

薄膜形成プロセスに用いられる水素プラズマ の特性、効用・副作用について

- ・基板表面のダングリングボンド(未結合手)補修
 - ・ダングリングボンド(未結合手)を形成
- ・基板表面の不純物除去(OH、CH、NO?..)
 - ・イオンダメージ(損傷)形成

令和4年6月17日

APT代表

村田正義

ダングリングボンド
(未結合手)

H

プラズマCVDによる薄膜形成／欠陥構造

a-Si膜、a-Si:H膜、 μ c-Si:H膜、c-Si膜の構造

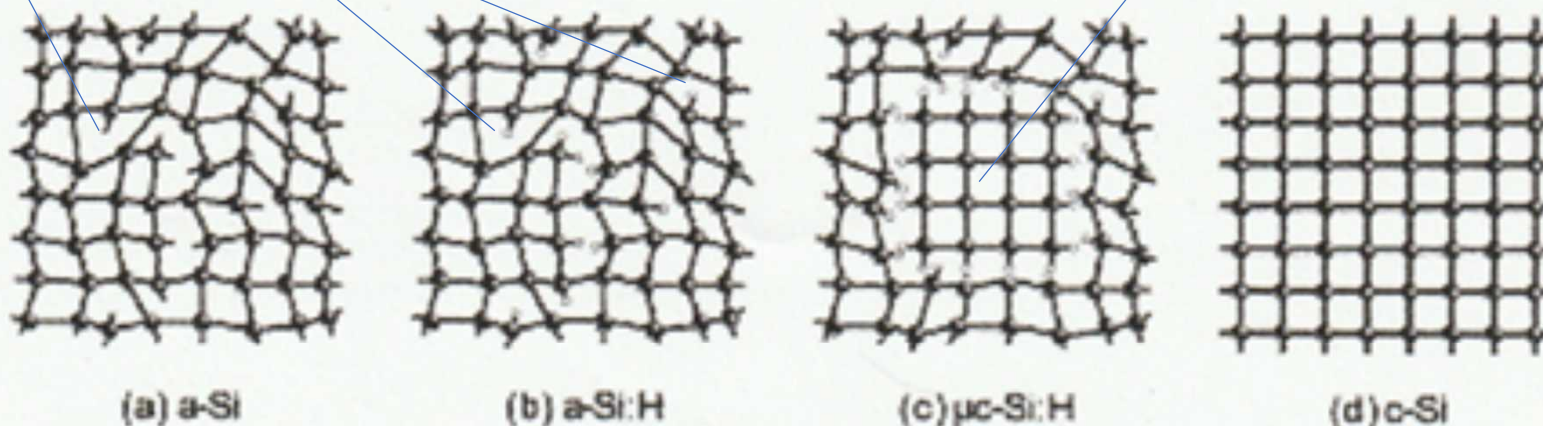


Figure 4 Possible arrangements of atoms (Si). (a) amorphous, (b) hydrogenated amorphous, (c) micro-crystalline and (d) single crystalline.

【出典】大阪市立大学大学院／白藤 立、プラズマ CVD の化学反応工学、高温学会誌 第37巻、第6号(2011年11月)、281-288

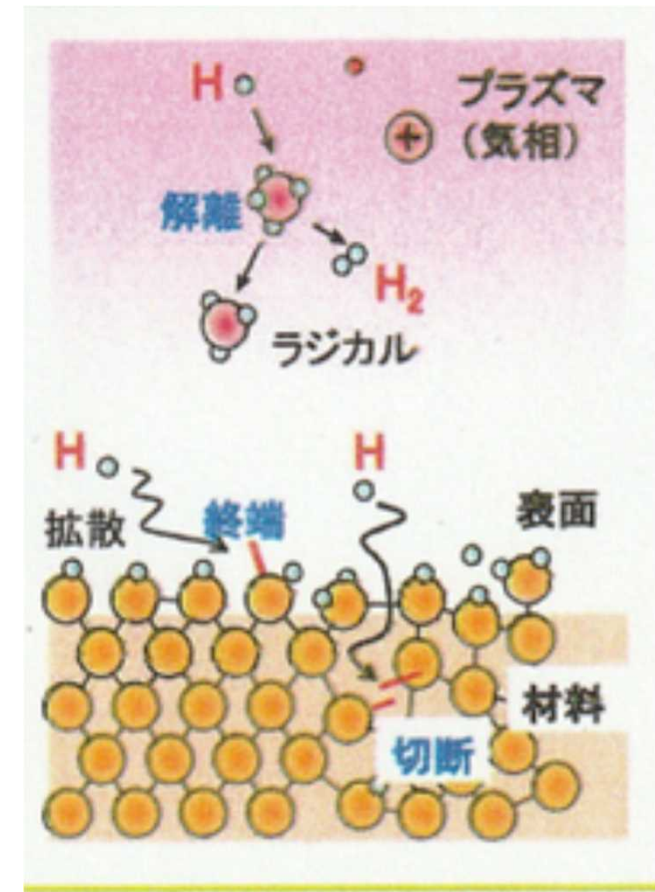
平行平板電極で生成される水素プラズマ

SHJ型太陽電池の製膜において、
水素プラズマは重要な役割を担っている。

【水素原子の生成】

プラズマ中で電子が水素分子に衝突
(α 作用)

イオンが水素分子に衝突
(β 作用)

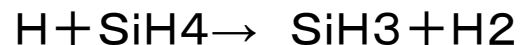


【出典】布村正太、片山博貴、吉田功: 表面処理用水素プラズマにおける水素原子の物理化学、
PV Research Center for Photovoltaics

