The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	大気圧プラズマCVDによる太陽電池用アモルファスSiの高速成膜に関する研究
Author(s)	垣内, 弘章
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3184347
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

大気圧プラズマCVDによる
太陽電池用アモルファスSiの高速成膜
に関する研究

平成 12年 11月

垣内　弘章

目 次

第 1 章　序　　論 5
1.1 はじめに 5
1.2 アモルファスSi太陽電池 6
1.2.1 太陽電池の発電原理と特徴 6
1.2.2 アモルファスSi太陽電池の製造法と変換効率 7
1.3 プラズマCVD法による水素化アモルファスSi（a-Si:H）成膜 8
1.3.1 プラズマCVD 8
1.3.2 プラズマ中での反応と膜成長支配ラジカル 8
1.3.3 プラズマCVDにおける表面反応 9
1.3.4 a-Si:H成膜プロセスにおける問題点 9
1.4 本研究の目的 10
1.5 本論文の構成 10
1.6 まとめ 11

第 2 章　大気圧プラズマCVD法 12
2.1 はじめに 12
2.2 大気圧・高周波プラズマ 12
2.2.1 大気圧下におけるプラズマの発生 12
2.2.2 高周波電界による荷電粒子の捕捉 13
2.3 大気圧プラズマCVD法の概念 14
2.4 大気圧プラズマCVD法における回転電極利用の概念 14
2.5 まとめ 15

第 3 章　大気圧プラズマCVDシステムの構成 17
3.1 はじめに 17
3.2 成膜装置本体各部の構造 17
3.2.1 設計指針 17
3.2.2 回転電極 18
3.2.3 回転トルク伝達機構 18
磁性流体シール 18
マグネットカップリング 19
3.2.4 Zステージ 19
3.2.5 電力供給系 20
ラジアル伝送線路による空胴共振器の表現 20
空胴共振器の表皮抵抗の見積り 22

空胴共振器の設計 ・・・

暗伝導 ・・・

第 8 章　総　　括　71

参考文献　75

謝　　辞　77

第 1 章

序　論

1.1　はじめに

産業革命以来、我々人類は、石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料を使い、産業や交通の分野でめざましい発展を遂げてきた。しかし長年に渡り使い続けてきた化石燃料は、地球環境に大きな影響を及ぼしている。1980年代に入ると地球温暖化問題がクローズアップされたが、その原因の一つは、化石燃料の大量消費により大気中に二酸化炭素が大幅に増加したことによるものと考えられている。また、同じ化石燃料の消費で発生する硫黄酸化物（SO_x）や窒素酸化物（NO_x）は酸性雨の原因とされ、深刻な地球環境問題になっている。このまま化石燃料を使い続けると、極地の氷が溶け海の水位が上がって沿岸部が水没したり、森林資源が破壊され内陸部が砂漠化するなど、地球環境にとって大きな被害が起こるものと考えられている。

一方、石油をはじめとする化石燃料もごく短期間の消費に見合う埋蔵量しか残されておらず、今後の世界総人口の増加や一人当りのエネルギー消費量の増加などを考えた場合、21 世紀の中頃には人類の必要とするエネルギーが生産可能なエネルギーを大幅に上回ることが予想される。よって我々は、これらの地球環境問題及びエネルギー問題に対し、大きな転換を図っていく必要に迫られている。このような状況の中で、クリーンな新エネルギーの開発は必要不可欠である。

太陽光を直接電力に変換する太陽電池は、発電する際に二酸化炭素、硫黄酸化物、窒素酸化物などの有害ガスを発生しないクリーンなエネルギーシステムであるとともに、無尽蔵なエネルギー源であり、また地域的な偏在性もないため、最近特に注目を集めている。太陽電池用材料としては、SiやGaAs、CdS など様々な材料があるが、将来の膨大な電力需要を考えると、大量生産が可能なことが必要条件となる。 したがって、埋蔵量が豊富でかつ環境への影響が少ないSiをおいて他にはないと考えられる。Si系太陽電池には、単結晶、多結晶、アモルファスがあるが、アモルファスSiは任意の基板上へ低温かつ連続的に形成することが可能で、しかも光吸収係数が大きいことによりSi層を薄膜化できるという利点を持っている。このように、実用太陽電池に要求される条件を満たすものとしては、大面積化、省資源、軽量化そして低コスト化に有利なアモルファスSi太陽電池が最も有望であると考えられる。

アモルファスSi太陽電池の歴史は、1970年代の初め頃、シランガス(SiH_4)を用いたプラズマCVDにより形成されたアモルファスSi薄膜が、可視光に対して優れた光伝導特性を伴う大きな光吸収係数をもつことが発見されたことに始まる。アモルファスSiの物性的特質としては、結晶Siに比べて長距離秩序の欠如の他に、バンドギャップ内における局在準位の存在が挙げられる。ポテンシャルの不規則性やダングリングボンドに由来する局在準位は、キャリア移動度、拡散長などの電気的特性に悪影響を及ぼす。また、通常アモルファスSiにp型またはn型の不純物をドープしても、原子価の過不足がランダム系の中で解消されてしまい、キャリア密度が制御できない。すなわち、禁制帯中に$10^{20}/cm^3$程度局在準位が存在する状態では、不純物ドーピングを行ってもフェルミ準位をバンド端位置まで動かすことができない。そのため、アモルファスSiの価電子制御はダングリングボンド密度を低減できない限り不可能とされていた。

しかし、1975年にW. E. SpearとP. G. LeComberによって価電子制御(pn制御)の成功[1]が発表され、アモルファスSiを用いた太陽電池開発への途が開かれた。さらにその翌年、D. E. Carlsonらによってアモルファス Si薄膜の太陽電池への応用が発表され[2]、工業的見地からも結晶Siに代わる低コスト太陽電池用材料として期待を集めるようになった。その後、SiH_4を用いた

プラズマCVDにより作製されたアモルファスSiには10～30atomic%の水素が含まれており[3]、これが構造欠陥を低減させ、優れた光電特性と価電子制御性を生みだしていることが判明した。それより以後、水素化アモルファスSi（a-Si:H）という名前が一般的に使われるようになった。しかしa-Si:H薄膜の電気伝導度は、光照射を続けることによって時間とともに減少していくことがStaeblerとWronskiによって発見された[4]。このStaebler-Wronski効果（光劣化現象）は、デバイス応用の際にデバイスパラメータが光劣化することになるので非常に重大な問題である。光劣化の原因は、a-Si:Hの物性そのものの劣化（局在準位密度の増加）に起因することが分かっており、膜特性の劣化機構に関する研究が進められてきた。しかし、その原因についてはまだ十分には解明されていない。現在のアモルファスSi太陽電池では、光劣化（安定化）後の変換効率が性能の指標として用いられているが、一方でデバイス構造の面から光劣化を制御しようという試みもなされている。

これまでの技術開発の成果によって現在では大面積においても安定化効率として10%程度が得られるようになり[5]、a-Si:H薄膜を用いた電力用太陽光発電システムは実用可能なレベルに達している。しかし、太陽光発電システムは、既にさまざまな分野へ活用されているが、現状ではコストが依然として高く、普及が進んでいないのが実態である。その最大の原因は、太陽電池の発電コストが既存のエネルギーに比べて高いことにある。

太陽電池の製造コストを低減するためには、発電層に用いるa-Si:H薄膜の成膜速度を飛躍的に向上させなければならない。現在、a-Si:H薄膜の作製には一般に低圧下でのプラズマCVD法が用いられているが、成膜速度は実用的には0.1～1nm/sと遅いのが現状である。したがって、電力用太陽電池の低コスト化を実現するためには、成膜速度を飛躍的に向上させ得る新しい成膜技術の開発が不可欠となっている。

本研究では、太陽電池用の高品質なa-Si:H薄膜の高速成膜技術として大気圧プラズマCVD法を提案し、その開発を行ってきた。本論文は、回転電極およびガス循環システムを有する大気圧プラズマCVDシステムを開発し、膜特性劣化の原因となるパーティクルの除去対策、実現可能な成膜速度の検討、膜中不純物濃度を低減するためのプロセス雰囲気の清浄化対策を行うとともに、高速形成したa-Si:H薄膜の電気・光学特性評価、並びに高速形成a-Si:Hを発電層とした太陽電池デバイスの特性評価に関する研究成果をまとめたものである。

本章では、まず一般的なアモルファスSi太陽電池の原理・特徴および製造方法について述べ、その後a-Si:H薄膜形成に用いられている従来のプラズマCVD法の概要とその問題点についてまとめる。そして最後に、本研究の目的と研究開発内容を示し、その意義を明らかにする。

1.2 アモルファスSi太陽電池

太陽電池は、(1) 薄膜太陽電池、(2) バルク型太陽電池の2種類に分類することができる。バルク型としては、結晶Si太陽電池、GaAs太陽電池、InP太陽電池などがあり、既に20%以上の変換効率が得られている。これらのバルク型太陽電池に対して薄膜太陽電池は、性能面ではやや劣るが、数μm以下の薄膜を用いることにより原材料不足の心配がない太陽電池として、実用化が期待されている。薄膜太陽電池の中でもアモルファスSi太陽電池が最も有望視されている。アモルファスSi太陽電池は大面積基板上に形成可能で、モジュールを1枚の基板で構成できるため、低コスト化が可能な太陽電池として大きな注目を集めており、近年その性能も大きく向上してきた。すでに民生用機器電源として実用化されており、数kW～数十kWレベルの中規模発電システムの建設が行われている。また、さらに大規模な電力システムへの展開も考えられている。

以下に、一般的なアモルファスSi太陽電池について述べる[3, 6]。

1.2.1 太陽電池の発電原理と特徴

太陽電池は、これまでの発電方法とは全く異なった方式の発電素子で、半導体に光が入射したときに生じる光電効果を利用したものである。図1.1に太陽電池の発電原理の概念図を示す。半導体のpn接合部に適当なエネルギを持った光が入射すると、電子－正孔対が発生する。電子はn型半導体に、正孔はp型半導体に移動するため、外部に結線をすると電流が流れ、電力を取り出すことができる。図1.2に一般的な太陽電池のI–V特性を示す。光の照射により、暗状態のI–V特性が光電流(I_{ph})分だけシフトして発電を行う。太陽

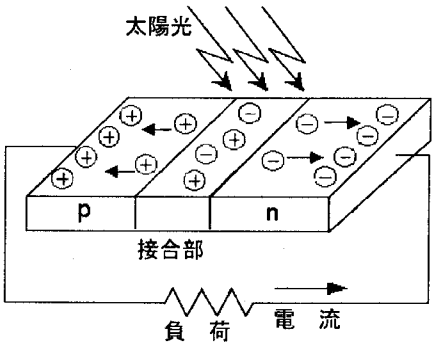


図 1.1　太陽電池の発電原理

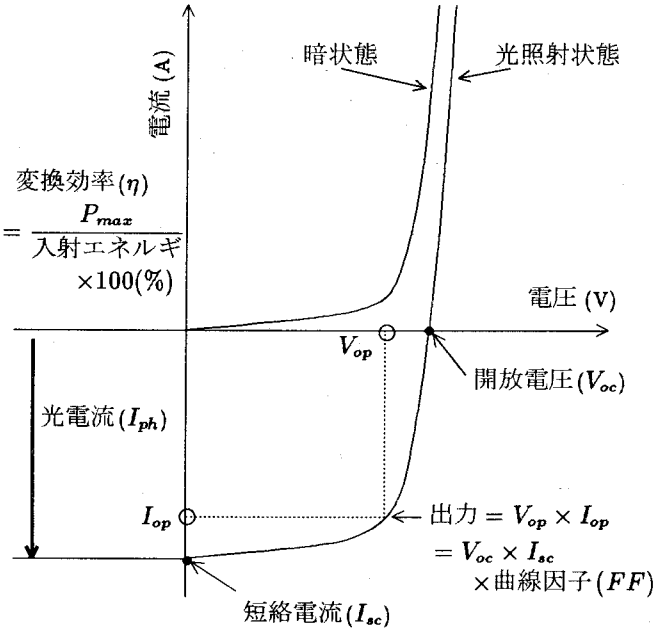


図 1.2　太陽電池のI–V特性とパラメータ

電池の特性はこの光照射状態のI–V特性で表され、短絡電流(I_{sc})、開放電圧(V_{oc})、曲線因子(FF)、変換効率(η)の4つのパラメータが用いられる。各パラメータは、主に太陽電池を構成する材料のバンドギャップや、内部の欠陥密度、接合部の状態により決定される。

太陽電池の特徴としては、(1)無尽蔵な太陽光エネルギを利用できる、(2)有害廃棄物や騒音が出ないクリーンな発電である、(3)規模の大小にかかわらずほぼ一定の効率で発電可能である、(4)エネルギを消費する場所で発電できる、(5)室内においても、蛍光灯などの光で発電可能である、などが挙げられる。

1.2.2　アモルファスSi太陽電池の製造法と変換効率

一般にa-Si:H薄膜の電子移動度は1cm^2/V·s以下であり、結晶Si（1500cm^2/V·s）に比べて著しく小さい

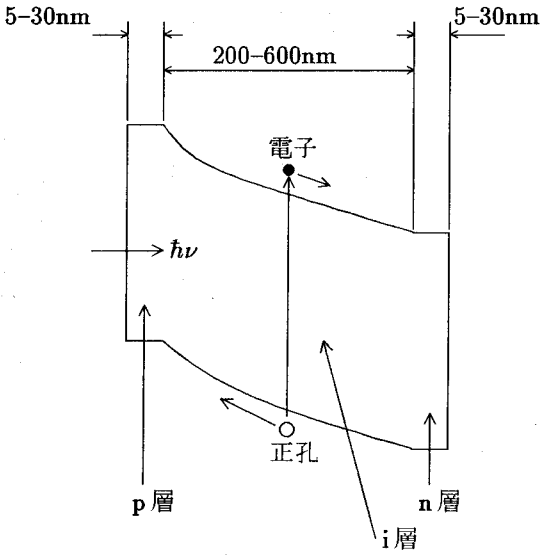


図 1.3　アモルファスSi太陽電池のバンド図

ため、光照射時の光電利得は単結晶よりも桁違いに悪い。そのため、アモルファスSi太陽電池では光電利得をかせぐために、図1.3に示すようなp-i-n接合を持つ半導体層をITO、SnO_2などの金属酸化物透明電極と金属電極で挟んだ構成となっている。アモルファスSi太陽電池では、正孔よりも電子の方が移動度が大きいため、電子を拡散させる方が有利であることからp層側から光を入射する。p層はあまり光電変換に寄与せず、i層で吸収された光が電子と正孔を生成し、これがi領域に存在する10^3～10^4V/cm程度の内部電界によってドリフトしてn層、p層に達することにより発電する。p層としては、光吸収ロスを少なくするために、禁制帯幅の大きな水素化アモルファスSiC（a-SiC:H）が用いられることが多い。

アモルファスSi太陽電池は、主に低圧におけるプラズマCVD法によって製造されている。図1.4に一般的なアモルファスSi太陽電池の製造プロセスを示す[3, 5]。10～10^3Pa程度の真空に保たれた反応容器にモノシラン(SiH_4)などの原料ガスを供給し、RF電界を印可することによって原料ガスを分解し、基板上にアモルファスSi(a-Si:H)薄膜を形成する。成膜の際、原料ガス中にジボラン(B_2H_6)を混入すればp型a-Si:Hが、ホスフィン(PH_3)を混入すればn型a-Si:H薄膜が成長するので、原料ガス系統を切り替えるだけでアモルファスSi太陽電池の基本構造であるp-i-n接合が形成可能である。成膜装置としては、開発当初は単一の反応容器でp、i、nの各層を形成していたが、最近では不純

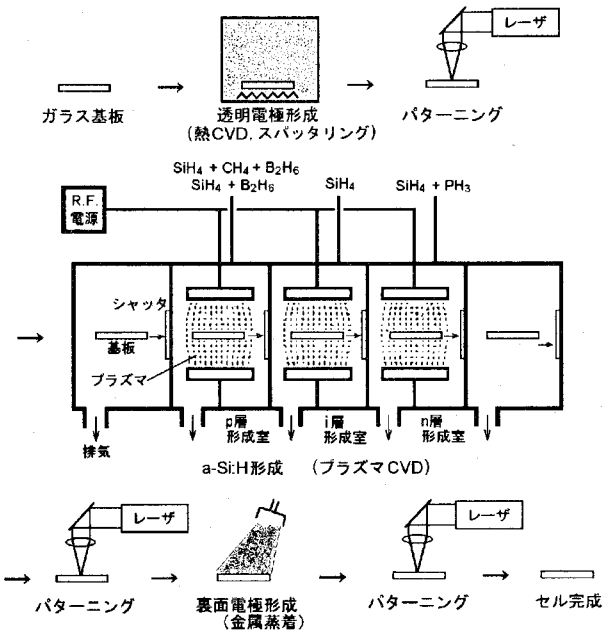


図 1.4　アモルファスSi太陽電池の製造方法

物混入を減少させることを目的として、各層をそれぞれ専用の反応容器で形成する分離形成装置の開発[7]など、様々な工夫がなされている。また、大面積基板上にアモルファスSi太陽電池を形成する場合は、透明電極の抵抗による電力損失を低減するため、各薄膜層の形成とレーザパターニングを繰り返す（図1.4）ことによりセルを分離形成し、直列接続構造とする[8, 9]。なお、プラズマCVDによるa-Si:H薄膜の形成に関しては、次節で述べる。

アモルファスSi太陽電池の一般的な特徴を以下に列挙する。

(1) 成長温度が結晶Si製造プロセスにくらべて大幅に低く（～300℃）、製造エネルギが少ない。
(2) p-i-n構造を連続的に作製可能なため、製造工程が簡単である。
(3) 結晶Siに比べて光吸収係数が大きいため、1μm以下の厚さの薄膜で十分である。
(4) 結晶Si太陽電池に比べて、大面積化することが容易である。
(5) ガラス、ステンレス、プラスティック、高分子フィルム等の非耐熱性基板にも成膜が可能である。

アモルファスSi太陽電池の変換効率としては、最近では広い光学ギャップをもつa-SiC:H、あるいはa-Si:Hよりも狭い光学ギャップをもつa-SiGe:H等を併用することによって、小面積では10%以上が達成されているとともに、30cm×40cmの実用的なサイズでも9.5%が実現されている[5]。また、積層構造や薄膜多結晶Siとのタンデム構造の採用など、セル構造に関しても様々な研究が行われている。

1.3　プラズマCVD法による水素化アモルファスSi（a-Si:H）成膜

1.3.1　プラズマCVD

化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition : CVD)は、一般に広く用いられる薄膜作製法の一つであり、PVD(Physical Vapor Deposition)と対比して定義される。PVDが真空蒸着やスパッタリング等のように、形成させようとする薄膜材料をそのまま直接加熱等により基板に付着させるのに対し、CVDでは薄膜材料を構成する元素からなる化合物あるいは単体のガスを基板上に供給し、気相もしくは基板表面での化学反応により形成させる方法である。CVDでは様々な材料あるいは組成の薄膜形成が可能であり、またこれらに対して多種の化学反応が用いられている[10]。

プラズマCVDでは低い基板温度において薄膜を作製できる。これはプラズマ中において電子系と、イオンおよびガス系の温度が非平衡状態にあり、ガス温度を上昇させることなしにプラズマ中の高速電子を用いて原料ガスの分解が可能となるためである。このようにプラズマCVDはプロセスの低温化が可能であるとともに、その簡便性から薄膜作製法の主流となっている。しかしプラズマCVDはプラズマ中に多くのラジカル種や中間生成物があり、反応機構が複雑で制御すべきパラメータも多いため、成膜メカニズムはまだ十分に解明されていない。

1.3.2　プラズマ中での反応と膜成長支配ラジカル

プラズマ(Plasma)は、それを構成する気体分子(原子)の一部または全部が電離して正負の電荷に分かれているが、それぞれの密度は等しく、全体として電気的中性が保たれた状態である。プラズマ中での1次反応過程は、原料ガス分子であるSiH_4分子とプラズマ中の高エネルギー(高速)電子の衝突により引き起こされる、SiH_4分子の電子励起状態への励起である。SiH_4分子の電子励起状態は不安定で自発的に分解が起こり、各種ラジカル種（反応種）が生成される。

これまで1次反応で生成されたラジカル種と、主として親分子との衝突で引き起こされる2次反応により形

表 1.1　SiH_4 グロー放電プラズマ中のイオン種、ラジカル種の密度とその検出法

文献	種	検出方法	密度 ($/cm^3$)
[11]	SiH^*, Si	発光分光	$\sim 10^5$
[12]	Si	レーザ誘起蛍光	$10^7 \sim 10^8$
[12]	SiH	レーザ誘起蛍光	$10^7 \sim 10^8$
[13]	SiH_x^+, H_2^+	質量分析	$10^8 \sim 10^9$
[15]	SiH_2	赤外レーザ吸収	$\sim 10^9$
[15]	SiH_3	赤外レーザ吸収	$\sim 10^{12}$

成された種々のラジカル種を定量する試みが精力的になされてきた。発光分光法により Si^*、SiH^*、H_α、H_β、H_2^* などの発光種が[11]、レーザ誘起蛍光法により発光励起状態を有するラジカル種である Si、SiH、SiH_2、H などの基底状態密度が[12]、質量分析法により各種イオン種の密度が[13]、コヒーレント反ストークスラマン法により SiH_4、Si_2H_6、H_2 などの分子種が[14]検出定量されている。さらに、赤外ダイオードレーザ吸収法により、SiH_3 ラジカルが検出・定量された[15]。表1.1に、現在までに検出、定量されているラジカル種密度を、それらの測定法とともに示した[3, 18]。これらのラジカル種の定常状態密度を考えると、SiH_3 ラジカルだけが実際のプラズマ条件での成膜速度を説明できるだけの量存在している。したがって、SiH_4 プラズマからの a-Si:H 薄膜の成長を支配しているラジカル種は SiH_3 と考えられる。

1.3.3　プラズマ CVD における表面反応

プラズマ CVD プロセスにおける反応機構は非常に複雑であるが、水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)薄膜の成長過程については、これまで多くの研究者による試行錯誤の結果、各種プロセス診断法の開発、適用によりかなり理解されるようになってきている。

前項で述べたように、プラズマ CVD における膜成長支配反応種は SiH_3 の可能性が高いと考えられる。さらに膜成長最表面は、赤外反射吸収分光法(Infrared Reflection Absorption Spectroscopy ; IRRAS)を用いた Si-H 結合モードの変化の様子により、表面温度が350℃以下では最表面は水素で覆われているが、それ以上の温度になると水素の熱脱離がおこり始めることが示された[16]。さらに SiH_2 は膜成長表面に容易に挿入反応をおこすため、ほぼ100%の確率で表面に付着するのに対し、SiH_3 はその70%が表面において反射され、付着した30%のうち再結合および脱着を除いた約10%が膜成長に関与することが定量的に求められた[17]。この結果より、350℃以下の膜成長表面での表面反応の様子は次のように理解される[18]。

水素によりほぼ完全に被覆された表面に飛来した SiH_3 は表面の Si-H 結合上(≡Si-H)に弱い化学吸着状態で付着する。

$$\equiv SiH + SiH_3 \longrightarrow \equiv Si\text{–}H \cdot SiH_3 \qquad (1.1)$$

SiH_3 は隣接する表面 Si-H 結合へ熱的にホッピングして移動し、表面拡散をおこなう。この際、表面未結合手にたどりつく前に SiH_3 と出会えば、再結合によって Si_2H_6 となって脱着する。あるいは、表面水素の抜き取りによって SiH_4 を形成し脱着する。

$$\equiv Si\text{–}HSiH_3 \longrightarrow \equiv Si\text{–} + SiH_4 \qquad (1.2)$$

この過程において生成された未結合手(≡Si-)に、表面拡散中の次の SiH_3 が結合する。

$$\equiv Si\text{–} + SiH_3 \longrightarrow \equiv Si \cdot SiH_3 \qquad (1.3)$$

式(1.2)は吸熱反応、また式(1.3)は発熱反応であり、この二つのプロセスが複合反応的におこり膜成長が進むと考えられる。

1.3.4　a-Si:H 成膜プロセスにおける問題点

将来的に電力用太陽電池を普及させるためには、大面積化および低コスト化が非常に重要である。しかし、従来の低圧プラズマ CVD 法による a-Si:H 薄膜作製プロセスでは、以下のような問題点が挙げられる。

1. 均一な反応ガス濃度で、かつ安定したプラズマを、大面積の固定電極間に発生させることが困難である。
2. 成膜速度を向上させようという研究は行われてはいるが[19, 20, 21]、実用レベルでは0.1～1nm/s程度であることから、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る。

したがって、さらなる生産性の向上を目指した、より高速な成膜技術を開発することが非常に重要である。

1.4 本研究の目的

前節までに述べたように、地球環境問題、エネルギ問題の深刻化を背景に、クリーンで無尽蔵な電源として太陽光エネルギを利用した太陽光発電が注目される中、アモルファスSi太陽電池は化石燃料に代わる将来のニューエネルギ源として非常に有望である。数10kWまでの中規模発電システムはすでに実用化されており、さらに大規模な発電システムも開発されつつある。しかし、将来的に電力用として広く普及させるためには大面積化および製造コストの削減が非常に重要な課題である。現在、a-Si:H薄膜は低圧プラズマCVD法により作製されているが、成膜速度が遅く成膜面積の拡大も困難なため、より生産性の高い成膜技術の開発が不可欠である。本研究の目的は、太陽電池用の高品質なa-Si:H薄膜を大面積の低温基板上に超高速成膜するための、全く新しい成膜技術を確立することである。この目的を達成するために、以下に列挙する概念のもとに、大気圧プラズマCVD法の開発を行った。

1. 大気圧・高周波プラズマ中で生成される高密度ラジカルを利用する。
2. 大気圧プラズマの安定制御、反応ガスの高速かつ均一な供給、および大電力投入を可能にする高速回転電極を開発する。
3. 荷電粒子による膜損傷および壁面からの不純物混入を抑止することを目的とし、大気圧という高圧力雰囲気および150MHz帯の高周波電界を利用する。
4. 基板を水平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。
5. プロセスガスの循環を行うことにより、プラズマ中で発生したパーティクルを効率的に除去し、膜品質の低下を抑止する。

大気圧プラズマCVD法の詳細については次章において述べるが、本成膜法は大面積基板上に連続的にa-Si:H薄膜形成が可能な成膜法であり、フレキシブル基板を用いたRoll to Roll方式にも容易に対応可能である。本研究によって大面積基板上への高品質なa-Si:H薄膜の超高速成膜が可能となれば、太陽電池製造コストが低減可能となるため、中規模あるいは大規模な太陽光発電システムの製造が加速されるとともに、一般住宅用の太陽光発電システムの普及も進むと考えられる。そうなれば、将来的には、現在問題となっている二酸化炭素、硫黄酸化物、窒素酸化物などの大幅な削減効果が期待できる。

1.5 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

第2章では、まず大気圧プラズマCVD法の最も重要な要素である大気圧・高周波プラズマについて述べる。大気圧下におけるプラズマ発生条件について解説し、微小ギャップで大気圧プラズマを発生させる上での高周波電界利用の必要性を明らかにする。さらに、大気圧プラズマCVD法の概念を述べるとともに、大気圧プラズマの安定制御において不可欠な回転電極利用の概念について、物理的な観点から解説する。

第3章では、本研究で開発した大気圧プラズマCVDシステムの構成について述べる。まず、成膜装置本体の設計指針を示し、それに基づいた装置各部（回転電極および軸受部、回転導入機構、マグネットカップリング、Zステージ、電力供給系）の構造設計について述べる。また、本システムの構成要素である、装置本体、基板導入室、ガス循環系、基板加熱ステージ、排気系の仕様をまとめる。さらに、高品質薄膜を作製する上で重要な超高純度ガス供給系について述べる。

第4章では、本研究で開発した大気圧プラズマCVDシステムの基礎性能評価として、大気圧プラズマの発生領域および基板走査による大面積薄膜形成、膜成長様式に及ぼす基板温度の影響に関する検討結果を述べる。また、ガス循環流量の不足による膜表面へのパーティクル付着の問題を指摘する。さらに、回転電極周りのプロセスガス流れの把握を目的として、数値シミュレーションによる流れ解析を行うとともに、実際にガス循環流量を増大させることによりパーティクル除去を試みた結果を述べる。そして、本成膜法で達成できるa-Si:Hの成膜速度およびその結晶性、含有不純物分析の結果についてまとめる。

第5章では、本成膜法により高速形成したa-Si:H薄膜の基礎物性評価について述べる。成膜時の投入電力やSiH_4濃度とa-Si:H薄膜の電気伝導度、光吸収係数、光学ギャップ、膜中水素濃度との相関について検討する。また、得られた評価結果を成膜速度に対して整理し、本成膜プロセスと低圧プラズマCVDプロセスとの成膜メカニズムの違いを指摘する。さらに、成膜速

度が高速な条件において a-Si:H 薄膜の特性を改善するための対策を述べる。

第6章では、本成膜法により高速形成した a-Si:H 薄膜の高品質化のために重要な要素と考えられる、プロセス雰囲気の清浄化について述べる。大気圧プラズマ CVD システム内には、成膜装置のガス滞留部や循環ポンプ内部など、ベーキングおよび真空排気だけでは十分に吸着水分を除去できない部分が存在するため、常温でも H_2O と反応する SiH_4 の循環による新しいクリーニング法を提案する。まず、成膜プロセス雰囲気の清浄度評価方法として用いた大気圧イオン化質量分析法(APIMS)について説明する。次に、クリーニング前のプロセス雰囲気中水分濃度の測定結果を示した後、SiH_4 循環クリーニング時間に対する水分濃度の変化の様子を示し、SiH_4 循環クリーニングの有効性を明らかにする。さらに、SiH_4 循環クリーニング前後において作製した a-Si:H 薄膜中の不純物濃度および電気特性を比較し、本成膜法によりデバイスグレード a-Si:H 薄膜の形成が可能であることを示す。

第7章では、高速成膜条件における膜特性低下を抑止することを目的とし、清浄雰囲気において、電極表面をアルミナによって絶縁コーティングした回転電極を用いて、デバイスグレード a-Si:H 薄膜の高速成膜条件の検討を行った結果を述べる。まず、各成膜パラメータ（反応ガス濃度（SiH_4, H_2）、投入電力、成膜ギャップ、電極回転速度、基板温度）と a-Si:H 薄膜の成膜速度および電気・光学特性との相関を詳細に検討し、デバイスグレード a-Si:H 薄膜を高速形成するための成膜条件を明らかにする。さらに、本成膜法により高速形成した a-Si:H 薄膜を発電層として太陽電池デバイスを作製し、その特性評価を行った結果についても述べるとともに、今後を展望する。

第8章では、本研究で得られた結果を総括し、本論文の結論を述べる。

1.6 まとめ

本章では、本研究の背景について述べた。

まず、アモルファス Si 太陽電池の発電原理と特徴、製造法や変換効率についてまとめた。次に、発電層として用いられる水素化アモルファス Si(a-Si:H) 薄膜の形成法である低圧プラズマ CVD 法について、その成膜プロセスの概要を述べた。さらに、低圧プラズマ CVD 法の問題点および本研究の必要性を明らかにした。最後に本研究の目的と研究開発内容を述べ、その意義を示した。

第 2 章

大気圧プラズマCVD法

2.1 はじめに

機能性薄膜の作製プロセスとして、各種材料を低温で成膜できることから、プラズマCVD（Chemical Vapor Deposition）法が主に用いられている。現在のプラズマCVDでは、通常1Torr以下の減圧下で、固定された電極間にプラズマを発生させ成膜する。そのため成膜速度が遅く、また大面積の電極間に均一なプラズマを維持することが困難であることから、均質な大面積薄膜を超高速かつ低コストで形成することはできない。

そこで本研究では大気圧プラズマCVD法を提案し、開発を進めてきた。大気圧プラズマCVD法は、大気圧・高周波グロー放電プラズマを高速回転する電極と基板間に発生させ、高密度に生成されたラジカルを利用する超高速成膜法である。

本章では、大気圧・高周波プラズマの発生原理および特徴について述べるとともに、大気圧プラズマCVD法の概念、および大気圧プラズマCVD法における回転電極利用の概念について詳述する。

2.2 大気圧・高周波プラズマ

2.2.1 大気圧下におけるプラズマの発生

従来の低圧プラズマCVDによる薄膜形成は0.1～10Torr程度の真空中で行われており、さらに電子サイクロトロン共鳴(Electron Cyclotron Resonance : E-CR)プラズマCVDに至っては10^{-3} ～ 10^{-5}Torrという高真空が用いられている。これに対し、大気圧という高圧力下で安定なプラズマを発生させることができれば、その高い分子密度から成膜に寄与する中性ラジカル密度は増加する。よって本項では、圧力とプラズマの関係について述べる[22, 23]。

距離dだけ離れた平行平板電極間に電圧Vが加えられており、電極間の電界は平等でV/dとする。陰極から毎秒発生する一次電子数をN_0とし、気体の電子衝突によるイオン化、およびイオンの衝撃による陰極からの二次電子放出を考慮すると、陽極に流入する毎秒あたりの電子数Nは、

$$N = N_0 \frac{e^{\alpha d}}{1-\gamma(e^{\alpha d}-1)} \tag{2.1}$$

で与えられる。ここでαは電子電離係数、γはイオンの衝撃によって陰極から放出される二次電子の放出係数である。式(2.1)において分母の値が0に近づけば、電流の増幅率、すなわちN/N_0は無限大となる。したがって、プラズマ発生(Break Down)の条件は、

$$\gamma(e^{\alpha d}-1) = 1 \tag{2.2}$$

で示される。また、プラズマ発生電圧V_{st}は圧力pと電極間距離dの積pdの関数として次式で与えられる。

$$V_{st} = \frac{Bpd}{ln(pd) + ln\{A/ln(1+1/\gamma)\}} \tag{2.3}$$

ここで$A = 1/\lambda_{e1}$、$B = u_i/\lambda_{e1}$で、λ_{e1}は圧力1Torrにおける電子の平均自由行程、u_iは気体のイオン化エネルギーである。式(2.3)からV_{st}は、pdが1～10Torr·cm付近で最小値をとり、それ以下では急激に増加、またそれ以上の値においても緩やかに直線的に上昇する。このV_{st}とpdの関係については以下のように説明できる。

電極間空間の気体分子数はpdに比例する。圧力が低い場合は、電子の平均自由行程λ_eが大きく、大部分の電子は気体分子と衝突せずに陽極に達してしまう。したがって、プラズマを発生させるのに必要なイオンを得るためには、圧力が低い程V_{st}は高くしなければならない。一方、圧力が高い場合はλ_eは小さく、電子は気体分子と頻繁に衝突し、λ_e進む間に分子をイオン化するのに十分なエネルギーを得ることができない。よって圧力が高い程V_{st}の値は大きくなる。いま、電極間距離を1mm程度とした場合、最小のブレークダ

ウン電圧となる圧力は10～100Torr付近であり、さらに圧力を上昇させるとブレークダウン電圧は増加するといえる。よって大気圧プラズマは、その発生および維持が困難といえる。

さらに、プラズマの維持におけるエネルギの授受を考えると、電子やイオンは電界からエネルギを受け取るが、分子は電界からエネルギを得ることはできない。よって電子およびイオンの温度は分子温度よりも高くなる。低圧プラズマでは、衝突頻度の少なさから電子温度とガス温度の間に大きな差が生じるが、大気圧プラズマでは電子やイオンと分子間のエネルギ授受が頻繁に行われるため、それらの温度差は無くなると考えられる。したがって、同じエネルギを投入した場合には、大気圧プラズマの方がガス温度は上昇すると考えられる。

以上述べたように、大気圧プラズマは、低圧プラズマに比べて中性ラジカル密度が増加する一方で、プラズマの発生および維持が困難であり、またガス温度が高温になりやすいという欠点を持つことが分かる。したがって、大気圧プラズマを機能薄膜の成膜プロセスに応用するためには、電極間に大きな電界強度を発生させ得る電力供給技術の確立が不可欠である。さらに、電極表面に絶縁コーティングを施すことによって、二次電子放出が生じないような場を作ることが非常に重要である。

2.2.2 高周波電界による荷電粒子の捕捉

平等電界で加える電圧を直流電圧の代わりに交流電圧とした場合、周波数fの増加とともにプラズマ発生電圧V_{st}は低下する。この現象を説明するために、正負の両荷電粒子の運動について考える。

低いfより周波数を増加していくと、まずイオンの運動がその影響を受ける。これは、正イオンは電子よりも質量が重いため、速やかに方向を変える電界には追従できなくなるためである。イオンの移動度をμ_iとすると、電界$E cos\omega t$により動く距離xは、速度$v = \mu_i E cos\omega t$を積分して、

$$x = \frac{\mu_i E}{\omega} sin\omega t \tag{2.4}$$

となる。もしもこの振幅の2倍（$2x$）がギャップℓよりも小さくなると、図2.1に示すように、ギャップの中央から出発したイオンはギャップ内を振動して電極に到達することができない。これに対して$2x$がℓよりも大

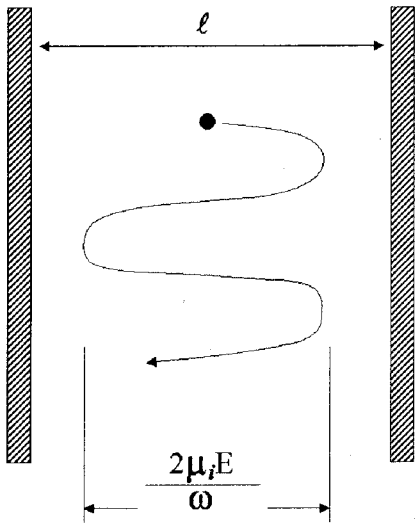


図 2.1　荷電粒子のギャップ内の運動

きいと、たとえ中央のイオンといえどもどちらかの電極に到達することができる。こうして

$$\frac{2\mu_i E}{\omega} = \ell \tag{2.5}$$

が1つの限界を与えて、この条件以上にfが増加すると、電極間に捕捉されるイオンの数は増加する。このようにして捕捉されるイオンの数が増加すると、空間電荷作用により電極前の電界が強化され、α作用（電離作用）が促進されるため、大気圧では空間電荷の作用の少ない場合よりもプラズマが発生しやすくなる。つまり、V_{st}が低下する。

fがさらに上昇するにつれてイオンの振幅はさらに小さくなる。すなわち動きにくくなって、結局γ作用（二次電子放出作用）が減少し、再びV_{st}は上昇する。さらにfを大きくすると、次に動きの速い電子まで捕捉されるようになる。この条件は、

$$\frac{2\mu_e E}{\omega} = \ell \tag{2.6}$$

で決定される。ただし、μ_eは電子の移動度である。こうなると、電子はギャップ内で振動するため、γ作用が皆無でも生じた電子が拡散により電極に失われるまで長い寿命を持って衝突電離を繰り返すことから、低いV_{st}でもプラズマが発生する。

今、zを1秒間の電離の回数、τを電子が拡散で失われるまでの平均寿命とすると、

$$z\tau = 1 \tag{2.7}$$

表 2.1　電源周波数と荷電粒子の振動振幅の関係

電源周波数	振動振幅 (μm)	
(MHz)	He^+ イオン	Si^+ イオン
13.56	3300	470
100	61	8.66
150	27	3.85
300	7	0.96

