

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	水素化アモルファスシリコン成膜プロセスにおける高次シランの役割
Title(English)	
著者(和文)	鈴木淳
Author(English)	jun suzuki
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3419号, 授与年月日:2000年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3419号, Conferred date:2000/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

# 目 次

第1章 序論	3
1.1 背景	3
1.2 本研究の目的	7
1.3 本論文の構成	10
参考文献	11
第2章 光イオン化質量分析法による高次シランの検出	14
2.1 序	14
2.2 光イオン化法	14
2.2.1 飛行時間型質量分析装置	16
2.2.2 光イオン化光源	17
2.3 実験装置の構成	17
2.4 PIMS測定で得られる質量スペクトル	20
2.5 イオンシグナルからの高次シラン量の推定	23
2.6 まとめ	27
参考文献	27
第3章 高次シランイオンの検出	30
3.1 序	30
3.2 イオン検出法	30
3.3 イオン質量スペクトル	32
3.4 高次シランイオン生成過程	33
3.5 まとめ	34
参考文献	34
第4章 高次シランのプラズマ条件依存性	36
4.1 序	36
4.2 放電電力依存性	36
4.3 基板温度依存性	42
4.4 水素希釈依存性	45
4.5 プラズマ変調における放電時間比依存性	52
4.6 まとめ	54
参考文献	56

第5章 高次シランとa-Si:H膜の電氣的光学的特性との関係	59
5.1 序	59
5.2 膜質の評価	60
5.3 基板温度依存性	60
5.4 放電電力依存性	62
5.5 水素希釈依存性	64
5.6 プラズマ変調	68
5.7 成膜速度依存性	69
5.8 光劣化特性と高次シランの関係	72
5.9 表面成膜反応における高次シランの役割	75
5.10 まとめ	77
参考文献	79
第6章 紫外光同時照射成膜による光電特性の改善	82
6.1 序	82
6.2 紫外光同時照射(in-situ UV-PECVD)成膜法	82
6.3 成膜中紫外光同時照射効果	91
6.4 まとめ	97
参考文献	98
第7章 今後の展望	100
7.1 序	100
7.2 気相中の未検出成分と表面診断	100
7.3 膜構造制御法	102
7.4 まとめ	103
参考文献	103
第8章 総括	104
謝辞	107
本研究に関する論文発表	108

# 第1章

## 序論

### 1.1 背景

水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)膜は非晶質構造を持ち、原子数割合で約10%の水素原子を含むアモルファス半導体である。アモルファス半導体はその一般的な性質として薄膜化、大面積化が容易であり、膜中の原子の組成を比較的自由に變えることができ、それによって膜の電氣的特性や光学的特性を變えることが可能である。このような性質は結晶系の半導体には見られない優位な性質であり、その性質を利用した応用を志向した研究が行われてきた<sup>1)</sup>。

上記したアモルファス半導体の優れた性質は当然a-Si:H系薄膜にも現われている。この膜の製法としては以前はスパッタリング法が主流であったが、1975年にSpearとLeComberがこの膜の価電子制御に成功したことにより、プラズマ化学気相堆積(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD)法がこの膜の製法として初めて注目された<sup>2)</sup>。そして現在ではその他にも光で原料ガスを分解して成膜する光CVDや生成した原子で分解、成膜を行うリモートプラズマCVD法といった方法があるにもかかわらずこのPECVD法がこの膜の製法の主流になっている。PECVD法でできたa-Si:H膜の膜質が最良であり、また大面積に成膜できることによるものである。

PECVD法はモノシラン( $\text{SiH}_4$ )ガスを電子で分解し、気相反応を経て基板上に堆積させる作成法である<sup>3)</sup>。気相反応を経て成膜するこの方法では気相中の原子、分子、ラジカル、イオンといった膜前駆体を広い範囲で均一に分布させることができるため、大面積に均一成膜することが可能である。実際、実用化レベルにおいては、1m角のa-Si:H膜の成膜も行われている。一方膜中の原子組成について、使用する原料ガスとして $\text{SiH}_4$ に水素( $\text{H}_2$ )ガスを加え希釈したり、基板温度を調節することによりa-Si:H膜中の水素原子数の比を0~30%の範囲で變えることができ、その結果最終的なa-Si:H膜のバンドギャップを1.6~2.0 eVの範囲での制御が可能である。このようなバンドギャップの調節は応用面では特に有効であり、太陽電池用の膜としては太陽光を効率良く利用するために最も地表上へのふく射の強い700 nm近辺の光を効率良く吸収する、バンドギャップが1.8eVである膜を膜中の水素量を制御することにより成膜し、利用する。また撮像管としては逆にこの領域の感度を抑えるため水素量を低くしバンドギャップを大きくした膜が使用される。半導体の基本的な物性値であるバンドギャップをこのように自由度高く利用できるのがこの膜の優れた性質のひとつである<sup>1)</sup>。

さらにa-Si:H膜の製法において條件を變えると微結晶( $\mu\text{c-Si:H}$ )と呼ばれる膜中に

100-1000Å程度の直径の結晶相をその中に有する固有の組成を持つ膜が得られる。この $\mu\text{-Si:H}$ 膜は結晶シリコンにより近いバンドギャップを持ち、 $\text{a-Si:H}$ 膜とは非常に異なる物性を持っている。このような膜が同一のプロセスで条件を変えるだけで成膜でき、性質の異なる物質を同一装置で簡単に作成することができるためデバイス化においても大きなメリットである。例えば $\text{a-Si:H}$ 膜の作成プロセスでは容易にデバイス化のプロセスを行うことができる。デバイスの構造として最も基本的なPN接合の作成について、同じPECVDプロセスを用いながら、原料ガスの $\text{SiH}_4$ に微量のボロン ( $\text{BH}_3$ ) ガスやホスフィン ( $\text{PH}_3$ ) ガスを混入するだけでp層及びn層を簡単に、しかも真性層を含む他層との接合を作りながら積層することが可能である。さらに、メタン ( $\text{CH}_4$ ) やゲルマン ( $\text{GeH}_4$ ) といったガスを原料とすれば広バンドギャップ(約2.0 eV)を持つ $\text{a-C:H}$ 膜や狭バンドギャップ(約1.5 eV)を持つ $\text{a-Ge:H}$ 膜を同手法で成膜することができる。

以上のような数々の優れた性質を持つ $\text{a-Si:H}$ 膜は半導体材料として太陽電池<sup>3)</sup>、薄膜トランジスタ<sup>4)</sup>、複写機感光体<sup>5)</sup>、撮像管ターゲット<sup>6)</sup>などに応用され、一部実用化され始めてきている。しかしながら現在作成されている $\text{a-Si:H}$ 系薄膜の膜質のレベルはデバイス化の観点からは決して十分ではなくさらなる膜質の向上が必要であり、現在でも内外の様々な機関で精力的に研究が進められている。現在のこの膜の実用上の課題としては光電変換効率の向上及び光誘起構造変化の抑制の2つを挙げることができる。 $\text{a-Si:H}$ 系薄膜の用途はほとんどがその光電変換の性質を利用するものであるから、前者の効率向上は当然である。一方、 $\text{a-Si:H}$ 系薄膜には光照射下で使用するにつれてその光電変換効率が劣化するという性質があり、これが最も大きい実用上の障害となっている。この現象は光劣化と呼ばれており、光照射によってその構造が変化するために発生すると考えられているが後述するようにそのメカニズムはこれまでの多大な研究にもかかわらず明らかになっていない。したがって後者の課題である光誘起構造変化を抑制するためには新しい視点から考察することも必要であると思われる。

$\text{a-Si:H}$ 薄膜の膜質を改善するための方策としてこれまで最も貢献してきた方法はPECVD法におけるプロセスを試行錯誤的に調整していくやり方である。このような方法に添った膨大な数の $\text{a-Si:H}$ 薄膜の膜質改善の研究が長年にわたり行われてきた。PECVD法による薄膜生成プロセスでは、電子衝突による原料ガスの分解に始まり、生成した原子、分子、ラジカル、イオンの気相反応、そして基板上での表面反応を経て成膜が行なわれる。このプロセスにおいて、これまでに行われてきた膜質向上のための方法は大きく2つに分けられる。ひとつはプラズマの条件を種々変える方法であり、もうひとつは基板温度、バイアス等、基板まわりを制御する方法である。前者は気相反応を経た結果であるプラズマ気相中の化学種の組成を、後者は表面反応を制御するものである。もちろんこの2つは完全に分離できるものではない。また前述したように $\text{a-Si:H}$ 薄膜の膜質はPECVDの作成条件の変化によって大きく変化し、極端な場合全くの同条件でも装置の構造の違いによっても変わってしまうこともある非常に微妙なものである。プラズマの条件はパラメータの数も多く、またそれぞれのパラメータの調整範囲も非常に多岐に渡っている。そのような極めて多岐に渡るすべての条件を最適化し、結果として最適な膜質が得られるような研究が精力的に行われてきた。その結果ガス圧力や基板温度、

ガス流量、プラズマ投入電力といったパラメータが最適化されてきた。

プラズマ条件が最適化されるに伴い、同時にプラズマの気相中での反応を明らかにすることにより成膜反応を理解し、膜質の改善に反映させようという研究も盛んに行われてきた。プラズマ気相中に存在する原子、分子、ラジカル、イオンを検出し、それらがどれくらい存在するかを調べるプラズマ気相診断の研究である。シランプラズマは通常紫色の発光を発しているがこれはSiHラジカルの413 nm付近の発光によるものである。シランプラズマのプラズマ診断の研究はこのようなプラズマからの発光を分光し、分析する発光分光法(OES)から始まった<sup>7-9)</sup>。OESで明らかになるのはいずれも励起状態にある化学種であり、数的にも少ないSiH<sup>+</sup>やSi<sup>+</sup>、H<sup>+</sup>、H<sub>2</sub><sup>+</sup>といったものである。OESによる結果からは成膜速度とSiH<sup>+</sup>やSi<sup>+</sup>とが1対1に対応していること<sup>10)</sup>、SiH<sup>+</sup>やSi<sup>+</sup>、とH<sup>+</sup>、H<sub>2</sub><sup>+</sup>との比はアモルファスか微結晶かを定める要因のひとつであることなどがわかった<sup>11)</sup>。さらにプラズマ診断の研究は主要な成膜種であるラジカルの検出へと進み、レーザー誘起蛍光法や赤外レーザー吸収法などの方法によってSiH<sub>2</sub>やSiH<sub>3</sub>といったラジカルが検出された結果<sup>12, 13)</sup>、最も密度が高く、成膜への寄与が大きいラジカルはSiH<sub>3</sub>であることもわかってきた<sup>14)</sup>。一方プラズマ気相中に存在するミクロン単位の大きさを持つシリコン微粒子(パウダー)が生成するような条件で成膜するとa-Si:H系薄膜の膜質が悪化するため、パウダー抑制のための研究が行われており、その過程においてレーザー散乱を利用した微粒子検出が行われている。図1.1はプラズマ気相中に存在する化学種とその検出法をサイズに対してまとめたものである。図1.1に示すように原子及び少数の原子からなる分子、ラジカル、イオンは発光分光法やレーザー誘起蛍光法などの発光を利用する方法で診断することができる。一方微粒子についてはレーザー散乱を基本とする分光法によって検出されている。しかしながら高次シランのような多数の原子からなり、かつ分子的な性質を持つようないわば分子と微粒子との中間領域に対応する化学種(クラスター)については有効な診断法があまり多くは存在しない。これらクラスターは発光せず、またレーザーの波長(数0.1-10 μm)程度の大きさを持たないために、発光を利用する診断法やレーザー散乱法では検出することは不可能である。従来この大きさの成分は電子イオン化による四重極質量分析器を用いたイオン化質量分析法によって行われてきた。一般にイオン化質量分析法は化学種のサイズや種類に依らず検出することができる極めて汎用性の高い検出法であり、したがってここで対象とする高次シランのような検出の困難な化学種に対しては有効な診断法であるといえる。イオン化質量分析法としては新しい方法として光イオン化飛行時間型質量分析法(Photo Ionization Mass Spectroscopy: PIMS)があり、現在金属や気体などのクラスターなどの研究に幅広く用いられ始めており、クラスター研究において四重極質量分析法よりも主流となってきている。なお、比較的大きいサイズのクラスター検出についてはクラスターからの電子の光脱離をレーザー光によって検出するレーザー誘起電子放出分光法の応用が検討され始めている。

a-Si:H系薄膜のプロセス診断としては、以上のような気相診断の他、a-Si:H薄膜成膜の最終段階である表面反応について、分光エリプソメトリー<sup>15)</sup>や赤外反射吸収分光法(IR-RAS)<sup>16)</sup>、走査トンネル型顕微鏡(STM)観察<sup>17)</sup>による成膜その場観察により膜成長表

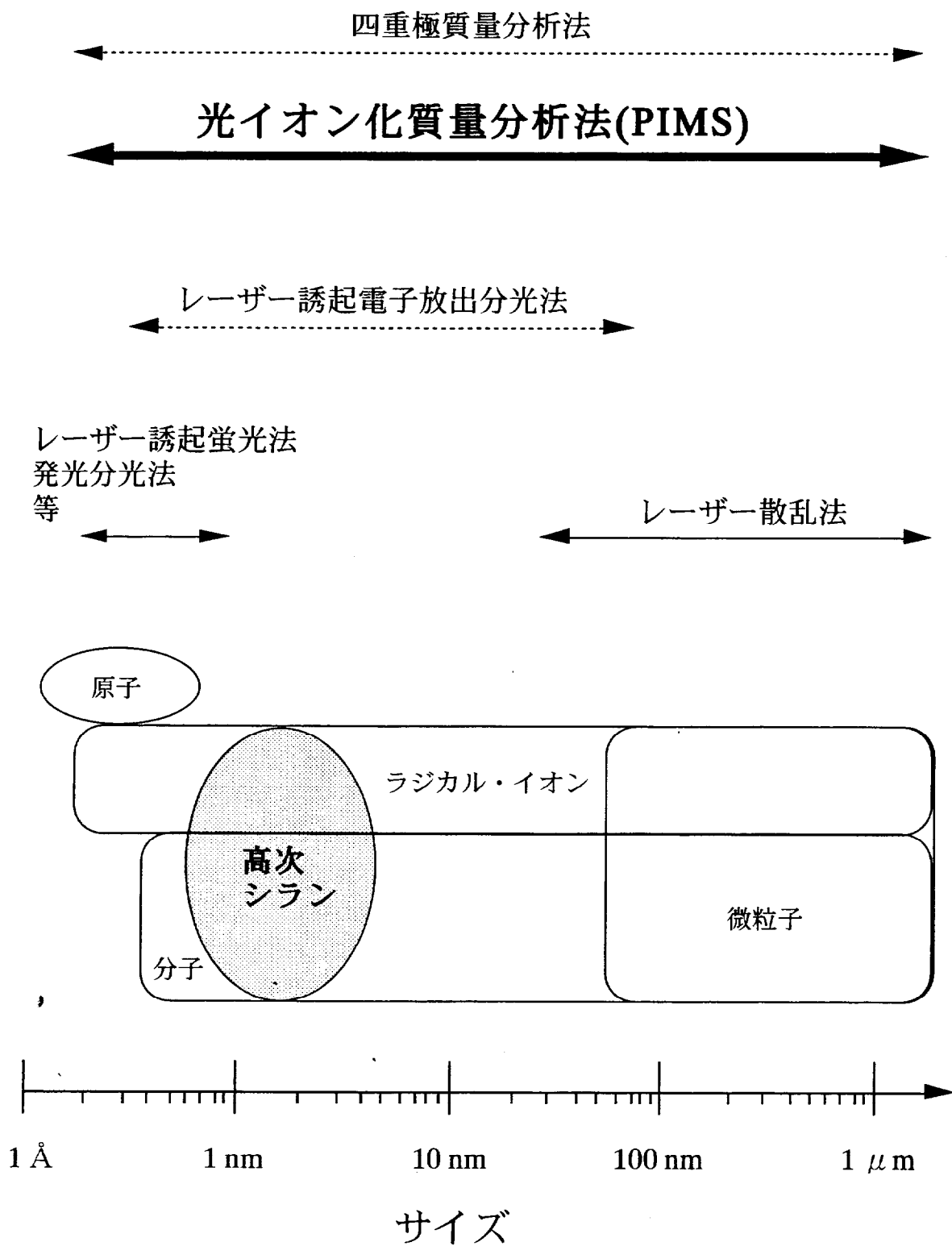


図 1.1 シランプラズマの気相中に存在する化学種と診断法との関係

面上の形態が調べられるようになってきた。IR-RASによる結果では膜成長表面のSi-Hの結合状態について表面の温度の上昇にともなって、Si-H<sub>3</sub>やSi-H<sub>2</sub>からSi-Hへと結合状態が変化していく様子が観察された<sup>18)</sup>。また、表面（基板）温度400℃以上において表面の水素原子が熱脱離し、未結合手が増加し、それによってこの温度以上で成膜速度が急激に上昇している実験事実<sup>19)</sup>が説明された<sup>20)</sup>。

上述のようにa-Si:H系薄膜の研究は成膜と診断の両面から相乗的に発展してきたといえる。しかしながら成膜機構を解明し、膜質の向上を図るという観点からは診断で得られた結果の実際の成膜へのフィードバックはこれまで必ずしも十分はない。その理由としては様々なプラズマ診断の研究にもかかわらずプラズマ気相中に存在すると思われる全ての化学種が検出されたわけではないこと、プラズマ中の化学種が多岐にわたるためそれらの気相での反応が非常に複雑で全てを把握するのが難しいこと、最終的な膜を成膜する表面反応の詳細が明らかになっていないこと、などが考えられる。これらは現在の診断法では真に検出したい反応を見ることができないという困難さによるものであるが、これとは異なる次元の理由として、プラズマ自身の不自由さがある。プラズマにはその発生条件が限られるためプラズマによって発生させる各化学種を制御し、プラズマ気相中の組成を劇的に変化させることは実際上非常に難しい。例えば実際にプラズマを用いてあるラジカルだけを選択的に生成することはほとんど不可能である。こうしたプラズマの制御困難さを補うためには別の手段と組み合わせることが有効であると考えられる。しかもそれは膜の最終生成段階である表面反応を制御するもの（例えば化学アニーリング<sup>21)</sup>）である方がより有効であると推測される。以上のように診断で得られた結果を膜質制御に反映させることは容易なことではないと推察されるが、それでも診断結果を成膜に有効に活用するためにはまず、診断と成膜とを同時に行って直接比較することが必要であると考えられる。にもかかわらず、従来診断と成膜はそれぞれ個々に行われるのが普通であり、両者を同時に行って比較した例はほとんどない。こうした背景からプロセス診断と得られる膜の膜質評価を同時に行い比較することはシランプラズマのプロセスのみならず、一般のCVDのプロセスについてもその改善について何らかの指針を与えるものとなるものと期待される。次節では本研究で対象とする高次シランのこのプロセスにおける重要性について考察し本研究の目的について述べる。

## 1.2 本研究の目的

ここで対象とする高次シランとはシリコン原子を2個以上含み、シリコン原子の数で10個程度までの、主として分子として扱える成分である。高次シランは、ある条件においてプラズマ中に多く存在するいわゆるパウダーと呼ばれているサブミクロンオーダーの直径を持つシリコン微粒子との関連において重要である。パウダーは膜成長表面から膜中に取り込まれることによりその膜の光電特性を低下させると言われているため、その生成過程の解明と抑制法の研究が盛んに行われてきた<sup>22-25)</sup>。これまでの研究の結果パウダーの成長過程について、パウダーは初期核発生の後急速成長を経て成長するとい

う説が有力となっている<sup>22, 24)</sup>。ここで提唱されているモデルでは、急速成長期における反応として、プラズマ中で正のポテンシャルを持ち、かつ最も激しく活性種を生成しているシース部分に負帯電した核が浮遊し、その核に正イオンや中性ラジカルが静電引力によって凝集し、急速成長するとされている<sup>24)</sup>。パウダー成長の初期段階である初期核発生過程は詳細が明らかとなっていないが、原料のモノシランガス分子からパウダーが生成する以上当然中間のどこかで高次シランの形態をとる過程が存在するはずである。したがって高次シランのプラズマ条件依存性を把握することはパウダー生成の目安になる。また、高次シランの生成過程を明らかにすればより積極的なパウダー抑制手段を取ることにも可能になる。

さらにa-Si:H膜のデバイス化、特に太陽電池への応用を考える際に大きな問題のひとつである光誘起構造変化との関連からも高次シランの役割を考察する必要がある。高光感度であるa-Si:H膜は効率良く光を電気に変換するため次世代の太陽電池として有望であるが、現状では太陽電池としての使用を重ねると発電効率が最大30%程度も低下する。この現象は発見者名からStabler-Wronski(S-W)効果と呼ばれており、極めて短い光照射時間でその光電効率が低下する一方、一度低下した光電効率は150℃、4時間程度の熱処理によって完全に回復する性質を持っている<sup>26)</sup>。このようなS-W効果は光照射によってa-Si:H膜の構造が変化してしまうことにより起こるものと考えられているが、実用上からはその低減が、学術上からも興味深い現象として注目されている。