平行平板電極で生成される水素プラズマ

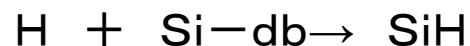
【水素原子の作用・効果(役割)】

(1) 気相中での原料ガスの解離



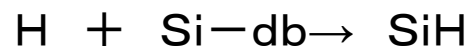
・製膜前駆体の生成

(2) 基板表面反応・ダングリングボンド終端

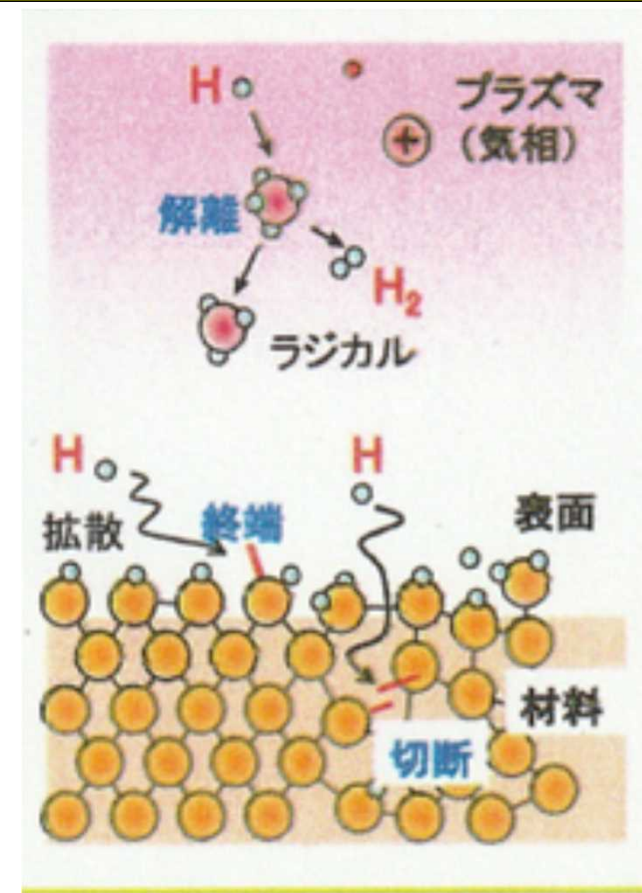


・結晶化促進、表面欠陥の修復

(3) 膜内部への拡散・侵入



・構造緩和、欠陥修復



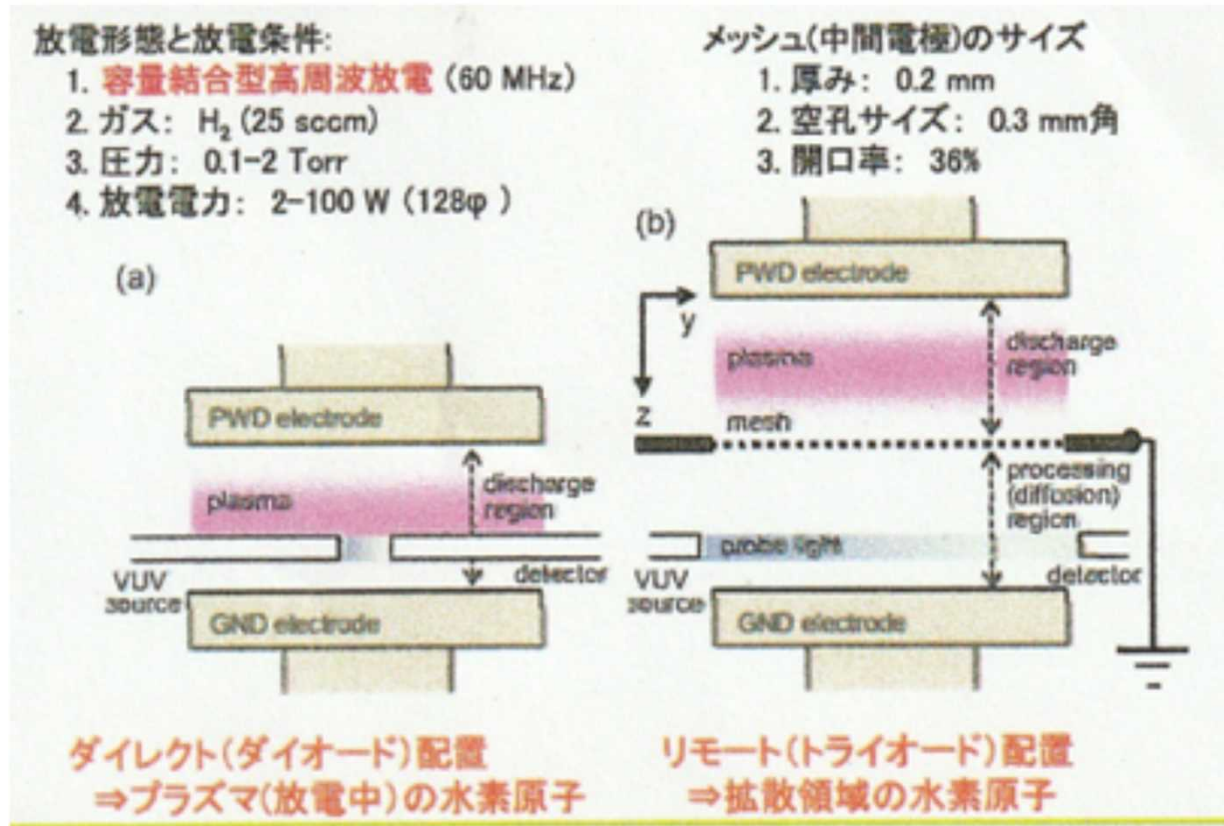
【出典】布村正太、片山博貴、吉田功: 表面処理用水素プラズマにおける水素原子の物理化学、PV Research Center for Photovoltaics

平行平板電極で生成される水素プラズマ

【測定結果】

水素プラズマ密度
H原子密度

- ・電極：平行平板型
- ・水素原子密度の測定
 - ・・・真空紫外分光法
 - ①ダイレクト配置
 - ②リモート配置



【出典】布村正太、片山博貴、吉田功: 表面処理用水素プラズマにおける水素原子の物理化学、PV Research Center for Photovoltaics

平行平板電極で生成される水素プラズマ

【測定結果】

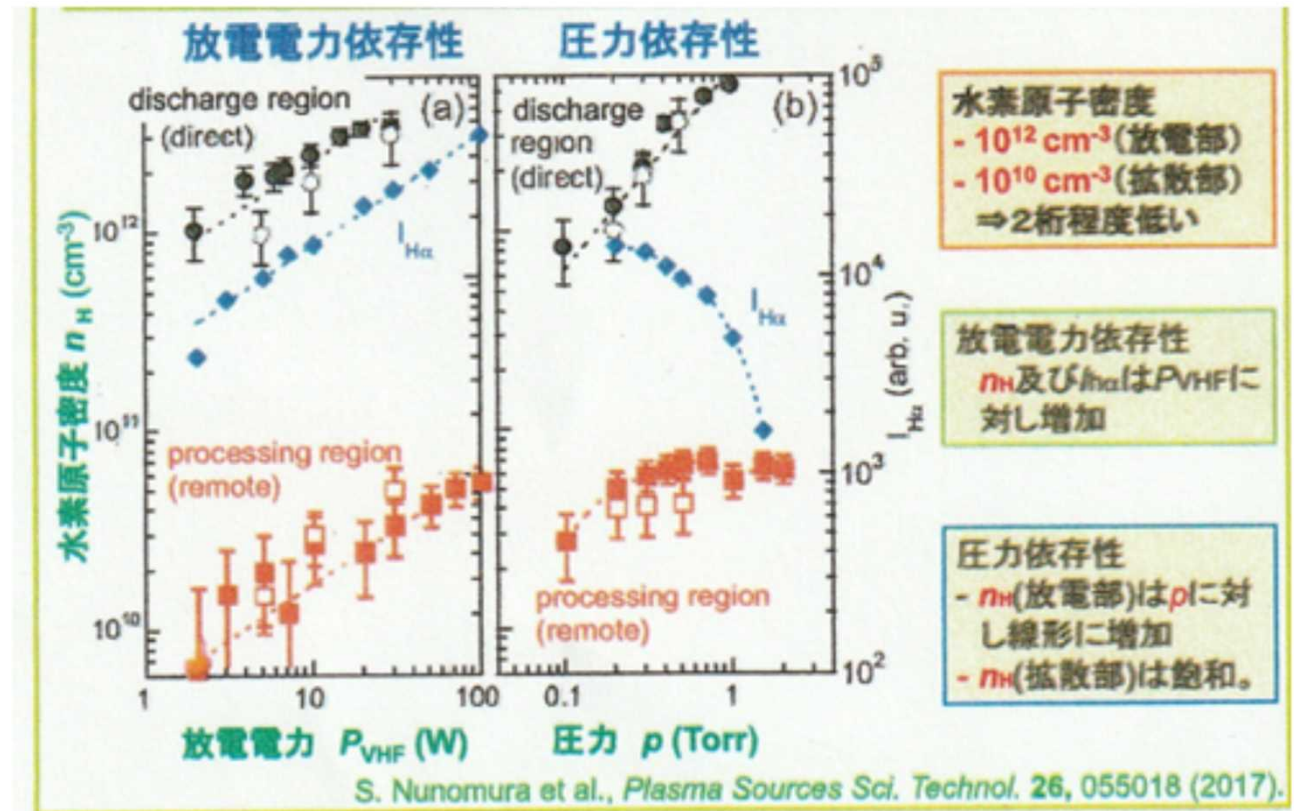
電極：平行平板型

(1) 水素原子密度と放電電力との関係

(2) 水素原子密度と圧力との関係

H原子密度

・・・真空紫外分光法で測定



【出典】布村正太、片山博貴、吉田功：表面処理用水素プラズマにおける水素原子の物理化学、PV Research Center for Photovoltaics

特許文献に見る「水素プラズマの作用・効果」

①基板表面の清浄化、基板界面の欠陥を低減

特開平5-136440／特許2841335(三洋電機)光起電力装置
の製造方法

特開2014-0724068(三菱電機)太陽電池およびその製造方法

特許文献に見る「水素プラズマの作用・効果」

②基板表面にダングリングボンドを形成（基板表面のHを引き抜く）

特開2017-224669／特許6742165（東京エレクトロン）

特開2021-020819（SUMCO）／成膜方法

特許文献に見る「水素プラズマの作用・効果」

- ③非晶質シリコン膜の表面がエッチングされ、ダメージを受ける
(プラズマ処理の条件に依存する)

再表2012-043124(カネカ)／光電変換装置の製造方法

特開2014-0724068(三菱電機)／太陽電池およびその製造方法

特許文献に見る「水素プラズマの作用・効果」

④化学アニール効果

(膜形成と、水素プラズマ処理を、繰り返して行う)

