

A07-15、A07-111

研究課題：多結晶シリコン薄膜の結晶粒径および位置制御に関する研究

理工学研究科 白井 肇

## 1. はじめに

プラズマ CVD による微結晶シリコン( $\mu\text{c-Si}$ )膜の作製は、現在  $\text{SiH}_4$  系高密度・低電子温度プラズマ源を中心に大面積・高速形成への検討が精力的に進められている。一方ハロゲン系( $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ )プラズマによる Si 膜の作製に関する研究は、1980–90 年代 ECD、バリ大学 (イタリア) の G. Bluno らの先駆的な研究から、日本でも数研究グループで実施され、原子状水素と  $\equiv\text{SiX}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ ) の化学反応性を利用して、低温結晶化が広い作製条件で可能であることが報告されてきた。しかし現在までに  $\text{SiH}_4$  系を凌ぐまでの活性化には至っていない。その一方で単結晶、バルク多結晶 Si 製造では、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiHCl}_3$  系熱 CVD が主体であることは周知の通りである。最近では、太陽電池の年々の増産傾向に伴い、固体 Si の原料不足が懸念されている。これは、Si 原材料不足というよりプラントの規模、稼働率が律速していることから、金属級 Si からの精錬技術、プラズマによる  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiHCl}_3$  系からの固体 Si 製造の高収率化技術が、今後産業応用上重要な課題となることが予想される。当研究室では、これまで塩素系原料( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ )からの RF、低気圧、高気圧高密度プラズマ CVD による低温結晶化を検討してきた。本発表では、 $\text{SiH}_4$  フリープロセス、プラズマ CVD による大粒径 Si 直接形成を目指して、これまで取り組んできた塩素系からの微結晶 Si 膜形成を従来の  $\text{SiH}_4$  系との比較を基に議論し、その可能性を探る。

## 2. 塩素系 RF プラズマ CVD による微結晶 Si の作製

一般に、低圧  $\text{SiH}_4$  系プラズマ CVD の考え方から言えば、ハロゲン ( $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$  等) 系では、Electron negative な F、Cl がプラズマ中に存在するため、電子温度の増大、過剰なガス解離、イオン化の促進等によりアモルファス化の促進が予想される。しかし  $\text{SiF}_4$  系からの製膜では、結晶化条件のウインドウが、 $\text{SiH}_4$  系に比較して広い。この結果は、表面反応が主な膜構造決定因子であることを示唆する。特に塩素系からのアモルファス、微結晶 Si 膜形成では、1) 残留塩素が  $10^{21}\text{cm}^{-3}$  程度存在するにもかかわらず  $\text{SiH}_4$  系同様高光伝導性 Si 膜の作製が可能、2)  $\text{PH}_3$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$  不純物による価電子制御が可能、3) 塩素系  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  は、微結晶であるにもかかわらず n、p 型ともに可視域で低光学吸収を示し、且つ 4) 塩素終端主体な表面では、水素プラズマに対する耐還元性にも強い。このため水素プラズマに対する TCO の黒色化が抑制できるなどの特徴がある。特に p 型  $\text{Si:H:Cl}$  を用いた pin 構造 a-Si 薄膜太陽電池では、 $\text{SiH}_4$  系 p 層に比較して可視域の分光感度特性の向上が認められる。しかし i 層への応用に関しては、基板温度( $T_s$ ):  $400^\circ\text{C}$  でも残留塩素が  $10^{21}\text{cm}^{-3}$  程度存在するため塩素離脱の促進による光学吸収の設計が必要となる。

### 3. 結晶化因子と塩素終端表面

各種塩素系からの  $\mu\text{c-Si}$  成長では、 $\text{SiH}_4$  系に比較して成長初期から結晶化が促進される。図 1 は、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$  系 RF プラズマにおいて、異なる  $T_s$  条件で作製した  $\mu\text{c-Si}$  膜の XRD および ESR 欠陥密度の  $T_s$  に対する変化を示す。堆積速度は、 $T_s:350^\circ\text{C}$  までは上昇し、その後飽和から減少傾向を示す。また結晶配向性は、 $T_s$  とともに H 終端から Cl 終端の割合が増大するとともに、 $T_s:350^\circ\text{C}$  前後で優先配向が(111)から(220)に転移する。

