

# プラズマ CVD による a-Si:H 系膜特性と製膜時プラズマ状態

佐々木 敏明(ささき としあき)

## 1 まえがき

プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition: 化学気相成長) は、薄膜作成技術の一つとして、LSI の層間絶縁膜、保護膜の作成など、半導体工業で広く用いられている。

水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) 系膜は、大面積に低コストで作成可能であり、フラットパネルディスプレイ用の薄膜トランジスタや、電力用大面積太陽電池などへの応用・研究開発が行われている。富士電機では、1980 年から通商産業省工業技術院「サンシャイン計画」のもとで研究を受託し、現在まで一貫して電力用大面積アモルファス太陽電池の開発を続けている。

太陽電池の効率を上げるために、a-Si:H 系膜の品質を向上させる必要がある。そのためには、プラズマ CVD による a-Si:H 系膜の製膜機構を理解する必要がある。プラズマ CVD において、高周波 (RF) パワー密度や基板温度など制御可能なパラメータに対するプラズマの状態、あるいは制御可能なパラメータに対する膜の特性は数多く研究されている。しかし、プラズマ特性と膜特性の相関を直接実験的に検討した例は少ない。

本稿では、水素化アモルファスシリコングルマニウム (a-SiGe:H) について、プラズマ状態のプローブによる測定と、膜特性の測定を行って、それらの関係を実験的に調べた。また、基板に入射するイオンのエネルギーを制御できるイオンエネルギー制御形プラズマ CVD (Ion Energy Controlled plasma CVD: IEC plasma CVD) を開発し、イオンエネルギーが a-Si:H 膜特性に与える影響を調べた。

## 2 プラズマ状態と a-SiGe:H 膜の特性

アモルファス太陽電池の効率を向上させるために、長波長の光の吸収ができる狭バンドギャップ材料の開発が望まれる。a-SiGe:H は、Si に対する Ge の組成比を増加させると、その光学ギャップ ( $E_g$ ) を 1.8 eV から 1.1 eV まで減少させることができるが、それと同時に膜特性が急激に低下する。狭バンドギャップ材料として a-SiGe:H の膜

特性の改善が望まれている。ここでは、 $E_g=1.6\text{ eV}$  の比較的 Ge 濃度の低い膜について、作成時のプラズマ状態と膜特性を実験的に比較した結果を示す。

### 2.1 実験

a-SiGe:H の作成には、図 1 に示すような容量結合形の 13.56 MHz の RF 放電プラズマ CVD 装置を用いた。製膜条件を表 1 に示す。シラン ( $\text{SiH}_4$ ) ガスとゲルマン ( $\text{GeH}_4$ ) ガスの流量比 (GR) を調整して、 $E_g=1.6\text{ eV}$  に保った。

プラズマ状態として、電子温度 ( $T_e$ )、電子密度 ( $N_e$ ) をフローティングダブルプローブによって測定した。2 本のプローブは、接地電極の上方 10 mm の同一平面上に設置した。プローブへの膜付着による電流減少の影響を除く

図 1 RF 放電プラズマ CVD 装置

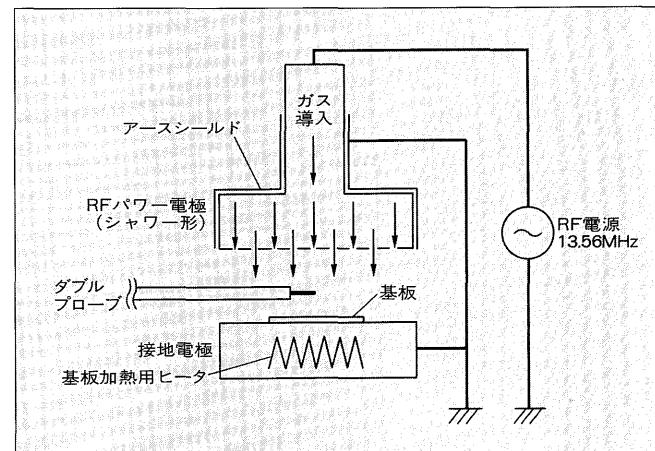


表 1 a-SiGe:H 製膜条件

圧 力	40 Pa
電源周波数	13.56 MHz
パワー	127 mW/cm <sup>2</sup>
$\text{SiH}_4$ 流量 + $\text{GeH}_4$ 流量	40 sccm
$\text{H}_2$ 流量	200 sccm
ガス比	3 ~ 7 %



