

一 般 論 文

高密度プラズマ技術開発と デバイス応用

Development of high density plasma technology and its applications

安 東 靖 典*	入 澤 一 彦*
Y. Andoh	K. Irisawa
高 橋 英 治*	米 田 均*
E. Takahashi	H. Yoneda
藤 原 将 喜*	宿 久 明 日 香*
M. Fujiwara	A. Syuku
李 東 偉*	
L. Dongwei	

概 要

平板状アンテナを用いた誘導結合プラズマ生成用アンテナの開発を進めてきた。複数のアンテナを用いた場合のアンテナ短辺方向のプラズマ密度均一性で、5%以下の良好な結果を得た。また、高密度プラズマ技術を用いた応用成膜として、太陽電池用保護膜と酸化物半導体用保護膜の検証に取り組み、共に良好な結果を得た。

Synopsis

The antenna for inductively coupled plasma has been developed, that is constructed with the ribbon-like plate. The uniformity of plasma density showed the good result in the direction along the short side, that is less than 5%.

As the applications of high density plasma, the passivation films for photovoltaic cell and oxide TFT have been tested. Both have showed good results.

1. はじめに

プラズマを使った加工技術は、半導体プロセスのなかの成膜やエッチング、ハードコーティングや耐食性、潤滑性などの特性改善の所謂表面処理など、種々の目的でナノメーター加工からミクロンオーダーの加工まで、様々なプロセスで幅広く利用されている。

加工技術としてはプラズマを直接使うプラズマCVD技術やエッチング技術の一方で、プラズマ中のイオンを基材に当てて基材を構成する材料を飛散させ、加工物表面に基材と同等の膜を堆積させるスパッタ技術は間接的にプラズマを使う技術と言えよう。これらの技術で使われるプラズマ生成技術は、簡便な構造で、低圧力下でも安定なプラズマを生成することができることから、高周波電界を用いた容量結合型放電(CCP: Capacitive Coupled Plasma)が使用されている。

これらプラズマ技術のプロセスの高速化を考えると、プラズマの高密度化を進める必要がある。そのため、同じCCPでも一般的な周波数である13.56MHzからその2

倍、3倍などの高い周波数を使った方法や、マイクロ波と共振磁場を利用した電子サイクロトロン共鳴を使ったもの、マイクロ波電力を誘電体板に沿って伝送させた表面波を用いたもの⁽¹⁾など、多くの技術が提案され、使用されている。

当社では、簡便な構造で高密度化が可能な誘導結合型(ICP: Inductively Coupled Plasma)⁽²⁾のプラズマ生成技術に着目し、大型プラズマへの展開も視野に入れた開発を進めてきた。本稿では、このプラズマ生成技術開発の現状と、更に、プラズマ応用について報告する。

2. プラズマ生成技術の開発

高周波電界によるプラズマ生成は、高密度化が進むと生成されたプラズマ自体により反射されるようになるため高密度化に限界がある。これに対して、高周波電流によるプラズマ生成技術である誘導結合方式では密度限界がなく、投入電力を増加させることによってプラズマ密度を増加させることができる。

*技術開発研究所

ICPでは、コイル状アンテナ、あるいは直線状アンテナを使用する。以下に示すMaxwellの方程式によれば、アンテナに流される高周波電流 $I(r,t)$ によりその周辺に生成される高周波磁場 $H(r,t)$ が誘導電場 $E(r,t)$ を誘起する。プラズマはこの誘導電場により高密度化される。

$$\text{rot}E(r,t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mu H(r,t) \propto -\frac{\partial}{\partial t} I(r,t)$$

半導体あるいはフラットパネルディスプレイ(FPD)用のプラズマ装置では被処理基板が平板であることから、CCPでは実効的に被処理基板に対向した1枚電極であるが、ICPの場合には複数のアンテナで構成されることが多い。大型プラズマを視野に入れた場合、小さなアンテナではアンテナ数の点で現実的ではない。また、直線状アンテナでは、プラズマ生成領域がアンテナ周辺になるため、密度の均一化のためには密な配置が必要になり、同様である。当社では、図1に示すような構造の平板状アンテナを考案した。各アンテナで生成される短辺方向のプラズマ生成領域の拡がりを期待し、一方、折り返し構造にして逆方向電流を背面に流すことにより、長辺方向のプラズマ生成空間での磁場強度分布を調整している。