がプラズマの発生条件である。このように電子が捕捉される状態では、高周波電界によりイオンは全く動かずγ作用はない。したがって、電極は必ずしも必要ではなくなる。

さらに一層fを増加すると、電子も動きにくくなってV_{st}が上昇する。電子の振動振幅がωに逆比例して減ると考えるのは、移動度μ_eがωに無関係と考えたためであるが、実は移動度そのものも非常に高い周波数の電界のもとではωの影響を受けて減少するため、振幅の減少はωが衝突頻度νと同程度になると著しい。こうなると、電離作用も大幅に減少し、$\omega > \nu$になるとV_{st}も大きく増加する。

ここで、本研究で使用する電源周波数は150MHzであるが、この周波数におけるイオンの振動振幅を算出する。高周波電界の電界強度を

$$E = E_0 cos\omega t \tag{2.8}$$

とおくと、高周波電界中における荷電粒子の運動方程式は、

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{eE_0}{m} cos\omega t \tag{2.9}$$

となり、初期条件を$t = 0$で$dx/dt = 0$とすると、

$$\frac{dx}{dt} = \frac{eE_0}{m\omega} sin\omega t \tag{2.10}$$

$$x = -\frac{eE_0}{m\omega^2} cos\omega t + Const \tag{2.11}$$

を得る。ただし、eは素電荷量、mは荷電粒子の質量、ωは角振動数である。

最も捕捉が困難な条件として、荷電粒子が運動中に他の粒子と全く衝突しないものと仮定した場合を考える。この時、高周波電界中における荷電粒子の最大振幅は$|eE_0/m\omega^2|$と表せ、大気圧プラズマ発生のための電界強度E_0を$E_0 = 1 \times 10^6$(V/m)としてHe^+イオン、Si^+イオンの最大振幅を計算した結果を表2.1に示す。

2.3　大気圧プラズマCVD法の概念

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[24, 25]。

しかし、一般に大気圧中では、真空中に比べて荷電粒子と原子・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、投入電力や電極表面の材質次第ではアーク放電が生じることも十分予測できるため、電極の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、原料ガスの重合により、プラズマ中でパーティクルが大量に発生することが予想され、膜質の劣化を招く恐れがある。さらに前節で述べたように、大気圧プラズマを発生させるためには大きな電界強度が必要であり、電極間ギャップの大きさを非常に小さくしなければならない(～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している[24]。

2.4　大気圧プラズマCVD法における回転電極利用の概念

図2.2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。円筒型回転電極の高速回転により、

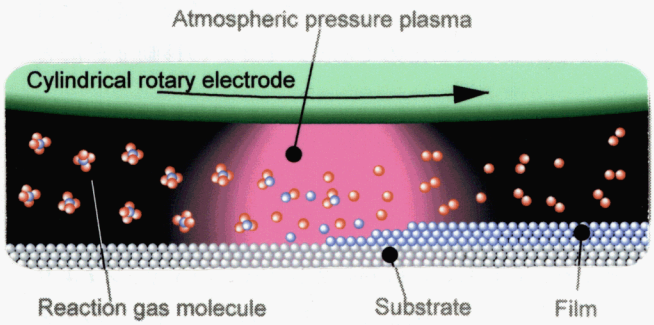


図 2.2　回転電極を用いた大気圧プラズマCVD法の概念

回転電極と基板間のプラズマ発生部に高速で反応ガスを供給し、成膜しようとするものである。回転電極を用いる利点は以下の3点に集約できる。

(i) 反応ガスの高速度かつ均一な基板上への供給により、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。
(ii) 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。
(iii) 電極の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し、膜質の劣化を抑止できる。

これら3点の物理的な意味は以下の通りである。

(i)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、回転電極表面の位置および電極-基板間ギャップの大きさを高精度に制御することにより、均一な反応ガスの流れを形成できる。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。

(ii)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分であり、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。

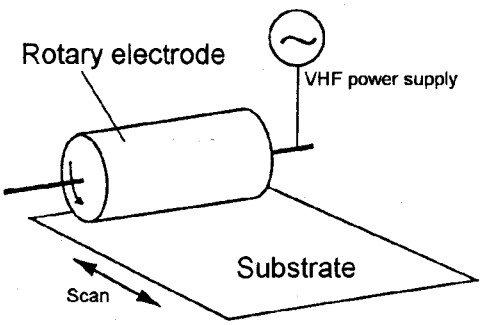


図 2.3　基板走査による連続成膜の概念

(iii)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ため、ガスの流れを利用すれば反応生成物の基板上への付着を低減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、回転電極の利用は非常に有効である。

本研究において用いる回転電極の形状は、図2.3に示すような円筒型で、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る。また、本成膜法では、図2.3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。

2.5　まとめ

本章では、機能薄膜の超高速成膜法である大気圧プラズマCVD法について述べた。以下にその内容をまとめる。

1. 気体放電の一般的な概念を用いて、プラズマ発生電圧が雰囲気圧力と電極間距離の積の関数として与えられることを示した。また、大気圧下で発生するプラズマの特徴を述べ、安定な大気圧プラズマを発生させるための要件を明らかにした。
2. さらに、電源周波数が大気圧プラズマ発生電圧に及ぼす影響について、周波数とイオンおよび電子の運動の関係から理論的に述べた。電極間にイオンや電子が捕捉される状態になるとプラズマ発生電圧が低下することから、微小ギャップにおいて安定な大気圧プラズマを得るためには高周波電界の利用が有利であることを示した。
3. 大気圧プラズマCVD法の概念を述べ、従来の低圧プラズマCVD法に対して、本成膜法により成

膜速度を大幅に向上させることが原理的に可能であることを示した。また、大気圧プラズマを用いる上での種々の問題点を指摘し、回転電極の必要性を明らかにした。

4. 大気圧プラズマCVD法における回転電極利用の概念について、物理的観点から解説した。回転電極を用いることによって、微小ギャップへの高速かつ均一な反応ガス供給、大電力の投入、およびパーティクルのプラズマ領域外への排出などの課題をすべて解決できることを示した。

第 3 章

大気圧プラズマCVDシステムの構成

3.1 はじめに

大気圧プラズマCVDにより機能薄膜を作製するためには、安定な大気圧プラズマを発生・維持するとともに、プロセスにおいて発生するパーティクルを効率的に除去する技術の確立が不可欠である。そのために、本成膜法では回転電極を用い、また150MHzという高周波電力を安定に供給し得る電力供給系、さらにはプロセスガスの循環によるパーティクル除去等、従来の低圧プラズマCVDプロセスでは用いられていない全く新しい要素技術を開発しなければならない。また、大気圧雰囲気での大面積基板の均一加熱や、大気圧プラズマを発生させる1mm以下の微小ギャップ制御なども、均一な薄膜を形成するために非常に重要な技術課題である。

以下に、大気圧プラズマCVD装置各部の構造について述べる。また、プロセスガスの循環システムも含めた大気圧プラズマCVDシステムの構成、および高品質なa-Si:H薄膜を作製する上で重要な超高純度ガスの供給系について詳述する。

3.2 成膜装置本体各部の構造

3.2.1 設計指針

大気圧プラズマCVD装置の設計は、以下の指針に基づいて行った。

(1) 回転電極

- 電極の周速度が大きい程、プロセスガスを大量に成膜ギャップに供給することができる。同じ周速度でも電極直径が大きい程回転速度を小さくでき、乱れのない均一なガスの流れを形成しやすいと考えられる。よって、チャンバの大きさを考慮して、電極直径は300mmとする。
- 軸受として使用するボールベアリングの性能や耐久性を考慮し、電極の最大回転速度は5000rpmとする。
- 100mm×100mmの基板に対して均一にガス供給を行うため、回転電極の横幅は200mmとする。
- 電極表面は、絶縁コーティングしたものとしないものの2種類を用意する。これは、電極コーティングの有無（電極表面からの二次電子放出の有無）による成膜特性の相違を検討するためである。

(2) 回転導入機構

- 電極を回転させるためのモータは、チャンバの外部に設置する。電極の回転速度が最大5000rpmであることから、チャンバへの回転導入は磁性流体シールにより行う。
- モータの振動が電極に伝わらないようにするため、さらには電極に印可される高周波電力が外部にリークするのを防止するために、電極へのトルク伝達にはマグネットカップリングを用いる。

(3) Zステージ

- 電極—基板間の距離（成膜ギャップ）を制御するために、Zステージ（昇降ステージ）を設置する。
- 基板走査ステージの移動に伴う荷重移動に対して、十分な剛性を確保する。
- 成膜ギャップの精密な制御を行うために、移動精度は10μmとする。

(4) ガス吸引ダクト

- プラズマ中で発生したパーティクルを効率的に除去するために、電極後方にガス吸引ダクトを設置する。
- ダクトの形状は、電極後方のガス流れを考慮したものとする。また、材質は、高周波電力供給系

に影響を及ぼさないように、誘電損失の非常に小さいアルミナセラミクスとする。

(5) 高周波電力(150MHz)の供給系

- 大気圧プラズマを発生可能な高電圧を電極に供給するため、半同軸型の空洞共振器を利用する。インピーダンスマッチングは、半同軸空洞共振器の容量部の静電容量、および電力導入部の直列容量の調整により行う。
- 基板走査ステージの周囲にアース板を設置する。また、基板走査ステージが水平方向に移動してもアース電位を保つことができるように、ステージとアース板は容量結合させる。

以下に各部の具体的な構造について述べる。

3.2.2 回転電極

軸にたわみが存在すると重心が軸中心と一致しないため、軸の回転速度がその固有振動数に一致すると、軸が励振を受け激しい振動が生じて構造破壊に至る可能性がある。そのため、回転電極の構造は、軸回転の危険速度が実際に用いる回転速度範囲よりも高くなるように決定しなければならない。したがって本研究では、回転電極の構造設計に際して、図3.1のような両端支持モデルを用いて軸のたわみ曲線を求めた。そして、重心の偏りのために生じる遠心力および重力を加振力とする危険速度を求め、この危険速度が5000rpmよりも大きくなるように回転電極の構造を決定した[26, 27]。

図3.2に本研究で用いた回転電極の構造の概略図を示す。材質としては、回転電極はAl合金、電極の回転軸はSUS304とした。軸受けとしてはアンギュラ玉軸

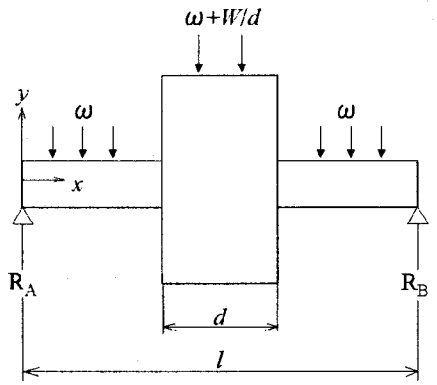


図 3.1　回転電極および軸受け部の両端支持モデル

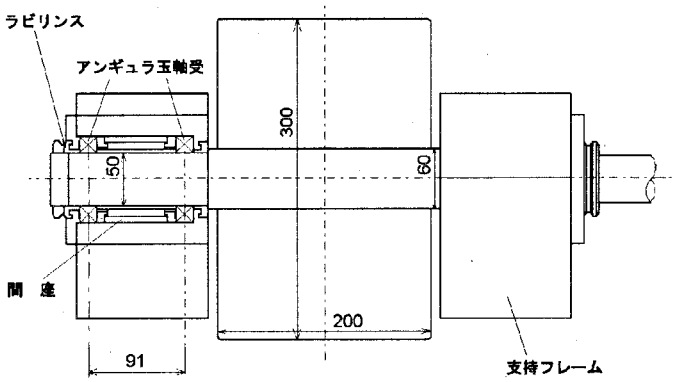


図 3.2　回転電極

受を用いた。アンギュラ玉軸受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ア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ものを用い、間座によって予圧を与える構造とした。

一般に転がり軸受は、軸受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、オイルやグリースによって潤滑を行わなければならない。しかし、オイルやグリースの蒸気が成膜雰囲気中に放出されると、作製した薄膜中に不純物が混入する原因となる。したがって、本装置では潤滑剤としてフッ素系の超高真空対応グリースを用いた。また、軸受外部へのグリースの漏れ防止、および、成膜中に発生したパーティクルの軸受部への侵入防止を目的として、軸の両端にラビリンスを設けた。

3.2.3 回転トルク伝達機構

本装置では、電極回転モータのトルクを電極に伝達する上で、プロセス雰囲気と外気との遮蔽、および電極回転モータからの振動伝搬の遮断を目的として、磁性流体シールおよびマグネットカップリングを用いている。

磁性流体シール

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100Å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、磁気的凝集も起こさない”磁性を帯びた液体”となる。

本装置で用いた磁性流体シールは図3.3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. シール部のリークは、1×10^{-10}Torr·l/sec以下であり、無視できる。
2. 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。
3. 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。
4. 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。

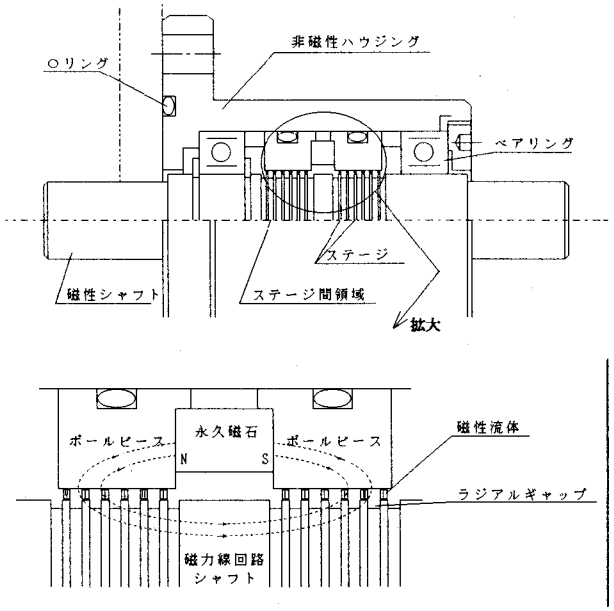


図 3.3　磁性流体シール

マグネットカップリング

電極回転モータの回転トルク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。その際に、軸同士のアライメントを完全にとることは非常に困難である。また、モータの振動が電極に伝わると、成膜ギャップが変動して実験の再現性を損なう原因となる。そこで、磁性流体シールのシャフトと回転電極の回転軸との間には、非接触のマグネットカップリングを用いた。

図3.4に今回設計したマグネットカップリングの概略を示す。片側8個ずつの永久磁石（ネオジム系焼結磁石）を用い、それらのN極とS極を交互に配置して回転方向の反発力を利用することで、回転トルクを伝達する構造となっている。本マグネットカップリングに使用した永久磁石1個当たりの反発力の測定結果を図3.5に示す。この結果から、本マグネットカップリングの最大伝達トルクは約40kg·cmと見積もることができる。

3.2.4　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3.6に今回設計したZステージを示す。

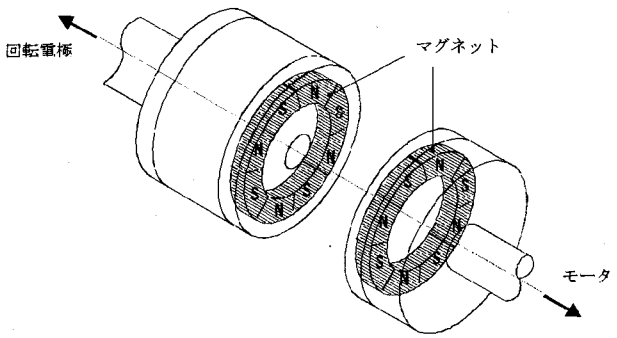


図 3.4　マグネットカップリング

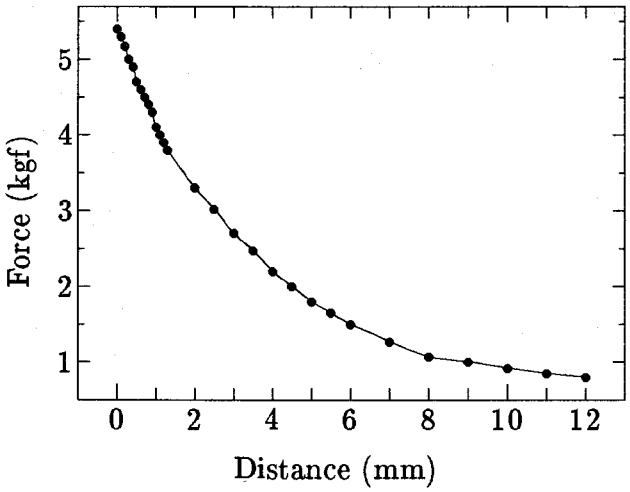


図 3.5　永久磁石1個当たりの反発力の磁石間距離依存性

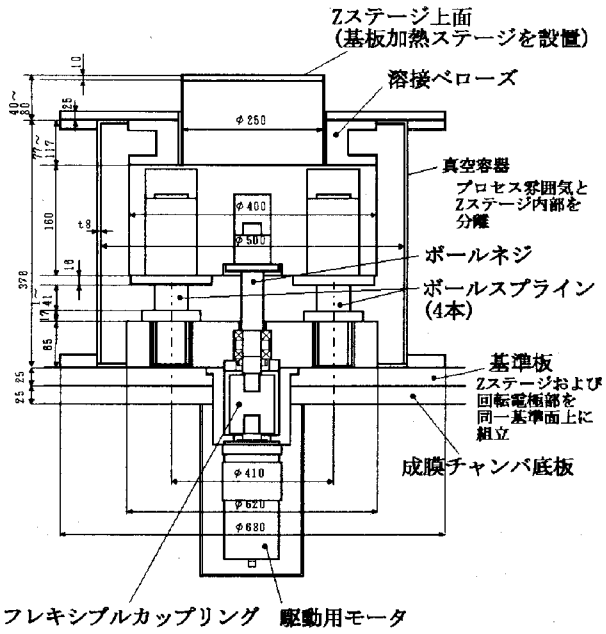


図 3.6　Zステージ

Zステージの昇降にはボールネジを用い、駆動にはステッピングモータを用いて昇降速度および位置決めの制御を行う構造とした。また、基板走査ステージを設置するステージの上面は常に水平を保っていなければならないため、直線運動を保証するためのガイドとして、4本の高剛性ボールスプラインを用いた。なお本Zステージは、厚さ25mmのステンレス製基準板の上に設置し、回転電極部も同じ基準板上に組み立てた。これは、チャンバの真空排気時にチャンバ本体が歪んだ場合でも、Zステージおよび回転電極の位置関係が変化しないようにするためである。Zステージのストロークは、基板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。

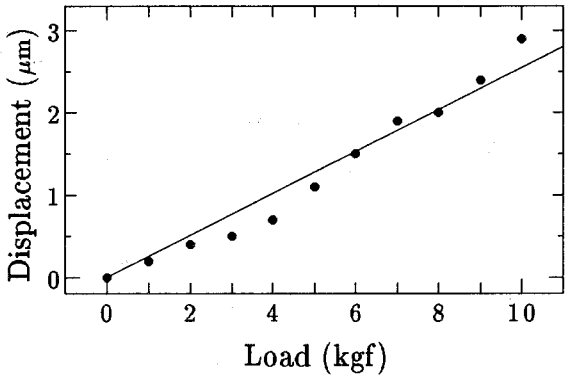


図 3.7　Zステージ端部の荷重による変位

ボールスプラインおよびボールネジ、ボールネジ駆動用モータをプロセス雰囲気内に設置すると潤滑用グリースなどの成分がプロセス雰囲気を汚染する原因になる。したがって、Zステージは図3.6のように独立した真空容器内に収納し、プロセス雰囲気と分離した。真空容器の内部も大気から遮断し、プロセス雰囲気と同じ圧力になるように専用のポンプによって圧力制御し、ボールネジに過大な負荷がかからないようにした。

図3.7は、作製したZステージの端部に荷重をかけた場合の変位量（Zステージの傾き量）の実測結果である。このように、基板走査ステージの移動に伴う10kgf程度の荷重の変動に対して3μm以内の変位量に収まっており、成膜ギャップの大きさ（100μm～1mm）に比べて無視できる大きさである。

3.2.5　電力供給系

ラジアル伝送線路による空胴共振器の表現

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胴によって実現される [28, 29, 30, 31]。このタイプの共振器は図 3.8のような形をしており、ギャップb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ため表皮抵抗も小さく出来るので空胴共

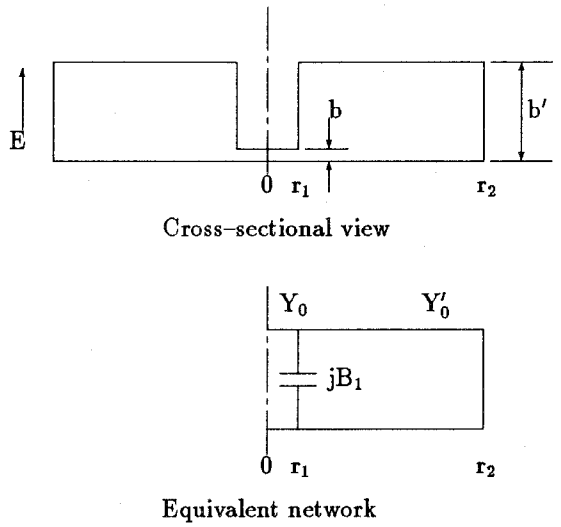


図 3.8　半同軸型空胴共振器

振器の共振特性は鋭くなる。空胴共振器も等価的には分布定数回路を用いて表現できる。

共振器の高さb'に対して半径r_2が大きい場合、インダクタンスLは主に上下の円板状の導体によって決る。そこで分布定数回路として考える場合、高周波の伝搬方向を半径方向にとることにする。これをラジアル伝搬線路という。ラジアル伝搬線路は伝搬するに従って、その形状が変わってくるため、同軸線路などの一様な伝送線路とは異なった性質を持つ。例えば、特性インピーダンスZ_oは半径rの関数として次のように表される。

$$Z_0(r) = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}\frac{b}{2\pi r} \tag{3.1}$$

ただしbはラジアル伝送線路の高さである。ここで半径rにおけるアドミッタンス$Y(r)$を、伝送線路の特性アドミッタンス$Y_0(r)(=1/Z_0(r))$で除した規格化アドミッタンス$\hat{Y}(r)$を定義する。

$$\hat{Y}(r) = \frac{Z_0(r)I(r)}{V(r)} = \frac{Y(r)}{Y_0(r)} \tag{3.2}$$

ここで、$V(r)$、$I(r)$は$r=r$における電圧、電流の値である。ラジアル伝送線路におけるインピーダンス変換は次の様に表せる。

$$\hat{Y}(r) = \frac{j+\hat{Y}(r_0)\zeta(x,y)ct(x,y)}{Ct(x,y)+j\hat{Y}(r_0)\zeta(x,y)} \tag{3.3}$$

ただし、

$$ct(x,y) = \frac{J_1(x)N_0(y)-N_1(x)J_0(y)}{J_0(x)N_0(y)-N_0(x)J_0(y)} \tag{3.4}$$

$$Ct(x,y) = \frac{J_1(y)N_0(x)-N_1(y)J_0(x)}{J_1(x)N_1(y)-N_1(x)J_1(y)} \tag{3.5}$$

$$\zeta(x,y) = \frac{J_0(x)N_0(y)-N_0(x)J_0(y)}{J_1(x)N_1(y)-N_1(x)J_1(y)} \tag{3.6}$$

$$x = kr \tag{3.7}$$

$$y = kr_0 \tag{3.8}$$

ここで$J_m(x)$、$N_m(x)$ $(m=0,1)$は、それぞれm次のベッセル関数、ノイマン関数である。(3.3) 式より$r=r_0$で短絡終端しているラジアル線路を$r=r$でみたときの規格化アドミッタンス$\hat{Y}(r)$を求めると、$Y(r_0)=\infty$より

$$\hat{Y}(r) = -jct(x,y) \tag{3.9}$$

となる。また$r=r$から中心方向$(r_0=0)$をみたときの規格化アドミッタンスは

$$\hat{Y}(r) = -j\frac{J_1(kr)}{J_0(kr)} \tag{3.10}$$

$$\hat{Y}(r) \simeq -j\frac{kr}{2} \qquad kr \ll 1 \tag{3.11}$$

となる。

次に図3.8に示す空胴共振器の共振周波数を求めてみる。等価回路より、この共振器は異なる特性アドミッタンス$Y_0(r)$と、$Y_0'(r)$を持つ開回路と閉回路が結合した形となっている。また結合部の結合アドミッタンスjB_1は次の様に表される[31]。

$$\frac{B_1}{Y_0'(r_1)} = \frac{2kb'}{\pi}\ln\frac{eb'}{4b} \tag{3.12}$$

ここで$r=r_1$からみた開回路、閉回路それぞれのサセプタンス成分と結合アドミッタンスの和がゼロになればこの回路は共振することから、3.2 式、3.3 式、3.5 式より$Y_0'(r_1)$に対するアドミッタンスの和としてこれを表すと

$$\frac{B_1}{Y_0'(r_1)} + \frac{J_1(x)}{J_0(x)}\frac{Y_0(r_1)}{Y_0'(r_1)} - ct(x,y) = 0 \tag{3.13}$$

となる。3.3式を用いて近似を行なうと、$(x=kr_1 \ll 1)$

$$\frac{B_1}{Y_0'(r_1)} + \frac{b'x}{2b} - ct(x,y) = 0 \tag{3.14}$$

さらに、ギャップ$b(r=0\sim r_1)$に比誘電率ε_rの誘電体を挿入した場合を考えると、特性アドミッタンスは$\sqrt{\varepsilon_r}$倍になる。また、ギャップ内の容量をCとおくと、3.8 式の第 2 項 は3.4式より

$$\frac{J_1(x)}{J_0(x)}\frac{Y_0(r_1)}{Y_0'(r_1)} = \frac{1}{Y_0'(r_1)}\omega C \tag{3.15}$$

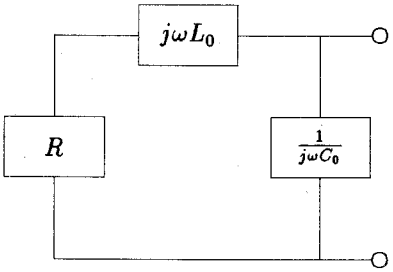


図 3.9　空胴共振器の集中定数による近似

となるため、ギャップ内に誘電体を挿入すると ε_r 倍になることがわかる。以上から、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。

$$\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_r}}\frac{B_1}{Y_0'(r_1)} + \varepsilon_r\frac{b'x}{2b} - ct(x,y) = 0 \qquad (3.16)$$

$$x = kr_1 \qquad y = kr_2 \qquad (3.17)$$

2）　集中定数回路による空胴共振器の表現

空胴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 3.8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ることができるため、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、図 3.9の様に、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。

本論文中では以降、半同軸型空胴共振器を図 3.9の様に近似して、考察して行くことにする。

空胴共振器の表皮抵抗の見積り

図 3.8に示す半同軸型空胴共振器の表皮抵抗の見積を行なってみる。共振器内の電流が、内筒-上面-外筒-下面といった具合に、ラジアル方向に流れるとすれば、それぞれの部分の表皮抵抗を計算することで、空胴共振器の表皮抵抗を計算することが出来る。内筒の表皮抵抗をr_{coa1}、外筒の表皮抵抗をr_{coa2}、上面(=下面)の表皮抵抗をr_{rad}、空胴共振器全体の表皮抵抗をr_0とすると、r_0は以下のように表せる。

$$r_{coa1} = \rho\frac{b'-b}{2\pi r_1\delta} \qquad (3.18)$$

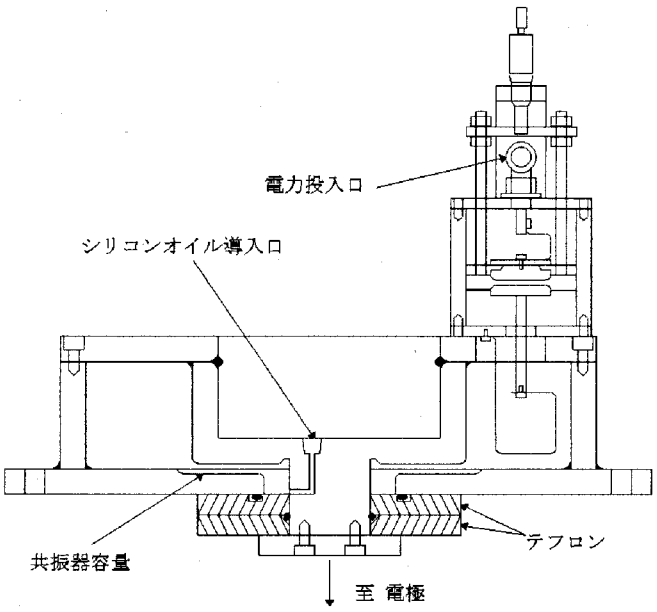


図 3.10　半同軸型空胴共振器

$$r_{coa2} = \rho\frac{b}{2\pi r_2\delta} \qquad (3.19)$$

$$r_{rad} = \int_{r_1}^{r_2}\frac{\rho}{2\pi r\delta}dr = \frac{\rho}{2\pi\delta}\ln\frac{r_2}{r_1} \qquad (3.20)$$

$$\begin{aligned} r_0 &= r_{coa1} + r_{coa2} + 2r_{rad} \\ &= \frac{\rho}{2\pi\delta}\left(\frac{b'-b}{r_1} + \frac{b'}{r_2} + 2\ln\frac{r_2}{r_1}\right) \end{aligned} \qquad (3.21)$$

空胴共振器の設計

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胴共振器を図3.10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 ϵ_r=2.7, 誘電損失 $\tan\delta = 2 \sim 3 \times 10^{-4}$) を注入、

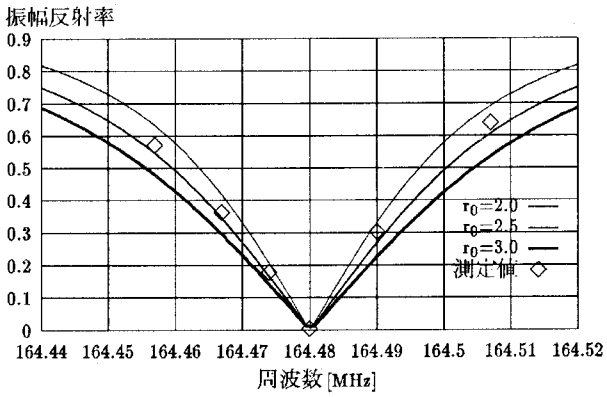


図 3.11　周波数-振幅反射率特性

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、空気とオイルの合成容量を変化させることができる。この変化の範囲は90pF~150pF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mΩ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。

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Zin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3.11に示す。開発した半同軸型空胴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。式(3.21)で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。

3.3　大気圧プラズマCVDシステム

図3.12に、大気圧プラズマCVDシステムの配管系全体図を示す。本システムは、成膜装置本体、基板導入室、基板加熱ステージ、ガス循環システム、排気系から構成されている。以下に、それら各要素について詳述する。なお、ガス供給系については次節で述べる。

3.3.1　大気圧プラズマCVD装置本体

図3.13に大気圧プラズマCVD装置本体の概略図を、また図3.14に装置写真を示す。

回転電極は直径300mm、幅200mmで、装置外部に設置されたモータによって回転する。本電極の最大回転速度は5000rpmで、この時の電極周速度は約79m/sである。モータの振動が電極に直接影響しないように、モータのトルクはマグネットカップリングによって電極に伝えられる。また装置内への回転導入は、磁性流体シールを用いている。成膜用基板は基板加熱ステー

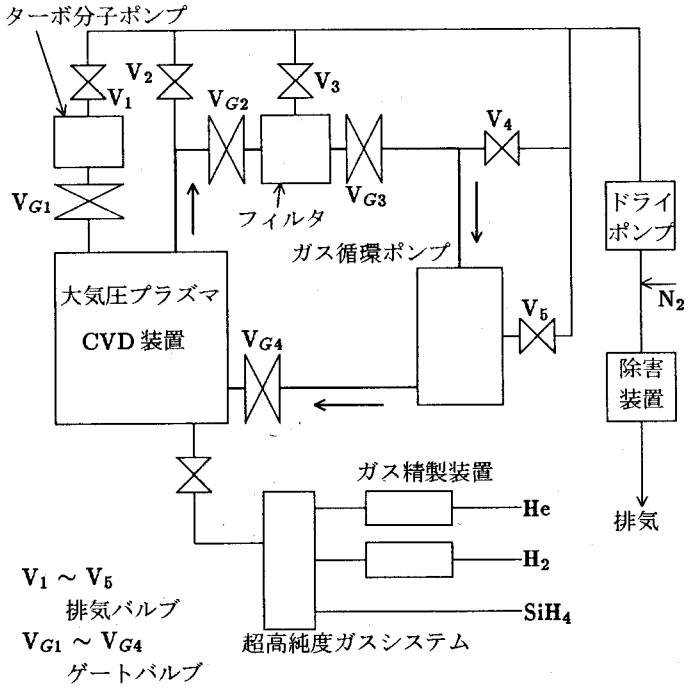


図 3.12　大気圧プラズマCVDシステム配管系全体図

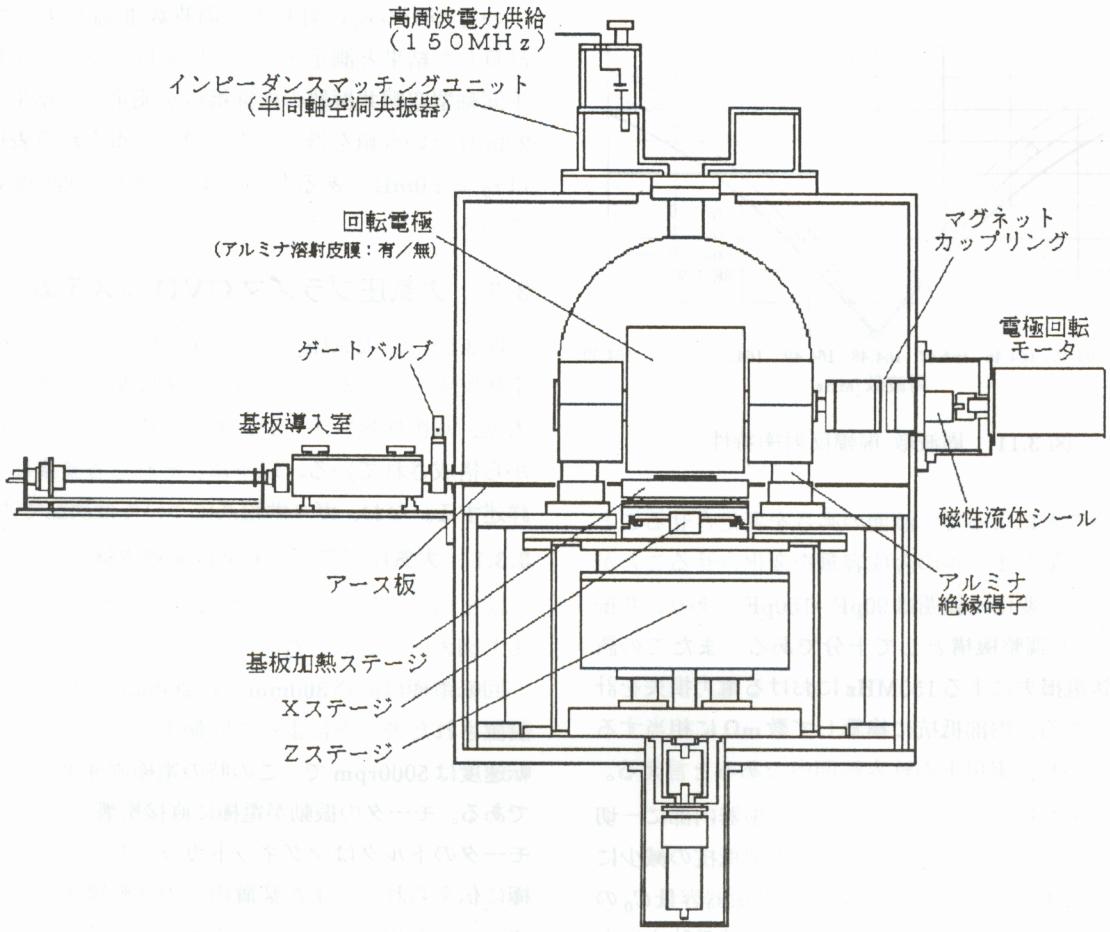


図 3.13　大気圧プラズマCVD装置概略図

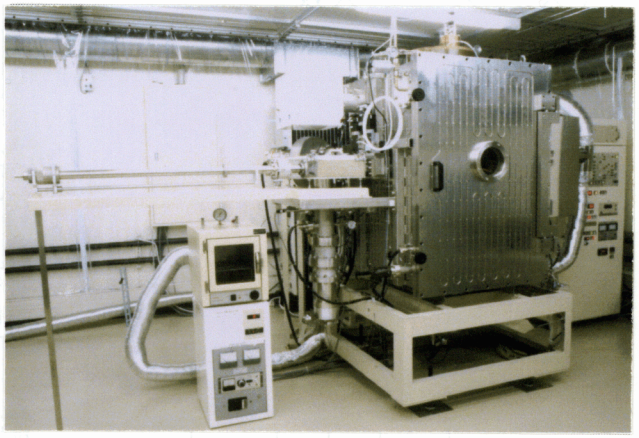


図 3.14　装置本体写真

ジ上に真空チャックにより固定され、基板と回転電極との間の空間でプラズマを発生させる。電極が円筒型であることから、プラズマは電極軸方向に帯状に延びた状態で発生する（プラズマの発生領域については、4.3.1項にて詳述する）。したがって、基板加熱ステージの下に水平移動用のXステージを設置しており、基板の走査距離に応じた面積の薄膜形成が可能である。基板走査速度は0.1～30mm/sの範囲で可変である。また、成膜ギャップはZステージによって10μmのオーダで制御できる。回転電極およびステージ類は、すべて装置底面に設置したステンレス製基準板の上に組み立てられている。したがって、真空排気時あるいは装置のベーキング時における装置容器の歪みの影響を受ずに、電極－基板間のギャップを一定に保つことができる。

150MHzの高周波電源から供給される高周波電力は、同軸ケーブルにより半同軸型空胴共振器に導入され、昇圧かつインピーダンスマッチングを行う。得られた高電圧は回転電極支持部に直接給電され、電極表面に導かれる。一方、電極部はアルミナ碍子およびマグネットカップリングのテフロンによってアース電位と絶縁されている。また基板加熱ステージと両サイドのアー

ス板とは容量結合しており、ステージはアース電位を保ちながら移動することが可能となっている。

3.3.2　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装置壁面や基板表面の吸着不純物である。したがって、装置内部は大気にさらさないようにする必要がある。本装置には図3.13に示すような基板導入室を設置しており、装置内部を大気に曝さずに基板を導入することが可能である。本基板導入室は、装置本体とは独立の排気系を備えている。また、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。

3.3.3　基板加熱ステージ

図3.15は、本研究で用いた基板加熱ステージである。本研究で使用する加熱ステージとしては、大気圧雰囲気において電極を高速回転させると基板表面が冷却されるため、真空中で用いる場合よりも大幅に大きな熱容量を持つ必要がある。そのため、900W のカートリッジヒータを6本使用している。また、加熱媒体としては銅のブロックを用いている。この銅ブロックの有効加熱面積は160mm × 160mm で、使用基板（100mm × 100mm）よりも大きな面積をもっており、電極回転時における基板温度の面内均一性を確保している。

