

大気圧プラズマを用いた薄膜作製プロセス

大阪大学大学院工学研究科

精密科学・応用物理学専攻 准教授

垣内 弘章

1. はじめに

著者が所属する研究室（工学研究科 精密科学・応用物理学専攻 精密科学コース 機能材料領域）では、大気圧プラズマを用い、シリコン（Si）系材料を中心とした高品質な種々の機能薄膜を低温で、しかも高能率に形成する技術の研究を行っている。近年、プラスチックフィルムのようなフレキシブルな基板を用いた高機能で低コストなエレクトロニクスデバイス（フレキシブルディスプレイ、センサー、太陽電池等）の研究開発がさかに行われている^{1,2)}。例えば、フレキシブルディスプレイの製造には、プラスチックフィルム上で動作する薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor: TFT）が必要になるが、その材料として、プラスチックフィルムの耐熱温度以下の低温でも高能率に成膜可能な有機系材料や酸化亜鉛などの酸化物系材料が幅広く研究されている。一方、従来のエレクトロニクス同様に Si 薄膜を用いてプラスチックフィルム上に TFT を作製しようとするれば、高品質なアモルファス Si (α -Si) や微結晶 Si (μc -Si) を、基板を高温に加熱しなくても高能率に成膜可能な技術の確立が必須となる。

一般に Si 薄膜の作製には、100 Pa 以下の減圧下で発生させたグロー放電を援用したプラズマ化学気相成長（Chemical Vapor Deposition: CVD）法が用いられている。しかし、そのような一般的なプラズマ CVD 技術を用いて高品質な Si を低温で高能率に成膜することは、現実問題としては困難と考えられる。なぜなら、希薄な減圧雰囲気での成膜プロセスでは、基板表面での膜形成反応は基板温度を高めなければ活性化されない上、基板表面への活性種（膜成長や表面反応に寄与する活性な反応種）の供給量も大幅に増加させることができないためである。したがって、成膜プロセスの低温化や高能率化には、プラズマ気相中や基板表面での反応過程を本質的に変えることが可能で、つまり、全く性質の異なるプラズマ源を利用する必要がある。大気圧のような高圧力下で生成したプラズマ中では、電子、イオン、中性粒子（中性の気体粒子）の間の衝突周波数が非常に高いため、電子温度や電子密度だけでなく、気相中や基板表面での反応過程が一般的な減圧プラズマと大きく

異なる。その結果、後述のように、大気圧プラズマを用いることによって成膜プロセスの低温化および高能率化を実現できると考えられる。また、大気圧プラズマを成膜プロセスに用いることができれば、取り扱う原料ガスの性質によっては高価な真空排気系が不要になったり、装置の大型化が比較的容易であったりするため、デバイス製造コストの削減に関してもメリットは計り知れない。このような観点から、著者等はこれまで 20 年以上に渡って安定かつ均一な大気圧プラズマの生成技術とその成膜プロセスへの応用に関する研究を進めてきた^{3,4)}。

本稿では、150 MHz の超高周波（very high frequency: VHF）電力によって励起した大気圧プラズマとその成膜応用に関し、著者等が行ってきた研究を紹介したい。

2. 大気圧下でのグロー放電の生成

減圧下で生成した一般的なプラズマ中では、電子、イオン、中性粒子の間の衝突周波数が低いため、電子温度がイオン温度やガス温度よりも桁違いに高い非平衡プラズマ（低温プラズマ）が生成する（図 1）。低温プラズマは、気体粒子の電離度が低く、大抵の場合 0.1% 以下の弱电離プラズマであり、プラズマ中には、荷電粒子である電子やイオンよりも数桁高密度な中性粒子が存在する。電子が中性粒子と非弾性衝突すると、電子の運動エネルギーの一部が気体粒子の分解や励起、イオン化などに使われる。電子温度が非常に高い