もともと代表的なアモルファス物質であるカルコゲナイドガラスではその光誘起構造変化について古くから研究されており、光照射によって不可逆的反応として光重合や相分離が起こり、光学ギャップが小さくなったり（フォトダークニング）、大きくなったりする（フォトブリーチング）現象が発見されている。また、熱処理によって光照射による構造変化が元に回復する可逆的構造変化も発生することがわかっている。a-Si:H薄膜におけるS-W効果は完全には同一のものではないがカルコゲナイドガラスの可逆的構造変化に近い現象であるといえる。ところがその詳しいメカニズムは、構造変化の内容を含め、長年に渡る多数の研究にもかかわらず未だに明らかとなっていない。S-W効果のメカニズムについては様々なモデルが提唱されてはいるものの<sup>27)</sup>、決定的なものは無いのが現状である。

↑ S-W効果のメカニズムについての研究が困難な大きな理由のひとつはアモルファス物質の構造がランダム構造であり、その構造を明確に特定できないことにある。ランダム構造であるから規則性を持った構造である結晶をその対象とした測定法は役に立たない。S-W効果に関する構造変化で明らかとなっているのは光照射によってシリコン原子の未結合手（ダングリングボンド、DB）が増加するという現象のみである<sup>28)</sup>。このDBの増加は電子スピン共鳴(ESR)法によって調べられているが、ESR法は原子レベルのミクロな構造を調べるものであり、アモルファス物質の特徴であるランダム構造についての情報を得ることは本質的に不可能である。

一般にアモルファス物質の構造は長距離秩序(LRO)の不在と短距離秩序(SRO)の存在という表現でその特徴が表わされる。アモルファス構造は結晶のように全ての原子が規則正しく並んでいる完全周期性とは明らかに異なっている。しかしながら微視的な視点で

見れば例えばa-Si:H膜を構成する各原子間のSi-SiやSi-Hといった結合は、 $\text{SiH}_4$ や $\text{Si}_2\text{H}_6$ といった分子における共有結合とそれぞれの結合距離や結合角度を比較してもその相違はわずかであり、大きく見積もっても数%の違いしかない。したがってアモルファス物質の構造を理解するためには、その構造を構成する最小単位は何かということに注目することが必要であると考えられる。最小単位の候補として考えられるのは、分子に近い数個の原子からなるクラスターである。例えばカルコゲナイドガラスのひとつであるa- $\text{As}_2\text{S}_3$ ではその構造が $\text{As}_2\text{S}_3$ や $\text{As}_4\text{S}_4$ 、 $\text{As}_4\text{S}_6$ といった単位を元として記述される<sup>29)</sup>。これから類推すると、a-Si:Hに対しては2個以上のシリコン原子を含む高次シランはa-Si:H膜の構造単位としても注目すべき重要な存在なのではないだろうか。なお、これまでa-Si:H膜を含むテトラヘドラル系のアモルファス物質の構造モデルとしては、アモルファスクラスタモデル<sup>30)</sup>や連続ランダムネットワークモデル<sup>31)</sup>などが考案されている。前者は構造の最小単位をアモルファスのクラスターとして全体の構造を作るものであり、また後者は原子間距離や結合角に揺らぎを導入することでLROのない構造を表現するモデルである。

a-Si:Hの光劣化の研究において、a-Si:H中のH原子を重水素(D)で置換したa-Si:Dとの構造の違いが議論されている。a-Si:D膜の光伝導率の光劣化はa-Si:H膜に比べて抑制されるものの、それに対して膜中のDB密度は光照射によってa-Si:H膜と同程度に増加する<sup>32)</sup>。一方マクロ的な情報に近い膜中の(重)水素の結合様式を観察する方法として熱昇華型水素脱離法を用いてこの膜を調べたところ、通常のa-Si:H膜と比べてa-Si:D膜では分散して存在するSi-Hの結合に比べて凝集(クラスタリング)しているSi-Dの割合が比較的多いという結果が得られた<sup>33)</sup>。またこれをヒントとしてキセノン(Xe)原子希釈で成膜したa-Si:H膜は同様にクラスタリング水素の割合が多く、光劣化が抑制された<sup>34)</sup>。このように従来の視点とは異なるミクロとマクロの中間的(高次)構造であるクラスタリング水素に着目したことで膜構造を理解する上で新しい展開が開けてきたといえよう。このような例からもミクロとマクロの中間の次元である高次構造に注目することはa-Si:H膜の構造を理解し、制御する上で有用であると考えられる。もしそうであるならば、原子よりも大きく、数多い結合をそのひとつの成分内に持つ、ある意味では簡単な高次構造のひとつである高次シランを新たな膜構造の単位として注目することは、膜構造を理解する上からも意義のあることと思われる。a-Si:H膜の成膜において、高次シラン自身が成膜反応を通して直接的に膜構造に作用することも考えられる。a-Si:H系薄膜はプラズマ中での気相反応の後、表面反応を経て成膜されるがこの時最表面に到達した膜前駆体の種類によりその後の膜構造緩和に大きな差が現われ、最終段の膜構造を決定する可能性がある。したがって高次シランとa-Si:H系薄膜の膜質の関係を明らかにすることは膜構造の制御、膜質の改善のために有効である。

以上がシランプラズマ中の高次シランの挙動を調べ、その役割を明らかにすることが、このプロセスを制御する上で重要であると判断した理由である。高次シランの検出の困難さは前節で述べた通りであり、これがこれまで十分に研究されていない原因のひとつであると考えられる。高次シランは従来電子イオン化四重極質量分析による分析によりその検出について行われてきたが<sup>35-38)</sup>、より現実に近い実用化レベルのa-Si:H膜の成膜

条件で、しかもプラズマ条件の詳しい依存性について調べられたことはこれまで皆無である。そこで本研究ではPIMSを採用することにより診断を行い高次シランの検出し、従来十分でなかった高次シランの詳しいプラズマ条件依存性を調べることを第一の目的とする。同時にPIMSの診断法としての有効性の確認を行う。さらに作成したa-Si:H膜の膜質との比較により、高次シランが膜質に与える影響、関連性を明らかにする。最終的には得られる結果から、膜の高次構造に関連すると推測される光誘起構造変化の抑制をはじめとし、高次シランの視点から膜質の改善に資することが究極の目的である。

### 1.3 本論文の構成

以上のような背景、目的によって行われた研究成果である本論文はプラズマ気相中の高次シランに注目し膜質との関係の観点から得られた結果をまとめたものである。

本論文の構成は以下の通りである。

第1章の「序論」では本研究の背景、目的、意義について述べた。特にa-Si:H薄膜成膜に関して考えられる高次シランの影響について論じた。続く第2章「光イオン化質量分析法による高次シランの検出」ではまず高次シランを検出するための新しい診断法である光イオン化法(PIMS)について概説し、本研究で用いた実験装置である飛行時間型質量分析器(TOF-MS)とプラズマCVD装置を組み合わせた装置について紹介する。PIMSによって検出したイオンをTOF-MSで質量分析することにより実験的に高次シランを検出することができ、PIMSのプロセス診断法としての有効性が示された。続いて第3章「高次シランイオンの検出」においては、PIMSの測定装置であるTOF-MSを用いたプラズマ中の高次シランイオンの検出について述べる。TOF-MSを用いて光イオン化に用いるレーザーパルスの代わりにパルス化した電圧を用いてサンプリングしたガス中のイオンの質量を飛行時間分離することでイオンの質量分析が行える。この方法を用いてシランプラズマ中に存在する高次シランイオンを検出し、中性高次シランの結果と比較する。

第2、3章でプラズマ中の高次シランを検出する体制を確立した後、本研究の最も重要な目的である高次シランのプラズマ条件依存性及びa-Si:H膜の膜質との関係について調べる。第4章「高次シランのプラズマ条件依存性」では検出した高次シランについて、プラズマ条件のうち、投入電力、基板(接地電極)温度、水素希釈率、プラズマ変調に対するシランプラズマ中の中性高次シラン分子の量をPIMSにより測定しプラズマ条件依存性を明らかにする。投入電力依存性における中性高次シラン分子の挙動から、高次シランは間接的にシリコンパウダーの生成に関わっていることを述べる。また高次シランが多い時にa-Si:H膜の膜質が悪化する傾向があることを指摘し、次章への導入とする。その第4章で推測した高次シランとa-Si:H膜の膜質との関係を実験的な結果により第5章「高次シランとa-Si:H膜の電氣的・光学的特性との関係」で明らかにし補足する。高次シランと膜質との関係を第4章で調べたプラズマ条件依存性を中心として概括し、高次シランを低減することが光劣化などのa-Si:H膜の膜質向上につながることを示す。ここ

で第4章において高次シランをプラズマ条件の変化のみで制御、低減することは困難であることが示され、a-Si:H膜の膜質向上のためには気相とは異なる段階での高次シランの低減が必要となることが明らかになる。そこで高次シランの低減策の一つとして、膜が最終的に堆積される表面での低減を行う考えから、第6章「紫外光同時照射成膜による膜質改善」でPECVD法での成膜中に成長表面を直接紫外光で照射しながら成膜を行い、表面に存在するであろう高次シランを分解抑制することにより膜質改善を試みる。その結果基板温度低温での成膜において膜の光電特性や光劣化特性が改善されることを示す。またこの結果は紫外光が表面反応を直接制御し、その具体的な反応のひとつは成長表面上の高次シランの低減によるものと推測する。以上で高次シランと膜質との関連性、及び膜質改善に関する高次シランの抑制効果を示されるが、これらを踏まえてさらなるa-Si:H膜の膜質改善のためにどのようなプラズマ診断法及びプロセス制御法が有効であるかについて第7章「今後の展望」で考察し、最後に第8章「総括」で本研究での結論を総括する。

## 参考文献

- 1) 菊池誠監修,"アモルファス半導体の基礎" (1982).
- 2) W. E. Spear and P. G. LeComber: Solid State Commun. **17**, 1193 (1975).
- 3) D. E. Carlson and C. R. Wronski: Appl. Phys. Lett. **28**, 671 (1976).
- 4) P. G. LeComber, W. E. Spear and A. Ghaith: Electro. Chem. **15**, 179 (1979).
- 5) I. Shimizu, T. Komatsu, K. Saito and E. Inoue: J. Non-Cryst. Solids **35&36**, 773 (1980).
- 6) Y. Imamura, S. Ataka, Y. Takasaki, C. Kusano, T. Hirai and E. Maruyama: Appl. Phys. Lett. **35**, 349 (1979).
- 7) A. Matsuda and K. Tanaka: Thin Solid Films **92**, 171 (1982).
- 8) J. Perrin and E. Delafosse: J. Phys. **D13**, 759 (1980).
- 9) R. W. Griffith, F. J. Kampas, P. E. Vanier and M. D. Hirsh: J. Non-Cryst. Solids **35&36**, 391 (1980).

- 10) A. Matsuda, T. Kaga, H. Tanaka, L. Malhotra and K. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. part 2 **22**, L115 (1983).
- 11) A. Matsuda: J. Non-Cryst. Solids **59&60**, 767 (1983).
- 12) K. Tachibana, T. Shirafuji and Y. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys. part 1 **31**, 2588 (1992).
- 13) N. Itabashi, K. Kato, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada and E. Hirota: Jpn. J. Appl. Phys. part 2 **27**, L1565 (1988).
- 14) N. Itabashi, N. Nishiwaki, M. Magane, S. Naito, T. Goto, A. Matsuda, C. Yamada and E. Hirota: Jpn. J. Appl. Phys. part 2 **29**, L505 (1990).
- 15) N. Blayo and B. Drevillon: J. Non-Cryst. Solids **137&138**, 771 (1991).
- 16) Y. Toyoshima, K. Arai, A. Matsuda and K. Tanaka: Appl. Phys. Lett. **56**, 1540 (1990).
- 17) K. Ikuta, K. Tanaka, S. Yamasaki, K. Miki and A. Matsuda: Appl. Phys. Lett. **65**, 1760 (1994).
- 18) Y. Toyoshima, K. Arai, A. Matsuda and K. Tanaka: J. Non-Cryst. Solids **137&138**, 765 (1991).
- 19) G. Ganguly and A. Matsuda: Jpn. J. Appl. Phys. part 2 **31**, L1269 (1992).
- 20) Y. Toyoshima, A. Matsuda and K. Arai: J. Non-Cryst. Solids **164-166**, 103 (1993).
- 21) W. Futako, S. Takeoka, C. M. Fortmann and I. Shimizu: J. Appl. Phys. **84**, 1333 (1998).
- 22) L. Boufendi, J. Hermann, A. Bouhoule, B. Dubreuil, E. Stoffels, W. W. Stoffels and M. L. de Giorgi: J. Appl. Phys. **76**, 148 (1994).
- 23) J.-L. Dorier, C. Hollenstein and A. A. Howling, J. Vac. Sci. Technol. **A13**, 918 (1995).
- 24) M. Shiratani, H. Kawasaki, T. Fukuzawa, T. Yoshioka, Y. Ueda, S. Singh and Y. Watanabe, J. Appl. Phys. **79**, 104 (1996).
- 25) Y. Watanabe, M. Shiratani, T. Fukuzawa, H. Kawasaki, Y. Ueda, S. Singh and H. Ohkura, J. Vac. Sci. Technol. **A14**, 995 (1996).

- 26) D. L. Staebler and C. R. Wronski: Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977).
- 27) 久米田, 清水: 応用物理 **64**, 995 (1995).
- 28) H. Dersch, J. Stuke and J. Beichler: Appl. Phys. Lett. **38**, 456 (1977).
- 29) R. J. Nemanich, G. A. Connell, T. M. Hayes and R. A. Street: Phys. Rev. **B18**, 6900 (1978).
- 30) R. Grigorovici: J. Non-Cryst. Solids **1**, 303 (1969).
- 31) D. E. Polk: J. Non-Cryst. Solids **5**, 365 (1971).
- 32) G. Ganguly, A. Suzuki, S. Yamasaki, K. Nomoto and A. Matsuda: J. Appl. Phys. **68**, 3738 (1990).
- 33) P. J. McElheny, A. Suzuki, S. Mashima, K. Hasezaki, S. Yamasaki and A. Matsuda: Jpn. J. Appl. Phys. part 2 **30**, L421 (1991).
- 34) J. Dutta, K. Hasezaki, S. Mashima, P. J. McElheny, A. Suzuki, G. Ganguly and A. Matsuda: Jpn. J. Appl. Phys. part 2 **31**, L299 (1992).
- 35) S. Vepřek, K. Schopper, O. Ambacher, W. Rieger and M. G. J. Vepřek-Heijman, J. Electrochem. Soc., **140**, 1935, (1993).
- 36) J. M. Jasinski. J. Vac. Sci. & Technol. **A13**, 1935 (1995).
- 37) J. R. Doyle, D. A. Doughty and A. Gallagher, J. Appl. Phys. **68**, 4375 (1990).
- 38) P. A. Longeway, R. D. Estes and H. A. Weakliem, J. Phys. Chem. **88**, 73 (1984).

## 第2章

# 光イオン化質量分析法による高次シランの検出

### 2.1 序

シランプラズマ中に存在する高次シランを検出するためには従来の発光を利用する方法ではない診断法を用いる必要がある。何故なら第1章でも触れたように、発光分光法やレーザー誘起蛍光法といったプラズマ診断法では、発光しない高次シランを検出することは不可能だからである。

この章では本研究で高次シランの検出法として採用した光イオン化質量分析法(PIMS)と測定を行うために使用した質量分析器について述べる。測定装置としては、実際のプラズマプロセスで用いられている装置と同様な装置で成膜及び測定を行うため、プラズマCVDの成膜装置に飛行時間型質量分析器(TOFMS)を組み合わせたものを使用したものでその概要について示し、併せて用いた光源、計測系を含む全体のシステムについても記す。次にこの装置を用いた測定結果について、シランプラズマ中の高次シランを検出した結果と、高次シラン分子の量を推定する手順について説明する。

これまでPIMS-TOFMS法は分光学的分野において理想的な環境下での分子やラジカルの反応性等の基本的な性質を調べるための手段として用いられており、その有効性は示されていたものの、プロセス診断法としての応用はこれまで全く試みられていなかった。最近になって、高次シランと同様に発光せず、かつやはり同じように多原子からなる金属及び気体のクラスターの研究に盛んに応用されてきている。しかしながらPIMSをプロセス診断法として用いたのはシランプラズマプロセスに限らず本研究が初めてであり、PIMSを中心としてシランプラズマ中の高次シランを高感度に検出するためのシステムを構築した点は本研究独自の試みである。

### 2.2 光イオン化法

電氣的に中性な原子、分子、ラジカルはイオン化ポテンシャル以上のエネルギーを光によって与えることによりイオン化することができる。このようなイオン化の方法を光イオン化といい、かなり古く1950年代からこの種の研究が行われてきた。光イオン化の研究はまずいろいろな分子のイオン化エネルギーを正確に求める目的で始められた<sup>1)</sup>。

イオン化の方法としては光によるイオン化の他に熱によるもの、化学反応を利用するもの、電子衝撃を利用するものがある。光イオン化法と比較すると、まず、実際に対象

となる原子、分子、ラジカルのイオン化ポテンシャルが7-12 eV程度であることを考えると<sup>2)</sup>、熱によるイオン化は現実的ではない。次に化学反応を利用するイオン化はひとつの原子、分子、ラジカルにのみ注目し、その分光学的情報を得る際には有効な場合があり、現実にもそのような研究もなされている<sup>3)</sup>。しかしながらこの方法でのイオン化はイオン化源として用いる化学種（主に原子）がその場を乱す原因となるため特に本研究の様なプロセスのその場を診断する際には適しているとはいえない。一方電子衝撃によるイオン化については、これまでもプロセス診断への応用がいくつか試みられている。イオン化用の電子を生成する電子銃は連続的に電子を生成するため電場の変調のみで質量分析を行うことのできる四重極質量分析器との組み合わせで行うのが最も一般的であり、プロセス診断としても用いられてきたシステムである<sup>4)</sup>。電子衝撃イオン化と光イオン化は実際のイオン化ポテンシャルを決める実験を行うにあたって本質的な違いがあることがWigner<sup>8)</sup>、Wannier<sup>9)</sup>、Geltman<sup>10)</sup>らの理論によって示されている。この法則は「threshold law」と呼ばれ、イオン化確率(P)はイオン化ポテンシャル( $E_i$ )付近においては入射エネルギーEに対してそのイオン化に関わる電子数をnとした時 $(E-E_i)^{n-1}$ に比例するという法則である<sup>11,12)</sup>。これによれば同じ一価のイオンを生成させる場合を考えると、光イオン化では出入りする電子数はイオン化される化学種から放出される電子の1個のみであるが、電子衝撃によるイオン化はイオン化に用いた電子があるためこれに関わる電子の総数は2個となる。したがってイオン化ポテンシャル付近のイオン化確率は光イオン化の場合定数となりステップ状に立ち上がるため、イオン化ポテンシャルの位置がより明らかとなる。これに対し電子衝撃イオン化ではイオン化確率は入射エネルギーに対して一次関数で立ち上がることになり、その立ち上がりの位置を実験から正確に判断することは困難である<sup>13)</sup>。

光イオン化のもうひとつの利点は、イオン化に伴って起こる分解反応を電子衝撃イオン化よりも抑制できる点である<sup>14)</sup>。高次シランの検出については、電子衝撃、光イオン化のいずれの過程においても同時にある程度の分解を伴うことは避けられない<sup>15,16)</sup>。しかしながら化学種をイオン化して検出することにより元の中性化学種を検出するという本研究の場合、分解の程度が大きいと得られるイオンのシグナルが意味を失う。故に同じイオン化するにしてもできるだけ分解を抑えたイオン化の方法をとる必要がある。分解を抑えてイオン化を行うためにはそのイオン化に必要なエネルギーであるイオン化ポテンシャルぎりぎりのエネルギーを与えることが望ましい。この観点から比較すると光イオン化は電子衝撃イオン化に比べて優位であると考えられる。これは電子と光のそれぞれの生成源の成熟度の差によるものである。電子の生成源である電子銃については、特別にエネルギー精度の良いものもあるが、通常診断用の四重極質量分析器に利用されているものについては数十eV程度のエネルギーのものをを用いるのが普通である。このような過大なエネルギーを入射すれば当然イオン化よりも分解過程が促進されてしまう。一方光源については技術の発展により現在ではかなり広い波長範囲をカバーしており、またレーザーの発明によりその取り扱いや波長選択も容易である。こうした様々な光源の中から適切なものを選択することにより光分解を極力抑えた光イオン化が可能になる。このようなイオン化ポテンシャル近くの光エネルギーを用いることにより分解を抑制し