3.3.4　ガス循環システム

プラズマ中で発生するパーティクルを効率的に回収・除去するために、大気圧プラズマ CVD 装置にはガス循環システムが接続されている。図3.12および図3.16に

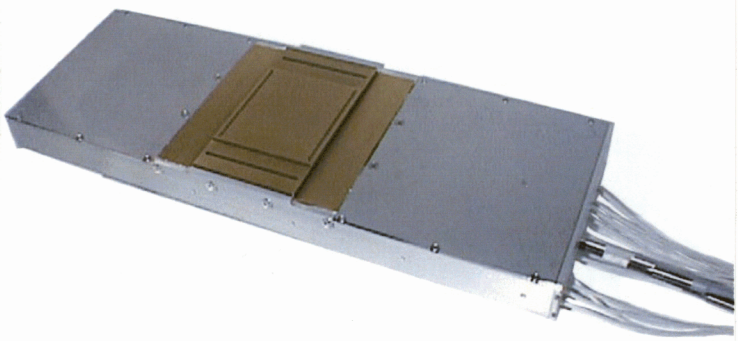


図 3.15　基板加熱ステージ写真

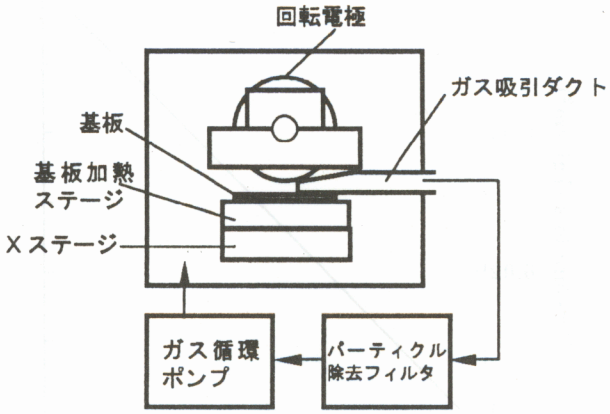


図 3.16　ガス循環システム概略図

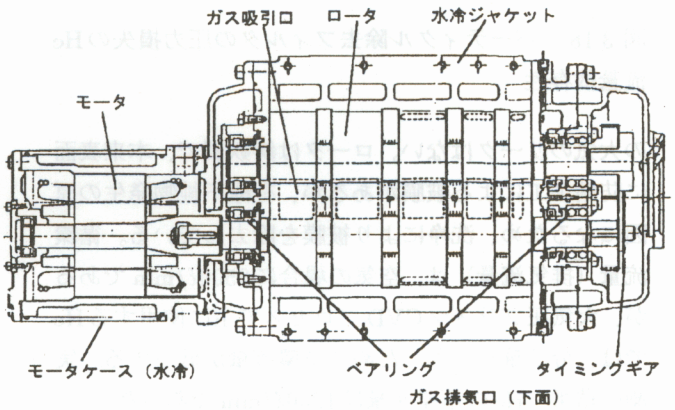


図 3.17　ガス循環ポンプ

示すように、本システムはガス循環ポンプおよびパーティクル除去フィルタから構成されている。パーティクル除去フィルタの前後および循環ガスが装置本体に入る直前にはゲートバルブ（$V_{G2} \sim V_{G4}$）を設置している。これは、装置本体を大気解放した場合でも、パーティクル除去フィルタおよび循環ライン内部を大気に曝さないためである。装置内の回転電極直後には図3.16に示すようにガス吸引ダクトが設置してあり、電極の回転により後方に排出されたパーティクルを周辺のガスとともに回収し、パーティクル除去フィルタで濾過する。

ガス循環ポンプ

図3.17は、本研究で用いたガス循環ポンプの構造図である。吸引したガスを5段階で圧縮して排出する構造となっている。本ポンプは一般的に排気用として用いられている水冷式のルーツ型ドライポンプであるが、モータがポンプ容器の中に密閉されており、外部から

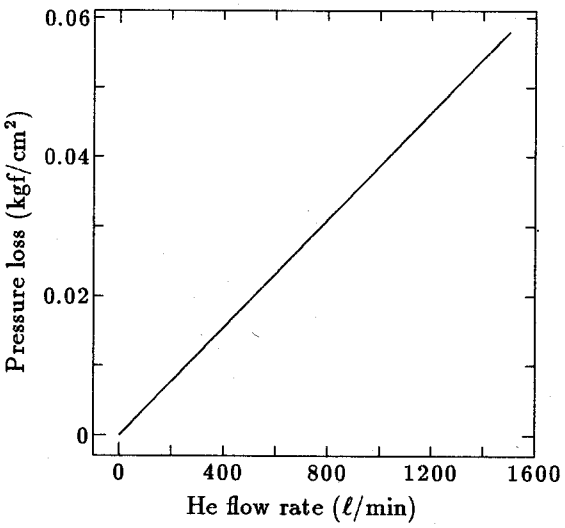


図 3.18　パーティクル除去フィルタの圧力損失のHe流量依存性

の大気のリークはない。ロータは鋳鉄製で、本来表面に防錆加工による被膜があるが、有機不純物発生の原因になるため、洗浄により被膜を除去している。循環流量（排気流量）は、空気の場合に2500ℓ/minであるが、大気圧プラズマCVDプロセスで主に使用するHeでは、分子量が小さいために循環流量が低下する。実測の結果、Heの循環流量は1260ℓ/minであった。

パーティクル除去フィルタ

プラズマ中で発生したパーティクルを除去するために用いているパーティクル除去フィルタユニットは、フィルタメディア、コア、メディアサポートなど、すべてフッ素樹脂(PTFE, PFA)で構成されており、耐熱性、耐薬品性に優れたものである。最高使用温度は185℃であり、100℃以上でのベーキングにも十分に耐えることができる。また、濾過精度は0.002μmであり、プラズマ中で発生するパーティクルをほぼ完全に除去可能と考えられる。図3.18は、本フィルタの圧力損失のHe流量依存性を示したものである。ガス循環流量1260ℓ/minに対して、約0.05kgf/cm²程度の圧力損失しかなく、大気圧プラズマCVDプロセスにとって適したフィルタといえる。

ガス吸引ダクト

プラズマ中で発生したパーティクルは、電極表面近傍に形成される高速の流れに運ばれて何度もプラズマ中を通過し、成長していくことが推測できる。ある一定以上の大きさに成長したパーティクルは、遠心力により電極表面近傍のガス流から離脱すると考えられるため、膜中へのパーティクル混入を抑止するためには、電極表面に沿った流れを効果的に吸引することが重要である。そこで本研究では、電極後方にガス吸引ダクトを設置している。ダクトの吸引口形状は、電極後方のガス流れの数値解析を行うことによって決定した。また、材質としては、高周波電力供給系に影響を及ぼさないように、誘電損失の非常に小さいアルミナセラミクスおよびPTFEを用いた。

3.3.5　排気系

大気圧プラズマCVDシステム内の排気には、大気圧～低真空領域ではスクロールタイプのドライポンプ(排気速度：600ℓ/min)を、また低真空～高真空領域ではターボ分子ポンプ(排気速度：1000ℓ/s)を用いている。本排気系によって、成膜装置本体(容積：約500ℓ)の到達真空度は約1.5×10^{-4}Paであり、大気圧から到達真空度まで約1時間で排気することができる。

装置本体を排気する際は、図3.12において、循環ラインのゲートバルブ$V_{G2}\sim V_{G4}$を閉じ、排気用バルブV_2を開けて約15Pa（約0.1Torr）まで排気する。その後、V_2を閉じてV_1およびV_{G1}を開け、ターボ分子ポンプにより到達真空度まで排気する。循環ラインも含めたシステム全体を排気する際は$V_{G2}\sim V_{G4}$を開けた状態で、初期排気をV_2からではなくV_3あるいはV_4から行う。これは、パーティクル除去フィルタに付着しているパーティクルが装置本体に入ることを防ぐためである。

3.4　超高純度ガス供給系

大気圧プラズマCVDにより、高品質な機能薄膜を再現性よく得るためには、プロセス雰囲気の高清浄化が不可欠である。超高純度ガス供給システムは、プロセス雰囲気を高清浄化するための基盤技術である。

一般的な薄膜形成プロセスにおいて、これまで用いられてきたガス供給系では、いくら高純度なガスを流しても、微粒子、カーボン、金属等の汚染物が混入し、膜品質が劣化するという問題が生じている。これは、配管内表面の腐食や、触媒作用による反応性ガスの分解、吸着水分などが原因である。したがって、超高純度ガスを汚染せずにユースポイントに供給するには、ガス供給配管系のトータルなクリーン化が不可欠である。

図3.19に本研究において用いた超高純度ガス供給系

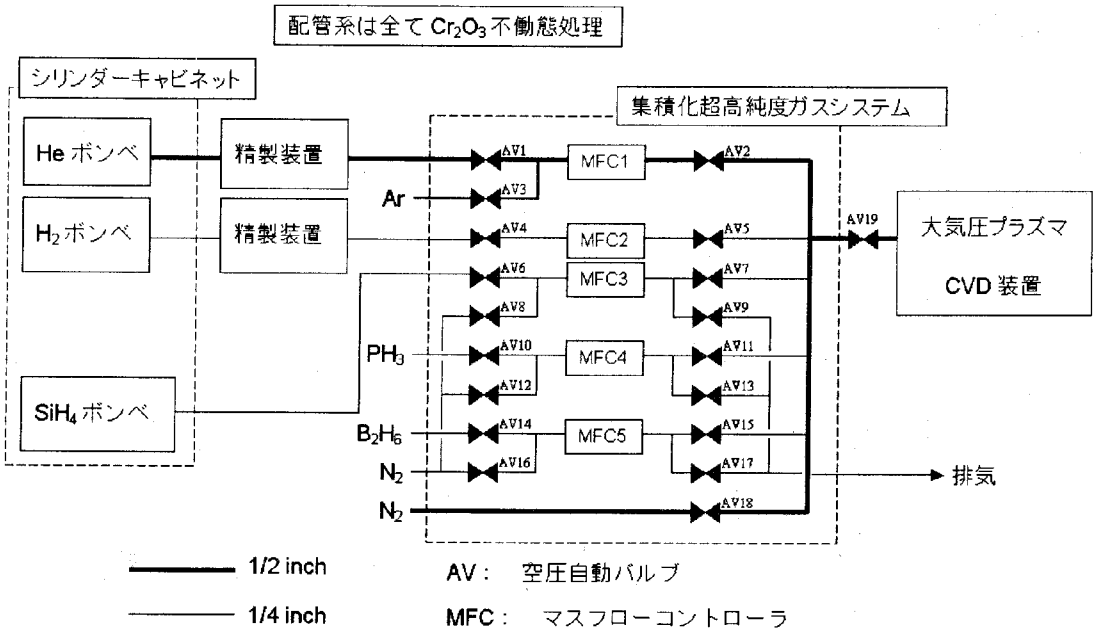


図 3.19　超高純度ガス供給系フロー図

のフロー図を示す。本ガス供給系には、He、H_2、SiH_4以外に、Ar、パージ用のN_2、ドーピング用ガスであるPH_3およびB_2H_6の供給ラインも含まれている。以下に、本ガス供給系の要素技術について述べる。

3.4.1　Cr_2O_3不働態処理配管

従来の電界研磨（EP）処理は薬液中での処理であったため、不純物が表面に吸着しやすいという問題があった。Cr_2O_3不働態処理[32, 33, 34]はドライ雰囲気の処理であり、ステンレス表面を強還元性雰囲気下で酸化することによって、Crの選択酸化を行い100％のCr_2O_3不働態膜を表面20nmの厚さで形成している。

Cr_2O_3不働態処理を施した配管では、吸着水分の活性化エネルギー（0.04eV）が室温の熱エネルギー（0.026eV）とほぼ同等である。そのため、超高純度ガスを室温で流通させるだけで容易に配管内面の吸着水分を除去でき、従来のEP管のように配管のベーキングを行う必要がない。また、ステンレス中に含まれるNiはSiH_4などの水素化物系の反応ガスの分解に対して触媒作用を持つことが知られているが、Cr_2O_3不働態処理を施した配管はそのような触媒作用をもたないため、超高純度な反応ガスの安定な供給が可能である。

3.4.2　He精製装置

本研究で使用したHeは、高純度Heボンベの He（純度99.999%）を精製装置（日本パイオニクス：JIP-5E）[34]により精製し、H_2O，O_2，CO_2，CO，H_2の各不純物の濃度を5ppb以下に低減した超高純度ガスである。用いた精製装置は、金属触媒および吸着剤を用いた常温吸着式のものである。精製原理としては、まず一段目の金属触媒において、化学反応でO_2を除去し、化学吸着によりCO_2，CO，H_2の各不純物を除去する。さらにその下流の吸着剤において、物理吸着によりH_2OおよびCO_2を除去する。

3.4.3　H_2精製装置

本研究において使用したH_2精製装置（日本パイオニクス：LS-12）[34]は、パラジウム合金膜透過式のものである。H_2は、パラジウム合金膜表面に物理吸着すると分子状から原子状へと分解され、さらに原子状水素は陽子と電子に解離した後パラジウム格子内に侵入し、圧力差（水素濃度差）によってパラジウム組織内を拡散して、膜の反対側で陽子と電子が再結合することで再びH_2ガスとなって出ていく。一方、他の不純物は、パラジウム合金膜を透過できないため、原理的に極めて高純度なH_2が得られる。パラジウム合金膜の水素透過能力は、温度の上昇とともに大きくなるが、実用的には300～500℃の温度で使用される。

3.4.4　集積化超高純度ガスシステム

本研究では、プロセスガスであるHe、H_2、SiH_4の流量制御を行うために、集積化ガスシステム[34]を用い

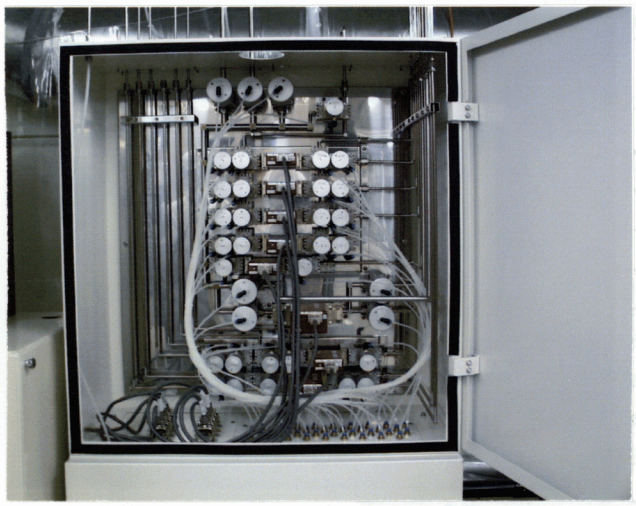


図 3.20　集積化超高純度ガスシステム

た。図3.20に集積化超高純度ガスシステム写真を示す。

集積化ガスシステムは超高純度ガス供給システムに求められる条件を満たしつつ小型化や施工性、メンテナンス性を考慮したガスシステムである。従来のガスシステムはマスフローコントローラーやバルブといった単体機器や配管を継手で接続し構築されていたが、集積化ガスシステムは2本のボルトによるメタルガスケットフランジシール方式で直接単体機器を接続する。そのため、各機器の着脱を一方向から、かつ他の機器に関係なく行うことができ、システムの小型化が可能となっている。また、ガスの滞留部となるデッドスペースが最小となるように設計されており、超高純度ガスの流量制御を行う上で最適なシステムである。

3.5　まとめ

本章では、本研究で用いた大気圧プラズマCVDシステムの構成について述べた。以下にその内容をまとめる。

1. 大気圧プラズマCVD装置本体の構造設計を行う上での設計指針を示した後、主要な構成要素である回転電極および軸受部、回転導入機構、マグネットカップリング、Zステージ、電力供給系の具体的な設計および構造について述べた。
2. 大気圧プラズマCVDシステムを構成する装置本体、基板導入室、基板加熱ステージ、ガス循環システム（ガス循環ポンプ、パーティクル除去フィルタ、ガス吸引ダクト）および排気系について、それぞれの性能および仕様を述べた。
3. 本研究で使用した超高純度ガス供給系のフロー図を示し、ガスの純度および供給流量の再現性を保証するために用いられたCr_2O_3不働態処理、HeおよびH_2精製装置、集積化超高純度ガスシステムの各技術に関して述べた。

第 4 章

高速成膜条件の検討

4.1 はじめに

本研究で開発した大気圧プラズマCVDシステムは、高品質な機能薄膜の超高速成膜を実現することを目的としたものである。しかし、回転電極やガス循環システムなど、従来の低圧プラズマCVD法にはない全く新しいメカニズムを採用しており、大気圧プラズマがどのように発生するか、また均質なSi薄膜を形成可能かどうかは未知である。さらに、本成膜法によりどの程度の成膜速度が得られるかを明らかにしなければならない。したがって、ここではまず、大気圧プラズマCVDシステムの成膜特性について調べ、高速成膜条件の検討を行った。

以下、本システムの基礎性能評価として、大気圧プラズマの発生領域と基板走査による薄膜形成について述べるとともに、膜成長に及ぼす基板温度の影響を示す。また、プロセスで発生するパーティクルの徹底的な除去に関して流れ解析および成膜実験の両面から検討を行うとともに、達成可能な成膜速度、得られたSi薄膜の結晶性評価結果を示す。

4.2 Si薄膜作製方法

Si薄膜作製用基板としては、厚さ1.1mmのガラス基板（Corning# 7059）を用いた。基板洗浄手順を表4.1に示した。本研究で用いたガラス基板用洗剤（フルウチ化学、セミコクリーン56）は、毒性および発火性のない強アルカリ性の洗浄液で、脱脂作用をもち、基板表面のエッチングによる金属イオン等の除去が可能である。本洗浄液による洗浄後、基板表面が疎水性となるまで精製水でリンスした。洗浄を終えた基板は、真空加熱オーブンにより乾燥・保存した。

Si薄膜の作製は以下の手順で行った。図4.1に成膜実験の流れを示す。

洗浄した基板を基板導入室の基板搬送手に乗せ、導入室内を超高純度Heによって十分にパージした。そして、装置本体へ通じるゲートバルブを開けて基板を導入した。搬送手上の基板は、Zステージを上昇させることにより基板加熱ステージで受け、真空チャックにより固定した。基板導入時の電極－基板間距離は約10mmである。その後、粗引用ドライポンプおよびターボ分子ポンプによりチャンバ内を1.5×10^{-4}Paまで排気し、約1時間基板をベーキングした。次に、He、H_2、SiH_4を集積化超高純度ガスシステムにより混合比を制御してチャンバ内に供給し圧力を大気圧とした。この状態で、電極回転およびガス循環を開始するとともに、Z

表 4.1　ガラス基板の洗浄手順(超音波洗浄)

洗浄液	洗浄温度	時間(分)	洗浄対称
洗剤	室温	3	油脂、金属イオン等
精製水	室温	5	洗浄液

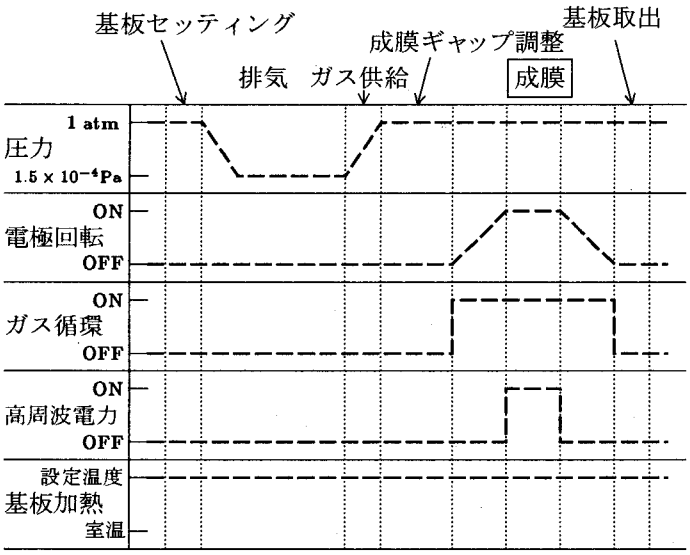


図 4.1　成膜実験の流れ

ステージを上昇させて成膜ギャップを設定し、電極に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。成膜終了後は、Zステージを基板導入位置まで下げて、基板導入時と逆の手順で基板を導入室に搬出した。

なお、本章で述べる成膜実験では、表面の絶縁コーティングを施していない電極を用いた。

4.3 大気圧プラズマCVDシステムの基礎性能評価

本節におけるSi薄膜の作製条件を表4.2に示す。成膜実験により得られたSi膜は、走査型電子顕微鏡(SEM)によりSi膜の表面および断面を観察した。

4.3.1 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–基板間に発生させた大気圧プラズマを観察した。図4.2は、大気圧プラズマを回転電極の軸方向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分かる。このプラズマの広がりの大きさは、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30～40mm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

表 4.2 Si薄膜の作製条件

キャリアガス	He
H_2濃度 (%)	5
SiH_4濃度 (%)	0.1
プロセス圧力 (Torr)	760
基板	Corning # 7059
電極回転速度 (rpm)	5000
成膜ギャップ (μm)	300
ガス循環流量 (ℓ/min)	340
投入電力(150MHz) (W)	300 — 1000
基板ステージ温度 (℃)	200, RT

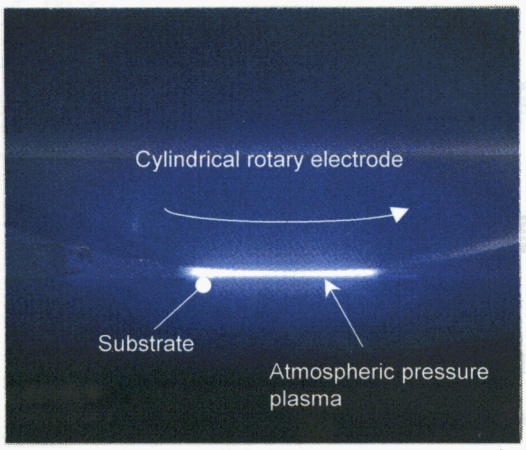


図 4.2 回転電極－基板間に発生した大気圧プラズマの様子 (投入電力：500W)

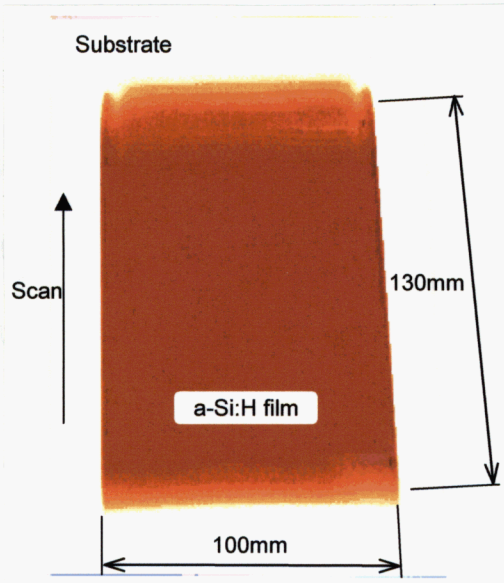
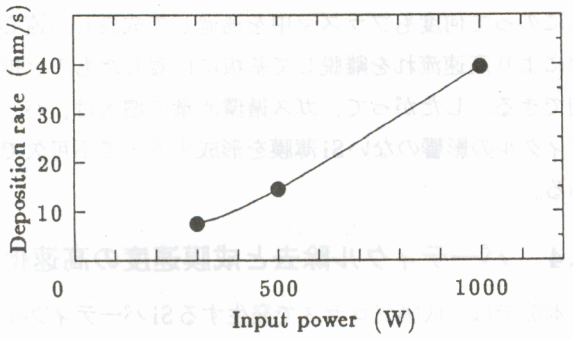


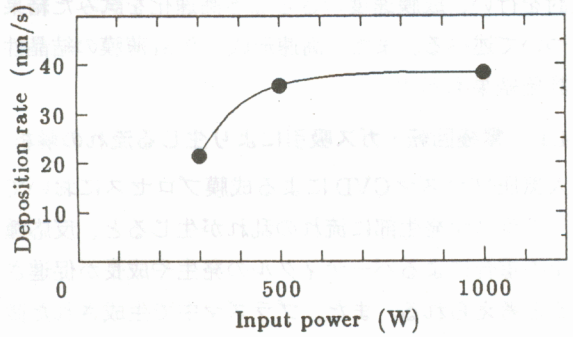
図 4.3 ガラス基板上に形成されたSi薄膜の外観写真 (投入電力：500W、基板走査速度：0.75mm/s、膜厚：約0.4μm)

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、ガラス基板を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4.3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4.2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。また、成膜の進行に伴って雰囲気中のSiH_4濃度が減少するため、成膜終了直前の膜厚は成膜開始直後に比べて5～10%程

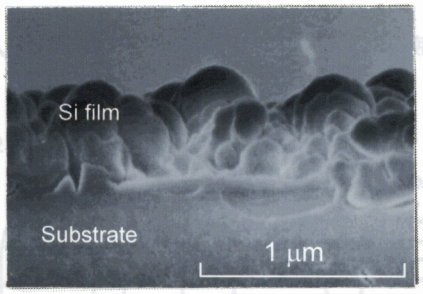


(a) 基板温度：室温

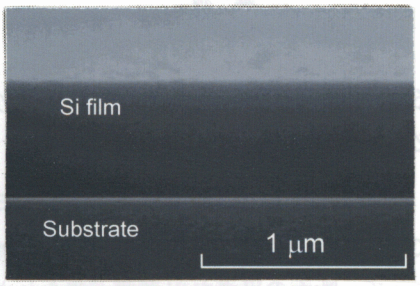


(b) 基板温度：200℃

図 4.4　成膜速度の投入電力依存性



(a) 基板温度：室温



(b) 基板温度：200℃

図 4.5　Si 薄膜の断面SEM 写真 (投入電力：1000W)

度薄くなっていた。将来的には成膜中 SiH_4 濃度をモニタして減少分を補給するなどのガス濃度制御システムが必要と考えられる。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。

4.3.2　基板温度が膜成長に及ぼす影響

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4.4(a) は基板温度を室温（約30℃）で成膜した場合、(b) は基板を200℃に加熱して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4.5(a) および(b) は、基板温度を室温および200℃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4.4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、基板温度が室温の場合に約40nm/s、基板温度が200℃の場合に約38nm/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:H の成膜速度に比べて1けた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4.5から、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、均質な構造であることが分かった。200℃程度の温度では SiH_4 は熱分解しないことから、基板温度がプラズマ中での SiH_4 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、基板上における膜形成前駆体のマイグレーションのしやすさに起因するものである。すなわち、室温では前駆体が十分にマイグレーションできないために、成長初期において核が高密度に生成し、図4.6に示すように、膜の成長とともに凸部が強調されて島状成長するものと考えられる。これに対して200℃では、表面での前駆体のマイグレーションが促進されるため、膜は層状成長する。なお、図4.4の (a) と (b) で、投入電力に対する成膜速度のプロファイルが異なっている原因としては、基板温度が室温の場合には膜表面の凹凸が激しく、かつ構造が疎であるために正確な膜厚測定ができなかったこと、および反応種の吸着確率

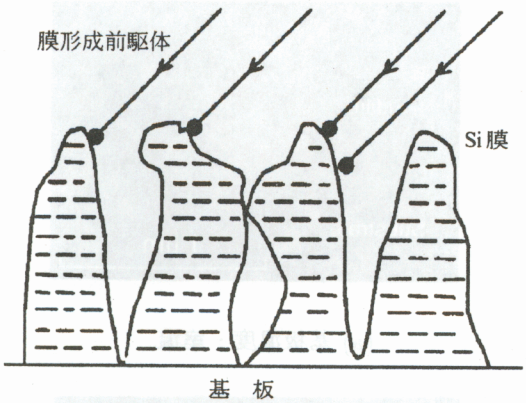


図 4.6　島状成長の概念図

が異なること、などが考えられるが、今後より詳細な検討が必要である。

4.3.3　プロセスにおけるパーティクルの発生

前項で述べたように、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4.7は、図4.5(b)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に成長したパーティクルが観察されている。また、SiH_4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。

このように大きく成長したパーティクルの基板上への付着は、現状の340ℓ/minというガス循環流量が小さすぎることが主な原因と考えられる。すなわち、3.3.4項で述べたガス循環システムによって電極後方の流れを効果的に吸引できていないために、プラズマ中で生成したミクロなパーティクルが電極表面近傍の高速流れにのって何度もプラズマ中を通過して成長し、遠心力により高速流れを離脱して基板に付着したものと推測できる。したがって、ガス循環流量の増大は、パーティクルの影響のないSi薄膜を形成する上で不可欠である。

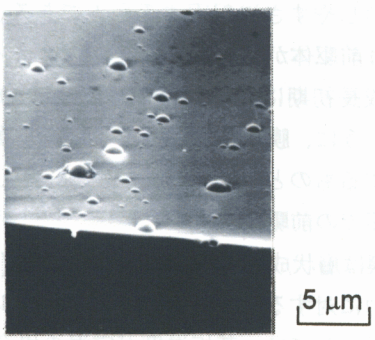


図 4.7　Si薄膜表面のパーティクル観察例 (投入電力：1000W)

4.4　パーティクル除去と成膜速度の高速化

本節では、成膜プロセスで発生するSiパーティクルの除去に関して、流れ解析および成膜実験の両面から検討を行い、成膜速度のさらなる高速化を試みた結果について述べる。また、高速形成したSi薄膜の結晶性の評価結果も示す。

4.4.1　電極回転・ガス吸引により生じる流れの解析

大気圧プラズマCVDによる成膜プロセスにおいては、プラズマ発生部に流れの乱れが生じると、反応種同士の重合によるパーティクルの発生や成長が促進されると考えられる。また、プラズマ中で生成された微小なパーティクルが、回転電極の表面近傍にある高速の流れにのって何度もプラズマ中を通過することにより成長していくことが推測できる。ある一定の大きさ以上に成長したパーティクルは、遠心力により電極表面近傍のガス流から離脱すると考えられるが、このようなパーティクルが膜中へ混入すると、膜特性を劣化させる要因となる。そのため、プラズマ発生領域の下流側で、電極表面に沿った流れを効果的に吸引することによって、気相中で成長したパーティクルを徹底的に除去することが重要である。前節における成膜実験では、流量が340ℓ/minのガス循環ポンプを用いていたが、SiH_4濃度を高濃度化する、あるいは、投入電力を大きくするという高速成膜条件では、基板上へのパーティクルの付着・堆積が問題であった。したがって、電極回転およびガス吸引による流れを評価することが必要である。

プロセスガス流れの解析方法

電極の回転およびガス吸引による流れの解析には、汎用熱流体解析ソフトPHOENICSを用いた。流れの基礎方程式は、質量、運動量、エネルギの保存の関係を示す連続の式、運動方程式、エネルギ方程式である。これらは、同一流体からなる系に質量不滅の法則、ニュートンの運動の第2法則、熱力学の第1法則を適用することによって導かれる。これらの方程式の数値計算手法としては、境界条件および初期条件の設定が容易で

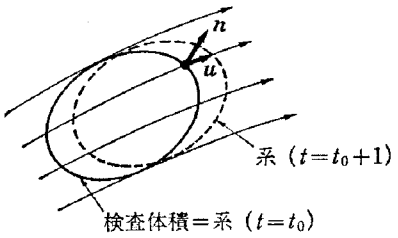


図 4.8　コントロールボリュームと系

かつ三次元流れへの拡張も容易なSIMPLE法（Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations）[39]を採用している。以下に、PHOENICSによる数値解析で用いられている流れの基礎方程式[40, 41, 42]および解析結果について述べる。

連続の式

流れの中に仮定するコントロールボリューム（検査体積）を図4.8に示す。コントロールボリュームの体積をΩ、流体の密度をρ、流速を$\boldsymbol{u}$、検査面の要素をdS、dSの外向き単位法線ベクトルを$\boldsymbol{n}$とすると、コントロールボリューム内の単位時間における質量の変化は$(\partial/\partial t)\int_\Omega \rho d\Omega$、またこのコントロールボリュームから単位時間に流出する正味の質量は$\int_{\partial\Omega}\rho\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{u}dS$である。これらの和は、流体の系の単位時間における質量の変化で、それは質量不滅の法則により0であるから、

$$\int_\Omega \frac{\partial\rho}{\partial t}d\Omega + \int_{\partial\Omega}\rho\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{u}dS = 0 \tag{4.1}$$

ガウスの定理を適用すれば、

$$\int_\Omega \left(\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla\cdot\rho\boldsymbol{u}\right)d\Omega = 0 \tag{4.2}$$

この式が任意のコントロールボリュームに対して成立するため、被積分関数を0とおくことができ、次式に示す連続の式（equation of continuity）が得られる。

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla\cdot\rho\boldsymbol{u} = 0 \tag{4.3}$$

運動方程式

上と同様にして、系の単位時間における運動量の変化は$(\partial/\partial t)\int_\Omega \rho\boldsymbol{u}d\Omega + \int_{\partial\Omega}\rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{u}dS$となり、これはニュートンの運動の第2法則により単位時間にこの系に作用した外力、すなわち物体力と表面力の和に等しいから、

$$\int_\Omega \frac{\partial}{\partial t}(\rho\boldsymbol{u})d\Omega + \int_{\partial\Omega}\rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{u}dS = \int_\Omega \rho\boldsymbol{f}d\Omega + \int_{\partial\Omega}\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\Phi}dS \tag{4.4}$$

ただし、$\boldsymbol{f}$は単位質量当たりの物体力、$\boldsymbol{\Phi}$は流体力の応力テンソルで

$$\boldsymbol{\Phi} = -p\boldsymbol{I} + \lambda(\nabla\cdot\boldsymbol{u})\boldsymbol{I} + 2\mu\boldsymbol{\Theta} \tag{4.5}$$

ここに、$\boldsymbol{I}$は単位行列、$\boldsymbol{\Theta}$はひずみ速度テンソルで、デカルト座標系では、

$$\boldsymbol{I} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{\Theta} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 2\frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial x} \\ \frac{\partial v}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y} & 2\frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y} \\ \frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z} & \frac{\partial w}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial z} & 2\frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix}$$

μは粘性係数、$\lambda = -2\mu/3$は第2粘性係数である。式(4.4)にガウスの定理を適用し、被積分関数を0とおけば、次の運動方程式（equation of motion）が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho\boldsymbol{u} + \nabla\cdot\rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{u} = \nabla\cdot\boldsymbol{\Phi} + \rho\boldsymbol{f} \tag{4.6}$$

エネルギ方程式

最後に、熱力学の第1法則

$$\delta Q = \delta E + \delta W \tag{4.7}$$

からエネルギ方程式を導く。この式は、ある系が一つのプロセスを行うときに、その外界から系に加えられた熱量δQが系の内部エネルギの増分δEと系の外界に対してした仕事δWの和に等しいことを示している。ここでいう内部エネルギは広義のもので、単位質量当たりの狭義の内部エネルギϵのほかに運動エネルギ$\boldsymbol{u}^2/2$、位置エネルギgz、さらに表面張力、電磁力などのエネルギを含む。また仕事も、系の境界において流体力のなす仕事のほかに表面張力、電磁力などの仕事を含む。

いま、表面張力、電磁力などが無視できるものとすれば、系の単位時間における内部エネルギの変化は、上と同様にして、$(\partial/\partial t)\int_\Omega e d\Omega + \int_{\partial\Omega} e\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{u}dS$となり、これは式(4.7)により系に加えられた仕事率と流入した熱流の和に等しいから、

$$\int_\Omega \frac{\partial e}{\partial t}d\Omega + \int_{\partial\Omega} e\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{u}dS = \int_\Omega \rho\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{f}d\Omega + \int_{\partial\Omega}\left(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\Phi}\cdot\boldsymbol{u} + k\frac{\partial T}{\partial n}\right)dS \tag{4.8}$$

ただし、$e = \rho(\epsilon + \boldsymbol{u}^2/2 + gz)$は単位体積当たりの広義の内部エネルギ、$k$は熱伝導率である。式(4.8)にガウスの定理を適用し、被積分関数を0とすれば、次のエネルギ方程式（energy equation）が得られる。

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \nabla\cdot e\boldsymbol{u} = \rho\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{f} + \nabla\cdot\boldsymbol{\Phi}\cdot\boldsymbol{u} + \nabla\cdot k\nabla T \tag{4.9}$$

解析結果

大気圧プラズマCVD装置本体は、長さ800mm、高さ500mmで、主に電極回転速度 5000rpm(周速度:78.5m/s)、吸引ダクト上面高さ 150mm(幅:200mm)、電極–基板間ギャップ(最小ギャップ) 500μm の条件で用いられている。図4.9は、本装置において、回転電極(直径300mm)の回転およびガス吸引によって電極周りおよびガス吸引ダクト内に生じる2次元流れを解析するため、主要な要素を単純化した解析モデルである。ここでは、ガス循環流量を変化させることで、装置内の流れおよび圧力分布に現れる影響を評価した。プロセスガスの流れは、図4.9の解析領域を解析目的に応じた格子に分割して計算した。なお、解析条件としては、プロセスガスの主成分であるヘリウムの室温における特性値を与え、ガス循環流量を340ℓ/min、1260ℓ/min(実際に成膜で使用するガス循環ポンプの流量)とした。

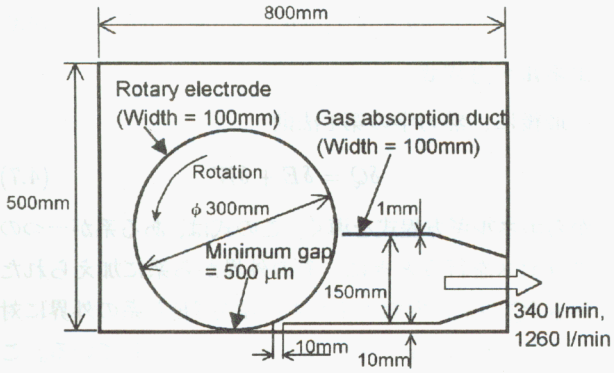


図 4.9　大気圧プラズマCVD装置の流れ解析モデル

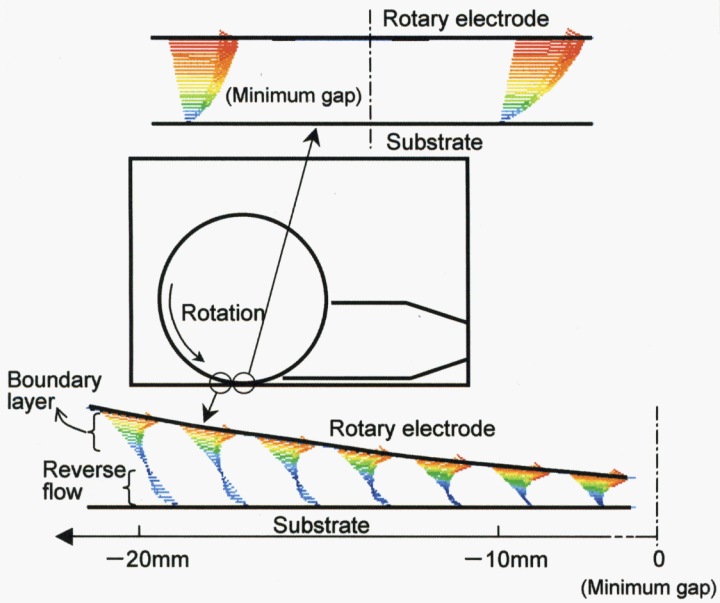
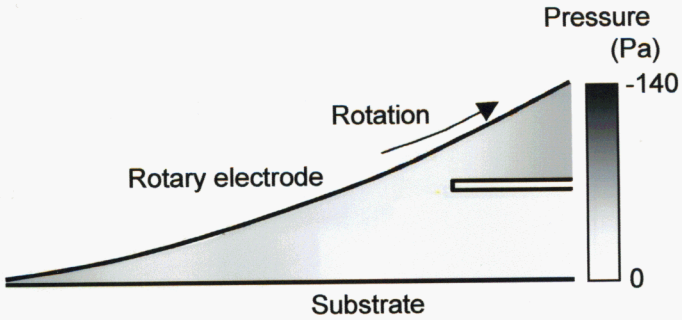
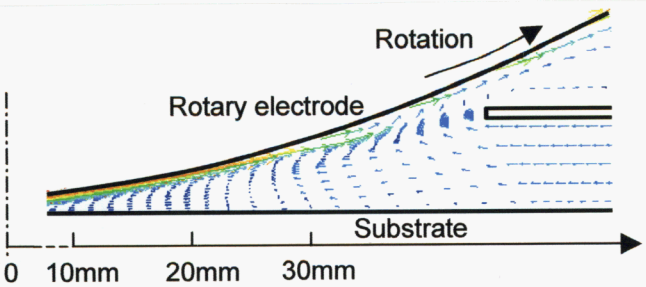


