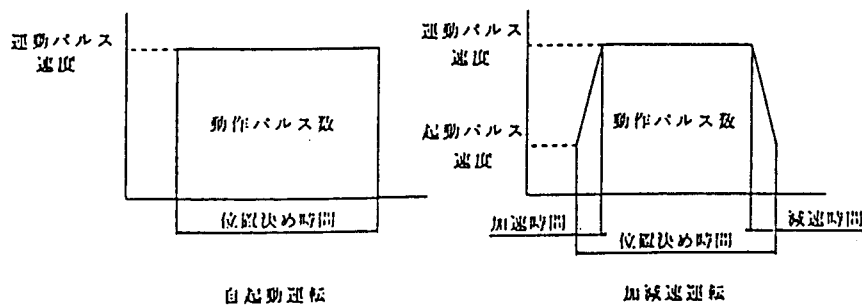
まず、Zステージを下限から上限まで 50mm 移動させる場合、モータが回転しなければならない角度をパルス信号の数で表わした動作パルス数 A(パルス)を求める。動作パルス数 A は移動量を l(cm)、ボールねじのピッチを P_B (cm)、モータのステップ角を θ_S ($^\circ$)とすると

$$A = \frac{l}{P_B} \times \frac{360}{\theta_S} \quad (7)$$

と表される。

次に、モータが位置決め時間内に動作パルス数分だけ回転するために必要なパルス速度である運転パルス速度 f_2 (Hz)を決定する。モータの運転方法としては図Ⅲ.3.17 に示すように、加速時間なしにいきなり運転パルス速度に立ち上げる運転方法である自起動運転と、運転パルスを徐々に変化させる運転方法である加減速運転とがある。本装置では、緩やかな速度変化のため自起動運転に比べて加速トルクを低く抑えることができる加減速運転を用いる。この場合の運転パルス速度 f_2 (Hz)は動作パルス数 A(パルス)、起動パルス速度 f_1 (Hz)、位置決め時間 t_0 (sec)および加速(減速)時間 t_1 (sec)から求めることができる。

$$f_2 = \frac{A - f_1 \cdot t_1}{t_0 - t_1} \quad (8)$$



図Ⅲ.3.17 自起動運転と加減速運転

b. 必要トルク $T_M(\text{kg}\cdot\text{cm})$ の算出

まず、負荷トルク $T_L(\text{kg}\cdot\text{cm})$ を算出する。負荷トルクは駆動機構の接触部分に生じる摩擦抵抗のことで、モータが動作しているときに常に必要なトルクである。本装置の駆動機構では負荷トルク $T_L(\text{kg}\cdot\text{cm})$ はボールねじの軸方向荷重を $F(\text{kg}\cdot\text{f})$ 、ボールねじのピッチを $P_B(\text{cm})$ 、ボールねじの効率を η 、予圧ナットの内部摩擦係数を μ_0 、予圧荷重を $F_0(\text{kg}\cdot\text{f})$ としたとき次式で表される。

$$T_L = \frac{F \cdot P_B}{2\pi \cdot \eta} + \frac{\mu_0 \cdot F_0 \cdot P_B}{2\pi} \quad (9)$$

次に、加速トルク $T_a(\text{kg}\cdot\text{cm})$ を算出する。加速トルクはモータを加速、減速運転させるときにのみ必要なトルクである。駆動機構の全慣性モーメントをどのような勾配で加速(減速)するかによって加速トルクは決まる。そこでまず、全慣性モーメントを求める。全慣性モーメントは回転運動するボールねじの慣性モーメントと直線運動するテーブル等の慣性モーメントの和である。ボールねじの慣性モーメント $J_B(\text{kg}\cdot\text{cm}^2)$ はボールねじの密度を $\rho(\text{kg}/\text{cm}^3)$ 、ボールねじの全長を $L_B(\text{cm})$ 、ボールねじの軸径を $D_B(\text{cm})$ とすると

$$J_B = \frac{\pi}{32} \cdot \rho \cdot L_B \cdot D_B^4 \quad (10)$$

と表される。また、テーブルなどの慣性モーメント $J_T(\text{kg}\cdot\text{cm}^2)$ はテーブル等の総質量を $W(\text{kg})$ 、ボールねじのピッチを $P_B(\text{cm})$ としたとき

$$J_T = W \left(\frac{P_B}{2\pi} \right)^2 \quad (11)$$

と表される。したがって全慣性モーメント $J_L(\text{kg}\cdot\text{cm}^2)$ は次式で表される。

$$J_L = J_B + J_T \quad (12)$$

得られた全慣性モーメント J_L を使って加速トルクは次式で表される。ただし、モータのロータ慣性モーメントを $J_0(\text{kg}\cdot\text{cm}^2)$ 、重力加速度を $g(\text{cm}/\text{sec}^2)$ 、モータのステップ角を $\theta(\text{deg.})$ 、運転パルス速度を $f_2(\text{Hz})$ 、起動パルス速度を $f_1(\text{Hz})$ 、加速(減速)時間を $t_1(\text{sec})$ とする。

$$T_a = \frac{J_0 + J_L}{g} \times \frac{\pi \cdot \theta_s}{180} \times \frac{f_2 - f_1}{t_1} \quad (13)$$

以上の結果から必要トルクが求まる。また、装置にステッピングモータを組み込んで問題なく動作させるためには、さらに安全率 S を見込む必要がある。したがって必要トルク T_M は次式で表される。

$$T_M = (T_L + T_a) \times S \quad (14)$$

このようにして求められた必要トルクがモータの許容トルク以下であれば、そのモータは使用可能である。

c. 選定モータの確認

選定モータを以下の3つの項目にて確認する。

まず加減速レートの確認を行う。加減速レート $T_R(\text{msec}/\text{kHz})$ は加速(減速)時間を $t_1(\text{sec})$ 、起動パルス速度を $f_1(\text{Hz})$ 、運転パルス速度を $f_2(\text{Hz})$ とすると

$$T_R = \frac{t_1 \times 10^3}{(f_2 - f_1) \times 10^{-3}} \quad (15)$$

と表される。この式より算出した加減速レートが選定したモータの加減速レートの許容範囲内に入っていないなければならない。

次に、イナーシャ比の確認をおこなう。次式よりイナーシャ比を算出しその値がモータの許容範囲内であるかどうかを確認する。次式ではイナーシャ比を I 、全慣性モーメントを $J_L(\text{kg}\cdot\text{cm}^2)$ 、ロータ慣性モーメントを $J_0(\text{kg}\cdot\text{cm}^2)$ とする。

$$I = \frac{J_L}{J_0} \quad (16)$$

以上の条件を満たせば Z ステージを駆動するのには問題はない。しかし、本装置では Z ステージの位置決めによって成膜ギャップを制御するので、高精度の位置決め精度が要求され、そのため高い分解能(1 パルス当たりの送り量)が必要となる。したがって、選定したモータの分解能を算出し、十分な分解能であるかどうか判断しなくてはならない。分解能 $\Delta l(\mu\text{m})$ はステップ角を $\theta_s(^{\circ})$ 、ボールねじのピッチを $P_B(\text{cm})$ としたとき次式で表される。

$$\Delta l = \frac{\theta_s}{360} \times P_B \times 10^4 \quad (17)$$

d. 使用モータの選定

上述した方法で実際の必要トルクを求めてモータを選定し、加減速レートおよびイナーシャ比の確認をおこなう。オリエンタルモータ製の 5 相ステッピングモータユニット UPD599HG1-B₂ を使うとすると、モータの特性は

- ・ ステップ角 $\theta_s=0.0144^{\circ}$
- ・ ロータ慣性モーメント $J_0=1.41\text{kg}\cdot\text{cm}^2$
- ・ 許容トルク $250\text{kg}\cdot\text{cm}$
- ・ 加減速レートの許容範囲 $T_R \geq 30\text{msec/kHz}$
- ・ イナーシャ比の許容範囲 $I \leq 5$

である。以上の数値を代入すると

- ・ 運転パルス速度 $f_2=8620\text{Hz}$
- ・ 必要トルク $T_M=108\text{kg}\cdot\text{cm}(\leq 250\text{kg}\cdot\text{cm})$
- ・ 加減速レート $T_R=116\text{msec/kHz}(\geq 30\text{msec/kHz})$
- ・ イナーシャ比 $I=1.94(\leq 5)$
- ・ 分解能 $\Delta l=0.2\mu\text{m}$

となり、必要トルク、加減速レート、イナーシャ比のすべてがこのモータの許容範囲内であり使用可能である。また、分解能も十分であると思われる。したがって、使用するモータをオリエンタルモータ製の 5 相ステッピングモータユニット UPD599HG1-B₂ に決定した。

4.3 空洞共振器

1) ラジアル伝送線路による空洞共振器の表現

共振器は低い周波数においてはコイルとコンデンサによって構成されるが、周波数が高い場合には通常、導体壁で囲まれた空間よりなる空洞によって実現される。このタイプの共振器はギャップ部に電界 E が集中するため容量として働き、この容量 C とそれを取巻く導体によるインダクタンス L とで決まる周波数で共振する。電磁界が外部に漏れず放射損が少なく、電流の流れる表面積が大きいので表皮抵抗も小さく出来るので空洞共振器の共振特性は鋭くなる。空洞共振器も等価的には分布定数回路を用いて表現できる。

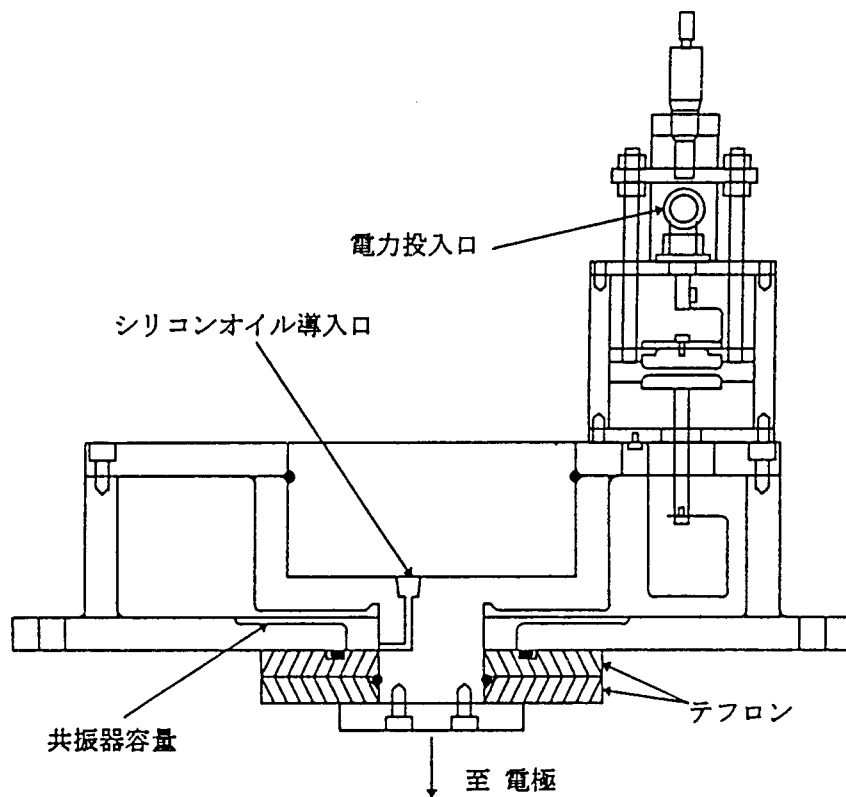
実際に計算を行うと、ギャップに誘電体が挿入された共振器の共振周波数は次式で求められる。

$$\frac{1}{\sqrt{\epsilon_r}} \frac{B_1}{Y_0'(r_1)} + \epsilon_r \frac{bx}{2b} - ct(x, y) = 0 \quad (18)$$

$$x = kr_1 \quad y = kr_2 \quad (19)$$

2) 集中定数回路による空洞共振器の表現

空洞共振器を回路として考える場合、本来、先に述べたラジアル伝送線路回路を用いるべきである。しかし、本研究で用いる図Ⅲ.3.18 の様な形状をした共振器の場合、近似として、共振容量は中央のギャップの狭い領域に集中していると考えられるため、集中定数的に回路を考えた方が、実用上扱い易い。集中定数として共振容量 C_0 を決めることが出来れば、当然それに見合う L_0 を決めることが出来るため、独立した容量、誘導、実抵抗をもった集中定数回路として近似できる。



図Ⅲ.3.18 半同軸型空洞共振器

3) 空洞共振器の設計

a. 空洞共振器の構造

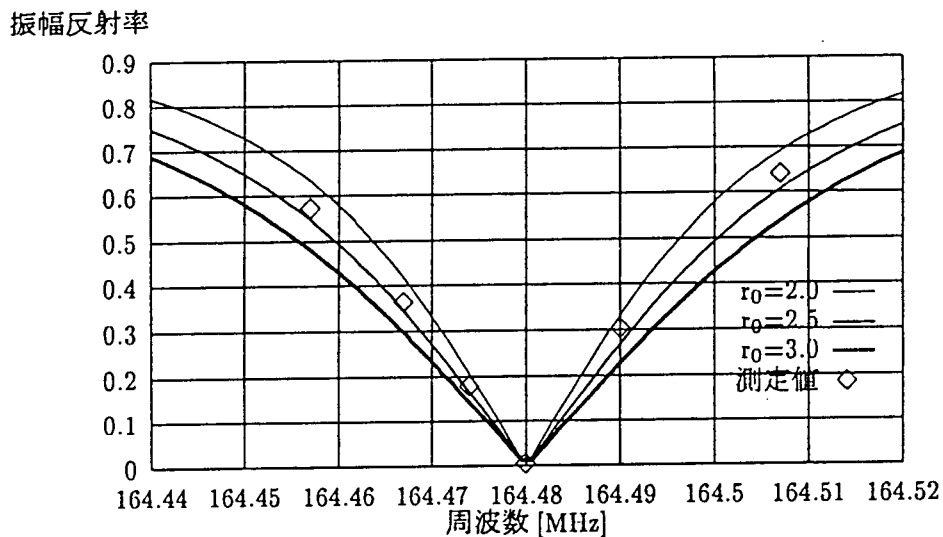
プラズマ CVD において電力を有効に利用しようとする場合、電源側と共振器を含めた負荷側とをインピーダンスマッチングを行うことにより反射電力を減らし、そして電力移送途中でのジュール熱による損失を少なくすることによって、プラズマ部での電力消費効率を上げることが必要となってくる。また成膜中は試料-電極間の相対運動を行なうため、それに伴うプラズマ部のインピーダンスの変化にも対応できなければならない。そこで以上の必要性を考えて開発した半同軸空洞共振器を図Ⅲ.3.18 に示す。

この共振器は銅板、銅円筒から成り、これらの接合部には溶接が施してある。これにより接触抵抗によるエネルギー損失を小さくし、内部抵抗の減少と共振の安定をはかっている。

ギャップ部にはシリコンオイル(TSF-451-10)(誘電率 $\epsilon_r=2.7$,誘電損失 $\tan\delta=2\sim 3\times 10^{-4}$)を注入、排出することによって、液面の高さを変化させることにより、空気とオイルの直列の合成容量を変化させることができる。この変化の範囲は $90\text{pF}\sim 150\text{pF}$ 程度まであり、共振器容量 C_0 の調整機構として十分である。またこの誘電体の誘電損失による 150MHz における電力損失を計算したところ、内部抵抗に換算して数 $\text{m}\Omega$ に相当することが分かり、実用上の許容範囲内であると言える。

この方法を用いることによって、共振器内部に一切の可動部を設ける必要がないため、内部抵抗の減少にも大きく貢献している。さらに液体が共振器容量 C_0 の極板間に存在することから、極板間での放電防止にも有益であると言える。

一方、結合容量 C_3 は平行平板型のコンデンサーとなっており、極板間距離を極板の片側に取り付けたマイクロメータヘッドで調整できる。



図Ⅲ.3.19 周波数-振幅反射率特性

b. 共振器内部抵抗の測定

理想的な共振器の内部抵抗は表皮厚さと回路の形状によって計算出来るが、回路中に接触部等があると理想値とは大幅にずれることがある。そこで、実際の回路の内部抵抗 r_0 を見積もる方法を以下に述べる。

一般に内部抵抗が小さいほど共振特性としては鋭く、内部抵抗が大きいほど共振特性は鈍くなる。まず、共振器単体で、出力側に負荷が無い状態でインピーダンスマッチング（いわゆる無限大マッチング）をとり、周波数と反射率の関係すなわち共振特性を測定する。そして既知のコイル L_0 、共振周波数 f_0 、入力インピーダンス Z_{in} に対して、内部抵抗 r_0 をパラメータにすることによって、それぞれ共振容量 C_0 、結合容量 C_3 を決定し、それぞれの共振特性を描かせ、測定データとフィッティングさせることにより求まる。

いくつかの r_0 に対して、周波数-振幅反射率特性を計算した結果と測定データを図 III.3.19 に示す。開発した半同軸型空洞共振器の内部抵抗を測定した結果、 $r_0=2.3m\Omega$ という値を得た。理論的に得られる表皮抵抗は $r_0=2.0m\Omega$ であるため、ほぼ理想値に近い値になっている。