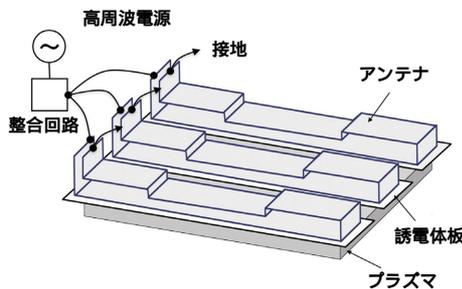


図1 折り返し構造をもった平板状アンテナの概念図

図2に代表的な短辺方向のプラズマ密度分布を示す。この場合、電極は8本で、その位置は図中下部に横線で示している。電極領域で5%以下の均一性が確認された。詳細に観ると電極位置と電極間位置でそれぞれ凸、凹の密度分布が確認できる。検討の結果、各電極で生成されるプラズマの短辺方向の分布はほぼガウス分布で表すこ

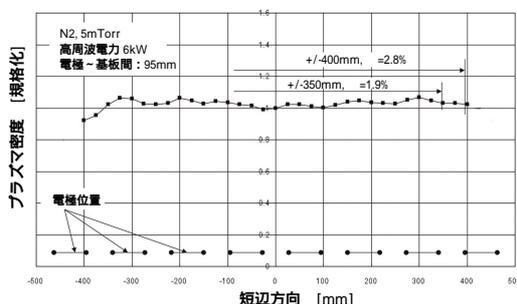


図2 電極短辺方向のプラズマ密度分布

とができ、その標準偏差はガス圧力と電極と測定位置までの距離で決まることが確認できている。したがって、ガス種毎の分布の拡がりを調べることで、均一性に応じた電極配置を決めることが可能である。以上の結果と併せて、図2の良好な均一性は、8本の各電極への電力分配が良好であることも確認できる。

図3に長辺方向のプラズマ密度分布を示す。一般的にプラズマの拡散により端部付近での密度は低下する。この点を改善するために、上述のように、電極構造によって磁場強度分布を変化させている。その結果、両端部でプラズマ密度が改善され、この場合、約6%の均一性が得られている。引き続き構造の最適化検討を進める必要がある。

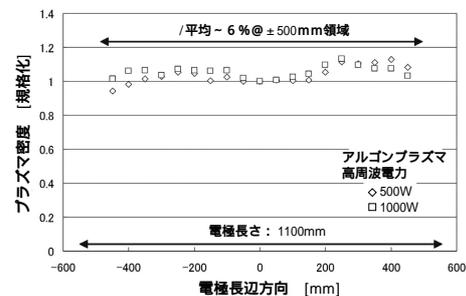


図3 電極長辺方向のプラズマ密度分布

さて、図1のような単純な構造のアンテナでは、線路のインダクタンスが低いため、高周波磁場強度が低いことが考えられる。したがってプラズマ密度および果たして誘導結合か否かの確認が必要である。図4は高周波電力に対するプラズマ密度の変化を示す。評価の範囲でプラズマ密度は飽和することなく、投入電力の増加に従って単調に増加することが確認できた。これは、ICPモードによるプラズマ生成であることを示しているものと判断できる。なお、 5×10^{10} イオン/cm³程度の密度が確認できた。この結果から、投入電力を増加させることで 10^{11} イオン/cm³台の高密度化が容易であることが示された。

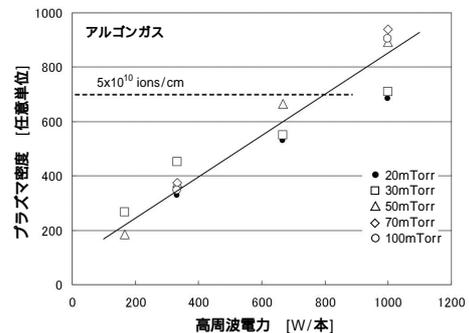


図4 高周波電力に対するプラズマ密度の変化

3. プラズマ応用

3.1 太陽電池への応用

化石燃料の枯渇、地球温暖化、原子力の安全性など、エネルギー供給に係る課題解決の一つの手段として、太陽光発電は大きな注目を集め続け、2000年頃からは市場が急速に拡大し、2010年には約24GWの生産量が報告されている⁽³⁾。これは凡そ原子炉20基に相当する大きな数値である。一方で生産過剰によって大幅な価格低下を招き、太陽電池市場は大きな混乱に至っている。そんな状況を踏まえ、電力用太陽電池開発の大きな流れとして、低価格化以上に高効率セルの一層の高効率化が進められている。

