

氏 名	JHANTU KUMAR SAHA
博士の専攻分野の名称	博士 (学術)
学位記号番号	博理工甲第 667 号
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 24 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Fast growth of microcrystalline silicon thin-films from dichlorosilane by the high-density microwave plasma source using the spoke antenna for Si thin-film solar cells (薄膜太陽電池応用のための高密度マイクロ波プラズマ源によるジクロロシラン系からの微結晶シリコン薄膜の高速形成に関する研究)
論文審査委員	委員長 准教授 白井 肇 委員 教授 平塚 信之 委員 教授 鎌田 憲彦 委員 准教授 酒井 政道 委員 准教授 柿崎 浩一

## 論文の内容の要旨

Hydrogenated microcrystalline silicon is one of the promising materials for application to Si thin-film solar cells. In general, microcrystalline silicon films are fabricated by PE-CVD using high  $H_2$ -dilution of  $SiH_4$  compared with the a-Si. Thus, film deposition rate is relatively lower compared with that of a-Si:H. On the other hand, a  $\mu c$ -Si film with a 2- $\mu m$  thickness is required for application to Si thin film solar cells because of making up the low optical absorption in the visible region. Therefore, the fast deposition of  $\mu c$ -Si films and precise control of film microstructures are crucial matters for low-cost production of high efficiency thin-film solar cells. In this research, fast deposition of microcrystalline Si films were fabricated from  $SiH_2Cl_2$  using a high-density microwave plasma source for application to Si thin-film solar cells.

The fine structure of the  $\mu c$ -Si:H:Cl network from  $SiH_2Cl_2$  and is compared with that of  $\mu c$ -Si:H fabricated from  $SiH_4$ . The film deposition rate reached 20 Å/s for the  $\mu c$ -Si:H:Cl film synthesized from 5 sccm of  $SiH_2Cl_2$ , which was almost same as that for the film synthesized from  $SiH_4$ . Therefore, the fine structure of the  $\mu c$ -Si network from  $SiH_4$  and  $SiH_2Cl_2$  is different from each other. Film crystallization was promoted efficiently in the high-density and low-temperature microwave plasma of  $SiH_4$ . However, the resulting Si film structure was still porous with much fvoid, although  $f_{c-Si}$  was over 80%. These findings originated from the excessive dissociation of both  $SiH_4$  and  $H_2$  plasma in the plasma, which promoted the generation rate of not only  $SiH_3$  but also short lifetime radicals i.e. SiH and Si. On the other hand,  $f_{a-Si}$  was still more in the  $\mu c$ -Si:H:Cl films than in the  $\mu c$ -Si:H films with less  $f_{void}$ . The refractive index,  $n$  (@2.2eV) determined by Spectroscopy Ellipsometry analysis using reference poly-Si given by Jellison was also increased with substrate temperature. The refractive index,  $n$  was higher for the  $\mu c$ -Si:H:Cl films in all  $T_s$  regions

than that of  $\mu\text{c-Si:H}$  films. Thus, the rigidity of the Si-network is greater in the  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  films from  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  than in  $\mu\text{c-Si:H}$  films from  $\text{SiH}_4$  using the high-density microwave plasma source. The  $\mu\text{c-Si}$  network from  $\text{SiH}_4$  is porous structure, in which the oxidation occurs preferentially. On the other hand, in  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  network there consists of a continuous Si-network of a-Si and c-Si, with less void fraction.

The ESR spin density,  $N_s$  was increased with  $T_{ss}$  in both  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{SiH}_4$  system. However,  $N_{ss}$  were of the order of  $2\text{-}3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  in the  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  films, which was a half order of magnitude less than those from  $\mu\text{c-Si:H}$  films. In addition, the  $N_{ss}$  were almost independent of  $\text{H}_2$  flow rate in both  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{SiH}_4$  systems, but it was lower in  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  than in  $\text{SiH}_4$ . Thus, the defect density is mostly determined by the chemical reactivity of deposition precursors  $\text{SiH}_3$  and  $\text{SiH}_x\text{Cl}_y$  on the growing surface. As a consequence, highly crystallized  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  films with less void fraction were fabricated using high-density microwave plasma of a  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2$  mixture rather than  $\text{SiH}_4$ .