佐々木 敏明

電力用アモルファス太陽電池の研究・開発に従事。現在、(株)富士電機総合研究所機能デバイス研究所アモルファス太陽電池グループ。

図 2 基板温度に対する光導電率、光感度

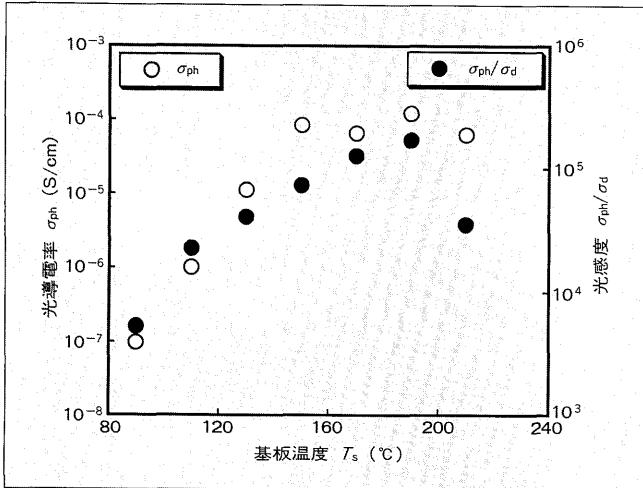
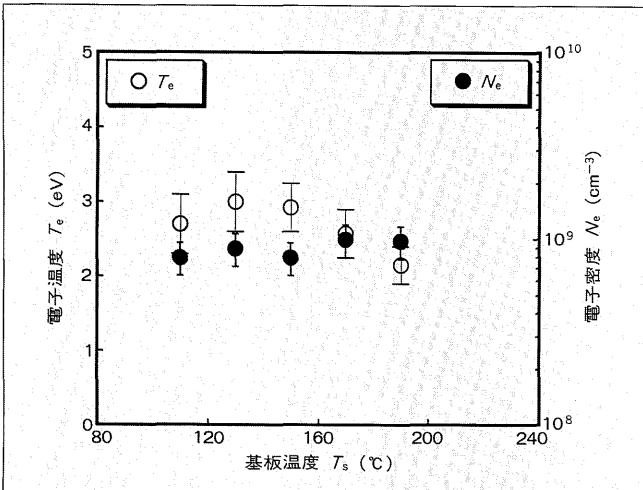


図 3 基板温度に対する電子温度、電子密度



ために、製膜ガスの放電のプローブ電圧電流特性の測定の前後に、水素放電のプローブ電圧電流特性を測定して、プローブ電流の減少を補正した。

膜特性として、模擬太陽光 (AM 1.5, 100 mW/cm²) 照射下の光導電率 ( $\sigma_{ph}$ )、 $\sigma_{ph}$  と暗導電率 ( $\sigma_d$ ) の比である光感度 ( $\sigma_{ph}/\sigma_d$ ) を測定した。

## 2.2 実験結果・考察

図 2 に基板温度 ( $T_s$ ) を変化させたときの a-SiGe:H 膜の  $\sigma_{ph}$ 、 $\sigma_{ph}/\sigma_d$  を示す。 $T_s$  の増加に対して、 $\sigma_{ph}$  は  $T_s=150$  °Cまで指数的に 3 けた増加し、150°C以上で飽和する。 $\sigma_{ph}/\sigma_d$  は 1 けたの変化を示し、190°Cで最大値  $2 \times 10^5$  をもつ。 $\sigma_{ph}$ 、 $\sigma_{ph}/\sigma_d$  が大きいほど膜特性としては望ましく、 $T_s$  は a-SiGe:H 膜特性の改善に大きな影響をもつといえる。

図 3 に、 $T_s$  を変化させたときのプラズマ状態を示す。電子温度 ( $T_e$ )、電子密度 ( $N_e$ ) とともに、 $T_s$  に対して測定誤差の範囲で一定であった。 $T_s$  はプラズマ状態に影響を与えていないといえる。

$T_s$  を変化させても  $T_e$ 、 $N_e$  が変化しないことから、 $T_s$  による膜特性の変化は、プラズマ中の気相反応によるものではなく、膜の表面反応の変化によるといえる。