薄膜系、化合物系、有機系、色素増感、量子効果を狙った高度な技術を要するものなど様々な太陽電池の提案や開発が進められているものの、結晶系シリコン太陽電池は全生産量の約84%(2010年)を占めており⁽³⁾、今後も当分主流が続くと考えられる。この結晶系シリコン太陽電池は、単結晶シリコン(c-Si)太陽電池、多結晶シリコン(p-Si)太陽電池、単結晶シリコンと非晶質シリコン(a-Si:H)を組み合わせたハイブリッド型太陽電池に分類されるが、変換効率向上のための要因の一つが、キャリアの長寿命化である。光吸収により生成されたキャリアである電子と正孔は、それぞれシリコン結晶基板に作成されたn⁺領域、p⁺領域に集まろうとするが、デバイス内の不連続部になる界面で消滅してしまうと電荷量の低下によるデバイス内の電位差の低下あるいは電流の減少に繋がり、変換効率を低下させることになる。したがって、キャリアを消滅させずにデバイス内部に長く保持させることで、結果的には電池の開放電圧V_{oc}の増加をもたらす、即ち出力電圧の向上に寄与させることができ、変換効率の向上につながることになる。

図5⁽⁴⁾にハイブリッド型太陽電池の概念図を示す。結晶シリコン基板の両面にプラズマCVD技術によるアンドーブド非晶質シリコン層を堆積させ、その上に

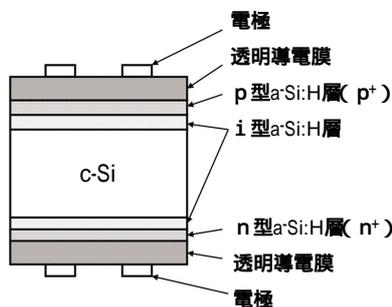


図5 ハイブリッド型太陽電池の概念図

リン、あるいはボロンを添加したn⁺あるいはp⁺非晶質シリコン層(n⁺あるいはp⁺ a-Si:H)を堆積し、更に透明導電膜を堆積させた構造である。文献⁽⁴⁾によれば、キャリア寿命が1ミリ秒未満ではV_{oc}は0.68V止まり、対して1ミリ秒以上になるプロセスで0.7V以上になり、V_{oc}の依存性が示されている。なお、この場合のセル変換効率は21%である。

このような背景のなかで、当社では、結晶シリコンを基板としてその両面に作成するシリコン層との界面に於けるキャリアの長寿命化を狙って、高密度プラズマ技術によるシリコン成膜技術の検討を進めている。

図6⁽⁵⁾は、単結晶シリコン(c-Si)基板上にSiH₄ガスのプラズマ分解で成膜した微結晶シリコン(nc-Si)膜の、c-Si/nc-Si界面の有効キャリア寿命 τ_{eff} と再結合速度Stopを調べた結果である。なお、 $\tau_{eff}^{-1} = \tau_{bulk}^{-1} + 2S_{top}/W$ で関係付けられる(τ_{bulk} :バルクのキャリア寿命、W:基板厚み)、シリコン表面の τ_{eff} に比べて25nm厚のnc-Si膜を乗せることによってほぼ1桁の長寿命化が確認された。更に、成膜後の処理として高圧水蒸気熱処理⁽⁶⁾を施すことにより、大幅な長寿命化を達成することができた。特に、n型c-Si基板とnc-Si界面においては1ミリ秒を越す τ_{eff} を得ることができた。なお、ハイブリッド型セルに於いては、c-Si基板上に不純物を添加しない非晶質シリコン層(i-a-Si:H)が使用されるが、我々の評価ではa-Si:Hに比べてnc-Si膜の方が好ましい結果を確認している。

図6中には、c-Si基板表面の自然酸化膜が除去された場合の τ_{eff} も併せて示されている。ハイブリッド型構造においては、極薄のi-a-Si:H層が重要な役割を果たすものとされているが、ここで確認できた結果は高効率セルに向けて新しい解が有ることを示唆しているものと考えられる。