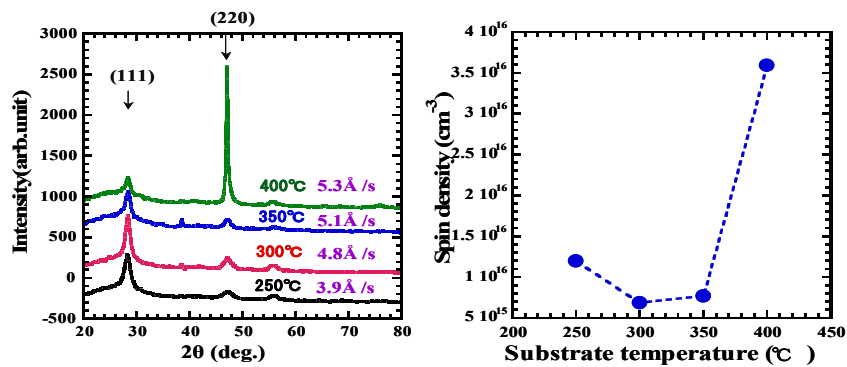


図 1 異なる  $T_s$  で作製した  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  膜の XRD 回折パターンおよび欠陥密度

図 2 は、異なる基板温度で作製した  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  膜の FTIR-RAS スペクトルの膜厚変化を示す。 $T_s:350^\circ\text{C}$  以下では、 $\text{SiH}_4$  系同様  $\text{SiH}$  に起因する吸収が主体であるが、 $T_s>350^\circ\text{C}$  では  $\text{SiCl}_2$  が主体となり、 $\text{SiCl}$  積分吸収強度は  $T_s$  とともに増大する。また SIMS による評価から、 $T_s:350^\circ\text{C}$  前後で H、Cl の濃度は  $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  で、膜中にはほぼ同程度膜中に同程度の H、Cl が共存する。この際  $\text{Si:H:Cl}$  膜の AFM 二乗平均荒さ(RMS)は最大となる。 $T_s<350^\circ\text{C}$  で水素終端率が高く、 $T_s>350^\circ\text{C}$  で塩素終端の割合が増す。H、Cl、O 元素の深さ方向プロファイルから、 $T_s:400^\circ\text{C}$  まで H は顕著に減少するが、Cl 濃度は一定か、若干増大する傾向を示す。その結果 Cl 終端率が増大するとともに膜中への酸素の混入は抑制される。

図 3 は、 $T_s:350, 400^\circ\text{C}$  で作製した  $\text{Si:H:Cl}$  膜の H プラズマ照射前後の FTIR-RAS 差スペクトルを示す。 $T_s<350^\circ\text{C}$  でのランダム配向を有する  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  膜では、 $550 \text{cm}^{-1}$  の  $\text{SiCl}_2$  の離脱が顕著で、H は、ほとんど拡散せず、表面での  $\text{SiCl}$ 、 $\text{SiCl}_2$  の離脱に消費される。一方(220)優先配向を有する  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  膜では、 $\text{SiCl}$  の離脱に伴い、H のサブサーフェイスへの拡散が見られる。表面  $\text{SiCl}$  結合も  $\text{SiCl}_2$  から  $\text{SiCl}$  結合モードの割合が増大したことで、H の Cl-Si-Si バックボンドへの攻撃に伴う 3 次元的な構造緩和の促進が、(220)優先配向に寄与していることが予想される[7]。実際  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  系 CVD では、アドアトム（最表面層の Si 原子）にハロゲンが吸着するのに伴う電荷移動で、アドアトム Si とレストアトム Si との結合（バックボンド）が弱くなり、 $\text{SiCl}_x$  とその直下の Si との結合が切断されやすくなることが報告されている。更に最近の  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  系 Si CVD における分子動力学計算（MD）お

よび STM における塩素吸着に関する実験では、Cl が成長表面に Cl-Si-Si-Cl のように集積化するとその後の Si 成長において stacking-fault tetrahedron(SFT)が形成されやすいことが報告されている[9]。

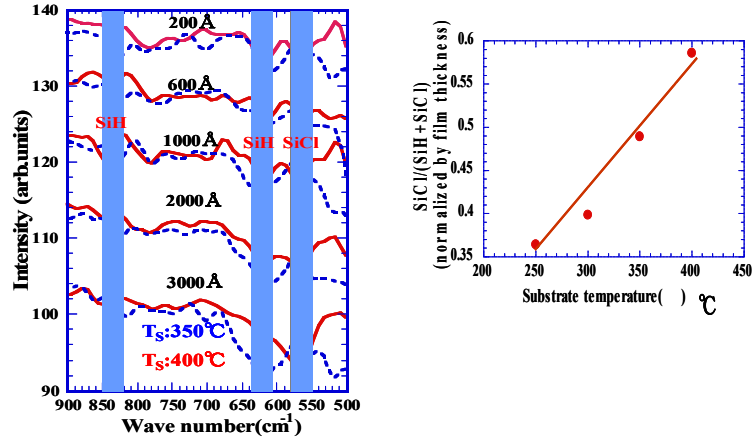


図 2 SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>系 RF プラズマ CVD における FTIR-RAS スペクトルおよび SiCl 積分吸収強度の T<sub>s</sub> 依存性