4.4 ガス供給、排気および循環系

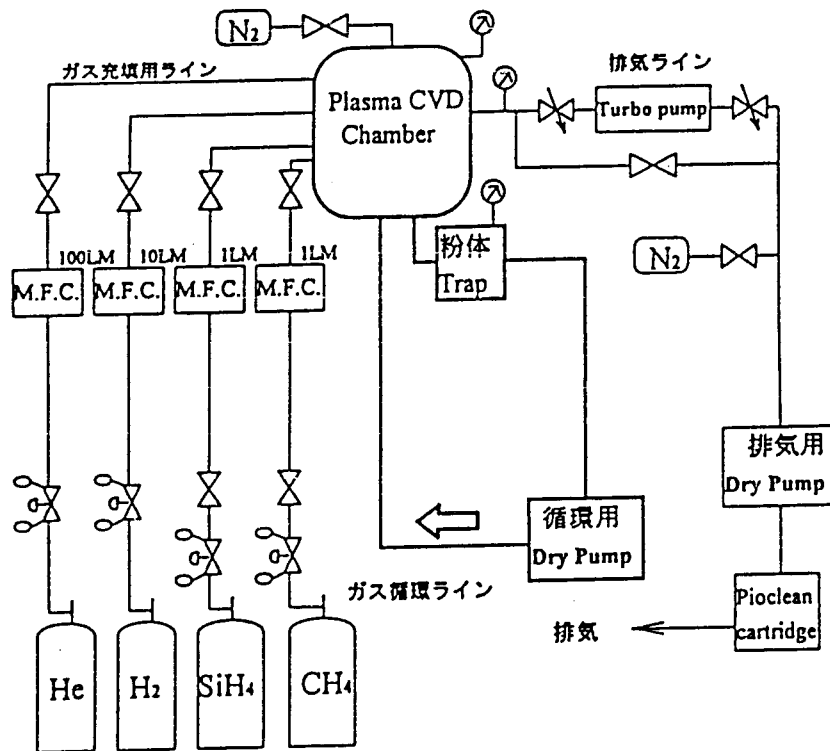


図 III.3.20 ガス供給、排気および循環系

本装置の給排気・循環系および圧力・流量制御系の概略を図 III.3.20 に示す。これらは、チャンパー、排気ライン、ガス充填用ライン、ガス循環ラインより成り立っている。チャ

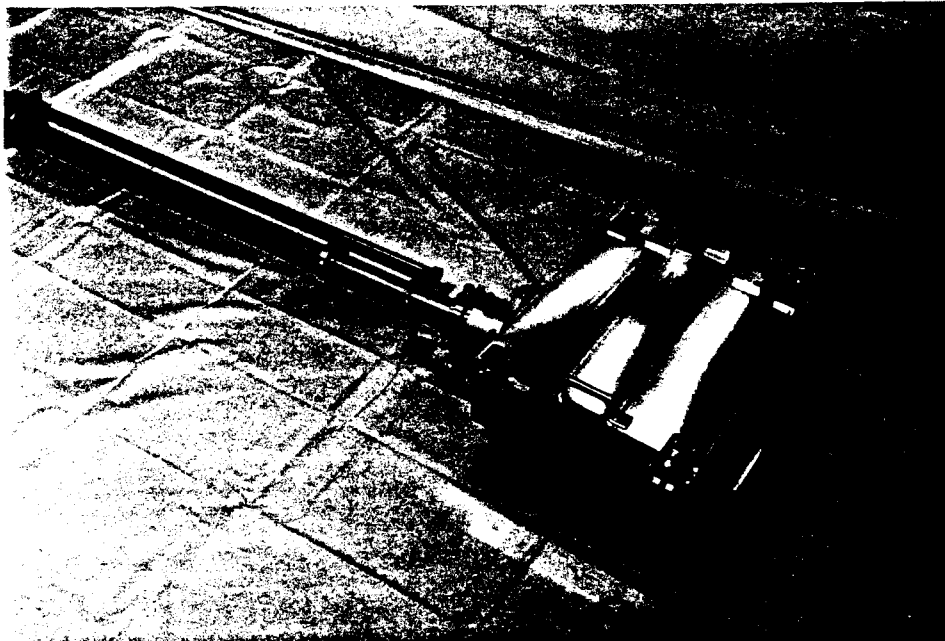
ンバーの真空排気はターボ分子ポンプで行い、チャンバー内の雰囲気汚染を避けるためにターボバックにはオイルフリーのドライポンプを用いた。ガスの流量は、それぞれ図に示す流量を最大値として、マスフローコントローラー(M.F.C.)により制御することができるようになっている。

また、ガスの循環には排気用ポンプとは別の専用のドライポンプを用い、プラズマ領域を通過したガスをそのすぐ後ろにあるテフロン製のダクトから吸い込ませ、粉体 Trap (大成技研製、TRAPACK TU-1000) を通過させて粉を除去した後再びチャンバー内に戻す構造になっている。

なお、プラズマ CVD を用いた SiC 薄膜の作製において、原料ガスとしてはシランガス (SiH_4) とメタンガス (CH_4) を使用している。 SiH_4 は無色透明で希薄な状態では無臭であるが、毒性が強く吸引すると頭痛、吐き気を生じ気管に刺激を受け、重症の場合には窒息死にも至る。また自然発火性ガスで空気中および塩素中で激しく反応し爆発的に燃焼をおこす。このように SiH_4 は極めて危険な気体である。そのため実験をおこなうときには十分な注意を必要とし、ガス漏れがないように給排気ラインを設置することはもちろん、十分な除害処理をしなければならない。実際には SiH_4 ボンベはキャビネット内に収納されており、キャビネット内は常に排気されている。また実験装置周辺各部にガス検知器が設置されており、万一ガス漏れが発生した時にはその旨を知らせるようになっている。また SiH_4 のラインなどには逆止弁をいくつか設置しており、 SiH_4 ボンベやその配管内に酸素をはじめとした他の気体が逆流してくるのを防ぐ役割を果たしている。

また SiH_4 は排気ラインの途中で除害装置を通過し大気中に放出される。この除害装置内で SiH_4 は CuO の作用により分解・固定化される。

4.5 基板導入室



図Ⅲ.3.21 基板導入室

膜中への不純物の混入は、膜の構造や物性に影響を及ぼすため、極力排除しなければならない。膜中への不純物混入の原因として考えられるのは、雰囲気における残留不純物およびチャンバー壁面や基板表面の吸着不純物である。雰囲気の残留不純物に関しては、成膜開始前にチャンバー内を十分に排気することにより除去可能であるが、壁面の吸着不純物、特に水分は、十分なベーキングを行わない限り除去不可能である。しかし、基板導入室を設ければ、基板の設置時にチャンバー内壁が大気にさらされることがなくなるため、壁面への不純物の吸着を防止することができる。

図Ⅲ.3.21 は、今回試作した基板導入室の写真である。この基板導入室は、ロードロック室および基板搬送手から構成されており、チャンバーとは独立の排気系を備えている。チャンバーとの間のゲートバルブによって、チャンバー内雰囲気を破らずに、基板をチャンバー内に導入することが可能である。基板搬送手には回転防止機構が備えられており、基板を水平に保持したまま搬送することができる。

5. X線ミラーのための高速a-SiC成膜の研究

5.1 はじめに

極紫外光・X線用光学素子（X線ミラー等）材料には、耐熱変形性、強靱性、平滑研磨性（表面粗さ $<22\text{\AA}$ PV）が要求される。SiCは、単結晶ダイヤモンドに次いでこれらの特性が優れており、1m以上の長さを必要とするSPring-8ミラー用として有力な候補である。一方、加工の観点からは、SPring-8用ミラーの作製には、形状精度 $0.006\mu\text{m}/\text{m}$ 、表面粗さ 5\AA PVを達成する超精密加工が要求される。現在これらを同時に満たすことが可能な加工法は、プラズマCVMを前加工とした、NC-EEM法のみであることから、これらの加工法に適したSiC材料を開発する必要性が生じている。アモルファスシリコンカーバイド（a-SiC）膜は、多結晶SiC膜と異なって粒界段差が生じないため、表面の平滑研磨性が極めて優れており、化学的エッチング作用を加工原理とするプラズマCVMおよびEEMに適した材料である。したがって、極紫外光・X線用光学素子材料としてはa-SiCが最も適していると考えられる。現在、a-SiC膜の作製にはRFスパッタ法、減圧下でのプラズマCVD法などが用いられているが、成膜速度が遅く、例えば、大型ミラーの作製には大面積の成膜が必要となることから、格段の成膜速度の高速化が望まれている。

5.2 アモルファスシリコンカーバイド薄膜の成膜手順

a-SiC 薄膜の作製は以下の手順で行った。

洗浄を終え乾燥した基板を試料台にセットし、成膜ギャップを設定した後ドライ真空ポンプおよびターボ分子ポンプによりチャンバー内を $1\times 10^{-6}\text{Torr}$ まで排気した。次に、He(純度: 99.995%)、水素(純度: 99.995%)、 SiH_4 (純度: 99.9999%)、 CH_4 (純度: 99.995%)をマスフローコントローラにより混合比を制御してチャンバー内に供給し圧力を大気圧とした。この状態で、電極を回転させ、ガスを循環させて、チャンバー内に導入したガスを均一に混合させるとともに、試料ステージを 200°C まで加熱した。その後、成膜ギャップに 150MHz の高周波電力を供給してプラズマを発生させ成膜を行った。

成膜条件を表Ⅲ.3.2 に示す。

表Ⅲ.3.2 アモルファス SiC 薄膜の成膜条件

雰囲気ガス	He
水素濃度 $\text{H}_2/\text{He}(\%)$	0~5
反応ガス濃度 $(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)/\text{He}(\%)$	0.1~0.5
反応ガス混合比 $(\text{CH}_4 / \text{SiH}_4)$	1~20
雰囲気圧力(Torr)	760
基板	Si ウエハ, Corning #7059
電極回転数(rpm)	2000~5000
成膜ギャップ(μm)	300
電源周波数(MHz)	150
投入電力(W)	300~2000
基板温度($^\circ\text{C}$)	200, 室温
ガス循環流量(ℓ/min)	1260

一方、成膜実験により得られた Si 膜は、顕微ラマン散乱分光計測により膜の結晶性の評価を行ない、走査型電子顕微鏡により Si 膜の表面および断面を観察した。

5.3 アモルファスシリコンカーバイドの成膜速度

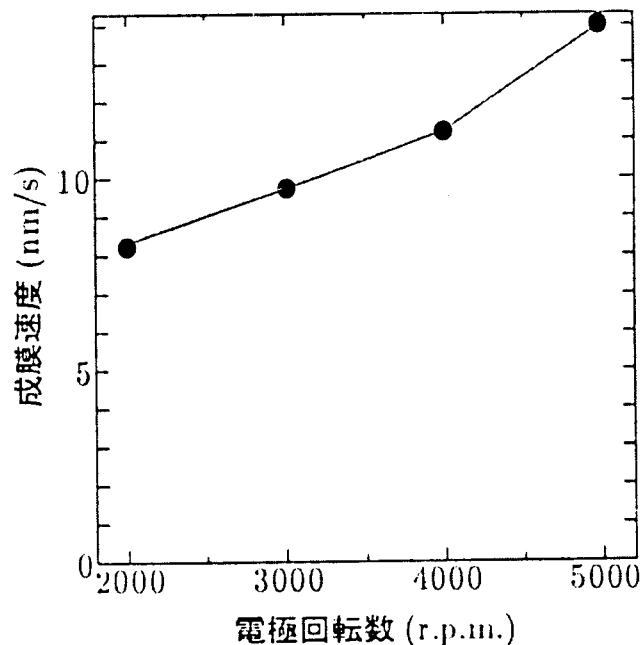
本研究はアモルファスSiC膜の高速成膜を目的としており、従来のプラズマCVDと比べてどの程度成膜速度が向上するかを見極めることが必要である。本節では、電極回転数、反応ガス濃度、投入電力、水素ガス濃度、反応ガス比、及び基板温度を変化させた場合に成膜速度がどのような影響を受けるかについて検討した。

5.3.1 成膜速度の電極回転数依存性

電極を高速で回転すればするほどガスの供給は容易になり膜の成長に寄与する原子や分子の大量かつ均一な供給が可能となる。その結果、成膜速度および膜の均質性も大幅に向上させることが可能であると予測できる。

そこで実際に電極の回転数を変化させた場合に成膜速度がどのような影響を受けるかについて実験を行った。成膜速度は、得られた膜厚を成膜時間で除算することにより求めた。結果を図Ⅲ.3.22に示す。

図Ⅲ.3.22から分かるように、回転数が2000r.p.m.から5000r.p.m.の範囲では電極の回転数の増加に伴いほぼ比例して成膜速度が増加することがわかった。このことから、電極を高速で回転させることで膜の成長に寄与する原子や分子の大量供給が可能となり、成膜速度が向上することが確認された。



図Ⅲ.3.22 成膜速度の電極回転数依存性
(反応ガス濃度：0.1%，反応ガス比：5，投入電力：300W)

5.3.2 成膜速度の反応ガス濃度および投入電力依存性

反応ガス濃度、投入電力を大きくすることで成膜速度がどの程度向上するのかについて検討をおこなった。

図Ⅲ.3.23から分かるように、反応ガス濃度、投入電力をそれぞれ増加させることで成膜速度も増加し最大で90nm/sまで向上する。反応ガス濃度5%、投入電力500Wの場合だけが他の条件から予想される成膜速度に比べてかなり低い値をとっているが、これは、500Wという電力が高濃度の反応ガスを分解するには不十分であったためと推測できる。

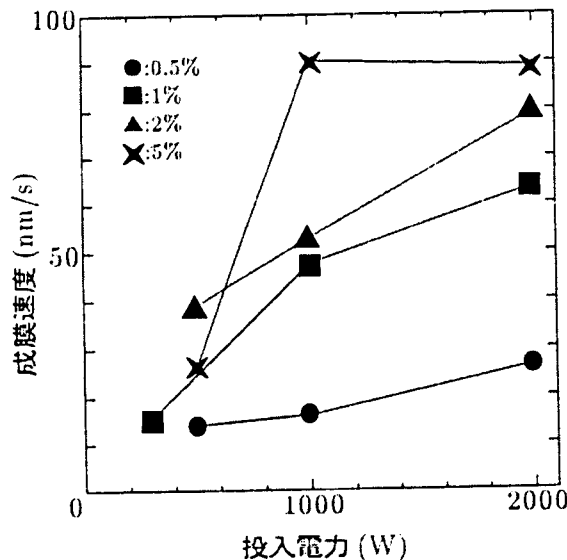
5.3.3 成膜速度の水素ガス濃度依存性

水素ガスは不活性ガスの場合とは異なり、励起だけでなく水素分子の分解にもエネルギーが必要である。そのために、水素ガスを加えることで水素ガスの分解に電力が消費され成膜速度が減少すると考えられる。そこで、本項では水素ガスが成膜速度に与える影響について検討する。

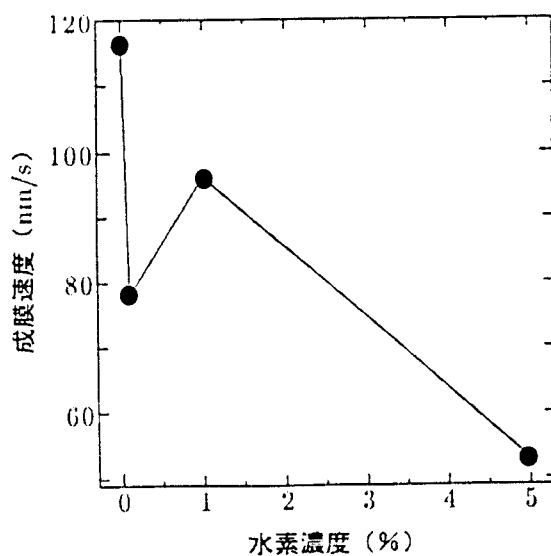
図Ⅲ.3.24から水素ガス濃度を増やしていくと成膜速度は単調減少するのではなく、水素濃度が1%付近で一度増加することが分かる。一般にプラズマ中で発生する原子状水素は SiH_4 や CH_4 分子の分解を促進する作用があると考えられるが、水素濃度1%で成膜速度が一旦増加したのは、今回の実験条件において、プラズマ中の原子状水素密度が水素濃度1%付近で極大値を持っていたためと推測できる。

5.3.4 成膜速度の反応ガス比依存性

アモルファス材料の特徴の一つに、その構造柔軟性により組成の自由度が大きいという点がある。結晶 SiC の場合、 Si と C の比が1:1しか許されないのに対し、アモルファス SiC では Si と C の比が成膜条件によって異なる。一般にプラズマCVD法によるアモルファス SiC 膜の作製では SiH_4 ガスと CH_4 ガスの比を変化させることで任意の組成比の膜を得ている。膜



図Ⅲ.3.23 成膜速度の投入電力および反応ガス濃度依存性
(水素濃度：5%，反応ガス比：30)