特公平06-105691(富士電機総合研究所)／炭素添加非晶質シリコン薄膜の製造方法

【参考】アニール

・不純物を脱離させたり、バルクへ拡散させたりしつつ、表面の構造を均質で安定な状態にする

特許文献に見る、「水素プラズマの作用・効果」

特許5456168(カネカ)
特公平06-105691(富士電機総合研究所)
特許6609324(カネカ)
特許2841335(三洋電機)
再2012/043124(カネカ)
特開2014-0724068(三菱電機)
特許4837370(東京エレクトロン)
特開2021-020819(SUMCO)
特許6742165(東京エレクトロン)

- ①基板表面の清浄化、基板界面の欠陥を低減
- ②基板表面にダングリングボンドを形成(基板表面のHを引き抜く)
- ③非晶質シリコン膜の表面がエッチングされ、ダメージを受ける
- ④化学アニール効果(膜形成と、水素プラズマ処理を、繰り返して行う)

再表2012/043124: 特許5456168(カネカ)光電変換装置の製造方法

(1) 特許第2841335では、結晶シリコン基板上に真性の非晶質シリコン系層を製膜する前に、結晶シリコン基板表面に水素プラズマ処理を行い、**基板表面を清浄化**することが提案されている。

(2) 特許第4171428には、水素濃度プロファイルを制御することにより、**膜中のシリコンの未結合手が終端**されて、キャリア再結合が抑制されることで変換特性が向上する旨が記載されている。

(3) 特公平6-105691では、膜厚が1nm未満の非晶質シリコン系薄膜の製膜と水素プラズマ処理とを繰り返し行うことが提案されている。これは、「化学アニーリング」と呼ばれ、**化学アニーリング**によれば、非晶質シリコン系層の膜中欠陥が低減される。

再表2012/043124:特許5456168(カネカ)光電変換装置の製造方法

(1)シリコン基板表面にプラズマ処理を行う方法(特許第2841335)による光電変換特性の改善を試みたが、十分な特性の向上は達成できなかった。

これは、水素プラズマ処理によって結晶シリコン基板表面の清浄化効果が得られる反面、**基板表面がプラズマダメージを受ける**ために、結果として、結晶シリコン基板と真性非晶質シリコン系層との界面の欠陥が低減されないためであると推定された。

再表2012/043124:特許5456168(カネカ)光電変換装置の製造方法

(2)特許第417142による方法では、シリコン系薄膜そのものの膜質は改善されるものの、

結晶シリコン基板と真性非晶質シリコン系層との**界面の欠陥を低減することは困難であった。**

また、水素濃度プロファイルを安定的に制御して、変換特性を向上させることが困難であるとの課題も存在していた。

再表2012/043124:特許5456168(カネカ)光電変換装置の製造方法

(3)特公平6-105691の方法によれば、シリコン系薄膜の膜質改善が可能である。

しかしながら、**化学アニーリング**によって膜質が改善されるのは、処理表面から1nm未満の範囲のみである。

そのため、化学アニーリングによって真性非晶質シリコン系層の膜質を改善するためには、製膜と水素プラズマ処理とを何度も繰り返す必要があり、生産性に劣るとの問題がある。

再表2012/043124:特許5456168(カネカ)光電変換装置の製造方法

本発明の製膜手順

(1) 第1真性シリコン系薄膜層形成工程:

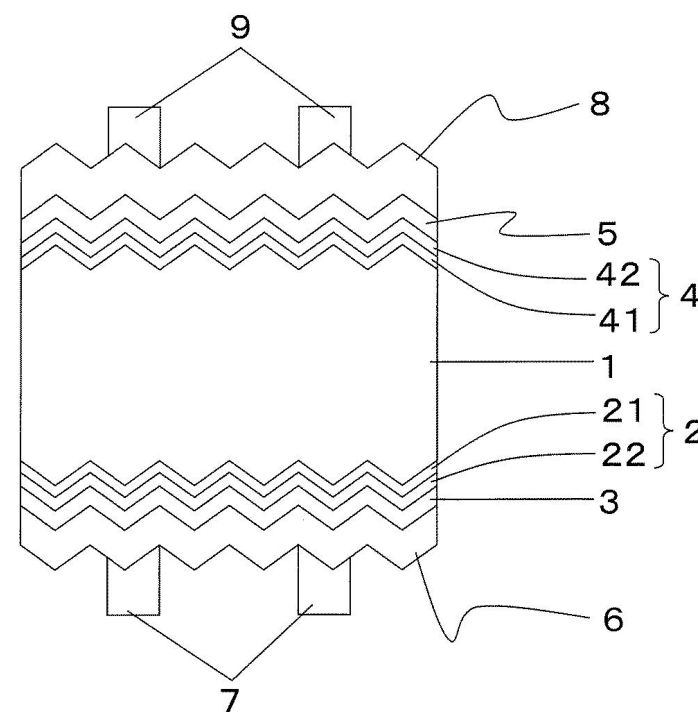
前記一導電型単結晶シリコン基板上に1nm~10nmの膜厚を有する第1真性シリコン系薄膜層が形成される。

(2) プラズマ処理工程:

前記第1真性シリコン系薄膜層が形成された一導電型単結晶シリコン基板が、水素を主成分とするガス雰囲気の中でプラズマ処理される。

(3) 第2真性シリコン系薄膜層形成工程:

前記第1真性シリコン系薄膜層上に第2真性シリコン系薄膜層が形成される。



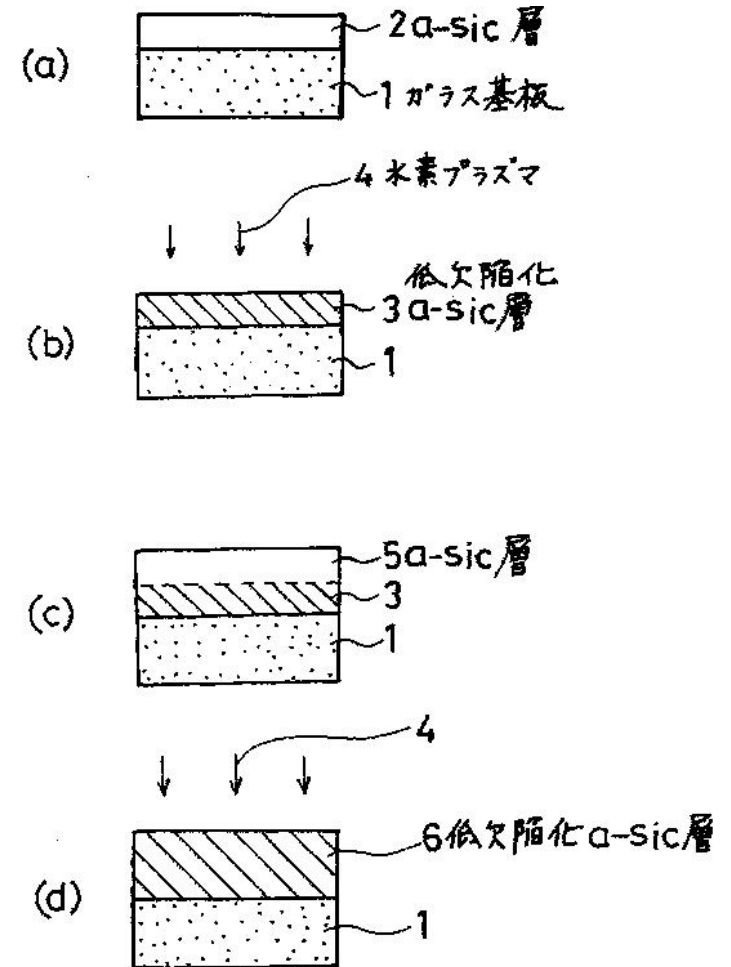
特公平06-105691(富士電機総合研究所):炭素添加非晶質シリコン薄膜の製造方法

