

VHFプラズマに関する「村田方式特許」の紹介

平成24年12月20日

APT代表

村田正義

大面積プラズマCVD装置の特許事例に見られる3つの方式

: 電源周波数のベスト値? ⇒ RFあるいはVHFが良い

(a) 13.56MHz、
27MHz方式
(ULVAC、AMAT)

微結晶Si膜の
製膜速度遅い
(1nm/s以下)
: 生産性低い

・製膜速度が遅いので、
基板の超大型化で対応
(G8: 2.2m x 2.6m)

・ガスの供給孔&排気孔を非接地電極に設置可能
・原料ガス及び希釈ガスの分離供給も可能 ⇒ 3m x 3m級大面積化への対応OK

(b) VHF方式
・MHI / 60~70MHz
・Oerlikon / 40MHz

微結晶Si膜の
製膜速度速い
(2~5nm/s)
: 生産性高い

・製膜速度速いけれど、
基板サイズ(実績)は、
1.4m x 1.1m程度

(c) マイクロ波
方式
(名古屋大学、
産総研)

膜質が悪い(H18~19年度
NEDO研究結果)

- ・セル発電効率=1.6%
- ・**マイクロ波プラズマ**
はSiH₄過剰分解
- ・**SiH₂ラジカル発生**

**プラズマの
本質的原因**

- ・電界分布が誘電体
窓側に固定
- ・**誘電体窓の熱破損**
- ・**ガス導入&排出=制約**

VHFプラズマの特徴

- ・電子密度が高く、イオンエネルギーが小さい
- ・波長が短いので、定在波及び浮遊インピーダンスの影響が大きく、プラズマの均一化が困難

長所

- ①SiH₄を効率的に分解し、製膜速度が向上する
- ②高速製膜時のパーティクルが少ない
- ③高速製膜でも、高品質製膜が可能

短所

- ①大面積基板を対象にした装置化が困難
- ②製品化成功例は三菱重工(60MHz、70MHz)、Oerlikon(40MHz)以外に無い

VHFプラズマCVDによるa-Si製膜 及び微結晶Si太陽電池の世界最初の論文

- ①VHFプラズマの世界初の論文、a-Si:H膜の高速製膜
(30-150MHz) H.Curtins et al :
Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.95(1987),249-253
- ②世界初、微結晶Siセルの論文、VHFプラズマによる微結
晶Si太陽電池の試作
J. Meier et al : Proc. of 1994 IEEE First World
Conference on Photovoltaic Energy
Conversion, Vol.1(1994),409-412
- ③定在波の発生(プラズマ不均一化の要因):電波の干渉
・L. Sansonnens et al : Plasma Sources Sci. Technol.
6(1997) 170-178.

VHFプラズマの世界初の論文

a-Si:H膜の高速製膜(30-150MHz)

・平行平板電極

H.Curtins et al: Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.95(1987),249-253

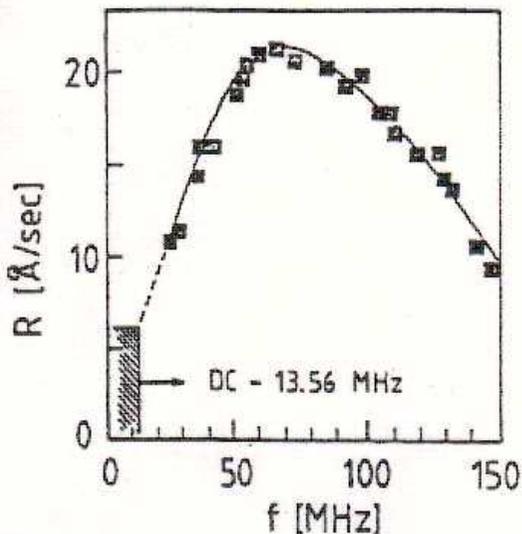
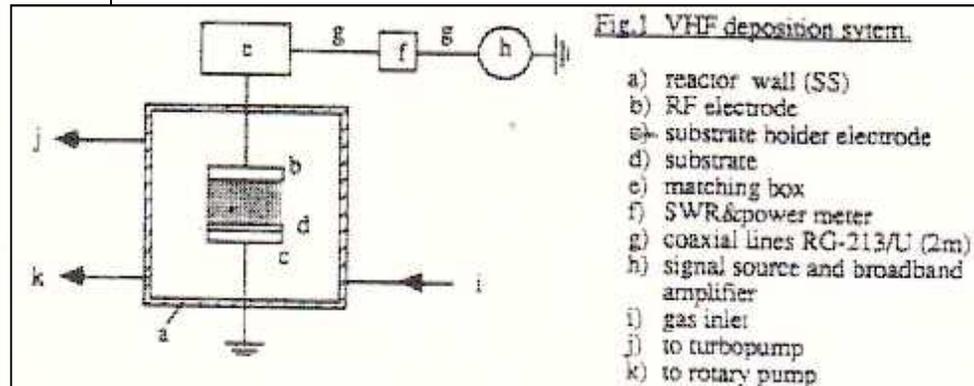


Fig.2 Deposition rate R as function of plasma excitation frequency f. The deposition parameters are: $T_s=280$ °C, $P=0.1$ W/cm³, $p=0.28$ mbar and $F_{SiH_4}=20$ sccm.

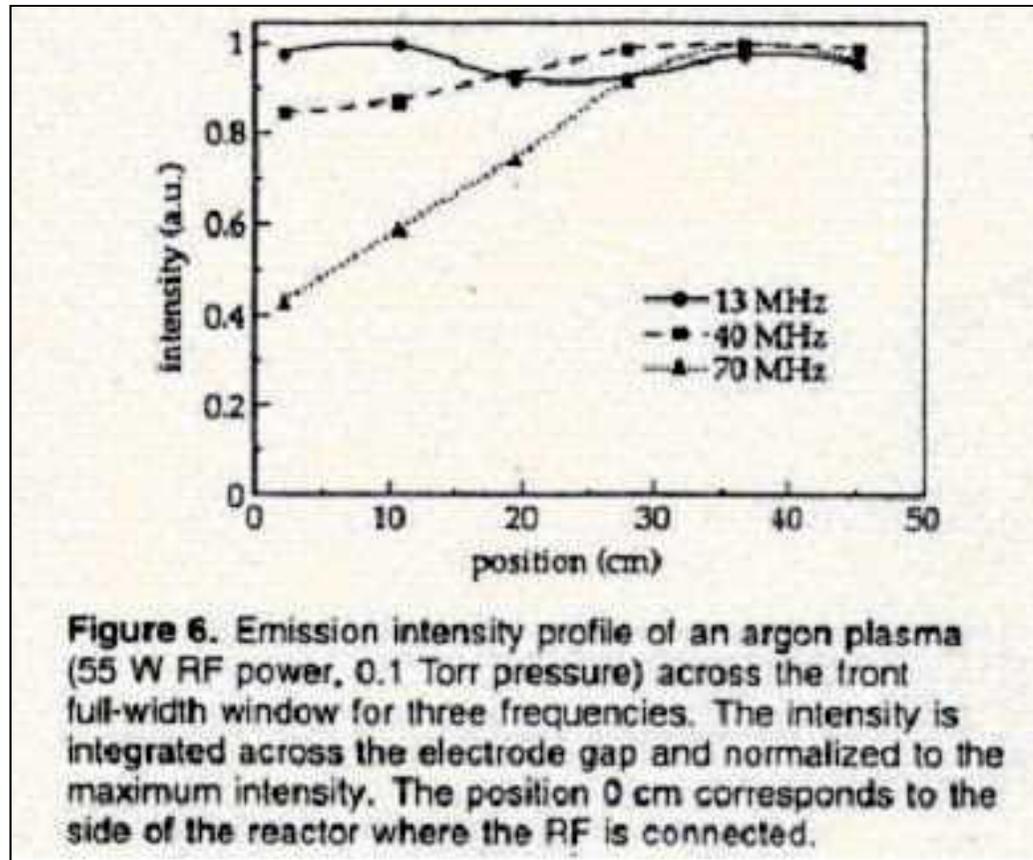


平板電極を用いたVHFプラズマCVD装置

L. Sansonnens et al : Plasma Sources Sci. Technol. 6(1997) 170-178.

●Arプラズマの発光強さの分布⇔定在波が発生

●均一化: 給電点位置・個数、定在波の抑制



定在波の発生(プラズマ不均一化の要因):電波の干渉

- M.A.Lieberman et al : Plasma Sources Sci. Technol.11(2002),283-293
- A. Perret et al : Applied Physics Letters, Vol. 83, No. 2(2003), 243-245