図 4.10　最小ギャップ部およびその上流側の流速分布のシミュレーション結果



(a) 圧力分布

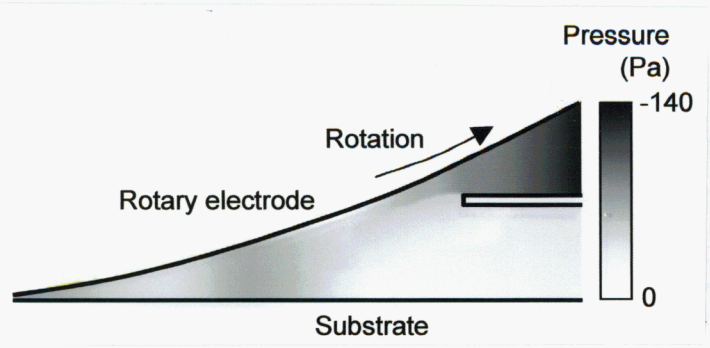


(b) 流速分布

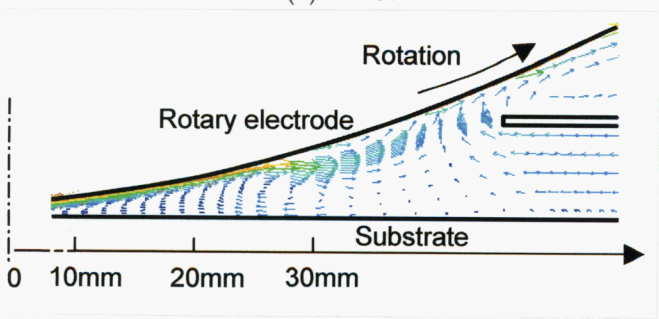
図 4.11　最小ギャップ部下流側のシミュレーション結果(ガス循環流量：340ℓ/min)

図4.10は、大気圧プラズマを発生させる最小ギャップ部およびその上流側における流れ解析の結果で、流速分布をベクトル表示したものである。最小ギャップ部においては、電極の回転方向によく整った流れが形成されている。これに対して最小ギャップ部の上流側においては、電極表面から500μm程度の厚さのガス層(境界層)は電極の回転方向と同方向に運動しているが、基板表面付近では逆方向の流れが生じている様子が分かる。電極の回転により、最小ギャップ部に向かってガスが圧縮されていく結果、最小ギャップ部の圧力はその上流側に対して高くなっていることが分かっており、その圧力差のために、基板表面付近において逆流が生じているものと考えられる。なおこの部分においては、ガス循環流量の違いによる変化は見られなかった。

図4.11および図4.12は、最小ギャップ部よりも下流側における解析結果である。図4.11はガス循環流量が340ℓ/minの場合、図4.12は1260ℓ/minの場合の結果で、それぞれ(a)に圧力分布を、(b)に流速分布のベクトル表示を示している。最小ギャップ部を通過したガスは、下流側に向かって膨張するため、ガス循環流量に



(a) 圧力分布



(b) 流速分布

図 4.12　最小ギャップ部下流側のシミュレーション結果 (ガス循環流量：1260ℓ/min)

より差はあるものの下流側では負圧となっている。その結果、基板表面付近においては、最小ギャップ部へ向かう逆流が生じている。また、図4.11および図4.12の(a)より、ガス循環流量が340ℓ/minよりも1260ℓ/minの方が、ガス吸引ダクトの吸引口における圧力差が明らかに大きくなっており、(b)からも、電極表面近傍の境界層の流れがより効果的に吸引されている様子が分かる。したがって、ガス循環流量を1260ℓ/minに大きくすることにより、気相中のパーティクルをより効果的に除去できるものと考えられ、Si薄膜表面にパーティクルが付着しないことが期待できる。

4.4.2　ガス循環流量の増大によるパーティクル除去

流れ解析の結果から、ガス循環流量を1260ℓ/minとすることで、膜表面へのパーティクル付着を低減できる可能性が示された。そこで本項では、実際に成膜実験を行い、形成されたSi薄膜表面をSEMで観察することにより、流れ解析結果の検証を行った。なお、基板の走査は行わず、成膜時間は30秒に統一して、ガス循環流量の違いによるSi薄膜表面のパーティクル量の比較を行った。表4.3にSi薄膜の作製条件を示す。

図4.13は、回転電極の軸方向から見たプラズマ発生部およびSi膜厚分布の概念図である。成膜部の構造

表 4.3　Si薄膜の作製条件

キャリアガス	He
H_2 濃度 (%)	1
SiH_4 濃度 (%)	0.1, 1, 5
プロセス圧力 (Torr)	760
基板	Corning # 7059
電極回転速度 (rpm)	5000
成膜ギャップ (μm)	300
ガス循環流量 (ℓ/min)	0, 340, 1260
投入電力(150MHz) (W)	300 ～ 2000
基板ステージ温度 (℃)	200

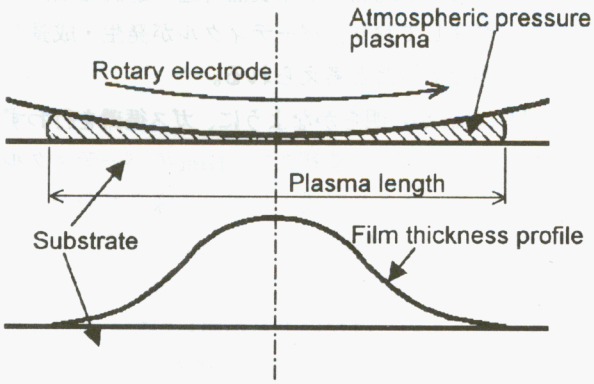
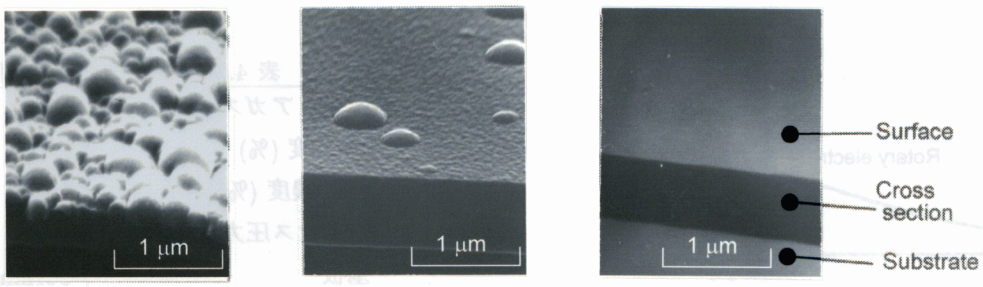


図 4.13　電極軸方向から見たプラズマ長さおよび膜厚分布の概念図

上、プラズマはガス流方向に図4.13に示すような広がり(以後、プラズマ長さ)を持っている。このプラズマ長さは、反応ガス濃度や投入電力によって変化する。一定の反応ガス濃度において、投入電力を大きくするとプラズマ長さも大きくなるため、プラズマ部の電力密度は投入電力に比例するわけではない。形成されるSi薄膜の膜厚は、中央の最小ギャップの位置で最も厚く、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。なお、次項以降で議論する成膜速度は、この中央部分の最大膜厚を成膜時間で除算することによって求めている。

図4.14は、2種類のガス循環ポンプ(ガス循環流量: 340ℓ/min, 1260ℓ/min)を用いて作製したSi薄膜について、膜厚が最も厚い中央部分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、ガス循環を行わずに作製したSi薄膜についても同様にSEM観



(a) ガス循環なし　(b) ガス循環流量：340ℓ/min　(c) ガス循環流量：1260ℓ/min

図 4.14　Si 薄膜表面の SEM 写真 (SiH_4：0.1%、投入電力：1000W、成膜時間：30s)

察を行った。SiH_4 濃度は0.1%、投入電力は1000W であり、プラズマ長さは40mm であった。この場合、図4.10～図4.12の流れ解析結果から、最小ギャップ部の上流側および下流側の基板表面付近の逆流発生部にプラズマが達しており、パーティクルが発生・成長しやすい状態であったと考えられる。

図4.14(a) から明らかなように、ガス循環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、ガス循環流量340ℓ/min で作製した (b) では、その断面が平滑であることから、膜成長がパーティクルによるものではないことが明らかであるが、表面には依然として (a) と同程度の直径のパーティクルが見られ、さらに、より微小なパーティクルの影響と思われる凹凸が観察される。これは、ガス循環流量の不足により、吸引除去されなかったパーティクルが、電極の回転によって再び成膜部に飛来して Si 薄膜表面に付着した結果と考えられる。一方、ガス循環流量1260ℓ/min で作製した (c) では、(b) で観察されたようなパーティクルや表面の凹凸が全く見られないことから、効果的にパーティクルを除去できていることが分かった。また、ガス循環流量を1260ℓ/min とすれば、SiH_4 濃度をさらに高濃度にした場合についても、形成される Si 薄膜表面にパーティクルが付着していないことが確認された。

以上の流れ解析および Si 薄膜の表面観察結果から、以後の成膜においてはガス循環流量1260ℓ/min の循環ポンプを用いた。

4.4.3　成膜速度の高速化

図4.15に、SiH_4 濃度0.1% の場合の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。電力密度は、プラズマ長さと電極–基板間ギャップの大きさからプラズマの体積を計算することにより求めた。投入電力を300W から大きくしていくと、それに伴って電力密度も増加するが、成膜速度は極大値を経て、その後は減少していくという結果が得られた。プラズマ長さは30mm 以上であるため、投入電力の大きさにかかわらずプラズマが最小ギャップ部前後の逆流発生領域に達しているが、プラズマ長さが大きいほどパーティクルの発生・成長は促進されると考えられる。したがって大電力投入時は、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増加し、成膜速度が減少したものと考えられる。

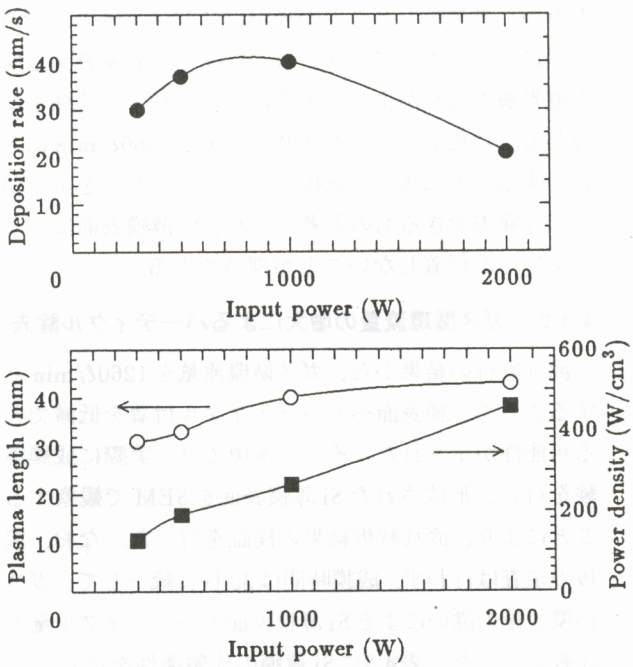


図 4.15　成膜速度、プラズマ長さ、電力密度の投入電力依存性 (SiH_4：0.1%)

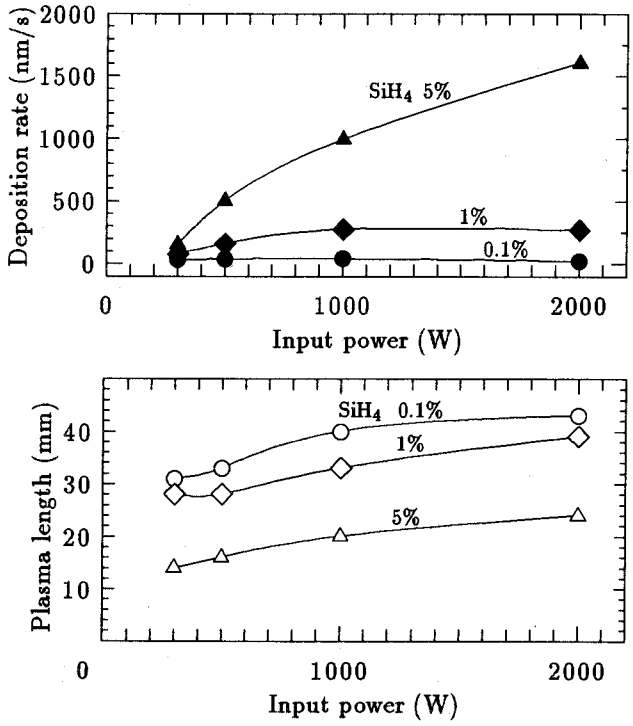


図 4.16　成膜速度、プラズマ長さの投入電力依存性 (H_2 : 1%、SiH_4 : 0.1, 1, 5%)

図4.16は、SiH_4濃度を最大5%まで濃くした場合の成膜速度およびプラズマ長さの投入電力依存性である。SiH_4濃度5%、投入電力2000Wの場合に、最大約1.6μm/sもの成膜速度が得られた。この成膜速度は、従来の低圧プラズマCVD法に比べて100倍以上高速である[19, 20, 21]。SiH_4 濃度を5%まで濃くするとプラズマ長さ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。また、この条件で基板を走査すると、27mm/sの走査速度で厚さ0.3μmのSi薄膜を形成できることになり、1m × 1mの大きさの基板を約37秒で処理することが可能である。低圧プラズマCVDにより厚さ0.3μmのSi薄膜を形成するにはおよそ3000秒程度を要することを考えると、この速度は極めて高速といえる。

以上の結果から、大気圧プラズマCVDにより従来の低圧プラズマCVDでは実現不可能な極めて速い成膜速度を達成できることが分かった。

4.4.4　Si薄膜の結晶性評価

レーザラマン分光法

レーザラマン分光法は、物質の同定、およびその構造評価を行う上で非常に有用な手法である[43]。

物質に周波数νの光を入射すると、散乱光として入射光と同一の周波数の光（レーリー散乱光）と共に物質特有の周波数ν_Rだけ変調を受けた光が観測される。この現象がラマン散乱であり、周波数シフトν_Rは物質の格子や分子の振動数に対応する。ラマン散乱のうち$\nu - \nu_R$の周波数成分はストークス（Stokes）散乱、$\nu + \nu_R$の周波数成分はアンチストークス（anti-Stokes）散乱と区別して呼ばれる。ストークス散乱では、入射光子のエネルギーのうち$\hbar\nu_R$（$\hbar$はプランク定数）が物質に与えられ、物質は励起状態に遷移する。逆に、アンチストークス散乱では励起状態の物質が光子にエネルギーを与え、物質は$\hbar\nu_R$だけ下のエネルギー準位へ遷移する。多くの場合、室温において物質振動はほとんど基底状態にあり、アンチストークス散乱の強度はストークス散乱に比べて極めて弱い。ラマン散乱に関与するエネルギー準位には、原子、分子の電子状態、分子の振動状態、回転状態に対応したものがあるが、電子エネルギー準位差は可視光のエネルギーに比べて大きいので、可視域近辺でのラマン散乱は主として振動、回転のエネルギー遷移に結びついたものである。したがって、ラマン散乱スペクトルから分子構造に関する有用な情報が得られる。固体や分子の格子振動や分子振動の振動数は、その物質に依存するため、ラマン散乱は物質や分子の同定に用いることができる。ラマン散乱と赤外吸収とは相補的な一面があり、入射光の散乱強度と吸収強度は、物質内部の振動モードの選択則により決定される[43]。

ラマン散乱光は、レーリー散乱光に比べて非常に微弱な光であるため、入射光としては一般にレーザ光が用いられる。本研究では、アルゴンイオンレーザの波長514.5nmの光を用いてSi薄膜の構造評価を行った。Siに対してラマン散乱測定を行うと、結晶Siではほぼ520cm^{-1}の位置に鋭いピークが生じる。これに対して、アモルファスSiでは、すべての振動モードが多少ともラマン活性となるため、ほぼ480cm^{-1}を中心にブロードで弱いピークを持つ[44]。

評価結果

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行った。図4.17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

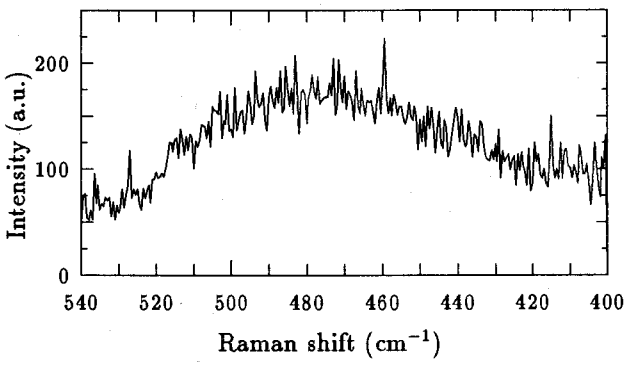


図 4.17　Si 薄膜のラマンスペクトル (SiH_4 : 0.1%、基板温度 : 200 ℃、投入電力 : 1000W)

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 4.17 と同様のラマンスペクトルが得られた。

4.5　まとめ

本章では、本研究で開発した大気圧プラズマ CVD 装置の基礎性能評価を行うとともに、基板表面に付着するパーティクルの除去に関して流れの数値解析および成膜実験の両面から検討し、本成膜法により得られる成膜速度について述べた。以下に得られた結果を列挙する。

1. 基板を走査することにより、基板の走査距離に応じた領域に Si 薄膜を作製することができた。
2. 基板を 200 ℃に加熱することにより、断面構造の均質な Si 薄膜を作製できた。
3. 電極の回転およびガス吸引による反応ガス流れの解析を行った結果、電極表面に沿って約 500μm の厚さの流れの境界層が存在することが分かった。そのため、回転電極真下の最小ギャップ部では整った流れが得られるが、その上流側および下流側においては、逆流や渦といった乱れが生じていることが明らかとなった。
4. さらに、ガス循環流量を 340ℓ/min から 1260ℓ/min に増加すれば、電極後方の流れを効率的に吸引でき、パーティクルの基板上への付着を防ぐことが可能であることが示唆された。
5. ガス循環流量の異なる循環ポンプを用いて実際に成膜した Si 薄膜の表面を SEM により観察した。その結果，電極回転数 5000rpm，成膜ギャップ 300μm に対して，ガス循環流量を 1260ℓ/min 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。
6. プラズマ長さがある一定値以上に大きくなると、投入電力を大きくしても成膜速度は増加せず、逆に減少することが分かった。これは、プラズマが電極前後の流れの乱れている部分に達した結果、気相中でパーティクルとなって成膜に寄与できない前駆体が増加したためと考えられた。
7. SiH_4 濃度 5%、水素濃度 1%、投入電力 2000W のとき、約 1.6μm/s の成膜速度が得られた。また、この条件で基板を走査すると、27mm/s の走査速度で厚さ約 0.3μm の Si 薄膜を形成できることが分かった。
8. 得られた Si 薄膜の結晶性を顕微ラマン分光分析により評価したところ、すべてアモルファス Si 薄膜であった。

第 5 章

高速形成a-Si:H薄膜の基礎物性評価

5.1 はじめに

一般にa-Si:H薄膜はSi原子のランダムな網目構造であり、結晶とは全く異なり構造に多様性がある。このため膜形成の再現性、膜構造の評価にも難しさがあり、最終的な膜構造制御を一段と困難なものにしている。しかし、a-Si:H薄膜中のダングリングボンドが水素によって終端されていることから、水素の含有率(C_H)が膜品質制御の一つの重要な因子になっている。一般にC_Hが低いほど膜は緻密になり、光学的バンドギャップ(以後、光学ギャップ、E_{opt})は小さくなり[45, 46]、また重要な特性であるキャリア移動度が大きくなることが知られている。このことは一見C_Hが低いほど高品質なa-Si:H薄膜であるように思えるが、一方でC_Hには最適値があり、例えば8%程度が望ましいとする実験結果も報告されている[47]。

また、種々の成膜条件で形成されたa-Si:H薄膜の電気・光学特性については、成膜条件をある範囲に限定(100%SiH_4原料、含有不純物濃度の範囲など)した場合に、特性が成膜速度と基板温度の二つのパラメータにより整理されることが示されている[45]。このことから、従来の低圧プラズマCVDプロセスでは、a-Si:H薄膜形成時の表面反応が、熱活性化型の表面反応速度と反応の生じる時間とのバランスによって決定されているものと推定される。つまり、高品質なa-Si:H薄膜の実現のためには、成膜速度を遅くしなければならない(1nm/s以下)ことを意味している。

一方、前章において、大気圧プラズマCVD法によりa-Si:H薄膜を形成した場合、10nm/s～1.6μm/sの成膜速度が得られたことを述べた。上で述べた従来の低圧プラズマCVDプロセスと同様の考え方をすると、このような高速成膜条件では、緻密なSiネットワークを形成するための時間が極めて不足するため、高品質なa-Si:H薄膜を得ることは困難と考えられる。しかし、基板の加熱およびパーティクルの除去によって断面構造の平滑なa-Si:H薄膜が得られていること、さらには、低圧プラズマと大気圧プラズマの本質的なエネルギ状態の相違を考え合わせると、a-Si:H薄膜成長過程に関して、従来の低圧プラズマCVDプロセスと同様な議論はできない。

本章では、前章において述べた高速形成a-Si:H薄膜がどのような物性を有しているのかに関する基礎的知見を得るために、膜の電気特性として光伝導度(σ_{ph})および暗伝導度(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}）の評価を行った結果を述べる。さらに、低圧プラズマCVD法により得られている一般的なa-Si:H薄膜の特性との比較・考察を行うとともに、本成膜法により高速形成したa-Si:H薄膜の特性を改善するための対策を検討する。

5.2 a-Si:H薄膜の作製方法

a-Si:H薄膜作製用基板としては、主にガラス基板（Corning# 7059）を用いた。ただし、赤外吸収分光分析用a-Si:H薄膜の作製には、Si(001)ウエハを使用した。

ガラス基板の洗浄は表5.1に示す手順で行った。本洗浄手順は、基本的には4.2節で述べた洗浄方法（表4.1）と同じである。ただし、超高純度ガス供給設備および超純水供給設備を有するクラス1のウルトラクリーンルーム[34]への装置移設に伴い、表4.1に示した洗浄後にウルトラクリーンルームまで基板を搬送する必要が生じたため、基板搬送に伴う基板の汚染を考慮して、表5.1に示すように超純水による洗浄・リンスを追加した。洗浄後の基板は、真空加熱オーブンにより乾燥・保存した。

一方、Siウエハ基板の洗浄は表5.2に示す手順で行った。本洗浄法により清浄な水素終端化面が得られる。

表5.2に示したSiウエハの洗浄法は、従来から用い

表 5.1　ガラス基板の洗浄手順(超音波洗浄)

洗浄液	洗浄温度	時間(分)	洗浄対称
ガラス基板用洗剤	室温	3	油脂成分、金属イオン等
精製水	室温	5	洗浄液
オゾン超純水(オゾン: 1ppm)	室温	10	有機物
超純水＋メガソニック	室温	10	洗浄液

表 5.2　Si ウエハの洗浄手順

洗浄液	薬液濃度	洗浄温度	時間(分)	洗浄対称
オゾン超純水	オゾン: 5ppm	室温	15	有機物、金属
$HF/H_2O_2/H_2O$/表面活性剤＋メガソニック	HF: 0.5% H_2O_2: 0.1%	室温	10	酸化膜、粒子、金属
オゾン超純水	オゾン: 1ppm	室温	10	有機物、洗浄液
$HF + H_2O$ (DHF)	HF: 0.1%	室温	15	酸化膜
超純水＋メガソニック		室温	10	洗浄液

表 5.3　Si 薄膜の作製条件

キャリアガス	He
H_2 濃度 (%)	1 – 5
SiH_4 濃度 (%)	0.1 – 5
プロセス圧力 (Torr)	760
基板	Corning # 7059, Si wafer
電極回転速度 (rpm)	5000
成膜ギャップ (μm)	500
ガス循環流量 (ℓ/min)	1260
投入電力(150MHz) (W)	500 – 2000
基板ステージ温度 (℃)	200
成膜速度 (nm/s)	30 – 1600

られてきたRCA洗浄と比較して、(1) 工程数が少ない、(2) 使用薬液の濃度が薄い、(3) 全行程が室温で行われる、という特徴があり、RCA洗浄と同等の微粒子や金属、有機物の除去能力があることがすでに確認されている。オゾン水は低濃度のオゾンを含んでいるだけであるにも関わらず、強い酸化力があるため、有機物や金属を酸化（イオン化）して除去する。また、HFとH_2O_2の混合溶液を用いることによりシリコン表面を少量エッチングして微粒子をリフトオフするが、これに界面活性剤やMHz帯の周波数をもつメガソニック振動を併用することで、微粒子のシリコン表面への再付着を防いでいる。

表5.3は、電気・光学特性評価に用いたa-Si:H薄膜の成膜条件である。評価用のa-Si:H薄膜は、すべてガス循環流量1260ℓ/min、基板温度200℃、電極回転数5000rpmの条件で形成した。前章の結果から成膜速度としては30～1600nm/sの値が得られている。なお、この成膜速度は、基板を固定して膜形成を行った時の最大膜厚を成膜時間で割り算して得られた値である。表5.3に示す条件で、基板を走査して成膜することにより、膜厚約300～800nmのa-Si:H薄膜が得られた。

成膜の手順は、図4.1に示した通りである。成膜時以外は、装置内部は常にターボ分子ポンプにより排気した。基板ステージは常時200℃程度に加熱し、輻射熱を用いて電極表面も加熱することで、内壁等からの不純物が基板加熱ステージや電極表面に付着しないように注意した。

5.3　a-Si:H 薄膜の評価方法

本成膜法により高速形成したa-Si:H薄膜の基礎物性評価としては、電気特性として光伝導度(σ_{ph})および暗伝導度(σ_d)、光学特性として吸収係数(α)および光学ギャップ(E_{opt})の評価を行った。σ_{ph}の測定にはAM1.5、100mW/cm^{2}での疑似太陽光を用いた。また、αとE_{opt}はa-Si:H薄膜の透過、反射スペクトルより算出した。なお、E_{opt}の導出には通常用いられるTaucプロット($\hbar\nu$ - $(\alpha\hbar\nu)^{1/2}$)よりも直線性に優れた($\hbar\nu$ - $(\alpha\hbar\nu)^{1/3}$)

を使用した。さらに、2000～2100cm^{-1} 付近のSi-H伸縮モードに伴う赤外吸収スペクトルより、膜中水素濃度(C_H)や水素結合状態(SiH_2/SiH比)についても評価を行った。

以下に、それら測定法の測定原理を述べる[3, 35]。

5.3.1 電気伝導度測定法

暗伝導

一般にアモルファス半導体の直流電気伝導には熱活性化型伝導と局在準位間のホッピング伝導があり、伝導機構は薄膜の構造と密接な関係がある[36]。アモルファス半導体では、ダングリングボンドや構造の揺らぎなどの欠陥に起因する局在準位が多数存在する。そのため電気伝導はバンド間だけに定義できず、局在準位間でのホッピングが大きく影響してくる。ホッピング伝導は局在準位間を通り道として起こる伝導であり、最近接ホッピングと広範囲ホッピングに分けられる。アモルファス半導体では、移動度端付近に構造の揺らぎに起因する局在準位が存在し、図5.1のようにバンド端が裾を引いた形になっていると考えられる。この局在準位はすそ準位とも呼ばれ、最近接ホッピングの通り道となる。また、フェルミ準位付近にはダングリングボンドに起因する局在準位が存在するとされている。この準位を介した伝導が、広範囲ホッピングである。したがって、アモルファス半導体での電気伝導の形態は、バンド伝導、最近接ホッピング、広範囲ホッピングに分類できる。

電子が熱的に伝導帯に励起されると、バンド伝導が

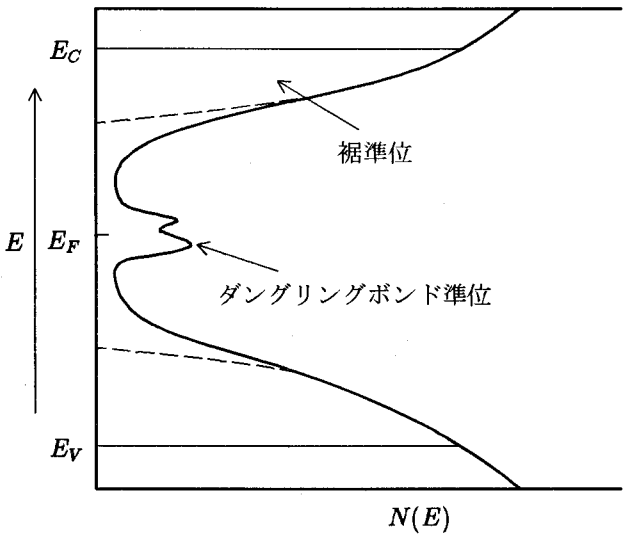


図 5.1　a-Si:Hのバンドモデル

生じる。この時の電気伝導度は温度の関数として次式のように表せる。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \tag{5.1}$$

電気伝導度は試料固有の値σ_0と、伝導帯とフェルミ準位のエネルギー差$E_0 = E_C - E_F$によって定義される。一般に、真空蒸着法やスパッタ法によって形成されたアモルファスSi薄膜においては、高温では移動度端（図5.1におけるE_C）への熱励起を含んだバンド伝導が観察され、また低温では、バンド伝導から広範囲ホッピング伝導へと移行する[35]。この広範囲ホッピング伝導に関与している局在準位は、ダングリングボンドであると考えられている。しかしプラズマCVD法によって形成されたa-Si:H薄膜では、ダングリングボンドが水素によって終端されているため、低温における広範囲ホッピング伝導は観察されない。a-Si:H薄膜においては、一般に、高温（240K以上）ではバンド伝導、低温では裾準位を介した最近接ホッピング伝導が見られる[1]。したがって、常温においては、主にバンド伝導が観察されると考えられが、構造の乱れの大きいa-Si:H薄膜ほど裾準位の密度が高くなるため、最近接ホッピング伝導の割合が増加することによって暗伝導度も大きくなることが考えられる。

光伝導

半導体にバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、電子正孔対が生成される。その結果、キャリア数の増加や伝導度の上昇などの現象が引き起こされる。光電流i_pは、光励起下での電流で暗電流の差によって、次式で定義される。

$$i_p = e\mu F \Delta n \tag{5.2}$$

ここでμ、Fはそれぞれ移動度、電場を表す。Δnは光励起によって余分に作られたキャリア数で、生成率Gおよびキャリアの寿命τを用いて次のように表される。

$$\Delta n = G\tau \tag{5.3}$$

ここでGは、

$$G = N_0\eta(1-R)\{1-exp(-\alpha D)\} \tag{5.4}$$

であり、N_0、R、η、α、Dはそれぞれ入射光の単位面積当たりのフォトン数、反射率、量子効率、光吸収率、試料厚さである。

電極は通常用いられる表面電極で、その間隔をd、電極間に与える電圧をV_0とすると、i_pは式(5.2)～(5.4)から、

$$\frac{i_p d}{eN_0V_0} = \eta\tau\mu(1-R)\{1-exp(-\alpha D)\} \qquad (5.5)$$

で表される。R、αDが1よりも十分小さいとき（光の透過長が試料厚さよりも大きい場合）、i_pは、

$$\frac{i_p d}{eN_0V_0} \cong \eta\tau\mu\alpha D \qquad (5.6)$$

で表される。i_pの測定で得られる物理量は、η、τ、μ、αの積となる。

次に、光伝導の基本的過程（光励起、捕獲、再結合）について考える。光励起は、バンドギャップより大きなエネルギーをもつ光が照射された場合、価電子帯の電子が伝導帯に励起され伝導電子数が増加する現象である。しかし、半導体中に存在する欠陥準位は、生成されたキャリアを捕獲し、かつ再度熱的に励起可能な準位においては、捕獲した電子を再度放出する。一方、捕獲した電子を熱的に励起できない準位においては、その準位で電子と正孔が再結合し、キャリアは消滅してしまう。この過程を再結合という。このような現象が同時に起こっていると考えると、伝導電子数は次式のように記述される。

$$n = G - \frac{n}{\tau_n} - \frac{dn_t}{dt} \qquad (5.7)$$

ここで、τ_nは伝導電子の寿命（再結合速度の逆数）、n_tは捕獲電子数を示している。右辺の第1項はバンド間遷移による電子・正孔対の生成、第2項は再結合準位での電子正孔の再結合、第3項は電子の捕獲準位への捕獲とその準位からの伝導帯への再放出を示している。この式からわかるように、キャリア生成率が同じであれば、捕獲および再結合によるキャリアの消失が少ないほうが光励起で生成される伝導電子数nが多く、光伝導度が高いということになる。

定常状態では、$dn/dt = dn_t/dt = 0$であるから、

$$G = \frac{n}{\tau_n} \qquad (5.8)$$

となり、これは式(5.3)と同じものである。したがって、光伝導度σ_{ph}は式(5.2)より次式のように表わせる。

$$\sigma_{ph} = ne\mu \qquad (5.9)$$

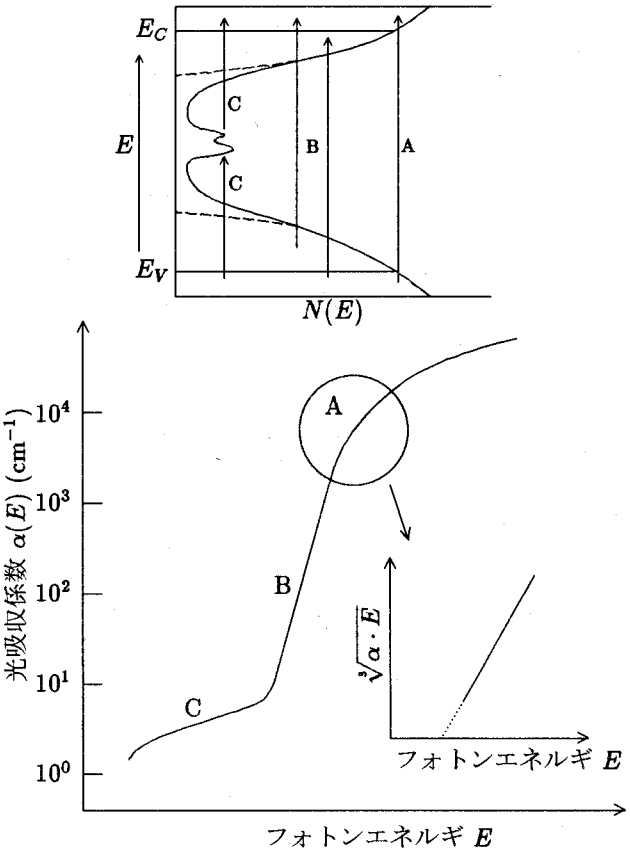


図 5.2　a-Si:H の光吸収スペクトルの概形

また、暗伝導度も同様に次式のように表わせる。

$$\sigma_d = n'e\mu \qquad (5.10)$$

ここで、n'は熱励起によって生成された伝導電子数である。光伝導度と暗伝導度の比σ_{ph}/σ_dは、

$$\sigma_{ph}/\sigma_d = n/n' \qquad (5.11)$$

となり、光励起によって生成された伝導電子数の割合がわかる。この値を一般に光感度と呼び、キャリアの捕獲や再結合の準位数を比較する目安として用いる。

5.3.2　光学吸収測定法

a-Si:H 薄膜の基礎吸収端付近での吸収係数スペクトルの概形を図5.2に示す[3]。図中でAと記述した領域は、一般にTauc(タウツ)領域とよばれており、拡がった価電子帯と伝導帯間の光学的電子遷移にもとづくものとされ、次式のような近似的スペクトル形状をもつ。

$$\alpha(E)E \propto (E - E_{opt})^2 \qquad (5.12)$$

ここで、$\alpha(E)$は吸収係数、E_{opt}は光学ギャップと呼ばれる特性エネルギである。通常アモルファス半導体の

エネルギギャップはこの光学ギャップで定義される。式(5.12)において、右辺の二乗を三乗とする場合もあり、本研究では三乗としている。これは、E_{opt}を求める際、$(\alpha E)^{1/3}$プロットの方が$(\alpha E)^{1/2}$プロットよりも経験的に直線性がよいためである[37]。

次に、図5.2でBと示された領域はUrbach領域とよばれ、

$$\alpha(E) \propto \exp(E/E_u) \tag{5.13}$$

という指数関数型のスペクトル形状をもっている。ここで、E_uはUrbach裾エネルギーと呼ばれる。この領域では、バンド裾状態と拡がったバンド間の遷移にもとづくものと考えられる。さらに、Cの領域は、構造欠陥の関与した光学的電子遷移によるものと解釈できる。

本研究では、作製したa-Si:H薄膜の透過率T、反射率Rを測定して次式により各波長での吸収係数αを求めた。

$$\alpha(E) = \frac{log\frac{T}{1-R}}{d \cdot loge} \tag{5.14}$$

ここで、dはa-Si:Hの膜厚を示している。次に、この式より求められたαを用いて、式(5.12)をもとに$(\alpha\hbar\nu)^{1/3}$プロットから光学ギャップを求めた。a-Si:Hにおいては光学ギャップと膜中の水素濃度には比例関係が成り立つといわれており[38]、光学ギャップを調べることで水素化の度合いを評価することも可能である。