たイオン化の方法は特にソフトイオン化法と呼ばれている<sup>17, 18)</sup>。こうしたいくつかの利点の反面、光イオン化法の欠点は光イオン化の断面積が電子衝撃に比べて小さいために検出感度が小さいことである。シランプラズマの原料ガスであるモノシランの場合、光イオン化断面積<sup>19)</sup>は電子衝撃のイオン化断面積<sup>20)</sup>に比べ2桁程度小さい。このため近年では光イオン化の光源としてより光量の大きく、波長選択が容易なレーザーによる光イオン化（レーザーイオン化）が主流となっており、このレーザーイオン化法を用いて固体表面や高分子、生体分子、環境試料の微量質量分析を行うレーザーマイクロプローブ質量分析法<sup>21)</sup>や、気相中の微量化学種の高感度検出などが行われている。それらの例の中にはレーザーイオン化により $10^{19}$ 個中の1個の原子を検出したという結果も報告されている<sup>22)</sup>。このように光イオン化法を行うに当たっては強力な光源を用いるとともに全体として十分な検出システムを構築することにより高い検出感度を得ることができる。

以上のような光イオン化の特徴を踏まえ、実際にシランプラズマ中の高次シランの検出が可能かどうかを検討した。高次シランについてはジシラン、トリシランなど比較的安定なガスでさえもその製造が難しいため、現状でも分光学的なデータが必ずしも十分ではないが、ペンタシランまでの高次シランのイオン化ポテンシャルは実験と計算とから、高次シラン分子のイオン化ポテンシャルは9.4-10.5 eV<sup>23)</sup>、高次シランラジカルはそれよりも小さい、7.6-8.2 eVと求められている<sup>15)</sup>。またシリコンのレーザーアブレーションによるシリコンクラスタの実験では水素原子を含まないシリコンクラスタのArFエキシマーレーザーによるレーザーイオン化検出が行われている<sup>24)</sup>。ArFエキシマーレーザーの一光子のエネルギーは約6.4 eVであるため一光子ではシリコン原子数が20個程度以下の小さなシリコンクラスタのイオン化ポテンシャルには到達しないため、二光子非共鳴イオン化による検出となっている。以上の報告からここで見積もられているイオン化ポテンシャルの値を踏まえて考えると、全ての高次シランについてArFエキシマーレーザーによる二光子非共鳴イオン化法により検出できる。多光子イオン化の場合は一光子イオン化に比べて光分解する可能性が高くなるがイオン化に用いる光量をできるだけ小さくすることで光分解を抑制したイオン化が行える可能性がある。シランプラズマ中の高次シランの量はジシランで $10^{13}$  cm<sup>3</sup>程度と推定されている<sup>4, 6)</sup>。過去の報告との比較から高次シラン検出の可能性を推測することは容易ではないが、エキシマーレーザーを使用することで十分にシランプラズマ中の高次シランを検出できると考えられる<sup>24, 25)</sup>。なお、これまで電子イオン化による質量分析法を用いてDCプラズマの診断が行われており、その結果によればシリコン原子を5個含むペンタシランまでの高次シランが検出されている<sup>4)</sup>。

### 2.2.1 飛行時間型質量分析装置

光イオン化法で検出した高次シランを質量分析する方法として本研究では飛行時間型質量分析器(TOF-MS)を使用した。TOF法は生成した高次シランなどのイオンを電場によって飛行管に引き込み、さらに電場によってイオンにエネルギーを与えることによって飛

行させ、質量が飛行時間によって分離されることにより質量分析を行う方法である。質量分析法としてはこのTOF法の他に四重極質量分析法(QMS)が比較的良好に用いられているが、二つの方法を比較してTOF法が優れている点は、第一に本質的に測定できる質量範囲に制限がないことである。本研究では最も小さい高次シランであるジシランを始めとしてできるだけ大きい高次シランを測定することが目的であるから、測定できる質量範囲が四重極の物理的な大きさによって制限されてしまうQMSは本研究には不相当である。この他にTOF法の優れている点としては時間分解能が高く、過渡的な現象が測定できる点、イオンの透過（検出）率が高いため微量分析に適していることなどが挙げられる<sup>26)</sup>。先に紹介した微量分析を行うレーザーマイクロプローブ法などでも質量分析法としてはTOFが用いられている<sup>21)</sup>。以上のような特徴を持つTOF法は本研究で目的とするシランプラズマ中の高次シランを診断する方法としてQMSよりも有効であると考えられる。

## 2.2.2 光イオン化光源

光イオン化の光源としてはArFエキシマーレーザー（193 nm、6.4 eV）を用いた。前節で述べたように光イオン化に伴う光分解を極力抑えるためには目的の化学種のイオン化ポテンシャルに近いエネルギーを持つものを用いることが好ましいが、ここで目的とする高次シランのイオン化ポテンシャルは前述のように8 eV程度であるから、このエネルギーを持つ光を高強度のレーザーによって発振することは容易ではない。このエネルギー範囲の光は真空紫外領域になるため、単体のレーザーでは発振できず、希ガスや金属蒸気などの媒質を用いて非線形効果による波長混合を行わなければならない。このような光源として四波混合発振装置などがあるが装置的に非常に複雑かつ高価であり<sup>27)</sup>、検出対象が簡単な装置で行う分子分光学の分野では分光学的な基礎データを得る目的で用いられている<sup>28)</sup>。本研究の場合、シランプラズマ中の種々の高次シランを検出することがまず第一の目的であり、また用いるプラズマCVD装置自体も複雑であることから、より簡単に扱うことのできる光源を使用する方が有効である。したがってシランプラズマ中に存在する化学種の検出は、全てレーザー多光子イオン化法で行った。

## 2.3 実験装置の構成

以上の考察によりシランプラズマ中に存在する高次シラン検出のため、ArFエキシマーレーザーイオン化を行い、TOFMSにより質量分析を行うための装置を製作した（図2.1）<sup>1)</sup>。実際のアモルファスシリコン膜の成膜に用いられるシランプラズマの診断を行うため、通常のプラズマCVDのチャンバー（成膜室）にTOFMS（質量分析器）を組み合わせた構成となっている<sup>29)</sup>。

プラズマとしては最もよく用いられている13.56 MHzの高周波によるプラズマで行っ

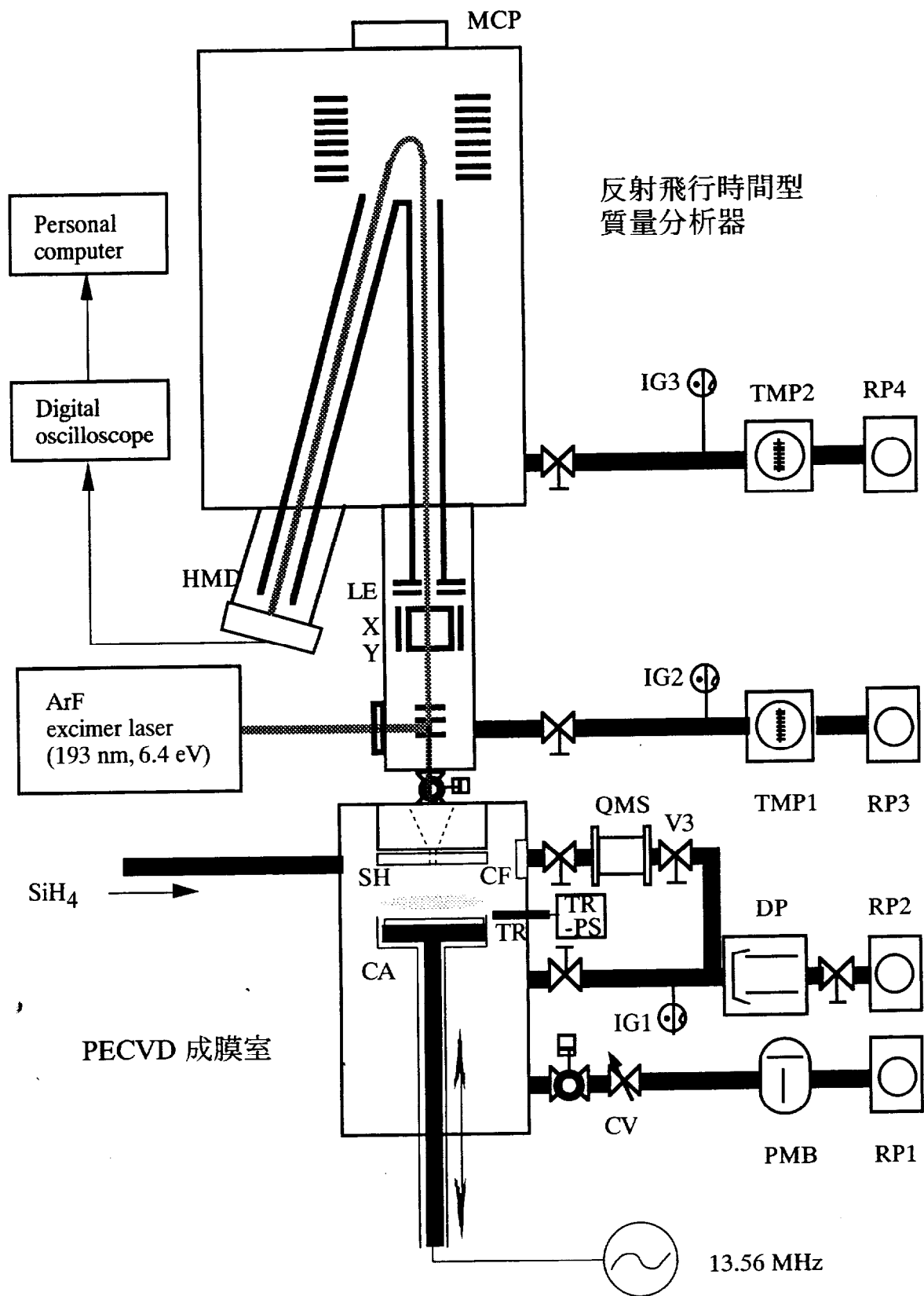


图 2.1 实验装置构成

た。成膜室の構造の中心はこのプラズマが発生する2枚1組の円形平行平板電極（直径112 mm）である。2電極のうちひとつは高周波電力の投入電極（カソード）、もうひとつは通常接地され、また成膜されるa-Si:H膜が堆積される基板が固定される電極（アノード）である。アノードは400℃まで加熱することができ、また必要に応じて直流バイアスがかけられるようになっている。また、これら二電極の間隔は0～120 mmの範囲で可変であるが、通常は40 mmに固定している。プラズマ中の気相成分はアノード電極の中心部分に設けた直径2ミリのオリフィスからサンプリングされる。

TOFMSはさらに大きく分けて2つの部分から成っている。ひとつは成膜室からサンプリングした気相成分を光イオン化するイオン化室であり、もうひとつはイオン化された粒子を質量分離する飛行管である。このふたつの部分はそれぞれ別の部屋構成となっており、それぞれターボ分子ポンプによって差動排気されているが真真空的に完全には隔絶されていない。PIMS測定中の真空度は成膜室の圧力に依存するが概ねイオン化室で $1 \times 10^5$  Torr、飛行管内で $1 \times 10^6$  Torrである。飛行管内の真空度が $10^6$  Torrよりも悪くなると飛行管内での質量分離が難しくなり、PIMSの測定が困難になるため、現状での測定の圧力上限は約200 mTorrである。

イオン化室にはイオン化された粒子を飛行管へ導くための電極が配置されている。成膜室からサンプリングされた粒子は1枚目と2枚目の電極の間でレーザーイオン化される。成膜室とイオン化室との圧力差からイオン化室におけるサンプリングガスの速度を計算すると本研究で行った範囲ではマッハ4～7となることから、サンプリングガスは超音速自由噴流である。自由噴流の時サンプリングガスの密度はサンプリングした地点から離れれば離れるほど減少するため<sup>30)</sup>、できるだけ成膜室に近い地点でイオン化することが検出効率を上げるために重要である。このことを考慮し、成膜室とイオン化室の間に設けた真空バルブとしてできるだけ薄いものを特注して用い、サンプリング地点からイオン化地点までの距離を13 cm程度まで抑えた構造とした。

さて、イオン化された正イオンはこれらの電極にかけられた電圧で発生する電場によってエネルギーを受け、飛行管へと導かれる。この部分の電極は三電極の構成になっているが接地された二段目の電極と一段目の電極にかけられた正電圧によってまずイオンは飛行管方向へと押し出される。三段目の電極は飛行管と同電位であり、-2.5 kV程度の負電圧がかけられているがこの電圧から与えられるエネルギーによってイオンは飛行管中を飛行する。これらの電極から与えられるエネルギーは同じ一価のイオンならば全て同じなので、各イオンが持つ運動エネルギーは全て等しい。ゆえに各イオンの速度の二乗と各イオンの質量が反比例することになり、各イオンの質量によって同距離を飛行するイオンの飛行時間は質量によって異なってくる。そこである点を時間の起点として到達するイオンを時間に対して測定すれば到達時間の違いから質量が分離され、質量分析を行うことができる。上で述べた二段加速はイオン化された場所の違いによる質量分解能の低下を抑制する効果がある。また迷光の影響を避けるため、飛行管として反射型のもを用いた。

飛行管の端点に到達したイオンは高質量用検出器(HMD)によって検出される。HMDはマイクロチャンネルプレート(MCP)、シンチレータ、光電子増倍管から成っており、イ

オンが衝突した衝撃でMCPから放出された電子はシンチレータによって光に変換され、最終的に光増倍管によって検出される。このような検出器は二段MCPと比較して初段のMCPに電圧をかけることができるためMCPが質量の大きいイオンでも十分な数の電子を放出でき、質量による検出感度の違いが小さい。

HMDからの信号はデジタルオシロに取り込まれるが、ランダムなノイズの影響を避けるためにこのオシロ上で一回の測定につき100~1000回の積算を行った。このようにして検出されたイオンシグナルのピーク数は最大50程度にもなるため、得られた質量スペクトルのデータをパソコンに転送して解析した。なお、PIMS測定はプラズマが発生してから最短でも3分程度の十分な時間が経過した後に行った。一回の測定につきオシロ上で積算時間が約10~100秒であることを考えると、以上のような手順で得られた質量スペクトルは時間平均された定常状態での量を表わしているものと解釈できる。

## 2.4 PIMS測定で得られる質量スペクトル

PIMS測定によって得られる質量スペクトルを図2.2に示す。プラズマなしの状態、モノシランガスのみで測定する(図2.2 a)と横軸の飛行時間に対していくつかのイオンピークが現われる。これらのピークは $\text{SiH}_4$ によるイオンのシグナルの他、水素によるシグナルである。次に良質なアモルファスシリコン膜を成膜するプラズマ条件でPIMS測定を行った(図2.2 b)。すなわち、モノシラン流量を5 SCCMとし、全圧30 mTorr、高周波投入電力密度 $0.01 \text{ W/cm}^2$ 、基板温度 $250^\circ\text{C}$ に設定して測定したところ、モノシランガスの分解パターンに加えガスのみでは現われなかった質量の大きなイオンのシグナルが3つのグループを成して検出された<sup>29)</sup>。イオンの質量と飛行時間の平方根との比例関係が成立していること、高分解能の質量スペクトル(図2.3)で見られる各イオングループ中のイオンシグナルのピーク数が各高次シランの最大飽和水素数+1に一致していることから、プラズマで新たに検出されたイオンの各グループはシリコンを2-4個含む高次シランからのシグナルによるものと解釈した。これらの高次シランはプラズマ気相中での2次反応を経て生成されたものと思われる<sup>9)</sup>。なお、各シグナルの時間半値幅は約40 nsであり、この条件下での質量分解能は $m=32$ において約700である。シグナル幅の分布の全てがイオン化地点の違いによるものだとすると、イオン化レーザーの時間幅=10 nsを考慮しても、その分布幅は約600  $\mu\text{m}$ となる。これは本実験でのイオン化地点でのビームウエストの計算値=約40  $\mu\text{m}$ と比べてもかなり大きく、イオン化レーザー光が十分に集光されていないことが原因と考えられる。

前節でも触れたようにここで用いたArFレーザーの光子では図2.2の範囲の質量を持つモノシラン及び高次シランを一光子イオン化することはできない。したがって得られたイオンシグナルは非共鳴の二光子イオン化によるものと考えられる。そのため図2.2の各シグナルの拡大図(図2.3、2.4)が示すように、明らかに光イオン化と同時に光分解の過程が起こっており、当初想定した分解を抑制したソフトな光イオン化は達成できていない。この光分解の影響はレーザー光強度を小さくすることにより抑制することがで