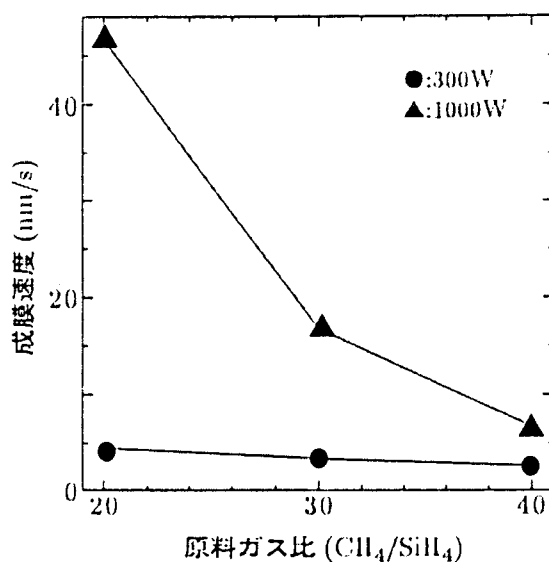


図Ⅲ.3.24 成膜速度の水素濃度依存性
(反応ガス濃度：1%，投入電力：1000W)

の組成比については次節で述べることにする。

本研究において、実際に SiH_4 と CH_4 の比を変化させて成膜をおこない、成膜速度への影響について検討した。結果を図Ⅲ.3.25に示す。

図Ⅲ.3.25より反応ガス比を大きくした方が成膜速度が小さくなるのがわかる。これは表Ⅲ.3.3に示すように CH_4 の方が SiH_4 ガスに比べて結合解離エネルギーが高いため分解しにくいことと、膜成長に寄与する SiH_3 ラジカルと CH_3 ラジカルの表面への付着確率が、 SiH_3 ラジカルの方が約20倍大きいことが原因であると考えられる。



図Ⅲ.3.25 成膜速度の反応ガス比依存性
(水素濃度：5%，反応ガス濃度：0.5%，投入電力：300W，1000W)

表Ⅲ.3.3 結合解離エネルギー

結合の種類	結合解離エネルギー (eV)
H-H	4.47
SiH ₃ -H	4.07
Si-H	3.10
CH ₃ -H	4.50
CH ₂ -H	4.78
CH-H	4.43
C-H	3.51

5.3.5 成膜速度の基板温度依存性

図Ⅲ.3.26は成膜速度の基板温度依存性である。

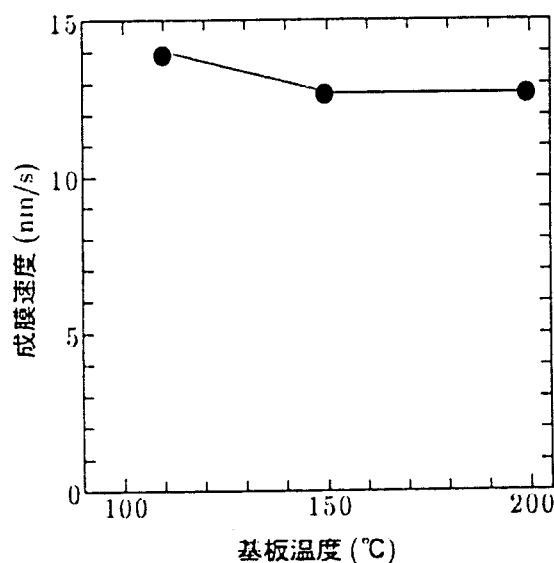
110℃から200℃の範囲では、成膜速度はほとんど変化しない。このことは成膜速度がプラズマから供給されるラジカルの量によって決定されていて膜成長面での反応に支配されていないことを示している。基板温度110℃ではやや成膜速度の値が大きくなっているが、これは第5節でも述べたように、基板温度が低い場合、反応種 (SiH_n, CH_n等) の表面拡散が制限されて緻密な膜が得られていないことが原因と考えられる。

5.4 アモルファスシリコンカーバイド膜の組成

本研究はX線光学素子用のa-SiC膜を作製を目指している。そのため、膜中のSiとCの比は1:1が望ましい。本節では、反応ガス比、水素ガス濃度、及び投入電力を変化させた場合に膜中のSiとCの組成比がどのように変化するかについて検討した。

5.4.1 組成比の反応ガス比依存性

反応ガス比を変化させることでSiとCの組成比が1:1の膜 (ストイキオメトリな膜) が得られるかについて検討するため、膜の組成をオージェ電子分光法で評価した。測定結果を



図Ⅲ.3.26 成膜速度の基板温度依存性

(水素濃度：1%，反応ガス濃度：0.1%，反応ガス比：5，投入電力：300W)

図Ⅲ.3.27に示す。図中の組成比とは膜中のC含有量をSi含有量で除算したものである。(以下組成比とはこのことを意味する)

図Ⅲ.3.27から分かるように、反応ガス比が1の場合はSiリッチな膜になる。これは CH_4 の方が SiH_4 に比べて結合解離エネルギーが高いために分解しにくいことと、膜成長に寄与する SiH_3 ラジカルと CH_3 ラジカルの表面に付着する確率が SiH_3 ラジカルの方が約20倍大きいことが原因であると考えられる。反応ガス比を大きくすることで膜中のC含有量は増加することから、反応ガス比を変化させることで任意の組成比のSiC膜が得られることが確認された。

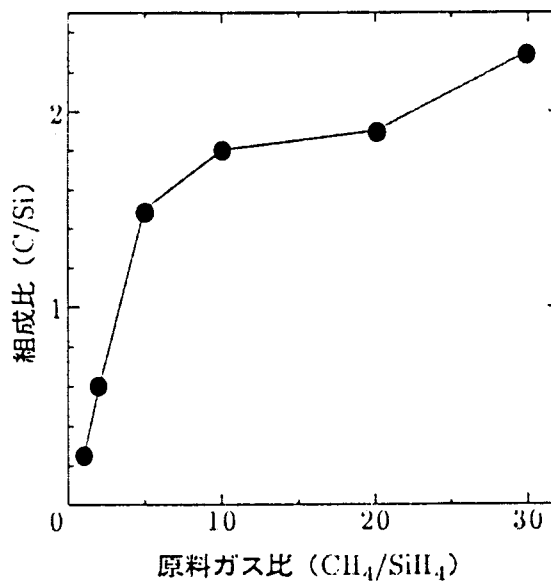
今回実際に成膜したサンプルではストイキオメトリな膜は得られなかったが、図Ⅲ.3.27より反応ガス比を3程度にすればストイキオメトリな膜が得られると考えられる。

5.4.2 組成比の水素ガス濃度依存性

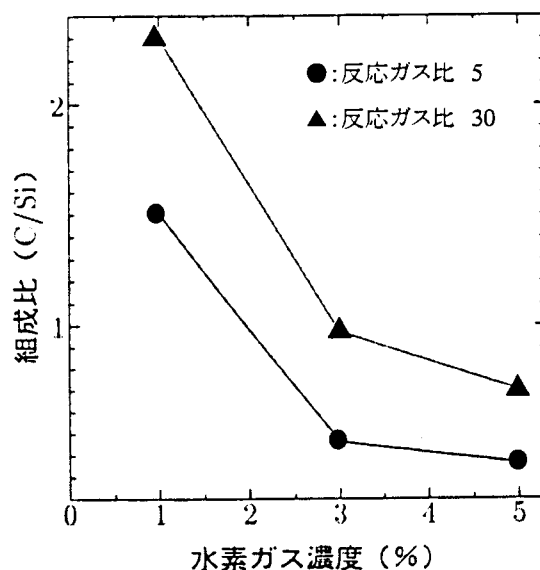
水素ガス濃度を変化させたときに膜の組成にどのような影響がでるかを検討した。膜組成をオージェ電子分光法で測定した結果を図Ⅲ.3.28に示す。

水素ガス濃度を増加させるにつれて膜中のC含有量は減少している。この原因は以下のように考えられる。水素ガス濃度を増加させると水素分子の分解に要する電力が増加し、反応ガスの分解に消費される電力は減少することになる。 CH_4 は SiH_4 に比べて結合解離エネルギーが大きく分解しにくい。そのため、反応ガスの分解に消費される電力が減少したときの CH_4 の分解量の減少率は SiH_4 の分解量の減少率に比べて大きくなり、C含有量が減少したものと考えられる。

図Ⅲ.3.28より反応ガス比が30の場合でも水素ガス濃度を5%まで増やすことでSiリッチな膜になっており、反応ガス比が5から30の範囲においては、反応ガス比がどのような値でも水素ガス濃度を適当な濃度にするだけでストイキオメトリな膜が得られると推測できる。



図Ⅲ.3.27 組成比の反応ガス比依存性
(水素濃度：1%，反応ガス濃度：1%，投入電力：1000W)

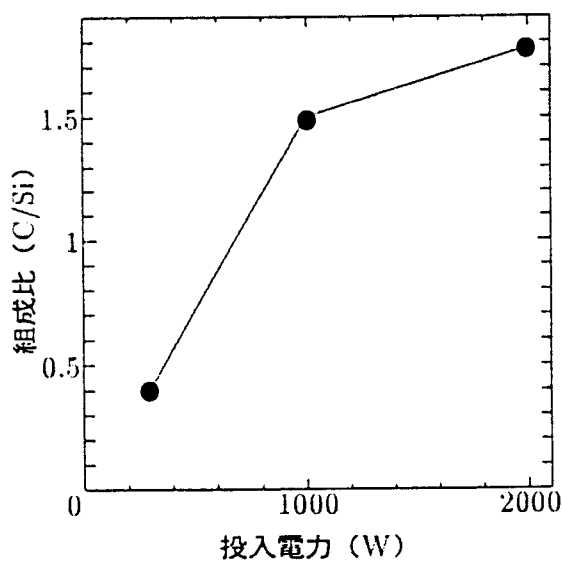


図Ⅲ.3.28 組成比の水素ガス濃度依存性
(反応ガス濃度：1%，反応ガス比：5,30，投入電力：1000W)

5.4.3 組成比の投入電力依存性

投入電力を小さくすると CH_4 が十分に分解されずにC含有量が減少し、逆に投入電力を大きくするとC含有量が増加すると予想される。そこで、投入電力を変化させた場合に膜の組成にどのように影響するかを検討した。組成をオージェ電子分光法で測定した結果を図Ⅲ.3.29に示す。

図Ⅲ.3.29から投入電力を増加に伴いC含有量が増加することが分かった。投入電力300Wでは電力が低すぎるため CH_4 を十分に分解できずSiリッチな膜になっているが、投入電力を1000Wまで大きくすると CH_4 の分解が進んだ結果Cリッチな膜になる。投入電力を2000WまであげるとさらにC含有量が増加することが分かった。



図Ⅲ.3.29 組成比の投入電力依存性
(水素濃度：1%，反応ガス濃度：1%，反応ガス比：5)

表Ⅲ.3.4 赤外吸収の振動モード

Wave Number (cm ⁻¹)	Vibration Mode
630	SiH wagging
670	SiC stretching
780	SiC stretching SiCH ₃ rocking of wagging
860	SiH ₂ , (SiH ₂) _n bending
900	(SiH ₂) _n bending
1020-1040	SiCH ₂ rocking of twisting
1250	SiCH ₂ bending
2000	SiH stretching
2100	SiH ₂ stretching
2880	CH ₂ of CH ₃ stretching
2960	CH ₃ stretching

反応ガス濃度や反応ガス比を変化させると当然組成比の値も変化することになると考えられ、今後さらに詳しく調べる必要がある。

5.5 アモルファスシリコンカーバイド薄膜中の元素の結合状態

前節において、成膜条件を選べば膜中のSiとCの組成比を1:1にすることができる事が確認できた。しかし、膜中のSiやCがどのような状態で存在しているかについては確認していない。そこで、前節においてオージェ電子分光法によって組成比が既に分かっている膜すべてについて赤外吸収スペクトルの測定をおこない、膜中元素の結合状態を調べた。表Ⅲ.3.4にアモルファスSiC膜に関連する結合とその振動モードを示す。

測定結果から、反応ガス比、水素ガス濃度、及び投入電力といった成膜条件が異なっても組成比が近い値であれば、ほぼ同様の吸収ピークが得られることが分かった。ここで、Siリッチな膜、ストイキオメトリな膜、Cリッチな膜の代表的な吸収スペクトルを図Ⅲ.3.30に示す。

図Ⅲ.3.30から780cm⁻¹、1020cm⁻¹、1250cm⁻¹、2100cm⁻¹、2880cm⁻¹、2960cm⁻¹の吸収ピークがすべての膜に共通して存在することが分かった。780cm⁻¹はSiC結合の振動、1020cm⁻¹と1250cm⁻¹はSiCH₂の振動、2100cm⁻¹はSiH₂の振動、2880cm⁻¹と2960cm⁻¹はCH₃の振動による吸収ピークなので、今回作製した膜はSiC結合をもちかつSiやCと結合している水素も含まれていることが分かった。

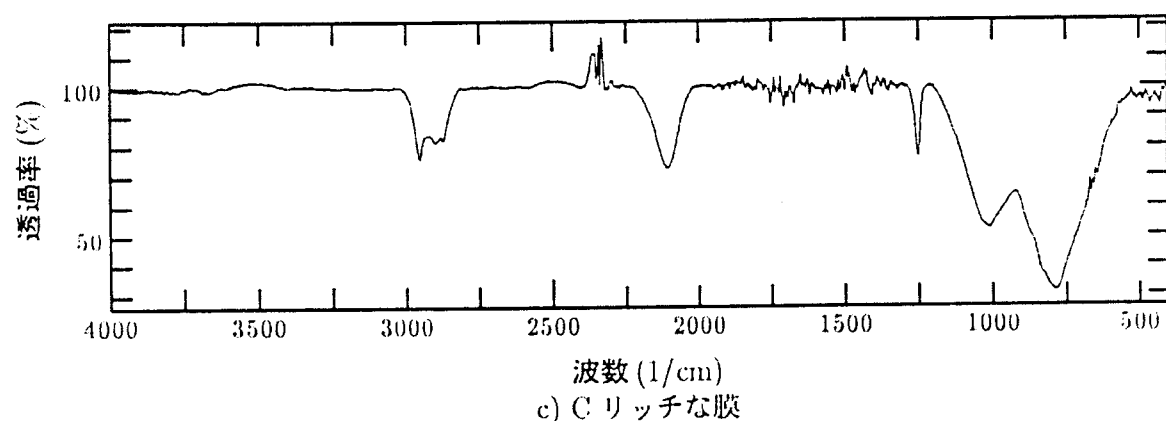
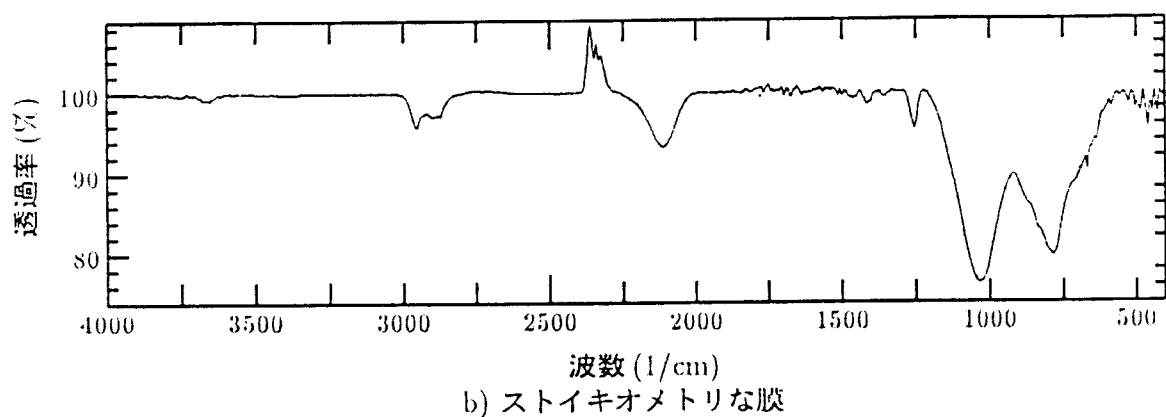
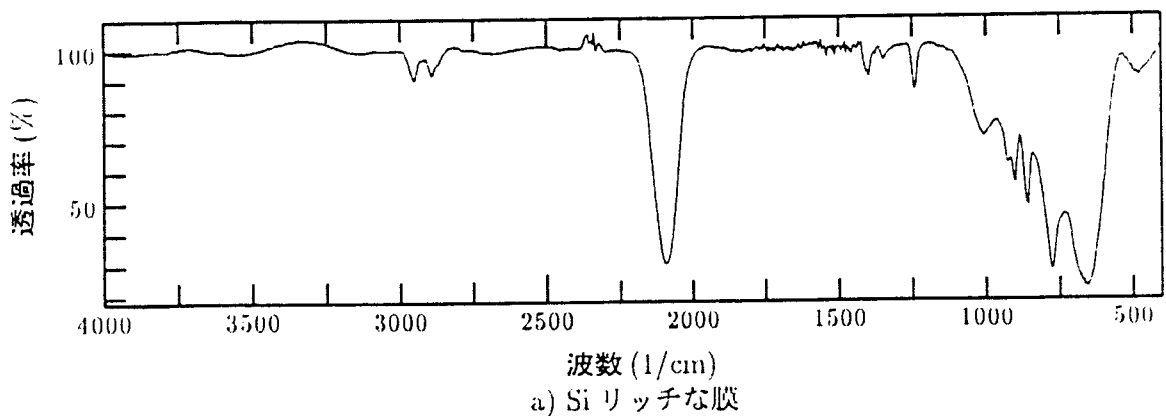
また、Siリッチな膜においてはストイキオメトリな膜、Cリッチな膜にはない660cm⁻¹、850cm⁻¹、900cm⁻¹の吸収ピークが存在した。850cm⁻¹と900cm⁻¹は(SiH₂)_n結合による吸収ピークであることから、Siリッチな膜ではCとは結合していないSiが多数存在していると考えられる。660cm⁻¹の吸収ピークは630cm⁻¹のSiH結合による吸収ピークと670cm⁻¹のSiC結合による吸収ピークとが合成されたものと考えられる。670cm⁻¹のSiC結合による吸収ピークがSiリッチな膜のみに現れる理由については分かっておらず、今後検討する必要がある。