5.3.3 赤外吸収分光法

赤外線は分子の基底電子エネルギー状態における回転および振動のエネルギー準位間の遷移を促進するため、赤外吸収分光法は分子構造の決定に広く用いられている。a-Si:H薄膜中の水素の絶対定量は、^{15}Nイオンと水素との共鳴核反応により生じるγ線を検出することによって可能であるが、設備が大がかりになるため、通常はこの方式で定量した値と、Siと結合した水素による赤外吸収量との比較で定数を求め、その定数を用いて赤外吸収スペクトルから水素濃度を算出する。赤外吸収スペクトルの一例を図5.3に示す[3]。2000～2100cm^{-1}付近の吸収帯は伸縮モード、800～900cm^{-1}付近の吸収帯は変角モード、630cm^{-1}付近の吸収帯は横揺れモードを示している。また、水素濃度の算出式を次に示す。

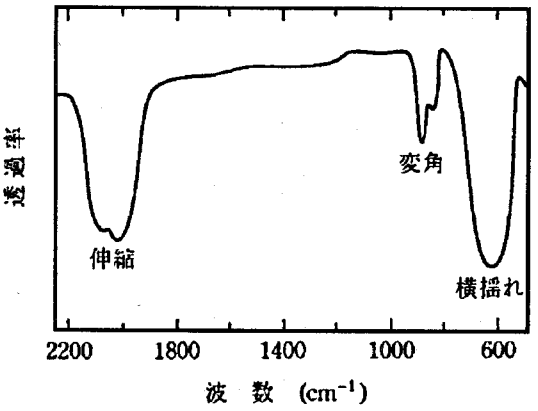


図 5.3　a-Si:Hの赤外吸収スペクトルの一例

$$C_H = A \times \int \alpha(\omega)/\omega d\omega \tag{5.15}$$

ここで、C_Hは結合水素濃度、αは赤外吸収係数、ωは赤外光の周波数、Aは定数で、伸縮（ストレッチング）モードから求めるときは$1.4\times10^{20}cm^{-2}$、横揺れ（ロッキング）モードから求めるときは$1.6\times10^{19}cm^{-2}$の値がよく用いられる[3]。本研究では2000～2100cm^{-1}付近の伸縮モードを用いて膜中の結合水素量を求めている。2000cm^{-1}付近のピークはSi–H、2100cm^{-1}付近のピークはSi–H$_2$の伸縮モードに起因している。2000cm^{-1}付近の赤外吸収が2100cm^{-1}付近のそれに比べて大きいほど、キャリアの輸送特性が優れ、デバイス特性も良いとされている。

吸収係数$\alpha(\omega)$の算出は測定から得られた透過率Tを次式に代入して求めている。

$$\alpha = \frac{log\frac{1}{T}}{d \cdot loge} \tag{5.16}$$

ここで、dはa-Si:Hの膜厚である。また、a-Si:Hの密度を約2.35 × 0.95g/cm^3、Siの原子量を28.1、アボガドロ数を6.02 × 10^{23}として、膜中の結合水素濃度C_Hを求めている。一般に、a-Si:H薄膜のC_Hは10～30%である[3]。

5.4 各種成膜パラメータによる電気・光学特性の変化

5.4.1 電気特性のSiH$_4$濃度・投入電力依存性

電気伝導度のSiH$_4$濃度・投入電力依存性を図5.4に示す。水素濃度は1%および5%とし、また投入電力は500、1000、2000Wで成膜した。一般にa-Si:H薄膜においては、σ_{ph}が$10^{-7}<\sigma_{ph}<10^{-4}\Omega^{-1}cm^{-1}$、$\sigma_d$が$10^{-11}<\sigma_d<10^{-10}\Omega^{-1}cm^{-1}$である[3]。図5.4より、データにはばらつきがあり、また水素濃度による差も少し見られるが、σ_{ph}は10^{-4} ～ $10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$の値が、また$\sigma_d$は

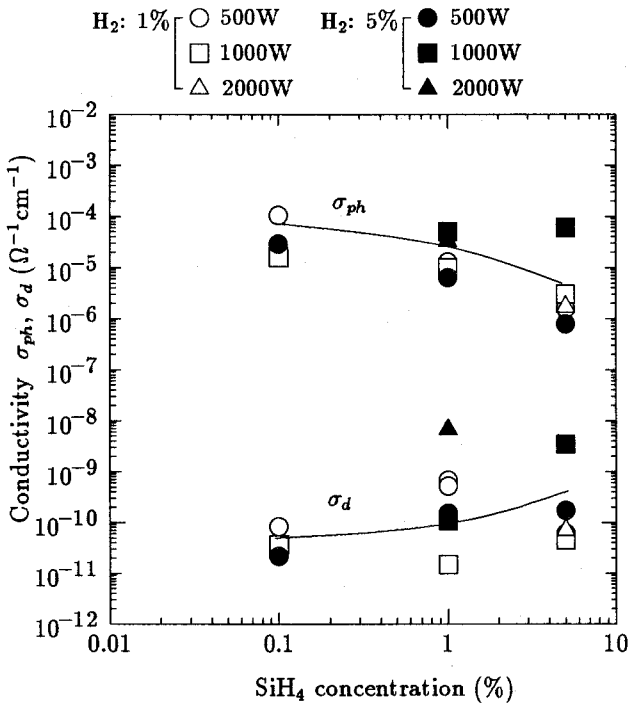


図 5.4　電気伝導度のSiH_4濃度・投入電力依存性

$10^{-10} \sim 10^{-9}\Omega^{-1}cm^{-1}$となっており、一般的なa-Si:H薄膜と同等の値であることがわかる。この結果から、パーティクルの膜中への混入やパーティクルの堆積した膜とはなっておらず、さらに、微結晶などの結晶成分を含まない薄膜が形成されていると考えられる。SiH_4濃度の増加に伴う電気伝導度の変化については、前述したようにパーティクルなどの影響によるものではなく、a-Si:H薄膜の組成（膜中水素濃度）や構造・欠陥密度などの影響を受けていると考えられる。

また、例えば、太陽電池への応用において重要な光感度（σ_{ph}/σ_d）としては、SiH_4濃度の増加とともにその値は減少しているものの、3～6桁程度の値が得られていることもわかる。特にSiH_4濃度0.1%での6桁の光感度の値（1.27×10^6）については、一般的な低圧プラズマCVDによる高品質a-Si:H薄膜と比較しても遜色のない優れた特性であり[45]、大気圧プラズマCVDによって、デバイスグレードのa-Si:H薄膜の形成が可能であることがわかった。

5.4.2　光学特性のSiH_4濃度・投入電力依存性

次に、これらのa-Si:H薄膜の光学特性の評価を行った。図5.5に吸収係数の投入電力依存性を示す。投入電力の増加に伴って、吸収係数が全体的に増加していることが分かる。この吸収係数より算出したE_{opt}を図5.6に示す。E_{opt}は1.5～1.6eV（Taucプロットでは1.6～1.7eV程度に相当）であり、一般的な低圧プラズマCVDによるa-Si:H薄膜に比べて小さめである[45]ことが分かった。SiH_4濃度によりばらつきがあるが、図5.5における投入電力増加に伴う低エネルギ側の吸収係数増加傾向に対応した、E_{opt}の減少傾向も見られる。

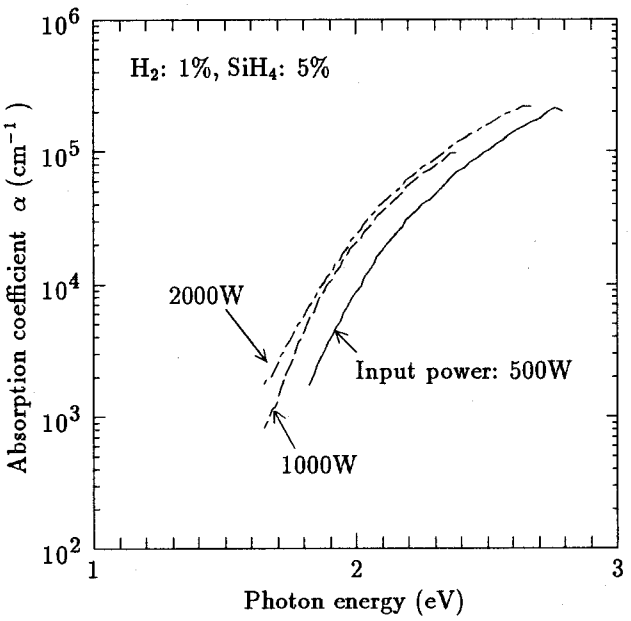


図 5.5　吸収係数の投入電力依存性

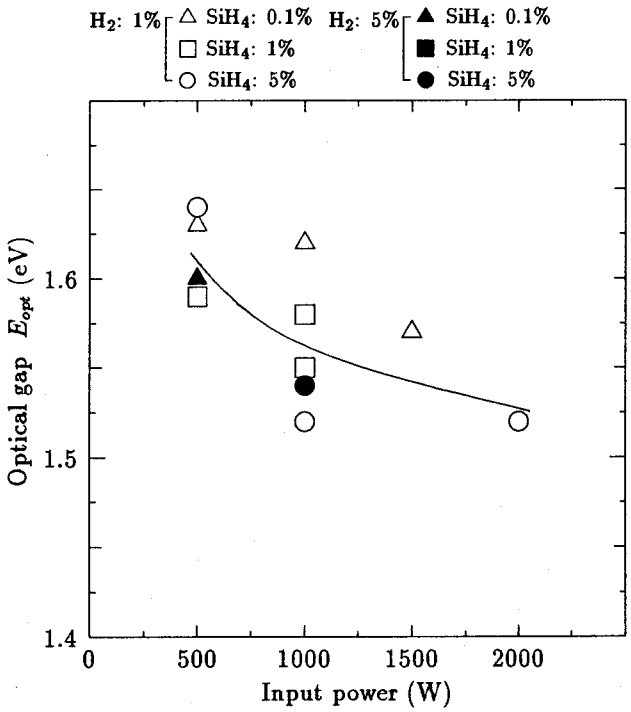


図 5.6　E_{opt}の投入電力・SiH_4濃度依存性

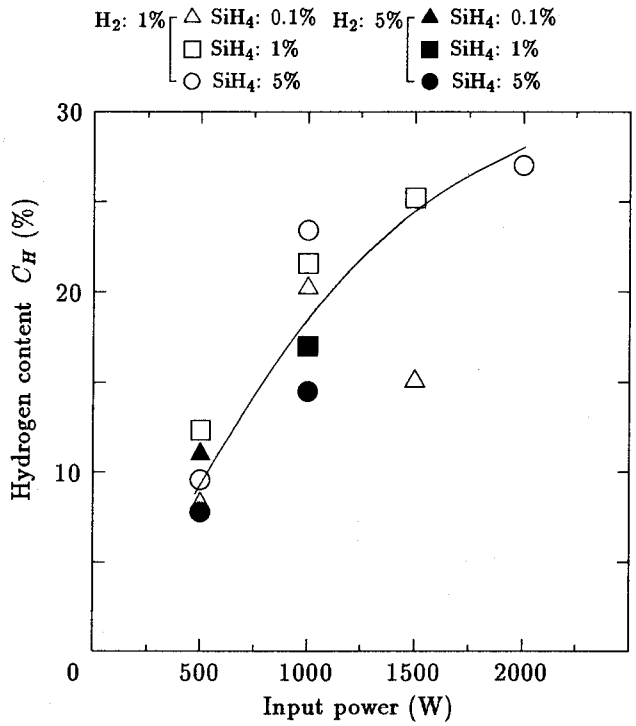


図 5.7　C_H の投入電力・SiH_4 濃度依存性

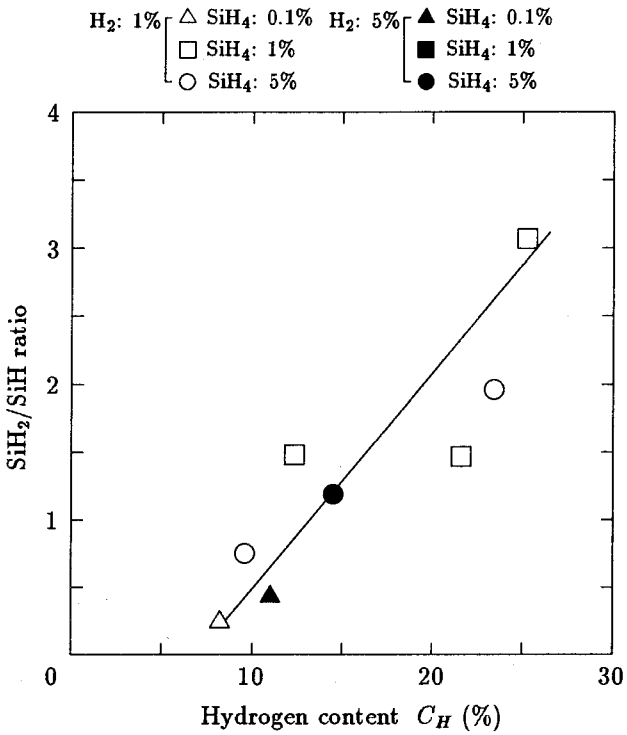


図 5.8　C_H と SiH_2/SiH 比の関係

E_{opt} は膜中の含有水素の影響を強く受けることから、その濃度の大きく変化していることが予想される。そこで、a-Si:H 薄膜中の水素濃度を評価した。結果を図5.7に示す。投入電力の増加とともに含有水素濃度が10% から25% へと増加していることが分かった。この含有水素濃度の値は、低圧プラズマ CVD による a-Si:H 薄膜と比較するとやや大きいといえる。

また、膜中の含有水素濃度と膜中水素の結合状態（SiH_2/SiH 比）との関係を図5.8に示す。SiH_2/SiH 比が大きい程、Si-Si ネットワークが少なく、ダングリングボンド等の欠陥密度も大きいことが考えられる。図5.8より、含有水素濃度が増加するにしたがって SiH_2/SiH 比も増加している。図5.7と合わせて考えると、投入電力が大きい程 SiH_4 の分解（SiH_4 分子からの H の脱離）が進むとともに成膜速度も増加し、その結果、形成された a-Si:H 薄膜中にダングリングボンドや構造の乱れに基づく欠陥が多く取り込まれたと推測できる。

さらに、図5.9に a-Si:H 薄膜中の含有水素濃度と E_{opt} の関係を示す。これより、E_{opt} は含有水素濃度に対して負の相関を示していることが分かる。通常の低圧プラズマ CVD による a-Si:H 薄膜では、C_H とともに増加する Si-H 結合の影響のために E_{opt} は大きくなる傾向があるが、大気圧プラズマ CVD により形成した a-Si:H 薄膜は逆の傾向を有している。このことから、構造の乱れによるバンド裾準位密度の増加が E_{opt} の減少を引き起こしていることが推測できる。

以上の結果から、一般的な低圧プラズマ CVD による a-Si:H 薄膜と比較して、大気圧プラズマ CVD により高速形成した a-Si:H 薄膜では、C_H が高めであるにもかかわらず E_{opt} は逆に低めであり、ダングリングボンドや構造の乱れに起因する欠陥密度がやや大きいものと考えられる。しかし、低圧プラズマ CVD とは全く異なる成膜条件であるにもかかわらず、ほとんど遜色のない優れた電気・光学特性を有しており、大気圧プラズマ CVD によりデバイスグレード a-Si:H 薄膜を高速成膜できる可能性があることが分かった。

5.5　電気・光学特性の成膜速度依存性

一般に、低圧プラズマ CVD により形成された a-Si:H 薄膜の物性は、その成膜速度および基板温度に大きく影響を受けることが知られている [46]。これは、表面への膜形成前駆体の供給速度と表面での様々な反応の速度との関係で、a-Si:H 薄膜中の構造緩和や C_H が変化するためである。前項で述べたように、大気圧プラズマ CVD では、低圧プラズマ CVD と比較して成膜速

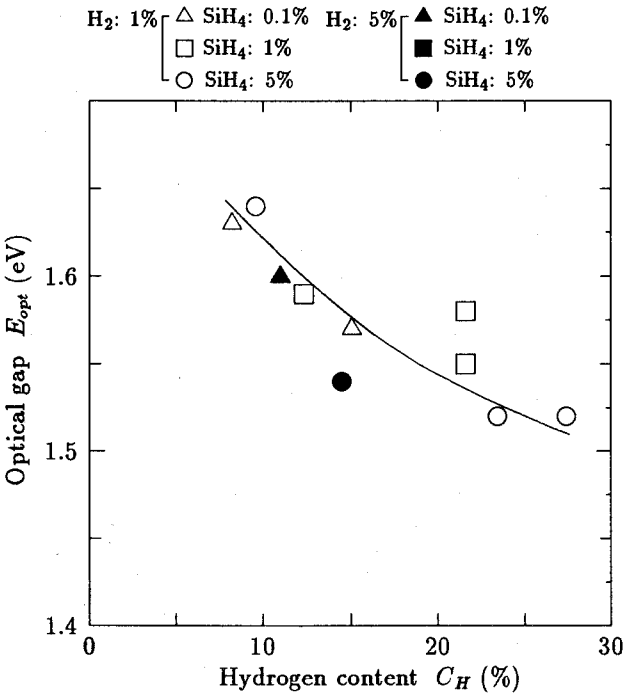


図 5.9　C_H と E_{opt} の関係

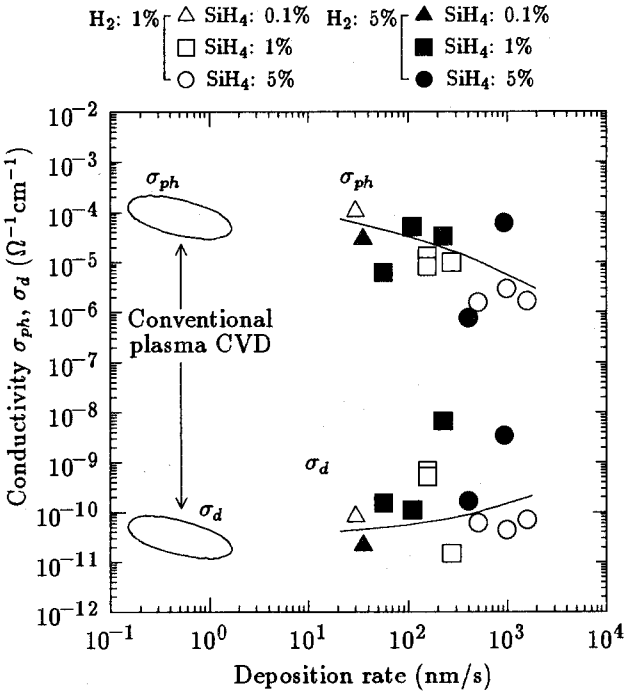


図 5.10　電気伝導度の成膜速度依存性

度が非常に大きいため膜の構造緩和が不十分で、その結果構造の乱れが大きくなることが予想できる。そこで、電気・光学特性を成膜速度に対して整理し、低圧プラズマCVDとの比較を行った。

5.5.1　電気特性の成膜速度依存性

図5.10に、本成膜法により様々な条件で形成したa-Si:H薄膜の電気伝導度の成膜速度依存性を示す。成膜速度の増加に伴ってσ_{ph}および光感度が減少傾向にある。これより、低圧プラズマCVDによるa-Si:H薄膜と同様に、成膜速度の増加により電気特性が低下することが分かった。これは、キャリアの再結合中心（ダングリングボンド等）の密度が成膜速度の増加とともに増加したためと推測できる。しかし、3桁程度も速い0.3μm/sという成膜速度においても6桁以上の光感度が、また、1.6μm/sの最大成膜速度の条件でも4桁以上の光感度が得られており、優れた電気特性を有していることが確認できる。

この結果から、低圧プラズマCVDと大気圧プラズマCVDでは、その成膜メカニズムが根本的に異なっていることが推測できる。一般に、低圧プラズマCVDでは、投入電力を大きくして成膜速度を1nm/s以上に速くすると、膜の電気特性が極端に低下する。これは、基板温度による膜構造緩和およびダングリングボンドの終端が困難になること、および、プラズマ中で発生するSiのパーティクルが膜中に取り込まれることにより、膜構造が疎になるとともに欠陥密度が増加することが主な原因である。しかし、本成膜法では、成膜速度が3桁程度も速いにもかかわらず低圧プラズマCVDによるa-Si:H薄膜とほぼ同等の電気特性が得られている。このことから、基板温度のみでなく、大気圧プラズマ中の各種ラジカルの活性度や、大気圧プラズマのガス温度が膜構造の緩和を促進し、バンド裾準位密度およびダングリングボンド等の再結合中心密度の低減に寄与しているものと考えられる。また、ガス循環システムにより大気圧プラズマ中で発生するパーティクルを効果的に除去していることも大きく寄与していると考えられる。

5.5.2　光学特性の成膜速度依存性

図5.11は、H_2濃度、SiH_4濃度および投入電力の異なる条件（成膜速度: 0.04, 0.3, 1.0, 1.6μm/s）で作製したa-Si:Hの吸収係数の変化である。膜構造の乱れに関係する低エネルギ領域では、成膜速度が速い程吸収係数が大きくなっているが、ダングリングボンドに関係すると考えられる高エネルギ領域においては、吸収係数はほぼ等しいことが分かる。このことから、成膜速度によらず膜形成ラジカルの形態はほぼ同じである

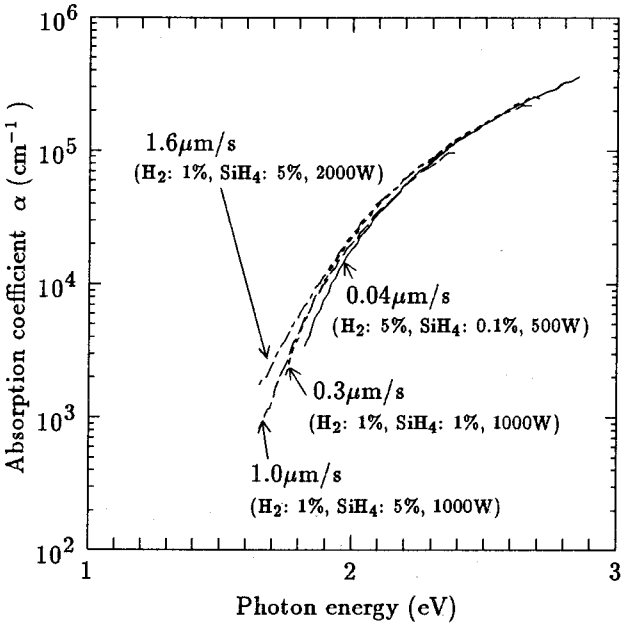


図 5.11　吸収係数の成膜速度依存性

が、成膜速度が増加すると膜構造緩和が不十分となり、バンド裾準位密度が増加すると考えられる。

次に、図5.12にE_{opt}の成膜速度依存性を示す。低圧プラズマCVDによるa-Si:H薄膜では、成膜速度の増加とともにE_{opt}は増加するが、本成膜法では成膜速度が増加するとE_{opt}は小さくなり、逆の傾向を持ってい

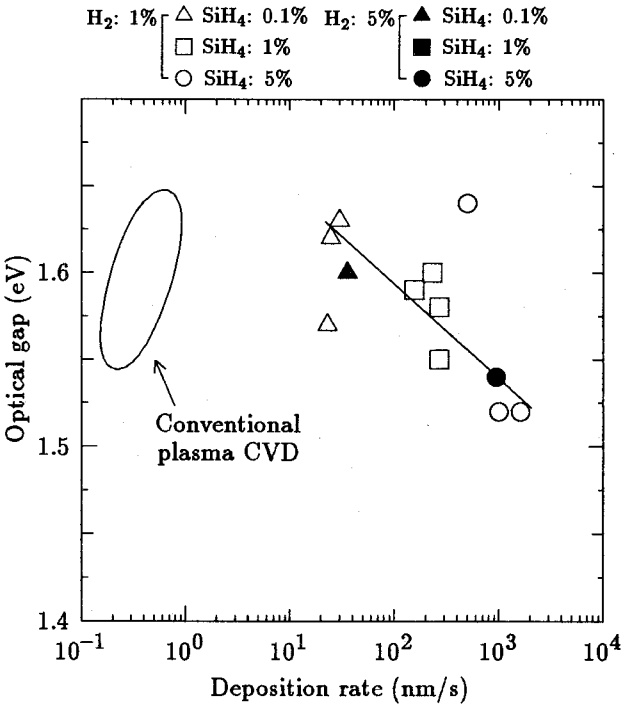


図 5.12　E_{opt}の成膜速度依存性

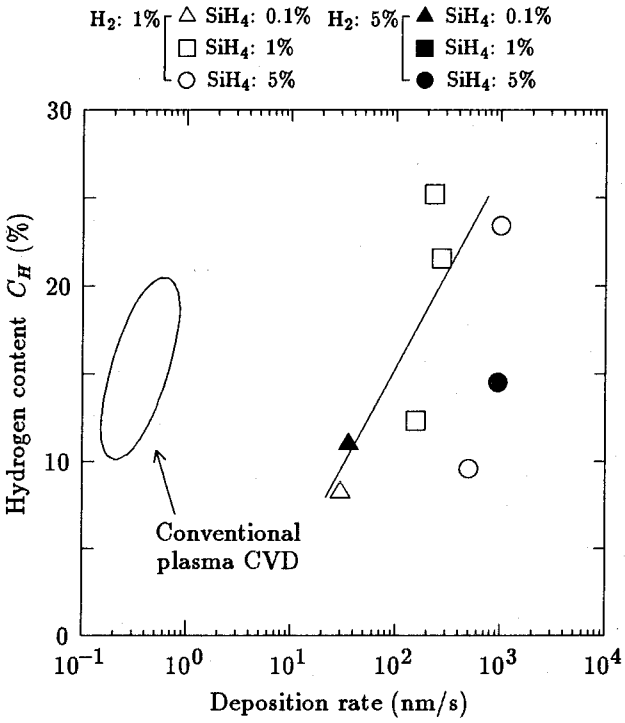


図 5.13　C_Hの成膜速度依存性

る。また、図5.13にC_Hの成膜速度依存性を示す。C_Hは、一般的なa-Si:H薄膜と同様に成膜速度とともに増加する。しかし、成膜速度が3桁程度も異なっていることを考えると、C_Hは比較的少ないといえる。

これらのことから、大気圧プラズマ中において水素の脱離の進んだ高次分解SiH_4（SiH、SiH_2等）が膜形成に主に寄与しているラジカルであり、それらのラジカルが大量に表面に供給されるため膜構造が十分に緩和されない結果、バンド裾準位密度が増加してE_{opt}を減少させているものと推測できる。また、大気圧プラズマ中にはHeの原子が大量に存在し、Heの中性ラジカルや水素ラジカル（原子状水素含む）も高密度に存在すると考えられ、これらが膜成長表面からの水素の脱離等の表面反応に寄与している可能性が考えられる。

最後に、図5.14に膜中水素の結合状態（SiH_2/SiH比）の成膜速度依存性を示す。C_Hと同じく成膜速度に伴い増加している。成膜速度が100nm/s以上においては、SiH_2/SiH比の値は一般的なa-Si:H薄膜に比べて大きくなっており、Si-Si結合の少ない乱れた構造となっているといえる。しかし、ダングリングボンドは効果的に終端されており、電気特性の極端な低下を抑止しているものと考えられる。

以上の結果から、大気圧プラズマCVD法により高

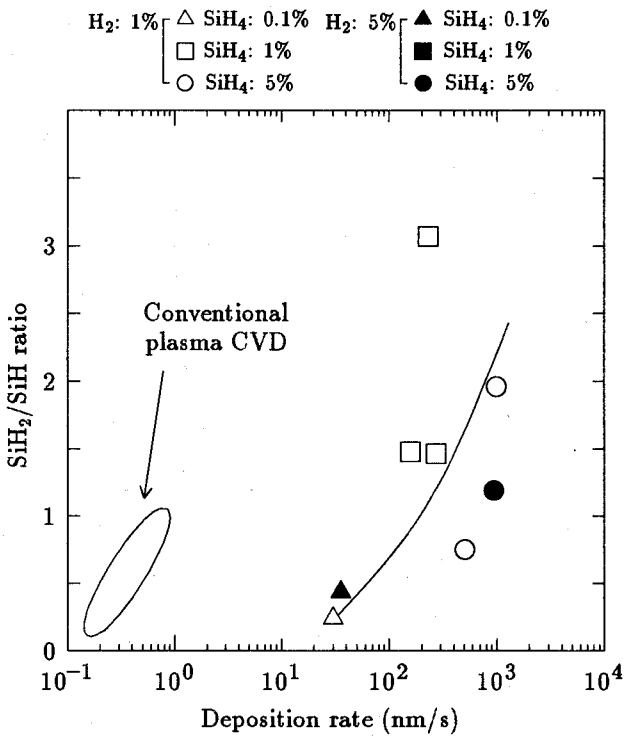


図 5.14　SiH_2/SiH 比の成膜速度依存性

速形成したa-Si:H薄膜は、成膜速度とともに増大する欠陥密度の増加を十分には抑止できていないものの、膜中に高濃度に取り込まれている水素によってダングリングボンドが効果的に終端されているために、低圧プラズマCVDによるa-Si:H薄膜とほぼ同等の電気・光学特性を持っているといえる。本成膜法では、高密度なエネルギ投入によって高次分解SiH_4が多量に生成されるとともに、大量に存在するHe原子やHeの中性ラジカル、H_2ラジカルによって膜成長表面での水素の脱離などの表面活性化が促進されている可能性がある。したがって、大気圧プラズマCVDは、低圧プラズマCVDとは異なる成膜メカニズムを持つ成膜法であり、得られるa-Si:H薄膜の構造や物性も異なっていることが分かった。また、本成膜法により、太陽電池デバイスに応用可能な高品質a-Si:H薄膜の高速形成が可能であるとの見通しが得られた。

ただし、実際に本高速形成a-Si:H薄膜を用いてデバイスを作製するためには、高速成膜条件における膜特性をさらに改善する（σ_{ph}を大きくする）必要がある。例えば、本成膜法により、1m×1mのサイズの基板に厚さ0.3μmのa-Si:H薄膜を約1分で形成するためには、1μm/s以上の成膜速度（基板走査速度: 15mm/s以上）が必要になる。現状では、0.3μm/sの成膜速度において6桁の光感度が得られているが、σ_{ph}は低くデバイスグレードとはいえない。したがって、電極回転速度や成膜ギャップ、基板温度等の成膜パラメータの最適化を行うとともに、より詳細に成膜プロセスを考察する必要がある。

5.6　電極表面の絶縁コーティングの影響

前節までで述べたa-Si:H薄膜の電気・光学特性は、すべて電極表面に絶縁コーティングを施していない回転電極を用いて作製したa-Si:H薄膜に関するものである。コーティングを施していない電極の表面（アルミニウム合金）は、大気圧プラズマの影響で少しずつ損傷する。また、実験を重ねると電極表面に付着するSi膜の厚さが増加していくことになる。このような電極表面の状態変化は、大気圧プラズマそのものの電子状態の変化に結びつくことになるため、成膜実験の再現性を厳密に確保することが困難となる。前節までの測定結果には、データのばらつきが多く見られるが、電極表面状態の変化による大気圧プラズマの安定性の欠如がその要因のひとつであると考えられる。

そこで、電極表面の絶縁コーティングの有無がa-Si:H薄膜の電気特性に及ぼす影響を調べた。図5.15に電気伝導度の測定結果を示す。成膜時の反応ガス濃度は、H_2: 1%、SiH_4: 0.1%で、成膜速度はコーティングの有

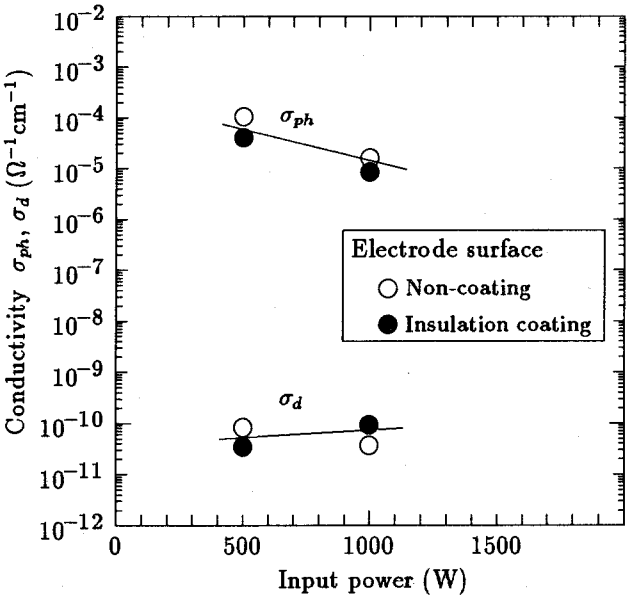


図 5.15　電気伝導度に対する電極表面絶縁コーティングの影響

無でほぼ同じであった。この結果を見る限りでは、電極表面の絶縁コーティングによる特性変化はあまり見られないことが分かる。しかし、より高速な成膜条件（反応ガス濃度の高濃度化、投入電力の増加）においては、大気圧プラズマの発生領域や成膜速度、膜厚の均一性などの点で、コーティングの有無による違いが観察され、a-Si:H 薄膜の特性は異なっていると考えられる。

電極表面が導電性である場合、表面からの二次電子放出により大気圧プラズマ中の荷電粒子密度やガス温度が増加することが推測できる。また、電極表面の細かなキズなどの微小な凹凸により、局所的なプラズマ状態の変化が生じるため、均質なa-Si:H 薄膜を形成する上で障害となる。したがって、太陽電池等の電子デバイスを作製する観点から考えると、透明導電膜やドーピング層へのダメージの抑止、あるいはデバイス特性の安定性の確保のために、電極表面の絶縁コーティングは不可欠である。

5.7 a-Si:H 薄膜中の不純物濃度

最後に、a-Si:H 薄膜の含有不純物濃度をSIMS により測定した。その結果、不純物としてO, NおよびCが主に検出され、濃度はそれぞれ$3\times10^{19}/cm^3$、$4\times10^{18}/cm^3$、$1\times10^{18}/cm^3$であった。一般的な低圧プラズマCVD 法では、ロードロック室を有する分離形成装置で成膜したa-Si:H 薄膜中のO, NおよびCの各不純物濃度は、それぞれ$10^{19}/cm^3$、$10^{17}/cm^3$、$10^{18}/cm^3$のオーダである[48]ことから、Nについてはやや多いもののほぼ同程度の不純物濃度であることが分かった。

しかし、膜中のOやN 等の不純物濃度が$10^{19}/cm^3$以上では、不純物濃度の増加とともに暗伝導度が増加することが報告されている[49]。これは、不純物が膜中に形成するエネルギ準位が浅いために、常温において容易に伝導体にキャリアが励起されるためである。図5.4および5.10から分かるように、本章において特性評価を行ったa-Si:H 薄膜の暗伝導度は$10^{-10}\Omega^{-1}cm^{-1}$以上のものが多いことから、本成膜法によりデバイスグレードのa-Si:H 薄膜を得るためには、特に膜中のO 濃度を1 桁程度低減する必要があると考えられる。

5.8 まとめ

大気圧プラズマCVD 法により最大1.6$\mu m/s$という成膜速度で高速形成されたa-Si:H 薄膜の電気・光学特性を評価し、低圧下で行われる一般的なプラズマCVD によるa-Si:H 薄膜との特性の違いを明らかにした。また、本成膜法によって、太陽電池等のデバイス用の高品質なa-Si:H 薄膜の高速形成が可能となる見通しが得られた。

以下に得られた結果をまとめる。

1. 0.3$\mu m/s$という非常に高速な成膜速度条件において光感度が6 桁以上のa-Si:H 薄膜が得られ、一般的な低圧プラズマCVD による低速形成a-Si:H 薄膜と同等の優れた電気特性を有していることが分かった。
2. 光学特性に関しても、光学ギャップはやや小さいものの、一般的なa-Si:H 薄膜と同等の特性であることが分かった。
3. 本成膜法によるa-Si:H 薄膜の電気・光学特性は、低圧プラズマCVD と同じく、成膜速度の影響を強く受けていることが分かった。成膜速度の増加に伴い構造の乱れは増大するものの、膜中に高濃度に取り込まれている水素によってダングリングボンドが効果的に終端されている。したがって、低圧プラズマCVD に比べて成膜速度が3 桁程度も速いにもかかわらず、電気・光学特性の極端な低下が抑止されている。
4. 大気圧プラズマCVD は、低圧プラズマCVD とは異なる成膜メカニズムを持つ成膜法であり、得られるa-Si:H 薄膜の構造や物性も異なっていると考えられる。

今後、実際に本成膜法により高速形成したa-Si:H 薄膜を太陽電池デバイスに応用していくためには、特に高速成膜条件での電気・光学特性をさらに向上させる必要がある。そのためには、個々の成膜パラメータ（反応ガス濃度、投入電力、成膜ギャップ、電極回転速度、基板温度等）が膜特性に及ぼす影響を詳細に検討しなければならない。

しかし、本章で示した実験結果においては、膜中の不純物濃度が高いという問題がある。大気圧プラズマCVD システムにおいては、チャンバ内部や循環配管の内面、パーティクル除去フィルタ、循環ポンプ内部など、システム全体での内表面積が非常に大きく、しかもクローズドなシステムであるため、水分や有機物等が膜中に不純物として取り込まれやすいことが考えら

れる。また、電極表面の絶縁コーティングを行っていないために大気圧プラズマの状態の再現性がなく、得られるデータの厳密な比較や考察が困難である。

したがって、成膜プロセス雰囲気中の不純物濃度を十分低くすること、および電極表面に絶縁コーティングを施した回転電極を利用することは、極めて重要である。プロセス雰囲気の清浄化については次章で、また電極表面の絶縁コーティングの効果については次々章で述べる。

第 6 章

プロセス雰囲気の清浄化

6.1 はじめに

高品質な機能薄膜を得るためには、膜中のOやN, Cなどの不純物濃度を十分に低くすることが重要である。成膜装置や配管の内壁に吸着している水分は、膜中のO不純物の大きな要因である。a-Si:H薄膜において、膜中のOやNの濃度が$1 \times 10^{20}/cm^3$を超えるとスピン密度が増加し、光伝導度および暗伝導度が低下することが報告されている[50]。一般に、膜中不純物を減少させると欠陥密度も減少する傾向がある[3]ことから、成膜雰囲気の清浄化は不可欠である。通常、真空装置では、壁面のベーキングを行うとともに高真空に排気することによって内壁に吸着した水分を除去している。しかし、大気圧プラズマCVDシステムでは、プロセスガスの循環に用いている循環ポンプや循環配管、その他成膜装置内部のガス滞留部など、システムの構造上十分なベーキングおよび排気が不可能な部分があるため、プロセス雰囲気を清浄化するための新たな手法を確立する必要がある。

本章では、高濃度のSiH_4ガスを循環させることにより、SiH_4と水との反応性を利用して、大気圧プラズマCVDシステムのプロセス雰囲気中の水分濃度の低減を試みた。また、a-Si:H薄膜を作製することにより、プロセス雰囲気の水分濃度と膜中のO濃度および電気伝導度との関係について検討を行った。

6.2 雰囲気中の水分除去方法及び水分濃度測定方法

6.2.1 SiH_4とH_2Oの反応を利用した水分除去方法

図6.1に、水分除去および水分濃度分析に用いたガス系統の概略を示す。

H_2Oは、式(6.1)および(6.2)に示すように、SiH_4と反応してSiO_2あるいはジシロキサン（$H_3Si\text{-}O\text{-}SiH_3$）