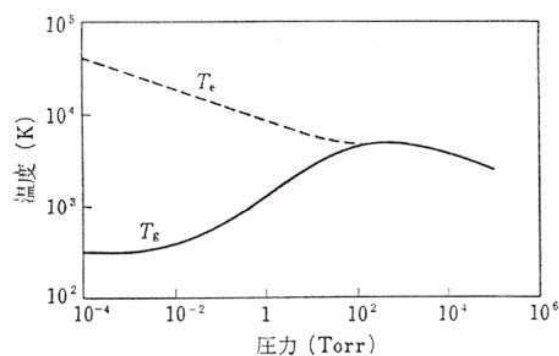


図 1 プラズマ（直流アーク放電、電流一定）の電子温度 (T_e) およびガス温度 (T_g) と圧力の関係⁵⁾

ため、熱 CVD では生じさせることが困難な活性化エネルギーの大きな化学反応でも、プラズマ CVD を用いれば容易に生じさせることが可能である。成膜プロセスを含め、ものづくりのプロセスにおいて最も一般的にプラズマ励起に用いられている電源周波数は 13.56 MHz (RF: Radio Frequency)、放電形式は平行平板電極を用いた容量結合型であり、プラズマの動作圧力は 10~100 Pa である。その場合、得られるプラズマの電子温度は 1~5 eV、電子密度は 10^{10} cm^{-3} 程度である⁶⁾。

大気圧のような高圧力下でプラズマを発生させると、電子、イオン、中性粒子の間の衝突が極めて頻繁に生じるため、粒子間の運動エネルギーの交換が十分に行われる。その結果、アーク放電に見られるような、電子温度がイオン温度やガス温度とほぼ等しい熱平衡プラズマ（熱プラズマ）になりやすい。しかし、大気圧下でも、誘電体バリア放電（Dielectric Barrier Discharge: DBD）やパルス放電のように、放電がアークに移行する前に放電を停止させたり、マイクロギャップ放電のように、放電領域を微小にしてガス温度の上昇を防いだりすることにより、熱的に非平衡な低温プラズマを生成することは可能であり、実際、大気圧下での低温プラズマを種々のプロセスに応用するべく、活発に研究が行われている^{7,8)}。ただし、大気圧プラズマを成膜プロセスに応用することを考えた場合には、減圧下での一般的な低温プラズマと同じような安定で均一なグロー放電の生成が必須である。

最も一般的な大気圧プラズマ発生方法である DBD では、プラズマを発生させる金属電極間に絶縁体（ガラス、アルミナ、ポリマーフィルム等）が挿入され、交流（数百 Hz ~ 数百 kHz）又はパルス状の電圧を電極に印加することにより、大気圧プラズマを励起する。電極間に大気圧における放電開始電圧以上の電圧を印加すると、ストリーマ形式の絶縁破壊が生じ、直径約 0.1 mm の多数のストリーマ（放電柱）が時間的・空間的にランダムに生成・消滅を繰り返す（フィラメント状放電）。これは、放電電流が絶縁体によって遮断されると同時に、絶縁体表面に帯電した電荷による逆電界のため、個々のストリーマが 1~10 ns という極めて短い時間で消滅するためである⁹⁾。DBD の電極レイアウトを用いた場合でも、希釈ガスとしてヘリウム（He）を使用すると、不安定で不均一なフィラメント状放電ではなく、大気圧グロー放電を得ることができる⁷⁾。He は全ての種類のガスの中で最も大気圧下での放電開始電圧が低いガスであるため、放電開始後のストリーマへの転移が緩やかに進行する。また、He は他の希ガスよりも軽いため、結果として横方向への粒子の拡散が効果的に起こり、電極表

面全体を均一に覆うグロー放電が得られやすい。ただし、そのような大気圧グロー放電も、数 μs 間隔（プラズマ励起周波数に依存）の放電現象の繰り返しであることに変わりはない。つまり、時間的に不連続なパルス放電になることが、大気圧下でも熱的に非平衡の低温プラズマが得られる理由である。

一方、大気圧下での放電を安定化させる一つの有用な方法として、電極間に電子を捕捉できるくらいの高周波電界の利用が挙げられる。大気圧のような高圧力下においては、電子と中性粒子との間の衝突が極めて頻繁に生じるために、電子の運動が制限を受ける。その結果、13.56 MHz やそれ以上の VHF 帯の周波数の電界を用いれば、電子の移動速度よりも十分に速い時間スケールで極性が反転するため、放電の不安定化を効果的に防ぐことができ、電極表面の誘電体バリアが無くても時間的に連続した安定で均一なグロー放電を得ることができる^{4,10)}。ただし、この場合でも、投入電力が大きすぎると、プラズマ中に電流が流れすぎて放電が不安定化する恐れがあるため、電極表面を誘電体でバリア（電極表面を絶縁コーティング）することが好ましい。

