

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 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(SiF_4 , 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、パリア大学(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 $\equiv\text{SiX}$ ($\text{X}=\text{F,Cl}$)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 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、 SiCl_4 、 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 SiCl_4 、 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(SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 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、 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 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 SiH_4 系プラズマCVDの考え方から言えば、ハロゲン (SiF_4 , 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 SiF_4 系からの製膜では、結晶化条件のウインドウが、 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}cm^{-3} 程度存在するにもかかわらず SiH_4 系同様高光伝導性Si膜の作製が可能、2) PH_3 、 B_2H_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 Si:H:Cl を用いたpin構造a-Si薄膜太陽電池では、 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°C でも残留塩素が 10^{21}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、 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。

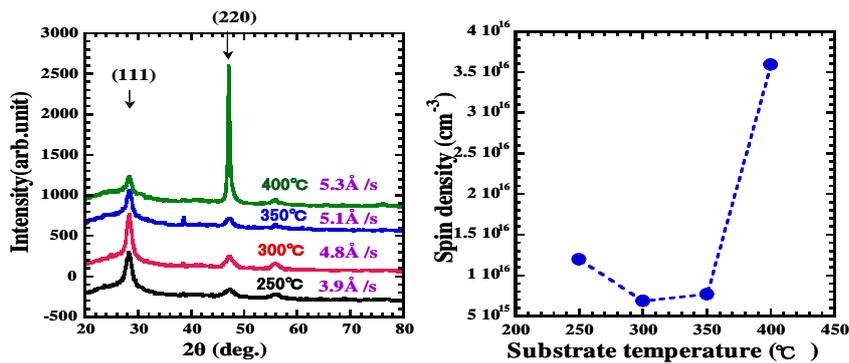


図1 異なる T_s で作製した $\mu\text{c-Si:H:Cl}$ 膜のXRD回折パターンおよび欠陥密度

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、 SiH_4 系同様SiHに起因する吸収が主体であるが、 $T_s>350^\circ\text{C}$ では SiCl_2 が主体となり、 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、膜中にほぼ同程度膜中に同程度のH、Clが共存する。この際 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 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、 550cm^{-1} の SiCl_2 の離脱が顕著で、Hは、ほとんど拡散せず、表面での SiCl 、 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、 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 SiCl 結合も SiCl_2 から 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 SiH_2Cl_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、 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 SiH_2Cl_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]。

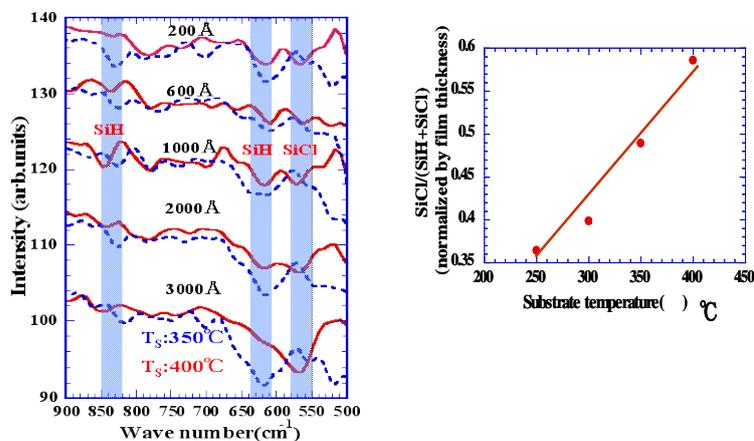


図 2 SiH₂Cl₂系RFプラズマCVDにおけるFTIR-RASスペクトルおよびSiCl積分吸収強度の T_s 依存性

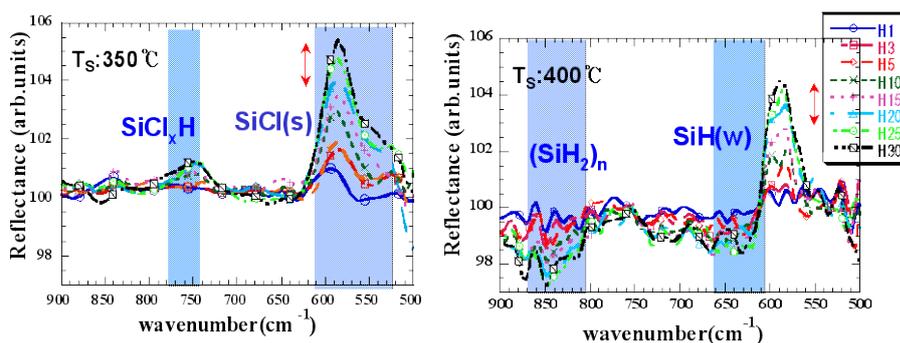


図 3 $T_s: 350, 400^\circ\text{C}$ で作製したSi:H:Cl膜への水素プラズマ照射前後の差スペクトル

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SiH₂Cl₂系では、 T_s 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_xCl_y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}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、SiH₄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、 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 2000cm^{-1} の吸収がほとんど存在しない膜構造であった (図 4)。