● Liebermanモデルによるシミュレーション結果 & 実験結果

- ・電極: 平行平板型
- ・給電点: 電極裏側中央・1点

$$I = \cos^2(2\pi x / \lambda)$$

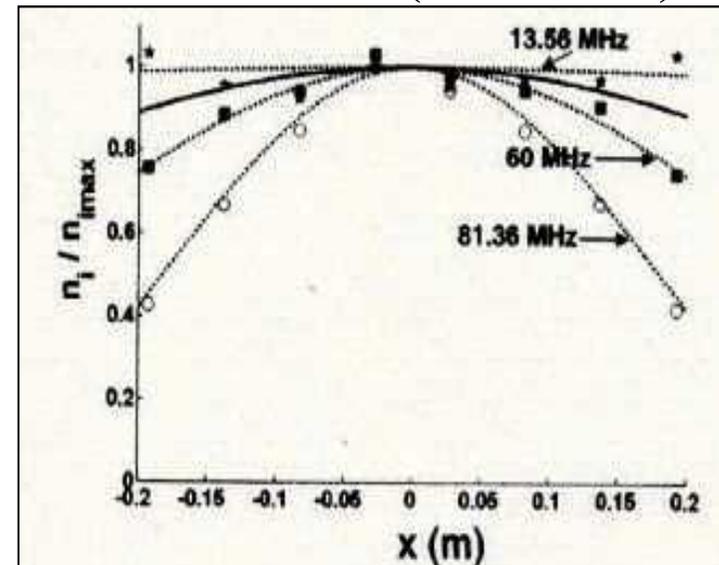
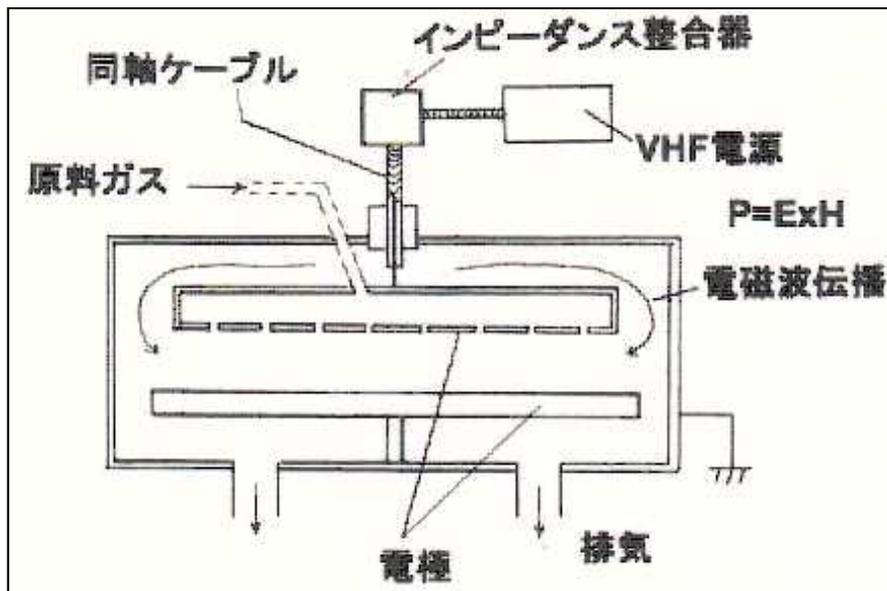
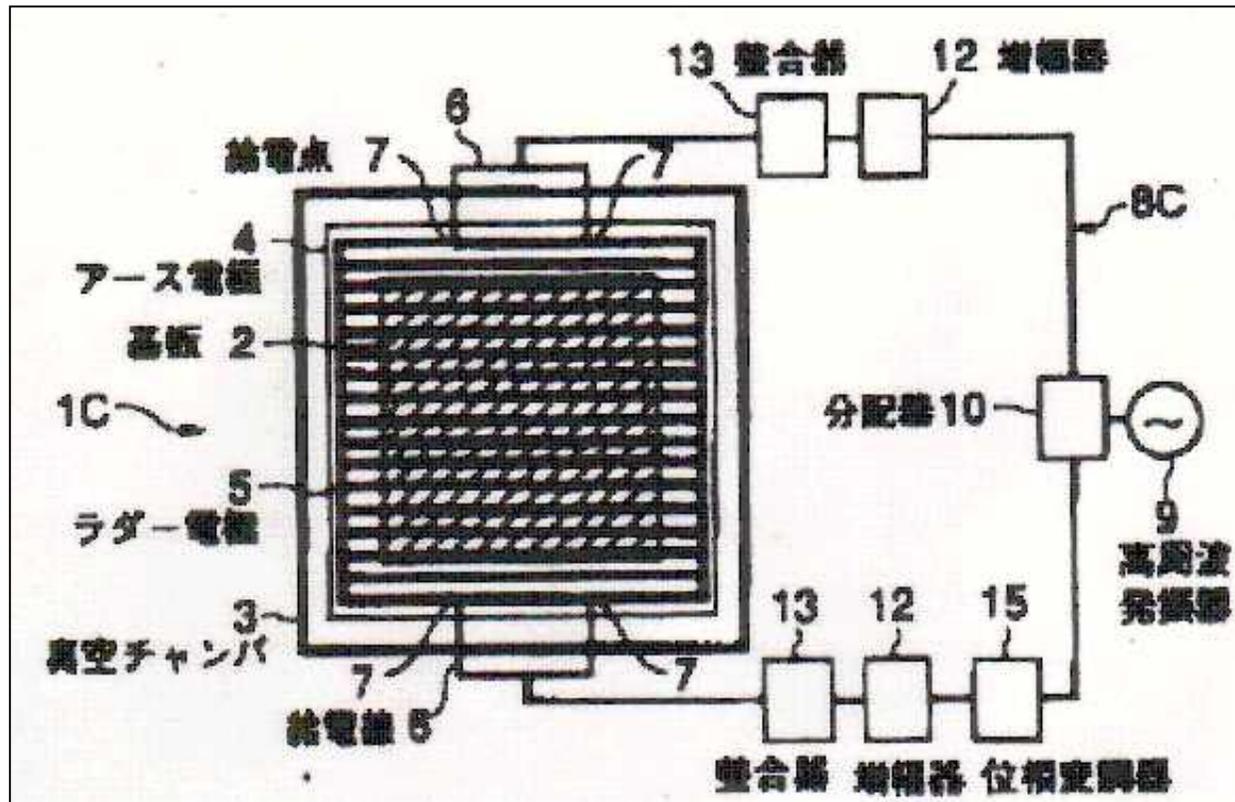


FIG. 2. Ion flux profile at $(x,y=0)$, for 150 mTorr/50 W, at 13.56 MHz (stars), 60 MHz (full squares), and 81.36 MHz (empty circles). Superimposed are the calculated profiles (dotted lines), i.e., $\cos^2(2\pi x/\lambda)$ with λ [given by Eq. (1)]. We chose $\epsilon=5$ mm at 13.56 MHz and 60 MHz and $\epsilon=3.5$ mm at 81.36 MHz. The solid line is the vacuum solution, $\cos^2(2\pi x/\lambda_0)$, at 81.36 MHz.

三菱重工の特許/VHFプラズマの大面積化

特許3316490号、特開2001-257098(2001. 9. 21)

山越英男ほか(三菱重工)、放電電極への給電方法、高周波プラズマ生成方法及び半
 導体製造方法、
 構成: 発振器、分配器、位相変調器、増幅器、整合器、同軸ケーブル



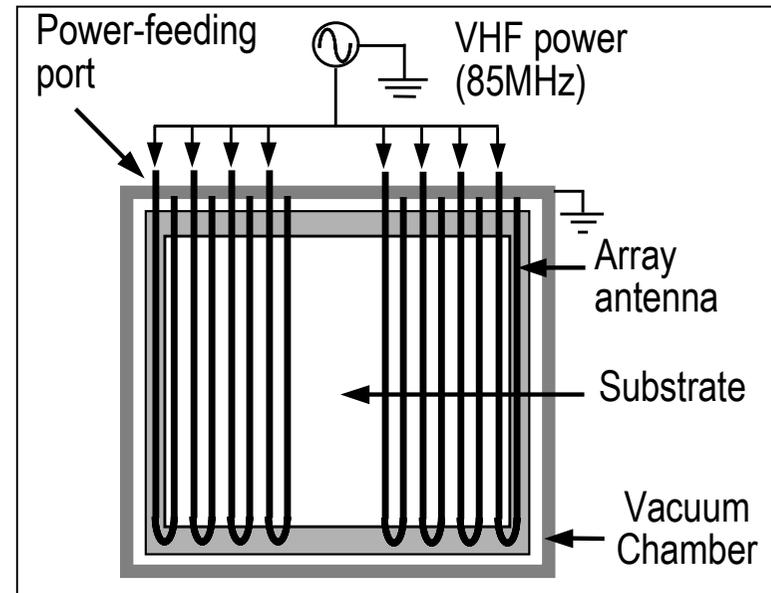
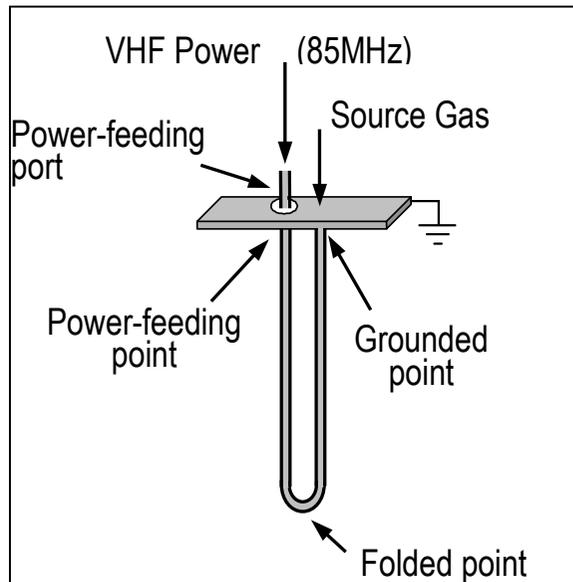
IHIの特許技術／VHFプラズマの大面積化

(出典)・上田仁ほか(石川島播磨)、内部電極方式のプラズマ処理装置及び
プラズマ処理方法、国際公開番号W001/019144(2003. 4. 2)

・高木朋子ほか((石川島播磨)、プラズマCVD装置及び方法、
国際公開番号W001/088221(2003. 8. 5)

・上田仁ほか(石川島播磨)、放電装置、プラズマ処理方法および太陽電池、
特開2003-109798(2003. 4. 11)

- 装置の特徴 ①電極：U字型・アレイアンテナ方式、
- ②均一化：隣り合う電極への電力供給⇒逆位相法、
- ③基板同時処理枚数：2枚／1アレイ電極(1製膜室：6枚／3アレイ電極)



アルバックの特許技術／高周波プラズマの大面積化

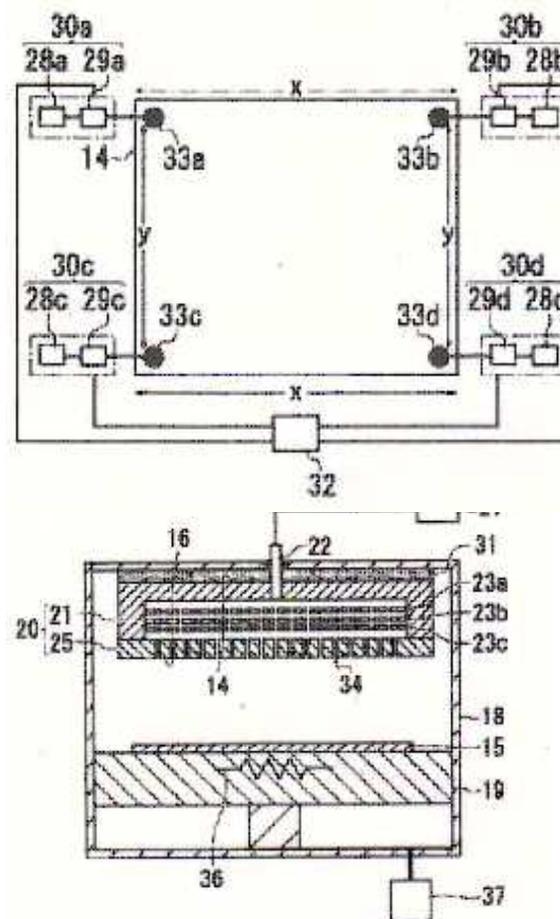
(出典)若松貞次ほか(アルバック):特開2005-220368(H17. 8. 18)、
プラズマCVD装置及び成膜方法

●手段&方法のポイント:

電源装置30a~30dを複数台有しており、
各電源装置30a~30dはシャワーヘッド20
の接続面14に設けられた異なる給電点
33a~33dにそれぞれ接続されている。

各電源装置30a~30dは位相制御装置32
によって同じ周波数であって、互いに位
相がずらされた高周波電圧を出力するよ
うになっている。

位相をずらすことで、電源装置30a~30d
から投入される実効的な電圧が揃い、
シャワーヘッド20と基板ホルダ19との間
のプラズマ密度が均一になるので、基板
15の表面に形成される膜厚は均一になる。

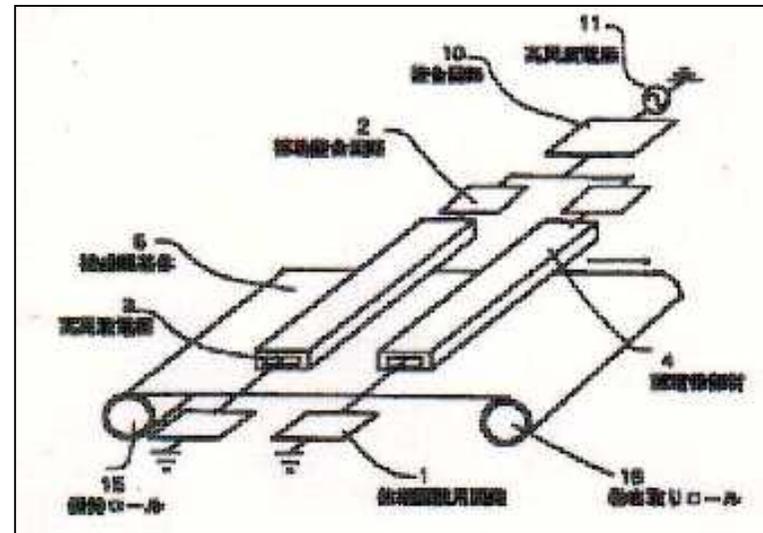


キャノンの特許技術

プラズマCVD方法及びプラズマCVD装置

(出典)高木智、寺西康治:特願平10-347797(1998. 11. 20)、
特許第3501668号

- 課題:電源周波数25~150MHz程度のVHFプラズマの文献(H. Curtins et al: 1987)に記載の平行平板電極による製膜は**実験室規模**のものであり、大面積の製膜におけるVHFの高速製膜の効果が期待できるか否かについては全く触れられていない。VHFでは電極上の定在波の影響が顕著になり、大面積で均一に製膜することは困難と予想される。
- 解決策:プラズマ発生用電極の給電点の反対側の先端部分に反射電力の位相を調整する位相調整回路が接続されていることを特徴とする。電源周波数は、60~300MHz。