3. 大気圧 VHF プラズマの特性

150 MHz の VHF 電力によって大気圧プラズマを発生させると、上述のように、1 mm 以下の小さな電極間ギャップにおいても容易に電子を捕捉でき^{3,4)}、安定かつ高ラジカル密度の大気圧プラズマを得やすい。実際、図 2 のように、0.5 mm の電極間ギャップにおいて、電極表面全体を均一に覆う安定な大気圧プラズマを発生させることができる。現段階では、プラズマの安定性を確保しやすい He を希釈ガスとして使用しているが、より安価な Ar の使用も可能であり、Ar ベースの大気圧プラズマの成膜応用についても、現在検討を進めている。



図2 大気圧 VHF プラズマの様子（電極幅：80 mm、電極間ギャップ：0.5 mm）

ちなみに、VHF 励起大気圧 He プラズマの電子温度は 0.1~0.5 eV、電子密度は $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 程度と見積もられており⁴⁾、電源周波数として 13.56 MHz を用いた一般的な容量結合型の減圧プラズマと比較すると⁶⁾、圧力が 3 桁程度高いのに対し、電子温度は 1 桁程度小さく、電子密度はほぼ同程度である。一方、大気圧 He プラズマのガス温

度は基板温度に依存し、基板温度が室温の場合のガス温度は 200~300 °C、基板温度が 600°C 程度まで上昇するとガス温度は 600~700 °C となり、あまり差がなくなる^{11,12)}。減圧プラズマに比べるとガス温度は高いが、薄いフィルムを基板にすると熱が基板ステージへ逃げることや、基板の移動によって熱の分散が可能のため、この程度のプラズマガス温度は実用上大きな問題にはならないと考えられる。また、プラズマが適度なガス温度を持つことは、基板加熱温度の低下による熱エネルギーの不足をプラズマからのエネルギー供給で補うことができる、という観点から有用である。

これらのことから、大気圧 VHF プラズマは熱的に非平衡のプラズマであり、しかも一般的な減圧プラズマとは全く異なる性質をもっているといえる。おそらく、大気圧 VHF プラズマ中では、減圧プラズマ中よりも、気相反応に対して一次反応過程（電子衝突によるガス分子の分解）の影響よりも二次反応過程（活性種や中性粒子間の反応）の影響の方がかなり大きいものと考えられるが、成膜プロセスの詳細についてはまだ分かっていないことが多い。

4. 大気圧 VHF プラズマを用いた成膜例

著者等はこれまでに、VHF 励起大気圧プラズマ源を用いることにより、Si の他、酸化 Si (SiO_x) や窒化 Si (SiN_x)、シリコンカーバイド (SiC) 薄膜などの高速・低温形成の研究を行ってきた^{4,13,14)}。ここでは、モノシラン (SiH_4) および水素 (H_2) を原料ガスとして用いた Si 成膜に関する最近の研究内容の一端を紹介する。