図 4 電極間隔に対する光導電率、光感度

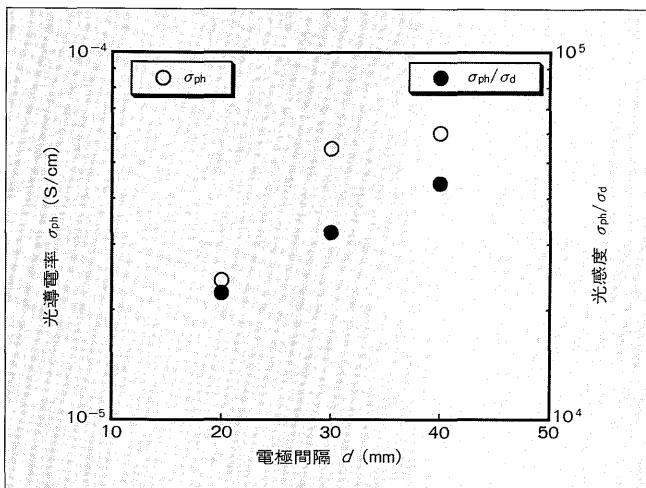


図 5 電極間隔に対する電子温度、電子密度

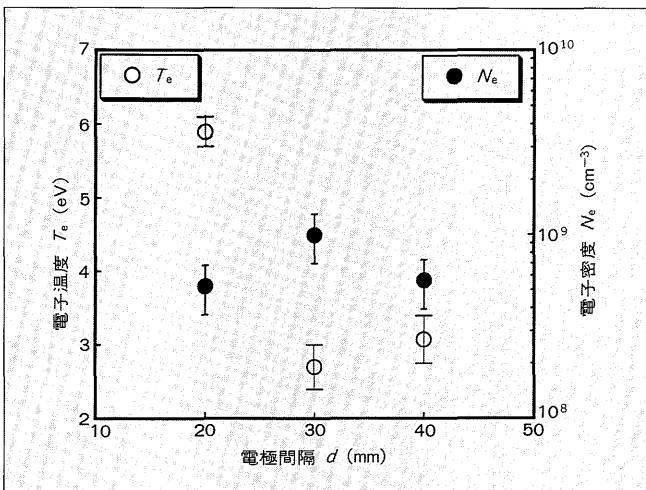


図 4 に、 $T_s=170$  °C一定で電極間隔 ( $d$ ) を変化させたときの a-SiGe:H 膜の  $\sigma_{ph}$ 、 $\sigma_{ph}/\sigma_d$  を示す。 $d$  の増加に対して、 $\sigma_{ph}$  は約 3 倍増加し、 $d=30$  mm 以上で飽和した。 $\sigma_{ph}/\sigma_d$  は約 2 倍の増加を示した。

図 5 に  $d$  を変化させたときのプラズマ状態を示す。 $T_e$  は  $d=20$  mm で 6 eV を示し、 $d=30\sim40$  mm では 2~3 eV を示した。 $N_e$  は測定の誤差範囲で一定であった。

以上の結果をもとに最適化をした結果、 $E_g=1.6$  eV で  $\sigma_{ph}/\sigma_d=3 \times 10^5$  の良質な a-SiGe:H を得た。

上記の  $d$  に対する結果から、 $T_s$  が一定の場合には、 $T_e$  が低いときに  $\sigma_{ph}/\sigma_d$  が大きくなる傾向がある。この原因として以下の二つが考えられる。

(1)  $T_e$  の減少によって気相反応が変化し、膜表面に到達する製膜前駆体の種類あるいは構成比が変わった。

(2)  $T_e$  の減少によって基板近傍のシース電圧が減少し、膜表面に入射するイオンの衝突エネルギーが減少した。

(2)については、基板が浮動電位でかつシース内でのイオンの衝突が無視できると仮定してイオンエネルギー ( $V_s$ ) を見積もると、 $T_e=3$  eV で  $V_s \approx 23$  eV、 $T_e=6$  eV で  $V_s \approx 45$  eV となる。 $T_e$  の変化に対して  $V_s$  は大きく変化しており、イオンの衝突が膜特性に影響を及ぼしたと考えられる。

(1)の影響を除いて、イオン衝突の膜特性に与える影響を調べるためにには、イオンエネルギーを  $T_e$  と独立に制御する実験が必要となる。③章でその方法と、a-Si:H についての実験結果を紹介する。