シラン系ガスと炭化水素系ガスの混合ガスよりなる原料ガス中にグロー放電を発生させ、基板上に所定の厚さのa-SiC層を堆積させるプラズマ・化学気相成長工程と、

水素を含むガス中でグロー放電を発生させることにより生じたプラズマに堆積したa-SiC層をさらす水素プラズマ処理工程

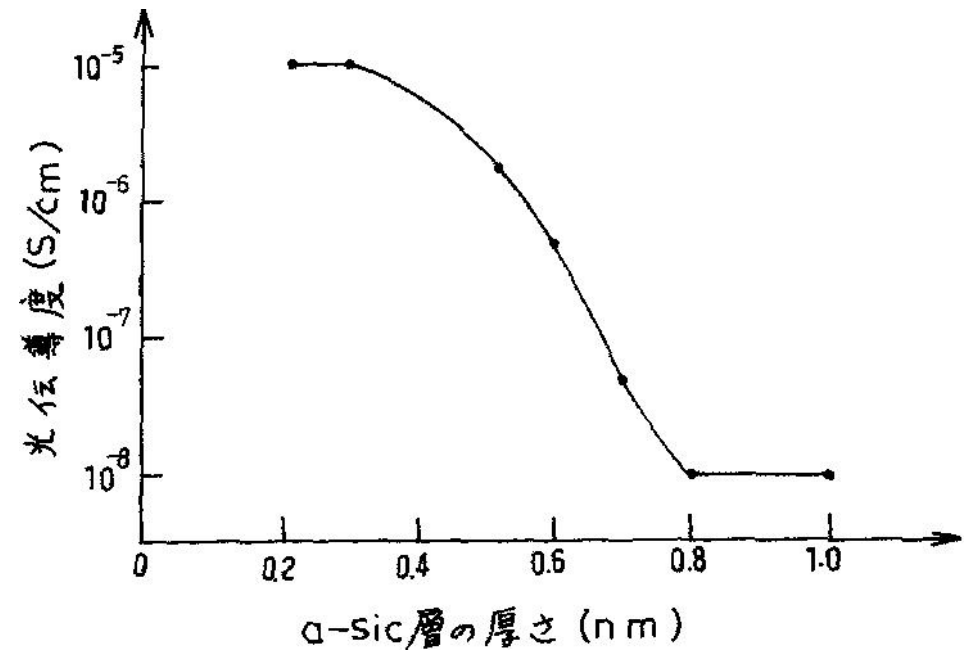
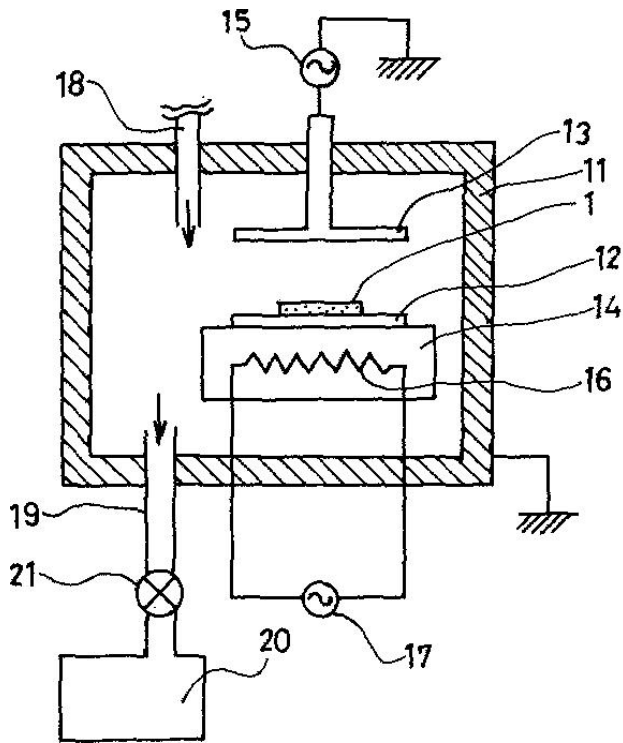
とを交互に繰り返し、

その際、1回のプラズマ・化学気相成長工程で堆積されたa-Si層の水素プラズマ工程で処理された後の厚さが0.8nm未満であるものとする。



特公平06-105691(富士電機総合研究所):炭素添加非晶質シリコン薄膜の製造方法

実験装置、実験結果



WO2017/110456:特許6609324(カネカ)光電変換装置の製造方法

製膜手順

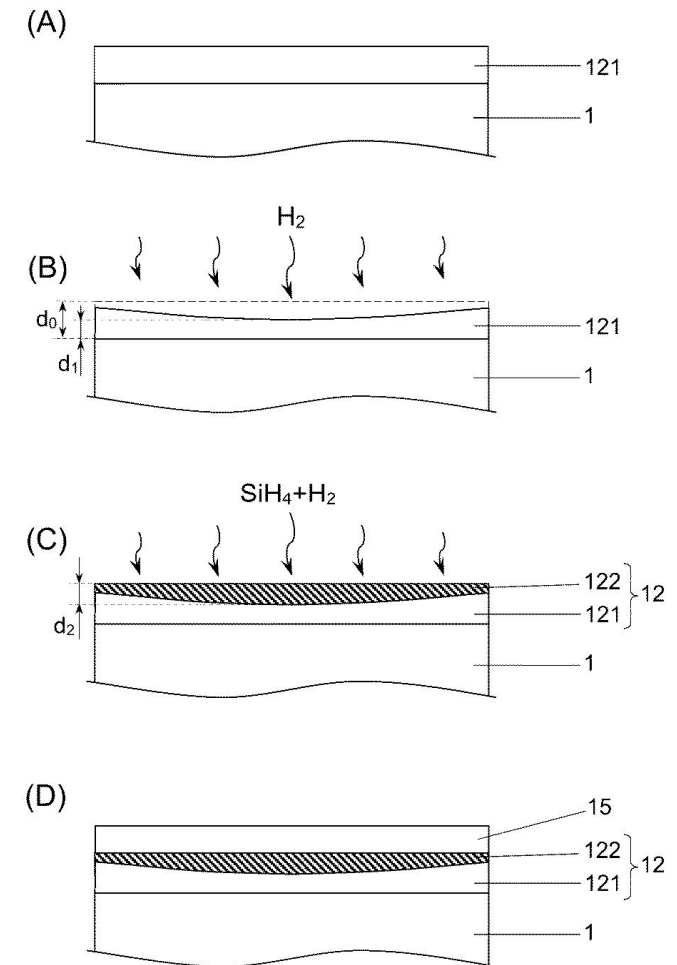
(1)シリコン基板1の主面上に、**第一真性薄膜121**が形成される(図2(A))。

(2)第一真性薄膜121の表面を水素プラズマに暴露することにより、**水素プラズマエッチング**が実施される(図2(B))。

(3)第一真性薄膜121上に、**第二真性薄膜122**が形成される(図2(C))。

このように、本発明においては、シリコン基板1上への真性シリコン系薄膜12の形成途中に、水素プラズマエッチングが行われる。

(4)真性シリコン系薄膜12上には、p型シリコン系薄膜15が形成される(図2(D))。



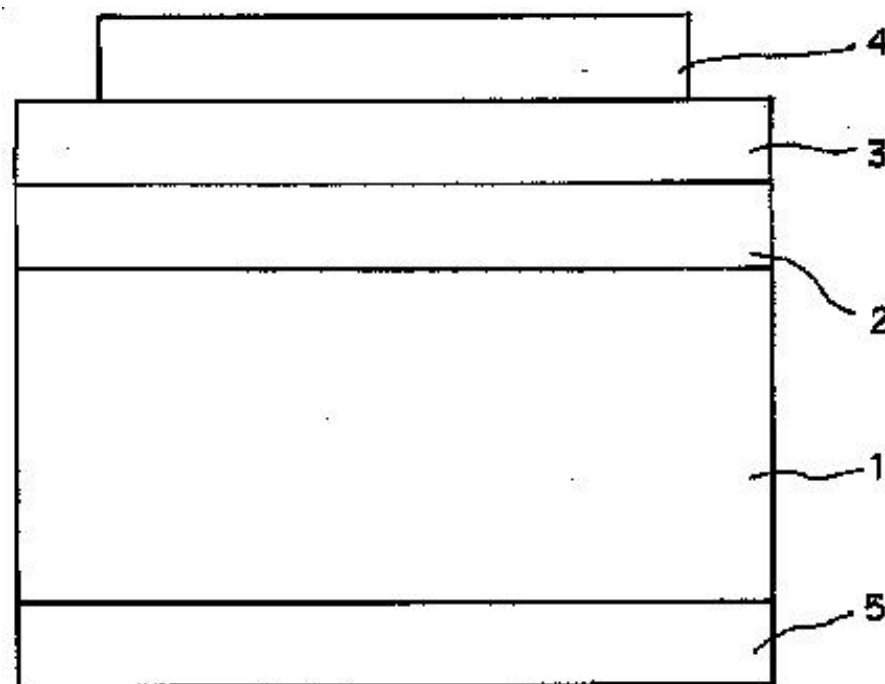
特開平5-136440／特許2841335(三洋電機)光起電力装置の製造方法

製膜手順

(1) n型単結晶半導体1の一表面に、
水素プラズマ処理を施して、清浄化する。

(2) 水素プラズマ処理により清浄化された表面に、シリコン(Si)原子を含むシラン(SiH_4)ガスを原材料としたプラズマCVD法により、真性非晶質半導体2を形成する。