Fast deposition of  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  films with no creating additional defects, higher flux of  $\text{SiH}_x\text{Cl}_y$  generated by the primary reaction in the gas phase was supplied to the depleted growing surface by increasing flow rate of  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  at a constant pressure of 120 mTorr at  $T_s$  of  $250^\circ\text{C}$  and  $400^\circ\text{C}$ . Here, the deposition precursor  $\text{SiH}_x\text{Cl}_y$  generated by the primary reaction in the plasma is expected to be supplied at the growing surface efficiently by increasing a flux of  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  at a constant pressure. Thus, the fast deposition of highly crystallized  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  film with lower defect density is expected because the efficient termination of dangling bond by efficient supply of  $\text{SiH}_x\text{Cl}_y$  is accelerated with the abstraction of H and Cl as HCl at the depleted growing surface. The high deposition rate of  $40 \text{ \AA/s}$  has been achieved with increasing  $\text{Fr}(\text{SiH}_2\text{Cl}_2)$  up to 20 sccm at  $T_s$  of  $400^\circ\text{C}$ . The  $N_s$  was almost independent of  $\text{Fr}(\text{SiH}_2\text{Cl}_2)$  at  $T_s$  of  $250^\circ\text{C}$ , whereas the  $N_s$  was markedly decreased at  $T_s$  of  $400^\circ\text{C}$ . These are considered because of the efficient abstraction of H and Cl at the growing surface. The role of chlorine in the growth of  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  films is the suppression of the excess film crystallization at the growing surface. H termination of growing surface is more effective to suppress the defect density rather than that of Cl termination. The film crystallization was enhanced up to flow rate of 20 sccm of  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  at a  $T_s$  of  $400^\circ\text{C}$ . The  $N_s$  were decreased systematically with increasing  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  at  $T_s$   $250^\circ\text{C}$  to  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  at 20 sccm of  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ . The XRD and Raman study of  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  films fabricated at  $T_s$  of  $400^\circ\text{C}$  revealed that high film crystallinities with diffraction intensities ratio of  $I_{(220)}/I_{(111)}$  of 1.5-8.75 and with Raman crystallinity of  $I_c/I_a$ :5-6 were obtained.

The level of photoconductivity of  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  film was  $10^{-5} \text{ S/cm}$  under  $100 \text{ mW/cm}^2$  white light exposure. The dark and photoconductivities were the order of  $10^{-12}$  and  $10^{-5} \text{ S/cm}$ , respectively, which shows highly photosensitive films. The activation energy of electrical conductivity were 0.8 and 0.55 eV, suggesting that both a-Si:H:Cl and  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  films were intrinsic semiconductor films, possible materials for Si thin-film solar cells.

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、「薄膜太陽電池応用のための高密度マイクロ波プラズマ源によるジクロロシラン ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) 系微結晶シリコン薄膜の高速形成に関する研究」に関する論文である。