三井造船の特許技術 プラズマCVD方法及びプラズマCVD装置

(出典)

木村憲明:特開2003-086581、2003. 3. 20

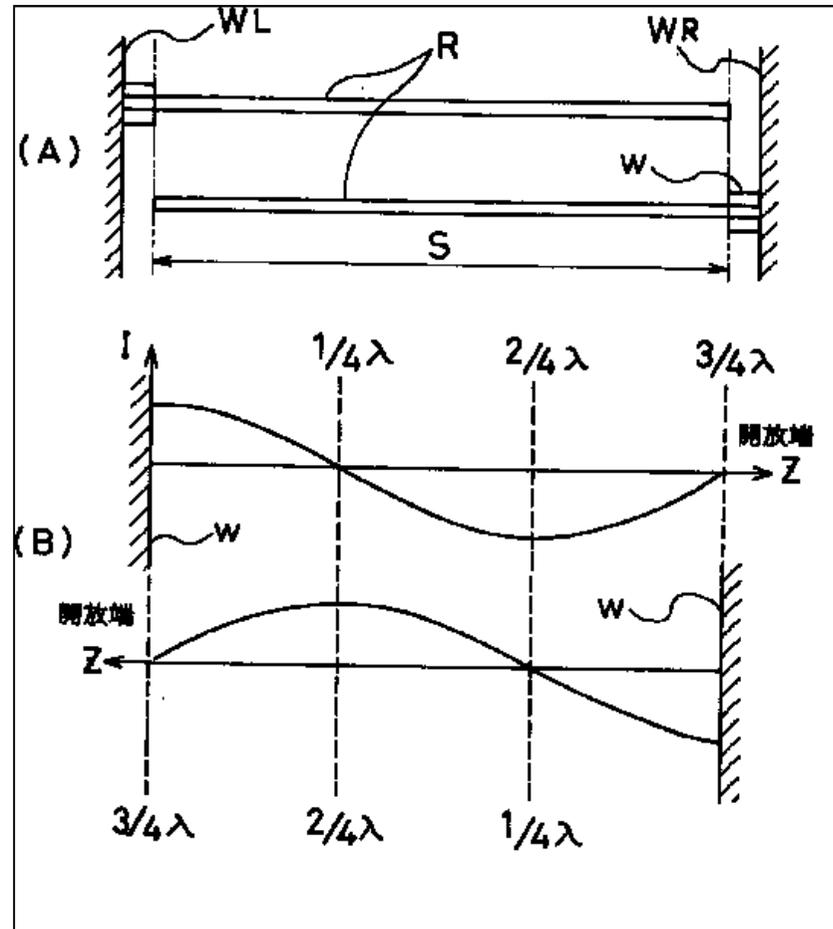
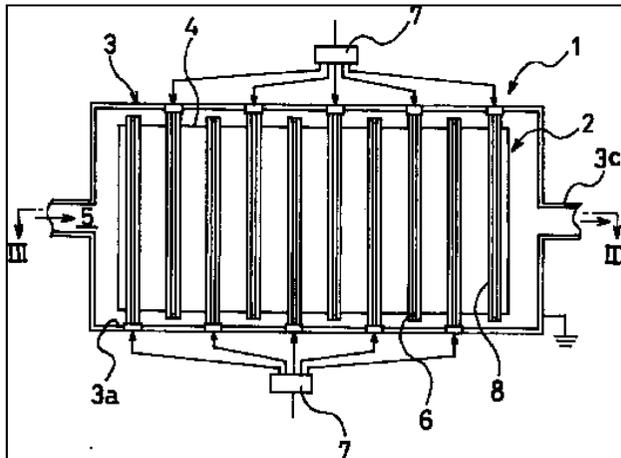
(出願日2001. 9. 14)

宮武直正他:特開2006-261508、2006. 9. 28

(出願日2005. 3. 18)

●手段 & 方法のポイント:

- ・前記アンテナ素子の長さを、供給する高周波の波長の $(2n+1)/4$ 倍とすること
(ただし、 n はゼロ、または正の整数)



複数アンテナ電極を用いたプラズマCVD

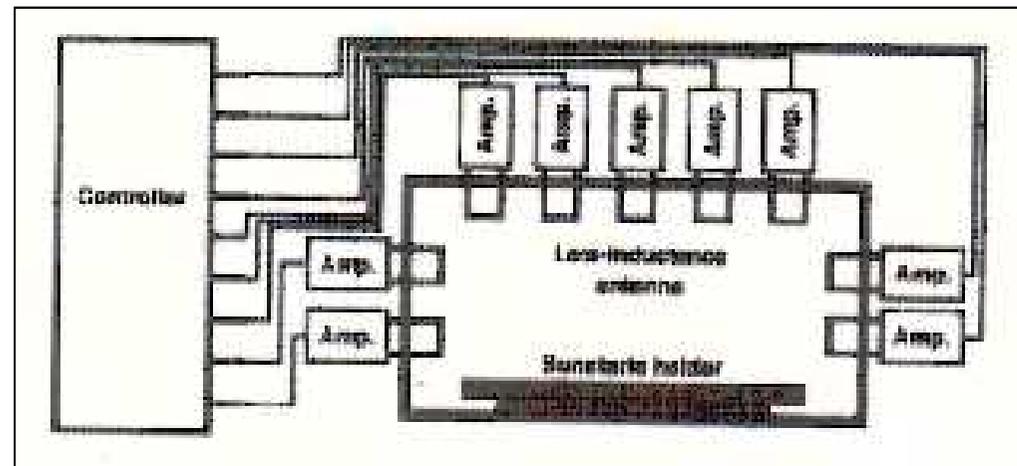
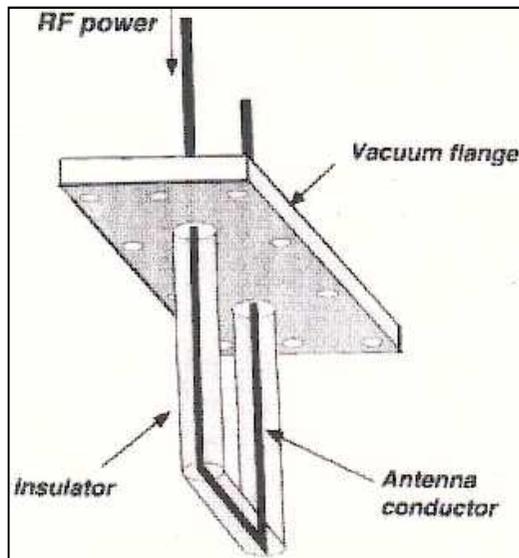
大阪大学: 節原祐一教授方式

電力供給回路の一例

構成: コントローラ、複数の電力増幅器、複数のアンテナ電極

(出典)・Y.Setuhara et al: Surface and Coatings Tchnology,174-175(2003),33-39

- ・節原祐一ほか、第53回応用物理学関係連合講演会予稿集、No.0(2006)、62
- ・節原祐一、J. Plasma Fusion Res.Vol.81,No.2(2005),85-93

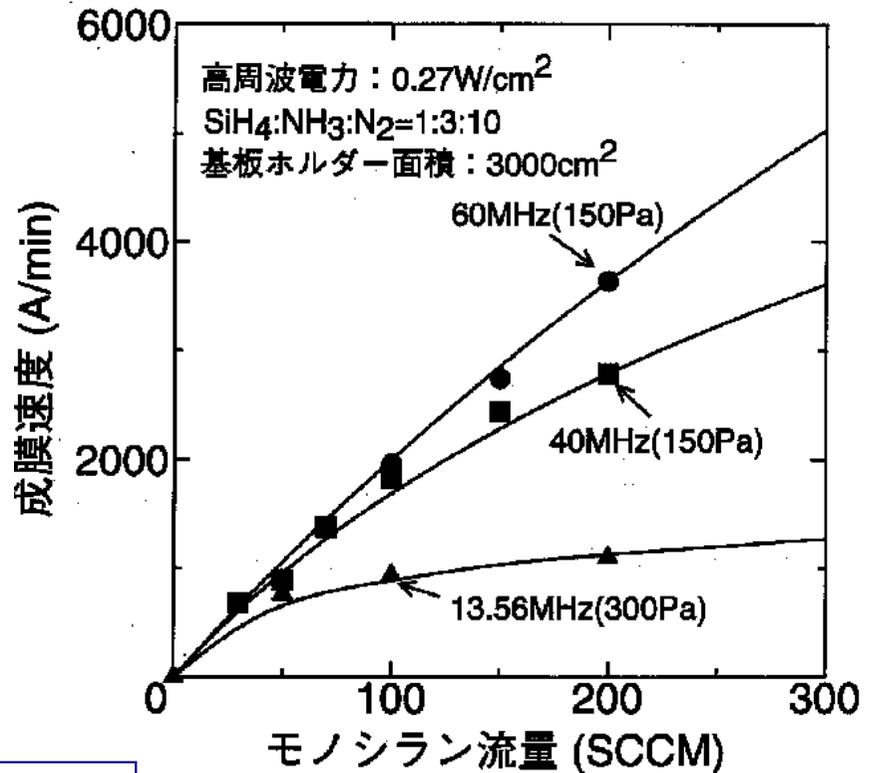


エバテック(京都)
: 共同研究開発中

VHFプラズマによるSiNx膜形成に関する具体例

- ・基板面積 = 3000cm²
= 54.8cm x 54.8cm
- ・電極間隔(電極と基板表面との距離) = 30mm
- ・投入電力 = 0.27W/cm²
(→800W)
- ・基板温度 = 300°C
- ・ガス流量比...原料系(3)
= SiH₄/NH₃/N₂
= 1/3/10
- ・ガス圧力 = 150Pa (1.125Torr)

・60MHzの場合、SiH₄流量200sccmで、
製膜速度約6nm/sを達成



(出典) **アネルバ(株)**: 特許第2928156号(1999. 5. 14)、
特開平9-289210(1997. 11. 4)、特願平8-98568(1996. 4. 19): 窒化シリコン膜の形成方法
及び薄膜半導体トランジスタ素子の製造方法(発明者: 竹知和重、高木朋子)

SiH₄ + N₂ガスを用いたa-SiN_x:H製膜(1/2)

・周波数: 13.56、50、150MHz

製膜条件

・SiH₄/N₂

= 1.5/28.5 sccm

・基板温度 = 350°C

・圧力 = 67Pa (0.5 Torr)