(3) 前記i型非晶質半導体2上に、微量のジボラン(B_2H_6)が混入するシランガスを原材料としたプラズマCVD法により、p型非晶質半導体3を形成する。



特願2012-536290／再2012/043124(カネカ)光電変換装置の製造方法

結晶シリコン基板上に、膜厚1～10nmの真性非晶質シリコン薄膜を形成後に水素プラズマ処理を行い、その後に残りの真性非晶質シリコン薄膜を形成する方法が提案されている。

このように、真性非晶質シリコン薄膜の一部の膜厚部分を形成後に水素プラズマ処理を行えば、シリコン薄膜越しに結晶シリコン基板表面が水素プラズマに曝されるため、結晶シリコン基板表面への**プラズマダメージを抑制しつつ、基板表面の欠陥を清浄化できる。**

特願2012-536290／再2012/043124(カネカ)光電変換装置の製造方法

製膜手順

(1) 第1真性シリコン系薄膜層形成工程

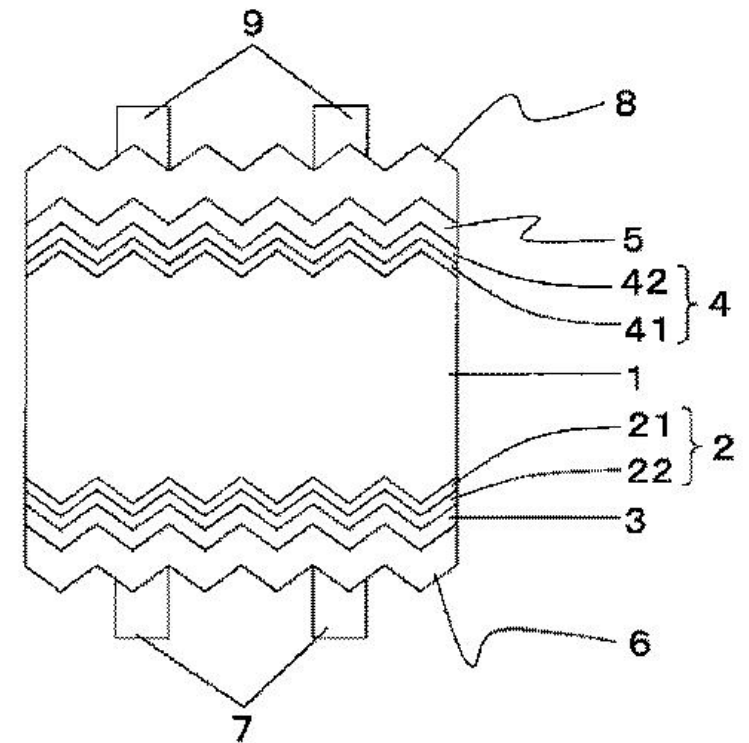
程： 前記一導電型単結晶シリコン基板上に1nm～10nmの膜厚を有する第1真性シリコン系薄膜層が形成される。

(2) プラズマ処理工程： 前記第1真性シリコン系薄膜層が形成された一導電型単結晶シリコン基板が、水素を主成分とするガス雰囲気の中でプラズマ処理される。

(3) 第2真性シリコン系薄膜層形成工程

程： 前記第1真性シリコン系薄膜層上に第2真性シリコン系薄膜層が形成される。

【図1】



特開2014-0724068(三菱電機)太陽電池およびその製造方法

H₂プラズマ処理には、

非晶質シリコン膜を形成後に、H₂プラズマ処理を実施し、非晶質シリコン膜中に水素を拡散させて該非晶質シリコン膜中の欠陥準位を終端して膜質を向上させるという利用方法がある。

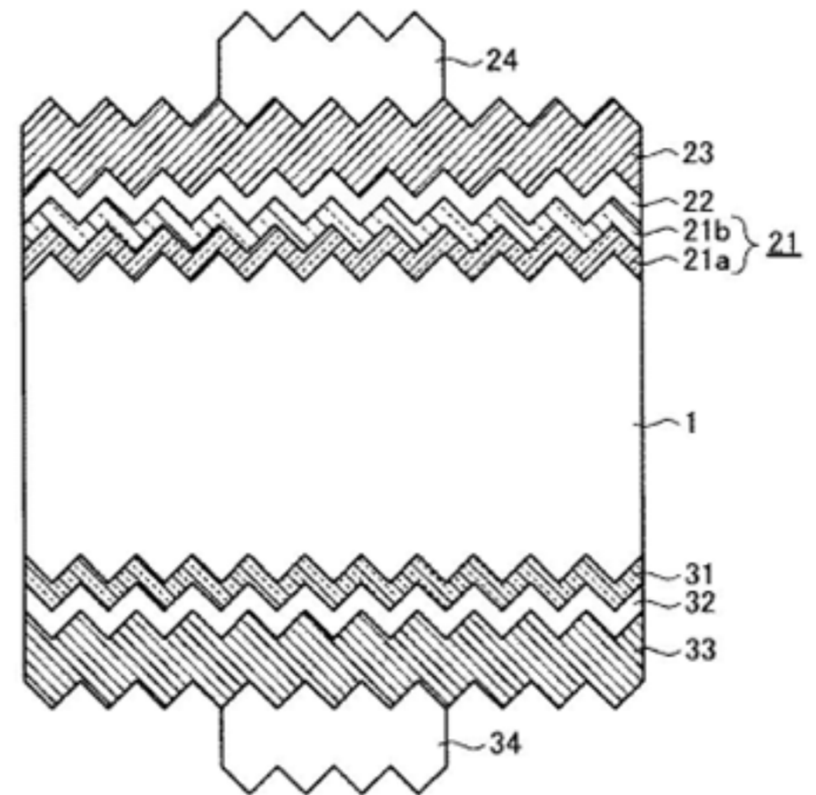
しかしながら、真性非晶質シリコン層の初期層表面はH₂プラズマに直接曝されるためダメージを受ける。

このため、形成された太陽電池の真性非晶質シリコン層は、膜中(初期層と結晶基板との界面部)の欠陥が増大する、という問題があった。

特開2014-0724068(三菱電機)太陽電池およびその製造方法

導電型結晶シリコン系基板1の主面上に、
真性非晶質シリコン系薄膜層21と
導電型シリコン系薄膜層22と
電極23とがこの順で積層された太陽電池

前記真性非晶質シリコン系薄膜層21は、
膜厚方向の水素密度分布における複数の水
素密度のピークとして、膜中に1つ以上の膜
中ピークを有し、且つ前記導電型シリコン系薄
膜層22との境界領域にさらに1つの表層ピー
クを有する。



特開2007-158000／特許4837370(東京エレクトロン)成膜方法

従来、有機シランガスを原料としてプラズマCVD法により形成したSiOCH膜を、水素プラズマ処理することにより改質し、膜中のCH_x基やOH基を膜外に放出することにより膜密度を低減させる多孔質低誘電率膜の形成技術が知られている。

特許文献1には、有機シランガスを原料としてプラズマCVD法により形成したSiOCH膜を、水素プラズマ処理することにより改質し、膜中のCH_x基やOH基を膜外に放出することにより膜密度を低減させる多孔質低誘電率膜の形成技術が記載されている。