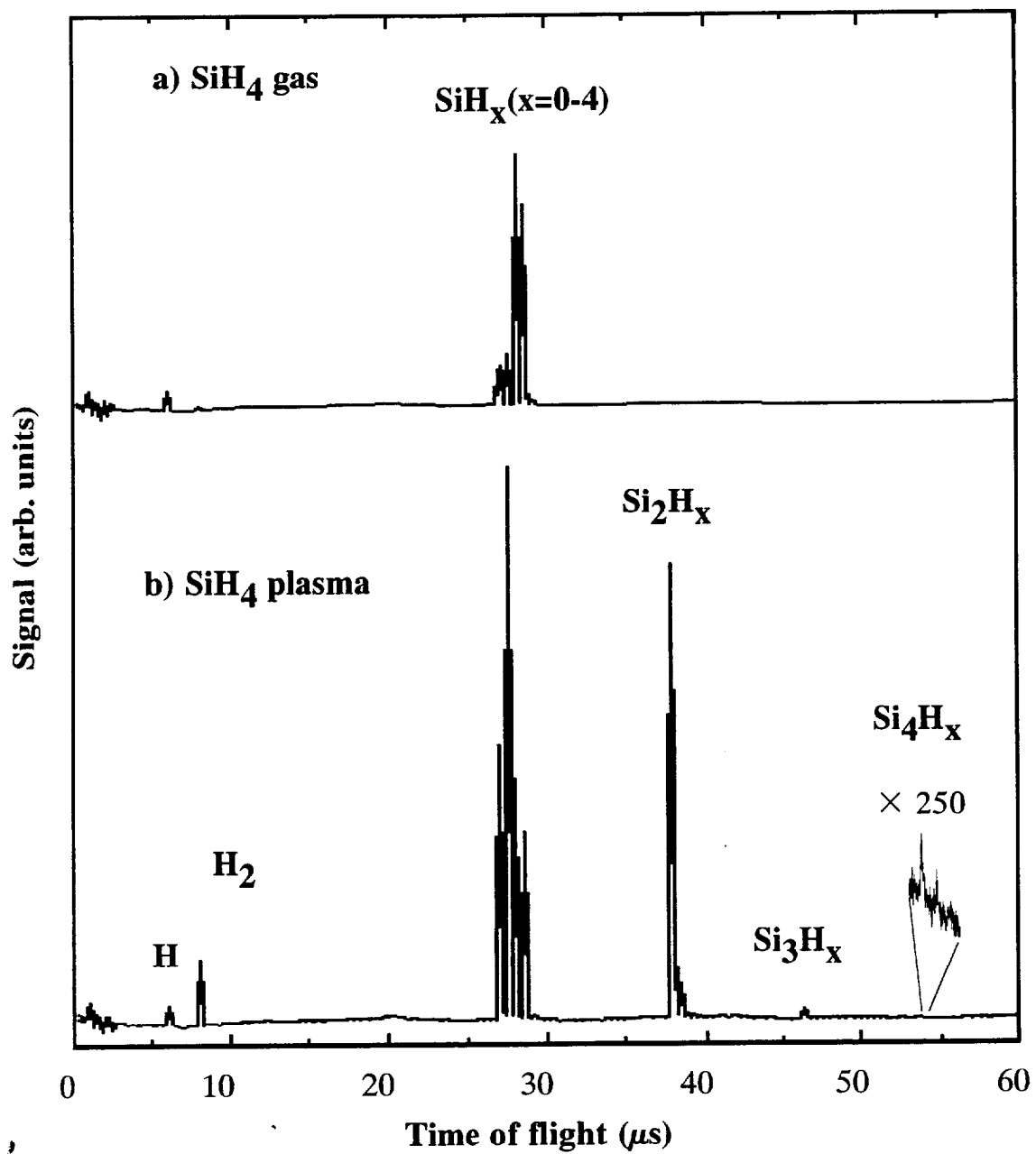


図 2.2 PIMSで得られる質量スペクトル  
 a) プラズマなし  
 b) プラズマあり

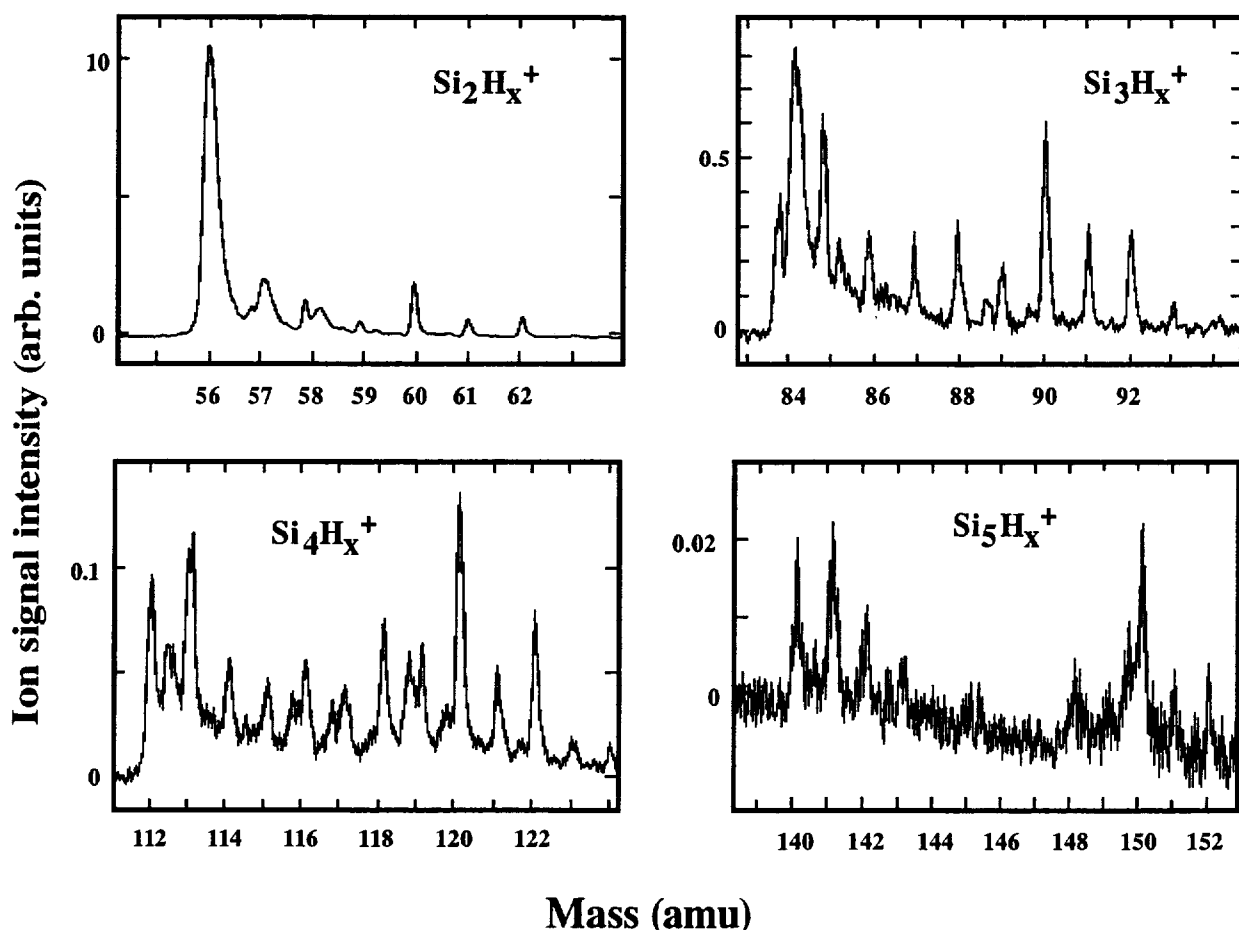


図 2.3 図 2.2 b) の質量スペクトル中の高次シラン部分の拡大図

きると考えられるため、次に質量スペクトルのレーザー光強度依存性を調べた (図 2.5)。各シグナルはいずれもレーザー強度の増加に対して強くなるが、レーザー光強度が  $10 \text{ mJ/cm}^2$  以上で飽和する傾向を示している。検出系の検知限界はこれよりも大きいから、このシグナルの飽和は検出系の限界によるものではなく、主としてイオン化レーザービーム中に存在するサンプリングガスの不足によるものと考えられる。このようなイオン化光強度に対するイオンシグナルの飽和は一般に非共鳴多光子イオン化の光強度依存性において見られる傾向である<sup>32)</sup>。イオンシグナルがレーザーに対して飽和する状況では飽和していないイオンシグナルとの強度の比較が難しくなるため、以降の PIMS 測定ではレーザー光強度 ( $10 \text{ mJ/cm}^2$ ) で測定した。なお、モノシラン系列 ( $m=28-32$ ) とジシラン系列 ( $m=56-62$ ) の各シグナルの相対強度を比べると、モノシラン系列の場合、レーザー強度に対して大きく変化せず、低強度でもあまり分解は小さくならないのに対し、ジシラン系列では低強度になるに従いより光分解が抑えられる傾向が見られている。モノシランについてはイオン化エネルギーよりも低いエネルギー位置に分解へ至る状態が多数存在するため低強度でも光分解が発生するものと思われる<sup>33)</sup>。これに対しジシラン

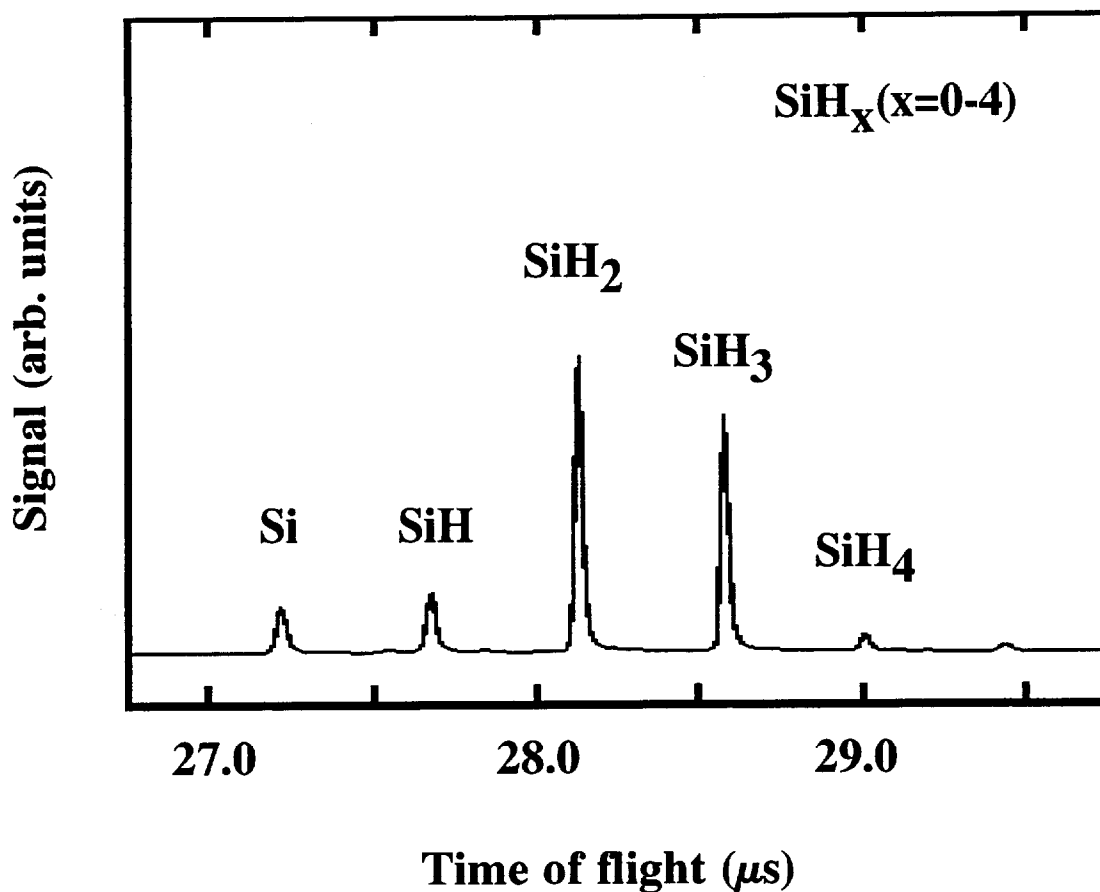


図 2.4 図 2.2 a) の質量スペクトル中の $\text{SiH}_x$  ( $x=0-4$ )の部分の拡大図

の場合はレーザー光強度を小さくすることによりある程度ソフトなイオン化が可能になったと考えられる。

## 2.5 イオンシグナルからの高次シラン量の推定

質量スペクトル中の高次シランのシグナルから、その成分の量を正確に求めることは容易ではない。例えば光イオン化に伴う光分解が起こらないとしても、各イオンシグナルからそれぞれの量を求めるためには、イオン化確率、イオンの質量分析器中の透過率、検出器の検出感度がわかり、かつイオンの出力の絶対値を測定することが必要である。

高次も含むシラン分子と同じ質量（シラン分子）のイオンシグナルとそれ以外のシグナル（ラジカル）のピークを比較すると、ラジカルのシグナルは殆どがシラン分子の分解によるものであると推測される（図 2.3、図 2.4）。一方シラン分子のイオンは、シリコン-水素結合の再結合が必要であるため、より大きい化学種から生成される確率は小

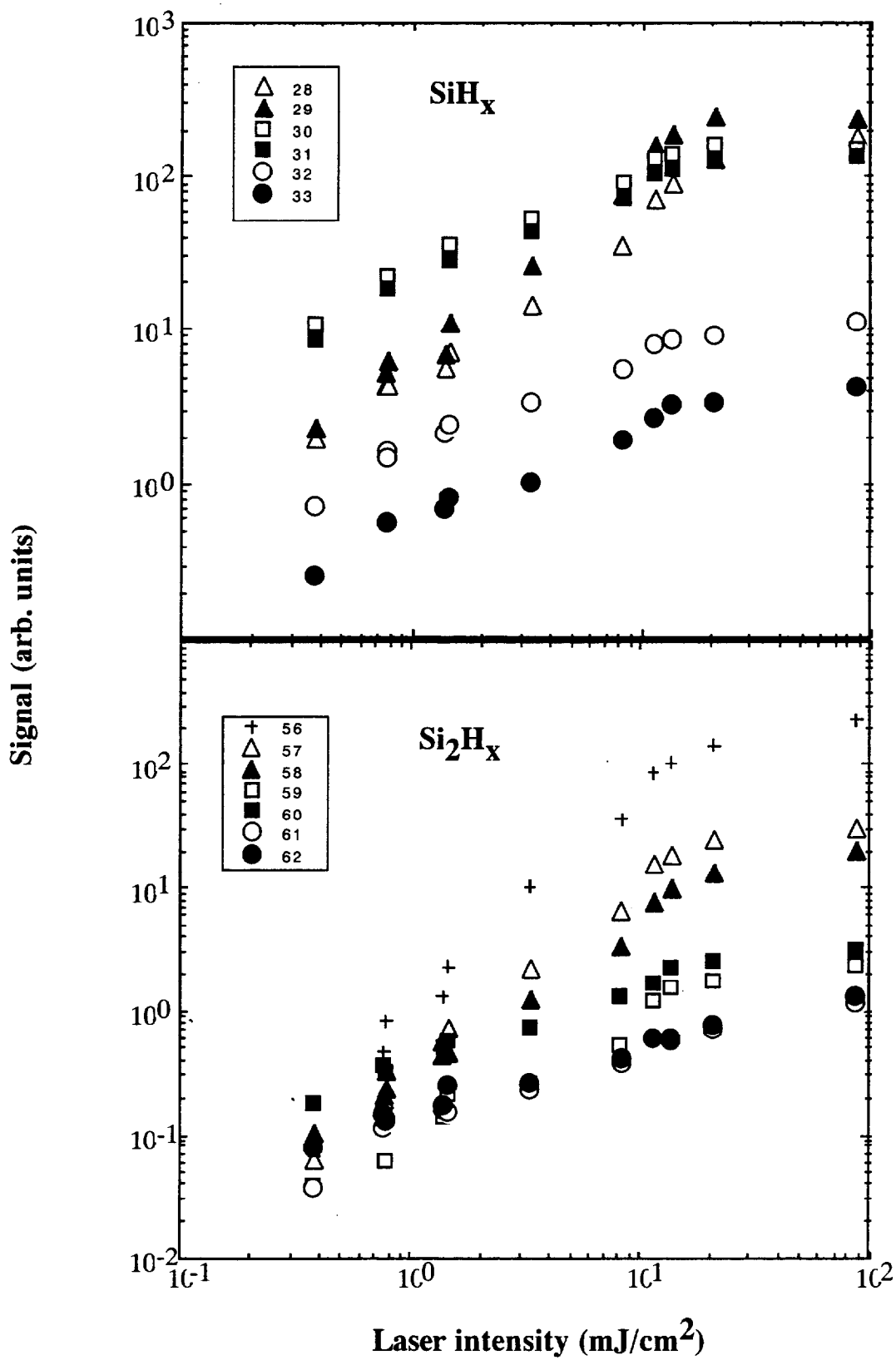


図 2.5 イオンシグナルのレーザー強度依存性

さい<sup>15)</sup>。したがってここでは高次シランのうち主に中性高次シラン安定分子（高次シラン分子）に注目し、その量の推定を試みることにする。なお、中性高次シラン安定分子とは全て単結合からなり、未結合手を持たない飽和水素シランを指す。

PIMSで得られるイオンシグナルからその量を推定する方法としては既知の圧力での測定結果と比較して求める滴定法とイオン化確率を仮定して換算する間接法の二つの方法で行った<sup>33)</sup>。まず滴定法では、入手できるガスである水素、モノシラン、ジシランについて、プラズマなしでそれぞれのガス1種類のみを成膜室に導入し、圧力を隔膜真空計（バラトロン）で測定しながら質量スペクトルの圧力依存性を調べた。その結果全てのガスについて各ガスの質量のピーク（ $m=2, 32, 62$ ）のシグナル強度は圧力に比例していることから（図2.6）、この圧力範囲においては図2.6を検量線とし、得られるイオンのシグナル強度から気相中の水素、モノシラン、ジシランの分圧が計測できることがわかった。このようにして求めた水素、モノシラン、ジシラン分子の検知下限はおよそそれぞれ $9 \times 10^9, 3 \times 10^{11}, 8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ である。

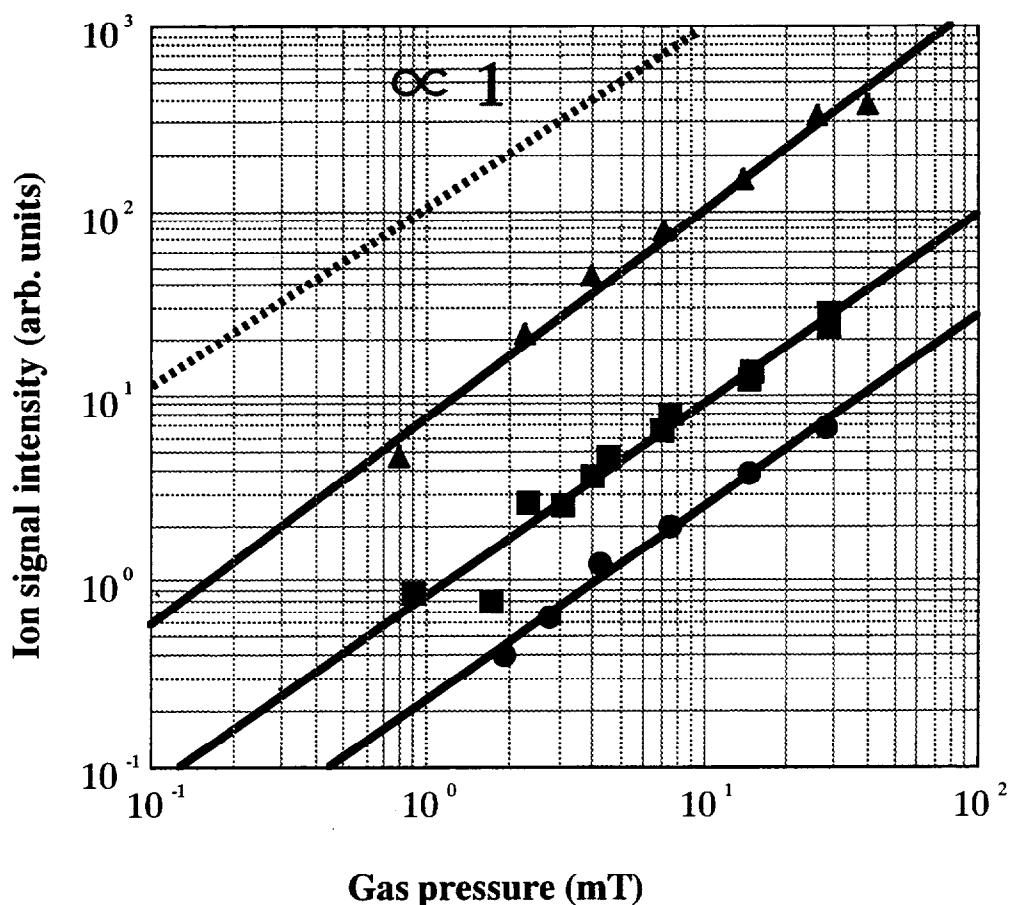


図 2.6 イオンシグナルの圧力依存性

▲: 水素 ( $m=2$ ), ●: モノシラン ( $m=32$ ), ■: ジシラン ( $m=62$ )

一方ガスとして入手できないために滴定法が適応できないトリシラン以上の高次シラン分子の量については、各高次シランの光イオン化確率を仮定し、滴定法により量の推定が可能なモノシランのシグナルと比較することにより求めた。高次シランの1光子光イオン化断面積については、ジシランの場合モノシランの約2倍であることが実験的にわかっているものの<sup>19, 34)</sup>、トリシラン以上の高次シランについては明らかではない。しかしながらメタン、エタン、プロパンと続く炭化水素の系列からの類推で考えれば、高次シランのイオン化確率は、シリコン原子数に比例すると仮定できる<sup>35)</sup>。この仮定によればn個のシリコン原子を持つ高次シランのイオン化断面積はモノシランの光イオン化断面積のn倍になる。一方図 2.6で見るとジシランのイオン化断面積はモノシランの約4倍であることから、この関係から推測するとn個のシリコン原子を持つ高次シランのイオン化断面積はモノシランの4(n-1)倍になる。これらの違いは一電子イオン化と本研究の非共鳴二光子イオン化過程というイオン化プロセスの違いによることが考えられる。

以上のような仮定から求めた光イオン化断面積を用い、滴定法で推定できるモノシラン、ジシランからのシグナル強度との相対比較からトリシラン以上の高次シランの量について推定した。全圧80 mTorrのシランプラズマ中に存在する、高次シランを含む安定分子の量を推定すると、水素、モノシラン、ジシラン、トリシラン、テトラシラン、ペンタシランの量はそれぞれ $4 \times 10^{14}$ ,  $7 \times 10^{14}$ ,  $3-5 \times 10^{13}$ ,  $2-6 \times 10^{12}$ ,  $3-9 \times 10^{11}$ ,  $4 \times 10^{10} - 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ となった<sup>36)</sup>。サイズが大きくなるにつれて光イオン化確率の推定値は仮定の違いによる差が大きくなるが、ここで検出されている最も大きいサイズの高次シランであるペンタシランでも1桁以内の差である。ジシラン分子 ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) はモノシラン分子の0.1-1%程度と見積もられ、この値はこれまで報告されている値と比べて大きな差はない<sup>6)</sup>。

得られた高次シラン分子の量について考察すると、ジシランの場合、その密度は中性ラジカルとして最も多い $\text{SiH}_3$ ラジカルと比べてもかなり大きい。シランプラズマ中の $\text{SiH}_3$ ラジカルは $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 存在し、主たる成膜種であると言われている<sup>37)</sup>。各化学種の成膜への寄与度は成長表面へのフラックス（流束）と表面での反応確率の積に比例すると考えられるが<sup>37)</sup>、このうち流束は気相中に存在する密度に大きく依存することから、気相中で大きな密度を占める高次シランは成膜に大きく寄与していることが考えられる。高次シランの分子については、表面での反応性が低いため成膜への寄与が小さい可能性もある。しかしながら、高次シラン分子と高次シランラジカルの割合が、モノシランとモノシリコンラジカル（シリコン原子を1個含むラジカル）との割合と同程度と仮定すると、気相中に高次シランラジカルはモノシリコンラジカルの0.1-1%存在すると考えられる。現状のa-Si:H膜の膜質は、膜全体の原子密度が $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ に対して欠陥密度が $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度であり<sup>38)</sup>、原子 $10^6$ 個のうちの1個の欠陥が問題となっていることから考えても、全ラジカルのうち0.1-1%を占める高次シランラジカルは決して無視できない存在である。

## 2.6 まとめ

はじめに高次シランの検出法としてどのような分析法が最も適しているかを検討した。中性高次シランは発光しないため、従来プラズマプロセスとしてよく用いられている発光分光法では検出できない。その点を考慮し、発光しない化学種でも検出できる光イオン化質量分析法を採用した。イオン化としては電子イオン化も考えられるが、電子イオン化では生成する電子の最低エネルギーが光に比べて大きくなり、イオン化と同時に化学種の分解の割合が大きくなるので好ましくない。以上の考察によりシランプラズマ中の高次シラン検出には光イオン化飛行時間型質量分析が最適であると判断し、プラズマCVDチャンバーと飛行時間型質量分析器とを組み合わせさせた装置を製作し、PIMS測定によって高次シラン検出を試みた。その結果、モノシラン流量5SCCM、基板温度250℃、放電電力密度0.01 W/cm<sup>2</sup>、全圧30 - 200mTorrという良質なa-Si:H膜を作成する条件下でPIMS測定によりジシラン、トリシラン、テトラシラン、ペンタシランを検出することに成功し、シランプラズマ中に中性高次シランが存在することを確認した。

高次シラン検出の場合、光イオン化のレーザー強度を抑えてPIMS測定を行うと光イオン化に伴って起こる光分解を低減させることが可能であるが、完全に分解を抑制することはできなかった。こうした状況を踏まえ、特にシランプラズマ中に存在する高次シラン分子の密度について、実際のガス量と比較する滴定法及び光イオン化断面積を仮定してモノシランとの比較により求める間接的な方法の2つの方法で推定を行った。その結果、良質膜を作成するプラズマ条件においてシランプラズマ中にジシラン、トリシラン、テトラシラン、ペンタシランがそれぞれ $10^{13}$ ,  $10^{12}$ ,  $10^{11}$ ,  $10^{10}$  cm<sup>-3</sup>程度存在することがわかった。すなわち高次シランはプラズマ気相中で少なくとも1%以上存在し、a-Si:H膜の成膜過程であるシランプラズマプロセスにおいて重要な成分であることを明らかにした。

以上のようにPIMSを用いることによりプラズマ気相中の水素、モノシラン及び高次シランの量について評価することが可能であり、したがってPIMS測定はシランプラズマ中の中性高次シラン検出のプラズマ診断法として有効であることが示された。

## 参考文献

- 1) K. Watanabe: J. Chem. Phys. **26**, 542 (1957).
- 2) 田中、小谷野: 化学と工業 **19**, 113 (1966).
- 3) A. G. Harrison: "Chemical Ionization Mass Spectroscopy", CRC Press, FL, (1983).