最後に、ESCAおよびFTラマンにより代表的な膜の分析を行った。

図Ⅲ.3.31～Ⅲ.3.33は、今回作製したa-SiC膜とSiCウィスカをESCAにより分析した結果の一例である。

図Ⅲ.3.31はSi元素についての分析結果で、a-SiC膜とSiCウイスカのピークは重なっていない。また、SiCウイスカにはSi-Cの吸収エネルギー値が見られるものの、a-SiC膜には、Si-Oの吸収エネルギー値が見られる。

図Ⅲ.3.32は、C元素についての分析結果で、SiCウイスカのピークの高い方とa-SiC膜のピークとは重なっていない。SiCウイスカのピークの低い方とa-SiC膜のピークとは一致して



図Ⅲ.3.30 a-SiC 薄膜の赤外線吸収スペクトル例

いるように見えるが、このピークはカーボンのコンタミネーションではないかと予想される。

図Ⅲ.3.33は、O元素についての分析結果で、a-SiC膜とSiCウィスカのピークはほぼ重なり、Si-Oの吸収エネルギー値に一致している。

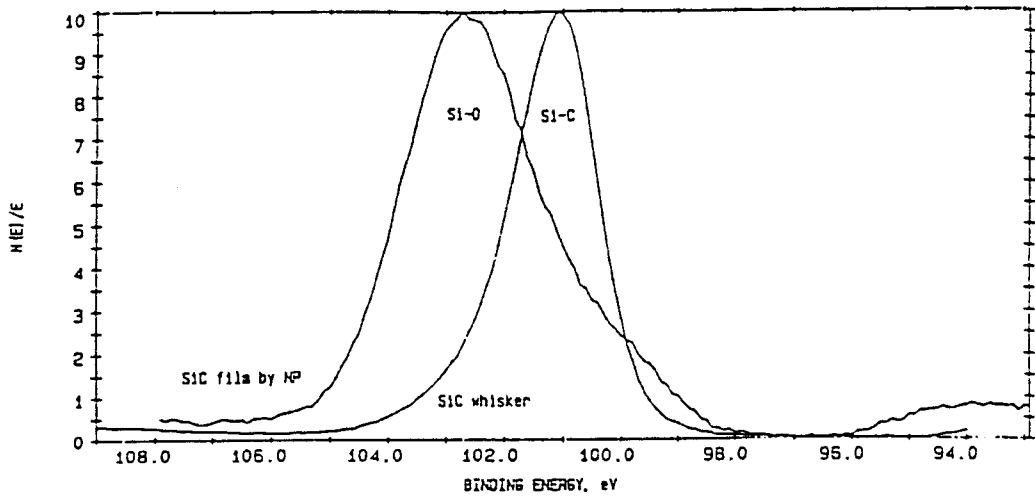
これらのことから、今回作製したa-SiC膜中には、Si, C, Oのすべての元素が存在しているが、Si-C結合が存在しているかどうかは確認できなかった。

また、図Ⅲ.3.34およびⅢ.3.35は、Si基板上にa-SiC膜を形成したものをFTラマンにより分析した結果である。図Ⅲ.3.34は成膜部分のデータであり、図Ⅲ.3.35はSi基板のデータである。両図のラマン吸収エネルギー値は一致しているため、Siの存在は確認できたが、Si-C結合特有のピークは観察されなかった。

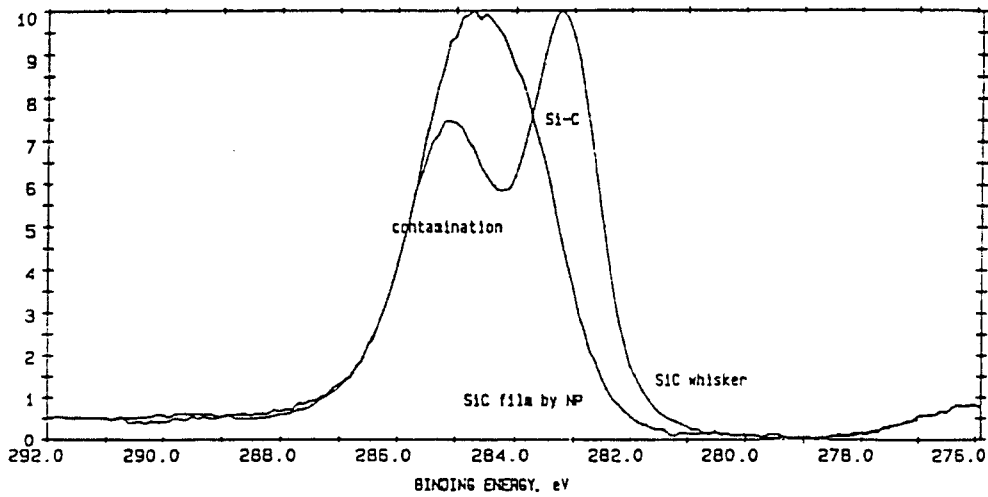
以上より、本研究により作製したa-SiC膜は、膜中にSi-C結合以外の結合成分が存在することが判明し、現段階ではX線光学素子用材料として応用することは困難であると思われる。しかし、今回は限られた成膜条件についてのみしか検討しておらず、成膜条件の最適化、成膜雰囲気からの不純物の徹底的な除去など、今後行うべきことは多く残されている。

5.6 ま と め

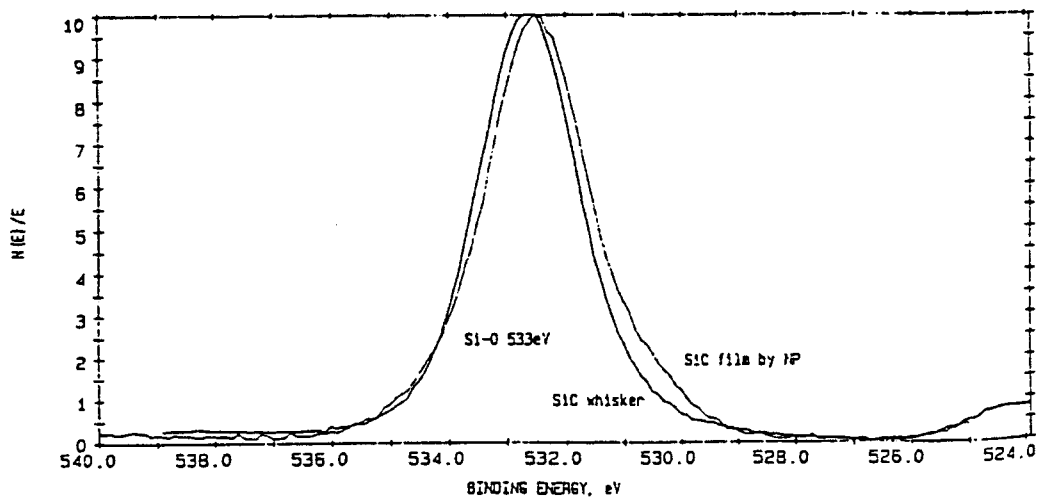
- (1) 反応ガス濃度、投入電力とも大きくすることで a-SiC 膜の成膜速度が向上し、最大で約 90nm/s の成膜速度が得られた。このことから、本成膜法により a-SiC 膜の高速成膜が可能であることが確認された。
- (2) 反応ガス比(CH_4/SiH_4)を変化させて成膜をおこなった結果、反応ガス比を大きくすると成膜速度が減少することがわかった。
- (3) 電極回転数を 2000r.p.m.から 5000r.p.m.まで変化させて成膜をおこなったところ回転数にほぼ比例して成膜速度が増加しており、電極を高速で回転させることで膜の成長に寄与する原子や分子の大量供給が可能となり、成膜速度が向上することがわかった。
- (4) 基板温度を 110℃から 200℃まで変化させて成膜をおこなったところ、成膜速度はほとんど変化しなかった。このことから、200℃以下では成膜速度がプラズマから供給されるラジカル量によって決定されていて膜成長面での反応に支配されていないことが示唆された。
- (5) 成膜された a-SiC 膜は、赤外吸収分光分析で Si-C 結合が存在していることが確認された。しかし、膜中には Si-O の結合と思われるピークが見られ、ESCA による分析で不純物として多量の酸素元素が存在することが確認された。また、Si や C と結合している水素も含まれていることがわかった。
- (6) 反応ガス比、水素ガス濃度、投入電力を変化させて成膜をおこない得られた膜を AES で分析した結果、組成比(C/Si)は成膜パラメータに対して依存性があることがわかった。反応ガス比を大きくすること、水素ガス濃度を小さくすること、投入電力を大きくすることでそれぞれ組成比は大きくなる。この結果から適当な成膜条件を与えることでストイキオメトリな膜が得られることがわかった。



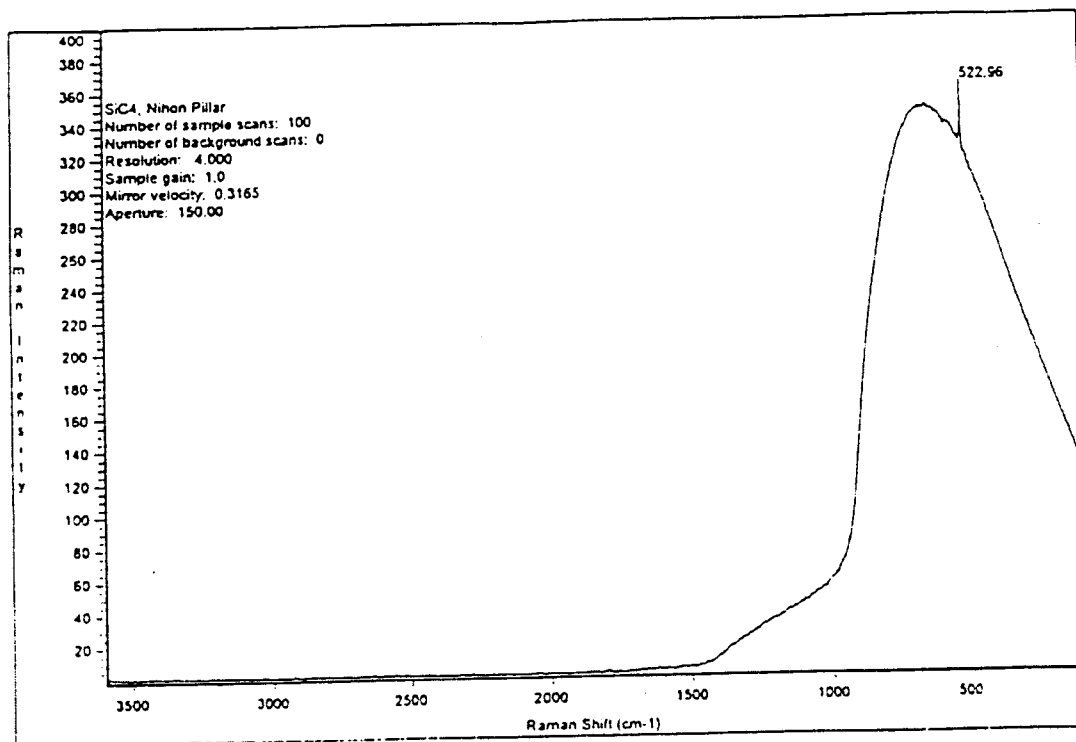
図Ⅲ.3.31 ESCAによるSi元素についての分析結果



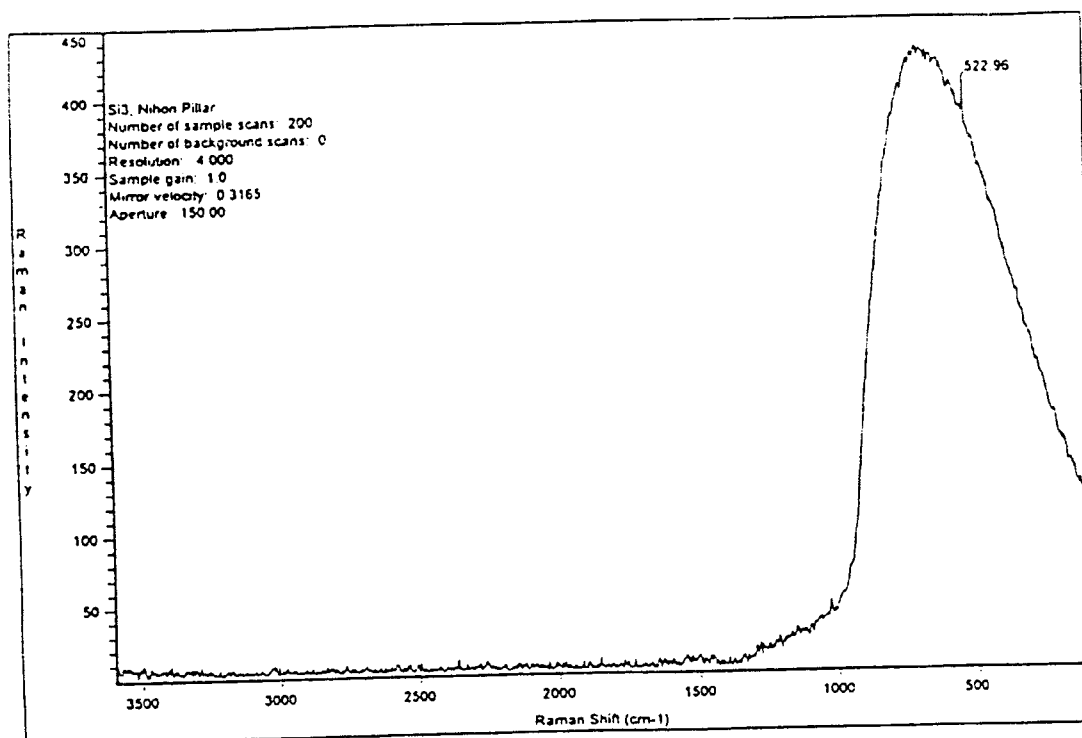
図Ⅲ.3.32 ESCAによるC元素についての分析結果



図Ⅲ.3.33 ESCAによるO元素についての分析結果



図Ⅲ.3.34 FT ラマンによる a-SiC 膜の分析結果



図Ⅲ.3.35 FT ラマンによる Si 基板の分析結果

6. アモルファスシリコンの高速成膜および膜構造・物性評価

6.1 はじめに

アモルファスシリコン(a-Si)薄膜は、太陽電池や薄膜トランジスターなどの機能デバイスに活発に応用され、それらデバイスの高性能化・低コスト化に関して研究が行われている。a-Si薄膜の作製には、プラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法が主に用いられている。しかし、一般にプラズマCVDによりa-Si薄膜を作製する場合、成膜速度は実用レベルでは1nm/s程度であるため、さらなる生産性の向上に向けた、より高速の成膜技術を開発する必要がある。

そこで本研究では、大気圧プラズマCVD法により、一般のプラズマCVDに対して100倍以上の成膜速度で高品質なa-Si薄膜を形成することを目的としている。

6.2 シリコン薄膜の成膜手順

Si 薄膜の作製は以下の手順で行った。洗浄を終え乾燥した基板を試料台にセットし、成膜ギャップを設定した後ドライ真空ポンプおよびターボ分子ポンプによりチャンパー内を 1×10^{-6} Torr まで排気した。次に、He(純度: 99.995%)、水素(純度: 99.995%)、 SiH_4 (純度: 99.9999%)をマスフローコントローラにより混合比を制御してチャンパー内に供給し圧力を大気圧とした。この状態で、電極を回転させ、ガスを循環させて、チャンパー内に導入したガスを均一に混ぜ合わせるとともに、試料ステージを 200°Cまで加熱した。その後、成膜ギャップに 150MHz の高周波電力を供給してプラズマを発生させ成膜を行った。

成膜条件を表III.3.5 に示す。

成膜実験により得られた Si 薄膜は、SEM により膜断面および膜表面の観察を行った。また、顕微ラマン散乱分光計測により膜の結晶性の評価を行ない、SIMS により Si 膜の含有不純物分析を行った。