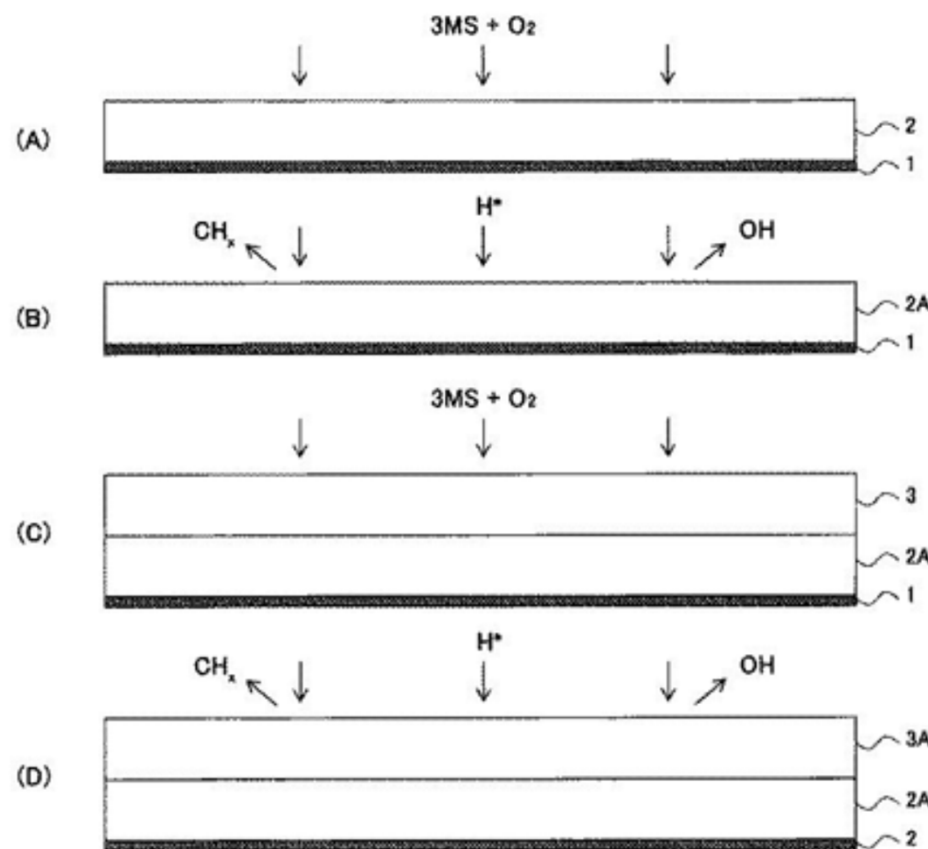
WO2005／045916号公報

特開2007-158000／特許4837370(東京エレクトロン)成膜方法

前記SiOCH膜を、複数の工程を繰り返すことにより形成する成膜工程を含み、

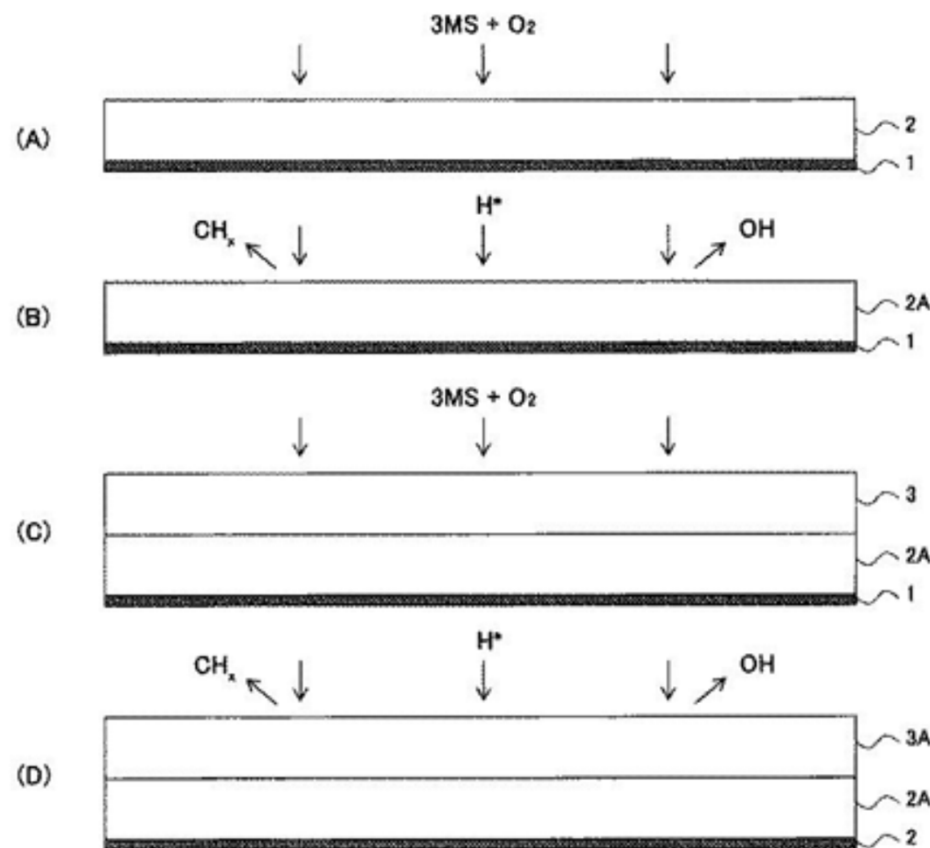
前記複数の工程の各々は、有機シリコン化合物を原料に、プラズマCVD法によりSiOCH膜部分を堆積する工程と、前記堆積したSiOCH膜部分を水素プラズマ処理する工程と、を含む

本実施形態では図1(B)の工程において、図1(A)の構造をなす被処理基板Wを図4, 5に示すマイクロ波プラズマ処理装置50に導入し、プラズマ励起された水素ラジカルにより、前記SiOCH膜を改質し、SiOCH組成の多孔質膜2Aを形成する。



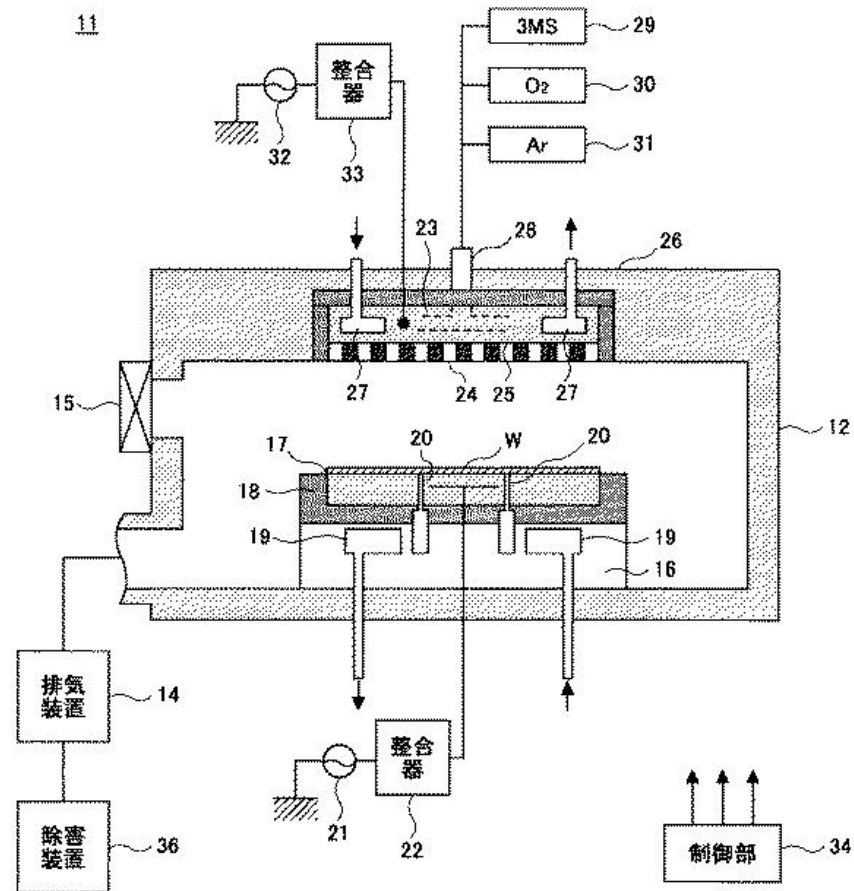
特開2007-158000／特許4837370(東京エレクトロン)成膜方法

図1(A)を参照するに、SiC
あるいはSiNなどの非酸化
物絶縁膜1上に、図3に示す
平行平板型プラズマ基板処
理装置11を使い、原料ガス
として、トリメチルシラン(3M
S)ガスおよび酸素ガスを供
給することにより、SiOCH膜
2を、約400nmの膜厚に形
成する。