- 4) S. Vepřek, K. Schopper, O. Ambacher, W. Rieger and M. G. J. Vepřek-Heijman: *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1935, (1993).
- 5) J. M. Jasinski: *J. Vac. Sci. & Technol.* **A13**, 1935 (1995).
- 6) J. R. Doyle, D. A. Doughty and A. Gallagher: *J. Appl. Phys.* **68**, 4375 (1990).
- 7) P. A. Longeway, R. D. Estes and H. A. Weakliem: *J. Phys. Chem.* **88**, 73 (1984).
- 8) E. P. Wigner: *Phys. Rev.* **73**, 1002 (1948).
- 9) G. H. Wannier: *Phys. Rev.* **90**, 817 (1953).
- 10) S. Geltman: *Phys. Rev.* **102**, 171 (1956); *ibid.* **112**, 176 (1958).
- 11) J. D. Morrison: *J. Appl. Phys.* **28**, 1409 (1957).
- 12) E. M. Clarke: *Can. J. Phys.* **32**, 764 (1954).
- 13) R. Robertson and A. Gallagher: *J. Phys. Chem.* **59**, 3402 (1986).
- 14) F. P. Lossing and I. Tanaka: *J. Chem. Phys.* **25**, 1031 (1956).
- 15) T. Motooka, P. Fons, H. Abe and T. Tokuyama: *Jpn. J. Appl. Phys. part 2* **32**, L879 (1993).
- 16) J. E. Johannes and J. G. Ekerdt: *J. Appl. Phys.* **76**, 3144 (1994).
- 17) R. F. Herzog and F. F. Marmo: *J. Chem. Phys.* **27**, 1202 (1957).
- 18) H. Hurzeler, M. G. Inghram and J. D. Morrison: *J. Chem. Phys.* **28**, 76 (1958).
- 19) K. Kameta, M. Ukai, R. Chiba, K. Nagano, N. Kouchi, Y. Hatano and K. Tanaka: *J. Chem. Phys.* **95**, 1456 (1991).
- 20) H. Chatham, D. Hils, R. Robertson and A. Gallagher: *J. Chem. Phys.* **81**, 1770 (1984).
- 21) F. Adams and T. Mauney: "Advances in Mass Spectrometry", ed. J. F. J. Todd, John Wiley & Sons Ltd., New York, (1985).

- 22) G. S. Hurst, M. H. Nayfeh and J. P. Young: Appl. Phys. Lett. **30**, 229 (1977).
- 23) H. Bock, W. Ensslin, F. Fehér and R. Freund: J. Am. Chem. Soc. **98**, 668 (1976).
- 24) K. Fuke, K. Tsukamoto, F. Misaizu and M. Sanekata: J. Chem. Phys. **99**, 7807 (1993).
- 25) T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers and R. E. Smalley: J. Chem. Phys. **74**, 6511 (1981).
- 26) 嘉藤, 最上, 内藤: 質量分析 **35**, 186 (1987).
- 27) 宮崎, 佐藤: 電気学会雑誌 **105**, 525 (1985).
- 28) 築山: 分光研究 **36**, 137 (1987).
- 29) A. Suzuki: Trans. of the Mat. Res. Soc. of Japan, **Vol. 20**, 400 (1996).
- 30) D. H. Levy: Ann. Rev. Phys. Chem. **31**, 197 (1980).
- 31) M. Tsuda, S. Oikawa and K. Sato: J. Chem. Phys. **91**, 6822 (1989).
- 32) S. Sekine, K. Kokubun, S. Ichimura and H. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. part 2 **32**, L1284 (1993).
- 33) A. Suzuki: Proceedings of 13 th international symposium on plasma chemistry, Peking University Press, Beijing, **Vol. 2**, p. 493 (1997).
- 34) K. Kameta, M. Ukai, N. Terazawa, K. Nagano, Y. Chikahiro, N. Kouchi, Y. Hatano and K. Tanaka: J. Chem. Phys. **95**, 6188 (1991).
- 35) J. W. Otvos and D. P. Stevenson: J. Am. Chem. Soc. **78**, 546 (1956).
- 36) A. Suzuki: Appl. Phys. Lett. **73**, 3836 (1997).
- 37) N. Itabashi, N. Nishiwaki, M. Magane, S. Naito, T. Goto, A. Matsuda, C. Yamada and E. Hirota: Jpn. J. Appl. Phys. part 2 **29**, L505 (1990).
- 38) 菊池誠監修: "アモルファス半導体の基礎" (1982).

## 第3章

# 高次シランイオンの検出

### 3.1 序

シランプラズマ中には中性の原子、分子、ラジカルの他に正負のイオンも存在する。通常良質なアモルファスシリコン膜を作成する条件でのイオン密度については詳細な報告が多くはないが、中性ラジカル密度と比較して5桁以上少ないものと推測されている<sup>1, 2)</sup>。

しかしながらイオンの反応性は中性ラジカルと同等かそれ以上に大きいため<sup>3, 4)</sup>、プラズマ中で起こる反応においてイオン重要な役割を果たす可能性がある。具体的にはa-Si:H膜の成膜への寄与<sup>5)</sup>や微結晶の生成<sup>6)</sup>、気相中のシリコン粒子の生成<sup>7)</sup>との関連が指摘されている。

第2章では電氣的に中性な成分を光イオン化して検出するPIMS測定法について取り扱った。それに対し本章では中性高次シラン分子検出に用いた飛行時間型質量分析装置で光イオン化せずに、パルス電圧を引加することによりシランプラズマ中に存在する高次シランイオンを検出した結果について述べる。

### 3.2 イオン検出法

図 3.1にイオン検出時の測定システムを示す。中性化学種を光イオン化してPIMS質量分析する際には成膜室の気相に存在している正イオンはイオン化室中の押し出し電極が正に引加されているためこれによって反発されてしまい、質量分析の飛行管へ送り込むことができない。また、正イオンをTOFMS分析によりイオンの質量スペクトルを測定するためには、ある時間を基点としてイオン束を同時刻に飛行管に送り込むことが必要である。中性化学種の分析の場合、光イオン化のレーザーパルスがTOFの時間的基点となるが、イオンはそのままの状態でもイオン化することなく検出可能であるため、レーザーパルスに替わるTOFの時間的原点が必要である。そこで正イオンを効率良く一度に飛行管に送り込み質量分析を行うため、時間的原点として押し出し電極に引加する電圧として100  $\mu$ s程度のパルス電圧を用いた。押し出し電圧がない場合正イオンはランダムに飛行管に飛び込み、飛行時間による質量分離ができず質量分析を行うことができない。図 3.1のように押し出し電極に引加する電圧としてパルス電圧を用いると、イオン化領域に存在する正イオン束はこのパルス電圧が押し出し電極にかかっている瞬間に正電圧によって飛行管方向へと送り込まれるため、押し出し電圧がかかった瞬間をTOFの時間

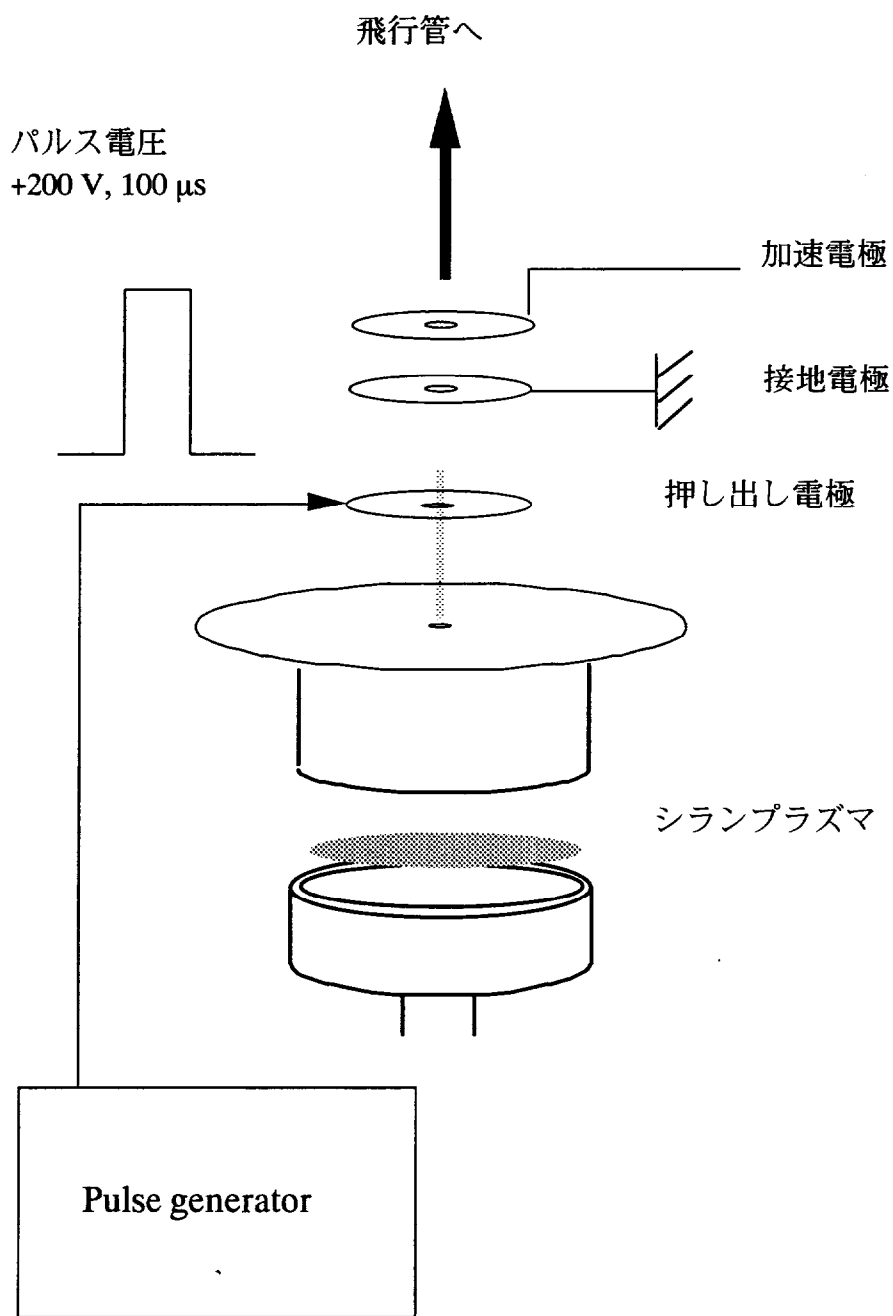


図 3.1 イオン検出時のシステム

的原点として正イオンの質量分析が行える<sup>8)9)</sup>。パルス電圧は電圧としては中性化学種の時と同様の200 Vを用いた。また検出効率と質量分解能向上のため押し出し電極に引加するパルス電圧のパルス幅としては装置限界で最大の100  $\mu$ sを用いた。この時間幅は飛行時間から質量に換算して $m=390$ 程度に相当し、これが現状のシステムで測定できるイオンの質量限界である。

### 3.3 イオン質量スペクトル

上記の方法で測定したシランプラズマ中のイオンによる典型的なイオン質量スペクトルを図3.2に示す。プラズマの条件は良質なa-Si:H膜を作成する条件下で測定した。含まれているシリコン原子の数毎にイオンシグナルピークが現われ、中性分子を光イオン化して得られるスペクトルと同様な、高次シランによるイオンシグナルを含む質量スペクトルが得られた。このことは押し出し電極へのパルス電圧引加により、特定の時間中にイオン化領域にある正イオンのみが十分に、かつ同時に飛行管に送り込まれることにより、飛行時間分離による質量分析が可能になったことを示している。押し出し電圧の時間幅は前節で述べたように約100  $\mu\text{s}$ と各イオンシグナルの幅 (約40 ns)に比べてかなり大きい。にもかかわらず十分な質量分離ができたのは、押し出し電圧がかかった瞬間にイオンが効率良く同時に飛行管に導入することができたことによるものと考えられる。

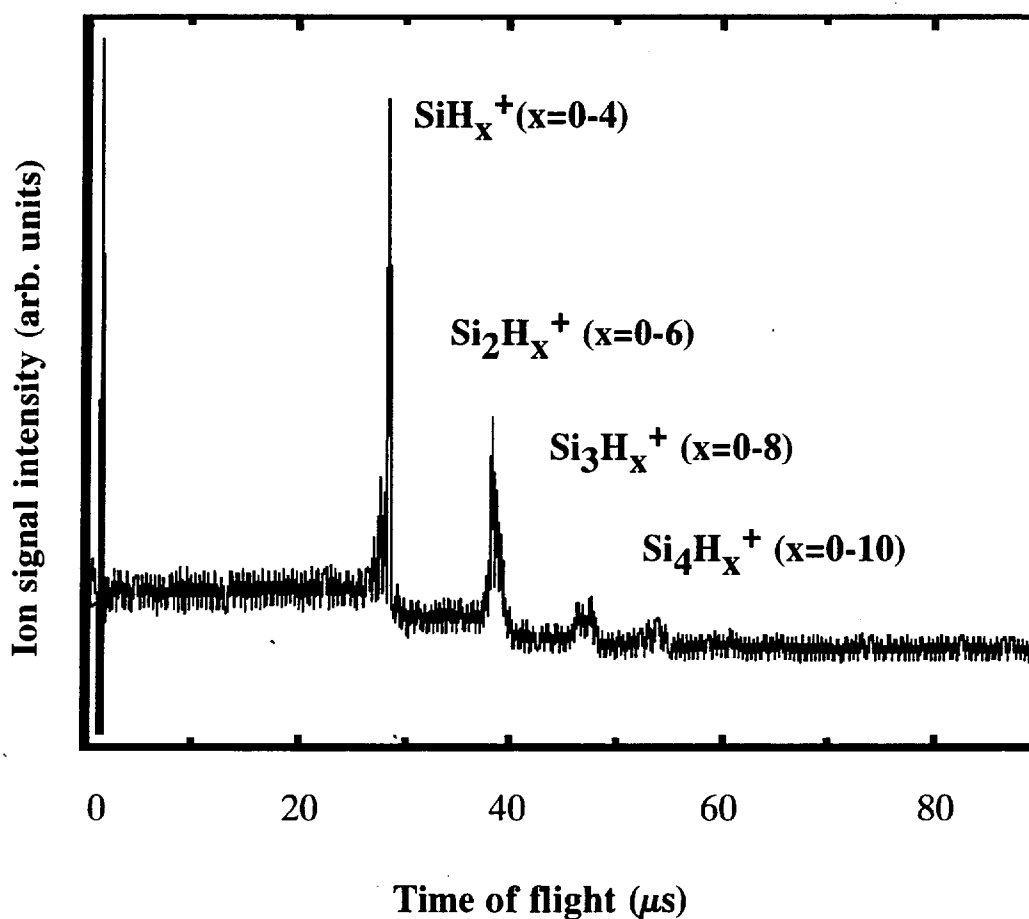


図 3.2 プラズマ中のイオンの質量スペクトル

各イオンシグナルの飛行時間はレーザーイオン化の際のレーザーパルスを起点とした飛行時間とほぼ同じであるが、質量分解能は質量が大きい程PIMS測定と比べて悪くなる。例えばSi<sub>3</sub>のTOFでのPIMSによる分解能は約1200であるのに対し、イオン測定では約240程度である。

得られたスペクトルからプラズマ中のイオン量を簡単に推定する。推定するにあたり、イオン測定においては、パルス電圧によって図 3.1中の押し出し電極と接地電極間領域（両電極間距離=10 mm）にある全てのイオンがTOFMSへとサンプリングされるものと仮定する。一方これに対応する中性化学種のPIMS測定の際のサンプリングの範囲が2章で考察したイオン化光の絞りサイズ（=0.6 mm）であるとする、各測定においてTOFMSへ送り込まれる対象となる成分の体積はそれぞれ10×3.1×1.0 mm<sup>3</sup>、0.6×0.6×2.0 mm<sup>3</sup>となり、イオン測定の検出感度は中性化学種のPIMS測定に比べて31/0.72=約43倍高いことになる。このイオンと中性化学種に対する感度の違いを考慮し、前節で定量したモノシランガスと比較する。PIMS測定においてサンプリング領域の全ての粒子がイオン化された時の値が図 2.5のイオン化光強度依存性に見られるモノシランのイオンシグナルの飽和値に相当すると仮定すると、最も強いピーク強度であるSiH<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンの量のモノシランに対する比率は約0.009%となる。このイオン比率でイオン密度を見積もると6×10<sup>10</sup> cm<sup>-3</sup>となり、従来の報告より1桁程度高く<sup>1,2)</sup>、報告されているシランプラズマ中の電子密度よりも1、2桁高くなっている<sup>10)</sup>。

### 3.4 高次シランイオン生成過程

図 3.2のイオンの質量スペクトルにおいて注目すべき点は質量の大きい高次シランイオンの割合が質量の小さいものと比較してかなり多いという点である。中性分子の場合シリコン原子の数がひとつ増加する毎に高次シラン分子の量は約1桁ずつ減少し、テトラシランの量はモノシラン分子に対してその0.1%である。一方イオンの場合、プラズマ条件にも依存するが、高次シランイオンの量はモノシリコンイオンと比較して同程度のオーダーである。以上の結果は従来の報告の傾向とも一致している<sup>11,12)</sup>。イオンの成長反応（クラスタリング）については反応定数等精力的に研究がなされており<sup>3,13)</sup>、クラスタリングは主としてイオンと中性SiH<sub>4</sub>分子との反応で成長すると考えられている<sup>11)</sup>。また、イオンを利用することにより粒子を効率良く生成するため、イオンをトラップしながら粒子成長を行う手法も試みられている<sup>14)</sup>。

しかしながら中性ラジカル及びラジカルイオンのモノシランとの反応における反応速度定数をそれぞれ比較しても両者の間に大きな差は認められない<sup>3,15)</sup>。このことは中性高次シランと高次シランイオンの生成反応の速度は大きく変わらないことを意味している。したがって高次シランイオンの割合が大きいことの原因としては生成過程とは異なる過程を考える必要がある。イオン質量スペクトルで高次シランの割合が多くなるのは中性の高次シランとして生成した成分がプラズマ中において電子衝突によりイオン化される量が増えることによるものとして説明できる。高次シランはサイズが大きくなるにした

がってイオン化確率が大きくなる<sup>16)</sup>。また高次シラン分子のイオン化エネルギーはジシランからペンタシランの範囲で約9.4-10.5 eVであるが、高次シランのサイズの増加に伴って小さくなるため<sup>17)</sup>、プラズマ中に存在する電子イオン化可能な電子の密度は、電子密度のエネルギー分布から考えて高次シランのサイズが大きくなるにつれて増加する<sup>18)</sup>。実際のイオン化可能な電子密度の増加を定量することは、プラズマ中の電子密度のエネルギー分布が明らかでないことなどからも困難であるが、イオン化可能な電子が増加したために高次シランのイオン化がプラズマ中において促進されたことがプラズマ中においてより大きいサイズの高次シランイオンの比率が高くなった原因であると思われる。

### 3.5 まとめ

飛行時間型質量分析器を用いてシランプラズマ中に元々存在するイオンの検出と質量分析を行った。イオン化領域におけるイオンの押し出し電圧として時間幅で約100  $\mu$ s、200Vのパルス電圧を用いることにより通常は反発されて到達しない正イオンを質量分析器の飛行管に引き込み、シランプラズマ中のイオンの質量分析が可能であることを示した。この方法により中性分子をPIMS測定して得られる質量スペクトルと同様なイオン質量スペクトルが得られた。各イオンの飛行時間は中性分子の場合とほぼ同じであるが、質量分解能は質量が大きくなるにつれて低下した。イオン質量スペクトルからのイオンの定量は容易ではないが、PIMS測定で求めたモノシランの量との比較から推定するとイオンの量は中性分子に比べ約4桁小さく、 $10^{10}$   $\text{cm}^{-3}$ であった。また中性高次シランに比べイオンでは質量の大きい高次シランイオンのモノシリコンイオンに対する比率が大きかった。これはプラズマ中において、高次シランのサイズが大きくなるにつれてイオン化断面積が増加し、かつイオン化エネルギーが減少するためにイオン化に寄与できる電子の密度が高次シランのサイズとともに多くなることによるものである。

### 参考文献

- 1) A. Matsuda and K. Tanaka: *Thin Solid Films* **92**, 171 (1982).
- 2) A. A. Howling, J.-L. Drier and C. Hollenstein: *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1341 (1993).
- 3) T-Y. Yu, T. M. H. Cheng, V. Kempter and F. W. Lampe: *J. Phys. Chem.* **76**, 3321 (1972).
- 4) T. M. H. Cheng, T-Y. Yu and F. W. Lampe: *J. Phys. Chem.* **78**, 1184 (1974).