一方、作製した Si 薄膜に対しては、光・暗伝導度 (σ_p, σ_d)、光吸収係数 (α) および光学ギャップ (E_{opt3}) の評価を行った。ここで、 α は透過、反射スペクトルより、また、 E_{opt3} については通常使用される $(\alpha h\nu)^{1/2}$ プロット (Tauc プロット) よりも直線性のよい $(\alpha h\nu)^{1/3}$ プロットより、それぞれ算出した[5]。さらに、2000~2100 cm^{-1} 付近の Si-H の伸縮モードに伴う赤外吸収スペクトルから、膜中水素濃度 (C_H) および水素の結合比 (SiH_2/SiH) を算出した。

表III.3.5 Si 薄膜の成膜条件

雰囲気ガス	He
水素濃度 H_2/He (%)	0~5
SiH_4 濃度 SiH_4/He (%)	0.1~5
雰囲気圧力(Torr)	760
基板	Corning #7059, Si ウエハ
電極回転数(rpm)	5000
成膜ギャップ(μm)	300
電源周波数(MHz)	150
投入電力(W)	300~2000
基板温度($^{\circ}\text{C}$)	200, 室温
ガス循環流量(ℓ/min)	340, 1260

6.3 シリコン薄膜の高速成膜条件の検討

6.3.1 大気圧プラズマの発生領域

今回設計・試作した回転電極型大気圧プラズマ CVD 装置を用いるにあたり、まず電極-基板間に発生する大気圧プラズマの様子を観察した。図Ⅲ.3.36 は、大気圧プラズマの様子を装置側面から観察した一例で、プラズマが電極の回転方向に広がりをもっている様子がわかる。このプラズマの広がり大きさ（プラズマ長さ）は、投入電力を増加すると大きくなるが、今回の成膜条件の範囲内では 30mm～40mm 程度であった。電極軸方向のプラズマの幅は、電極の幅と同じく 100mm であった。また、この状態で基板を走査せずに成膜を行うと、プラズマの発生領域に相当する帯状の領域に Si 薄膜が形成された。ただし、電極が円筒型であるため、電極-基板間ギャップの大きさが電極の回転方向に対して変化していることから、電極-基板間ギャップの最も小さい位置の膜厚が最も厚く、電極の回転方向の前後に膜厚がなだらかに変化していた。

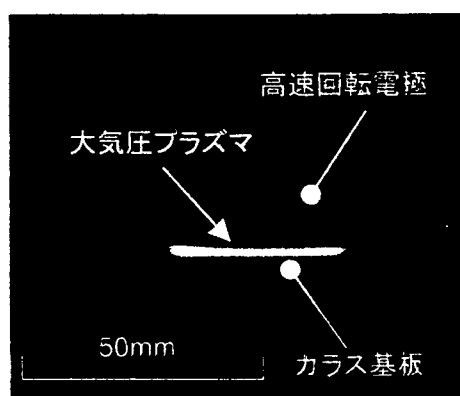
次に、基板を 0.75mm/s の速度で約 100mm 走査して得られた Si 膜の写真の一例を図Ⅲ.3.37 に示す。写真から明らかなように、幅約 100mm、基板走査方向に約 140mm の領域に Si 薄膜が形成されている様子がうかがえる。基板走査方向の膜の長さが走査距離より約 40mm 長いのは、図Ⅲ.3.36 のようにプラズマが電極の回転方向に広がりをもっているためである。

このように、基板を走査することによって、電極の幅および基板の走査距離に応じた面積の膜を作製できることが確認された。

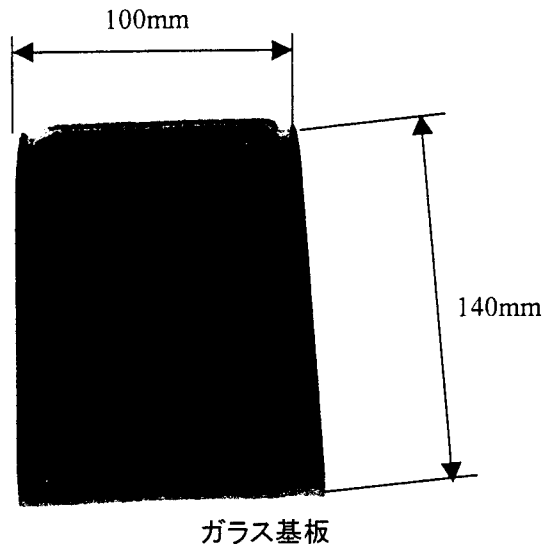
6.3.2 基板加熱による Si 薄膜断面の平滑化

本成膜法により得られる成膜速度がどの程度であるかを調べるために、基板の走査は行わずに投入電力を変化させて Si 薄膜の成膜実験を行った。図Ⅲ.3.38(a)は基板を 200℃に加熱して成膜した場合、同図(b)は基板温度を室温（約 30℃）で成膜した場合の実験結果である。成膜速度は、最も厚い部分の膜厚を成膜時間で除算することにより算出した。

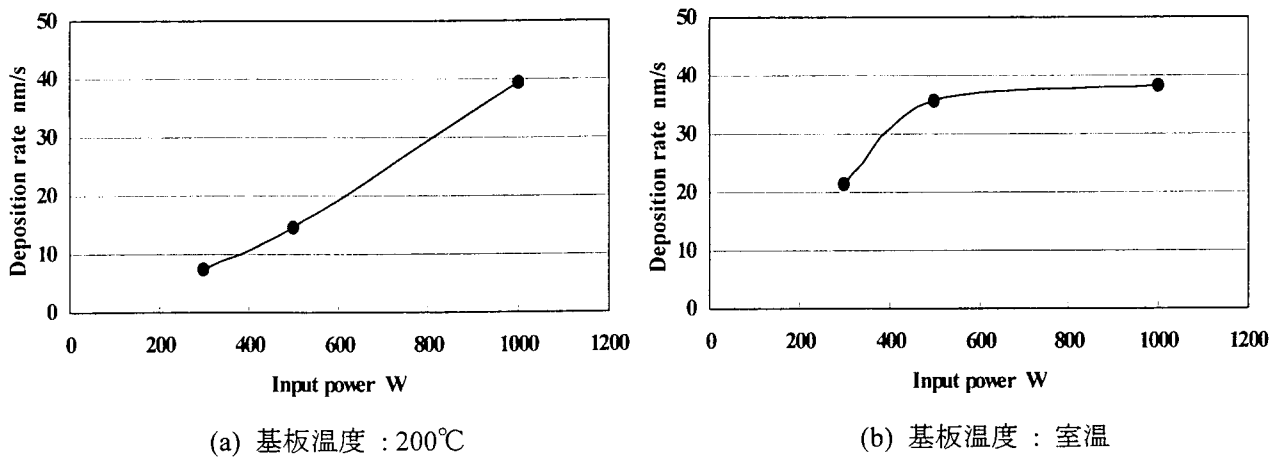
また、図Ⅲ.3.39(a)および(b)は、基板温度を 200℃および室温として作製した Si 膜の断面および表面を SEM により観察した結果の一例である。投入電力はいずれの場合も 1000W で作製したものである。



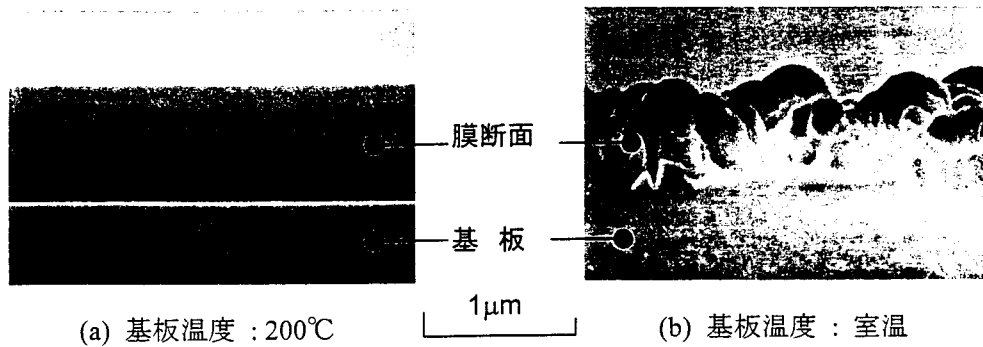
図Ⅲ.3.36 回転電極により発生させた大気圧プラズマの様子（投入電力：500W）



図Ⅲ.3.37 Si 薄膜の外観例 (SiH₄ 濃度 : 0.1%、水素濃度 : 1%、投入電力 : 500W、
基板走査スピード : 0.75mm/s、膜厚 : 約 0.3μm、ガス循環流量 : 340ℓ/min)



図Ⅲ.3.38 Si 薄膜の成膜速度の投入電力依存性
(SiH₄ 濃度 : 0.1%、水素濃度 : 1%、ガス循環流量 : 340ℓ/min)



図Ⅲ.3.39 Si 薄膜の SEM 観察例
(SiH₄ 濃度 : 0.1%、水素濃度 : 1%、投入電力 : 1000W、ガス循環流量 : 340ℓ/min)

図Ⅲ.3.38 から、基板温度によらず投入電力の増加に伴って成膜速度は上昇し、1000Wの場合に、基板温度が 200℃の場合に約 38nm/s、基板温度が室温の場合に約 40nm/s の成膜速度が得られた。この値は、従来のプラズマ CVD 法における a-Si の成膜速度に比べて 1 桁以上大きい値であった。基板温度によって成膜速度の値に大きな差がないことが分かったが、図Ⅲ.3.39 ら、基板温度が室温で作製した Si 膜では膜が基板上から島状に成長している様子が観察されるのに対し、基板温度 200℃で作製した場合は、膜は層状に成長しており、膜中にパーティクルを含まないことが分かった。200℃程度の温度では SiH₄ は熱分解しないことから、基板温度がプラズマ中での SiH₄ の分解反応に影響を及ぼしているとは考えられない。したがって基板温度による膜成長様式の違いは、基板温度が上昇することによって基板上での膜形成前駆体のマイグレーションが促進された結果であると考えられる。

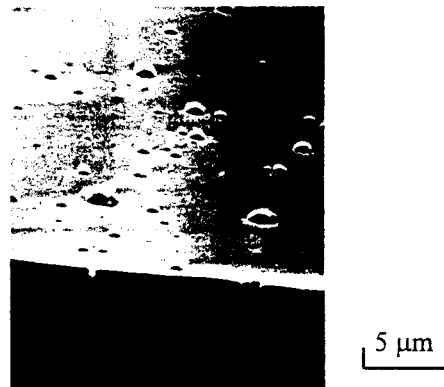
このように、基板温度を 200℃に加熱することによって、断面の平滑な Si 薄膜が得られたが、膜表面にはパーティクルが付着していた。図Ⅲ.3.40 は、図Ⅲ.3.39(a)の Si 膜の表面を SEM で観察した一例である。膜表面に直径 0.1~1μm のパーティクルが付着している様子が観察されている。また、SiH₄ 濃度をさらに濃くする、あるいは、投入電力をさらに大きくすると、膜表面に付着するパーティクル量が増加し、表面の凹凸の激しい Si 膜しか得られなかった。これは、現状のガス循環流量が不足しており、プロセスで発生したパーティクルを完全に回収できていないことが主な原因と考えられる。

6.3.3 ガス循環流量の増加によるパーティクルの徹底的な除去

本成膜プロセスにおいて発生するパーティクルを除去し膜質の劣化を抑止するためには、下記に示すような 2 つの条件を両方ともクリアすることが必要である。

- 電極の周速度（電極-基板間ギャップにおけるガス流速）が、パーティクルを成膜領域から排出できるほど十分に高速であること
- ガス循環流量が、電極後方に排出されたパーティクルを含むガスをすべて回収できるほど十分に大きいこと

そこで、実際に Si の成膜実験を行い、形成された Si 薄膜の表面状態を SEM で観察し比較することにより、電極回転数および電極-基板間距離、ガス循環流量の最適化を試みた。

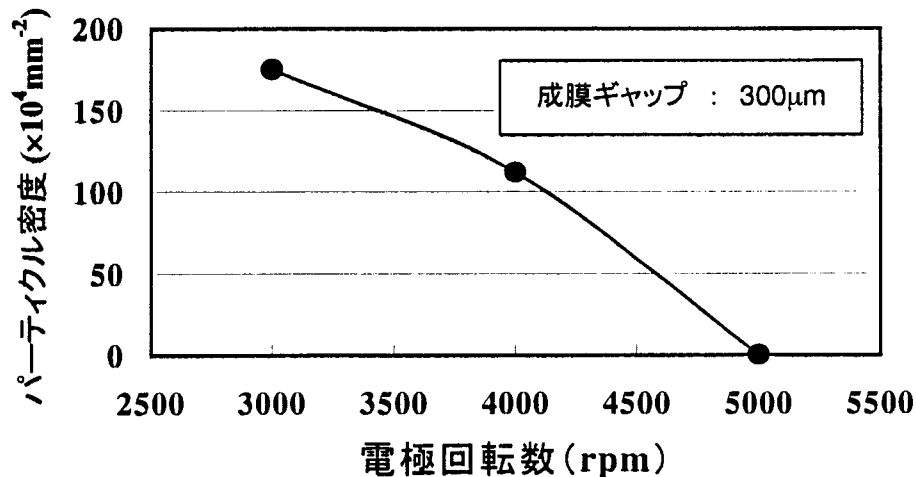


図Ⅲ.3.40 Si 薄膜表面の SEM 観察例

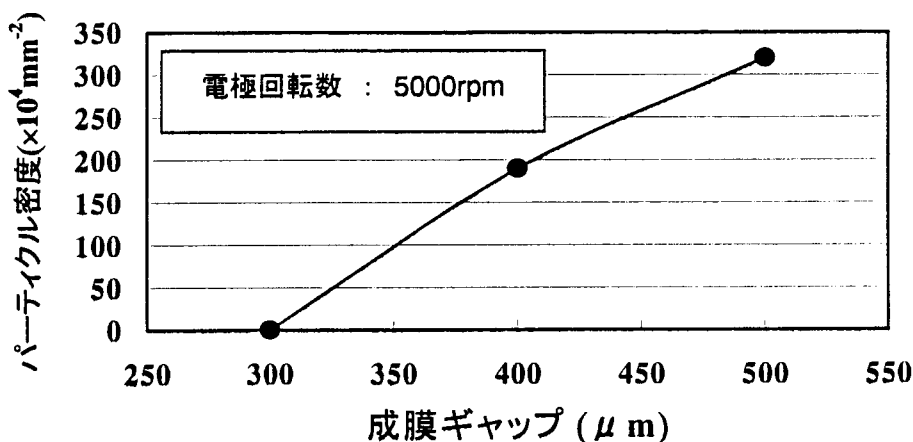
(SiH₄ 濃度 : 0.1%、水素濃度 : 1%、投入電力 : 1000W、ガス循環流量 : 340ℓ/min)

図Ⅲ.3.41 および図Ⅲ.3.42 は、ガス循環流量を 1260ℓ/min とし、それぞれ電極回転数および電極-基板間ギャップを変化させた場合について、形成された Si 薄膜表面に付着していた直径 0.1~1μm のパーティクル数を SEM 写真上でカウントして得られたパーティクル密度を示している。これらの図から明らかなように、電極回転数を 5000rpm、電極-基板間ギャップの大きさを 300μm とすることにより、基板表面へのパーティクルの付着は見られなくなることが分かった。

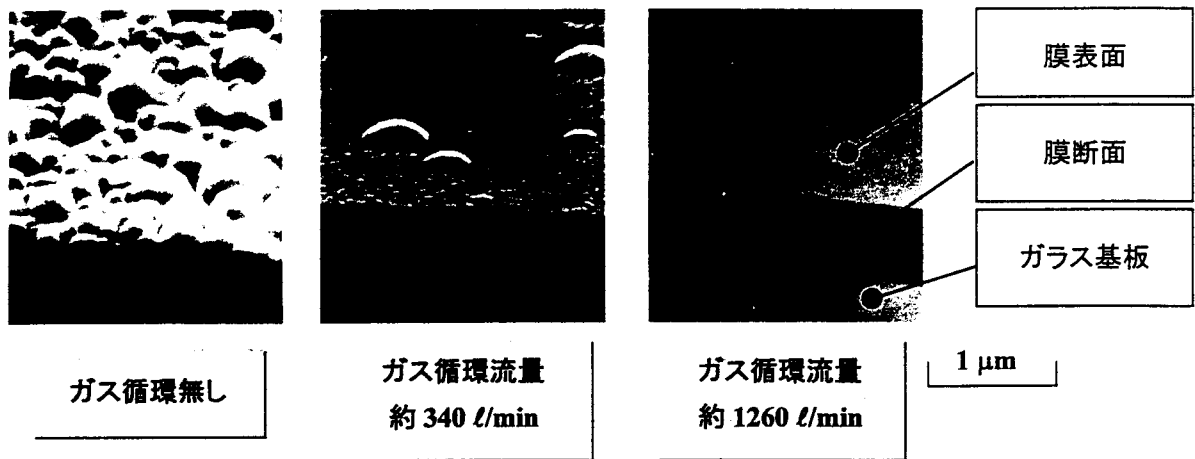
また図Ⅲ.3.43 は、電極回転数を 5000rpm、電極-基板間ギャップの大きさを 300μm に固定し、ガス循環流量の異なる 2 種類のドライポンプ (340ℓ/min および 1260ℓ/min) を用いて作製した Si 薄膜の表面および断面を SEM により観察した一例である。比較のために、ガス循環・パーティクル除去を行わずに作製した Si 薄膜についても同様に SEM 観察を行った。図Ⅲ.3.43 から明らかなように、ガス循環・パーティクル除去を行わずに作製した Si 薄膜は、直径 0.1~1μm のパーティクルが堆積することにより形成されている様子が分かる。これに対して、ガス循環・パーティクル除去を行いながら作製した Si 薄膜については、その断面が平滑であることから、膜形成がパーティクルの堆積によるものではない