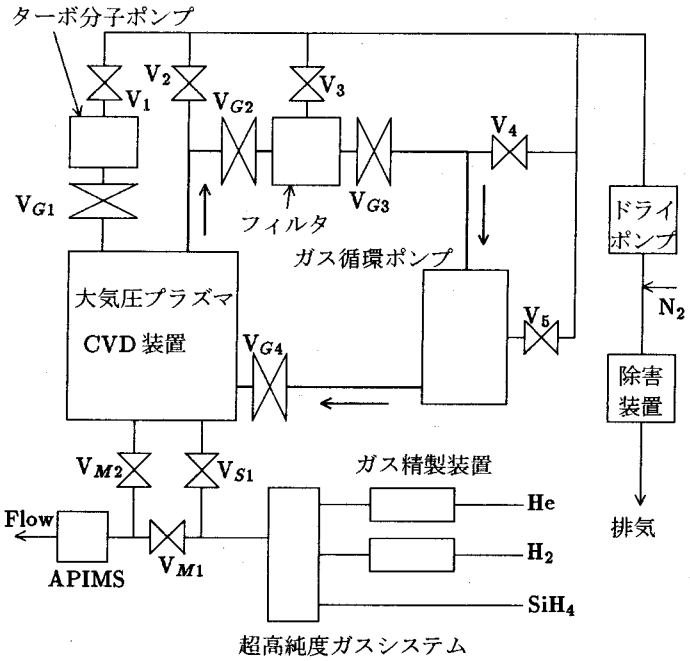


図 6.1 水分除去・水分濃度分析用ガス系統の概略図

を生じる[33, 51]。

$$SiH_4 + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4H_2 \quad (6.1)$$

$$2SiH_4 + H_2O \longrightarrow H_3Si\text{–}O\text{–}SiH_3 + 2H_2 \quad (6.2)$$

これらの反応は常温においても進行することから、大気圧プラズマCVDシステムにおいて、十分なベーキングおよび真空排気が困難な部分についても、SiH_4ガスの循環を行うことで効率的に水分の除去を行うことが可能と考えられる。

SiH_4ガスを用いた水分除去は以下の手順で行った。チャンバ壁面およびガス循環配管表面を約80℃でベーキングするとともに、チャンバおよびガス循環系内部をドライ真空ポンプおよびターボ分子ポンプにより到達真空度（約1.5×10^{-4}Pa）まで排気した。フィルタは、循環系内部を高真空に排気する上で障害となるた

め、フィルタのバイパスバルブ（V_4）も同時に開けて排気した。その後、ガス供給バルブ（V_1）からHeおよびSiH_4を供給して全圧を大気圧とし、V_4を閉じて、チャンバおよび循環系をベーキングしたままガス循環を一定時間行った。SiH_4としては、半導体グレード（純度：99.9999%）のものを用いた。He中のSiH_4濃度が濃い方が効率よく水分除去可能と考えられるが、チャンバおよび循環系の全容積が約500ℓと大きいため、SiH_4ボンベ（容積：10ℓ）や排ガス処理装置（処理量：約500ℓ）を考慮してSiH_4濃度は5%とした。

6.2.2 プロセス雰囲気中水分濃度の測定方法

ガス成分の高感度の検出法としては、従来から赤外分光法、各種発光分光法、ガスクロマトグラフィー(GC)、質量分析法(MS)、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC-MS)などが一般に用いられている。これらの手法の検出感度は、分析目的物質や共存物質の種類によって多少異なるが、一般的には10～100ppb程度と言われている。

これに対して、1ppb以下の微量不純物の分析が可能な手法として、大気圧イオン化質量分析法(Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry: APIMS)がある。この手法は、質量分析法の一種であるが、従来の質量分析法が減圧下での電子衝撃によってイオンを生成する方式であるのに対し、APIMSでは大気圧でのコロナ放電による一次イオン化と、それに引き続いて生じるイオン－分子反応による二次イオン化の二段階でイオンを生成する。本分析法は、現在窒素、アルゴン、ヘリウムなどの半導体製造プロセスで使用頻度の高いガス中の不純物に対して極めて高感度であることが確認されている[52]。

大気圧イオン化質量分析法(APIMS)の原理

図6.2は、大気圧イオン化法の原理を模式的に表現したものである[53]。

まずキャリアガスCと微量不純物試料Xが大気圧でイオン源に導入されて、コロナ放電によって一次イオン化が行われる。この時、中性分子の一部分がイオン化される。イオンの組成比はイオン源の導入された中性分子とほどんど同じで、大部分のキャリアガスのイオンC^+と一部分の不純物ガスのイオンX^+から成る。この一次イオン化に引き続き、C^+がイオン化されないで残っている不純物ガスの中性分子Xと次式で示されるイオン－分子反応を引き起こし、電荷交換が行われる（二次イオン化）。

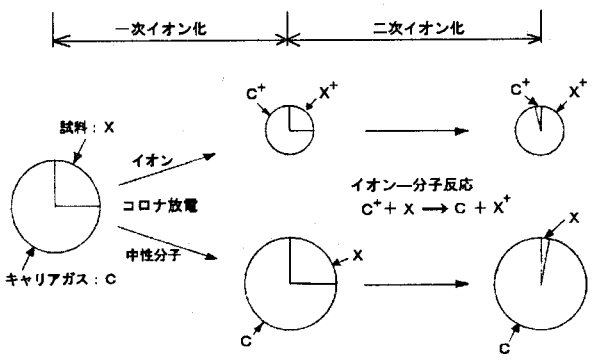


図 6.2　大気圧イオン化法の原理

$$C^+ + X \longrightarrow X^+ + C \tag{6.3}$$

キャリアガスとして一般に用いられる窒素、アルゴン、ヘリウムなどは、イオン化ポテンシャルが高いため、このような物質からイオン化ポテンシャルの低い物質への電荷移動反応は活性化エネルギが非常に小さく、非常に高速な反応であり、しかも逆方向の反応が生じないことが知られている。大気圧下では、イオン源内において1個の粒子が10^6 ～ 10^7回程度の衝突を起こしているため、式(6.3)に示す二次反応が極めて効率よく起こり、分析目的成分のX^+の量を著しく増大させることが可能になる。したがって、大気圧イオン化を用いれば、非常に微量な不純物ガスの分子を高感度に検出することができることになる。これらの一次イオン化および二次イオン化により生成されたX^+が分析部に導入され検出される。

APIMSによるガス分析手順

本研究で用いた大気圧イオン化質量分析計（日立東京エレクトロニクス、UG-400PN）は、大気圧の不活性ガス中のppm～ppbオーダの微量不純物を高感度に定量分析可能である。本分析計を使用する際、大気圧プラズマCVDプロセスで用いるSiH_4がイオン源に入ると、イオン化電極にSiが堆積し、コロナ放電が安定に発生しない。そのため、SiH_4の循環後、一旦チャンバおよび循環系内を超高純度Heで十分に置換し、He中の不純物ガス濃度の測定を行うことによりプロセス雰囲気の評価を行った。測定の手順としては、図6.1において、まずV_{S1}およびV_{M2}を閉じてV_{M1}を開け、超高純度Heのみの分析を行い、その後V_{M1}を閉じてV_{S1}およびV_{M2}を開け、チャンバから押し出されてきたHeを分析した。また、プロセス雰囲気の分析にお

いては、$V_{G2} \sim V_{G4}$ をすべて閉じてチャンバ単体について測定した後に、それらのバルブを解放してHeを循環した状態での測定を行った。なお、水分以外の不純物（N_2, O_2, CO_2, CH_4 など）についても分析可能であるが、水分が多く存在すると、それらの測定値の誤差が非常に大きくなることから、今回は水分濃度のみの分析とした。

6.3 プロセス雰囲気中水分濃度の低減

6.3.1 プロセス雰囲気中の残留水分濃度

図6.3は、SiH_4 循環による水分除去を行う前に、APIMSによりプロセス雰囲気中の水分濃度を測定した結果である。チャンバ壁面・ガス循環配管表面のベーキング（80℃）、および、ドライ真空ポンプとターボ分子ポンプによる排気を48時間行った後、チャンバに超高純度Heを供給して大気圧とした。排気の際、循環ポンプを間欠的に運転し、軸受部やロータ同士の隙間等、ガスが残留しやすい部分も十分に排気されるよう注意した。ただし、本ポンプの構造上、ベーキングにより内部を十分に加熱することは困難であった。図6.3において、(a) はチャンバ壁面およびガス循環配管表面のベーキングを行ったままで、システム全体の温度が80℃での測定結果である。また (b) は、ベーキングを切った状態で、システム全体が常温での測定結果である。(a)、(b) ともに、横軸の時間0は、実験方法でも述べたように、水分濃度測定のためにチャンバへの超高純度Heの供給、およびチャンバからのHeの分析の開始時を示している。また、図中に矢印で示した時点にHe循環を開始し、循環系も含めたシステム全体の分析を行った。

図6.3(a) より、壁面等からの水分が放出されることによって雰囲気中水分濃度は測定開始直後から急激に上昇して598ppbで飽和し、He循環によりさらに増加して最終的に2004ppbになっていることが分かる。また (b) では、チャンバ単体で310ppb、He循環を行うと610ppbまで増加した。いずれの場合においても、チャンバ内のHeを循環することによって水分濃度が大きく増加していることが分かる。これは、測定前における循環ポンプ内部の加熱が不十分であり、水分が多く吸着したままであったことが主な原因と考えられる。また、ベーキングの有無による水分濃度の差が大きいことから、チャンバ内部、循環配管内面および循環ポンプ内部に吸着した水分は、系全体のベーキングおよび真空排気だけでは十分に除去できないことが分かった。

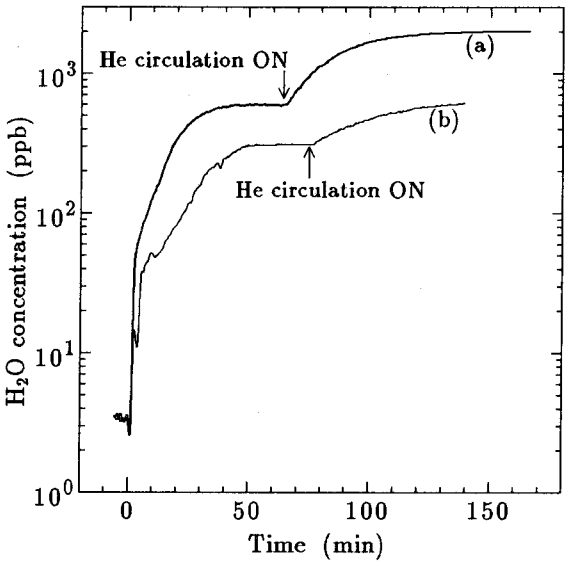


図 6.3　SiH_4 循環クリーニングを行う前の水分濃度測定結果 (系全体の温度：(a) 80 ℃, (b) 室温)

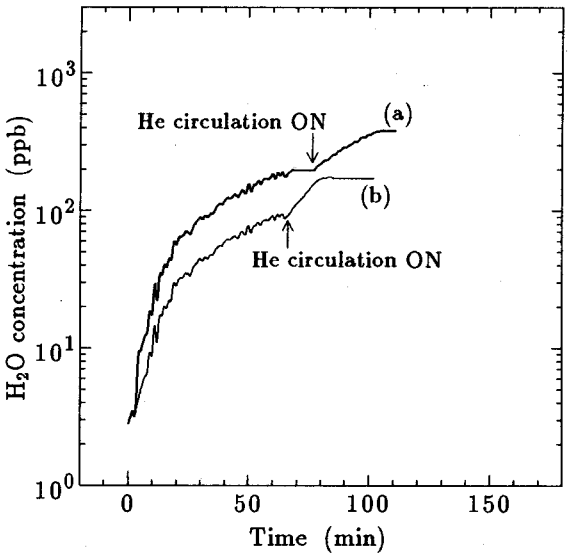


図 6.4　70時間のSiH_4 循環クリーニング後の水分濃度測定結果 (系全体の温度：(a) 80 ℃, (b) 室温)

6.3.2 SiH_4 循環による水分の除去効果

次に、SiH_4 の循環によるプロセス雰囲気中の水分除去効果について検討した。図6.4は、70時間のSiH_4 循環後のプロセス雰囲気中水分濃度を図6.3と同様の方法で測定した結果である。(a) は測定中システム全体が80℃の場合であり、チャンバ単体では196ppb、He循環を行うと381ppbで飽和した。また (b) は室温での結

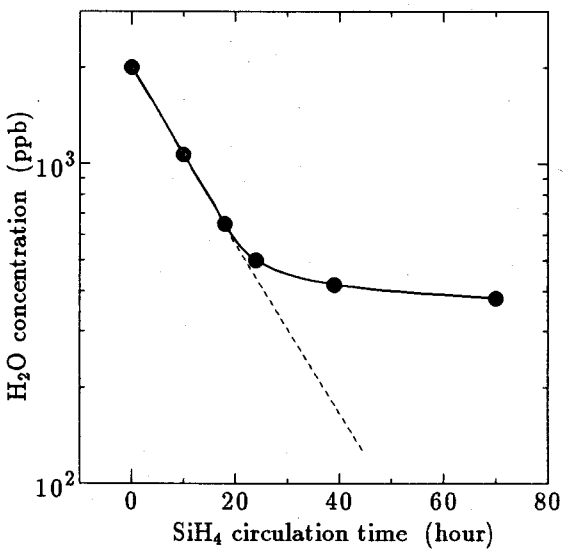


図 6.5　SiH_4 循環時間に対するプロセス雰囲気中水分濃度の変化 (系全体の温度：80 ℃)

果であり、チャンバ単体では93ppb、He循環を行うと173ppbとなった。これらの結果から、依然としてベーキングの有無による水分濃度の差があり、これはシステム内のガス滞留部の影響と考えられる。一方、ガス循環の有無、および、ベーキングの有無による水分濃度の差は、図6.3のSiH_4循環前に比べて大きく減少していることから、80℃でのSiH_4循環によって、ベーキングおよび真空排気では除去できなかった吸着水分を効果的に除去可能であることが明らかとなった。

図6.5は、SiH_4循環時間に対する雰囲気中水分濃度の変化を示している。SiH_4循環時間が0および70時間における各測定値は、図6.3(a)の165分経過時、および図6.4(a)の110分経過時の値である。図6.5において、SiH_4循環開始とともに水分濃度は減少していくが、24時間を過ぎたあたりから減少率が小さくなり、約70時間のSiH_4循環によって381ppbまで低減された。24時間までの範囲において、水分濃度の対数値が時間に比例していることから、プロセス雰囲気中水分濃度$[H_2O]$の減少率は、反応速度定数をcとして次式のように書ける。

$$-\frac{d[H_2O]}{dt} = c[H_2O] \tag{6.4}$$

$$c = A \cdot exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \tag{6.5}$$

ただし、AはH_2OとSiH_4との衝突頻度を表すfrequency factor、E_aは活性化エネルギー、kはボルツマン定数、Tは反応温度である。ここで$t = t_0$、$t = t_1$における水分濃度をそれぞれ$[H_2O]_{t0}$、$[H_2O]_{t1}$と書くと、式(6.4)から次式が導かれる。

$$ln\frac{[H_2O]_{t1}}{[H_2O]_{t0}} = -c(t_1 - t_0) \tag{6.6}$$

図6.5において、SiH_4循環時間が24時間までの範囲のデータを用いて式(6.6)からcの値を求めると、

$$c = 1.74 \times 10^{-5}/s \tag{6.7}$$

となった。図6.5は、SiH_4濃度5%、温度80℃での結果であるが、SiH_4濃度や温度をさらに増加すれば、式(6.5)および(6.6)から水分濃度の減少率を大幅に大きくできると考えられる。一方、SiH_4循環時間が24時間以降では水分濃度の減少率が小さくなっている。このことから、チャンバ内や循環ポンプ内部の軸受部等においてガスの滞留部が存在し、循環ガスが十分に供給されていないために、現状のシステムではこれ以上の水分除去は困難であることが分かった。将来的にさらにプロセスを清浄化するためには、超高清浄な成膜装置およびガス循環ポンプを開発することが重要であるとともに、ガス滞留部が最少になるようなシステムの最適設計が不可欠である。

6.4　a-Si:H 薄膜中の不純物濃度の比較

SiH_4循環による水分濃度の低減後（図6.4(b)）、実際にa-Si:H薄膜を作製し、膜中の不純物濃度の深さ方向プロファイルをSIMSにより測定した。表6.1の条件で成膜することにより、膜厚約350nmの均一なa-Si:H薄

表 6.1　a-Si:H 薄膜の作製条件

キャリアガス	He
H_2 濃度 (%)	1
SiH_4 濃度 (%)	0.1
プロセス圧力 (Pa)	1×10^5
基板	Corning # 7059
電極回転速度 (rpm)	5000
成膜ギャップ (μm)	500
ガス循環流量 (ℓ/min)	1260
投入電力(150MHz) (W)	500
基板走査速度 (mm/s)	1
基板走査距離 (mm)	80
基板ステージ温度 (℃)	220

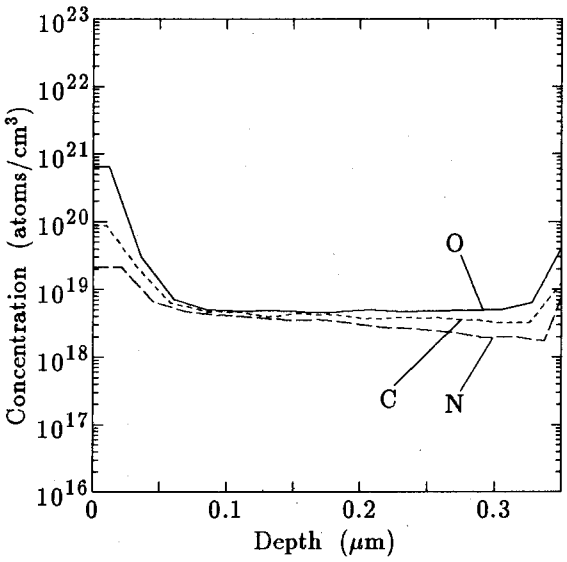


図 6.6　a-Si:H 薄膜の含有不純物(O, N, C) の分析結果 (SiH_4 循環クリーニング後)

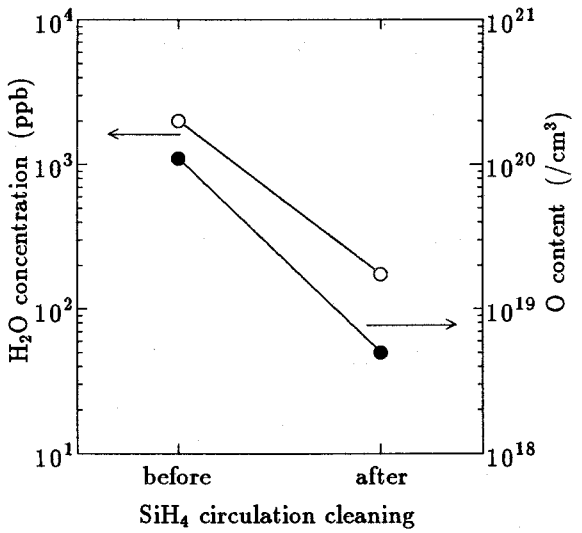


図 6.7　SiH_4 循環クリーニング前後における雰囲気中水分濃度と膜中O濃度の比較

膜が得られた。またこの時、基板を走査しない状態での最大成膜速度(4.4.2節参照) は約40nm/s であった。

図6.6にSIMS による測定結果を示す。不純物としてO, NおよびCが主に検出され、濃度はそれぞれ$5\times10^{18}/cm^3$、$3\times10^{18}/cm^3$、$4\times10^{18}/cm^3$ であった。一般的な低圧プラズマCVD 法では、ロードロック室を有する分離形成装置で成膜したa-Si:H 薄膜中のO, NおよびCの各不純物濃度は、それぞれ$10^{19}/cm^3$、$10^{17}/cm^3$、$10^{18}/cm^3$ のオーダである[48]。図6.6から、Cの濃度は一般的な低圧プラズマCVD 法と同程度であるが、Oについてはやや少なく、Nについては逆に一桁程度多くなっている。これらの不純物が膜中に混入する原因としては、Oについては水分、Cについては循環ポンプ内部の軸受部等からの有機不純物が考えられる。またNについては、本研究で用いているHe精製装置ではガス中のN_2を除去できないことから、Heボンベ内に残留しているN_2が原因と考えられる。したがって、チャンバおよび循環ポンプを清浄化すればOやCの濃度は低減でき、また使用するHe中のN_2を除去することにより、N濃度のさらなる低減が期待できる。さらに、成膜時のSiH_4 濃度をより濃くすると、相対的に膜中不純物濃度も減少すると考えられる。

図6.7は、SiH_4 循環による水分除去の前後において、プロセス雰囲気中の水分濃度、および、表6.1に示す条件で成膜したa-Si:H 薄膜中のO濃度を比較した結果である。水分濃度および膜中O濃度の差を見やすくするために、SiH_4 循環前ではベーキングした状態（図6.3(a)）、SiH_4 循環後ではベーキングを切った状態（図6.4(b)）でそれぞれ成膜した。SiH_4 循環による水分除去を行う前の膜中O濃度は$1.1\times10^{20}/cm^3$ と非常に多くなっている。また、SiH_4 循環前後での膜中O濃度の差は、雰囲気中の水分濃度の差にほぼ対応していることから、膜中へのO混入の主な原因が雰囲気中の残留水分であることが確認された。

6.5　a-Si:H 薄膜の電気伝導度の比較

図6.8は、図6.7において示したa-Si:H 薄膜の光伝導度 (σ_{ph}) および暗伝導度 (σ_d) の測定結果である。SiH_4 循環前においては、$\sigma_{ph}=8.1\times10^{-5}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$、$\sigma_d=3.2\times10^{-10}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ であり、光感度 (σ_{ph}/σ_d) の値は2.5×10^5 である。これに対してSiH_4 循環により水分濃度を低減した後では、$\sigma_{ph}=6.0\times10^{-5}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$、$\sigma_d=2.4\times10^{-11}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ であり、光感度は2.5×10^6 に一桁向上した。この光感度の向上は、主にσ_d が低くなったことによるものである。一般的な低圧プラズマCVD では、膜中のOやNの濃度が減少すると暗伝導度も小さくなることが報告されており[49]、図6.8における暗伝導度の減少は膜中のO濃度が低くなったことによるものと考えられる。SiH_4 循環後のa-Si:H 薄膜の電気特性は、一般的なプラズマCVD 法により作製したa-Si:H 薄膜と同等のレベルである[45, 48]ことから、本成膜法により40nm/s という従来技術の10倍以上の

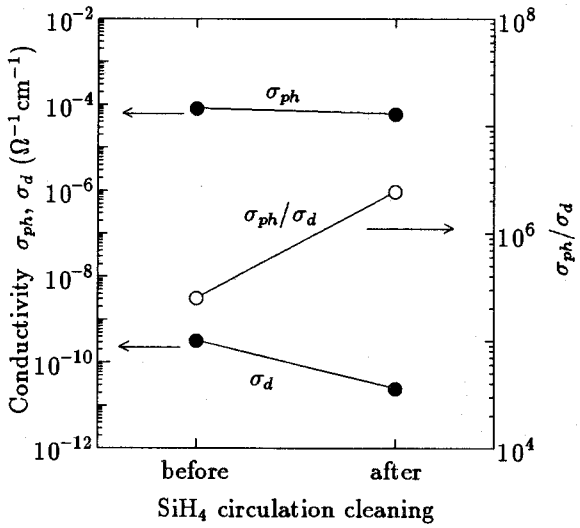


図 6.8　SiH_4 循環前後における a-Si:H 薄膜の光伝導度 (σ_{ph}) および暗伝導度 (σ_d) の比較

成膜速度で高品質な a-Si:H 薄膜を形成可能であることが確認できた。

6.6　まとめ

高濃度の SiH_4 ガスを循環させることにより、大気圧プラズマ CVD システムのプロセス雰囲気の清浄化を試みた。また、a-Si:H 薄膜を作製することにより、プロセス雰囲気の水分濃度と膜中の O 濃度および電気伝導度との関係について検討を行った。得られた結果を以下に列挙する。

1. チャンバ壁面およびガス循環配管をベーキングするとともに、He 中に 5% の SiH_4 を混合したガスを循環させ、循環時間に対するプロセス雰囲気中の水分濃度を APIMS により測定した。その結果、約 70 時間の循環によって水分濃度を大幅に低減可能であることが分かった。
2. SiH_4 循環による水分濃度低減前後において、プロセス雰囲気中の水分濃度と作製した a-Si:H 薄膜中の O 濃度の比較を行った結果、膜中への O 混入の主な原因は雰囲気中の水分であることが分かった。
3. 雰囲気中の水分濃度を低減することによって、a-Si:H 薄膜の電気特性が大幅に改善された。
4. 大気圧プラズマ CVD プロセスにおいて、チャンバやガス循環ポンプ内部のガス滞留部は水分や有機不純物発生の原因となっている。したがって、超高清浄な成膜装置やガス循環ポンプを開発すること、さらにはガス滞留部が最少になるようなシステムの最適設計が非常に重要である。

第 7 章

高品質a-Si:H薄膜の高速成膜と太陽電池デバイスへの応用

7.1 はじめに

成膜に用いる大気圧プラズマの性質（ガス温度、イオン温度、電子温度等）は、形成されるa-Si:H薄膜の構造や物性に非常に大きな影響を及ぼすと考えられる。本研究では、a-Si:H薄膜が荷電粒子の膜表面への衝突によりダメージを受けないように150MHzの高周波電力を利用している。しかし、プラズマ中の荷電粒子の密度や運動エネルギは電極表面の材質（導電性の有無）や形状の影響を受けると考えられ、高品質かつ均質なa-Si:H薄膜を再現性よく作製するためには、電極表面からの二次電子放出によるアーク放電や、局所的なプラズマ状態の変化を抑止する必要がある。このことは、投入電力が大きい場合に安定かつ均一な大気圧プラズマを維持する上で特に重要である。第5章において、高速形成したa-Si:H薄膜の基礎物性評価結果を示したが、データにはばらつきが大きく、再現性に問題があった。この再現性の欠如には、成膜実験の繰り返しによる電極表面状態の変化が大きく影響しているものと考えられる。したがって、回転電極の表面は絶縁体でコーティングしなければならない。

本章では、ガスプラズマ溶射法により表面にアルミナ（γ-$A\ell_2O_3$）をコーティングした回転電極を用いてa-Si:H薄膜を作製し、第5章の結果と比較することにより、電極表面の絶縁コーティングの効果を明らかにする。また、個々の成膜パラメータが膜の電気・光学特性に及ぼす影響を詳細に検討することにより、高速成膜条件におけるa-Si:H薄膜の特性の改善を試みた結果を述べる。さらに、本成膜法により高速形成したa-Si:H薄膜を発電層として太陽電池デバイスを作製し、その特性評価を行った結果について述べるとともに、今後を展望する。

7.2 a-Si:H薄膜の作製方法および評価方法

成膜用基板の洗浄方法については、5.2節で述べた通りであるため、ここでは省略する。

成膜の手順は、図4.1に示した通りである。ただし、成膜前の基板ベーキング時以外は、装置内部は常にプロセスガス(He, H_2, SiH_4)を大気圧まで満たした状態（成膜終了後の状態）とし、プロセス雰囲気の清浄度を維持した。基板ステージは常時200℃程度に加熱し、輻射熱を用いて電極表面も加熱することで、内壁等からの不純物が基板加熱ステージや電極表面に付着しないように注意した。

形成したa-Si:H薄膜の特性評価としては、5.3節と同様、電気特性として光伝導度(σ_{ph})および暗伝導度(σ_d)、光学特性として吸収係数(α)および光学ギャップ(E_{opt})の評価を行った。また、2000～2100cm^{-1}付近のSi-H伸縮モードに伴う赤外吸収スペクトルより、膜中水素濃度(C_H)や水素結合状態(SiH_2/SiH比)についても評価を行った

なお、本章で述べる実験では、すべてAl_2O_3による表面絶縁コーティングを施した回転電極を用いた。

7.3 プロセス雰囲気清浄化および電極表面絶縁コーティングの効果

前章において、SiH_4の循環クリーニングによってプロセス雰囲気の清浄化が可能となり、膜中不純物濃度の低減によって優れた電気特性をもつa-Si:H薄膜の形成が可能であることを述べた。そこで、清浄雰囲気において、反応ガス濃度を変化させてa-Si:Hの成膜を行った。そして、それら薄膜の電気・光学特性の成膜速度依存性について検討し、5.5節で示したデータとの比較・考察を行った。

表 7.1　Si薄膜の作製条件

キャリアガス	He
H_2 濃度 (%)	1 — 5
SiH_4 濃度 (%)	0.1 — 0.5
投入電力(150MHz) (W)	500 — 1000
基板走査速度 (mm/s)	1 — 5
プロセス圧力 (Torr)	760
基板	Corning # 7059
電極回転速度 (rpm)	5000
成膜ギャップ (μm)	450
ガス循環流量 (ℓ/min)	1260
基板ステージ温度 (℃)	220

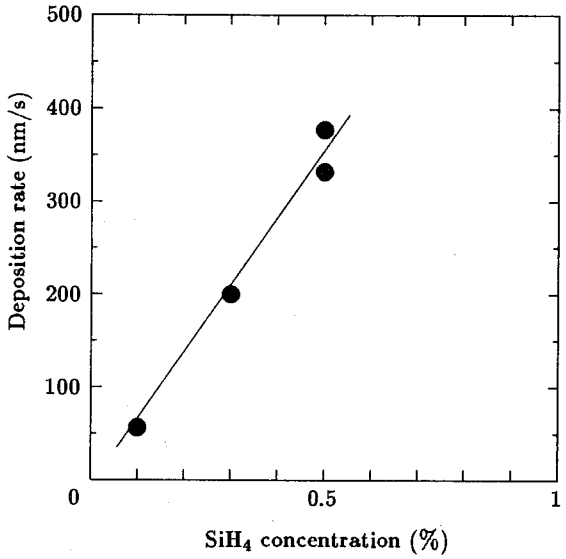


図 7.1　成膜速度のSiH_4濃度依存性

成膜条件を表7.1に示す。6.5節において、H_2濃度1%、SiH_4濃度0.1%、投入電力500Wの条件で高品質なa-Si:H薄膜が得られている（図6.8）。そこで、反応ガスであるH_2とSiH_4の比は10：1とした。また、基板走査速度は反応ガス濃度に比例させて大きくした。このとき、形成されるa-Si:H薄膜の膜厚が同程度（300～350nm）になるように、投入電力を決定した。

図7.1は、SiH_4濃度に対する成膜速度の変化を示している。成膜速度としては、基板の走査を行わない状態での最大成膜速度を用いている。図7.1から、SiH_4濃度に比例して成膜速度が増加していることが確認できる。4.4.3項で述べたが、投入電力が過大になるとプラズマ長さが大きくなりすぎるために、パーティクルが多く生成されて成膜速度は減少する。H_2濃度1%、SiH_4濃度0.1%においては、図4.15および図6.8から500Wの投入電力で成膜速度が最大となり、かつ高品質なa-Si:H薄膜が得られている。図7.1より、SiH_4濃度に比例した成膜速度が得られていることから、SiH_4濃度0.3%に対して800W、SiH_4濃度0.5%に対して1000Wの電力投入は、高品質なa-Si:H薄膜を得る上で適していると考えられる。

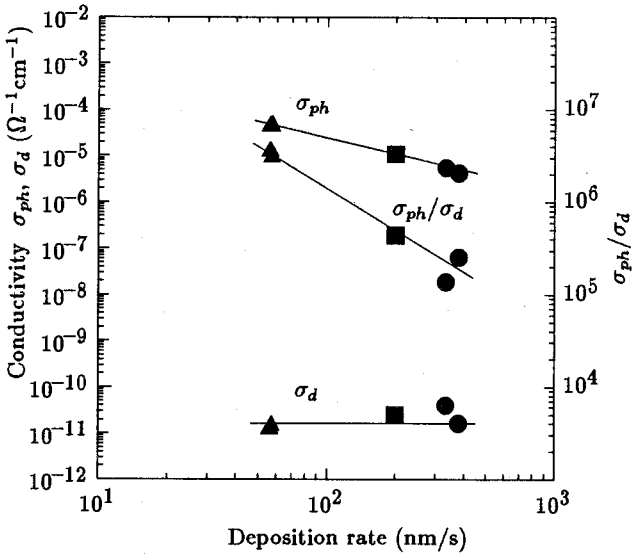


図 7.2　電気伝導度の成膜速度依存性

次に、成膜速度を横軸として、a-Si:H薄膜の電気伝導度および光学ギャップを整理した。

図7.2は、σ_{ph}、σ_d、およびσ_{ph}/σ_dの成膜速度依存性である。σ_dは成膜速度によらず一定となっているが、σ_{ph}が成膜速度とともに減少している。σ_{ph}/σ_dは、SiH_4濃度0.1%では3.3×10^6でありデバイスグレードa-Si:H薄膜といえるが、成膜速度の増加によって膜特性は悪化する傾向にある。

成膜速度の増加に伴う膜特性の悪化傾向は、5.5節で述べた内容（図5.10）と類似したものである。そこで、プロセス雰囲気の清浄化および表面絶縁コーティングを行った回転電極の使用がa-Si:H薄膜の特性に及ぼす影響について考えるために、図5.10のデータを図7.2中にプロットした（図7.3）。成膜速度に対するσ_{ph}の変化は同程度であるが、σ_dについては図5.10のデータに比べて全体的に小さくなっている。また、図7.4に光学ギャップの成膜速度依存性を示す。図中には比較のために図5.12のデータもプロットしている。光学ギャップは図5.12のデータに比べて全体的に大きくなってお

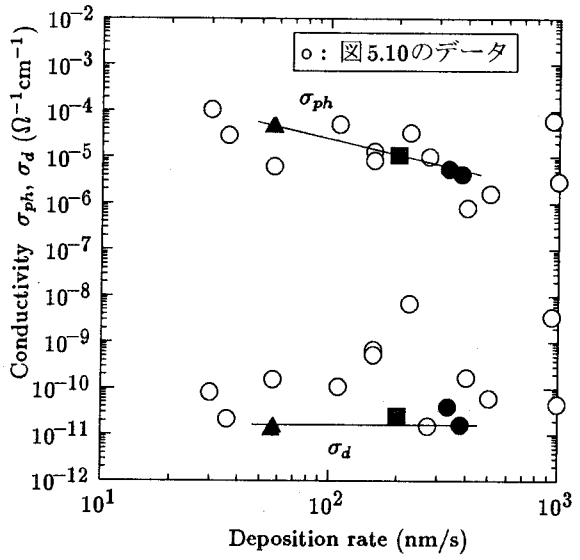


図 7.3　電気伝導度の成膜速度依存性（図5.10との比較）

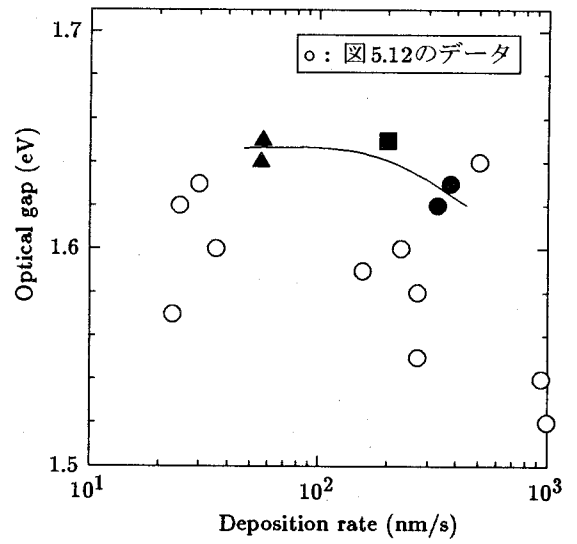


図 7.4　光学ギャップの成膜速度依存性（図5.12との比較）

り、σ_dの低下と合わせて考えると、バンド裾準位密度が小さくなっていることが示唆される。

以上の結果から、プロセス雰囲気の清浄化および表面絶縁コーティングを行った回転電極の使用の前後において、得られたa-Si:H薄膜の特性が変化したといえる。以下に、この変化の要因に関して考察する。

まず、図7.3から分かるように、図5.10のデータでは全体的にσ_dが大きくなっている。この原因としては、5.7節で述べたように膜中のO不純物の濃度が高くキャリア密度が大きいこと、および、構造の乱れに起因した裾準位密度が高く最近接ホッピング伝導の影響が大きいこと、の2点が考えられる。またσ_{ph}は成膜速度の増加とともに低下しており、5.5節で述べたように、キャリアの再結合中心（ダングリングボンド）の密度が成膜速度とともに増加したためと考えられる。

これに対して、本項のデータについて見ると、σ_dの値が全体的に小さく、また、成膜速度によらずσ_dがほぼ一定となっている。このことから、図5.10のデータと比べると、膜中のO不純物濃度が減少したことに加えて、成膜速度の増加に伴う膜構造の乱れの増大がうまく緩和されているといえる。また、図7.4から、光学ギャップが図5.12のデータに比べて大きく光吸収率が低いにもかかわらず、同程度のσ_{ph}であることから、高濃度水素によってダングリングボンドがより効果的に終端されていることが示唆される。

このように、表面絶縁コーティングを行った回転電極を使用することによって、a-Si:H薄膜中の欠陥密度を低減可能であることが分かった。さらに、図7.3および図7.4から分かるように、データの再現性を大きく向上させることができた。これらは、コーティングをしていない電極で経験したような、表面のキズや膜付着等の凹凸により生じる局所的なプラズマ状態変化の問題が解消されたために、大気圧プラズマ状態が安定し、得られたa-Si:H薄膜の均質性が大きく向上したためと考えられる。

しかし、図7.3から分かるように、依然として成膜速度が速くなると膜特性が低下している。今後、この高速成膜時の膜特性を改善する、すなわちσ_{ph}を大きくするためには、高速成膜条件においてさらなる欠陥密度の低減を達成しなければならないと同時に、光学ギャップがより小さくなるように膜中水素濃度の制御を行う必要がある。そのためには、投入電力、成膜ギャップ、電極回転速度、基板温度等の成膜パラメータの最適化が不可欠である。

7.4　成膜パラメータの最適化によるa-Si:H薄膜の高品質化の検討

前節で述べたように、プロセス雰囲気の清浄化および電極表面の絶縁コーティングによって、a-Si:H薄膜の特性を改善することができた。しかし、成膜速度の増加とともに膜特性は低下しており、本a-Si:H薄膜を実際の太陽電池デバイスの発電層として用いることを

考えた場合、従来の低圧プラズマCVDによるものと同等の特性を得るためには、高速形成時の膜特性をさらに改善しなければならない。そこで本節では、種々の成膜パラメータを最適化することで高速形成a-Si:H薄膜の高品質化を試みた。

太陽電池デバイスにおいて高い変換効率を得るためには、発電層となるi型a-Si:Hのσ_{ph}は$1 \times 10^{-5}\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$以上でなるべく高い方がよく、光感度($\sigma_{ph}/\sigma_d$)は6桁程度が必要と考えられる[45]。そのためには、構造の乱れに起因するバンド裾準位やダングリングボンドによる局在準位の密度を低減するとともに、光吸収率を高くする、すなわち光学ギャップを小さくしなければならない。つまり、高密度な膜形成ラジカル(SiH_n)が基板表面に供給される状況下において、Si-Si結合の形成、さらにはSi-Siネットワーク構造の形成を促進させるとともに、ダングリングボンドを水素原子により効果的に終端できるように成膜パラメータを選ぶことが重要である。