- 5) E. A. G. Hamers, W. G. J. H. M. van Sark, J. Bezemer, W. F. van der Weg and W. J. Goedheer: "Amorphous Silicon Technology" ed. by M. Hack, E. A. Sciff, S. Wagner, A. Matsuda and R. Schropp (Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1996), p. 461.
- 6) A. Matsuda: *J. Non-Cryst. Solids* **59 & 60**, 767 (1983).
- 7) M. Shiratani, H. Kawasaki, T. Fukuzawa, T. Yoshioka, Y. Ueda, S. Singh and Y. Watanabe, *J. Appl. Phys.* **79**, 104 (1996).
- 8) R. Grix, U. Grüner, G. Li, H. Stroh and H. Wollnik: *Int. J. Mass Spec. and Ion Proc.* **93**, 323 (1989).
- 9) J. K. Gibson: *J. Phys. Chem.* **98**, 6063 (1994).
- 10) K. Kato, S. Iizuka, G. Ganguly, T. Ikeda, A. Matsuda and N. Sato: *Jpn. J. Appl. Phys. part 1* **36**, 4547 (1997).
- 11) I. Haller: *Appl. Phys. Lett.* **37**, 282 (1980).
- 12) C. Hollenstein, A. A. Howling, C. Courteille, D. Magni, S. M. Scholz, G. M. W. Kroesen, N. Simons, W de Zeeuw and W. Schwarzenbach: *J. Phys. D* **31**, 74 (1998).
- 13) M. L. Mandich and W. D. Reents, Jr: *J. Chem. Phys.* **95**, 7360 (1991).
- 14) H. Murakami and T. Kanayama: *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2341 (1995).
- 15) G. Inoue and M. Suzuki: *Chem. Phys. Lett.* **122**, 361 (1985).
- 16) J. W. Otvos and D. P. Stevenson: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 546 (1956).
- 17) H. Bock, W. Ensslin, F. Fehér and R. Freund: *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 668 (1976).
- 18) P. Kocian: *J. Non-Cryst. Solids* **35 & 36**, 195 (1980).

## 第4章

### 高次シランのプラズマ条件依存性

#### 4.1 序

この章ではさまざまなプラズマの条件変化に対する高次シランの変化について明らかにし、各種のプラズマ条件依存性からプラズマ中の高次シランの役割について考察する。シランプラズマによって作成されるa-Si:H膜はその作成条件によって得られる膜質が大きく変化するが、プラズマの条件変化に対する高次シランの挙動についてはこれまで十分に調べられていない。プロセス中での高次シランの役割を明らかにするためにはまずそのプラズマ条件依存性を調べる必要がある。

そこで基本的なプラズマプロセスの作成条件であり、かつa-Si:H膜の膜質に大きな影響を与えるいくつかの条件に対し高次シランがどのように変化するかを調べた。具体的には膜質に与える影響が大きいパラメータである放電電力と基板温度を変化させてPIMS測定を行った。また微結晶生成法として用いられる、原料ガスのモノシランを水素で希釈する水素希釈法において高次シランの水素希釈率依存性を明らかにした。さらにシリコンパウダーの生成を抑制する効果があると考えられているプラズマ変調法に注目し、プラズマ変調に対する高次シランの変化について調べた。それぞれの条件変化に対する高次シラン量の変化から、その生成過程とより大きいシリコンパウダーの生成過程について考察した。

#### 4.2 放電電力依存性

シランプラズマを発生させる高周波放電電力はa-Si:H膜の膜質に大きく影響を与える条件である。一般に放電電力が大きくなるとモノシランの分解が進み成膜速度は速くなる<sup>1,2)</sup>。しかしながら同時にプラズマ中にシリコンパウダーが発生し、放電電力とともにその量が増加するため<sup>3)</sup>、a-Si:H膜中に取り込まれる確率が高くなる。パウダーが膜中に取り込まれるとa-Si:H膜の膜質は悪化するため、実際にプロセスに使われる放電電力は成膜速度と膜質との兼ね合いにより決定される。

13.56 MHzのグロー放電プラズマを用い、モノシラン流量5 SCCM、全圧80 mTとし、基板温度は最適値である250℃に設定した。この条件で放電電力を1W (0.01 W/cm<sup>2</sup>) から100W (1 mW/cm<sup>2</sup>) まで変化させてPIMS測定を行った。放電電力に対してシランプラズマ中に存在する高次シラン分子を含む中性分子の量をプロットすると図4.1のように

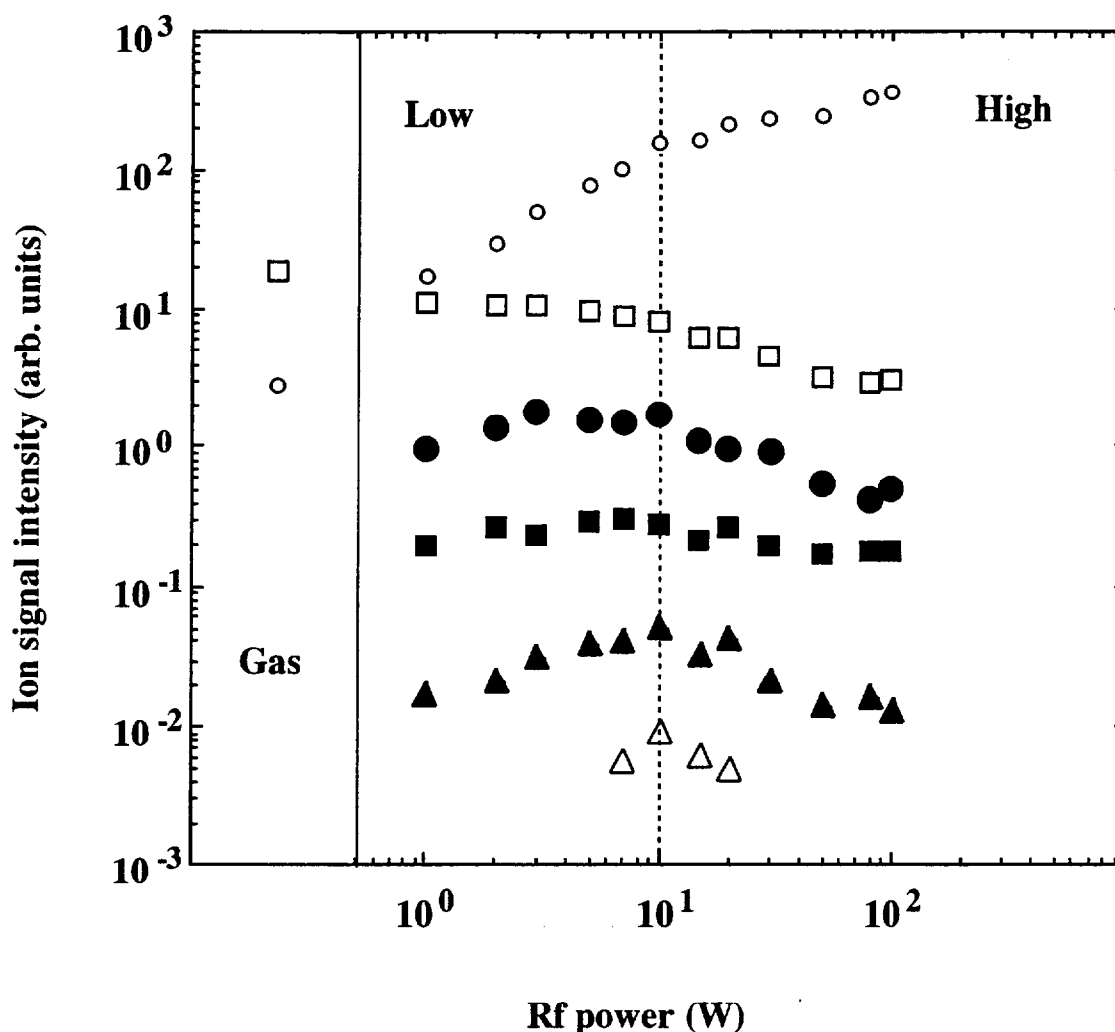


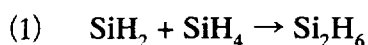
図 4.1 シランプラズマ中の分子の相対密度のrf電力依存性

○: H<sub>2</sub>, □: SiH<sub>4</sub>, ●: Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ■: Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, ▲: Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, △: Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub>

なる<sup>4)</sup>。放電電力が増加するにつれモノシランの分解が進むため、プラズマ中のモノシランの量は放電電力の増加に対して減少し、反対にこの分解の生成物で発生したと思われる水素分子は増加している。これに対して高次シラン分子は放電電力に対しいずれも同様な傾向を示している。すなわち、放電電力が1Wから増加するに従いジシラン、トリシラン、テトラシラン、ペンタシランはいずれも増加する。増加傾向は10Wまで続くが、10Wを超えると減少し始め、100Wでは最も少なくなる。以上のように高次シランは放電電力10Wを境として異なる傾向を示している。このような高次シランの放電電力依存性は測定を行った全ての圧力範囲 (30-80 mTorr)で同様であった。

得られた結果から高次シラン生成について考察すると、まず10W以下における変化については比較的容易に推測することができる。高次シランは原料ガスであるモノシランと、その分解によって生じる原子、ラジカル、イオンといった活性種との反応によって

生成される<sup>9)</sup>。シランプラズマ中における各高次シラン個々の生成反応については必ずしも明らかではないが、例えばジシランの生成反応としては、モノシランガスとシリレンラジカルの反応と、シリルラジカルの再結合反応が考えられている<sup>6-8)</sup>。



いずれにせよ放電電力の増加によりモノシランの分解が進むことにより生じる活性種の量は増加するから、活性種の量に比例して高次シランの生成反応が促進されているものと考えられる。

一方放電電力が10W以上での高次シランの減少についてはより大きな粒経を持ち、成膜されるa-Si:H膜の膜質を悪化させるシリコンパウダーとの関連で興味深い。前述したようにシリコンパウダーは放電電力が大きくなるにつれてその発生量が増加する。しかしながらここで得られた結果では、そのパウダーの元となると考えられる高次シランはそれに反する傾向となっている。もしシリコンパウダー生成が、高次シラン生成と同様な過程で進行するならパウダーの量が多い条件では高次シラン分子の量も多くなるはずである。したがって高次シランの生成反応とパウダーの生成過程とはかなり異なるものと考えられる。本研究と同様なサンプリング方法で、DCプラズマ中の高次シランを分析した実験の報告によれば<sup>9)</sup>、放電直流電流密度の増加にともない本研究と同じく高電流密度での高次シランが減少している。この報告では高次シランの減少と同時により大きい直径数10 nmの粒子の生成が観測されている。このように高放電電力下では高次シランはより大きいサイズのクラスターへの転換が速やかに起こるものと考えられ、この転換のためにラジカル生成が多いのにもかかわらず高次シラン分子の量が減少するものと推測される。

ここでモノシラン分解の減少傾向をさらに詳細に見ると放電電力が増加するに従いプラズマ中のモノシランの量が減少するが、10 W以上ではその減少傾向がさらに大きくなり、モノシランの分解がより促進されていることがわかる。この分解促進の理由としてはプラズマの発生形態そのものが変化したことによるものと考えられる。放電電力が小さい時には電子は主に両電極間の中央に近い部分でガスとの衝突、分解することにより消費される。電子密度は放電電力が増加するにつれて増加するが、電子密度が高くなるとカソード電極への電子の衝突が増加し、カソード電極表面から二次電子が放出される。この二次放出によりプラズマ中の電子密度が増大することによりモノシランの分解が飛躍的に加速されるものと考えられる。このような電子が加速的に発生する状態にあるプラズマは $\gamma$ プラズマと呼ばれる<sup>9)</sup>。

放電電力に対する高次シランの減少傾向が10W以上で起きていることから、この高次シランの減少はモノシランの分解促進と同じくプラズマの $\gamma$ 効果によるものとも考えられる。 $\gamma$ 効果により増加した電子密度は当然高次シランの分解も加速する。例としてジシランを原料ガスとしたジシランプラズマの系において、放電電力が0.03 mW/cm<sup>2</sup>から0.12 mW/cm<sup>2</sup>に増加するとジシランの分解速度は約5倍加速される<sup>10)</sup>。したがって他の高

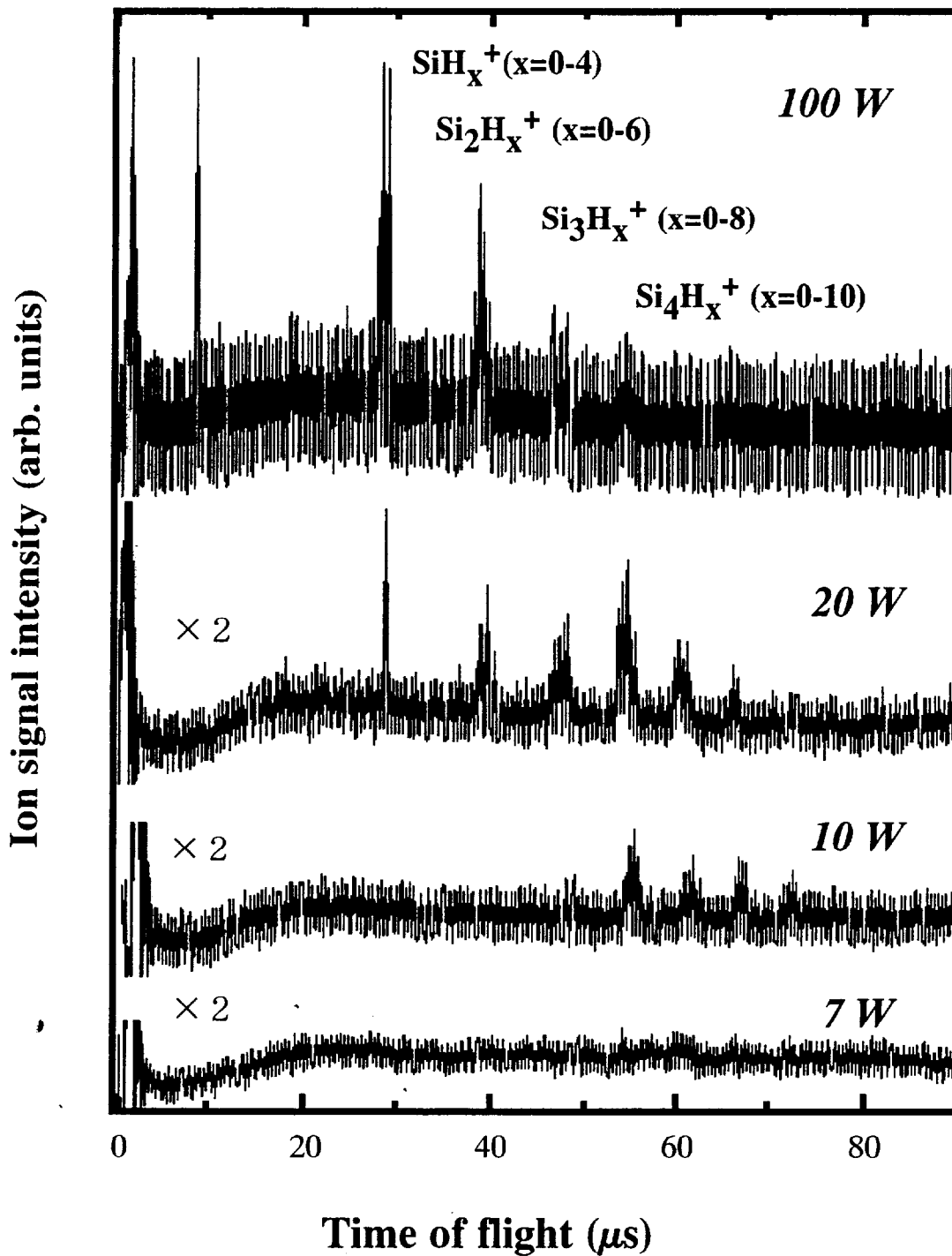
次シランについても $\gamma$ 効果による分解は促進されるものと思われる。

さらに高次シラン分子の生成という観点から考察すると、放電電力10W以上ではモノシランの分解が促進された状態にあることを考慮する必要がある。原料ガスの分解促進により生成するラジカルの量は多くなるが、高次シラン生成反応に原料ガスが大きく関与しているとすれば原料ガスの急激な減少は結果として生成する高次シランの減少につながることも考えられる。実際にLIFによる $\text{SiH}_2$ ラジカルのrf電力依存性を調べた報告では、高放電電力の時には $\text{SiH}_2$ ラジカルの原料ガスとの反応による減少が抑制されている<sup>9)</sup>。高放電電力下ではモノシランが不足するためにジシランの生成反応が促進されないとするれば、ジシランの生成反応としては上記の反応(1)が主要な反応であることを示しているといえる。このように、放電電力依存性の結果からはジシランからペンタシラン程度の高次シランの生成はラジカルを主とした逐次反応によるものと考えることが妥当である<sup>6-8)</sup>。

もし高次シラン生成反応とそれよりも大きいクラスター及びシリコンパウダー生成反応が同程度の速度であるならば、パウダー生成の激しくなる10W以上の高放電電力においても高次シランは増加するはずである。しかしながら実験的には逆に放電電力の高いところでは高次シランは減少している。10W以上の高放電電力における高次シランの減少がより大きなクラスターへの転換反応によるものとする、そのようなクラスター及びシリコンパウダー生成過程は高次シランの生成反応よりもかなり速い反応であると考えられる。パウダー生成過程におけるこの急速成長反応は反対の電荷を持つ成分同士が起こす反応であり、具体的にはプラズマシース領域において正のプラズマポテンシャル中に滞留している負に帯電した比較的大きな成分に正帯電した小成分が凝集する反応であるとされている<sup>11)</sup>。この静電引力と凝集による反応は複雑であるが、水素化シリコンイオンや中性ラジカルとモノシランとの反応に比べて速い反応であると思われる<sup>12, 13)</sup>。

得られた高次シラン分子の放電電力依存性の結果と併せて考えると、プラズマ中での高次シランは凝集反応に関わるシリコンパウダーの前駆体となっているものと思われる。実際、第3章で説明した方法を用いてイオンの放電電力依存性を調べたところ、図4.2のようにモノシリコン及び高次シランの正イオンは放電電力に対して単調に増加し、特に10W以上ではその量が大きくなった。したがってシリコンパウダーを発生させる凝集反応は、これらの大量に発生したイオンによるものと推測される。

本研究で検出された最も大きな中性高次シラン分子のサイズはペンタシランであり、それ以上の大きさのシリコンクラスターは直径数100nmサイズのシリコンパウダーを含めて検出されなかった。これはここで求めた質量スペクトルが、時間平均の結果として測定されるものであり、得られる高次シラン分子の量はプラズマ定常状態での量であることによるところが大きい。パウダー生成には10~100 msの時間が必要であると考えられており<sup>14)</sup>、現在の測定系ではこのような1レーザーショットの時間スケール(=10 ns)に比べて長い時間オーダーで散発的に発生するようなパウダーを補足することは難しい。また本測定では基板側であるアノード電極直下からガスをサンプリングしているが、パウダーはこの位置とは異なり、両電極から少し内側に入ったプラズマシースの部分で最も多く生成するため、元々サンプリングされるガス中に存在するパウダーの量は比較的

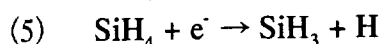
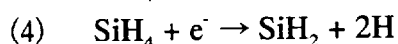
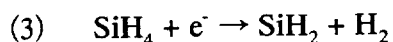


・ 図 4.2 シランプラズマ中のイオン質量スペクトルのrf電力依存性

少ない可能性もある<sup>14)</sup>。

本節の最後に放電電力依存性の結果からa-Si:H成長表面における表面反応に関わる知見について考察する。分解したモノシランの量に対してPIMS測定から求めた水素ガスの量との関係をプロットすると図4.3のようになる。図からわかるように測定した圧力のほとんど全ての範囲で水素ガスの量はモノシランの分解量に対して2乗に近い割合で増加している。