図Ⅲ.3.41 Si 薄膜表面のパーティクル密度の電極回転数依存性
(水素濃度：1%、SiH₄濃度：0.1%、投入電力：1000W、成膜時間：30 秒)



図Ⅲ.3.42 Si 薄膜表面のパーティクル密度の成膜ギャップ依存性
(水素濃度：1%、SiH₄濃度：0.1%、投入電力：1000W、成膜時間：30 秒)

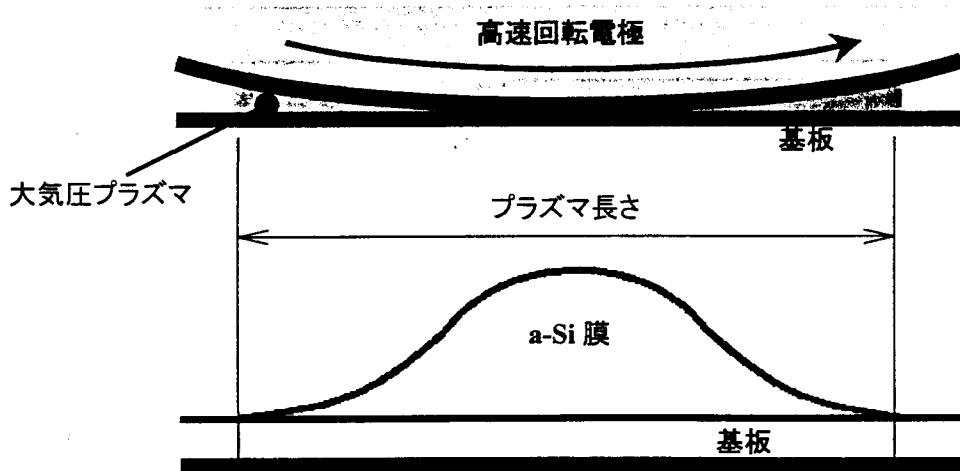


図Ⅲ.3.43 ガス循環流量を変化させて作製した Si 薄膜表面の SEM 観察例
(水素濃度：1%、 SiH_4 濃度：0.1%、投入電力：1000W、成膜時間：30 秒)

ことが分かった。また、ガス循環流量が 340l/min の場合には、Si 薄膜の表面にパーティクルが残っているが、ガス循環流量を 1260l/min に増加することによって、それらパーティクルを完全に除去することができることが分かった。パーティクルの発生量は、成膜時の水素濃度および SiH_4 濃度、投入電力などのパラメータにより変化するが、ガス循環流量を 1260l/min とすれば、パーティクルは膜表面に付着しなかった。このことから、以後の成膜実験においては、ガス循環流量はすべて 1260l/min とした。

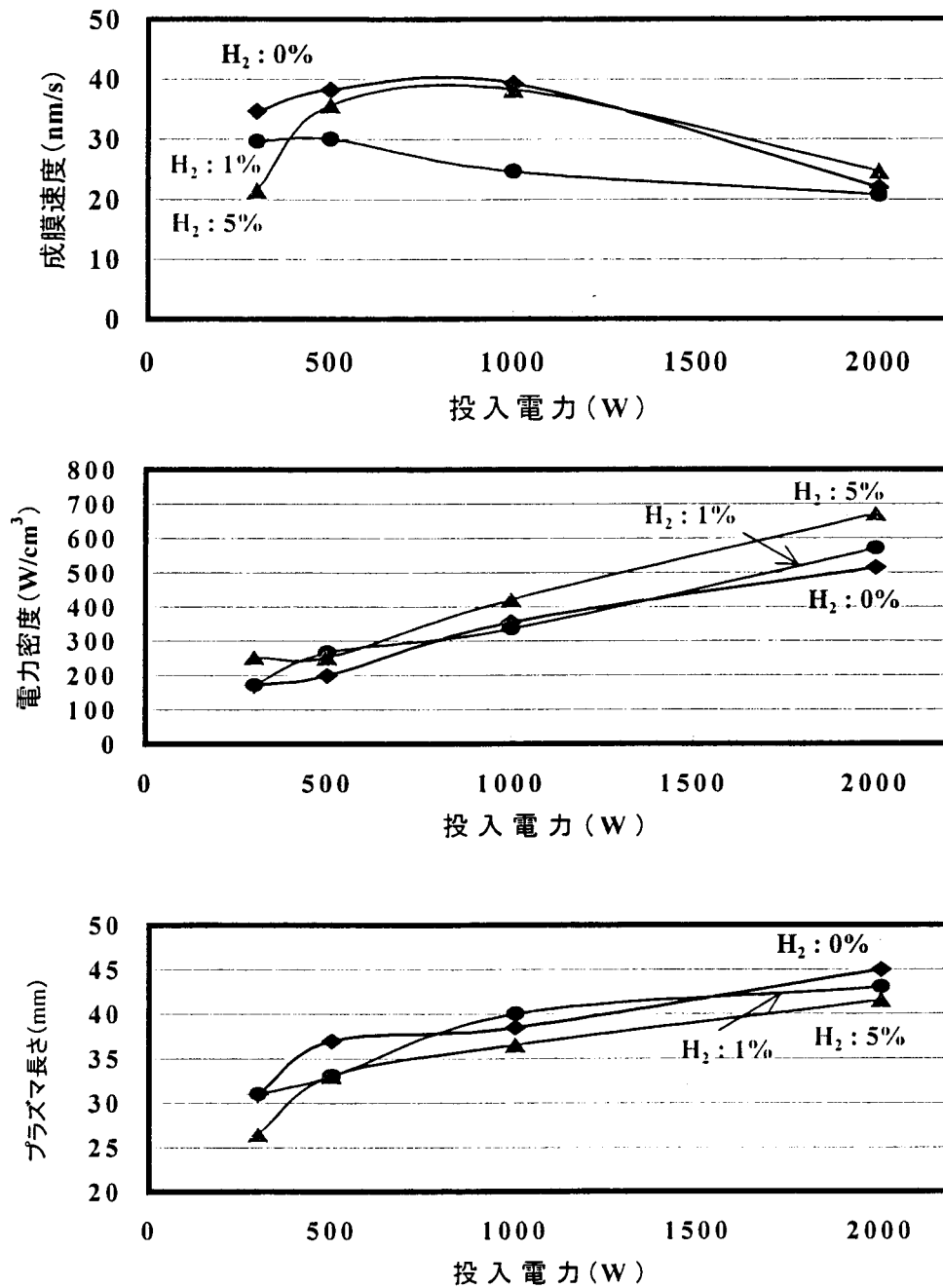
6.3.4 成膜速度の高速化

図Ⅲ.3.44 は、回転電極の軸方向から見たプラズマ長さおよび Si 膜厚分布の概念図である。6.3.1 項でも触れたが、本成膜法では、成膜部の構造上、プラズマはガス流方向に広がりを持ち、このガス流方向の"プラズマ長さ"の大きさは、ガスの組成や投入電力などによって左右される。また、Si 膜の膜厚は、電極-基板間ギャップの最も小さい中央部分で最も厚く、流れの上流側および下流側に向かってほぼ対称な分布となっている。以下で議論する成膜速度は、この中央部分の膜厚を成膜時間で除算して算出した。



図Ⅲ.3.44 回転電極の軸方向から見たプラズマ長さと膜厚分布の概念図

図Ⅲ.3.45 に、成膜時の水素濃度をパラメータとした、成膜速度およびプラズマ長さ、電力密度の投入電力依存性を示す。水素ラジカル（原子状水素含む）は、a-Si 薄膜の電気・光学特性を改善する効果が期待でき、また、プラズマ中および膜表面での反応にも影響を及ぼすと考えられる。成膜速度の変化の傾向として、投入電力を 300W から大きくしていくと成膜速度はまず上昇し、極大値を経て、その後は減少していくという結果が得られた。水素濃度の違いによる成膜速度の違いに関しては、プラズマ中における SiH_4 分子の分解

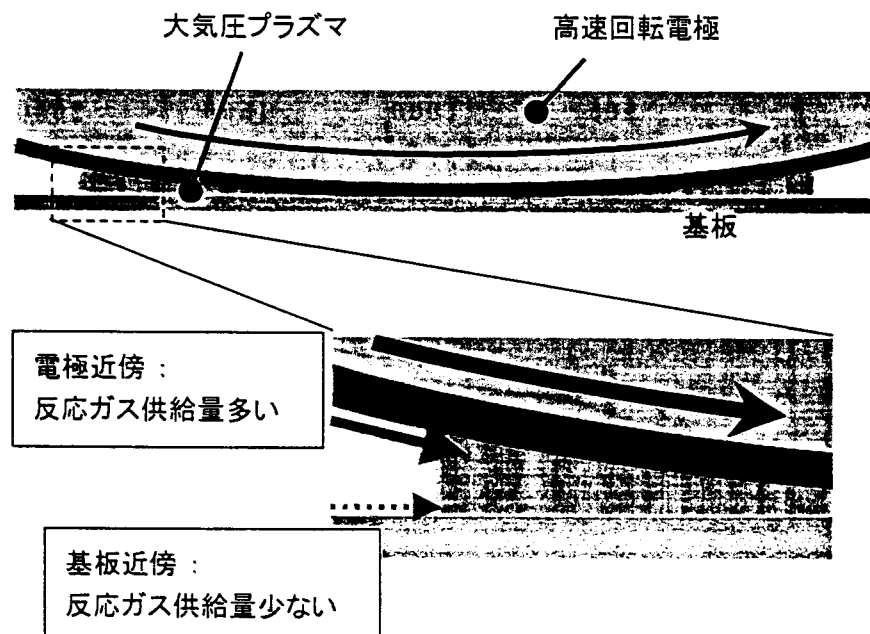


図Ⅲ.3.45 Si 薄膜の成膜速度、プラズマ長さ、電極密度の投入電力および水素濃度依存性 (SiH_4 濃度 : 0.1%)

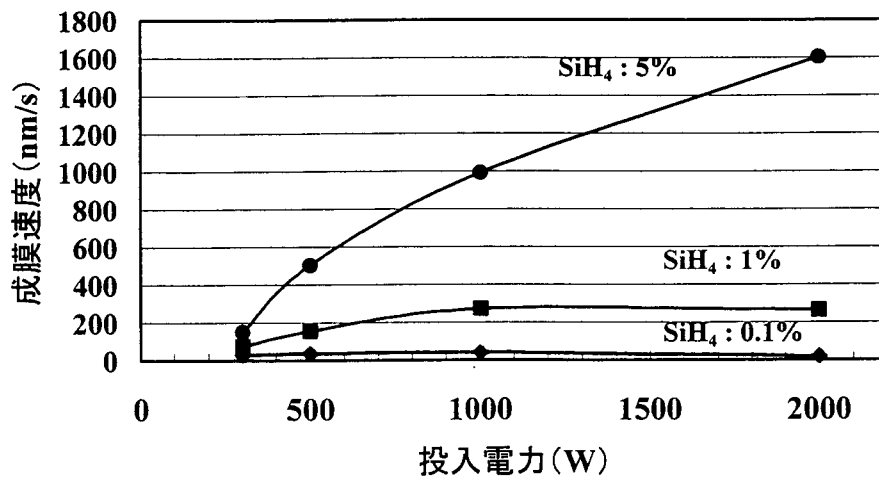
や重合等の気相反応とエッチング等の膜表面反応の両方が影響していると考えられるが、詳細なメカニズムについては現状では不明である。また、投入電力が大きくなるほどプラズマ幅が増加するため、電力密度の増加は投入電力に比例していないが、約 1000W 以上で成膜速度が減少傾向となるのは、単純に電力密度の観点からは説明できない。そこで、 SiH_4 の分解により生成する反応種の拡散について考えてみる（図Ⅲ.3.46）。 SiH_4 は電極の回転によりプラズマ部に供給されることから、その供給量は電極表面に近いほど多くなるため、 SiH_4 の分解により生成する反応種の量も電極表面に近いほど多い。反応種は拡散により基板に堆積するが、電極-基板間距離が大きいほど、反応種が基板に到達するまでの時間が長くなるため、反応種同士が気相中で凝集しパーティクルとなりやすいことが容易に想像できる。パーティクル発生量が多ければ、膜として基板上に付着する反応種の量は少なくなると考えられる。つまり、 SiH_4 の供給の原動力である電極表面が基板に近いかに遠いかによって、成膜速度は決定される。図Ⅲ.3.44 から、プラズマ幅が大きいほど、プラズマの端の部分での電極-基板間ギャップが大きくなるため、パーティクルとしてプラズマ領域外に排出される反応種が多くなる結果、成膜速度が減少するものと考えられる。

図Ⅲ.3.47 は、 SiH_4 濃度を最大 5%まで変化させた場合の成膜速度の投入電力依存性である。各シンボルに付記した数字はプラズマ長さである。 SiH_4 濃度 5%、水素濃度 1%の場合に、最大約 $1.6\mu\text{m/s}$ もの成膜速度が得られた。 SiH_4 濃度を 5%まで濃くするとプラズマ幅が比較的小さくなることから、投入電力を 2000W まで大きくしても成膜速度の減少は見られない。

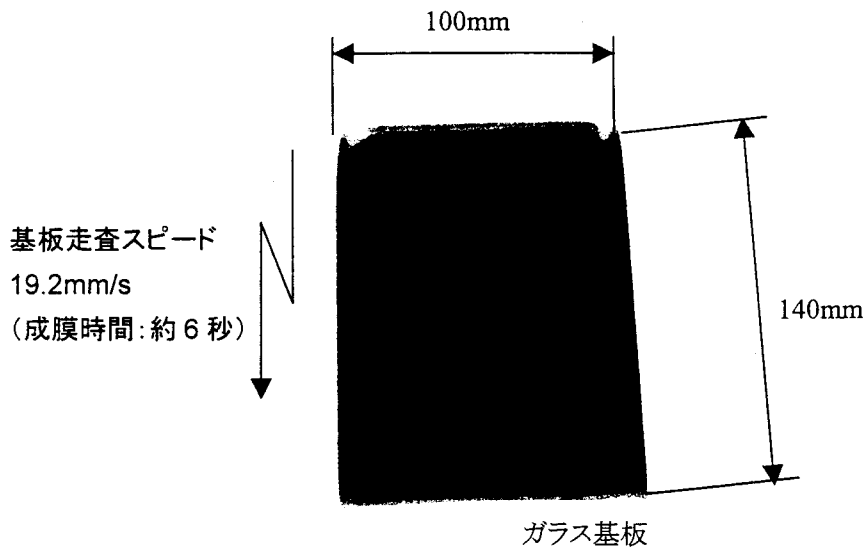
成膜速度に関する以上の結果は、すべて基板走査を行わずに Si 薄膜を作製した場合についてのものであるが、本研究で作製した Si 薄膜を太陽電池デバイスに応用するためには大面積基板への成膜が必要である。そこで、基板を固定した場合の最大成膜速度（約



図Ⅲ.3.46 成膜ギャップ部の概念図



図III.3.47 Si 薄膜の成膜速度の投入電力および SiH₄ 濃度依存性 (水素濃度 : 1%)



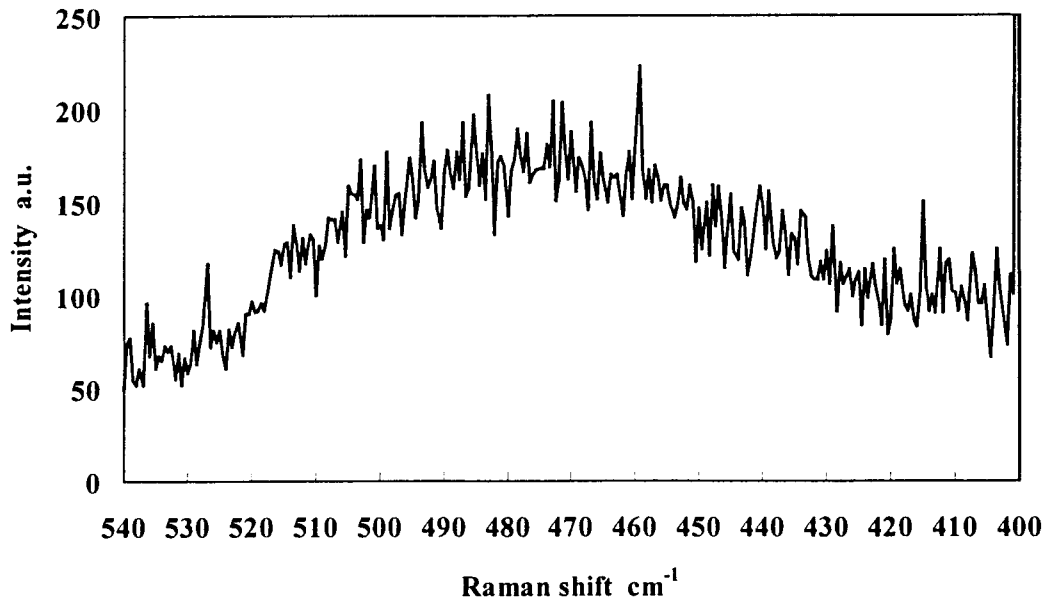
図III.3.48 最高成膜速度で形成した Si 薄膜の外観例
(水素濃度 : 1%、SiH₄ 濃度 : 5%、投入電力 : 2000W、膜厚 : 約 0.5 μ m)