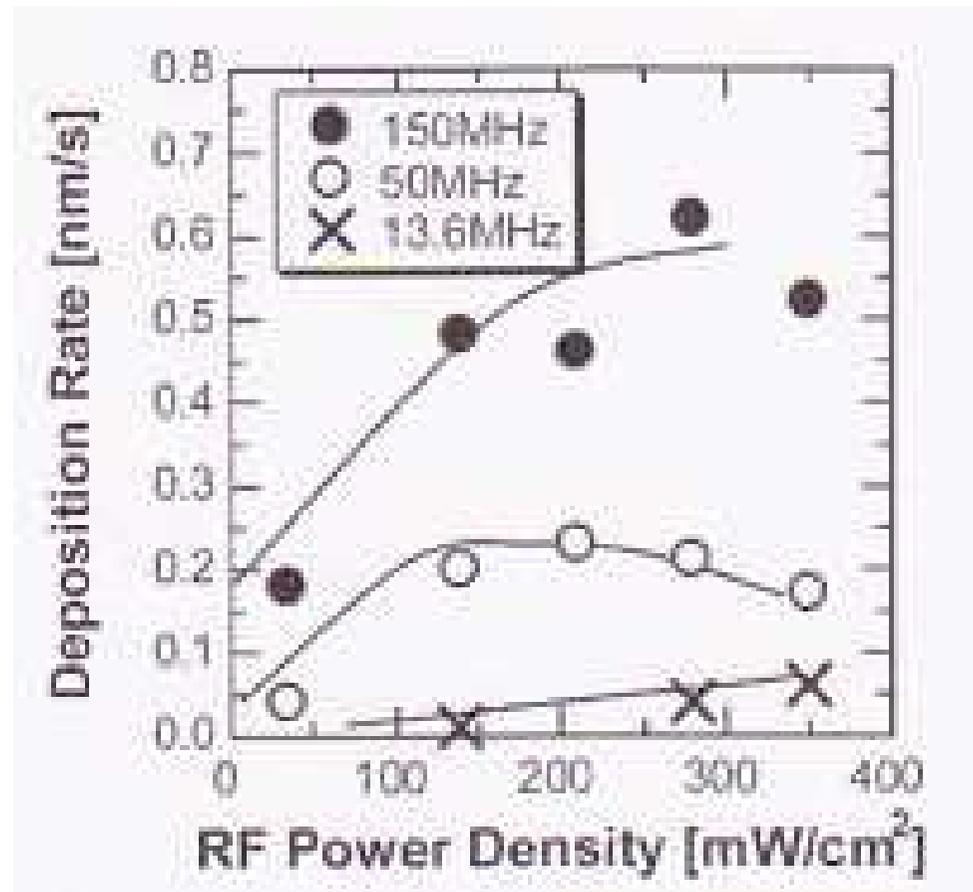
● 製膜速度は、周波数が高い方が速い。

● **ただし、50MHz、150MHzでは電力密度の増加に対し、飽和する傾向が強い。**
⇒ SiH₄流量一定なので、ある値以上のパワー密度で飽和する
(流量依存性データが必要)

(出典) 小林信一(東京工芸大学):

日本板硝子材料工学助成金、26(2008)、123-127

製膜速度の投入電力依存性



SiH₄ + N₂ガスを用いたa-SiN_x:H製膜(2/2)

・周波数: 13.56、50、150MHz

光学的バンドギャップE_{opt}の投入電力依存性

製膜条件

・SiH₄/N₂

= 1.5/28.5sccm

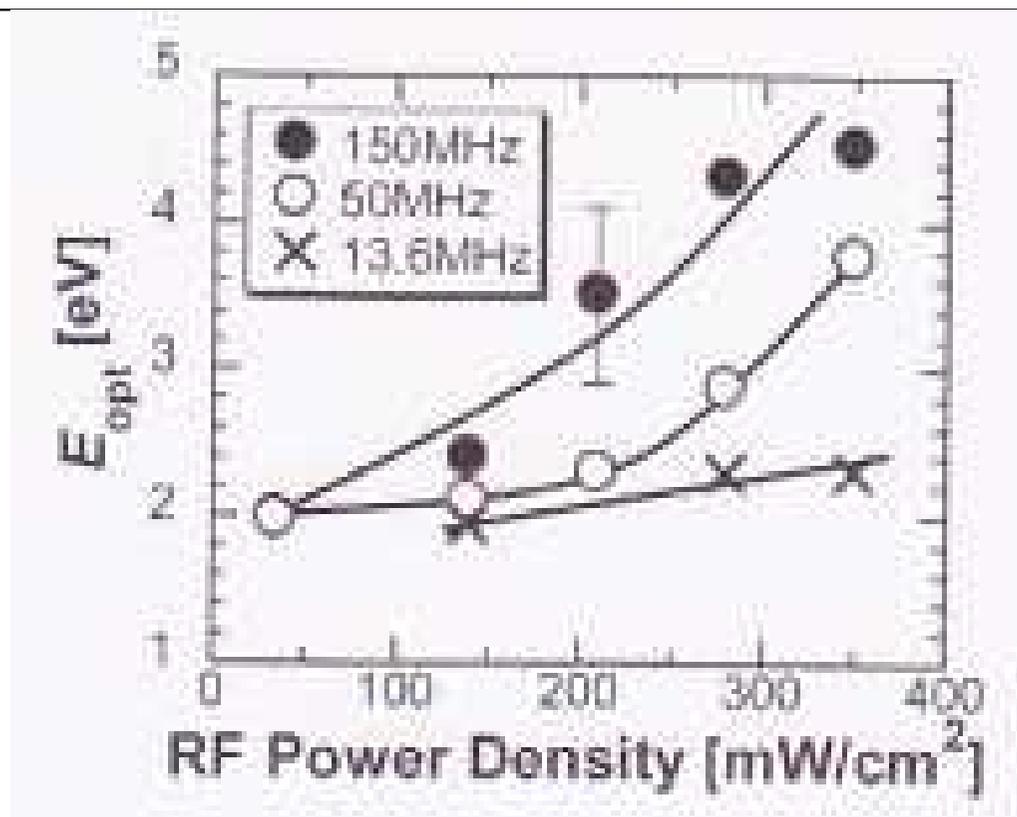
・基板温度 = 350°C

・圧力 = 67Pa (0.5Torr)

● 周波数が高いほど

E_{opt}は大きい

● 周波数が高いほど、電力密度の増加に対し、E_{opt}は大きく増加する



(出典) 小林信一(東京工芸大学):

日本板硝子材料工学助成金、26(2008)、123-127

大面積VHFプラズマCVD装置 三菱重工の特許技術以外で対応可能か？

●現状、60～70MHz級VHFプラズマCVD装置の実用化例は、三菱重工以外は無

(ラダー電極、位相変調法 ⇔ 特許技術)

- ・周波数60MHz、・基板面積1.4m×1.1m、
- ・a-Si製膜速度：1.7nm/s、
- ・膜厚分布バラツキ：±18%

●NEDOの目標(2010年)

:メートル級大面積で、微結晶Si製膜速度 5nm/s 級、膜厚分布±15%

三菱重工の特許技術を凌駕可能な技術を創出することが課題

VHFプラズマの大面積化に関する 村田方式の特許

- ①特許第4264962号(上位概念)
- ②特許第4207131号
- ③特許第4120831号
- ④特許第4026181号
- ⑤特許第4022670号
- ⑥特許第4547711号

(参考) 村田保有のその他の出願

(1) 導波管を活用するプラズマ生成装置

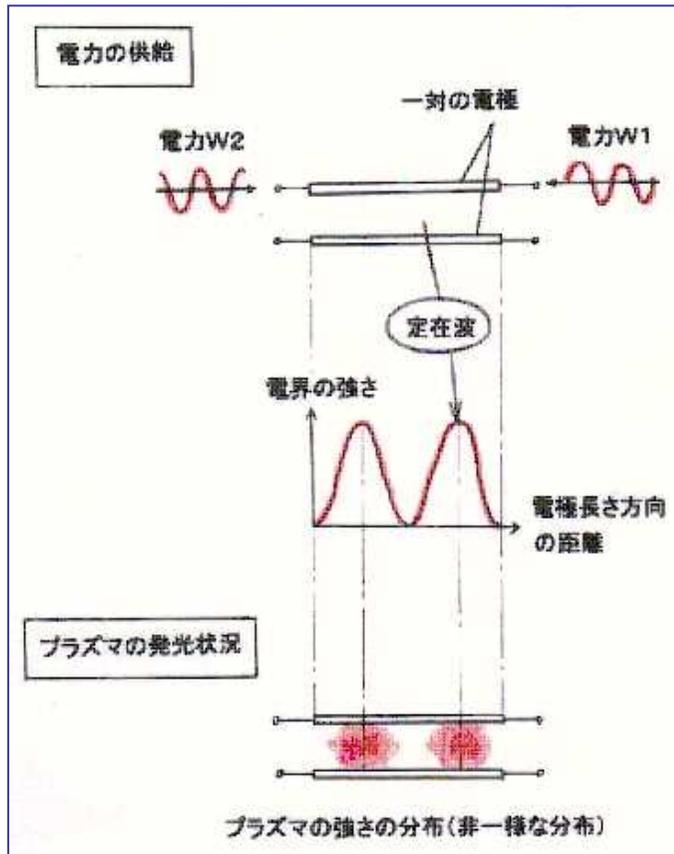
- ・特開2012-212921

(2) プラズマCVD用原料ガス導入方法

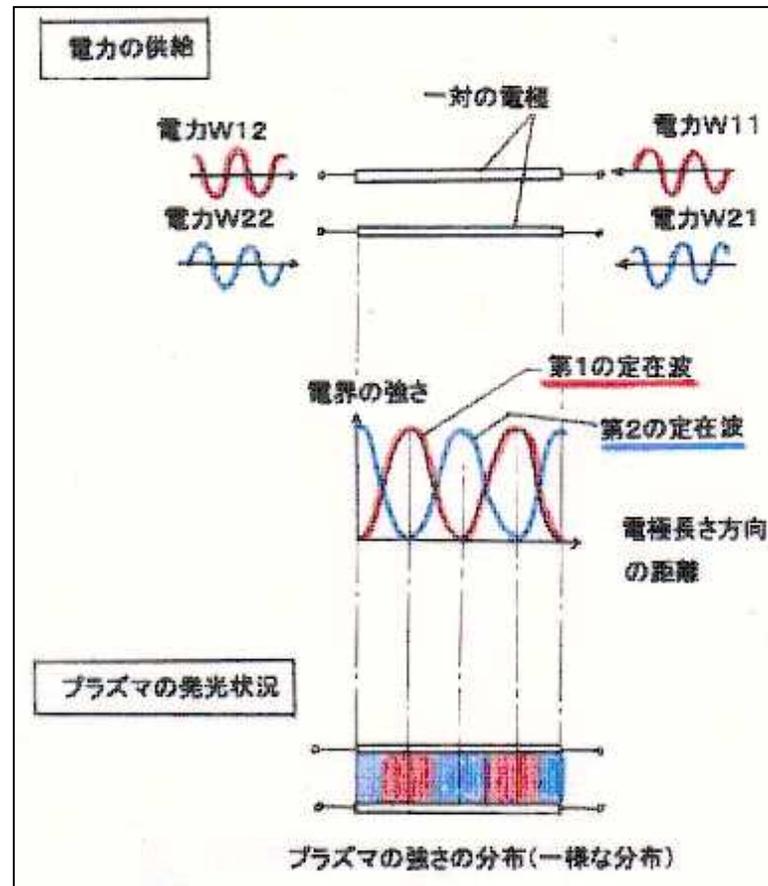
- ・特開2011-155308
- ・特開2011-146745
- ・特開2011-129954
- ・特開2011-109141
- ・特開2011-101064