第1章では、本章では、本研究の背景と目的について述べている。一般に薄膜シリコン太陽電池素子の基盤材料である微結晶シリコン ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) の研究開発の現状を述べている。従来の薄膜シリコン太陽電池素子作製では、シラン ( $\text{SiH}_4$ ) の低圧 RF、VHF プラズマ CVD 法により作製されたアモルファス ( $\text{a-Si:H}$ )、微結晶シリコン ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) 薄膜が利用されている。しかし  $\mu\text{c-Si:H}$  膜は、 $\text{SiH}_4$  の大水素希釈条件で作製されるため 2–4Å/秒と遅い。一方  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜の光学吸収特性は、 $\text{a-Si:H}$  に比較して可視光領域で 1–2 桁小さく、このため実際の素子形成に応用するためには、堆積速度を 1–2 桁増大する必要がある。このため実際の薄膜太陽電池素子生産技術へ応用するためには、高光導電性低欠陥密度  $\mu\text{c-Si:H}$  膜を 100Å/秒の堆積速度で成長することが要求されている。これらの技術的課題に対して、従来の RF、VHF プラズマ源に比較して電子密度の高い高密度プラズマ源が注目され、 $\text{SiH}_4$  のプラズマ CVD に応用されてきた。当研究室でも 1999 年にスポークアンテナからなる高密度・低電子温度マイクロ波プラズマ源を開発し、 $\text{SiH}_4$  系から  $\mu\text{c-Si:H}$  膜の高速形成とその評価に取り組んできた。これまで水素の解離率が高く、高い結晶化度を有する  $\mu\text{c-Si:H}$  膜の作製が可能であることを明らかにしてきた。従来の  $\text{SiH}_4$  系  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜の作製を復習し、問題点を指摘している。ラマン散乱、XRD、FTIR、SE 解析、断面 TEM 観察から、 $\text{SiH}_4$  系  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜では、堆積条件によらず結晶化率が極めて高く、アモルファス相の分率が極めて少ない膜であることが分かった。またこれらの膜の欠陥密度、光電物性の評価を通して、従来の RF プラズマ CVD 法で作製した膜質との対比を行っている。

$\text{SiH}_4$  系  $\mu\text{c-Si:H}$  膜は、各種分析結果から膜中結晶化率が高すぎてアモルファス相の体積分率が極端に少ないことが分かった。薄膜太陽電池素子に適用可能な  $\mu\text{c-Si:H}$  膜は、 $\text{c-Si}$  相と  $\text{a-Si}$  相がほぼ 1:1 の分率で連続ネットワーク構造の膜構造が求められる。そこで  $\text{SiH}_4$  による過剰な分解効率を抑制するため、分解の閾値エネルギーが高い  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  を選択し、高密度プラズマ CVD による微結晶 Si ( $\mu\text{c-Si:H:Cl}$ ) 膜の高速形成および薄膜太陽電池素子の試作を行った。

第2章では、本研究で用いた薄膜作製装置、プラズマ CVD 装置および構造、物性評価の詳細について解説した。主に高密度マイクロ波プラズマ源による薄膜シリコン作製条件、X 線回折 (XRD)、赤外吸収 (FTIR)、ラマン散乱、電子スピン共鳴 (ESR)、透過電子顕微鏡 (TEM)、分光エリプソメトリー (SE)、2 次イオン質量分析 (SIMS) 等の評価機器の原理、本研究における位置づけについて説明している。また光電物性および太陽電池素子の評価について説明している。

第3章では、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  系マイクロ波プラズマ CVD 法で作製した  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  膜の微細構造をラマン散乱、XRD、SE、ESR、FTIR で評価し、 $\text{SiH}_4$  系  $\mu\text{c-Si:H}$  膜との比較を通して、その特徴を明らかにしている。特に  $\text{SiH}_4$  系  $\mu\text{c-Si:H}$  では、 $1900\text{--}2200\text{cm}^{-1}$  付近の  $\text{SiH}_n$  に起因する吸収において、 $2000\text{cm}^{-1}$  のバルクアモルファス Si の  $\text{SiH}$  の吸収が観測されないこと、 $2090\text{cm}^{-1}$  の微結晶 Si 相表面の  $\text{SiH}$  吸収が  $\text{SiH}_2$  ( $2100\text{cm}^{-1}$ ) のショルダーとして観測されることを見出している。以上の結果は、微結晶相とアモルファス Si 相が分離し、相互の相間が水素で終端され、不連続な Si ネットワーク構造であることを示唆することを述べている。一方  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  系  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  薄膜では、堆積速度は 20Å/秒であるにもかかわらず従来の RF、VHF プラズマ