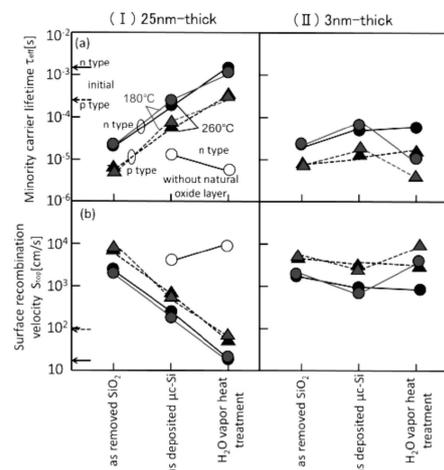


図6 シリコンウェーハ上に堆積したnc-Si膜と高圧水蒸気熱処理による実効少数キャリア寿命 τ_{eff} と表面再結合速度 S_{top}

さて、高密度プラズマによるシリコン薄膜の堆積では、容易に結晶化膜を作成することができる。その結果、上述のように μ_{eff} の向上が可能であるだけでなく、不純物添加時の抵抗率をnc-Siで低下させることができる。既に、不純物添加効率のよい低抵抗率(抵抗率 $< 1 \cdot \text{cm}$)の n^+ 、 p^+ 膜が得られている。これは、太陽電池の直列抵抗成分を十分に低下させ、その結果、F.F. (Fill Factor = 最大出力電力 / (開放電圧 V_{oc} × 短絡電流 I_{sc}))の改善に寄与させることができる。

以上のように、高密度プラズマによる微結晶シリコン成膜技術は、水蒸気熱処理技術との組み合わせにより結晶系太陽電池分野への応用で重要な成果を得ることができた。更に界面制御の詳細検討を進めることにより市場に貢献できる装置技術を提供できるものと考えられる。

3.2 酸化物半導体への応用

高密度プラズマの応用として検討を進めているもう一つの技術が、FPDで開発が進められている酸化物半導体薄膜トランジスタ用の保護膜成膜技術である。

FPDでは、これまで $a\text{-Si:H}$ 薄膜トランジスタ(TFT: Thin Film Transistor)で液晶モニターから液晶テレビまで発展してきた。近年の大型液晶テレビは全て $a\text{-Si:H}$ TFTで画素のスイッチングが行われている。

一方、最近のスマートフォンに搭載されている高精密パネルには、ポリシリコンTFTが使われている。プロセス技術にイオン注入技術を用い、レーザー結晶化による高移動度シリコン膜を用いることで、素子サイズ、スイッチングスピード、TFTのオン電流量、閾値電圧 V_{th} 、信頼性 V_{th} などの点で $a\text{-Si:H}$ TFTに比べて優位で、液晶パネルのみならず中小型の有機EL(OLED)パネルでの新しい市場を形成している。

シリコン系TFTに対して、この数年間、酸化物半導体の技術開発とその成果が著しい。特にIGZO⁽⁷⁾(インジウム、ガリウム、亜鉛の各酸化物で構成された)薄膜を半導体層に用いたTFT(OTFT)は、デバイス性能、プロセスコストの点で $a\text{-Si:H}$ とポリシリコンの中間に位置付けられ、大いに期待されている材料である。特に移動度が画素の駆動用として充分大きく、且つTFTのオフ電流が $a\text{-Si:H}$ TFT程度に小さいことから、液晶にもOLEDにも使え、省エネルギーの点でも優位である。従って、最近のモバイル機器のバッテリー寿命の課題からもOTFTの開発は必然性があるものと考えられる。

このように期待されるIGZOであるが、高信頼性向上(したがって、TFTの閾値シフト V_{th} の低減)に保護膜の影響が大きい。一般的に保護膜としてプラズマCVDにより作成されるシリコン窒化膜(SiN)はシランガス(SiH_4)をプロセスガスとして使用するために膜中

に10~20at%の水素を含む。半導体層が酸化物であるために、プラズマ生成時の水素の活性種の表層へのアタックや保護膜中の水素の拡散による界面への侵入による還元作用を生じることで、酸化物の構造変化によるTFT特性の変化を生じる。このような影響を回避し、安定なTFTを得るために保護膜と半導体層との間にエッチング・ストッパ(E/S)と呼ばれる酸化層を挿入するなどの構造が提案されている(図7)。この結果、TFTの信頼性が大幅に向上した旨の結果が報告されるようになったが、一方では、E/S作成のためにプロセスに必要なマスク枚数が増え、加工プロセスに伴うコスト上昇に繋がっている。

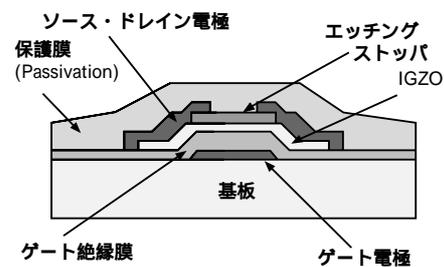


図7 酸化物半導体のTFT構造概念図

このような背景の中で、当社ではIGZO半導体層上にE/S層を使わずに、直接保護膜を堆積させるプロセスを検討してきた。

平行平板型電極を用いたCCPによるプラズマCVDで SiN 膜を堆積させる場合、 SiH_4 とアンモニア(NH_3)が用いられるが、基本的に水素(H)を含まない SiN 膜の成膜プロセスを提供するために四フッ化シリコン(SiF_4)と窒素(N_2)を原料ガスとした。 N_2 ガスはCCP方式では乖離が進み難く、そのため NH_3 の使用が一般的であるが、Hが好ましくないプロセスでは使用できない。ICPでは、CCPに比べて N_2 の乖離がすすむため、反応し易く、反応性ガスとしての使用が可能である。