モノシランの初期分解反応では下記のような反応が考えられている。



上記反応のうち(3)は電子衝突に伴う振動エネルギーの移動により比較的小さいエネルギー(2.7 eV)で発生する<sup>15)</sup>。また、(4)と(5)では反応に要する電子エネルギーは反応(5)の方が(4)よりも小さい。しかしながらプラズマ中に存在する電子のエネルギーには条件によって異なる分布を持ち、電子数がそれぞれのエネルギーによって異なるため、モノシランの分解過程としては上記の反応が混在して起こっているものと思われる<sup>6,15)</sup>。SiH<sub>3</sub>ラジカルの生成を考えると、PIMS測定で得られたH<sub>2</sub>のシグナルが全てモノシランの初期分解反応(3)によって生じたものとは考えにくい。したがって測定された水素ガスはモノシランの初期分解による生成の他に、a-Si:H膜の成長表面からの脱離によるものをかなりの割合で含んでいるものと考えられる。水素原子の収支で考えれば、初めのモノシラン中の原子数比4:1=400%が膜中では約10%までに低下するから、モノシランの初期分解だけでなく成膜までの全ての過程において水素は何らかの過程で放出されていることは自明である。水素原子は非常に反応性が高い一方、水素分子は安定であるから、成長表面で他の水素原子と結合することにより水素分子として気相中に放出されるものと考えられる<sup>16)</sup>。成長に伴って起きる成長表面からの水素分子の放出は当然プラズマが存在するときのみに発生するから、モノシランの分解によって生成した水素分子と、成長表面から放出される水素分子をPIMS測定によって明確に区別することは難しい。成長表面を覆っている水素分子の挙動に関しては、軽水素の同位体である重水素を用い、赤外反射吸収分光法(IR-RAS)によって調べられている<sup>17)</sup>。それによると軽水素シランプラズマで作成したa-Si:H膜の成長表面に存在する厚さ数Åの水素は、重水素プラズマからの重水素原子と10秒程度で完全に入れ替わる。この時元の成長最表面に分散して存在した軽水素原子はプラズマからの重水素原子か表面上の軽水素原子と結合し、水素分子として表面から脱離されたものと考えられる。このIR-RASの結果からもa-Si:H膜の成長表面からは水素の放出が盛んに起こっていることが明らかであるが、さらにこの水素脱離反応は最終的に、得られるa-Si:H膜の膜構造を通して膜質にも大きな影響を与えることが予測される。

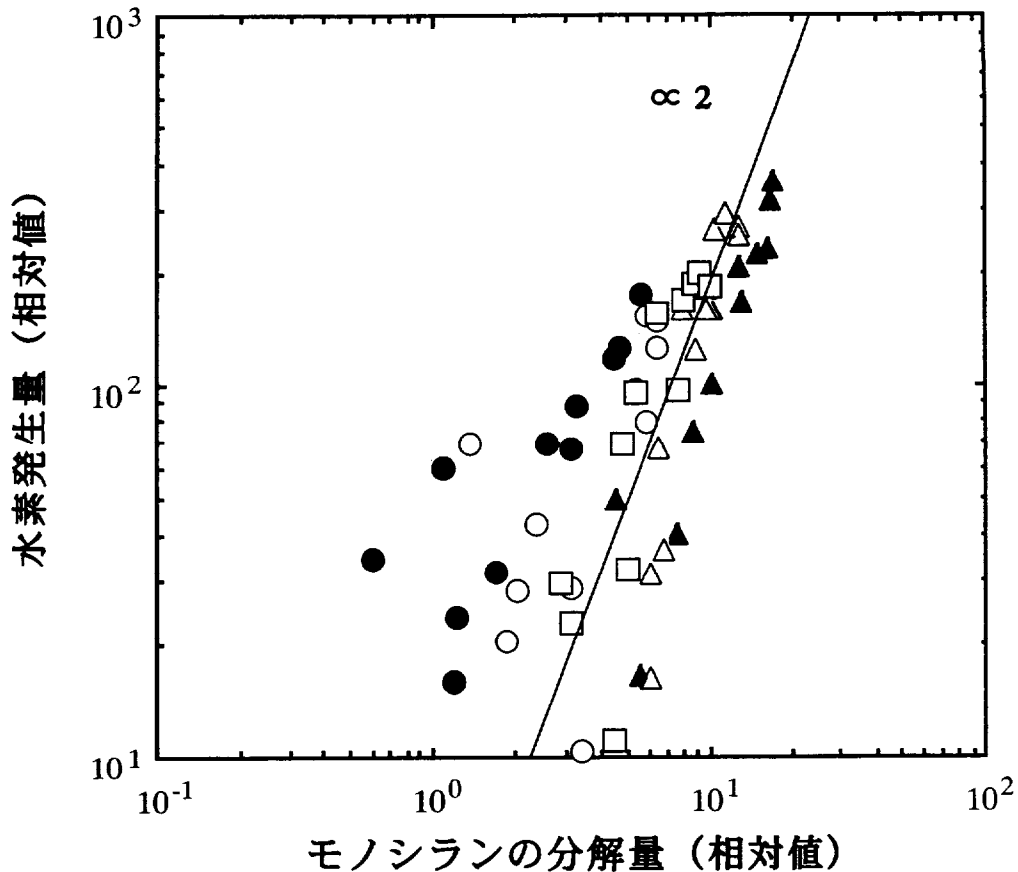


図 4.3 モノシランの分解量に対する水素発生量  
 ○: 30 mT, ●: 40 mT, □: 50 mT, ■: 60 mT, ▲: 70 mT, △: 80 mT

### 4.3 基板温度依存性

純モノシランプラズマを用いて作成する場合、基板温度は放電電力同様得られる a-Si:H 膜の膜質に大きい影響を与える条件である。これまでの研究の結果、最適基板温度は約 250°C であることがわかっている。a-Si:H 膜の欠陥密度で比較すると 250°C で作成した場合、その値は  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  台であるのに対し、基板温度室温で作成した場合は  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  台にまで増加する<sup>18)</sup>。これによって a-Si:H 膜の重要な物性である光伝導率には数桁の違いが現われるため、基板温度は a-Si:H 膜の膜質を大きく左右する条件である。

250°C が最適温度となる理由としては、これよりも低温では十分なエネルギーが与えられないため成膜の最終段階である表面反応が十分に進まないために膜中の未結合手、すなわち欠陥密度を十分に抑制することができないためと考えられている。一方 250°C よりも高温、特に 350°C 以上では成長表面を覆っている水素原子の熱脱離が促進されることによりやはり膜中の欠陥密度が多くなり膜質が悪化すると説明される<sup>19)</sup>。しかしながら、欠陥生成反応及び消失反応を含む膜成長の具体的な表面反応の詳細は不明であり、

最終的な欠陥密度を決定するメカニズムについては必ずしも明らかではない。

基板温度はアノード電極の表面でもある、基板ホルダーを取り付ける台座内にあるヒーターを熱源とし（図 2.1参照）、温度コントローラにより基板ホルダー（アノード）部分を $\pm 1^\circ\text{C}$ 以下の精度で一定に制御した。PIMS測定のためのサンプリング用ピンホールはこの基板ホルダーとヒーター台座の中心にあり、ガスはここを通過してサンプリングされる。この装置では基板温度は室温から $400^\circ\text{C}$ まで調節できるため、上述した最適温度 $250^\circ\text{C}$ を含む $\text{a-Si:H}$ 膜の膜質の基板温度依存性の重要な部分をカバーすることができる。

まず、基板温度が成膜室中の原料ガス圧力に与える影響を調べるため、プラズマなし、モノシラン流量 5 SCCM、全圧 30 mT 一定の条件で、室温から $350^\circ\text{C}$ まで、約 $50^\circ\text{C}$ ごとに基板温度を変化させてPIMS測定を行った。基板温度に対して成膜室中に存在するモノシラン分子からのイオンシグナルをプロットしたものを図 4.4に示す。図 4.4からわかる

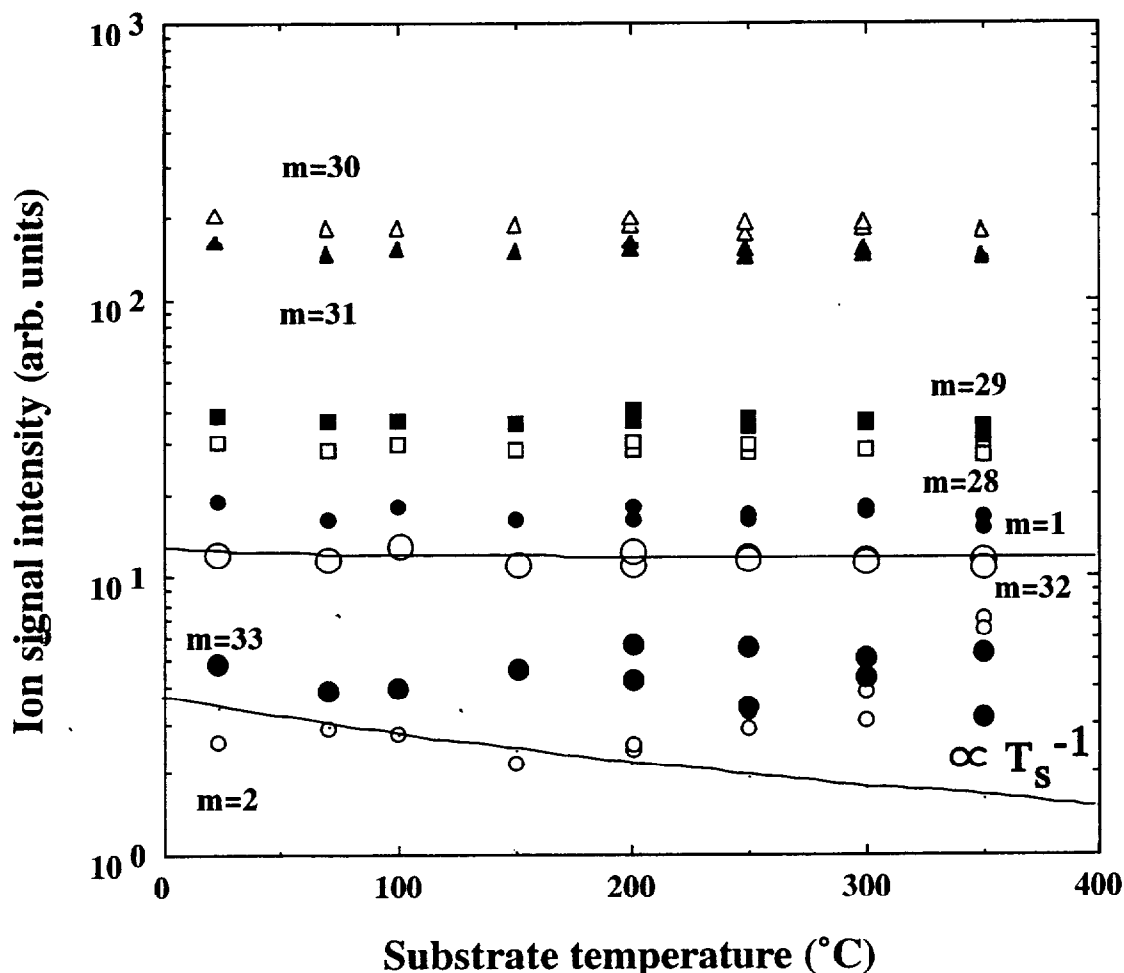


図 4.4 成膜室中のモノシランガスからのPIMS測定の基板温度依存性

ように基板温度が上昇するにつれて $m=32$ のイオンシグナルは若干減少する傾向にあるが、ほぼ等しい値を示している。少なくともモノシランによるシグナルは、図4.4中に示したシャルルの法則から導かれる基板温度の逆数プロットからは大きく外れている。この結果から、全体として一定容量の成膜室中に存在する一定圧力のモノシラン分子の量は基板温度によらずほぼ一定であることがわかる。

次に放電電力を10 Wとし、室温から350°Cまで50°Cごとに基板温度を変化させてPIMS測定を行った。基板温度に対してシランプラズマ中に存在する高次シラン分子を含む中性分子の量をプロットしたものを図4.5に示す。検出された全ての高次シランは基板温度が高くなるにしたがって減少する。一方モノシランは基板温度が低いところで顕著な

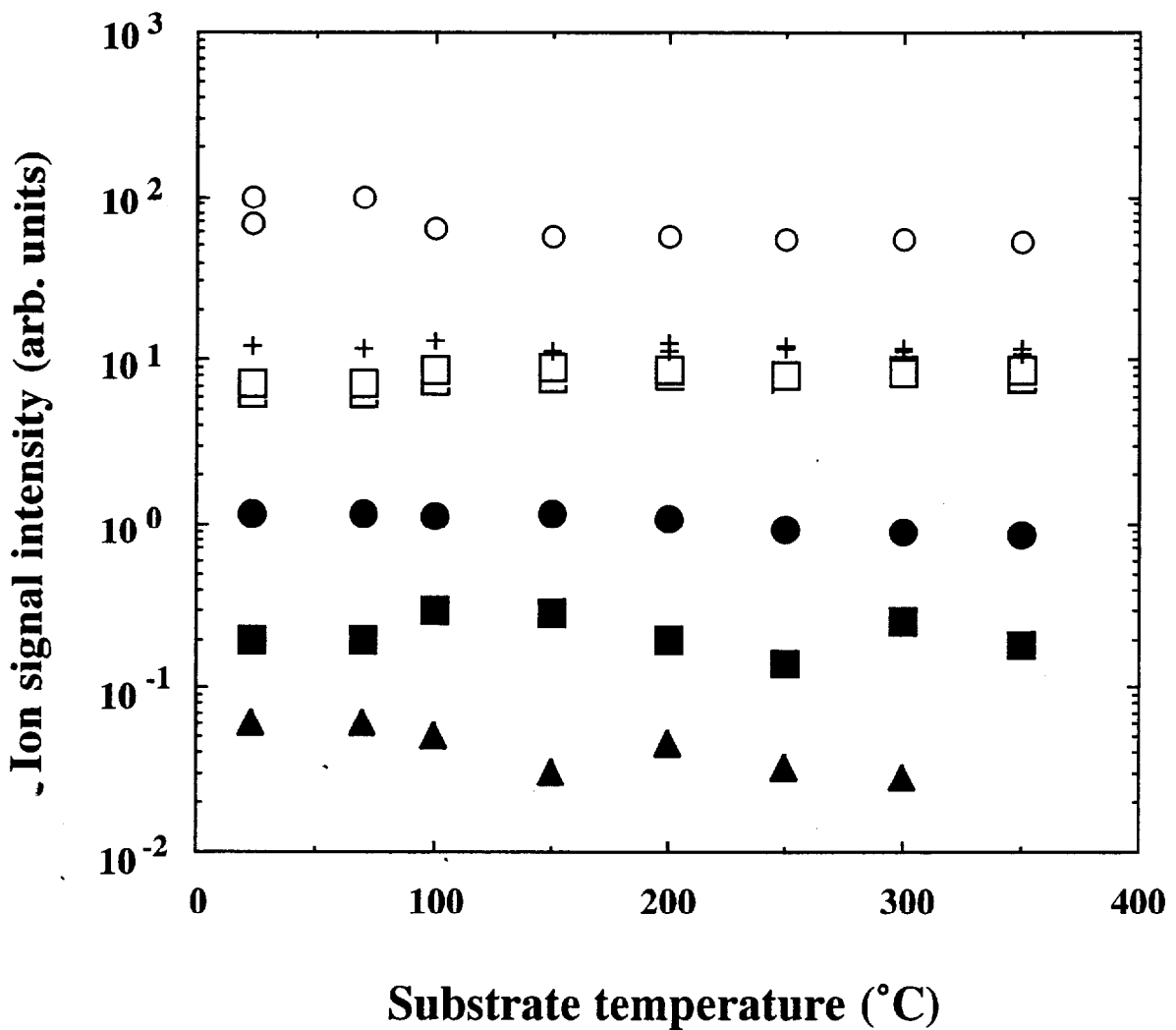


図4.5 シランプラズマ中の分子の相対密度の基板温度依存性  
 ○: H<sub>2</sub>, □: SiH<sub>4</sub>, ●: Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ■: Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, ▲: Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>  
 +: プラズマなしでのSiH<sub>4</sub>

減少が見られている。図4.5中にプラズマなしでのモノシランのPIMS測定の結果を同時にプロットしたが、プラズマの有無でのモノシラン分子の差、すなわちプラズマによるモノシランの減少量から推測すると、低温でのモノシランの減少はモノシランの分解が大きいことによるものと考えられる。逆に基板温度が高くなるにつれて分解は小さくなるが、このことが基板温度が高いところでの高次シランの減少の原因であると考えられる。

基板温度によって分解の量が異なるのはプラズマが発生する電極間に存在するモノシランの量が基板温度によって変化することによるものである。両電極のうち基板設置側であるアノード電極は成膜室の中で最も温度が高くなる部分であるから、電極間におけるガス密度は基板温度の影響を受け易く、基板温度が高くなるほど電極間のモノシランガスの密度は減少する。CARSによるプラズマ中のガスの温度測定の結果によれば、気相中のガスの温度分布は熱源である基板（ヒーター）温度を最高温度として、熱源から離れるにつれ約 $1^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ の割合で単調に減少している<sup>20)</sup>。本装置では基板間隔は40mmであるから、基板ヒーターの熱容量が同一であると仮定すれば、両電極間に存在するガスは基板温度に近い温度になっていると推測される。すなわち基板温度が低いほど電極間に存在するモノシランの量が多いために結果的にモノシランの分解が大きくなり、生じるラジカルが増えることにより高次シランの量は多くなるものと思われる。

プラズマ分解に対する温度の直接的な影響について考察すると、基板温度の違いによって高次シラン生成に関わるプラズマ中の活性種がどう変化するかについては必ずしも十分には調べられていない。レーザー誘起蛍光法（LIF）による研究では、基底状態及び励起状態にあるSiHラジカルはともに基板温度が高くなるほど多くなることが報告されている。これは活性種の基板温度依存性に関するほとんど唯一の報告であるが、この結果は主として基板側からの電子放出効率が基板温度とともに上昇することにより、基板近くのモノシランの分解が大きくなることによるものと説明されている<sup>21)</sup>。しかしプラズマ中の電子放出効率を実験的に求めた結果では、基板温度に対して電子放出効率室温から $350^{\circ}\text{C}$ までほぼ一定であり、ゆえにラジカルの生成密度も基板温度に依存していない<sup>22)</sup>。活性種の基板温度依存性については、放電電力、圧力、希釈ガスといった基板温度以外の条件も大きく影響を与えるものと考えられ、結果として一定の傾向を示さないことも考えられる。ゆえに本研究における高次シラン分子の基板温度依存性の結果は主として基板温度に依存して電極間に存在するモノシランの量が異なるために、プラズマ分解の大小によって活性種の量に違いが現われることによるものと思われる。

#### 4.4 水素希釈依存性

水素希釈法は微結晶シリコン $\mu\text{c-Si:H}$ の作成法として、また基板温度を低温化するための補助的手段として利用されている。微結晶作成については水素希釈プラズマにおける水素原子が重要な役割を果たしていると考えられている。微結晶相は基板温度が $350$

℃程度の高温での水素希釈<sup>23)</sup>、モノシランに対して50倍程度の水素希釈率での成膜により生成しやすいとされている<sup>24)</sup>。また基板温度の低温化に関しては5倍程度の水素希釈を行うことにより基板温度を最適温度の250℃から100℃以上低温化することが可能であるとの報告がある<sup>25)</sup>。したがって水素希釈下での高次シランの変化を調べることは上述との関連において有意義である。

基板温度250℃、モノシランガス5SCCM、放電電力10Wとし、まず排気コンダクタンス一定として水素ガスの流量を5-100 SCCMと変化させてPIMS測定を行った。なお、水素希釈50倍の条件ではモノシランガスの流量を2 SCCM、水素ガスの流量100 SCCMで行った。全流量における水素の流量比に対してPIMS測定を行った結果を図 4.6に示す。図 4.6からわかるように排気コンダクタンス一定で測定すると、水素希釈率が増加するにつれて成膜室中の高次シランが減少する。