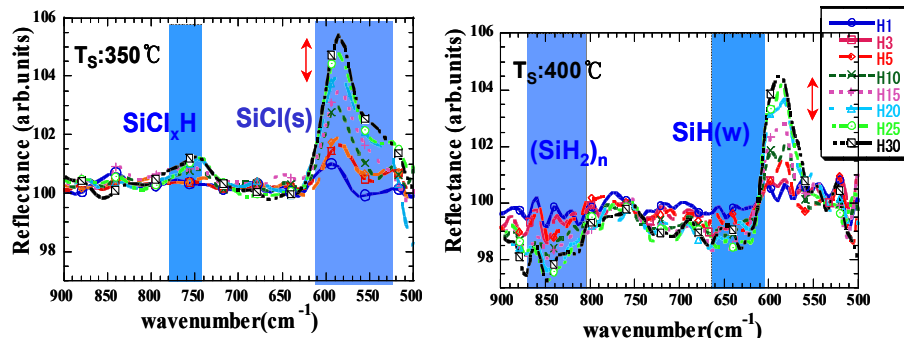


図 3 T<sub>s</sub>:350、400°C で作製した Si:H:Cl 膜への水素プラズマ照射前後の差スペクトル

以上の結果は、塩素系  $\mu\text{c-Si}$  製膜でも、結晶化は主に原子状水素による表面水素の離脱が支配していることを示唆する。言い換えれば SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>系では、T<sub>s</sub>の上昇とともに表面水素の離脱が促進し、ダングリングボンド (DB) が生成した分を Cl が終端する。その結果前駆体の付着係数の低減、膜中への酸素の混入が抑制される。同時に SiH<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> の拡散能の促進を促進効果も期待される。しかし成長初期から結晶核密度制御には有効であるが、一端膜中の取り込まれた Cl 量は、400°C でも  $10^{21}\text{cm}^{-3}$  存在するため、製膜時における有効な Cl 離脱の促進剤の開発が要求される。

#### 4. 低圧高密度マイクロ波プラズマによる $\mu\text{c-Si}$ 膜形成

上記の研究と並行してスポークアンテナを有する高密度マイクロ波プラズマ源を 1999 年

に開発し、 $\text{SiH}_4$ 系から  $\mu\text{c-Si:H}$  膜の高速形成を検討してきた。このプラズマ源では、石英窓からプラズマの高電界部分の位置を制御できるため、従来のスロットアンテナ方式の表面波プラズマ源に比較して石英窓からの酸素の発生は抑制できる。水素の解離率は極めて高く、 $\text{SiH}_4$ 系では、XRD 回折パターン、ラマン結晶化度に関する限り結晶化度の高い  $\mu\text{c-Si:H}$  膜が作製できる。しかし分光エリプソメトリー (SE) による誘電関数スペクトル： $\langle\epsilon_2\rangle$  スペクトルの光学モデルによる解析から、従来の RF プラズマで作製した  $\mu\text{c-Si:H}$  膜の屈折率に比較して極めて低く、また IR から、 $\text{SiH}_2(2090\text{cm}^{-1})$ 、 $\text{SiH}(2080\text{cm}^{-1})$ の吸収が支配的で、アモルファス Si バルク相に相当する  $2000\text{cm}^{-1}$  の吸収がほとんど存在しない膜構造であった (図 4)。