図 3 は、大気圧プラズマ発生用電極（長さ 16 mm、幅 80 mm）の概略である。電極表面には、誘電体バリアとして

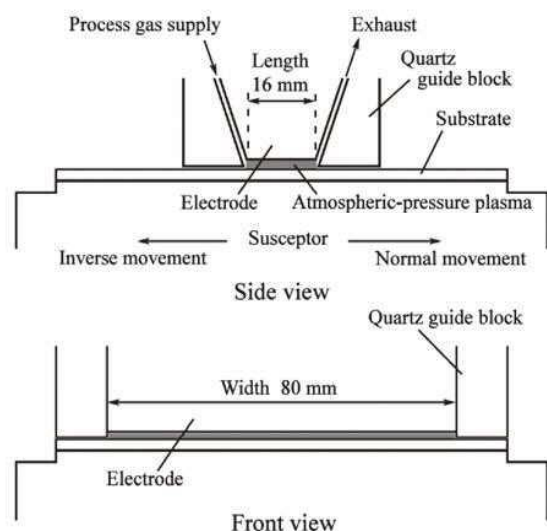


図 3 大気圧プラズマ生成用電極の概略図

アルミナ溶射を施している。また、石英ガラスのガイドブロックを用いてプラズマ発生部を囲い、成膜ガスの流路を形成している。基板は真空チャックを用いてサセプタに固定しており、銅製のサセプタの温度制御によって成膜中の基板裏面の温度は一定に保たれる。サセプタを水平方向に一定速度で移動させながら成膜すれば、プラズマが通過した面積に膜厚の均一な成膜が可能である。図 3 に示す電極は、研究用であるためサイズが小さいが、電極の幅を拡大すれば、より大きな面積の基板上への成膜に対応できる。減圧プラズマを使用した一般的なプラズマ CVD 装置で見られるような、基板全面を覆う大面積の電極は、必要な投入電力の大きさや均一なガス供給、反応生成物の排気などの面で、大気圧プラズマ装置では不向きである。

図 4 は、図 3 に示した電極を用い、基板温度 220°C において作製した Si 薄膜の膜厚およびラマンスペクトルから求めた結晶化度である。横軸はプラズマ領域の上流側端部からの距離であるが、平均ガス流速を用いて算出した平均ガス滞在時間（ガスがプラズマに入ってから経過時間）も同時に示している。図 4 より、膜厚は約 3 mm の位置で最大となっており、原料 SiH_4 がプラズマ中に入ってから直ちに分解し、多くの SiH_4 分子がプラズマ領域の上流側部分で膜成長のために消費されていることが分かる。その結果、それよりも下流側では、ガス流れ方向の SiH_4 濃度の急速な減少に伴って膜厚も減少する。下流側での SiH_4 濃度が低いことから、プラズマ中の H_2/SiH_4 比 (H/SiH_x 比) が上流側に比べて下流側では大幅に増加していることになる。この

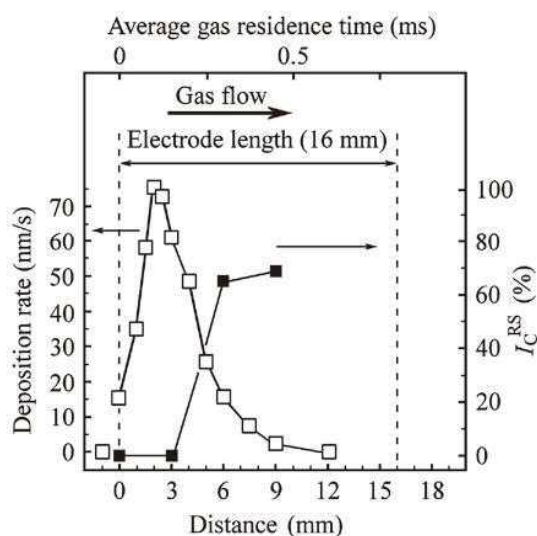


図 4 Si の成膜速度と結晶化度 (I_C^{RS}) のガス流れ方向の変化 (He 流量: 50 liter/min, H_2 流量: 500 cc/min, SiH_4 流量: 50 cc/min, 投入電力: 32 W/cm², 成膜時間: 20 s)

ため、上流側では a -Si が成長しているが、6 mm の位置を過ぎたあたりから原子状水素 (H) の作用によって膜が結晶化し始め、それよりも下流側では 60~70% の結晶化度の μc -Si が形成されている。膜が結晶化し始めるプラズマ中の位置は、成膜時の投入電力や、 H_2 流量および SiH_4 流量 (H_2/SiH_4 比) によって制御可能である。

図 4 の結果から、大気圧 VHF プラズマの反応性は非常に高く、 SiH_4 の消費を伴うプラズマ状態の変化が 0.1 ms の時間スケールで進行していることが分かる。そのため、電気的特性の良好な a -Si または μc -Si を得るためには、プラズマ中のガス滞在時間を精密にコントロールすることが重要である。

サセプタを一定速度で移動させながら基板上に連続的に成膜する場合を考えると、図 4 に示されているようなプラズマ中におけるガス流れ方向の結晶性の分布が、基板表面に垂直な方向に積分されることになる。その結果、膜厚は一定になるものの、形成された膜の微細構造や性質が膜厚方向に変化した不均質な膜しか得られないことになる。そのような不均質な Si 薄膜は、太陽電池のような活性層の縦方向 (膜厚方向) の均質性が求められるデバイスにおいては適していないかもしれないが、TFT のように、非常に薄いチャネル部における横方向の電気特性が重要なデバイスにおいては許容されると考えられる。図 4 のデータから、基板をガス流れと同じ方向に移動 (正方向移動) させながら成膜すれば、プラズマ上流側の a -Si が基板側、プラズマ下流側の μc -Si が膜表面側に堆積する。基板の移動方向を逆 (逆方向移動) にすれば、結晶性の分布も逆になる。このような減圧プラズマプロセスとは異なった成膜特性は、TFT のチャネルの結晶性をコントロールしやすいという意味では有用である。