1.6 μ m/s) の条件で、基板を走査することにより、実際に 100mm \times 140mm の領域に Si 薄膜を作製し、そのときの基板走査スピードと膜厚との関係について調べた。その結果、図 III.3.48 に示すように、基板走査スピード約 19.2mm/s で膜厚約 0.5 μ m の Si 薄膜が約 6 秒で作製できた。

これらの結果より、大気圧プラズマ CVD 法により従来のプラズマ CVD 法に比べて 100 倍以上の成膜速度を実現できることが分かった。

6.3.5 シリコン薄膜の結晶性評価

本研究でガラス基板上に作製した Si 薄膜の構造を、顕微ラマン分光分析により評価を

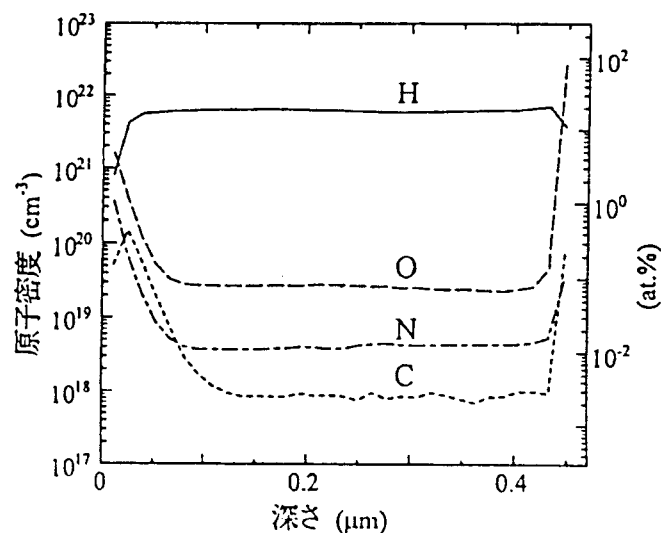


図Ⅲ.3.49 Si 薄膜のラマン散乱スペクトル例
(水素濃度:1%、SiH₄濃度:0.1%、投入電力:1000W、膜厚:約 0.6μm)

行った。図Ⅲ.3.49 にその結果の一例を示す。480cm⁻¹ 付近にアモルファス Si のランダムな構造に起因するブロードなピークが観察されていることから、アモルファス Si 薄膜であることが分かった。また、今回作製した他の Si 薄膜についても測定を行ったが、すべての Si 膜について図Ⅲ.3.49 と同様のラマンスペクトルが得られた。

6.3.6 Si 薄膜の含有不純物分析

図Ⅲ.3.50 は、本研究で作製した a-Si 薄膜中不純物の深さ方向プロファイルを示す。不純物としては、O、N、C が主に検出され、濃度はそれぞれ $3 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 、 $4 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、 $8 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ であった。これらの不純物が膜中に混入



図Ⅲ.3.50 SIMS による Si 薄膜の不純物分析結果例
(水素濃度:1%、SiH₄濃度:0.1%、投入電力:1000W、基板走査スピード:15mm/s)

する原因としては、主にチャンバー内壁の吸着不純物や使用しているガス(特に He)中に含まれる不純物が考えられる。

a-Si 薄膜中の不純物(O および N)濃度が約 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 以下であれば、スピンドットの値は不純物濃度の影響を受けないが、 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ を越えると不純物濃度が増加するほどスピンドット密度も増加するという報告例がある[6]。図Ⅲ.3.50 より、本研究で作製した a-Si 薄膜中の不純物濃度はすべて $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 以下であり、ロードロック室を持たない単室形成装置としては膜中不純物濃度は平均的なレベルである[7]。しかし、一般に不純物を減らすと欠陥密度が減少する傾向があり[8]、今後膜中不純物をさらに低減することを検討する必要がある。

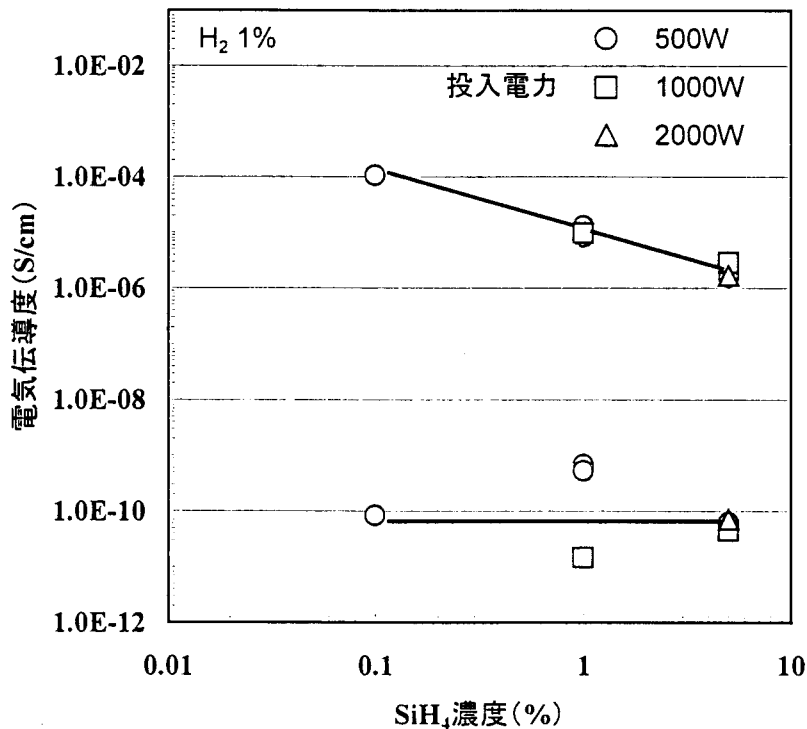
6.4 アモルファスシリコン薄膜の電気・光学特性

前節までに、基板温度 200°C でa-Si薄膜を形成し、最大で約 $1.6\mu\text{m/s}$ の成膜速度が得られたことを述べた。本節では、このような高速形成a-Si薄膜がどのような物性を有しているのかを調べるために、膜の電気特性として光・暗伝導度 (σ_p, σ_d)、光学特性として光吸収係数 (α) および光学ギャップ (E_{opt}) の評価を行った。なお、評価用のa-Si薄膜は、すべてガス循環流量 1260l/min 、基板温度 200°C 、電極回転数 5000rpm の条件で形成した。

6.4.1 成膜条件と電気・光学特性の相関

電気伝導度の投入電力および SiH_4 濃度依存性を図Ⅲ.3.51 に示す。

一般に、太陽電池用としての a-Si 膜においては、光伝導度が $10^{-4} < \sigma_p < 10^{-3}\text{S/cm}$ 、暗伝



図Ⅲ.3.51 a-Si 薄膜の電気伝導度の投入電力および SiH_4 濃度依存性

導度が $10^{-11} < \sigma_d < 10^{-8} (\text{S/cm})$ であり [8]、光感度 σ_p/σ_d にして 10^6 程度が必要であるとされている。一方、本装置で作製した a-Si 膜の光感度 σ_p/σ_d は最大で 1.27×10^6 であり、高品質な膜が得られていると言える。このような高い電気特性は、膜中の水素によるダングリングボンドの終端等により得られたと考えられる。

しかしながら、図 III.3.51 において、光伝導度 σ_p は、 SiH_4 濃度の増加、すなわち、成膜速度の増加とともに低下していく傾向が見られる。これは、再結合中心として働くダングリングボンド等の欠陥準位が増加したためと考えられる。

また、窒素などの膜中不純物が存在すると、局在準位が形成されるため、伝導度は変化する。今回、伝導度の測定を行った膜においては、図 III.3.50 から分かるように、窒素が $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ と一般的なプラズマ CVD で作製される a-Si 膜よりも一桁多いことから、今後、膜中不純物を低減させることで電気伝導度は更に改善される可能性がある。また、評価試料の膜厚は、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下だと表面のエネルギーバンドの曲がりのため伝導度が実際より低く現れ、厚すぎると膜の奥深くまで光子が入らないため、約 $0.5 \mu\text{m}$ 前後に統一することが理想である。今回評価した膜の膜厚は約 $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ とばらつきがあるため、

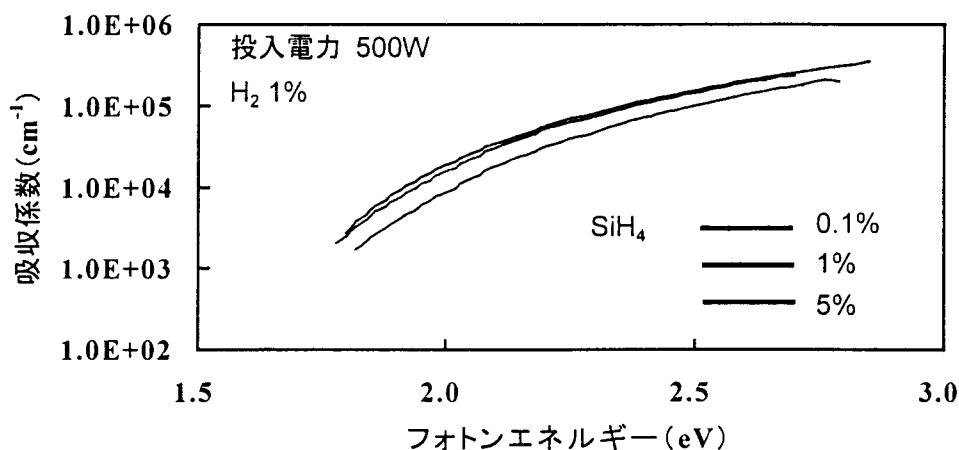


図 III.3.52 a-Si 薄膜の吸収係数の SiH_4 濃度依存性

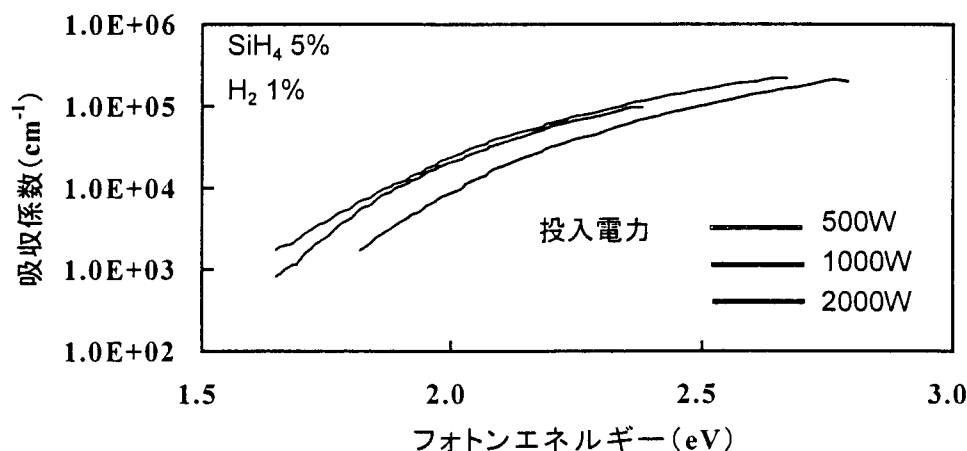


図 III.3.53 a-Si 薄膜の吸収係数の投入電力濃度依存性

再現性の確認が重要である。

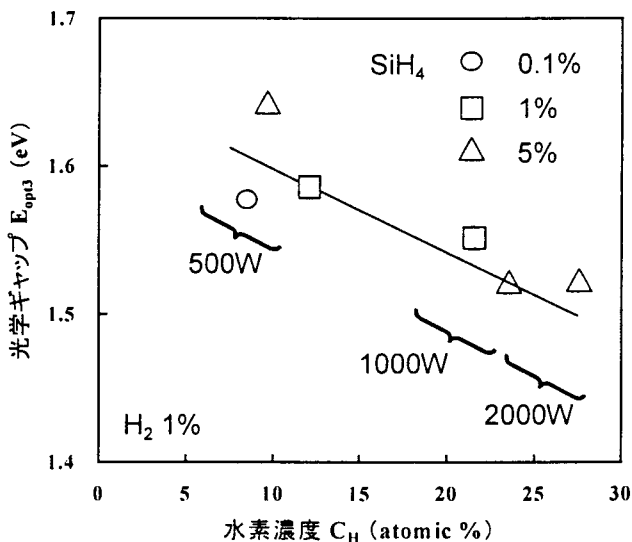
次に、a-Si 膜の吸収係数の測定結果を図Ⅲ.3.52 およびⅢ.3.53 に示す。光子エネルギーが 1.8eV 以下について注目してみると、図Ⅲ.3.53 において、投入電力が大きくなるほど、吸収係数の値が大きくなっている。低エネルギー領域での光吸収は、主に、バンド裾準位間の遷移による吸収と考えられることから、投入電力が大きい条件で成膜すると、水素の少ないラジカル (SiH_2 , SiH , Si) が多く生成し、成膜速度の増加とともに構造の乱れの大きい a-Si 薄膜が成長したと考えられる。

次に、光学ギャップ E_{opt3} の膜中水素濃度依存性を図Ⅲ.3.54 に、水素結合比 SiH_2/SiH の膜中水素濃度依存性を図Ⅲ.3.55 に示す。

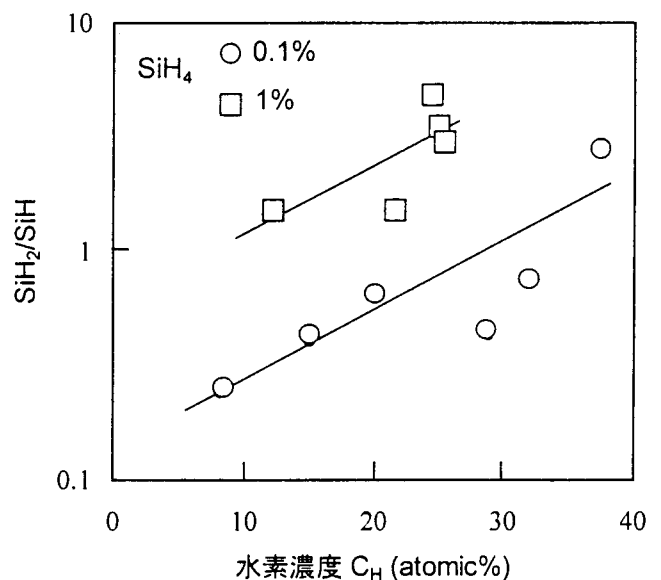
図Ⅲ.3.54 より、投入電力および SiH_4 濃度の増加に伴い、 E_{opt3} は減少し、 C_H は増加することが分かる。この傾向は、一般的なプラズマ CVD とは逆であり、 Si-H 結合の増加に伴う光学ギャップの増加よりも、成膜速度の増加によって生じる Si 構造の乱れによるバンド裾の広がりによる影響の方が支配的であることが考えられる。また、図Ⅲ.3.55 から、 C_H が増加すると SiH_2/SiH も増加する傾向があるが、 SiH_4 濃度が高くなる、すなわち、成膜速度が速くなると、同じ C_H でも SiH_2/SiH の値が高くなることから、成膜速度が膜物性をに大きな影響を与えていることが推測される。

以上の結果を図Ⅲ.3.56 に示す a-Si 薄膜の局在準位モデルにより考察する。

まず、本研究で高速形成した a-Si 薄膜では、従来の低圧プラズマ CVD に比べて成膜速度が速いにもかかわらず高い光感度が得られていることから、膜中のダングリングボンドが水素により効率的に終端され、ミッドギャップ付近のダングリングボンドに起因する局在準位の密度は、一般的な低速形成 a-Si 薄膜と同程度と推測される。また、光学ギャップは、図Ⅲ.3.54 から分かるように、1.5~1.6eV であるが、一般的な低速形成 a-Si 薄膜 ($(\alpha h\nu)^{1/3}$ プロットで 1.55~1.65eV 程度、 Tauc プロットでは 1.7~1.8eV 程度) と比較すると、小さな値とな