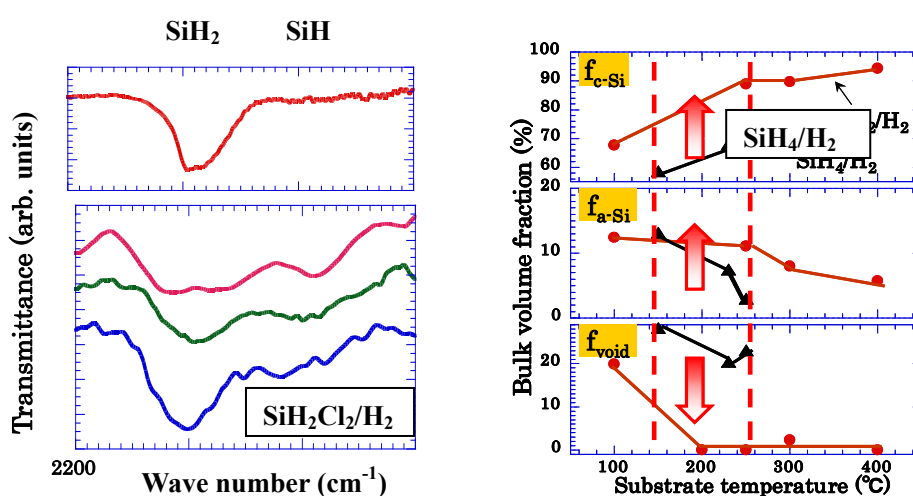


図 4  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 系高密度マイクロ波プラズマで作製した  $\mu\text{c-Si}$  膜の FTIR スペクトルおよび SE 解析から決定したバルク層における結晶 Si、アモルファス Si およびボイドの体積分率の  $T_s$  変化

以上  $\text{SiH}_4$ 系プラズマでは、結晶化は十分促進するが結晶粒間にボイドが残留し、粗なネットワーク構造であることを示唆する。そこで過剰な  $\text{SiH}_4$ の解離を抑制するため、解離の閾値エネルギーの高い  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ を選択した。 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 系では、アモルファス Si バルクの  $2000\text{cm}^{-1}$ の伸縮振動の吸収が観測され、屈折率の大きい緻密な膜である。そこで、堆積速度の向上、欠陥密度の低減を目指して、松田らにより  $\text{SiH}_4$ 系プラズマで開発された Precursor Assisted Defect Suppression(PADS)法を適用し、低欠陥密度  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$ 膜の高速形成を検討した。図 5 は、圧力 120mTorr、基板温度：250、400°C における  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ プラズマにおける堆積速度と欠陥密度の  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ フラックス依存性を示す。また挿入図には、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2=5/15\text{sccm}$ における堆積速度および欠陥密度の  $T_s$ 依存性を示す。従来の RF、VHF プラズマでの傾向とは異なり、欠陥密度は、基板温度の上昇とともに  $\text{SiH}_4$ 系同様増大する。この原因は、高密度プラズマによる基板表面のガス温度の上昇効果である。実際 OES によ

れば  $T_s:250^\circ\text{C}$  でガス温度 :  $350^\circ\text{C}$  で、表面 H 離脱の促進が予想される。そこで圧力一定条件で、枯渇表面( $T_s:400^\circ\text{C}$  では十分でないが)に 1 次反応で生成した  $\text{SiH}_x\text{Cl}_y$  フラックスを十分供給することで  $\mu\text{-Si:H:Cl}$  膜形成を行った。欠陥密度は、 $T_s:300^\circ\text{C}$  まで基板温度に依存せず  $3\sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  であったが、 $400^\circ\text{C}$  では  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  流量の増大にしたがって  $2\sim 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  まで減少した。 $\text{SiH}_4$  系 PADS 法では、堆積速度の増大に伴い、欠陥密度が減少するが、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  系高密度プラズマでは、高温で堆積速度は減少する傾向にある。この結果は以下で説明される。 $T_s < 350^\circ\text{C}$  では、成長表面は  $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiCl}_2$  振動モードが主体で、一端膜中に取り込まれた H、Cl は膜の不均一性を増大し、広バンドギャップ材料となりやすい。しかし  $T_s \sim 400^\circ\text{C}$  では、主に  $\text{SiH}$ 、 $\text{SiCl}$  で終端され、相対的に Cl の終端率が高くなる。以上欠陥密度の低減は、 $T_s \sim 400^\circ\text{C}$  領域の温度では、主に Cl による DB の終端が促進した結果として理解される。