特開2007-158000／特許4837370(東京エレクトロン)成膜方法

製膜装置



特開2021-020819(SUMCO):ヘテロエピタキシャルウェーハの製造方法及びヘテロエピタキシャルウェーハ

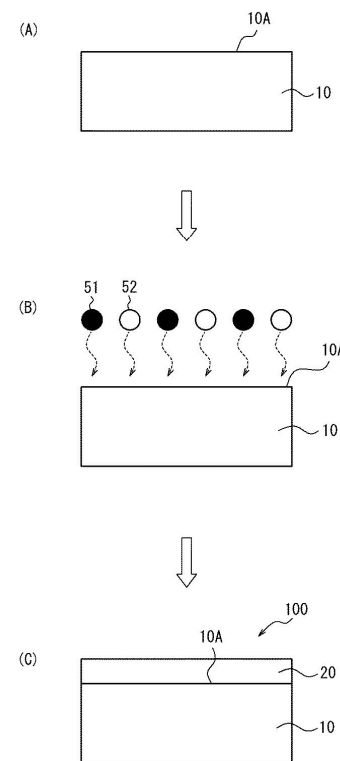
成膜工程において、**3C-SiC結晶層20**(立方晶系の結晶構造を有する3C-SiC)をシリコンウェーハ10の表面10A上に直接形成することができる。

- 10 シリコンウェーハ
- 10A 表面
- 20 3C-SiC結晶層
- 51 SiH_3 フラグメントイオン
- 52 CH_3 フラグメントイオン

<処理工程>

上述した成膜工程における3C-SiC結晶層20の成膜に先立ち、シリコンウェーハ10の表面10Aを**水素プラズマ処理する処理工程**をさらに含むことも好ましい。

表面10Aにおいて**Siダングリングボンド**を速やかに形成することができ、処理工程後の成膜速度を速くすることができる。

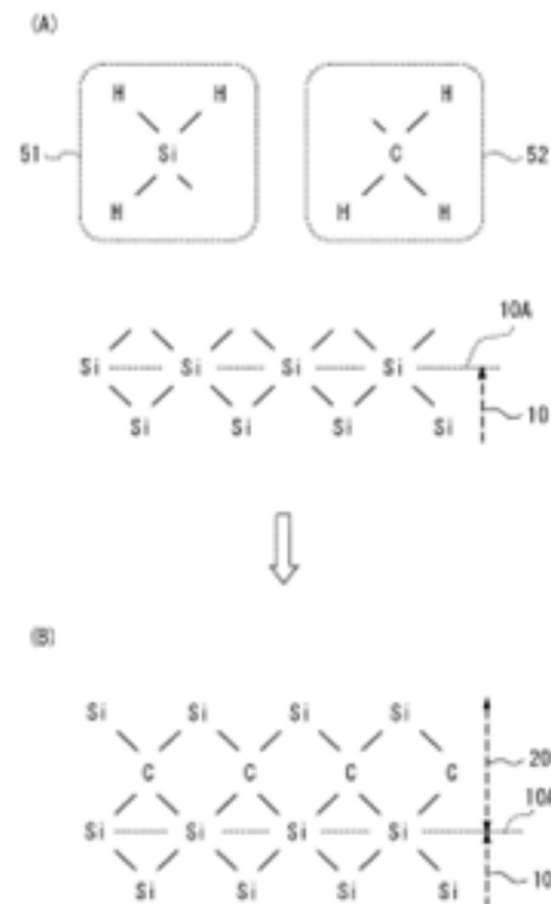


特開2021-020819(SUMCO):

図2(A)を参照する。

プラズマ雰囲気下で表面10Aが活性化されるため、**表面10AにおいてSiダングリングボンドが形成される。**

ソースガスからSiH₃フラグメントイオン51及びCH₃フラグメントイオン52を生成すれば、それぞれのフラグメントイオンからHがさらに解離することはない。



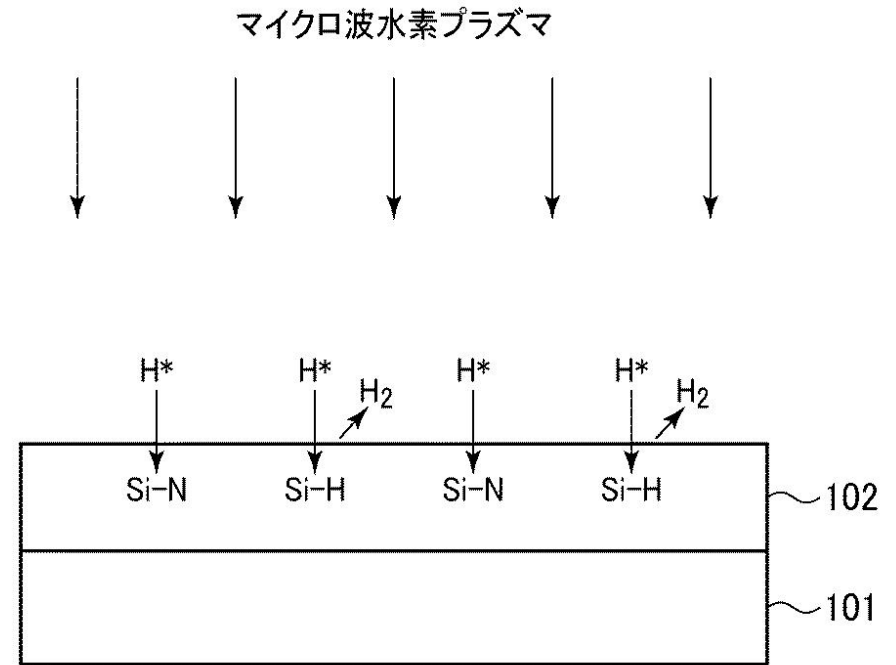
特開2017-224669／特許6742165(東京エレクトロン)窒化珪素膜の処理方法および窒化珪素膜の形成方法

マイクロ波水素プラズマ中の原子状水素により前記窒化珪素膜の表面部分のSi-H結合から

Si-N結合を破壊することなく

水素を H_2 として除去し、

該表面部分を水素含有量の少ない状態に改質する



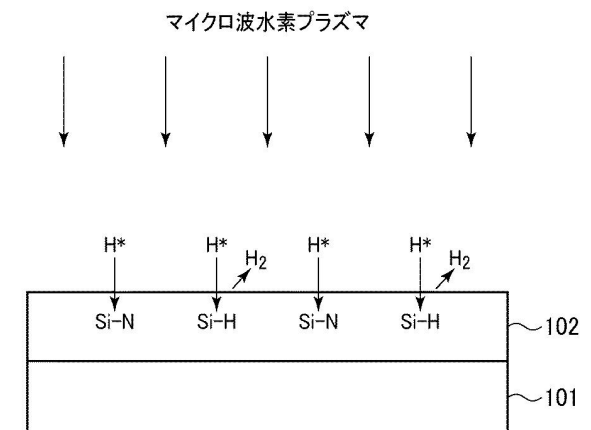
特開2021-020819(SUMCO):ヘテロエピタキシャルウェーハの製造方法及びヘテロエピタキシャルウェーハ

その際のメカニズムを図1に示す。

図1中、101は基板であり、102はプラズマCVDにより成膜されたSiN膜である。SiN膜102にマイクロ波水素プラズマを照射する場合、マイクロ波プラズマは、電子温度が低いが高電子密度のプラズマであるため、マイクロ波で励起された水素プラズマ中には、多量の原子状水素(水素ラジカル: H^*)を含み、プラズマのイオンエネルギーを低い状態とすることができ、その値をSi-N結合よりも低くすることができる。

したがって、マイクロ波水素プラズマをSiN膜に照射することにより、SiN膜の表面部分において、Si-N結合を破壊することなく、主にプラズマ中の H^* によって、膜中のSi-H結合からHを H_2 として除去することができる。