次に、実際にボトムゲート型 TFT を試作し、その特性を評価した。基板としては熱酸化膜付 Si ウエハ (熱酸化膜の厚さ: 100 nm)、または厚さ 0.7 mm のガラス板を使用した。ガラス板を基板とした場合のゲート絶縁膜としては、Si 成膜に用いたものとはほぼ同じ構造の電極を用い、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) と酸素 (O_2) を原料ガス (He 希釈) として大気圧 VHF プラズマにより常温 (基板加熱無し) で成膜した SiO_2 薄膜 (厚さ: 約 300 nm, 絶縁破壊電界: 約 7 MV/cm) を使用した。

図 5 は、基板温度 220 °C において熱酸化膜付 Si ウエハ上に作製した TFT (チャネル幅: 100 μm , チャネル長: 50 μm) の電界効果移動度およびチャネル Si 層の成膜速度 (プラズマ中における平均値) の投入電力依存性である。チャネル Si 層の成膜の際のガス流量は図 4 と同じで、基

板移動速度は 1 mm/s とした。前節で述べたように、基板が正方向移動の場合には酸化膜界面のチャネル部は a -Si、逆方向移動の場合には μc -Si となっている。チャネル Si 層の厚さは投入電力によって変化している (240~370 nm) が、基板の移動方向には依存せず一定であった。図 5 より、正方向移動の場合、移動度は投入電力の増加に伴って増加し、32 W/cm² において一般的な a -Si TFT と同程度の約 1.5 cm²/Vs の値が得られている。このことから、約 20 nm/s という高速成膜条件にも関わらず、電気的特性の良好な a -Si チャネルが形成されているといえる。一方、逆方向移動の場合、移動度は投入電力の増加に伴って大きく減少している。一般に、 μc -Si の電子移動度は a -Si に比べて高くなるはずである。したがって、図 5 のデータは、作製した μc -Si チャネルが非常に多くの欠陥を含んでおり、蓄積電子の移動が妨げられていることを示している。このような欠陥密度の高い μc -Si チャネルとなったのは、使用した電極 (図 3) の長さ (16 mm) が長すぎる、つまりプラズマ中のガス滞在時間が長すぎるため、プラズマの下流側端部付近では原料 SiH_4 の分解が進みすぎていて、 SiH や Si といった短寿命ラジカルの気相反応に起因したクラスタやナノパーティクルが μc -Si 層中に取り込まれたためではないかと推測される。高性能な μc -Si チャネルの形成に関しては、現在研究を継続中である。

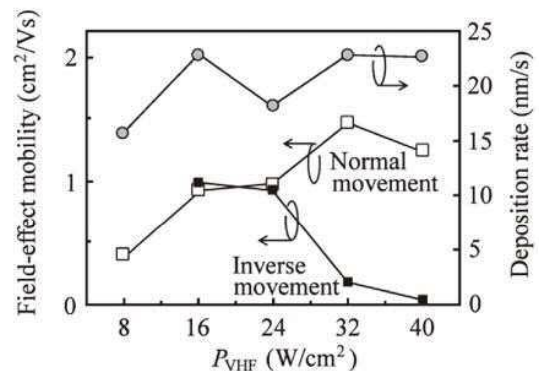


図 5 作製したボトムゲート型 TFT の電界効果移動度と成膜速度の投入電力依存性

最後に、基板温度を 120 °C まで低くし、ガラス基板上に作製した TFT の試作結果について触れておく。図 4 のデータと同じ条件で基板温度のみを 120 °C に下げて a -Si チャネルの TFT を作製 (基板は正方向移動) したところ、電界効果移動度は 1/10 以下に低下した。種々の作製条件を検討した結果、チャネル Si 層成膜時の H_2 流量を 2500 cc/min に増やし、投入電力も 48 W/cm² に高めることにより、1.4~1.7 cm²/Vs の電界効果移動度を有する a -Si TFT が得られた。さらに、厚さ 0.125 mm のポリエチレン