大気圧プラズマCVD法の成膜パラメータとしては、反応ガス濃度(SiH_4, H_2)、投入電力、成膜ギャップ、電極回転速度、基板温度が挙げられる。これらのパラメータは、成膜プロセスやa-Si:H薄膜の特性に対してそれぞれ以下のような影響を及ぼすと考えられる。

- SiH_4濃度
  成膜速度、プラズマ長さ(電力密度に関連)
- H_2濃度
  膜中の水素濃度・水素の結合状態(SiH_2/SiH)、プラズマ長さ
- 投入電力
  反応ガスの分解・活性化の度合い、成膜速度、ガス温度、プラズマ長さ
- 成膜ギャップ
  膜形成ラジカルの基板への付着効率(成膜速度)、気相反応によるパーティクル生成の度合い、電力密度、プラズマ長さ
- 電極回転速度
  成膜ギャップへの反応ガス供給量、膜形成ラジカルの基板への付着効率(成膜速度)、電力密度
- 基板温度
  膜構造緩和エネルギの供給、膜中の水素濃度

したがって本項では、次のような手順で検討を進める。成膜条件は表7.2に示す。

表 7.2　Si薄膜の作製条件

キャリアガス	He
H_2濃度 (%)	0.1 — 10
SiH_4濃度 (%)	0.1 — 1
プロセス圧力 (Torr)	760
基板	Corning # 7059
電極回転速度 (rpm)	350 — 5000
成膜ギャップ (μm)	200 — 450
ガス循環流量 (ℓ/min)	1260
投入電力(150MHz) (W)	75 — 2000
基板ステージ温度 (℃)	160 — 260

(1) **膜成長表面への構造緩和エネルギの供給**
電力密度は、反応ガスの分解・活性化や、キャリアガスであるHeの原子、ラジカル、イオンの運動エネルギ(ガス温度)に直接的に影響を及ぼす。そのため、投入電力、反応ガス濃度、電極回転速度の各パラメータと、成膜速度や膜特性との相関を明らかにする。

(2) **プラズマ中で発生するパーティクルの影響の除去**
気相中での重合反応により生成されるパーティクルは、膜中の欠陥密度を増加させ、膜特性を悪化させる要因となる。成膜ギャップの大きさは、膜形成ラジカルの気相中での滞在時間(膜形成ラジカルが基板に付着するまでの拡散時間)に影響を及ぼす。したがって、電力密度一定の条件下で、成膜ギャップと膜特性との関係を明らかにする。

(3) **水素によるダングリングボンドの効果的な終端、および膜中の結合水素濃度の制御**
プラズマ中で生成される原子状水素(ラジカル)は、膜成長表面においてダングリングボンドの終端や結合水素の除去、さらにはSi原子の除去(膜のエッチング作用)などに寄与すると考えられる。そのため、H_2濃度(H_2/SiH_4)と膜特性との関係を明らかにする。

(4) **基板加熱温度によるSi-Siネットワーク構造形成の促進、および膜中の結合水素濃度の制御**
基板表面の温度は、膜成長表面における膜形成ラジカルの拡散、Si-Siネットワーク構造の形成、さらに結合水素の脱離等の表面反応に大きな影響を及ぼすと考えられる。したがって、基板ステージ温度が膜特性に与える効果について検討する。

7.4.1 投入電力および電極回転速度の影響

4.4.3項で述べたように、本プロセスでは、一定の反応ガス濃度に対して投入電力が過大になると、プラズマ長さが大きくなって成膜速度が低下する。そのため、成膜速度を速くする観点からは、反応ガス濃度に対して最適な投入電力が存在するが、膜特性との相関は明らかではない。そこでまず、投入電力が膜特性に及ぼす影響を検討した。なお、成膜ギャップは、電極—基板間に安定な大気圧プラズマを維持可能な範囲で、最小の200μmとした。これは、成膜ギャップが小さい方が、プラズマ中で生成される膜形成ラジカルが基板に付着しやすく、また気相中でのパーティクル発生を低減できると考えられるためである。また、キャリアガスとしては、Heのみを使用した。

図7.5は、SiH_4濃度を0.1%と0.5%、H_2濃度を1%と5%（H_2 : SiH_4 = 10 : 1）、電極回転速度を1700rpmとして作製したa-Si:H薄膜の(a)成膜速度、(b)電気伝導度、(c)光学ギャップの投入電力依存性である。基板ステージ温度は220℃とした。

成膜速度は、投入電力増加に伴うプラズマ長さの拡大のために、SiH_4濃度0.1%で250W、SiH_4濃度0.5%で700Wで最大となっている。電気伝導度についても、投入電力の増加とともにσ_{ph}、σ_dともに増加するが、SiH_4濃度0.1%では500W以上でσ_{ph}が減少する傾向が見られる。一方E_{opt}は投入電力増加とともに単調に減少している。投入電力が小さい場合に電気伝導度が小さくE_{opt}が大きいことから、SiH_4の分解・活性化が不十分で、膜中の結合水素濃度（C_H）が高くSi-Siネットワークが疎になっていることが考えられる。投入電力が増加すると反応ガスの分解・活性化が促進されるため、成膜速度は増加し、C_Hが減少して膜特性は向上する。また、特にSiH_4濃度0.1%の場合に顕著に見られるが、投入電力が大きい場合にσ_{ph}が減少するとともにσ_dが増加し、E_{opt}が小さくなっている。このことから、投入電力が過大な場合は、SiH_4分子から水素が2つ以上脱離した高次分解シランが主に成膜に寄与しており、その結果として気相中での重合反応により生成したミクロなパーティクルの影響で欠陥密度が増加し、膜中の結合水素濃度も低下したと考えられる。

一方、SiH_4濃度0.1%の150Wと0.5%の800Wを比較すると、成膜速度が約5倍違うにもかかわらずほぼ同等の特性をもつa-Si:H薄膜が得られている。このことから、反応ガス濃度にほぼ比例して投入電力を大きくすれば、反応ガスが同程度に分解・活性化されているといえる。また、投入電力の増加によってプラズマのガス温度も上昇していると考えられ、He原子やラジカルの運動エネルギが増加したために、成膜速度が速くなっても構造緩和が十分に促進されたものと推測できる。

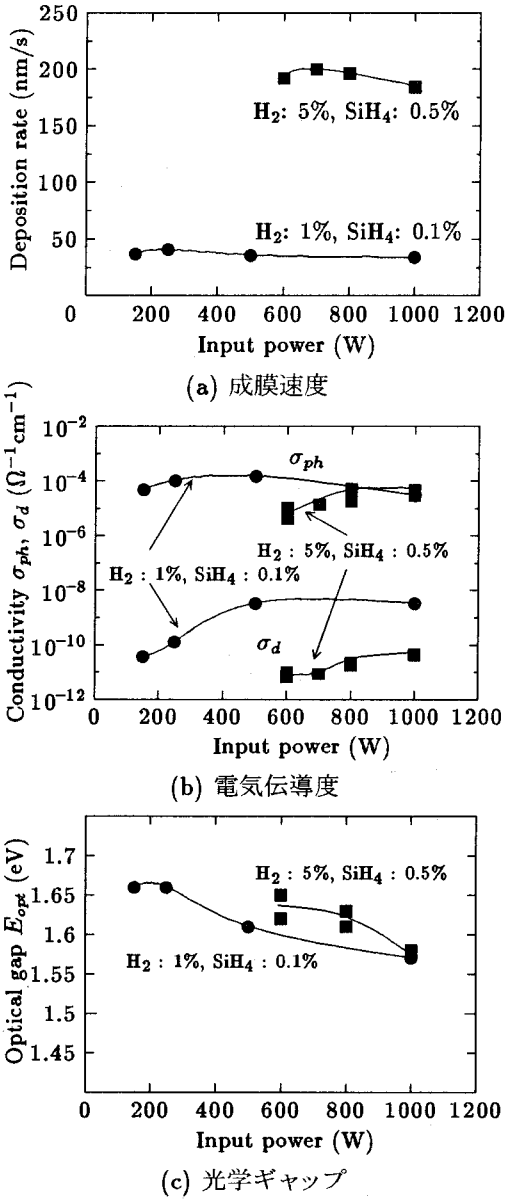


図 7.5 成膜速度、電気伝導度、光学ギャップの投入電力依存性（電極回転速度: 1700rpm、成膜ギャップ: 200μm、基板ステージ温度: 220℃）

次に、電極回転速度の影響を調べた。図7.6は、電極回転速度を350rpm、1700rpm、5000rpmとして作製し

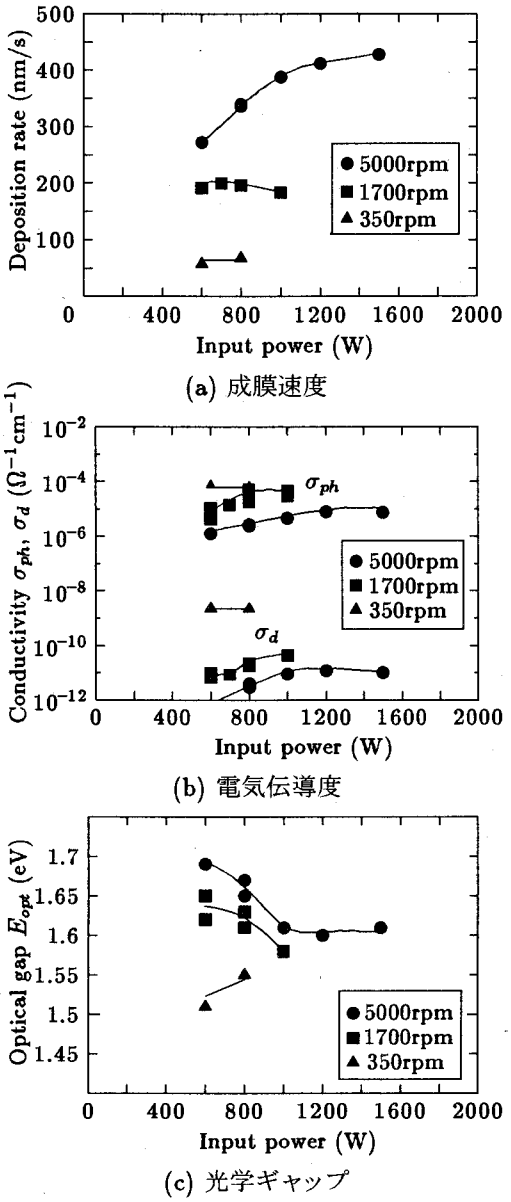


図 7.6　成膜速度、電気伝導度、光学ギャップの投入電力依存性（SiH_4: 0.5%、H_2: 5%、成膜ギャップ: 200μm、基板ステージ温度: 220℃）

たa-Si:H薄膜の(a)成膜速度、(b)電気伝導度、(c)光学ギャップの投入電力依存性である。反応ガス濃度は、SiH_4が0.5%、H_2が5%である。

電極回転速度を速くするほど、成膜ギャップへの反応ガス供給量が増加するため成膜速度は増加することが分かる。電極回転速度1700rpmの600Wと5000rpmの1500Wでは、ほぼ同じ電気伝導度と光学ギャップが得られている。このことから、電極回転速度に比例して投入電力も大きくすれば、反応ガスの分解・活性化の度合いは同程度になり、同等の特性をもつa-Si:H薄膜を形成できるといえる。このように考えると、電極回転速度5000rpmにおいて2500W程度の電力を投入すれば、1700rpmの800Wと同等の優れたa-Si:H薄膜を約3倍の成膜速度で形成できることになる。しかし、同じ反応ガス濃度に対して投入電力を大きくし過ぎると、プラズマ長さが大きくなってパーティクルの生成量が増加すると考えられ、現実的ではない。また、電極回転速度が350rpmでは、σ_dの増加とE_{opt}の減少の傾向が顕著に見られる。これは、電極回転速度が遅すぎると、プラズマ中で生成したミクロなパーティクルが排出されずに膜中に取り込まれやすくなり、その結果として欠陥密度（バンド裾準位密度）が増加するためと考えられる。

以上の結果から、反応ガス濃度が決まれば、それに対応した最適な電極回転速度および投入電力が存在するといえる。

7.4.2　成膜ギャップの最適化

次に、成膜ギャップの大きさを150μmから450μmまで変化させて、成膜ギャップが膜特性に及ぼす影響を検討した。図7.7は、電極回転速度1700rpmで作製したa-Si:H薄膜の(a)成膜速度、(b)電気伝導度の成膜ギャップ依存性である。反応ガス濃度はSiH_4が0.1%、H_2が1%であり、投入電力は、電力密度が一定となるように成膜ギャップに比例して大きくした。

電力密度が一定であるため、プラズマ中における膜形成ラジカルの形態や密度は成膜ギャップによらず同じであると考えられるが、成膜速度は200μmで最大となっている。また電気伝導度については、σ_{ph}は250μmで最大値をもち、σ_dは成膜ギャップの増加とともに単調に増加していることが分かる。成膜ギャップが大きくなると、膜形成ラジカルが拡散により基板表面に到達するまでの時間が長くなるため、ガス流によって成膜ギャップから出ていくラジカルが増加する結果、成膜速度が減少する。また、成膜ギャップが大きいほど気相中において膜形成ラジカルが重合しやすく、欠陥密度が増加するといえる。成膜ギャップが150μmでの成膜速度が遅いが、150μmという小さな成膜ギャップではプラズマを安定に維持できず、プラズマ長さが大きくなったことが原因と推測される。

したがって、成膜ギャップは200μmが最適であると考えられる。

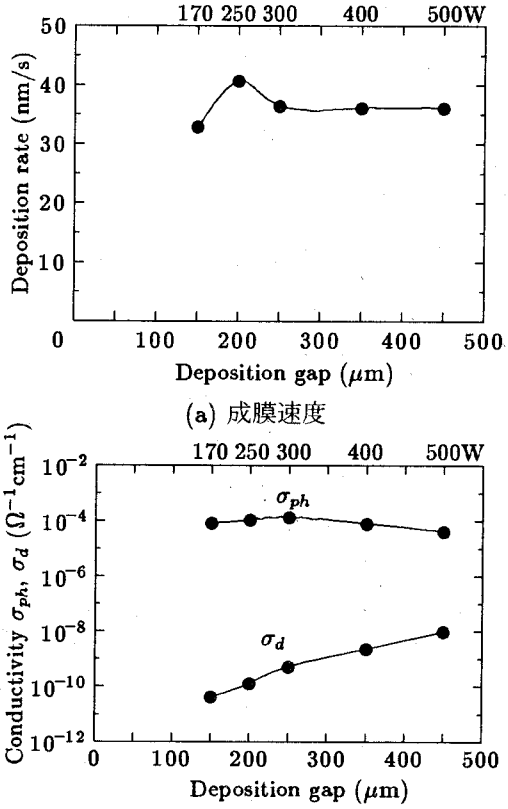


図 7.7　成膜速度、電気伝導度の成膜ギャップ依存性 (SiH_4: 0.1%、H_2: 1%、電極回転速度: 1700rpm、基板ステージ温度: 220℃、投入電力/成膜ギャップ: 一定)

7.4.3　H_2 濃度の影響

SiH_4 濃度に対する H_2 濃度を変えると、膜形成ラジカルの形態や膜成長表面での反応プロセスが変化すると考えられる。そこで本項では、H_2 濃度の影響について検討した。

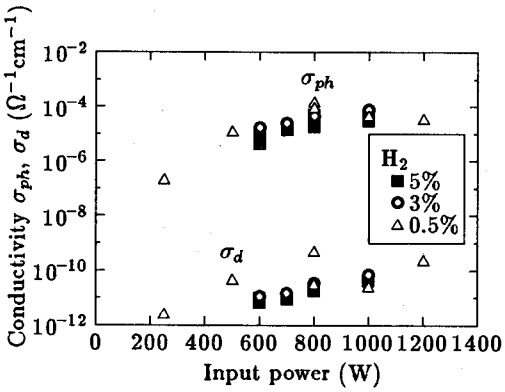


図 7.8　H_2 濃度を変化させた場合の電気伝導度の投入電力依存性 (SiH_4 : 0.5%、成膜ギャップ: 200μm、電極回転速度 : 1700rpm、基板ステージ温度 : 220℃)

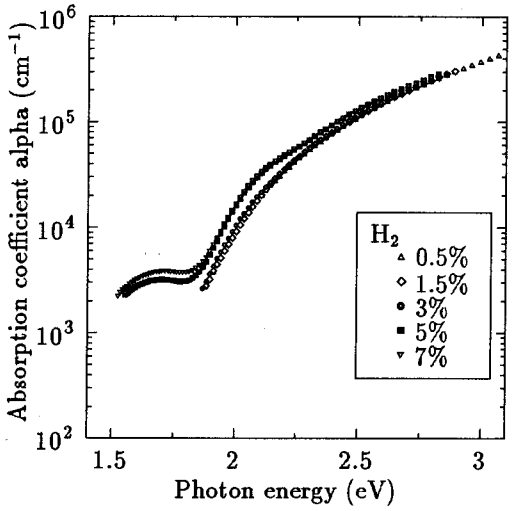


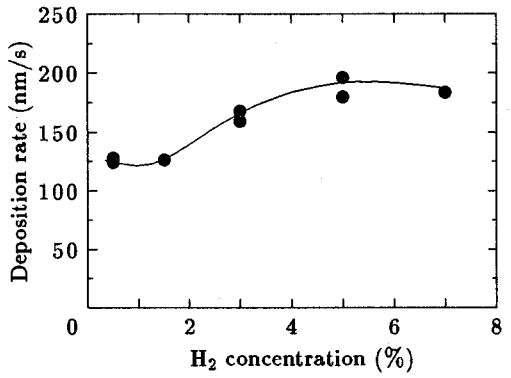
図 7.9　光吸収係数の H_2 濃度依存性 (SiH_4: 0.5%、投入電力: 800W、成膜ギャップ: 200μm、電極回転速度: 1700rpm、基板ステージ温度: 220℃)

図7.8は、H_2 濃度を0.5、3、5%として作製した a-Si:H 薄膜について、電気伝導度の投入電力依存性を調べた結果である。σ_{ph} および σ_d の変化の様子は、H_2 濃度の違いによりやや異なるものの、800W の投入電力で良好な σ_{ph} および光感度が得られていることが分かる。そこで次に、投入電力を800W で一定にした場合の、H_2 濃度と a-Si:H 薄膜の電気・光学特性との相関を調べた。

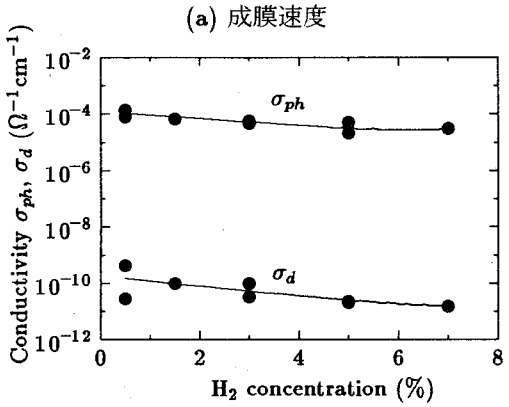
図7.9は、光吸収係数 (α) の H_2 濃度依存性である。H_2 濃度が3% 以下においては α にほとんど差が見られないものの、H_2 濃度の増加に伴ってわずかに α が大きくなっている。また、低エネルギ領域において裾を引く吸収が見られないことから、欠陥密度が低いものと考えられる。一方 H_2 濃度が5% 以上においては全体的に α が大きく、低エネルギ領域において裾を引く吸収が見られる。また、H_2 濃度の増加によって低エネルギ領域での α も大きくなっている。このことから、H_2 濃度が5% 以上では、3% 以下に比べて E_{opt} が小さいとともに、欠陥密度が増加していることが示唆される。

図7.10は、(a) 成膜速度、(b) 電気伝導度、(c) 光学ギャップの H_2 濃度依存性である。成膜速度は H_2 濃度の増加に伴って速くなっているが、これは H_2 濃度が濃いほどプラズマ長さが小さくなって電力密度が増加していることが原因である。一方、H_2 濃度を濃くすると σ_{ph}、σ_d、E_{opt} はすべて減少する傾向が見られる。特に E_{opt} は H_2 濃度5% 以上において明らかに小さくなって

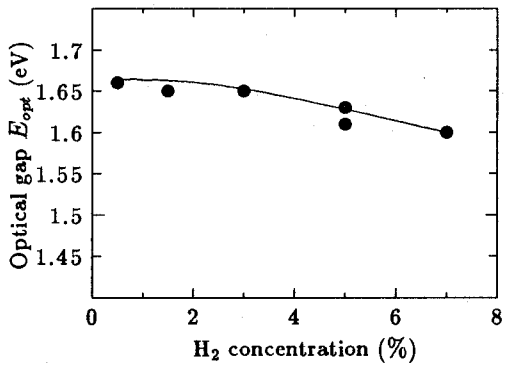
いる。このようにE_{opt}が減少して光吸収率が増加するにも関わらずσ_{ph}、σ_dが減少していることから、図7.9からも予測されたように、H_2濃度が高い場合には膜中のダングリングボンド密度が増加しているものと推測できる。これは、H_2濃度が高いほどプラズマ中で原子状水素（ラジカル）が多く生成し、膜成長表面からの水素の引き抜き反応がより効率的に生じたためと考えられる。膜形成ラジカルの形態（SiH_4分子の分解の程度）もH_2濃度によって変化するものと推測できるが、現段階では詳細は不明である。



(a) 成膜速度



(b) 電気伝導度



(c) 光学ギャップ

図7.10　成膜速度、電気伝導度、光学ギャップのH_2濃度依存性（SiH_4: 0.5%、投入電力: 800W、成膜ギャップ: 200μm、電極回転速度: 1700rpm、基板ステージ温度: 220℃）

以上より、H_2濃度を変化させることでE_{opt}を制御できることが分かった。しかし、H_2濃度が高濃度な場合には膜中のダングリングボンド密度が増加していると推測できることから、太陽電池デバイスに用いる場合には、SiH_4濃度に対してH_2濃度を適切に選ぶ必要がある。

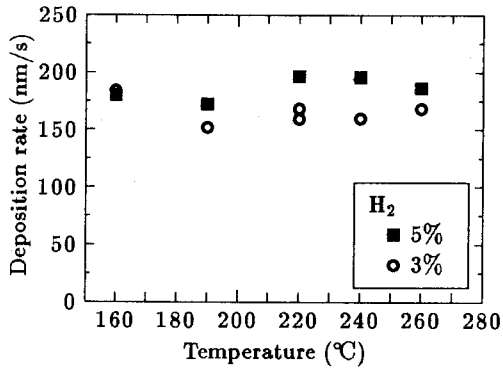
7.4.4　基板温度の効果

一般的な低圧プラズマCVDでは、基板温度が上昇すると電気伝導度は単調に増加し、逆にE_{opt}やC_Hは単調に減少することが分かっている[45]。これは、膜成長表面における構造緩和や結合水素の脱離速度が基板温度によって決定されるためである。しかし、大気圧プラズマCVDでは、膜成長表面へのエネルギ供給源として、基板温度以外に、キャリアガスであるHeの原子やラジカルの運動エネルギの効果が大きいと考えられる。そこで、大気圧プラズマCVDプロセスにおける基板温度の効果を検討した。

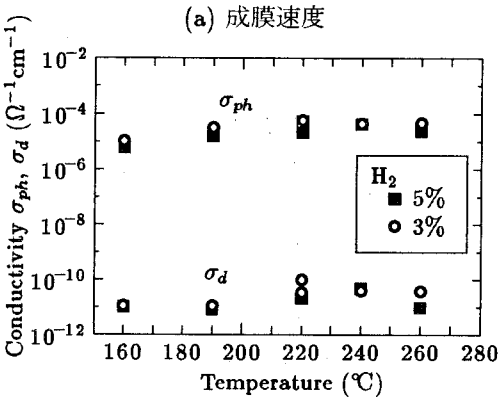
図7.11は、SiH_4濃度0.5%、H_2濃度3, 5%、投入電力800Wの条件で作製したa-Si:H薄膜の(a)成膜速度、(b)電気伝導度、(c)光学ギャップの基板ステージ温度依存性である。成膜速度は、ばらつきがあるものの、基板ステージ温度によらずほぼ一定である。一方、σ_{ph}は基板ステージ温度の上昇によって増加する傾向が見られるが、E_{opt}は220℃において最大となり、それ以上あるいはそれ以下では小さくなることが分かる。この傾向は、E_{opt}が温度上昇とともに単調に減少する低圧プラズマCVDとは異なるものである。これらの結果から、低温では膜成長表面における構造緩和のエネルギが不足するために、Si-Siネットワーク構造の形成が不十分で、ダングリングボンド密度やバンド裾準位密度が大きくなっていると考えられる。また高温側においては、低温に比べて膜構造緩和は促進されるが、結合水素の脱離量が増加する結果、E_{opt}が小さくなるものと考えられる。したがって、基板温度が低すぎる条件は論外であるが、前項で述べたH_2濃度と同様に、基板温度によってE_{opt}を制御できることが分かった。

7.4.5　膜特性の成膜速度による整理

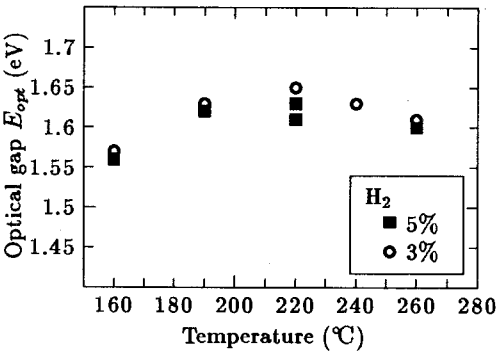
以上述べてきたように、反応ガス濃度、投入電力、電極回転速度を決めると、膜形成ラジカルの形態や基板



(a) 成膜速度



(b) 電気伝導度



(c) 光学ギャップ

図 7.11　成膜速度、電気伝導度、光学ギャップの基板ステージ温度依存性（SiH_4: 0.5%、投入電力: 800W、成膜ギャップ: 200μm、電極回転速度: 1700rpm）

表面への供給量、Heの原子やラジカル等からのエネルギ供給による膜成長表面でのSi-Siネットワーク構造形成や水素脱離反応が決定され、その結果、成膜速度や成長するa-Si:H薄膜の構造や物性が決まる。したがって、大気圧プラズマCVD法において優れた電気・光学特性を持つa-Si:H薄膜を形成するためには、反応ガス濃度に応じて過不足のない電力密度（電極回転速度と投入電力）を選択することが重要である。また、反応ガス中のSiH_4に対するH_2の比率や基板温度を適切に設定する必要がある。このように、各パラメータと膜特性との関連は明らかになった。そこで、本項では、本研究で得られている膜特性データを成膜速度に対して整理し、考察する。

図7.12は、成膜ギャップを200μmとして形成したa-Si:H薄膜の電気伝導度の成膜速度依存性である。成膜ギャップ以外の条件は、表7.2に示した通りである。図中の枠で囲っているデータは、良好な電気特性をもち、太陽電池デバイスに応用可能と考えられるa-Si:H薄膜についてのものである。このように、成膜パラメータを適切に選択することで、より高速な成膜条件においても膜特性を維持することが可能となった。現状においては、約280nm/sの成膜速度で高品質a-Si:H薄膜が得られている。この成膜速度条件で1m×1mの大きさの基板に成膜したとすると、0.3μm厚さのa-Si:H薄膜の形成に要する時間は約200秒となり、一般的な低圧プラズマCVDに比べて約10倍以上高速に基板処理が可能である。将来的にさらに成膜速度を高速化するためには、SiH_4濃度をさらに高濃度にして、その他の成膜パラメータを最適化すればよいと考えられる。

図7.13は、図7.12と同じデータをE_{opt}に対して整理したものである。図中の枠で囲っているデータは、図7.12のそれに対応するものである。このように、優れた電気特性をもつa-Si:H薄膜のE_{opt}は、1.58～1.68eVの範囲にすべて入っている。一般的な低圧プラズマ

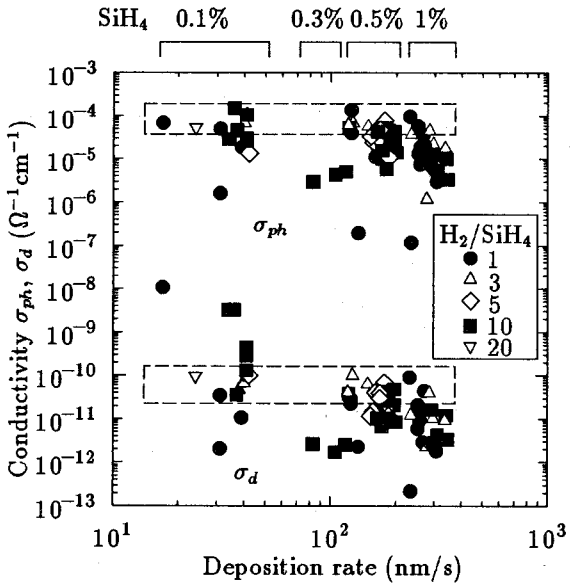


図 7.12　電気伝導度の成膜速度依存性（成膜ギャップ: 200μm）

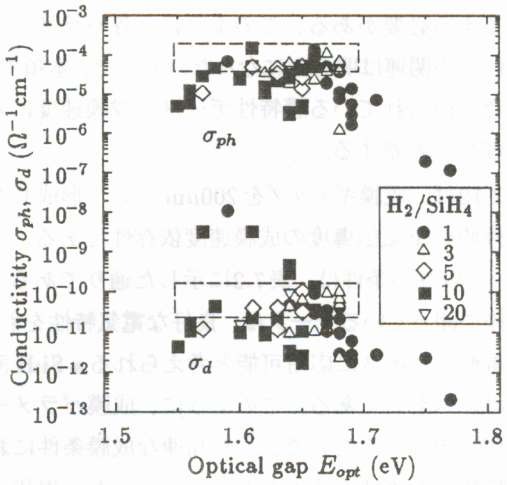


図 7.13　電気伝導度の光学ギャップ依存性（成膜ギャップ: 200μm）

CVDによるa-Si:H薄膜のE_{opt}は1.5～1.7eVであり、E_{opt}が減少するほど光吸収率が大きくなるためσ_{ph}が増加する傾向がある[45]。しかし大気圧プラズマCVDでは、$E_{opt} > 1.68$では膜中結合水素過多による光吸収率の低下が、$E_{opt} < 1.58$では構造緩和エネルギの不足による欠陥密度の増加が主な原因となって特性が悪化している。大気圧プラズマCVDでは低圧プラズマCVDに比べて成膜速度が100倍以上高速であることから、適切な電力投入による反応ガスの分解・活性化の促進と膜成長表面への構造緩和エネルギの供給が不可欠である。

7.5　高速形成a-Si:H薄膜を発電層とした太陽電池デバイスの特性

成膜パラメータを適切に選択することによって、太陽電池デバイスに応用可能な良好な電気・光学特性をもつa-Si:H薄膜を形成できることが分かった。そこで本節では、大気圧プラズマCVDにより高速形成したa-Si:H薄膜を発電層とした太陽電池デバイスを実際に作製し、その変換効率の評価を行った。

7.5.1　太陽電池デバイスの作製方法

基板としては透明導電膜（SnO_2）を蒸着した縦100mm、横100mm、厚さ1.1mmのガラス基板を用い、この基板上にp-i-nの各層を形成した。p-i-n構造の作製において、大気圧プラズマCVDではi層のみを作製し、ドープ層であるp層およびn層の形成には一般的な低圧プラズマCVDを用いた。ドープ層の厚さは約50nm、

表 7.3　太陽電池デバイスの発電層（i層）形成条件

キャリアガス	He
H_2濃度 (%)	0.5, 1.5, 3, 10
SiH_4濃度 (%)	0.1, 0.5, 1
プロセス圧力 (Torr)	760
電極回転速度 (rpm)	1700, 5000
成膜ギャップ (μm)	200, 450
ガス循環流量 (ℓ/min)	1260
投入電力(150MHz) (W)	500 — 1000
基板ステージ温度 (℃)	220

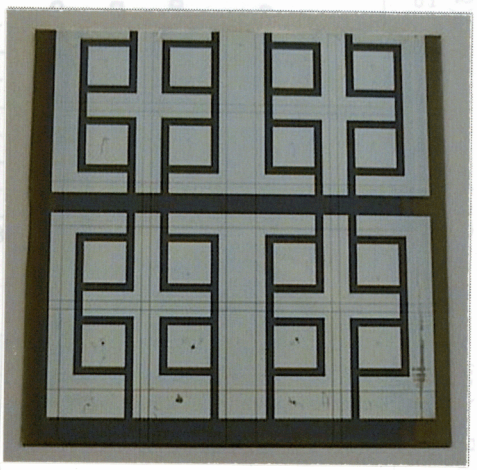


図 7.14　作製した太陽電池デバイスの外観写真

i層の厚さは230nmまたは350nmとした。大気圧プラズマCVDによるi層の形成条件を表7.3に示す。大気圧プラズマCVDによるi層形成は、基板の洗浄は行わずに、通常のa-Si:H薄膜の作製と同じ手順で行った。プラズマ長さを考慮して基板のスキャン距離を80mmとし、スキャン速度を調節して設定膜厚のi層を得た。また、p, i, nの各層をすべて低圧プラズマCVDによって形成したデバイスを作製し、これを参照試料として、短絡電流(I_{sc})、開放電圧(V_{oc})、曲線因子(FF)、変換効率(η)の各特性の相対的な比較を行った。i層形成の前後において一旦外気にさらすことになるため、低圧プラズマCVDによるi層形成の前後においても同様に外気にさらすことで、正確な特性比較ができるように配慮した。

図7.14に実際に作製した太陽電池デバイスの外観写真を示す。評価面積は1cm^2、光照射条件はAM-1.5、100mW/cm^{2}とした。

7.5.2 デバイス特性と膜特性の相関

太陽電池の性能を表すI_{sc}、V_{oc}、およびFFの各パラメータは、i層の膜特性やデバイス構造と以下のような関連を持っている。

- I_{sc}: 太陽電池の両端を短絡した状態で光照射時に流れる電流であり、i層の光吸収率、デバイス構造の光学的な設計等に依存する。
- V_{oc}: 太陽電池の両端を開放した状態で光照射時に発生する電圧であり、i層のE_{opt}やp、i、n各層間の接合特性等 に依存する。
- FF: 太陽電池の最大出力電力（P_{max}）より$FF = P_{max}/(I_{sc} \times V_{oc})$で求められ、太陽電池内でのキャリアの損失等に依存する。1に近いほど理想的な太陽電池と言える。

図7.15は、H_2濃度1%、SiH_4濃度0.1%、電極回転速度5000rpm、成膜ギャップ450μm、投入電力500Wの条件でi層を形成した太陽電池デバイスのI-V特性である。i層の厚さは350nmとした。大気圧プラズマCVDによるi層の特性は、$\sigma_{ph} = 4.43 \times 10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$、$\sigma_d = 1.44 \times 10^{-11}\Omega^{-1}cm^{-1}$、$E_{opt} = 1.65$eVである。また基板をスキャンしない場合の最大成膜速度は約57nm/sであり、基板スキャン速度を1mm/sとすることで、80秒で350nm厚さのi層を得た。低圧プラズマCVDによるi層形成時間は1400秒であった。

図7.15から、V_{oc}は参照試料とほぼ遜色のない値が得られているが、I_{sc}およびFFが参照試料に対して83%、変換効率は67%であった。I_{sc}が小さいのは、σ_{ph}およびσ_dが参照試料と同等の値であるため、E_{opt}が1.65eVとやや大きめであることが主な原因と考えられる。またFFが小さいことから、参照試料に比べてi層中にキャリア移動の妨げとなる欠陥が多いことが示唆される。

次に、より成膜速度の速い条件でi層を形成し、デバイス特性の評価を行った。図7.16は、SiH_4濃度0.5%、電極回転速度5000rpm、成膜ギャップ200μmとし、H_2濃度および投入電力を変化させてi層を形成した太陽電池デバイスのI-V特性である。i層の厚さは230nmとした。これらのi層の特性は、図7.8〜図7.10で示したものであり、成膜速度は図7.15のi層に比べて約2〜3倍高速である。

まず、H_2濃度0.5%の500Wと800Wとを比較すると、投入電力を大きくすることでデバイス特性が大きく向上していることが分かる。これは、図7.8においてσ_{ph}に大きな差があることから明らかなように、このガス条件においては500Wの投入電力では反応ガスの分解・活性化には不足しており、キャリアの移動を担うSi-Siネットワーク構造が十分に形成されていないためである。一方、投入電力が800Wの場合で比較すると、H_2濃度の違いによってデバイス特性が異なっ

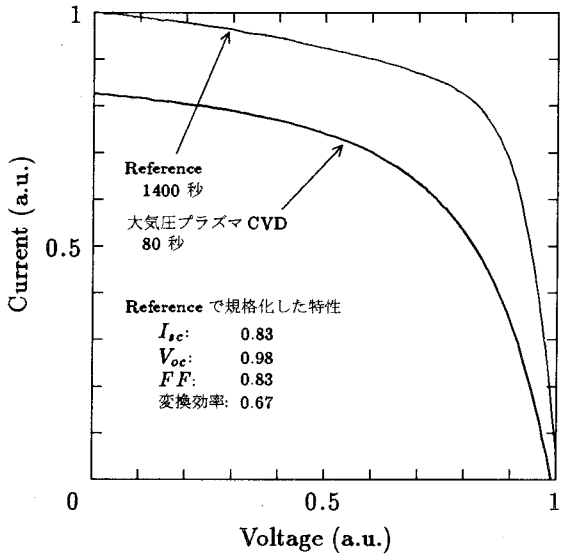


図 7.15　太陽電池デバイスのI-V特性（H_2濃度: 1%、SiH_4濃度: 0.1%、電極回転速度: 5000rpm、成膜ギャップ: 450μm、投入電力: 500W、i層厚さ: 350nm）

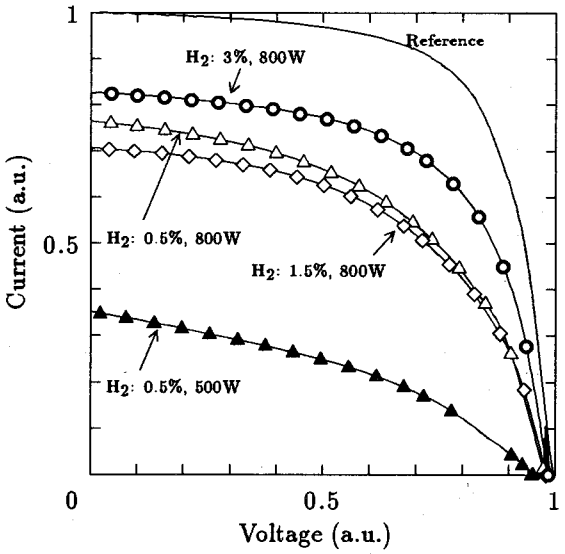


図 7.16　太陽電池デバイスのI-V特性（SiH_4濃度: 0.5%、電極回転速度: 5000rpm、成膜ギャップ: 200μm、i層厚さ: 230nm）

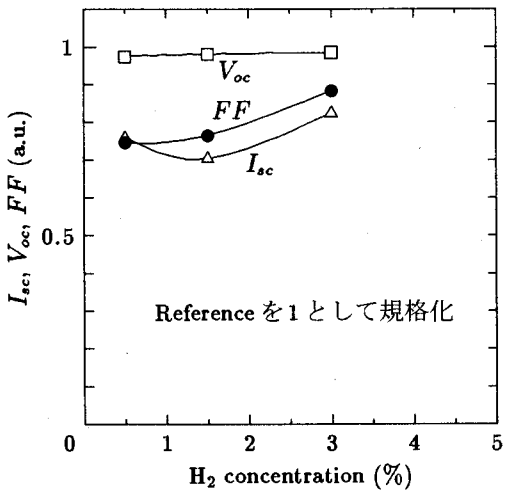


図 7.17　I_{sc}、V_{oc}、FF の H_2 濃度依存性（SiH_4 濃度: 0.5%、電極回転速度: 1700rpm、成膜ギャップ: 200μm、投入電力: 800W）