村田特許方式大面積VHFプラズマ源の概念

従来のプラズマ源



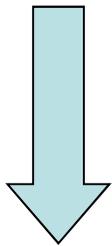
村田方式



【出典】特許第4264962号、特許第4207131号、特許第4120831号など

村田方式／アイデア説明に係わる補足

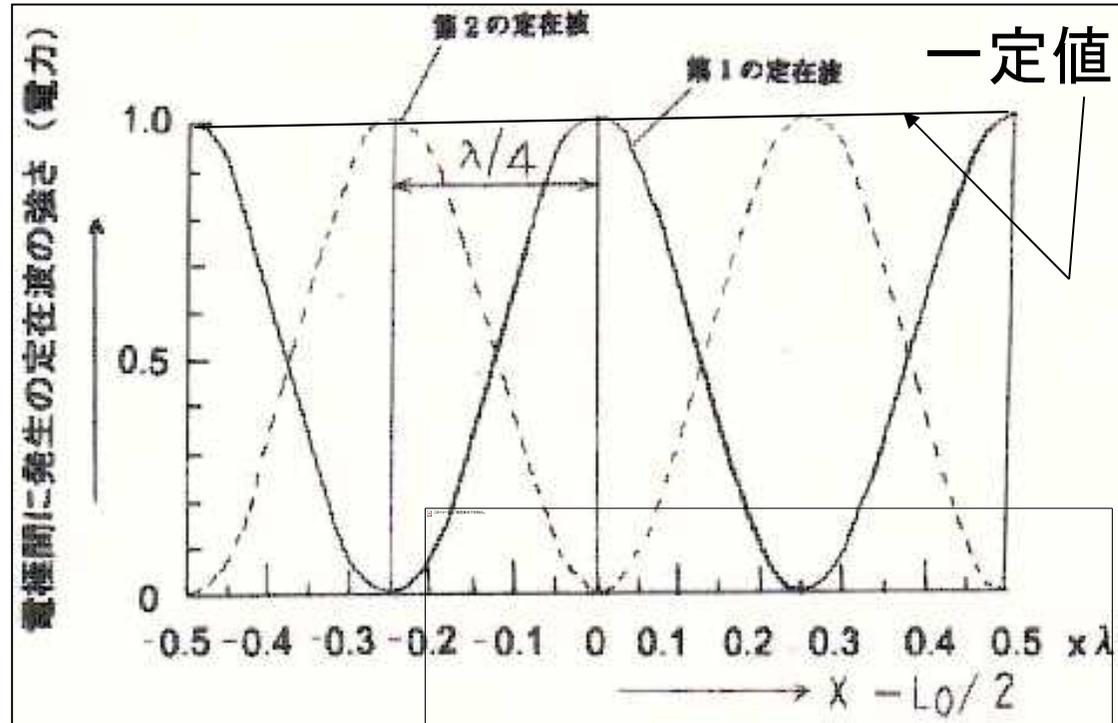
●第1の定在波と第2の定在波を時間的に交互に発生させる
(パルス発振で実現できた)



$$I(x) = \langle I(x, t) \rangle$$

$$= \cos^2 \{2\pi(x - L0/2) / \lambda\} + \sin^2 \{2\pi(x - L0/2) / \lambda\}$$

$$= 1$$

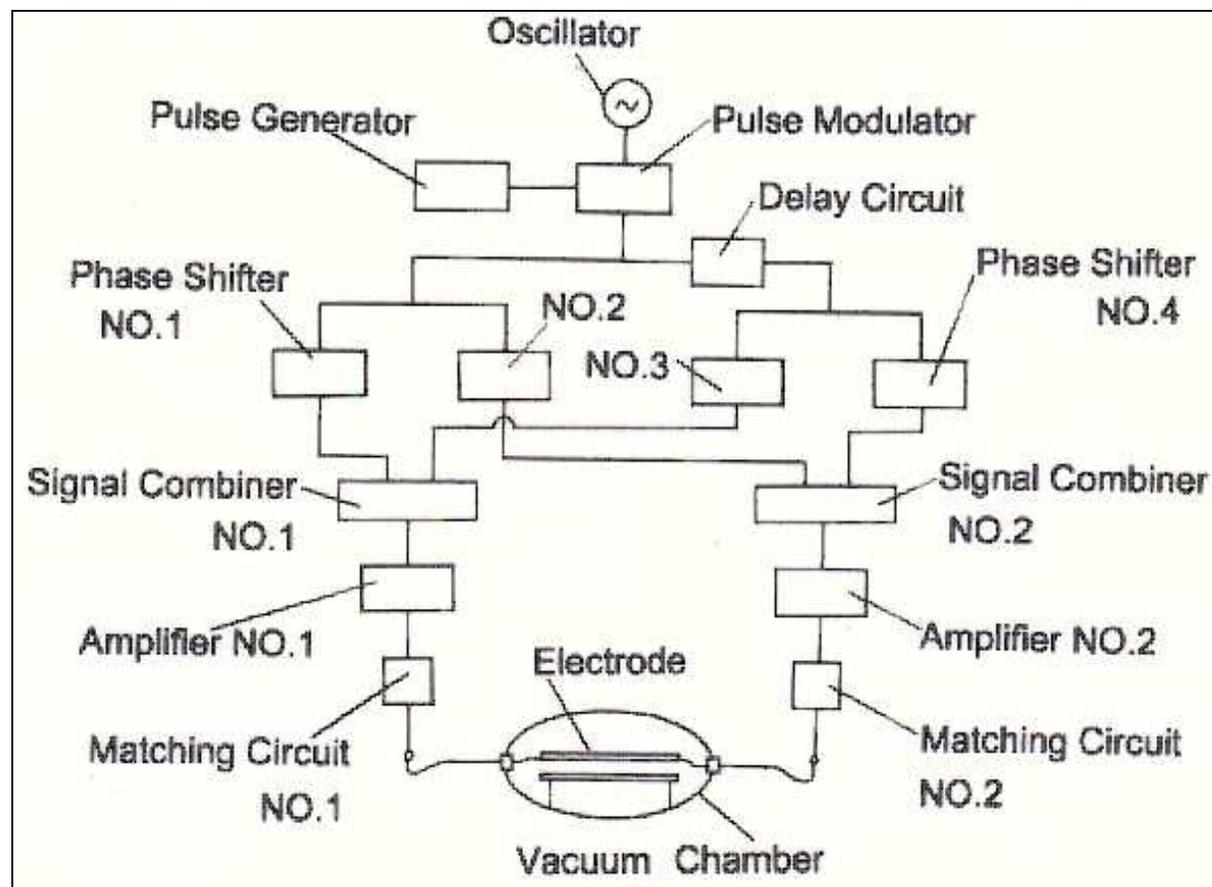


VHFプラズマの大面積・均一化 村田方式(定在波重畳法)アイディア検証実験

1. 主たる仕様

周波数: 200MHz、出力: 400W、パルス繰返し数: 約1~2kHz、パルス幅: 約10 μ S~1mS、
パルスのデューティ: 50%以下、定在波の個数: 2個、定在波の制御範囲: 2波長程度

2. 装置構成



VHFプラズマの大面積・均一化 村田方式／定在波重畳法アイデア検証実験 実験装置(電極の構成)

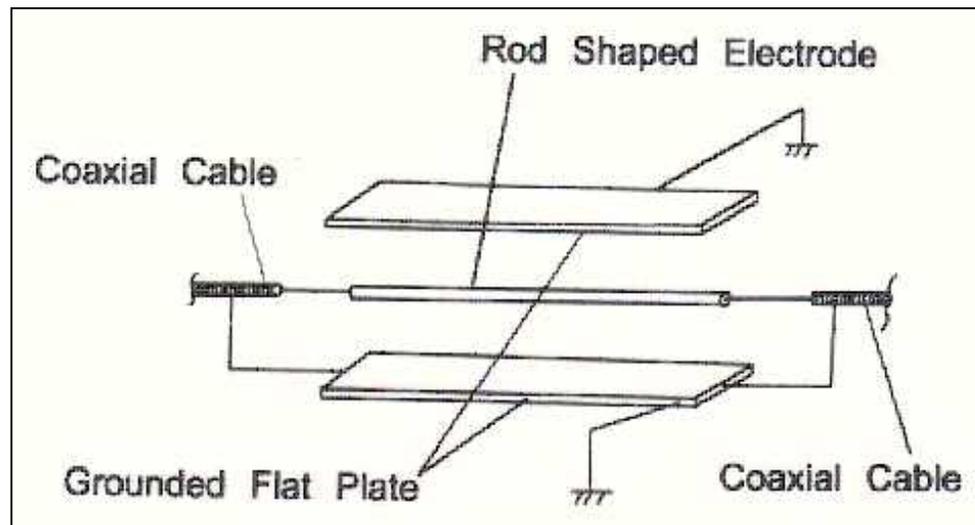
周波数: 200MHz

電極構造・寸法

- ・棒電極: 直径20mmx長さ280mm
- ・接地電極: 幅70mmx長さ300mmx厚み3mm
- ・電極間隔: 5~15mm

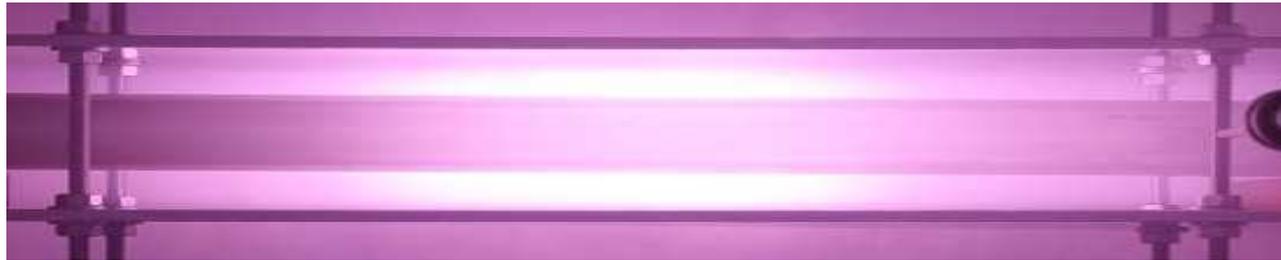
ガス: 水素

圧力: 0.7~2.0Pa(5~15mTorr)