### ③ イオンエネルギーと a-Si:H 膜特性

a-Si:H 系膜の膜特性について、プラズマ CVD で製膜時のイオン衝突の影響が議論されているが、ほかの製膜条件を変えずにイオンエネルギーだけを独立に制御することが困難で、定量的にはほとんど研究が行われていない。ここでは、電子温度や電子密度などのプラズマ状態を一定に保って、イオンエネルギーを制御する「イオンエネルギー制御形 (IEC) プラズマ CVD 法」について紹介する。また、膜に入射するイオンエネルギーが a-Si:H 膜特性に与える影響を実験的に調べた結果を記す。

#### 3.1 IEC プラズマ CVD

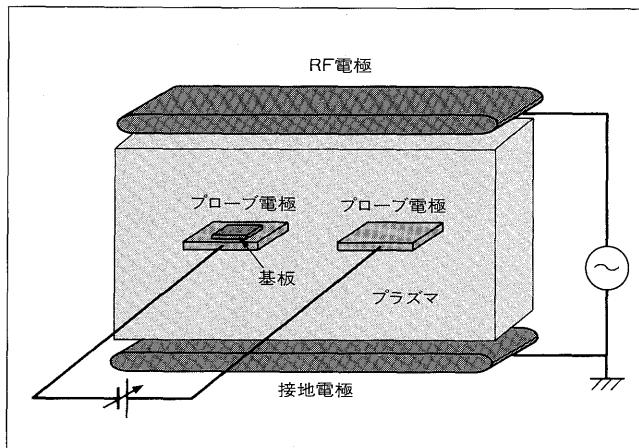
図 6 に IEC プラズマ CVD 装置の概念図を示す。平行平板電極に高電圧をかけて、通常の RF プラズマを発生させる。プラズマ中に 2 枚の平板電極をフローティングダブルプローブとして、放電電極である RF 電極と接地電極に平行に挿入し、一方のプローブをサセプタとして導電性基板を取り付ける。プローブ間の直流バイアス電圧 ( $V_d$ ) を変化させることにより、イオンエネルギー ( $V_s$ ) を制御する。

イオンの平均自由行程がシースの厚さよりも長い製膜条件を選ぶと、 $V_s$  と  $V_d$  の関係は解析的に求められ、式(1)で示される。

$$V_s = V_e \ln \left\{ \frac{1}{4K} \sqrt{\frac{8m_i}{\pi m_e}} \frac{1+ae^{-\frac{V_d}{V_e}}}{1+a} \right\} \quad (1)$$

ここで、 $V_e$  は電子ボルト単位で表した電子温度、 $K$  は定数で 0.61、 $m_i$  はイオンの質量、 $m_e$  は電子の質量、 $a$  は二つのプローブの面積比でここでは 1 である。式(1)で、 $V_e$  が決まると、 $V_s$  は  $V_d$  だけの関数となる。また、 $V_e$  は、IEC プラズマ CVD 装置をフローティングダブルプローブ

図 6 IEC プラズマ CVD 装置



として測定することができる。すなわち、 $V_s$  を  $V_d$  で制御することができる。

IEC プラズマ CVD の特徴をまとめると、

- (1)  $V_d$  によって  $V_s$  を一意に制御できる。
- (2)  $V_s$  のうち熱エネルギーは通常の plasma CVD の条件下では無視できるので、 $V_s$  は分布をもたずほぼ一定値をとる。
- (3) 二つのプローブは RF プラズマを発生させる電極から浮いていて、流れる電流が十分小さいので、 $V_d$  によらず plasma を乱さない。
- (4) RF 周期で変動する plasma 空間電位をプローブの電位は追随するので、 $V_s$  は時間によらずに一定である。