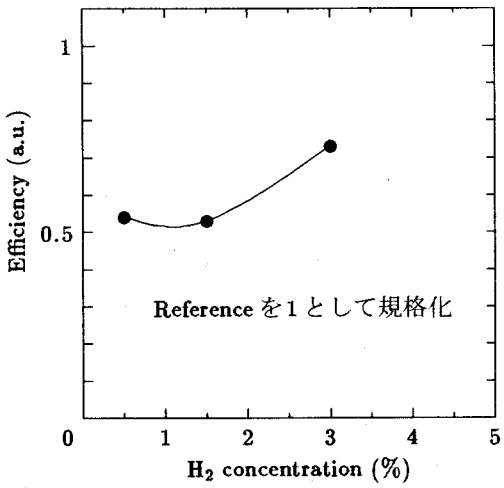


図 7.18　変換効率の H_2 濃度依存性（SiH_4 濃度: 0.5%、電極回転速度: 1700rpm、成膜ギャップ 200μm、投入電力: 800W）

ている。図7.17は I_{sc}、V_{oc}、FF を、図7.18は変換効率を各々 H_2 濃度に対して整理したものである。V_{oc} が H_2 濃度に対してほとんど変化せず参照試料と同等であることから、p、i、n 各層間の接合特性は良好であるといえる。また I_{sc} および FF が H_2 濃度に対して増加傾向にあることから、H_2 濃度の増加によって i 層の光吸収率が向上し、欠陥密度が減少していることが示唆される。その結果、変換効率は H_2 濃度を濃くすることによって増加しており、H_2 濃度 3% の場合に、参照試料の 73% の変換効率が得られた。この条件における i 層の成膜速度は 168nm/s であり、参照試料の i 層に比

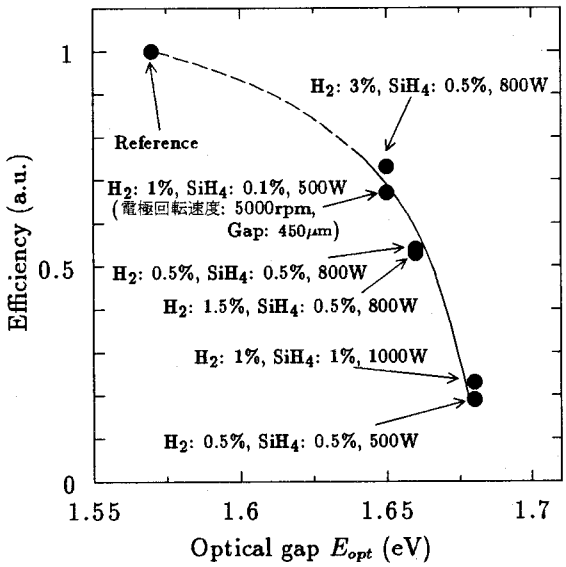


図 7.19　変換効率と光学ギャップの関係（電極回転速度: 1700rpm、成膜ギャップ 200μm）

べて約 670 倍高速である。このように、H_2 濃度の違いによってデバイス特性に差が見られるが、図7.10から E_{opt} が H_2 濃度に対してやや減少する傾向をもっていることが分かる。そこで次に、以上の結果を E_{opt} に対して整理した。

図7.19は、変換効率と E_{opt} の関係を示したものである。このように、E_{opt} の減少に伴って変換効率が増加することから、i 層形成時の H_2 濃度をさらに増加して E_{opt} を減少させることによって、参照試料と同等のデバイス特性が得られる可能性がある。ただし図7.9および図7.10から、H_2 濃度を 3% よりも大きくすると、低エネルギ領域における α の増加、および σ_{ph} の減少が見られ、キャリア移動を妨げる欠陥密度が増加していることが考えられる。図7.11から、基板ステージ温度を高くすることで σ_{ph} を維持しながら E_{opt} を小さくできることが示されている。したがって、σ_{ph} が大きく、かつ E_{opt} が小さい a-Si:H 薄膜を作製するためには、投入電力や H_2 濃度、基板ステージ温度等の成膜パラメータを厳密に最適化することが必要である。

以上の結果から、低圧プラズマ CVD の約 670 倍の成膜速度で太陽電池デバイスの作製に成功するとともに、低圧プラズマ CVD で i 層を形成した参照試料の 73% の変換効率を得ることができた。この条件で基板を走査すると、2.8mm/s の走査速度で厚さ 0.3μm の Si 薄膜を形成できることになり、1m × 1m の大きさの基板を約 350 秒で処理することが可能である。低圧プラ

ズマCVDにより厚さ0.3μmのSi薄膜を形成するにはおよそ3000秒程度を要することを考えると、この基板処理速度は非常に高速であるといえる。また、投入電力やH_2濃度、基板ステージ温度等の成膜パラメータを厳密に制御することで、変換効率をさらに向上できる可能性を示した。したがって、大気圧プラズマCVDは、太陽電池用a-Si:H薄膜の超高速成膜法として大きな可能性をもっているといえる。

7.6 まとめ

不純物（水分）濃度を十分に低減したプロセス雰囲気において、アルミナで表面を絶縁コーティングした回転電極を用い、各種成膜パラメータ（反応ガス濃度、投入電力、電極回転速度、成膜ギャップ、基板ステージ温度）がa-Si:H薄膜の電気・光学特性に及ぼす影響を調べた。また、大気圧プラズマCVDにより高速形成したa-Si:H薄膜を発電層とした太陽電池デバイスを作製し、デバイス特性と膜特性との関連、およびデバイス特性向上の可能性を検討した。

以下に本章で得られた結果を列挙する。

1. プロセス雰囲気の清浄化および回転電極表面の絶縁コーティングの前後において、作製したa-Si:H薄膜の電気・光学特性の比較を行い、次の結果を得た。
   - 全体的な傾向としてσ_dが減少したことから、膜中不純物濃度が減少したことに加えて、膜構造の緩和によりバンド裾準位密度が低下したことが示唆された。
   - E_{opt}が増加したにも関わらず同程度のσ_{ph}であったことから、膜中の結合水素濃度が増加し、キャリア移動の妨げとなるダングリングボンド密度が低減されたものと考えられた。
   - さらに、測定データのばらつきが少なくなり、成膜の再現性が大きく向上した。これらの結果は、電極表面の絶縁コーティングによって、局所的なプラズマ状態の変化が解消されて大気圧プラズマが安定し、a-Si:H薄膜の均質性が大きく改善されたためと考えられた。
   - しかし、成膜速度の増加とともにσ_{ph}は減少し、膜特性が悪化した。高速成膜条件において膜特性を改善するためには、膜中の欠陥密度が低減されるともにE_{opt}が小さくなるように、各種成膜パラメータを最適化しなければならないことが分かった。

2. 種々の成膜パラメータ（反応ガス濃度、投入電力、電極回転速度、成膜ギャップ、基板ステージ温度）とa-Si:H薄膜の電気・光学特性との関連を検討し、次に示す結果を得た。
   - 投入電力および電極回転速度と膜特性との相関を調べた。その結果、ガス条件および電極回転速度が一定の場合には投入電力に最適値が存在し、それ以上では欠陥密度の増加に伴うσ_{ph}の減少とσ_dの増加、それ以下ではSi-Siネットワーク構造が疎であることによるσ_{ph}の減少とE_{opt}の増加によって、それぞれ膜特性が低下することが分かった。また、電極回転速度を増加する、あるいは反応ガス濃度を濃くして成膜ギャップへの反応ガス供給量を増加し、それに見合った最適な電力を投入することによって、同等の特性をもつa-Si:H薄膜の成膜速度を高速化できることを示した。
   - 電力密度（成膜速度と投入電力の比）が一定の条件のもとで、成膜ギャップが膜特性に及ぼす影響を検討した。その結果、成膜ギャップが200μmの場合に成膜速度が最大になることが分かった。また、成膜ギャップの増加によって、σ_dの増加傾向が顕著に見られ、膜中の欠陥密度が増加することが分かった。これらのことから、成膜ギャップが大きくなる程、気相中での膜形成ラジカルの重合反応が起こりやすくなることが示唆され、成膜ギャップとしては200μmが適していることが分かった。
   - SiH_4濃度に対するH_2濃度の比率と膜特性との相関を調べた。その結果、H_2濃度を濃くするほどσ_{ph}、σ_d、E_{opt}が全て減少傾向をもつことが分かった。この結果から、H_2濃度の増加によって膜成長表面における結合水素の脱離反応（原子状水素(ラジカル)による結合水素の引き抜き反応）が活発になり、その結果として膜中のダングリングボンド密度が増加したことが推測された。しかし、H_2濃度がある一定の範囲内であれば、H_2濃度によってE_{opt}を制御できることが分かった。
   - 基板ステージ温度が膜特性に及ぼす影響を検討した。その結果、200℃以下においてσ_{ph}が減少することが分かった。またE_{opt}は220℃で最大となり、それ以下でもそれ以上でも減少する傾向が見

られた。これらのことから、低温においては膜成長表面における構造緩和エネルギが不足していること、高温においては結合水素が脱離し構造緩和が促進されていることが示唆された。したがって、基板ステージ温度によって、a-Si:H薄膜のE_{opt}を制御できることが分かった。

- 成膜パラメータを最適化することによって、成膜速度を高速化しても良好な膜特性を維持できることが分かった。また、優れた電気特性をもつa-Si:H薄膜のE_{opt}は、1.58～1.68eVの範囲にすべて入っており、$E_{opt} > 1.68$では膜中結合水素過多による光吸収率の低下が、$E_{opt} < 1.58$では構造緩和エネルギの不足による欠陥密度の増加が主な原因となって特性が悪化することが分かった。現状では、約280nm/sの成膜速度（基板をスキャンしない場合の最大成膜速度）においてデバイスグレードa-Si:H薄膜の形成が可能となった。この条件では、1m×1mの大きさの基板上に0.3μmの厚さのa-Si:H薄膜を約200秒で形成することが可能であり、一般的な低圧プラズマCVD法に比べて10倍以上の高速化を達成できた。

3. 大気圧プラズマCVDにより高速形成したa-Si:H薄膜をi層（発電層）とした太陽電池デバイスを作製し、デバイス特性と膜特性との関連を検討することによって次の結果を得た。

- 大気圧プラズマCVDにより形成したi層は、低圧プラズマCVDによるそれに比べて同等のV_{oc}を持っておりp, i, n各層間の接合特性は良好であるが、I_{sc}およびFFは小さめであることが分かった。このことから、i層中の欠陥密度が比較的高く、光吸収率が低いことが示唆された。
- i層を投入電力が不足する条件で形成した場合（$\sigma_{ph} \leq 1 \times 10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$）には、変換効率は非常に小さくなることが分かった。また、適切な電力条件のもとでは、i層形成時のH_2濃度を増加するほど変換効率が改善されることが分かった。
- 変換効率をi層のE_{opt}に対して整理した結果、E_{opt}の減少に伴って変換効率が増加する傾向が見られた。したがって、高いσ_{ph}を維持しながら、さらにE_{opt}が小さくなるなるような成膜条件を選べば、一般的な低圧プラズマCVDと同等の優れた特性をもつ太陽電池デバイスを実現可能であることが示唆された。
- 低圧プラズマCVDに比べて約670倍の成膜速度でi層を形成した太陽電池デバイスを初めて実現し、低圧プラズマCVDによるデバイスの73%の変換効率を達成できた。この条件で基板を走査すると、2.8mm/sの走査速度で厚さ0.3μmのSi薄膜を形成できることことから、1m×1mの大きさの基板を約350秒で処理することが可能であり、低圧プラズマCVD法に比べて大幅な高速化を達成した。したがって、大気圧プラズマCVDは、太陽電池用a-Si:H薄膜の超高速成膜法として、非常に大きな可能性を持っていることが分かった。

第 8 章

総　括

太陽光を直接電力に変換する太陽電池は、発電時に二酸化炭素、硫黄酸化物、窒素酸化物などを発生しないクリーンなエネルギーシステムであるとともに、無尽蔵なエネルギー源であり、また地域的な偏在性もないため、最近特に注目を集めている。実用太陽電池に要求される条件としては、大面積化、省資源、軽量化そして低コスト化が挙げられる。アモルファスSiは任意の基板上へ低温かつ連続形成が可能で、しかも吸収係数が大きいことによりSi層を薄膜化できるという利点を持っているため、アモルファスSi太陽電池が実用太陽電池として最も有望である。太陽電池の製造コストを低減するためには、発電層に用いる水素化アモルファスSi（a-Si:H）薄膜の成膜速度を飛躍的に向上させなければならない。現在、a-Si:H薄膜の作製には一般に低圧下でのプラズマCVD法が用いられているが、成膜速度は実用的には0.1～1nm/sと遅いのが現状である。したがって、電力用太陽電池の低コスト化を実現するためには、成膜速度を飛躍的に向上させ得る新しい成膜技術の開発が不可欠となっている。

本研究では、太陽電池用の高品質なa-Si:H薄膜の高速成膜技術として大気圧プラズマCVD法を提案した。そして、回転電極およびガス循環システムを有する大気圧プラズマCVDシステムを開発し、膜特性劣化の原因となるパーティクルの除去対策、実現可能な成膜速度、膜中不純物除去を目的としたプロセス雰囲気の清浄化対策を行うとともに、高速形成したa-Si:H薄膜の電気・光学特性評価、並びに高速形成a-Si:Hを発電層とした太陽電池デバイスの特性評価に関して研究を行った。

以下に、各章で得られた成果を要約する。

第2章では、機能薄膜の超高速成膜法である大気圧プラズマCVD法について、以下のように、その概念および特長を述べた。

(1) 気体放電の一般的な概念を用いて、プラズマ発生電圧が雰囲気圧力と電極間距離の積の関数として与えられることを示した。また、大気圧下で発生するプラズマの特徴を述べ、安定な大気圧プラズマを発生させるための要件を明らかにした。

(2) さらに、電源周波数が大気圧プラズマ発生電圧に及ぼす影響について、周波数とイオンおよび電子の運動の関係から理論的に述べた。電極間にイオンや電子が捕捉される状態になるとプラズマ発生電圧が低下することから、微小ギャップにおいて安定な大気圧プラズマを得るためには高周波電界の利用が有利であることを示した。

(3) 大気圧プラズマCVD法の概念を述べ、従来の低圧プラズマCVD法に対して、本成膜法により成膜速度を大幅に向上させることが原理的に可能であることを示した。また、大気圧プラズマを用いる上での種々の問題点を指摘し、回転電極の必要性を明らかにした。

(4) 大気圧プラズマCVD法における回転電極利用の概念について、物理的観点から解説した。回転電極を用いることによって、微小ギャップへの高速かつ均一な反応ガス供給、高速成膜を行うための大電力投入、およびパーティクルのプラズマ領域外への排出などの課題をすべて解決できることを示した。

第3章では、本研究で用いた大気圧プラズマCVDシステムの構成について述べた。以下にその内容をまとめる。

(1) 大気圧プラズマCVD装置本体の構造設計を行う上での設計指針を示した後、主要な構成要素である回転電極および軸受部、回転導入機構、マグネットカップリング、Zステージ、電力供給系の具体的な設計および構造について述べた。

(2) 大気圧プラズマCVDシステムを構成する装置本体、基板導入室、基板加熱ステージ、ガス循環システ

ム（ガス循環ポンプ、パーティクル除去フィルタ、ガス吸引ダクト）および排気系について、それぞれの性能および仕様を述べた。

(3) 本研究で使用した超高純度ガス供給系のフロー図を示し、ガスの純度および供給流量の再現性を保証するために用いられたCr_2O_3不働態処理、HeおよびH$_2$精製装置、集積化超高純度ガスシステムの各技術に関して述べた。

第4章では、本研究で開発した大気圧プラズマCVD装置の基礎性能評価を行うとともに、基板表面に付着するパーティクルの除去に関して流れの数値解析および成膜実験の両面から検討し、本成膜法により得られる成膜速度について述べた。以下に得られた結果を列挙する。

(1) 基板を走査することにより、基板の走査距離に応じた領域にSi薄膜を作製することができた。

(2) 基板を200℃に加熱することにより、断面構造の均質なSi薄膜を作製できた。

(3) 電極の回転およびガス吸引による反応ガス流れの解析を行った結果、電極表面に沿って約500μmの厚さの流れの境界層が存在することが分かった。そのため、回転電極真下の最小ギャップ部では整った流れが得られるが、その上流側および下流側においては、逆流や渦といった乱れが生じていることが明らかとなった。

(4) さらに、ガス循環流量を340ℓ/minから1260ℓ/minに増加すれば、電極後方の流れを効率的に吸引でき、パーティクルの基板上への付着を防ぐことが可能であることが示唆された。

(5) ガス循環流量の異なる循環ポンプを用いて実際に成膜したSi薄膜の表面をSEMにより観察した。その結果、電極回転数5000rpm、成膜ギャップ300μmに対して、ガス循環流量を1260ℓ/min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。

(6) プラズマ長さがある一定値以上に大きくなると、投入電力を大きくしても成膜速度は増加せず、逆に減少することが分かった。これは、プラズマが電極前後の流れの乱れている部分に達した結果、気相中でパーティクルとなって成膜に寄与できない前駆体が増加したためと考えられた。

(7) SiH_4濃度5%、水素濃度1%、投入電力2000Wのとき、約1.6μm/sの成膜速度が得られた。また、この条件で基板を走査すると、27mm/sの走査速度で厚さ約0.3μmのSi薄膜を形成できることが分かった。

(8) 得られたSi薄膜の結晶性を顕微ラマン分光分析により評価したところ、すべてアモルファスSi薄膜であった。

第5章では、大気圧プラズマCVD法により最大1.6μm/sという成膜速度で高速形成されたa-Si:H薄膜の電気・光学特性を評価し、低圧下で行われる一般的なプラズマCVDによるa-Si:H薄膜との特性の違いを明らかにした。また、本成膜法によって、太陽電池等のデバイス用の高品質なa-Si:H薄膜の高速形成が可能となる見通しが得られた。以下に得られた結果をまとめる。

(1) 0.3μm/sという非常に高速な成膜速度条件において光感度が6桁以上のa-Si:H薄膜が得られ、一般的な低圧プラズマCVDによる低速形成a-Si:H薄膜と同等の優れた電気特性を有していることが分かった。

(2) 光学特性に関しても、光学ギャップはやや小さいものの、一般的なa-Si:H薄膜と同等の特性であることが分かった。

(3) 本成膜法によるa-Si:H薄膜の電気・光学特性は、低圧プラズマCVDと同じく、成膜速度の影響を強く受けていることが分かった。成膜速度の増加に伴い構造の乱れは増大するものの、膜中に高濃度に取り込まれている水素によってダングリングボンドが効果的に終端されている。したがって、低圧プラズマCVDに比べて成膜速度が3桁程度も速いにもかかわらず、電気・光学特性の極端な低下が抑止されている。

(4) 大気圧プラズマCVDは、低圧プラズマCVDとは異なる成膜メカニズムを持つ成膜法であり、得られるa-Si:H薄膜の構造や物性も異なっていると考えられる。

(5) ただし、実際に本成膜法により高速形成したa-Si:H薄膜を太陽電池等のデバイスに応用していくためには、特に高速成膜条件での電気・光学特性をさらに向上させる必要がある。そのためには、成膜プロセス雰囲気中の不純物濃度を十分低くすること、および大気圧プラズマの状態の再現性を厳密に確保した上で、成膜パラメータ（反応ガス濃度、投入電力、成膜ギャップ、電極回転速度、基板温度等）の最適化を行うことが重要である。

第6章では、高濃度のSiH_4ガスを循環させることにより、大気圧プラズマCVDプロセスの清浄化を試みた。また、a-Si:H薄膜を作製することにより、プロセ

ス雰囲気の水分濃度と膜中のO濃度および電気伝導度との関係について検討を行った。得られた結果を以下に列挙する。

(1) チャンバ壁面およびガス循環配管をベーキングするとともに、He中に5%のSiH_4を混合したガスを循環させ、循環時間に対するプロセス雰囲気中の水分濃度をAPIMSにより測定した。その結果、約70時間の循環によって水分濃度を大幅に低減可能であることが分かった。

(2) SiH_4循環による水分濃度低減前後において、プロセス雰囲気中の水分濃度と作製したa-Si:H薄膜中のO濃度の比較を行った結果、膜中へのO混入の主な原因は雰囲気中の水分であることが分かった。

(3) 雰囲気中の水分濃度を低減することによって、a-Si:H薄膜の電気特性が大幅に改善された。

(4) 大気圧プラズマCVDプロセスにおいて、チャンバやガス循環ポンプ内部のガス滞留部は水分や有機不純物発生の原因となっている。したがって、超高清浄な成膜装置やガス循環ポンプを開発すること、さらにはガス滞留部が最少になるようなシステムの最適設計が非常に重要である。

第7章では、不純物（水分）濃度を十分に低減したプロセス雰囲気において、アルミナで表面を絶縁コーティングした回転電極を用い、各種成膜パラメータ（反応ガス濃度、投入電力、電極回転速度、成膜ギャップ、基板ステージ温度）がa-Si:H薄膜の電気・光学特性に及ぼす影響を調べた。また、大気圧プラズマCVDにより高速形成したa-Si:H薄膜を発電層とした太陽電池デバイスを作製し、デバイス特性と膜特性との関連、およびデバイス特性向上の可能性を検討した。以下に本章で得られた結果を列挙する。

(1) プロセス雰囲気の清浄化および回転電極表面の絶縁コーティングの前後において、作製したa-Si:H薄膜の電気・光学特性の比較を行い、次の結果を得た。

・全体的な傾向としてσ_dが減少したことから、膜中不純物濃度が減少したことに加えて、膜構造の緩和によりバンド裾準位密度が低下したことが示唆された。

・E_{opt}が増加したにも関わらず同程度のσ_{ph}であったことから、膜中の結合水素濃度が増加し、キャリア移動の妨げとなるダングリングボンド密度が低減されたものと考えられた。

・さらに、測定データのばらつきが少なくなり、成膜の再現性が大きく向上した。これらの結果は、電極表面の絶縁コーティングによって、局所的なプラズマ状態の変化が解消されて大気圧プラズマが安定し、a-Si:H薄膜の均質性が大きく改善されたためと考えられた。

・しかし、成膜速度の増加とともにσ_{ph}は減少し、膜特性が悪化した。高速成膜条件において膜特性を改善するためには、膜中の欠陥密度が低減されるともにE_{opt}が小さくなるように、各種成膜パラメータを最適化しなければならないことが分かった。

(2) 種々の成膜パラメータ（反応ガス濃度、投入電力、電極回転速度、成膜ギャップ、基板ステージ温度）とa-Si:H薄膜の電気・光学特性との関連を検討し、以下の結果を得た。

・投入電力および電極回転速度と膜特性との相関を調べた。その結果、ガス条件および電極回転速度が一定の場合には投入電力に最適値が存在し、それ以上では欠陥密度の増加に伴うσ_{ph}の減少とσ_dの増加、それ以下ではSi-Siネットワーク構造が疎であることによるσ_{ph}の減少とE_{opt}の増加によって、それぞれ膜特性が低下することが分かった。また、電極回転速度を増加する、あるいは反応ガス濃度を濃くして成膜ギャップへの反応ガス供給量を増加し、それに見合った最適な電力を投入することによって、同等の特性をもつa-Si:H薄膜の成膜速度を高速化できることを示した。

・電力密度（成膜速度と投入電力の比）が一定の条件のもとで、成膜ギャップが膜特性に及ぼす影響を検討した。その結果、成膜ギャップが200μmの場合に成膜速度が最大になることが分かった。また、成膜ギャップの増加によって、σ_dの増加傾向が顕著に見られ、膜中の欠陥密度が増加することが分かった。これらのことから、成膜ギャップが大きくなる程、気相中での膜形成ラジカルの重合反応が起こりやすくなることが示唆され、成膜ギャップとしては200μmが適していることが分かった。

・SiH_4濃度に対するH_2濃度の比率と膜特性との相関を調べた。その結果、H_2濃度を濃くするほどσ_{ph}、σ_d、E_{opt}が全て減少傾向をもつことが分かった。この結果から、H_2濃度の増加によって膜成長表面における結合水素の脱離反応（原子状水素(ラジカル)による結合水素の引き抜き反応）が活発になり、その結果として膜中のダングリングボンド密度が増加したことが推測された。しかし、H_2濃度がある一定の範囲内であれば、

H_2濃度によってE_{opt}を制御できることが分かった。

・基板ステージ温度が膜特性に及ぼす影響を検討した。その結果、200℃以下においてσ_{ph}が減少することが分かった。またE_{opt}は220℃で最大となり、それ以下でもそれ以上でも減少する傾向が見られた。これらのことから、低温においては膜成長表面における構造緩和エネルギが不足していること、高温においては結合水素が脱離し構造緩和が促進されていることが示唆された。したがって、基板ステージ温度によって、a-Si:H薄膜のE_{opt}を制御できることが分かった。

・成膜パラメータを最適化することによって、成膜速度を高速化しても良好な膜特性を維持できることが分かった。また、優れた電気特性をもつa-Si:H薄膜のE_{opt}は、1.58～1.68eVの範囲にすべて入っており、$E_{opt} > 1.68$では膜中結合水素過多による光吸収率の低下が、$E_{opt} < 1.58$では構造緩和エネルギの不足による欠陥密度の増加が主な原因となって特性が悪化することが分かった。現状では、約280nm/sの成膜速度（基板をスキャンしない場合の最大成膜速度）においてデバイスグレードa-Si:H薄膜の形成が可能となった。この条件では、1m×1mの大きさの基板上に0.3μmの厚さのa-Si:H薄膜を約200秒で形成することが可能であり、一般的な低圧プラズマCVD法に比べて10倍以上の高速化を達成できた。

(3) 大気圧プラズマCVDにより高速形成したa-Si:H薄膜をi層（発電層）とした太陽電池デバイスを作製し、デバイス特性と膜特性との関連を検討することによって以下の結果を得た。

・大気圧プラズマCVDにより形成したi層は、低圧プラズマCVDによるそれに比べて同等のV_{oc}を持っており p, i, n 各層間の接合特性は良好であるが、I_{sc}およびFFは小さめであることが分かった。このことから、i層中の欠陥密度が比較的高く、光吸収率が低いことが示唆された。

・i層を投入電力が不足する条件で形成した場合（$\sigma_{ph} \leq 1 \times 10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$）には、変換効率は非常に小さくなることが分かった。また、適切な電力条件のもとでは、i層形成時のH_2濃度を増加するほど変換効率が改善されることが分かった。

・変換効率をi層のE_{opt}に対して整理した結果、E_{opt}の減少に伴って変換効率が増加する傾向が見られた。したがって、高いσ_{ph}を維持しながら、さらにE_{opt}が小さくなるなるような成膜条件を選べば、一般的な低圧プラズマCVDと同等の優れた特性をもつ太陽電池デバイスを実現可能であることが示唆された。

・低圧プラズマCVDに比べて約670倍の成膜速度でi層を形成した太陽電池デバイスを初めて実現し、低圧プラズマCVDによるデバイスの73%の変換効率を達成できた。この条件で基板を走査すると、2.8mm/sの走査速度で厚さ0.3μmのSi薄膜を形成できることことから、1m×1mの大きさの基板を約350秒で処理することが可能であり、低圧プラズマCVD法に比べて大幅な高速化を達成した。したがって、大気圧プラズマCVDは、太陽電池用a-Si:H薄膜の超高速成膜法として、非常に大きな可能性を持っていることが分かった。

以上を総括すると、本研究で得られた主な研究成果は、次の3点に集約できる。まず1点目としては、大気圧プラズマCVD法の概念に基づいて大気圧プラズマCVDシステムの開発を行い、一般的な低圧プラズマCVD法に比べて100倍以上高速な成膜速度（10nm/s～1.6μm/s）で均質なa-Si:H薄膜形成を実現したことが挙げられる。このような高速な成膜速度は、低圧プラズマCVDでは実現不可能と考えられる。2点目は、大気圧プラズマCVDにより高速形成したa-Si:H薄膜の電気・光学特性を評価し、個々の成膜パラメータとの相関を明らかにした結果、成膜速度約0.28μm/sという高速成膜条件においてデバイスグレードa-Si:H薄膜の形成を可能にしたことである。この成膜速度条件を用いると、1mの大きさの基板に0.3μm厚さのa-Si:H薄膜を約200秒で形成でき、一般的な低圧プラズマCVDに比べて10倍以上高速に基板処理が可能である。さらに3点目は、大気圧プラズマCVDにより高速形成したa-Si:H薄膜を発電層とした太陽電池デバイスの作製に成功するとともに、成膜条件を最適化することによって、低圧プラズマCVDによるデバイスと遜色のない優れた特性を実現できる見通しを得たことである。以上のような本研究の成果は、太陽電池製造プロセスにおける成膜技術の大きなブレークスルーとなり得るものであり、将来的な太陽電池の高性能化および低価格化に貢献するものと結論できる。

参考文献

[1] W. E. Spear and P. G. LeComber : *Solid State Commun.*, **17** (1975) 1193.

[2] D. E. Carlson and C. W. Wronski : *Appl. Phys. Lett.*, **28** (1976) 671.

[3] 清水立生：アモルファス半導体, 培風館 (1994).

[4] D. L. Staebler and C. R. Wronski : *Appl. Phys. Lett.*, **31** (1977) 292.

[5] 邑田健治, 津田信哉 : 応用物理, **67**[10] (1998) 1192.

[6] 金原　粲　編：薄膜<その機能と応用>, 日本規格協会 (1991).

[7] Y. Kuwano el al. : *Proc. 15th IEEE Photovol. Speci. Conf.* (1981) 698.

[8] Y. Kuwano, T. Imai, M. Ohnishi, S. Nakano and T. Fukatsu : *1st Photovoltaic Sci. & Eng. Conf. in Japan* (1979) 55.

[9] S. Kiyama, T. Matsuoka, H. Kihara, S. Nakano and M. Ohsumi : *Proc. 6th ICPE OSAKA*, (1987) 715.

[10] 日本学術振興会薄膜第131委員会編：薄膜ハンドブック, オーム社 (1994).

[11] A. Matsuda et al. : *J. Non-Cryst. Solid*, **35&36** (1980) 183.

[12] Y. Matsumi et al. : *J. Vac. Sci. Tech.*, **A4** (1986) 1786.

[13] A. Matsuda and K. Tanaka : *Thin solid Films*, **92** (1982) 171.

[14] N. Hata, A. Matsuda and K. Tanaka : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25** (1986) 108.

[15] N. Itabashi et al. : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) L505.

[16] Y. Toyoshima, K. Arai, A. Matsuda and K. Tanaka : *J. Non-Cryst. Solid*, **137&138** (1991) 765.

[17] A. Matsuda, K. Nomoto, Y. Takeuchi, A. Suzuki, A. Yuuki and J. Perrin : *Surf. Sci.*, **227** (1990) 50.

[18] A. Matsuda : *Plasma Phys. Control. Fusion*, **39** (1997) A431.

[19] T. Hamasaki, M. Ueda, A. Chayahara, M. Hirose and Y. Osaka: *Appl. Phys. Lett.*, **44**[6] (1984) 600.

[20] T. Watanabe, M. Tanaka, K. Azsuma, M. Nakatani, T. Sonoboe and T. Shimada: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987) 1215.

[21] M. Heintze, R. Zedlitz and G. H. Bauer : *J. Phys. D*, **26** (1992) 1781.

[22] 八田吉典：気体放電, 近代科学社 (1968).

[23] 小沼光晴：プラズマと成膜の基礎, 日刊工業新聞社(1986).

[24] Y. Mori, K. Yoshii, T. Kataoka, K.Hirose, K. Yasutake, K. Endo, Y. Domoto, H. Tarui, S. Kiyama and H. Kakiuchi : *1996 The Japan-China Bilateral Symp. on Advanced Manufacturing Engineering*, (1996) 84.

[25] H. Kawabe, Y. Mori, K. Yoshii, T. Kataoka, K. Yasutake, K. Endo, K. Yamauchi, K. Yamamura and H. Kakiuchi : *Proc. 7th Int. Prec. Eng. Seminar*, (1993) 554.

[26] 井澤實：機械要素の設計解析, 山海堂(1967).

[27] 片岡眞澄, 五百井俊宏：振動工学の基礎, コロナ社(1993).

[28] 中島将光：マイクロ波工学, 森北出版(1986).

[29] 電気通信学会 編：マイクロ波・ミリ波工学, コロナ社(1986).

[30] N.Marcuvitz : *Principles of Microwave Circuits*,Chap.8, McGraw-Hill(1948).

[31] N.Marcuvitz : *Waveguide Handbook*, McGraw-Hill(1951).

[32] T. Ohmi, A. Ohki, M. Nakamura, K. Kawada, T. Watanabe, Y. Nakagawa, S. Miyoshi, S. Takahashi and M. S. K. Chen : *J. Electrochemical Society*, **140**[6] (1993) 1691.

[33] 乾裕, 塚崎和生, 中島秀俊, 半導体基盤技術研究会編：超高純度ガスの科学—第2分冊　データ編, リアライズ社 (1993).

[34] 大阪大学大学院工学研究科精密科学専攻編：*Ultra Clean Room*, (1997).

[35] 田中一宜：アモルファス半導体の基礎, オーム社 (1982).

[36] N. H. Mott: *Phil. Mag.*, **19** (1969) 835.

[37] Y. Hishikawa, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi and Y. Kuwano : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) 1008.

[38] A. Matsuda, M. Matsumura, S. Yamamoto, T. Imura, H. Okushi, S. Iijima and K. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20** (1981) L183.

[39] S. V. Patankar　著：コンピュータによる熱移動と流れの数値解析, 森北出版 (1985).

[40] 日本機械学会　編：流れの数値シミュレーション, コロナ社 (1996).

[41] 越塚誠一　著：数値流体力学, 培風館 (1997).

[42] 河村哲也　著：流体解析 I , 朝倉書店 (1996).

[43] 権田俊一　監修：薄膜作製応用ハンドブック, エヌ・ティー・エス (1995).

[44] J. E. Smith Jr., M. H. Brodsky, B. L. Cawder and M. I. Nathan : *Phys. Rev. Lett.*, **26** (1971) 642.

[45] Y. Hishikawa, S. Tsuda, K. Wakisaka and Y. Kuwano : *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 4227.

[46] 菱川善博：応用物理, **64**[10] (1995) 1028.

[47] N. Beldi, A. Rahal, D. Hamouli, M. Aoucher, T. Mohammed-Brahim, D. Mencaraglia, Z. Djebbour, O. Glodt, J. Sib, C. Longeaud, J. P. Kleider, L. Chahed and Y. Bouizem : *Proc. of 11th Photovoltaic Solar Energy Conference (PVSEC)*, (1992) 533.

[48] S. Tsuda, T. Takahama, M. Isomura, H. Tarui, Y. Nakashima, Y. Hishikawa, N. Nakamura, T. Matsuoka, H. Nishiwaki, S. Nakano, M. Ohnishi and Y. Kuwano : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987) 33.

[49] T. Shimizu, M. Matsumoto, M. Yoshita, M. Iwami, A. Morimoto and M. Kumeda : *J. Non-Crystalline Solids*, **137&138** (1991) 391.

[50] M. Stutzmann, W. B. Jackson, and C. C. Tsai : *Physical Review B*, **32** (1985) 23.

[51] 大見忠弘編著：ガスサイエンスが拓くプロダクトイノベーション, リアライズ社 (1996).

[52] Y. Mitsui, H. Kambara, M. Kojima, H. Tomita, K. Katoh and K. Satoh : *Anal. Chem.*, **55** (1983) 477.

[53] 半導体基盤技術研究会　編：超高純度ガス供給システム, リアライズ社 (1986).

謝　辞

本研究テーマを頂き、研究の遂行にあたって終始変わらぬ御指導と御鞭撻を賜りました、大阪大学大学院工学研究科 森 勇藏教授、芳井熊安教授に深甚の謝意を表します。

本論文を完成するにあたり、有益な御教示を賜りました大阪大学大学院工学研究科 梅野正隆教授、森田瑞穂教授、片岡俊彦教授、青野正和教授、広瀬喜久治教授に厚い感謝の意を表します。

本研究の遂行の過程で、有益な御指導と御討論をいただきました大阪大学大学院工学研究科 安武 潔助教授に感謝致しますとともに、本研究におけるプロセスガス流れの数値解析に関して御指導と御助言をいただきました大阪大学大学院工学研究科 中野元博助教授に感謝の意を表します。また、多くの貴重な御助言と御支援を頂きました大阪大学大学院工学研究科 遠藤勝義助教授、山内和人助教授に感謝致します。さらに、本研究を進めるにあたり数々の御助言と御協力をいただきました大阪大学大学院工学研究科 後藤英和助教授、桑原裕司助教授、山村和也助手、佐野泰久助手、稲垣耕司助手ならびに竹内昭博先生に心より感謝の意を表しますとともに、多くの御協力をいただきました大阪大学大学院工学研究科精密科学専攻の諸先生方に御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、共同研究を通じて終始懇切な御指導と御支援を頂きました、三洋電機株式会社ニューマテリアル研究所 木山精一氏、樽井久樹氏、岡本真吾氏、平野 均 氏、堂本洋一氏、松本光弘氏、シャープ株式会社生産技術開発推進本部 奥田 徹 氏、かど野勝 氏、中村恒夫氏、江畑裕介氏、株式会社神戸製鋼所技術開発本部 中上明光氏、林 和志氏、TDK株式会社開発研究所 店村悠爾氏、山田 寛 氏に深く感謝致します。さらに、本研究を進めるにあたり、大気圧イオン化質量分析計による水分濃度測定に関して御協力をいただいた、日立東京エレクトロクニス株式会社電子装置事業部の皆様に感謝申し上げます。

また、本研究の実施に多大なる御協力をいただきました愛媛大学工学部 豊田洋通助手、高松工業高等専門学校 須崎嘉文助教授（現 香川大学助教授）に謝意を表します。さらに、本研究を進めるにあたり御尽力いただきました大阪大学大学院修了生の沖田裕之氏、河村邦正氏、町田宗隆氏、廣津 信 氏、森 三佳氏、大学院生の角村泰史氏をはじめとする精密科学専攻機能材料領域の関係諸氏に感謝致します。

最後に、本研究の一部は文部省科学研究費補助金(COE形成基礎研究費08CE2004)の援助を受けて行われたことを記し、感謝します。