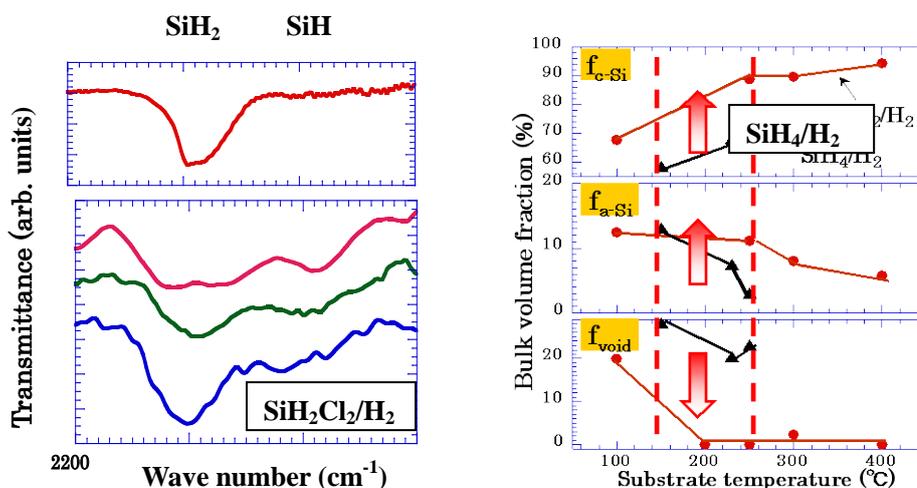


図 4 SiH_4 、 SiH_2Cl_2 系高密度マイクロ波プラズマで作製した $\mu\text{c-Si}$ 膜のFTIRスペクトルおよびSE解析から決定したバルク層における結晶Si、アモルファスSiおよびボイドの体積分率の T_s 変化

以上 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 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 SiH_2Cl_2 を選択した。 SiH_2Cl_2 系では、アモルファスSiバルクの 2000cm^{-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 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 SiH_2Cl_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 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°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 SiH_xCl_y フラックスを十分供給することで $\mu\text{c-Si:H:Cl}$ 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°C では SiH_2Cl_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。 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、 SiH_2Cl_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 SiH_2 、 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 SiH 、 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。

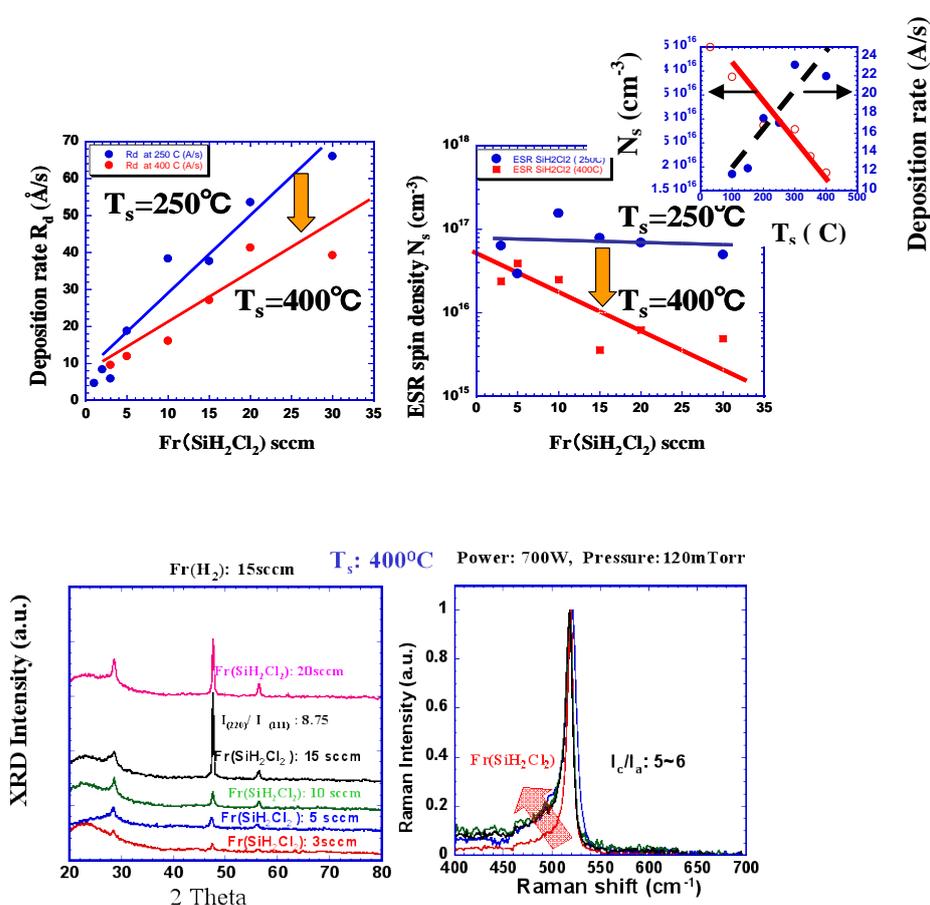


図5 $T_s:250, 400^\circ\text{C}$ 、圧力:120mTorr一定の条件で SiH_2Cl_2 流量を変化させて作製した $\mu\text{c-Si:H:Cl}$ 膜の堆積速度、欠陥密度およびそれらの膜のXRD回折パターン、ラマンスペクトル。

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 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2:15\text{sccm}$ の供給で

T_s :400°C、40Å/秒でラマン結晶化度： $I_c/I_a=5$ 、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、 SiH_2Cl_2 系成長表面のClは、従来の 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 SiH_2Cl_2 の選択により、 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 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。 SiH_2Cl_2 系プラズマからの結晶化過程は、ほぼ 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。