#### 3.2 実験

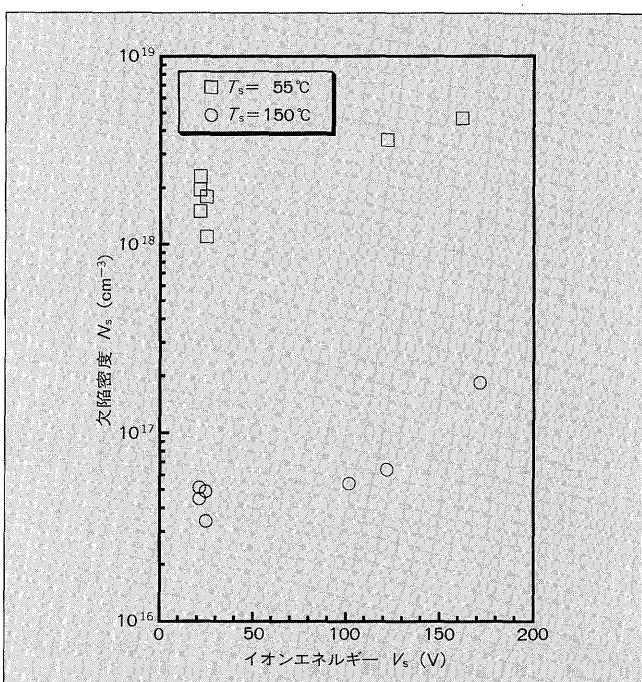
プローブはステンレス鋼製の  $36 \times 36 \times 4$  (mm) の平板形ダブルプローブである。導電性基板は金属サセプタと接触してバイアス電圧が印加され、また、基板はヒータにより加熱することができる。二つのプローブは同一形状とした。RF 電極と接地電極は  $160 \text{ mm } \phi$  である。また、RF 電極と接地電極間は  $80 \text{ mm}$ 、プローブと接地電極間は  $45 \text{ mm}$  である。

製膜条件を表 2 に示す。アルミニウムはく基板に  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  の a-Si:H を製膜した後、アルミニウムはくを塩酸で

表 2 IEC プラズマ CVD 製膜条件

圧力	6.7 Pa
電源周波数	13.56 MHz
パワー	10 mW/cm <sup>2</sup>
SiH <sub>4</sub> 流量	20 sccm
H <sub>2</sub> 流量	20 sccm

図 7 イオンエネルギーに対する欠陥密度



溶かして、粉状の a-Si:H で ESR (Electron Spin Resonance) による欠陥密度 ( $N_s$ ) を測定した。また、コーニング7059ガラスに Ag を付けた基板上に a-Si:H を製膜して、反射形 FTIR (Fourier-transformed infrared transmittance spectroscopy) により、結合水素密度を求めた。

### 3.3 実験結果・考察

図 7 に、イオンエネルギー ( $V_s$ ) に対する欠陥密度 ( $N_s$ ) を示す。 $V_s$  が 20~170 V で、基板温度 ( $T_s$ ) が 55°C では、 $N_s = 2.3 \times 10^{18} \sim 4.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  と 2 倍に増加し、 $T_s = 150^\circ\text{C}$  では、 $N_s = 4.5 \times 10^{16} \sim 1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  と 4 倍に増加した。

$N_s$  が大きいほど膜の電気的光学的特性は悪くなるので、 $V_s$  の増加は膜特性の低下を引き起こすといえる。しかし、 $V_s$  の 8.5 倍の増加に対して、 $N_s$  は 2~4 倍の増加で、影響は緩やかである。

Si-Si 結合エネルギー (2.4 eV) や Si-H 結合エネルギー (3.4 eV) に比べて、イオンエネルギーは eV 単位で示すと 20~170 eV と、2~3 けた大きい。したがって、膜に入射したイオンは膜中の結合を切断して、a-Si:H のネットワークの形成過程に影響を与えていると考えられる。

図 8 に、FTIR により 2,000 cm<sup>-1</sup> 付近の伸縮モード吸収スペクトルから求めた結合水素密度 ( $C_H$ ) を示す。 $V_s$  を 20 V から 120 V に増加すると、 $T_s = 55^\circ\text{C}$  では、 $C_H$  は 40% から 25% に減少したのに対して、 $T_s = 150^\circ\text{C}$  では、26% から 31% にやや増加した。

図 9 に、 $V_s$  に対する SiH<sub>2</sub> 結合の割合  $[\text{SiH}_2]/([\text{SiH}] + [\text{SiH}_2])$  を示す。 $V_s$  の増加に対して、 $T_s = 55^\circ\text{C}$  では、 $[\text{SiH}_2]/([\text{SiH}] + [\text{SiH}_2])$  は 0.29 から 0.19 に減少したのに対して、 $T_s = 150^\circ\text{C}$  では、0.12 から 0.16 にやや増加した。

通常 a-Si:H の  $C_H$  や  $[\text{SiH}_2]/([\text{SiH}] + [\text{SiH}_2])$  は、基板温度の上昇に伴って減少する。しかし、 $T_s = 150^\circ\text{C}$  では、 $C_H$  と  $[\text{SiH}_2]/([\text{SiH}] + [\text{SiH}_2])$  はやや増加した。したがって、イオンの衝突の効果は、基板温度の上昇の効果とは異なるといえる。