これにより、SiN膜の表面部分が水素含有量の少ない状態に改質され、密度も高くなる。



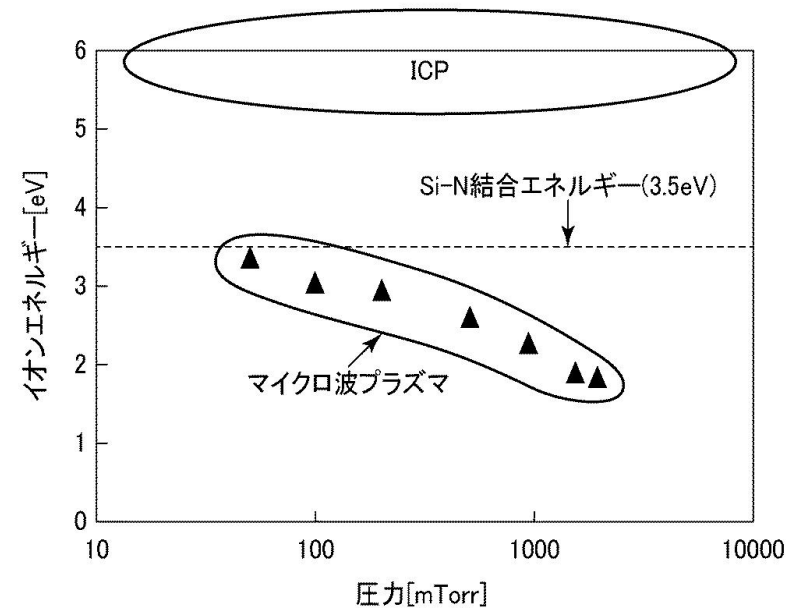
特開2017-224669／特許6742165(東京エレクトロン)窒化珪素膜の処理方法および窒化珪素膜の形成方法

高密度プラズマとして誘導結合プラズマ(ICP)が知られているが、

ICPのイオンエネルギーはSi-N結合よりも大きく、SiN膜のSi-N結合を破壊することなく膜中のHを除去することは困難である。

図2は、マイクロ波プラズマとICPのイオンエネルギーを比較したものである。

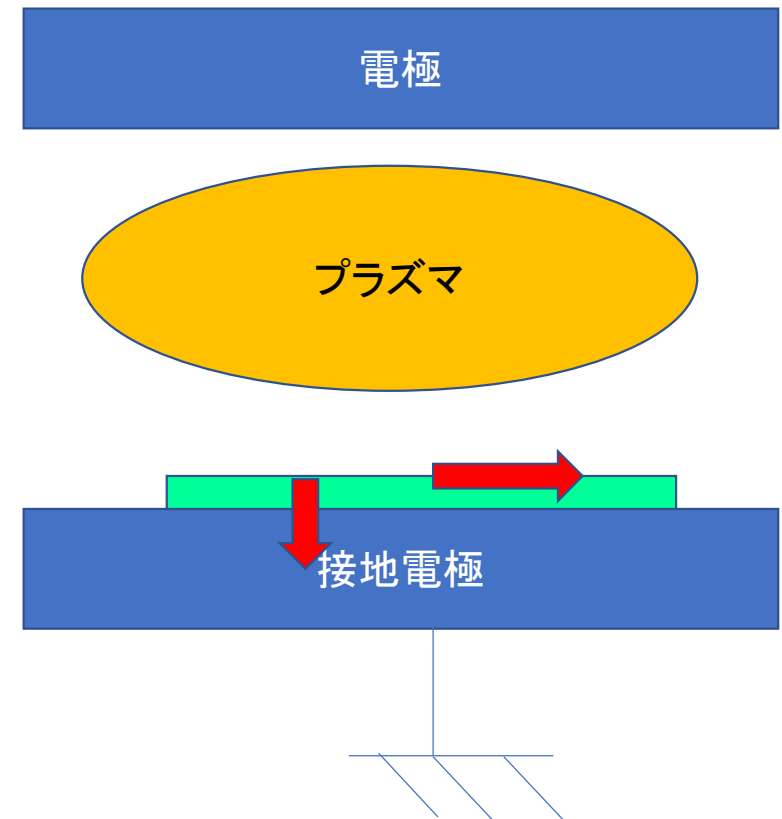
なお、図2では、ラングミュアープローブにより測定した電子温度から換算したイオンエネルギーを示している。



特開2006-270097(日本エー・エス・エム)プラズマダメージ抑制

プラズマダメージには、2つのモードがある。

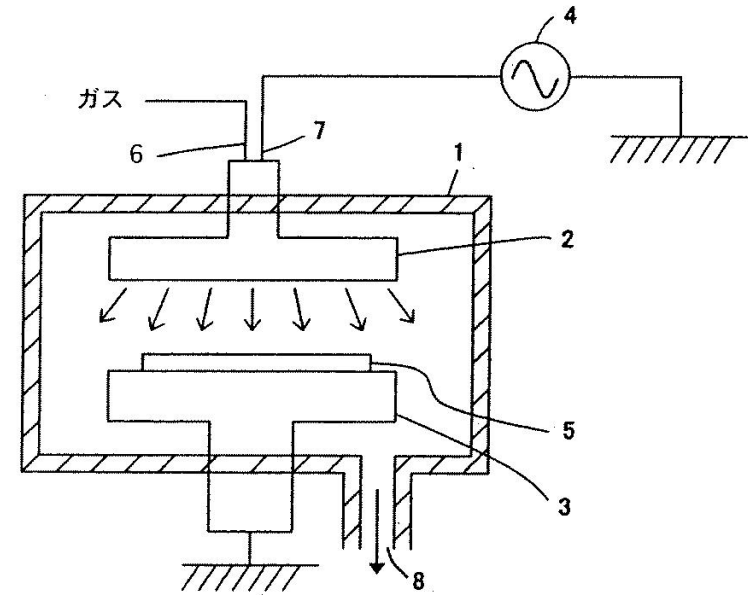
基板上の表面電荷がサセプタヒーターを通して接地電位へ流れるリーク電流と、面内での表面電位分布に依存する横方向へのリーク電流の2つのモードがある。



特開2006-270097(日本エー・エス・エム)

本発明は、プラズマダメージが抑制され、かつ、膜質の安定した低誘電率膜を製造することを目的の一つとする。

図1は、本発明のある態様で用いられるプラズマCVD装置の概略図である。プラズマCVD装置は反応処理室1、上部電極2、下部電極3、ガス導入口6、高周波(RF)導入部7からなる。



特開2006-270097(日本エー・エス・エム)

プラズマ放電時の安定化を図る為に
上部電極2の形状を凸型にして
下部電極の形状を凹型として

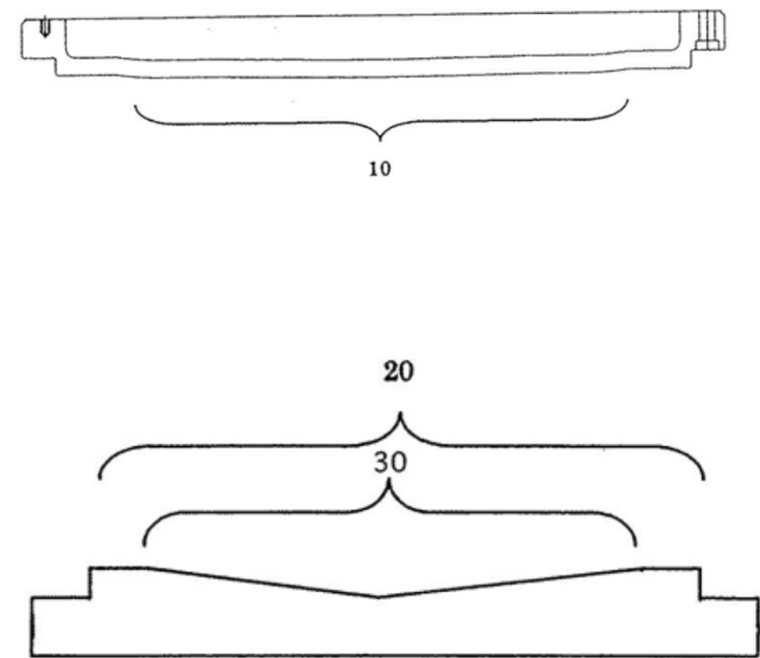
且つプロセスガス、高周波印加量を下げる
事及び圧力制御で解離速度を遅くさせて
プラズマの安定化を図り、

プラズマダメージが無く、

高密度な高強度の低誘電率膜を形成させて
いる。

図2は、本発明のある態様におけるシャワープレート
の形状を示す模式断面図

図3は、本発明のある態様における下部電極の
形状を示す模式断面図



終わり

ご精読、ありがとうございました。