ナフタレート (PEN) フィルムを基板とした TFT の試作も行った。この場合, PEN の耐熱性を考慮して投入電力を 32 W/cm^2 以下に抑える必要が生じたが, 検討の結果, PEN 基板に熱的ダメージを与えることなく, 概ねガラス基板上の TFT に近い特性が得られることが確認されている。

5. おわりに

本稿では, 著者等が開発を進めてきた大気圧プラズマを用いた薄膜作製技術について紹介させていただいた。現在, 大気圧プラズマの薄膜作製プロセスへの応用は, 脱真空系での低温・低コスト成膜法を目指した開発が中心となっており, 酸化物系薄膜 (SiO_2 , TiO_2 , ZnO 等) や炭素系薄膜 (非晶質 C, DLC 等) 等の研究が多数報告されている¹⁵⁻¹⁹⁾。しかし著者等は, 大気圧プラズマが成膜プロセスの低温化・高能率化に非常に有効であり, 高品質な Si 薄膜の低温・高速形成に関しても有用なツールとして大いに期待できると考えており, 様々なアプローチで研究を進めている。本稿により, 大気圧プラズマを用いた薄膜作製プロセスに少しでも興味を持っていただければ幸いである。

<参考文献>

- 1) 中山 弘, 中山正昭, 小川倉一監修, フィルムベースエレクトロニクスの最新要素技術 (普及版), シーエムシー出版, (2013).
- 2) フレキシブルエレクトロニクスデバイスの開発最前線, NTS, (2011).
- 3) H. Kakiuchi, H. Ohmi, and K. Yasutake, in Trends in Thin Solid Films Research, edited by A. R. Jost (Nova Science, New York, 2007), Chap. 1, pp. 1-50.
- 4) H. Kakiuchi, H. Ohmi, and K. Yasutake, J. Vac. Sci. Technol. A, **32** (2014) 030801.
- 5) R.F. Baddour and R.S. Timmins, Ed, The Application of Plasmas to Chemical Processing, The MIT press, Cambridge (1967) p. 8.
- 6) 菅井秀郎: 低圧力・高密度プラズマの新しい展開 - ECR, ヘリコン波および誘導結合型プラズマ -, 応用物理 **63** (1994) 559.
- 7) 小駒益弘監修: 大気圧プラズマの生成制御と応用技術, サイエンス & テクノロジー, (2006).
- 8) 大気圧プラズマ 基礎と応用, 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会編, (2009).
- 9) 菅井秀郎: プラズマエレクトロニクス, オーム社, (2000).
- 10) T. Nozaki, T. Goto, K. Okazaki, and K. Ohnishi, J. Appl. Phys. **99** (2006) 024310.
- 11) Y. Oshikane, H. Kakiuchi, K. Yamamura, C. M. Western, K. Yasutake, and K. Endo, Ext. Abst. International 21st Century COE Symposium on Atomistic Fabrication Technology, Osaka, Japan, 2006, pp. 49-50.
- 12) K. Yasutake, H. Ohmi, Y. Kirihaata, and H. Kakiuchi, Thin Solid Films **517** (2008) 242.
- 13) H. Kakiuchi, H. Ohmi, T. Yamada, A. Hirano, T. Tsushima, W. Lin, and K. Yasutake, Surf. Coat. Technol. **234** (2013) 2.
- 14) H. Kakiuchi, H. Ohmi, T. Yamada, S. Tamaki, T. Sakaguchi, W. Lin, and K. Yasutake, Phys. Stat. Sol. A **212** (2015) 1571.
- 15) M. Kogoma, M. Kusano, and Y. Kusano, Ed., Generation and Applications of Atmospheric Pressure Plasmas, Nova, New York (2011).
- 16) D. Pappas, J. Vac. Sci. Technol. A **29** (2011) 020801.
- 17) T. Belmonte, G. Henrion, and T. Gries, J. Therm. Spray Technol. **20** (2011) 744.
- 18) D. Merche, N. Vandencastele, and F. Reniers, Thin Solid Films **520** (2012) 4219.
- 19) F. Massines, C. S.-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, and N. Gherardi, Plasma Process. Polym. **9** (2012) 1041.

(精密 平成元年卒 3 年前期)