図8⁽⁸⁾に、 SiF_4 と N_2 により作成した SiN 膜のI-V特性の代表例を示す。図中には、低压CVD(LPCVD: Low Pressure CVD)による熱プロセスで作成された SiN 膜の特性を併記している。図にみられるように、フッ素系の膜は、熱プロセスによる膜に比べて十分に高い電界強度に耐えるものが得られている。電流密度 $1 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$ 時の電界強度を耐圧と定義すると、耐圧7.6MV/cmである。この値はCCPで作成した膜の値に比べても充分大きいことを確認している。一方、低電界側での電流密度はTFT上の電極間のリーク電流と見なすことができるが、こちらはデータにみられるように同等の値が得られている。このような単膜としての電気的性能をみる限り、フッ素系シリコン窒化膜(SiN:F)

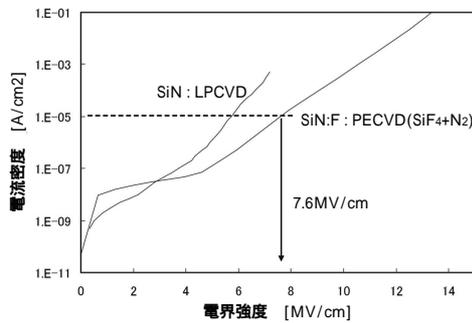


図8 フッ素系シリコン窒化膜の電流 - 電圧特性

はOTFTに有効に使用できるものと考えられる特性を示している。

水素系膜がIGZOとの界面で課題をもたらすのと同様に、フッ素系膜が特性を低下させる可能性もあり、詳細検討は今後の課題である。

4. まとめ

高密度プラズマ生成のための技術として、誘導結合プラズマ生成のための平板状アンテナ構造の検討を進めており、アンテナ間の非常に良好な均一性が得られていることを示した。一方、アンテナ長辺方向について、端部の密度低下を改善するための構造を提案し、端部近傍のプラズマ密度を増加させ得ることを確認した。引き続き最適化させる。

高密度プラズマの応用として、太陽電池および酸化物半導体用の成膜技術について状況を示した。プラズマ減も含めて未だ開発の途上であるが、その結果は良好である、と言える。引き続き、市場動向を見ながら、市場の要求に貢献できるよう、開発に取り組む予定である。

引用文献

- (1) 菅井秀郎、J. Plasma Fusion Res. Vol.86, No.1(2010)28-32
- (2) Michael A.Lieberman and Allan J.Lichtenberg、**プラズマ/プロセスの原理**(Principles of Plasma Discharges and Materials Processing) EDリサーチ社 など
- (3) SEMI PV通信2011年6月号
- (4) 川本訓裕、他、Sanyo Technical Review vol.34 No.1 Jun. 2002
- (5) 永尾友一、他、**薄膜材料デバイス研究会 第8回研究集会アブストラクト5P12** (2011)
- (6) H. Watakabe and T. Sameshima: Jpn. J. Appl. Phys. 41(2002) L974.
- (7) 細野秀雄、他、**応用物理 第74巻 第7号**(2005) 910-916
- (8) 藤原将喜、他、**薄膜材料デバイス研究会 第8回研究集会アブストラクト5O05** (2011)

執筆者紹介



安東靖典 Yasunori Andoh
技術開発研究所 主幹



高橋英治 Eiji Takahashi
技術開発研究所
プロセス研究センター
Jプロジェクトグループ長



藤原将喜 Masaki Fujiwara
技術開発研究所
プロセス研究センター
Jプロジェクトグループ



李 東偉 Li Dongwei
技術開発研究所
プロセス研究センター
システム設計グループ



入澤 一彦 Kazuhiko Irisawa
技術開発研究所
プロセス研究センター
システム設計グループ長



米田 均 Hitoshi Yoneda
技術開発研究所
プロセス研究センター
Jプロジェクトグループ 主任



宿久明日香 Asuka Syuku
技術開発研究所
プロセス研究センター
Jプロジェクトグループ