CVD法で作製された $\mu\text{c-Si:H}$ 膜構造同様 $2000$ 、 $2100\text{cm}^{-1}$ の $\text{SiH}$ 、 $\text{SiH}_2$ の吸収が支配的で、 $2090\text{cm}^{-1}$ の $\text{SiH}$ 吸収は観測されないことを述べている。以上の結果は、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 系 $\mu\text{c-Si:H:Cl}$ 膜の微細構造は、 $\text{SiH}_4$ 系 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜構造に比較して結晶粒径は小さいものの、アモルファスと微結晶相の連続的なネットワーク構造で形成されていることを見出している。さら ESR で決定した欠陥密度は、従来の RF プラズマ CVD 法による作製と異なり、基板温度の上昇とともに単調に増大する傾向を示す。この傾向は高密度プラズマ源によるプラズマ加熱効果によるものと考えられる。一方で、従来の  $\text{SiH}_4$  系  $\mu\text{c-Si:H}$  に比較して  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  系  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  膜では、 $\text{SiH}_4$  系  $\mu\text{c-Si:H}$  膜の欠陥密度に比較して約 1 桁低く  $2-3 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ であることを示している。

また更なる高速形成の実現を目的として、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  供給量を変化させて欠陥密度の低減と堆積速度の向上を実現している。具体的には反応圧力一定条件で、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  供給量を変数として異なる基板温度で薄膜作製を行い、膜構造、光電物性、欠陥密度の評価を通して、高い堆積速度を維持したまま結晶化度の向上、欠陥密度の低減を目指した。基板温度が  $250^\circ\text{C}$  では成長表面の水素、塩素末端の熱的安定性が高く、膜中欠陥密度は、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  流量に対してほぼ一定であった。一方基板温度： $400^\circ\text{C}$  では欠陥密度は  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  供給量に対して連続的に減少する傾向を明らかにした。以上の結果を成長表面の塩素離脱の促進効果による  $\text{Si-Si}$  ネットワーク形成反応の促進効果として説明している。これらの最適化の結果、 $40\text{A/秒}$  の高速堆積速度で、XRD 結晶化率（ $(220)$  回折強度と  $(111)$  回折強度の比）： $1-8$ 、ラマン結晶率： $2-5$ 、欠陥密度： $2-3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  の  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  膜の形成に成功した。更にこれらの  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  膜の  $100 \text{mW/cm}^2$  白色光照射下における光伝道度は、 $10^{-5} \text{S/cm}$  を維持していることから  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  系  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  膜が薄膜太陽電池素子へ適用可能な膜であることを明らかにした。水素、塩素末端表面の反応性を SIMS による膜中残留水素、塩素量より議論している。具体的には、異なる基板温度、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  流量条件で作製された  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  膜に対して SIMS により残留水素、塩素量を定量した。その結果成長表面からの塩素の離脱の促進が堆積速度の向上および欠陥密度の低減に有効であることを明らかにしている。以上の結果は、今後  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  系からの  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  膜の高速形成における指導原理を与える結果であり、重要な指針を得ることができた。さらにこれらの  $\mu\text{c-Si:H:Cl}$  膜の薄膜太陽電池素子への応用について、初期的性能を示している。現状では、 $\text{pi}$  界面形成技術、素子分離技術等の課題により変換効率： $2\%$  であるが、世界で始めて  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  系高密度マイクロ波プラズマ CVD 法により薄膜太陽電池の動作を確認した。

第 4 章では、また第 1 章から第 5 章までの総括を述べている。以上本論文は、薄膜太陽電池応用のための高密度マイクロ波プラズマ源によるジクロロシラン ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) 系微結晶シリコン薄膜の高速形成に関する指導原理を述べており、その波及効果について論じている。