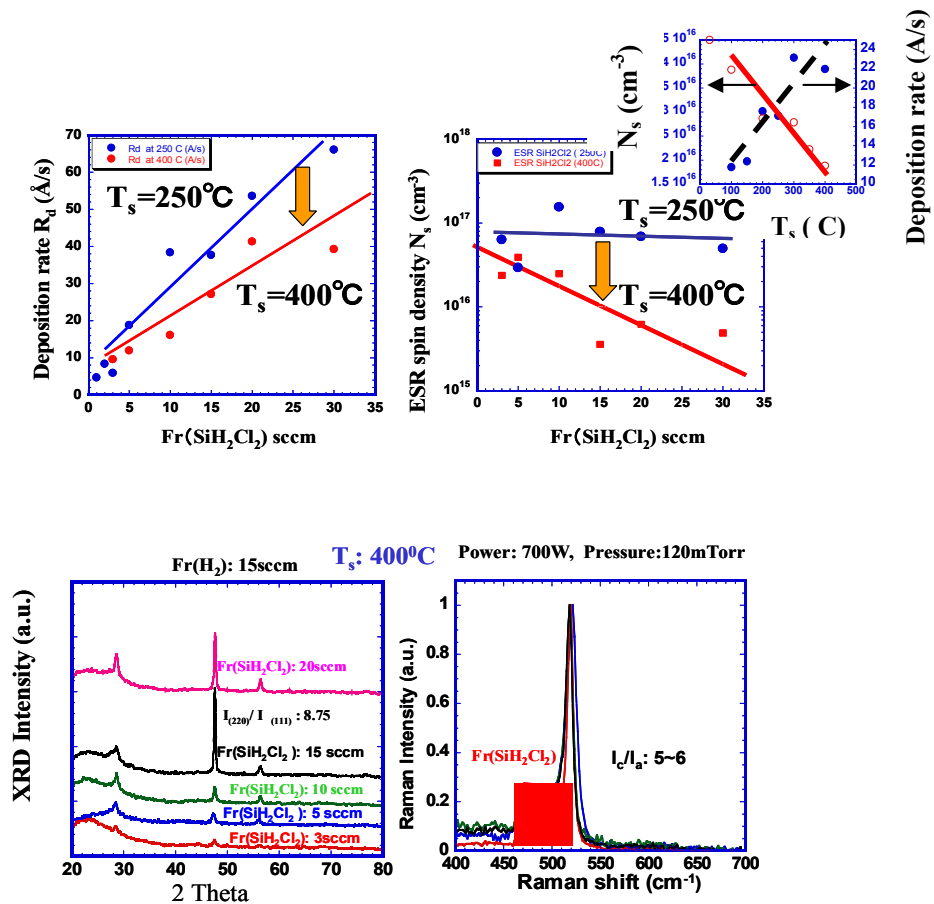


図 5  $T_s:250, 400^\circ\text{C}$ 、圧力 :  $120\text{mTorr}$  一定の条件で  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  流量を変化させて作製した  $\mu\text{-Si:H:Cl}$  膜の堆積速度、欠陥密度およびそれらの膜の XRD 回折パターン、ラマンスペクトル。

このため H 離脱の促進とともに形成された DB を塩素が終端することで、DB 密度が低減

し、塩素終端表面により前駆体の付着係数が減少したと考えられる。即ち Cl の離脱がまだ十分でない。残留塩素量との対応は、現在検討中であるが、結果的に  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ :15sccm の供給で  $T_s$ :400°C、40Å/秒でラマン結晶化度： $I/I_a=5$ 、欠陥密度： $2\sim 3\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$  を有する  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  膜の作製に成功した。同時に以上の結果は、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  系成長表面の Cl は、従来の  $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiH}_4\text{-F}_2$  系とは逆に結晶化を阻害する要因であることを示唆する。結果的に高密度マイクロ波プラズマ源と  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  の選択により、 $\text{SiH}_4$  系で見られた過剰な結晶化が抑制され、光導電性に優れた結晶とアモルファス相が混在する Si ネットワーク構造が形成できた。今後堆積速度、結晶化度（粒径、分率）の向上には、Cl 離脱促進法の開発が期待される。

## 5. まとめ

これまでハロゲン系からのプラズマ CVD 法による  $\mu\text{c-Si}$  製膜では、主に  $\text{SiF}_4$  系で原子状水素による HF 離脱に伴い、結晶化が広い条件で促進することが一般的な認識であり、塩素系もほぼ同様な機構であろうと考えられた。しかし実際には、塩素系からの微結晶 Si 膜形成では、フッ素系の表面化学とは、様相が全く異なる。 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  系プラズマからの結晶化過程は、ほぼ  $\text{SiH}_4$  系同様に原子状水素と表面水素の反応が寄与する。水素離脱した分塩素の被服率は増大し、前駆体の付着係数は減少し、結晶化は阻害される。このため堆積速度の向上および結晶化の向上のためには、温度に替る Cl 離脱の促進剤の開発が要求される。高気圧高密度・高ガス温度プラズマ源では、He の高励起エネルギー状態等により気相・表面での Cl 離脱が促進され、ガス温度上昇とともに塩素離脱の促進と同時に結晶化が促進できる可能性がある。今後プラズマ CVD による薄膜 Si 系における展望では、現状のバルク多結晶 Si もしくはそれ以上の結晶粒を有する Si の直接高速形成に対するチャレンジが望まれる。