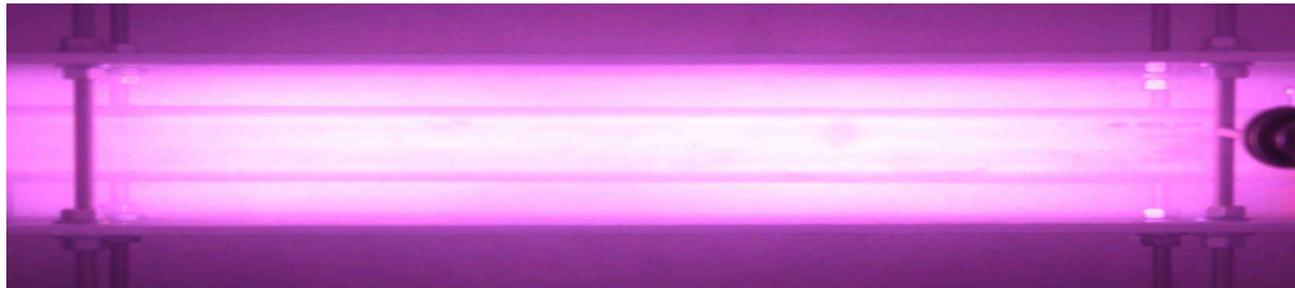


村田方式／プラズマ生成実験の結果

(1) 従来法(極大値、中央) $\Leftrightarrow I(x) = \cos^2(2\pi x / \lambda + \Delta\theta)$



(2) 定在波重畳法 $\Leftrightarrow I(x) = 1$ \Leftrightarrow 波長依存性なし



● 一様なプラズマの生成が可能

実験(周波数200MHz)で確認

村田方式／プラズマ生成実験結果

H18年3月23日、応物理学会にて発表

- 互いに独立に発生された「2つの定在波」の腹の位置の間隔を $\lambda/4$ にして重畳すると、次式に従うプラズマが生成

⇒ 水素プラズマ生成実験で、検証

- プラズマの強さ $I(x)$ が一様に成ることを実験で確認

$$\begin{aligned} I(x) &= \cos^2(2\pi x / \lambda + \Delta\theta) + \cos^2(2\pi x / \lambda + \Delta\theta + \pi / 2) \\ &= \sin^2(2\pi x / \lambda + \Delta\theta) + \cos^2(2\pi x / \lambda + \Delta\theta) \\ &= 1 \end{aligned}$$

- 定在波重畳法の特徴

- ①定在波の影響を抑制可能
- ②プラズマの強さの分布が一定値(波長依存性無)
- ③VHFプラズマ装置での大面積・均一化への応用可能

村田方式VHFプラズマの**大面積化実証試験**

(1)「ワイエイシイ」での実験

(2)「三菱電機」での電磁界シミュレーション

ワイエイシイでの検証試験

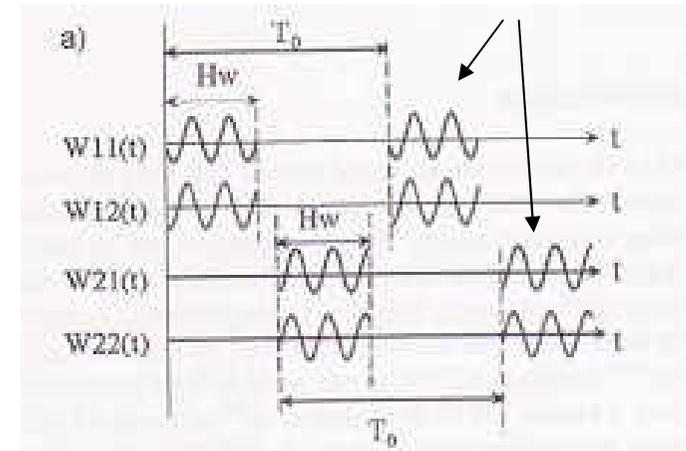
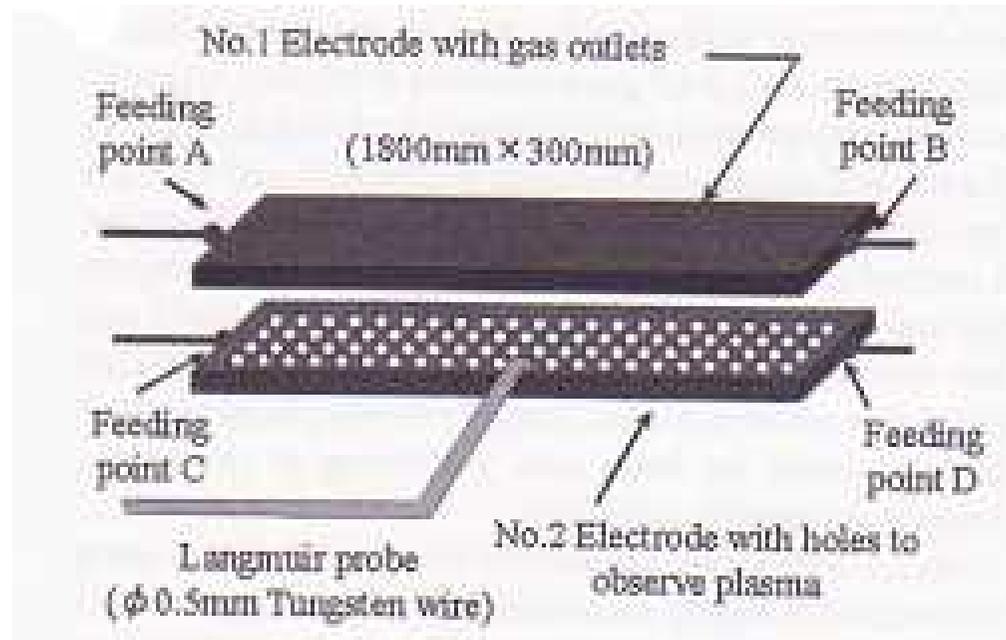
・村田方式(特許技術)を活用した

大面積・高速・高品質VHFプラズマCVD装置

(出典)H.Kaneko et al: Plasma Processes and Polymers,2009,6,S269-S272.

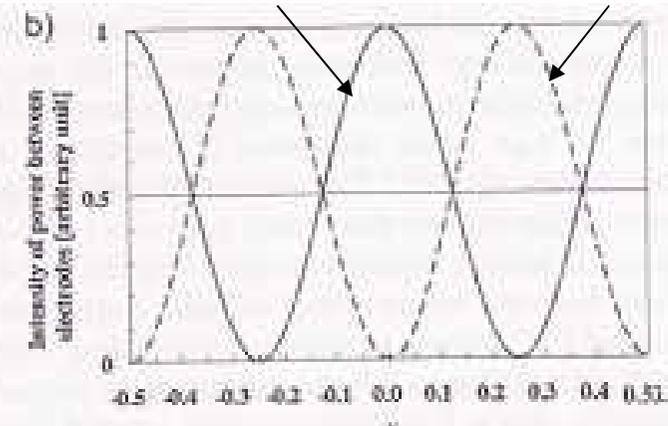
2つのパルス電力

【電力の供給】電極の両端point A
とPoint Bから2つのパルス電力を
時間的に交互に供給



定在波 $\cos^2 x$

定在波 $\sin^2 x$



ワイエイシイでの検証試験

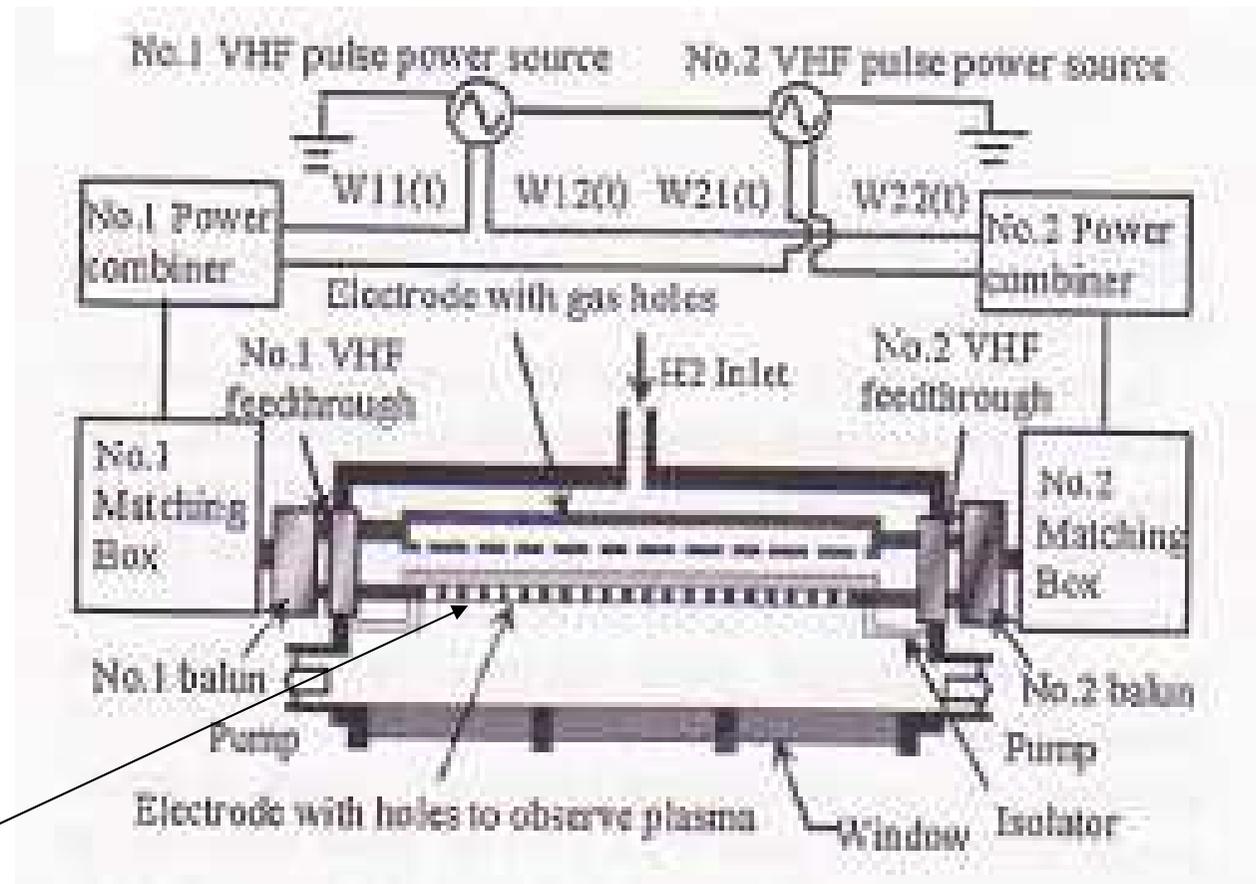
・村田方式(特許技術)を活用した

大面積・高速・高品質VHFプラズマCVD装置

(出典)H.Kaneko et al: Plasma Processes and Polymers,2009,6,S269-S272.