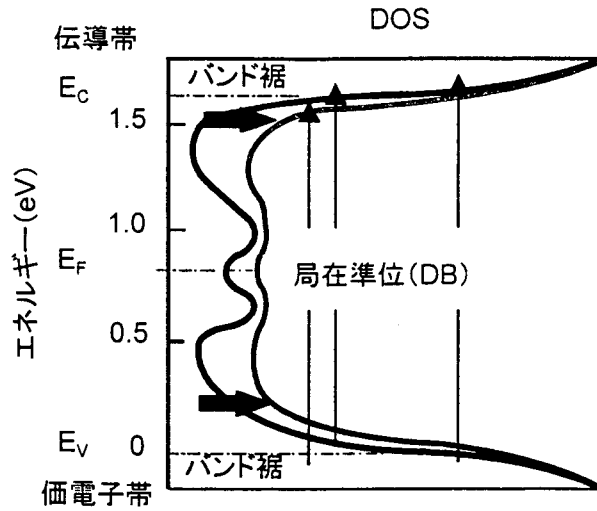
図Ⅲ.3.54 a-Si 薄膜の光学ギャップ E_{opt3} の膜中水素濃度依存性



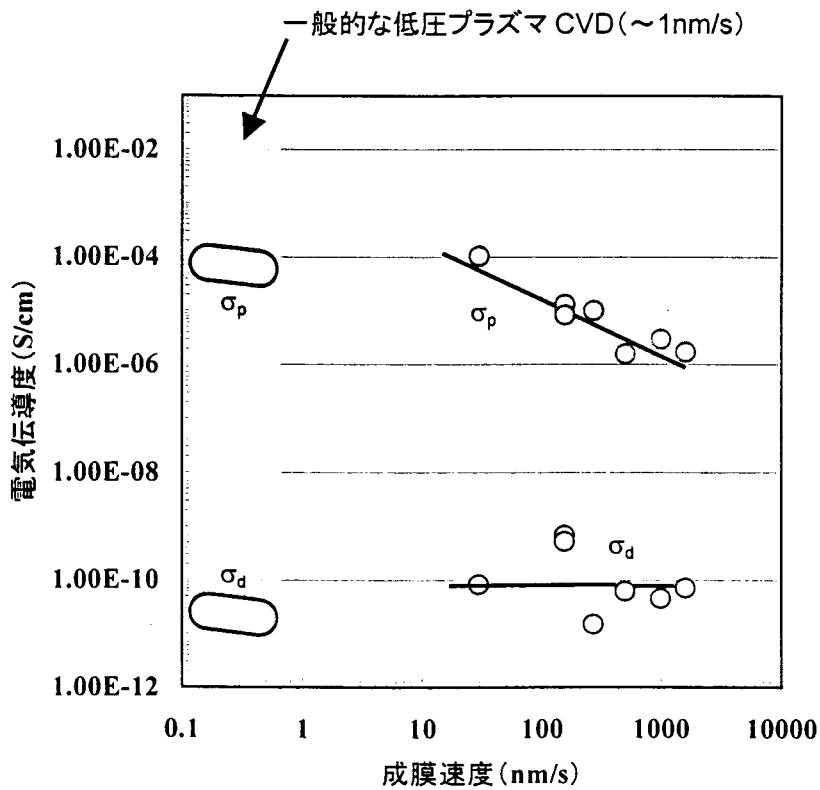
図Ⅲ.3.55 a-Si 薄膜の水素結合比 SiH_2/SiH の膜中水素濃度依存性

っており、構造の乱れに起因してバンド裾準位の密度が大きくなっているものと考えられる。

これらのことから、膜の成長表面における構造緩和過程、すなわち、膜表面への各種成膜種の供給速度とそれら成膜種の表面反応性が膜構造を決定していると考えられる。したがって、次項においては、光・暗伝導度 (σ_p , σ_d)、光吸収係数 (α) および光学ギャップ (E_{opt3}) を成膜速度の観点から述べる。



図III.3.56 a-Si 薄膜の局在準位モデル

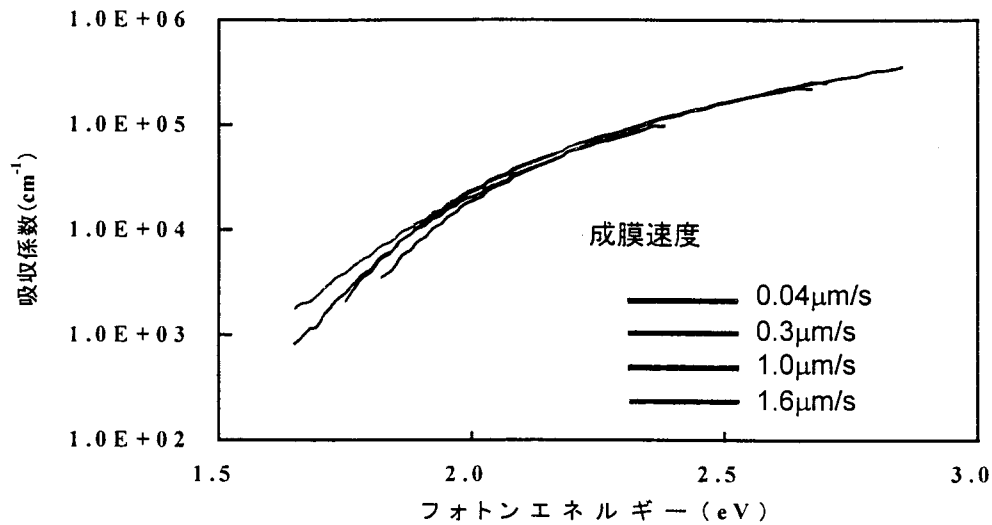


図III.3.57 a-Si 薄膜の電気伝導度の成膜速度依存性

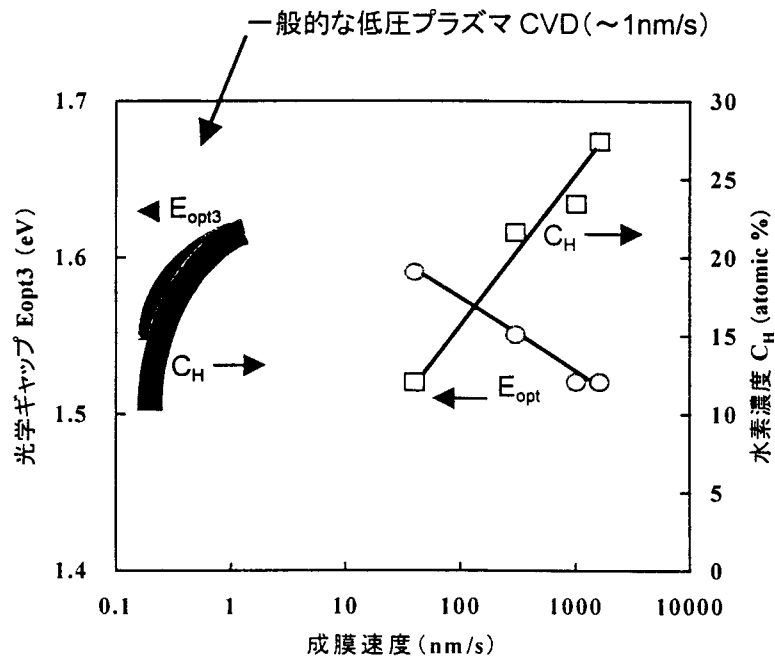
6.4.2 電気・光学特性と成膜速度の相関

図Ⅲ.3.57にa-Si薄膜の導電率の成膜速度依存性を示す。これより、 σ_d はほぼ $10^{11} \sim 10^{10} \text{ S/cm}$ の値であり、 σ_p の方は成膜速度の増加に伴って減少する傾向が確認できた。ただし、全体的に4桁以上の光感度 (σ_p/σ_d) を有しており、特に成膜速度 $0.3 \mu\text{m/s}$ において、約6桁の光感度を有しており、一般的なプラズマCVD法による、低速で形成されるa-Si薄膜と遜色のない優れた特性を持っていることが分かる[10]。

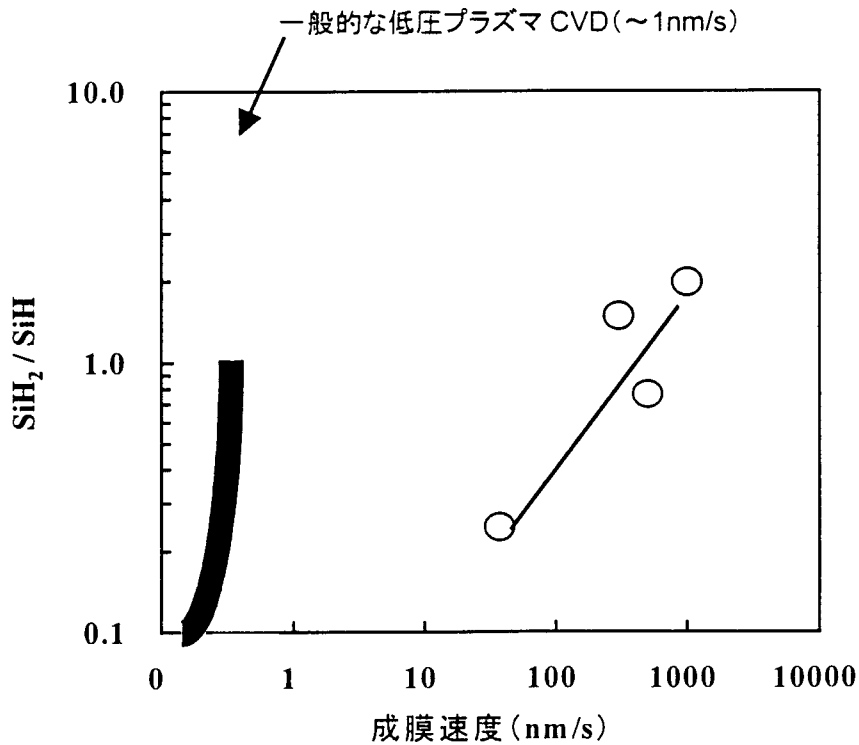
図Ⅲ.3.58に吸収係数の成膜速度依存性を示す。光子エネルギーが 1.8 eV 以下の低いエネルギー領域において、成膜速度が速くなるほど吸収係数が大きくなっていることから、成膜速度が速いほど膜構造が乱れ、バンド裾準位の密度が大きくなっていることが示唆さ



図Ⅲ.3.58 a-Si 薄膜の吸収係数の成膜速度依存性



図Ⅲ.3.59 a-Si 薄膜の光学ギャップと膜中水素濃度の成膜速度依存性



図Ⅲ.3.60 a-Si 薄膜の SiH_2/SiH の成膜速度依存性

れる。

また図Ⅲ.3.59に E_{opt3} と C_{H} の成膜速度依存性を示す。図中には比較のために、一般的な低圧プラズマCVDで形成したa-Si薄膜の E_{opt3} および C_{H} についても示している。成膜速度の増加とともに、 E_{opt3} は減少し、 C_{H} は増加している。 E_{opt3} の傾向が一般的なプラズマCVDと逆であることに関しては、前項でも述べたが、成膜速度が一般的なプラズマCVDに比べて2～3桁大きく、膜成長表面での構造緩和が不十分であることが原因と考えられる。一方 C_{H} は、成膜速度の増加に伴って増加しているが、高速形成条件にもかかわらず、10～25%程度と比較的少なく、一般のa-Si薄膜と同程度の水素濃度であることが分かった。この原因として、一般的な低圧プラズマCVDと比較して、より水素の少ないラジカル (SiH_2 , SiH , Si) の成膜への寄与が大きいことや、大量のHeラジカルによる、膜表面からの水素の解離、脱離の促進、および表面の活性化等が考えられる。

最後に図Ⅲ.3.60に水素の結合比 (SiH_2/SiH) の成膜速度依存性を示す。 SiH_2/SiH の値は、膜構造の乱れの度合いを相対的に評価する指針となり、太陽電池用の高品質なa-Si薄膜としては、 SiH_2/SiH は0.1程度が必要とされているが、本研究で形成したa-Si薄膜では、一般的なプラズマCVDに対して比較的大きな値となっている。しかし、成膜速度が2～3桁も大きいことを考えると、 SiH_2/SiH が極端に大きくなってはいないことから、大気圧プラズマCVDにおけるa-Siの膜成長メカニズムは、一般的な低圧プラズマCVDとは全く異なったものであることが推測される。

これらの結果より、大気圧プラズマCVDによる高速形成したa-Si薄膜は、一般的な低速形成a-Si薄膜と同程度の電気・光学特性を有することが明らかとなり、太陽電池等の電子デバイス用機能薄膜へ応用が可能であると考えられる。

6.5 ま と め

- (1) 基板温度を 200°C とすることにより、断面構造の均質な a-Si 薄膜を作製することができた。
- (2) また、膜表面に付着するパーティクル量に対するガス循環流量および電極回転数、成膜ギャップの大きさについて検討した結果、ガス循環流量 1300ℓ/min、電極回転数 5000rpm、成膜ギャップ 300μm とすることにより、膜表面へのパーティクルの付着を抑止することができた。
- (3) 成膜速度は、SiH₄ 濃度 5%、H₂ 濃度 1%、投入電力 2000W のとき、最大約 1.6μm/s であった。
- (4) 本研究で形成した a-Si 薄膜中の含有不純物としては、O、N、C が主に検出され、濃度はそれぞれ $3 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 、 $4 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、 $8 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ であった。
- (5) 0.3μm/s という高速で、約 6 桁の光感度 ($\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{d}}$) を有する a-Si 薄膜の形成が実現した。
- (6) さらに、光学ギャップ (E_{opt3}) は若干小さいが、一般的な低圧プラズマ CVD と比較しても同程度の電気・光学特性であることが分かった。
- (7) 大気圧プラズマ CVD 法による高速形成 a-Si 薄膜は、構造の乱れが多いが、膜中の高濃度水素によるダングリングボンド (DB) の終端等により、高い光感度 ($\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{d}}$) と狭い光学ギャップ (E_{opt3}) が得られていると考えられる。

参考文献

- [1] H. Kawabe, Y. Mori, K. Yoshii, T. Kataoka, K. Yasutake, K. Endo, K. Yamauchi, K. Yamamura and H. Kakiuchi : Low Temperature Growth of Polycrystalline Silicon Films by Plasma Chemical Vapor Deposition under Higher Pressure than Atmospheric Pressure, Proc. 7th Int. Prec. Eng. Seminar, (1993) 554.
- [2] Y. Mori, K. Yoshii, T. Kataoka, K. Hirose, K. Yasutake, K. Endo, Y. Domoto, H. Tarui, S. Kiyama and H. Kakiuchi : Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapor Deposition of Amorphous Silicon Films with High Growth Rate, 1996 The Japan-China Bilateral Symposium on Advanced Manufacturing Engineering, (1996) 84.
- [3] S. Oda, J. Noda and M. Matsumura : Diagnostic Study of VHF Plasma and Deposition of Hydrogenated Amorphous Silicon Films, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 10 (1990) 1889.
- [4] M. Otobe and S. Oda : Preparation of Microcrystalline Silicon Films by Very-High-Frequency Digital Chemical Vapor Deposition, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 6B (1992) 1948.
- [5] Y. Hishikawa et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1008.
- [6] M. Stutzmann, W. B. Jackson, and C. C. Tsai : Light-induced metastable defects in hydrogenated amorphous silicon: A systematic study, Physical Review B **32** (1985) 23.
- [7] S. Tsuda, et al. : Preparation and Properties of High-Quality a-Si Films with a Super Chamber (Separated Ultra-High Vacuum Reaction Chamber), Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 33.
- [8] 清水立生 編著 : アモルファス半導体, 培風館 (1994) 104.
- [9] E. R. Austin and F. W. Lampe : Rate Constants for the Reactions of Hydrogen Atoms with Some Silanes and Germanes, J. Phys. Chem. **81** (1977) 1134.
- [10] Y. Hishikawa et al: J. Appl. Phys. **73** (1993) 4227.
- [11] 鈴木蒼也、井上洋典、宮内昭浩、中田真佐美 : 精密工学会 超精密加工専門委員会 第 31 回研究会資料 -次世代シリコンウエハテクノロジーの展望- (1997) p.1.
- [12] L.Breaux, B.Anthony, T.Hsu, S.Banerjee and A.Tasch.: Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 1885.
- [13] S.V.Hattangady, J.B.Posthill, G.G.Fountain, R.A.Rudder, M.J.Mantini and R.J.Markunas: Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 339.
- [14] K.Fukuda, J.Murota, S.Ono, T.Matsuura, H.Uetake and T.Ohmi: Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 2853.
- [15] J.L.Rogers, P.S.Andry, W.J.Varhue, P.McGaughnea, E.Adams and R.Kontra: Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 971.
- [16] C.-H.Chen, C.-M.Wan, T.-R.Yew, M.-D.Shieh and C.-Y. Kung: Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 3126.
- [17] C.-H.Chen and T.-R.Yew: J. Cryst. Growth **147** (1995) 305.
- [18] 高木朋子 : 精密工学会 超精密加工専門委員会 第 35 回研究会資料 -アモルファスシリコン太陽電池の将来- (1998) p.7.
- [19] 大見忠弘 : SEMI FPD Expo Forum 98 講演予稿集 (1998) 3-1.