イオンのフラックスをプローブ電流から求めたところ、製膜に寄与するラジカルの約 10% であった。したがって、a-Si:H の膜に影響を与えるのに十分なイオンのフラックスが存在しているといえる。

### 4 あとがき

プラズマ CVD において、プラズマ状態と a-Si 系膜の特性の関係について、最近の研究結果について紹介した。基板温度一定のもとでは、電子温度が低いときに a-SiGe:H の  $\sigma_{ph}/\sigma_d$  <sup>(3)</sup> が向上することを示した。また、イオンエネルギーを電子温度や電子密度と独立に制御する IEC プラズマ CVD を用いて、イオンエネルギーの増加とともに a-Si:H の欠陥密度が増加することを示した。今後は a-SiGe:H についてイオンエネルギーの影響を測定する予定である。アモルファス太陽電池の実用化、普及促進のため

図 8 イオンエネルギーに対する結合水素密度

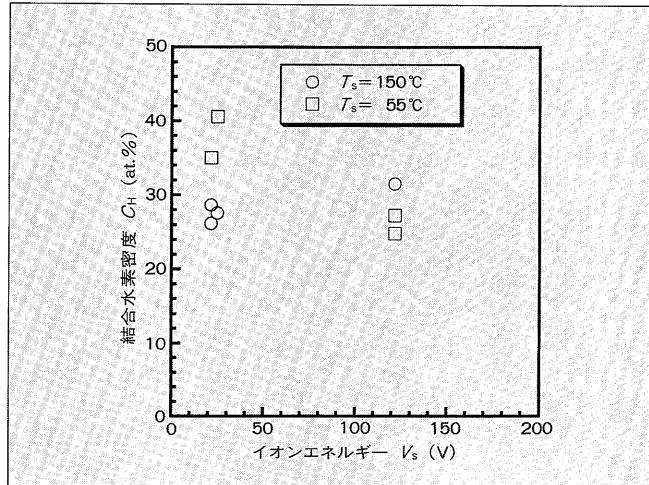
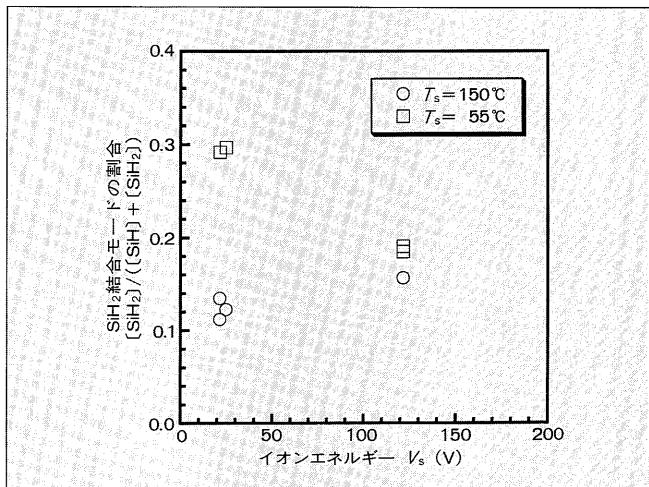


図 9 イオンエネルギーに対する SiH<sub>2</sub> 結合モードの割合



には効率をさらに向上させる必要があり、今後もプラズマの観測・制御を手がかりに a-Si:H 材料の改善を図っていく考えである。

ここで紹介した成果の多くは通商産業省工業技術院「ニューサンシャイン計画」のもと、新エネルギー・産業技術総合開発機構からの委託研究を通して得られたものであり、関係各位に感謝する。また、a-SiGe:H の研究成果は武藏工業大学堤井信力教授および中村礼殿との有意義な議論によるところが多く、ここに感謝する。

### 参考文献

- (1) Johnson, E. O.; Malter, L.: A Floating Double Probe Method for Measurement in Gas Discharge. Phys. Rev., Vol.80, No.1, p.58~68 (1950)
- (2) 佐々木敏明ほか: イオン制御を目的としたプラズマ CVD 技術の検討、電気学会プラズマ研究会資料、EP-94-93, p.19~29 (1994)
- (3) 日本電子工業振興協会編: シリコン系アモルファス半導体データブック、日本電子工業振興協会、p.36 (1985)



\*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する商標または登録商標である場合があります。