【装置の構成】

電極サイズ
= 1.8m x 0.3m



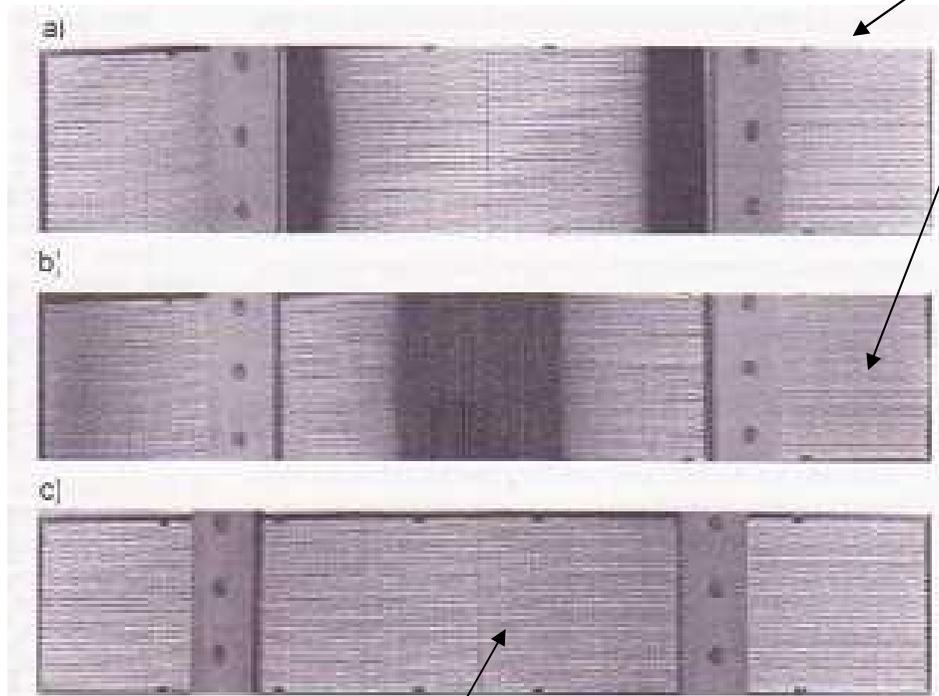
ワイエイシイでの検証試験

・村田方式(特許技術)を活用した

大面積・高速・高品質VHFプラズマCVD装置

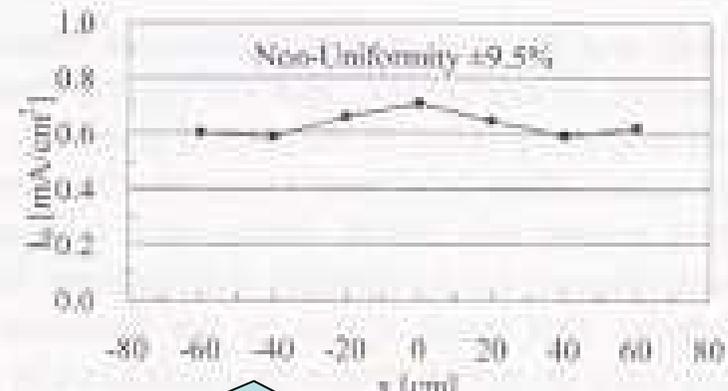
(出典)H.Kaneko et al: Plasma Processes and Polymers,2009,6,S269-S272.

【プラズマ生成状況】デジカメ写真



定在波 \cos^2x
定在波 \sin^2x

【プラズマ生成状況】
プラズマ密度(プローブ測定)

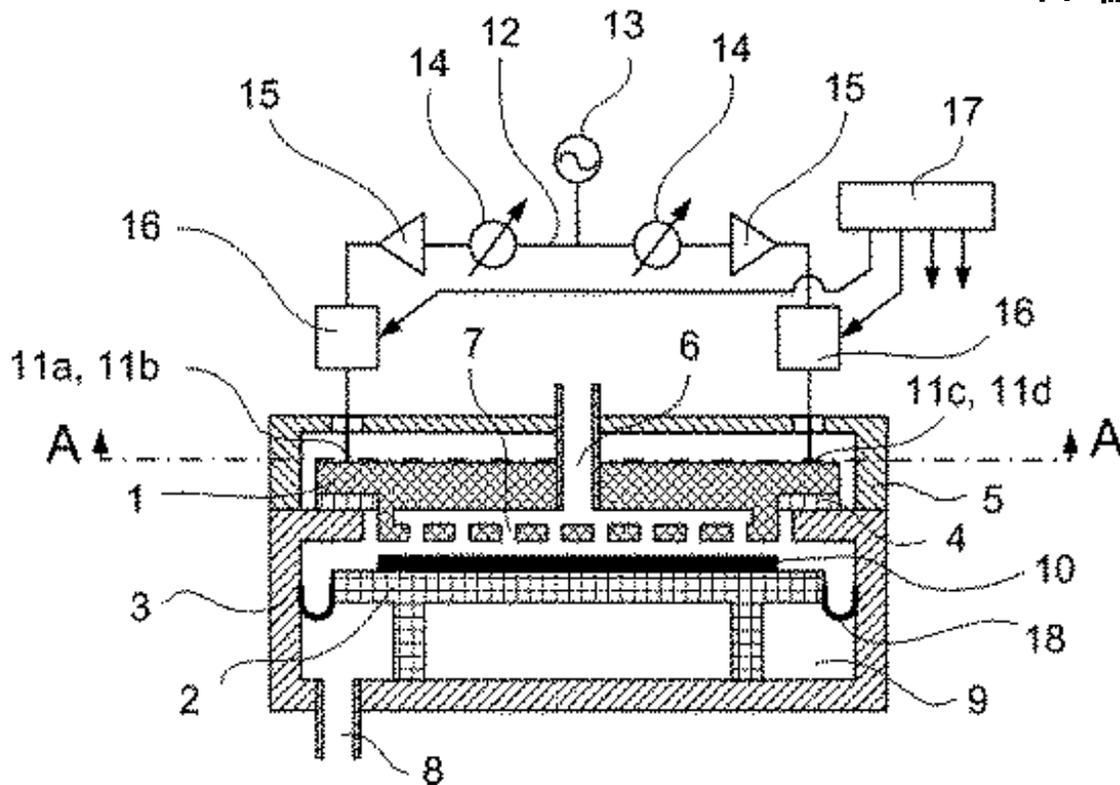


定在波 \cos^2x + 定在波 \sin^2x
= 1

電磁界シミュレーション(三菱電機) / ワイエイシ装置の応用 ・村田方式(特許技術)を活用した 大面積・高速・高品質VHFプラズマCVD装置

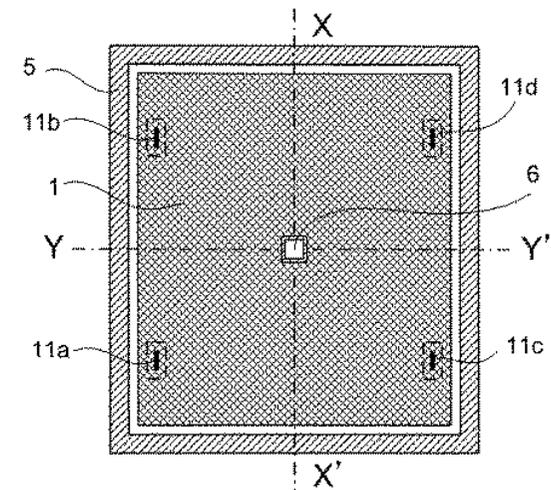
(出典) 田原志浩ほか(三菱電機): 特開2011-195909(公開日2011. 10. 6)

【装置の構成】



【給電点】

右端と左端に各2点



電磁界シミュレーション(三菱電機)ノワイエイシイ装置の応用

・村田方式(特許技術)を活用した

大面積・高速・高品質VHFプラズマCVD装置

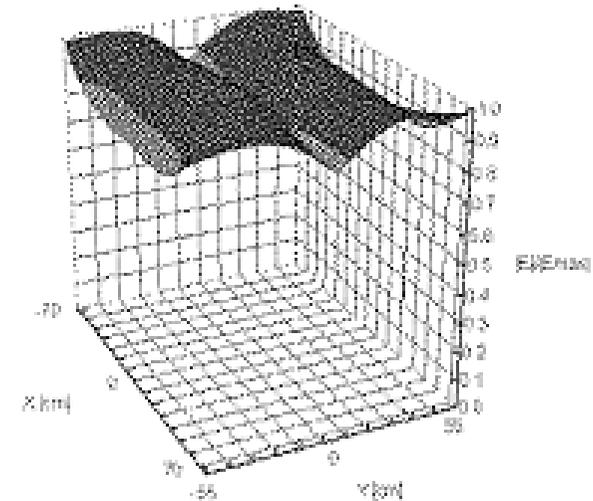
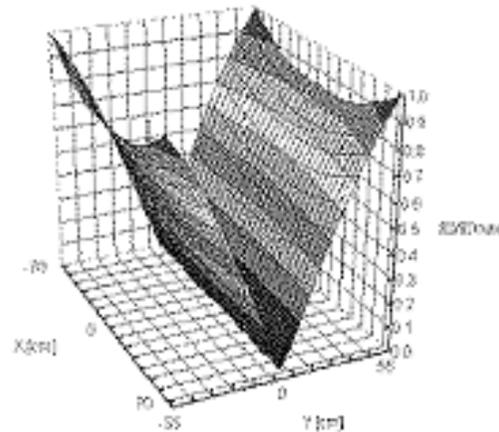
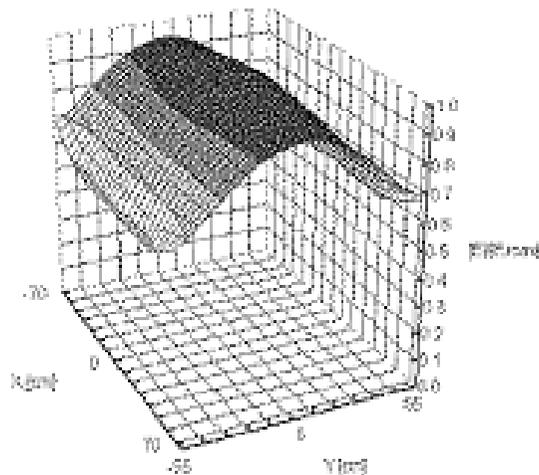
(出典)田原志浩ほか(三菱電機):特開2011-195909(公開日2011. 10. 6)

【電磁界シミュレーション結果】電界分布±5%ノ電極間隔=10mm

・両端から供給
する電力の位相差
=0度
→定在波 \cos^2x

・両端から供給
する電力の位相差
=180度
→定在波 \sin^2x

定在波の合成
⇒ { $\cos^2x + \sin^2x$ } に
近い形を持つ分布



【付録】”三菱重工の特許“と”村田特許“の比較

- (1) アイディアの比較
- (2) 装置構成の比較
- (3) 効果の比較

Comparison between MHI' patent and Murata' Patent(1/5)

【Concept of idea】

- **Murata' Patent** : 第1及び第2の定在波を、互いに干渉しない条件(独立の関係)で、加算させること、即ち、

$$\begin{aligned}
 I &= I_1 + I_2 \\
 &= \cos^2(2\pi x / \lambda + \Delta\theta) + \sin^2(2\pi x / \lambda + \Delta\theta) \\
 &= 1 \Leftrightarrow \text{const}
 \end{aligned}$$

ただし、位相は時間的には不変である。

- **MHI' patent** : 一つの定在波を生成させる第1及び第2電力の電圧の位相差を時間的に変化させることにより、上記定在波を空間的(電波の伝播方向のみ)に揺動させ、プラズマ状態を時間平均させること。

$$I = \int \cos^2 \{2\pi x / \lambda + \phi(t)\} dt$$

$\phi(t) = \text{function} - \text{of} - \text{time}$

, *not - const.*

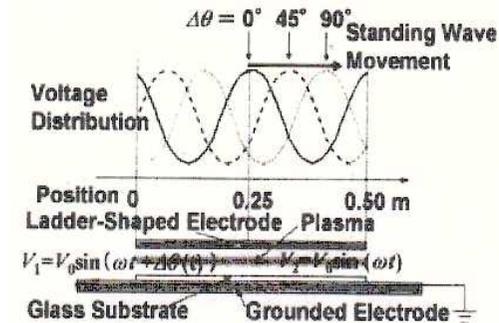
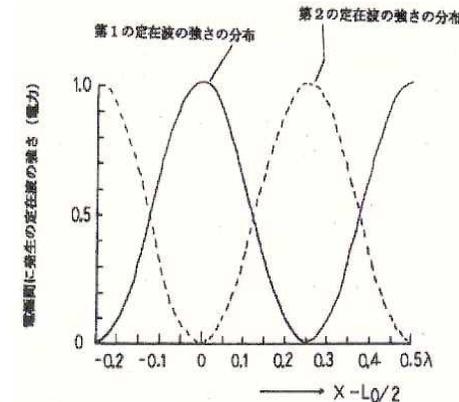
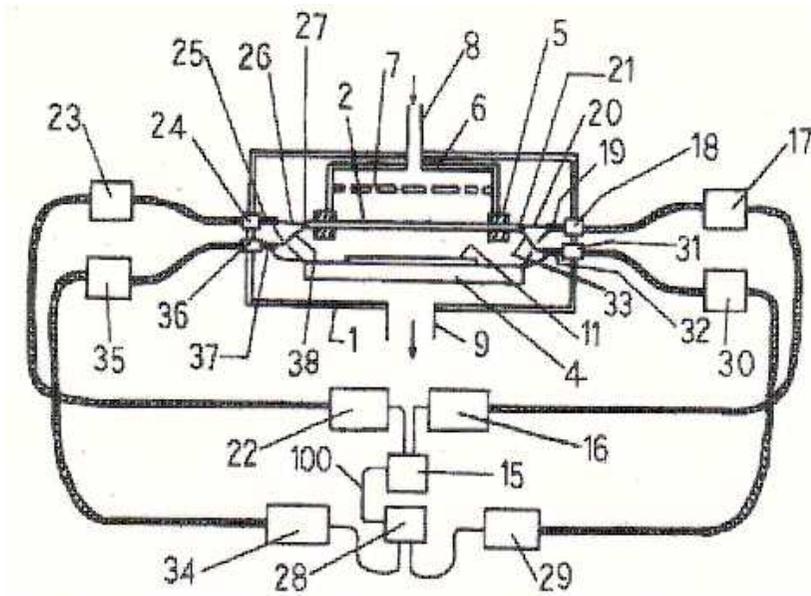


FIG. 1. Conceptual principle of the phase modulation method.

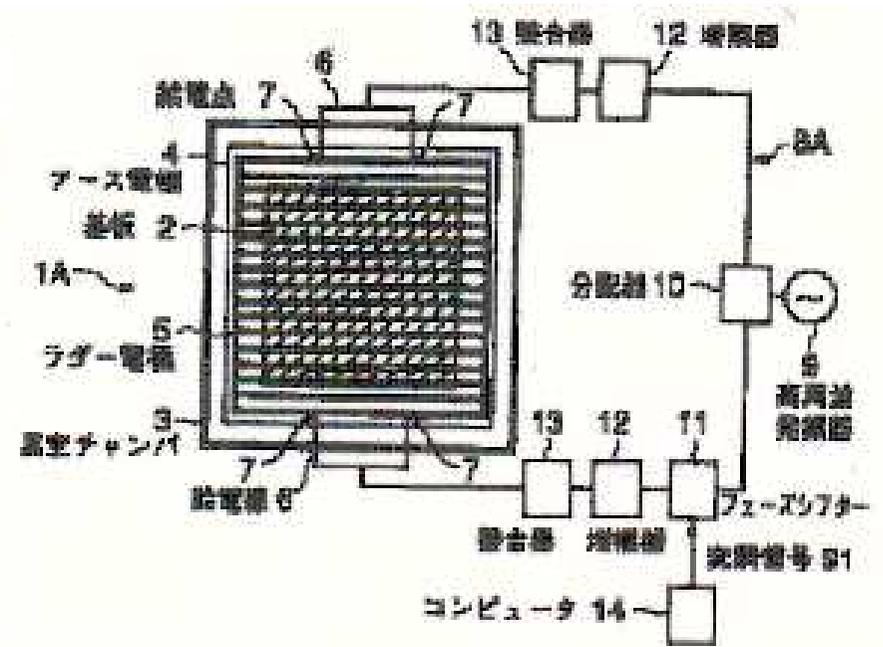
Comparison between MHI' patent and Murata' Patent (2/5)

【Configuration】

● Murata' Patent



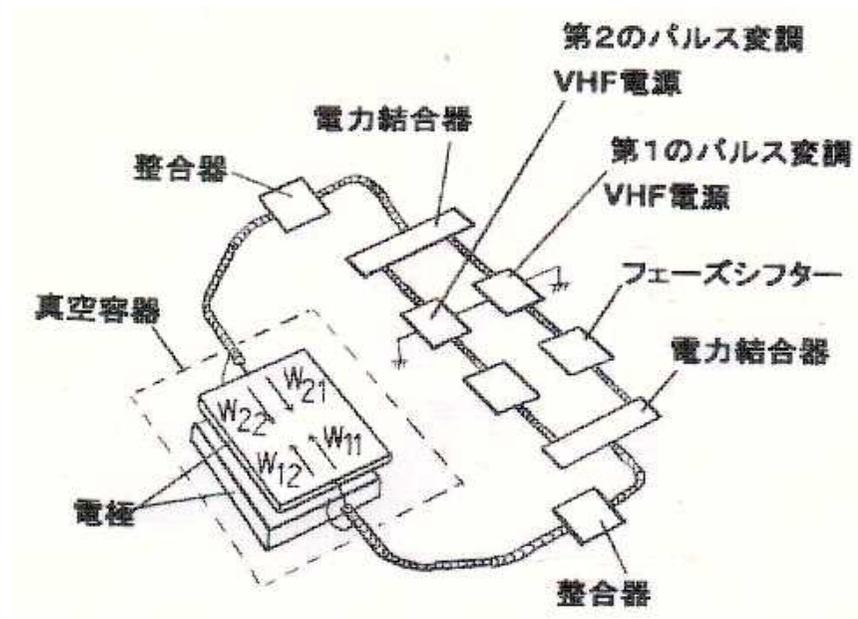
● MHI' patent



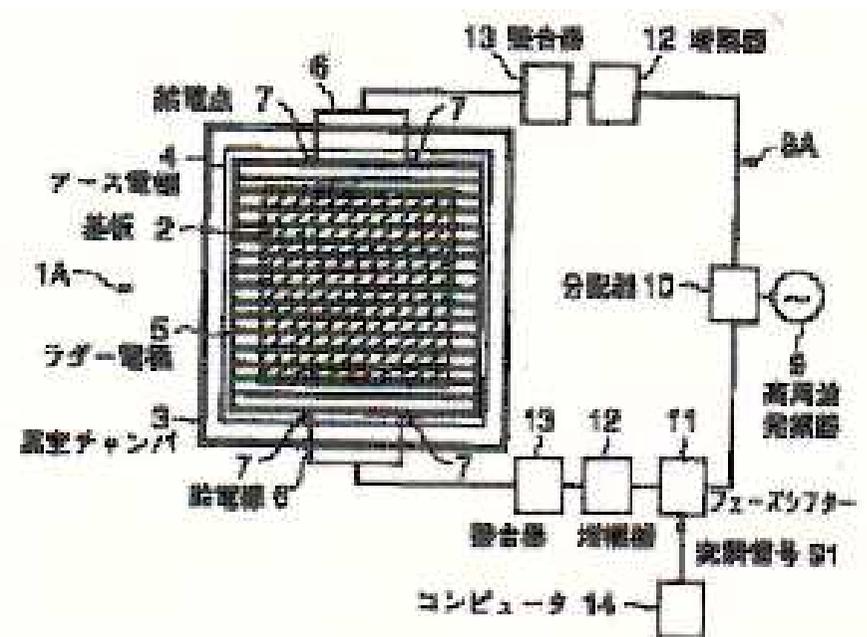
Comparison between MHI' patent and Murata' Patent (3/5)

【 Configuration 】

● Murata' Patent



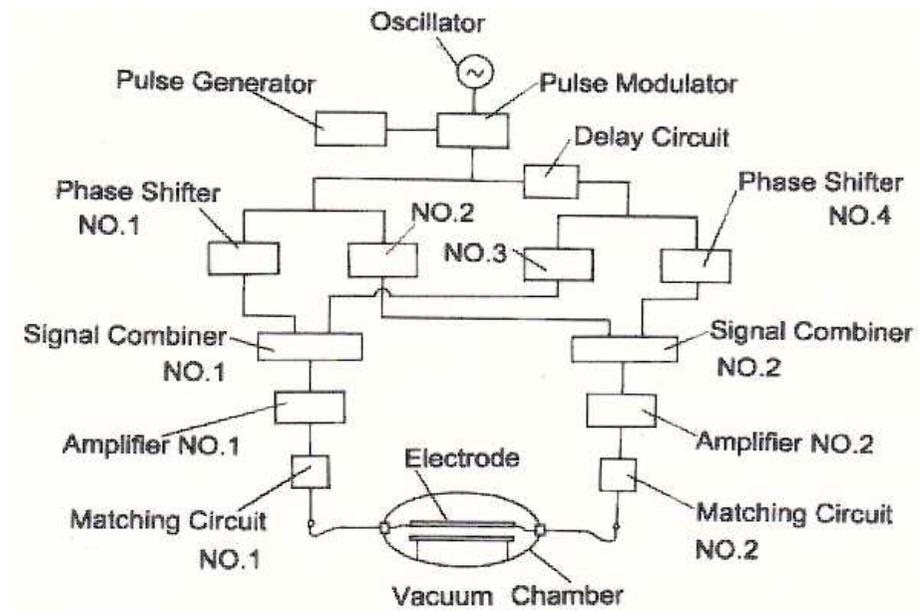
● MHI' patent



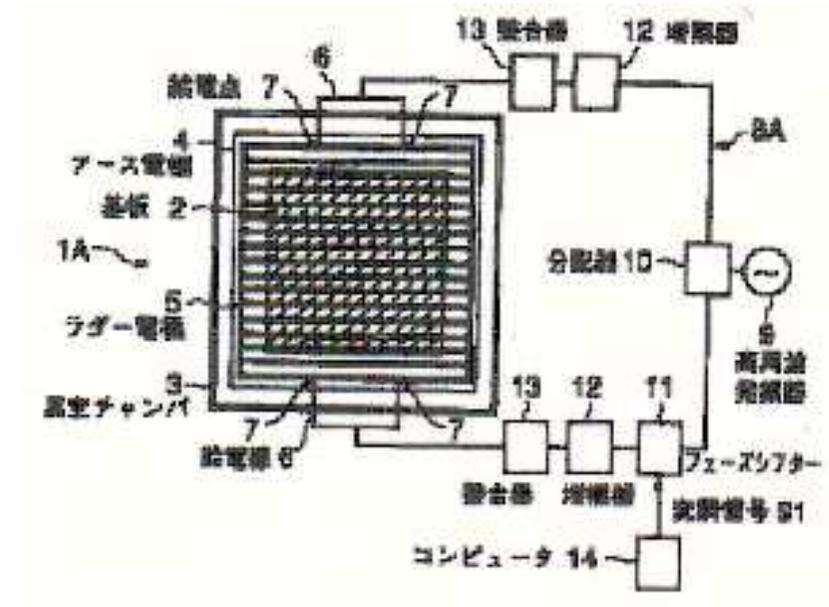
Comparison between MHI' patent and Murata' Patent (4/5)

【 Configuration 】

● Murata' Patent



● MHI' patent



Conclusion of comparison between murata's and MHI's Method (5/5)

(1) Difference between the concept and the configuration on the murata's and MHI's patent equipment is found

- 特許のアイデアの概念及び装置構成に関し、違いがある(認められる)

(2) Difference between the murata's patent effect and the MHI's patent effect is found

●特許の効果

APT保有特許によれば、波長(周波数)に依存することなく、大面積プラズマを完全に一様化することが可能である。

MHI特許によれば、時間的に平均化するので、波長(周波数)依存性及び装置依存性などがあり、完全な一様化は本質的に困難である。発表された論文データでは、製膜速度1.7nmsで、±18%が得られている。