水素希釈による高次シランの減少の原因をプラズマなしの時の成膜室中のガス量から考察すると、図 4.6において水素希釈によって成膜室中の水素ガスの量は当然増加するが、同時に常に同流量を成膜室に供給しているモノシランの分圧が減少していることがわかる。モノシラン流量一定、排気コンダクタンス一定で水素ガスを導入していく場合、水素希釈率が高くなり全流量が増加するにつれてガス流が分子流的な流れから次第に粘性流へと近づいていく。このガス流の質的变化によりモノシランガスに対する排気速度が相対的に大きくなるため、結果的に水素希釈率が上がるにつれて成膜室中のモノシランの量は低下する。このような現象は赤外反射吸収分光法による測定でも観測されている<sup>26)</sup>。したがって水素希釈に対する高次シランの減少の原因としては水素の直接的な効果の他、成膜室中のモノシランの減少によることも考えられる。シランプラズマを水素希釈していくと、主要な中性ラジカルである $\text{SiH}_3$ ラジカルは水素希釈率が上がるにしたがって減少し、これにともなって $\alpha\text{-Si:H}$ 膜の成膜速度も減少する<sup>27)</sup>。本研究においても次章で述べるように水素希釈率を上げるにつれて成膜速度は明らかに減少した。水素希釈による成膜速度の減少から考えると、高次シランの減少も成膜室中のモノシランの減少によるものと推測される。いずれにせよ水素希釈シランプラズマにおいては実際の各ガスの分圧はそれぞれの流量比からだけでは単純に決めることができず、別途把握しておくことが重要であることがわかる。それらモノシランなどの実際の分圧はPIMSによって測定することが可能であり、したがってこの点でもPIMSは有効なプラズマ気相診断法である。

水素希釈時の高次シランの減少の原因を明らかにするために成膜室中のモノシラン分圧を14 mTorr一定とした条件で水素希釈しPIMS測定を行った。なお、このモノシラン一定の条件もPIMS測定を用いて設定している。以上のような条件でPIMS測定した結果を図 4.7に示す。図 4.7からわかるように図 4.6と比較するとジシランの減少が格段に小さく、水素希釈に対する変化は小さいことがわかる。一方、より大きな高次シランであるトリシランは水素希釈に対してやはり減少する傾向を示している。以上の結果から通常の水素希釈によるジシランの減少は、主としてプラズマ中のモノシランが減少することによるものであると考えられる。

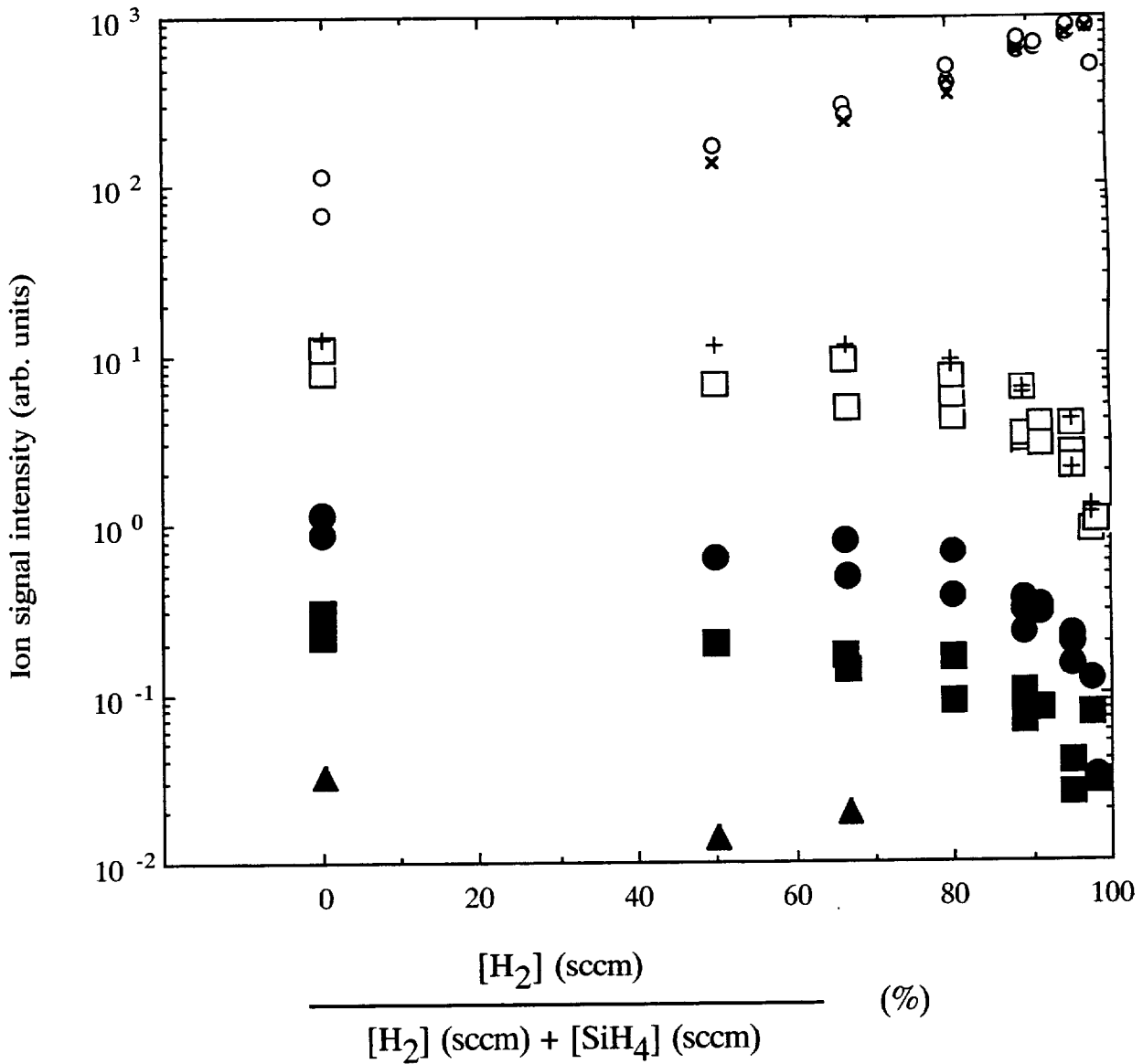
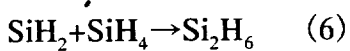


図 4.6 排気コンダクタンス一定条件でのシランプラズマ中の分子の  
相対密度の水素分率依存性

○: H<sub>2</sub>, □: SiH<sub>4</sub>, ●: Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ■: Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, ▲: Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>  
(プラズマなし ×: H<sub>2</sub>, +: SiH<sub>4</sub>)

ここで高次シランの生成について気相中における水素希釈の効果について考察すると、ジシランの生成反応は主としてSiH<sub>2</sub>ラジカルのSiH<sub>4</sub>分子への挿入反応である<sup>6-8)</sup>。



水素希釈によるジシランの減少効果は、通常次のような水素分子との反応 (7) によっ

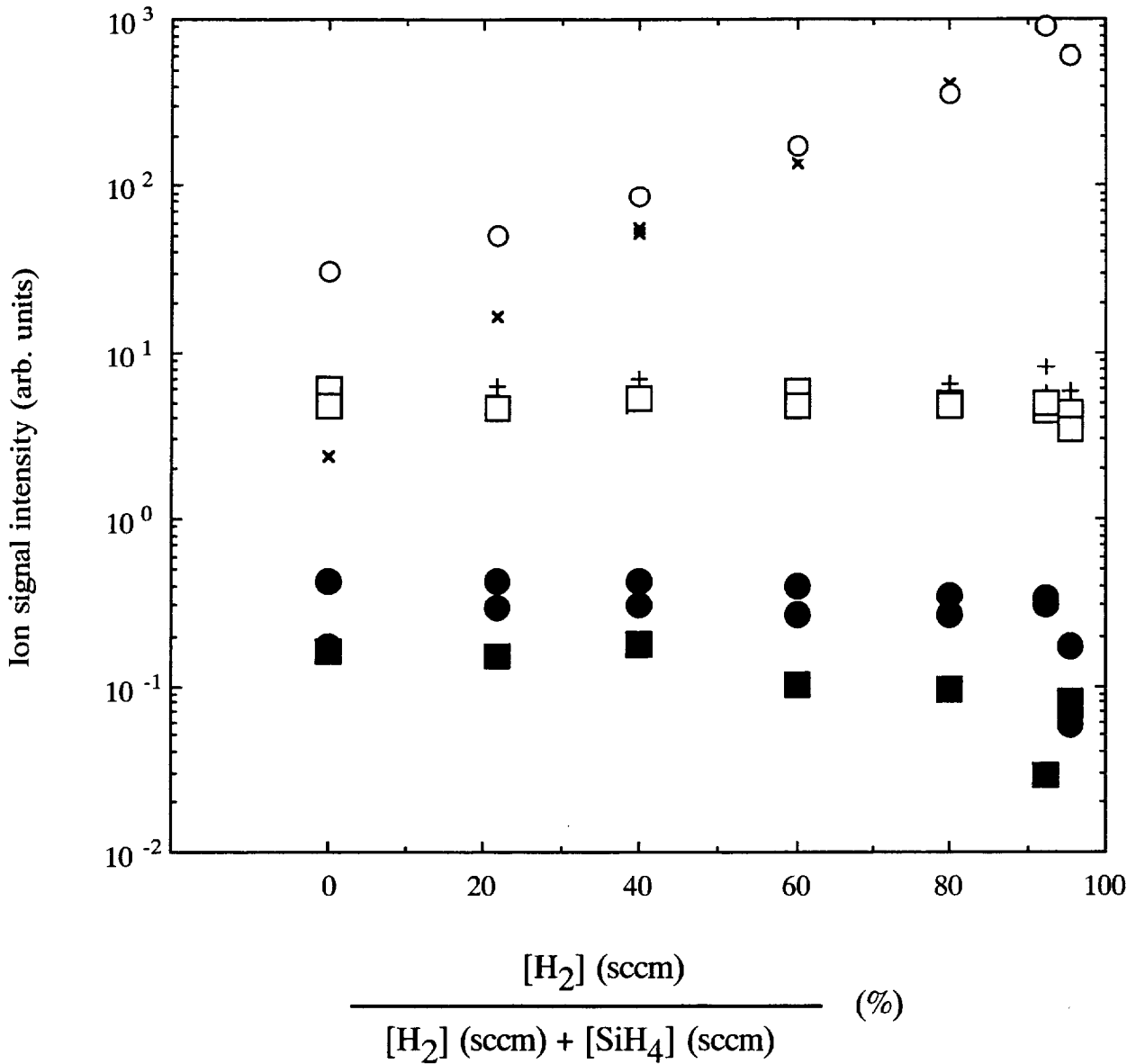
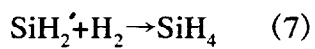


図 4.7 モノシラン分圧一定条件でのシランプラズマ中の分子の  
相対密度の水素分率依存性

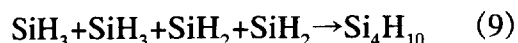
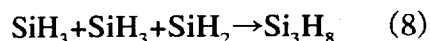
○: H<sub>2</sub>, □: SiH<sub>4</sub>, ●: Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ■: Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, ▲: Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>  
(プラズマなし ×: H<sub>2</sub>, +: SiH<sub>4</sub>)

てSiH<sub>2</sub>ラジカルが消費され、その密度が減少することによるものとして説明される。



しかしながら反応 (6) の反応速度定数  $k_6$  は  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であるに対し、反応 (7)

の  $k_7$  は  $1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と極めて小さい<sup>28)</sup>。ゆえに水素分子による直接的な  $\text{SiH}_2$  ラジカル密度低減の効果は小さいものと推察されるが、ここでの PIMS の実験結果はその推察が妥当であることを補佐するものである。これに対してトリシラン以上の大きな高次シランについては、例えば次に示す反応(8)や(9)のような多体的なラジカル反応がその生成反応に関与していると考えれば、水素の存在が各ラジカルの衝突の確率を下げたり、各ラジカルを消費することによって高次シラン生成を抑制したものと考えられる。



シランプラズマの水素希釈によってプラズマ中の電子密度は減少し、電子温度は高くなる<sup>29)</sup>。これらの変化に伴って当然プラズマ中の成分も変化することが考えられるが、それらの効果の結果は複雑であり生成するラジカルの量について一定の傾向を示すものではない。

プラズマ中のイオンの量は排気コンダクタンス一定の条件で、水素希釈するにつれて増加する(図 4.8 a) が水素分率が90%のところで最大となり、それ以上では逆に減少した(図 4.8 b) )。このような水素希釈下でのイオンの変化を考えると水素分率90%までのイオンの増加は電子温度の上昇が原因であり、また90%以上でのイオンの減少は電子密度の減少によるものと考えられる。

ここで行った高希釈条件は微結晶相の生成に用いられる条件であるため、以上のような中性及びイオンの高次シラン量の変化は微結晶相生成との関連において非常に重要である。さらに水素分率90%程度の水素希釈率条件ではパウダー生成が少なくかつ高次シラン分子の量もある程度抑制することが可能な領域となっている。このような低水素希釈率の条件での成膜はこれまで系統的に行われていないため、膜質との関係でも興味深い条件であるといえる。

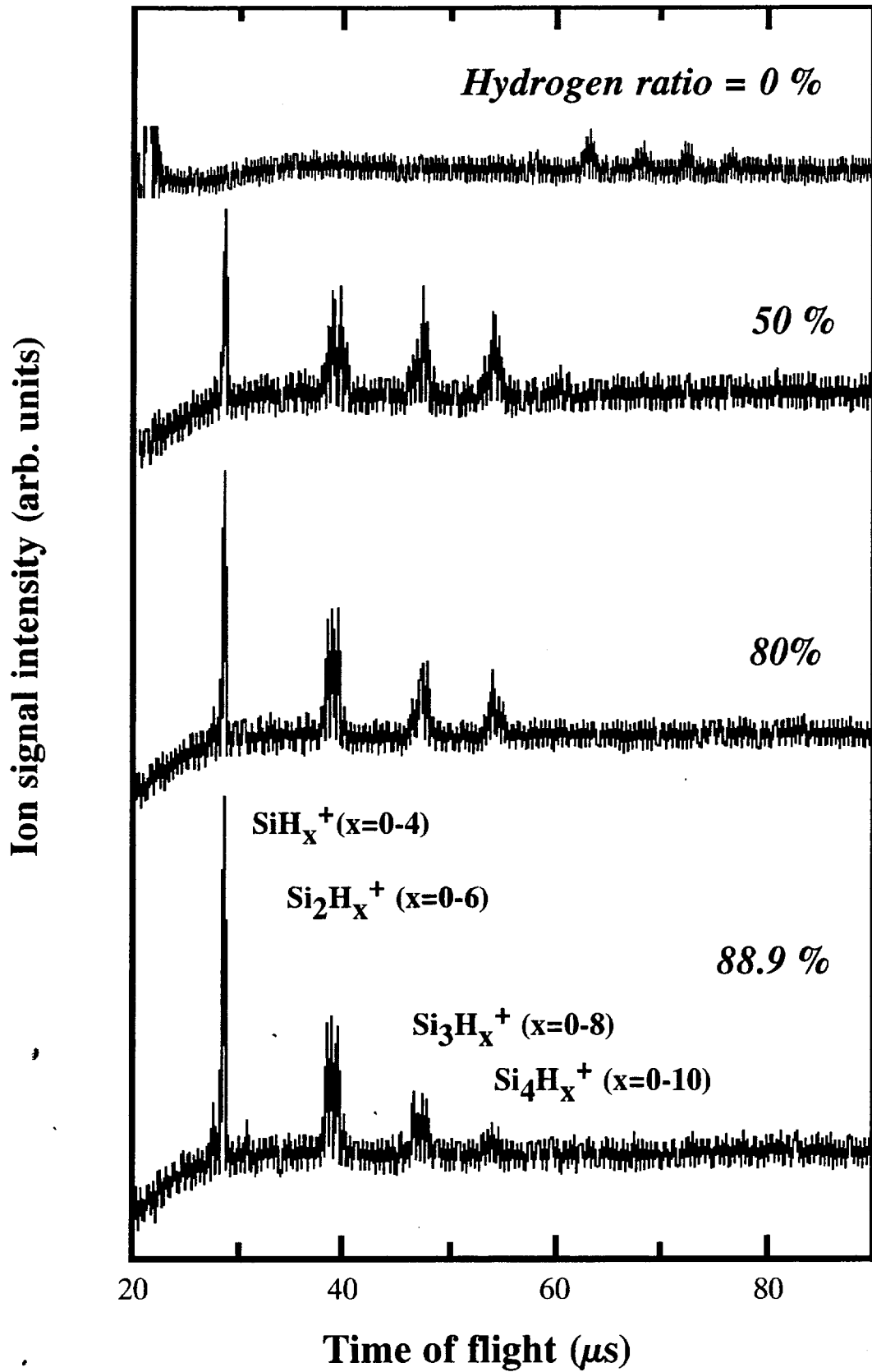


図 4.8 a) シランプラズマ中のイオン質量スペクトルの水素分率依存性

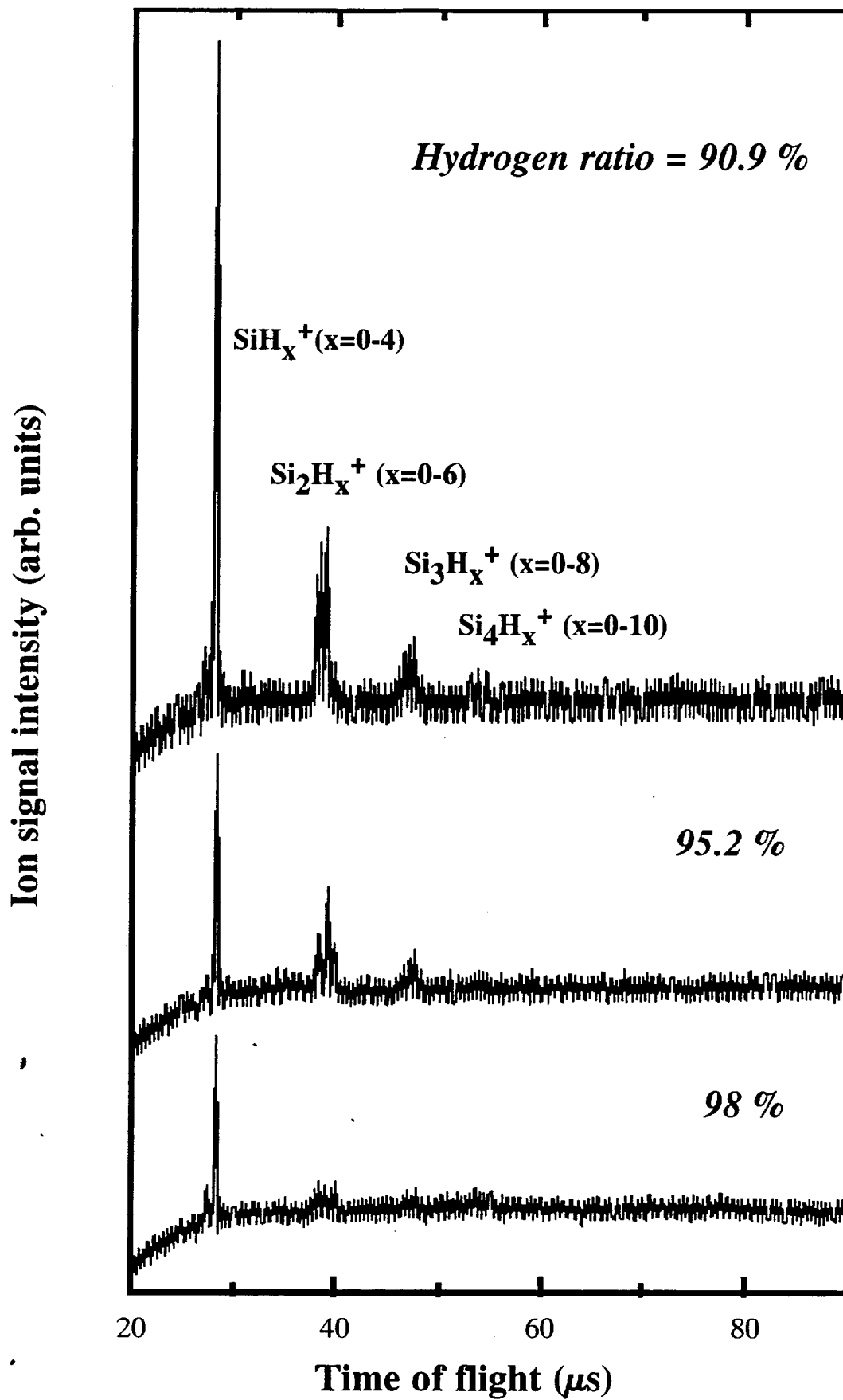


図 4.8 b) シランプラズマ中のイオン質量スペクトルの水素分率依存性

## 4.5 プラズマ変調における放電時間比依存性

シリコンパウダーは負に帯電した形で、正ポテンシャルとなっているプラズマグロー  
中に滞留しながら成長する<sup>30)</sup>。そこでプラズマ中に浮遊しているパウダーの滞留を崩す  
ことによりその成長を抑止する目的で、プラズマを一時的にオフにする効果のあるプラ  
ズマ変調がパウダーの抑制に効果があることがわかっている<sup>31)</sup>。

モノシラン流量 5 SCCM、全圧 30 mT、基板温度 250 °C、放電電力 10 Wの条件で、  
変調の周期を100Hzとし、各周期中の放電時間の割合（放電時間比）を変えてPIMS測定  
を行った。放電時間比に対して高次シラン分子をプロットすると図 4.9 のようになる。

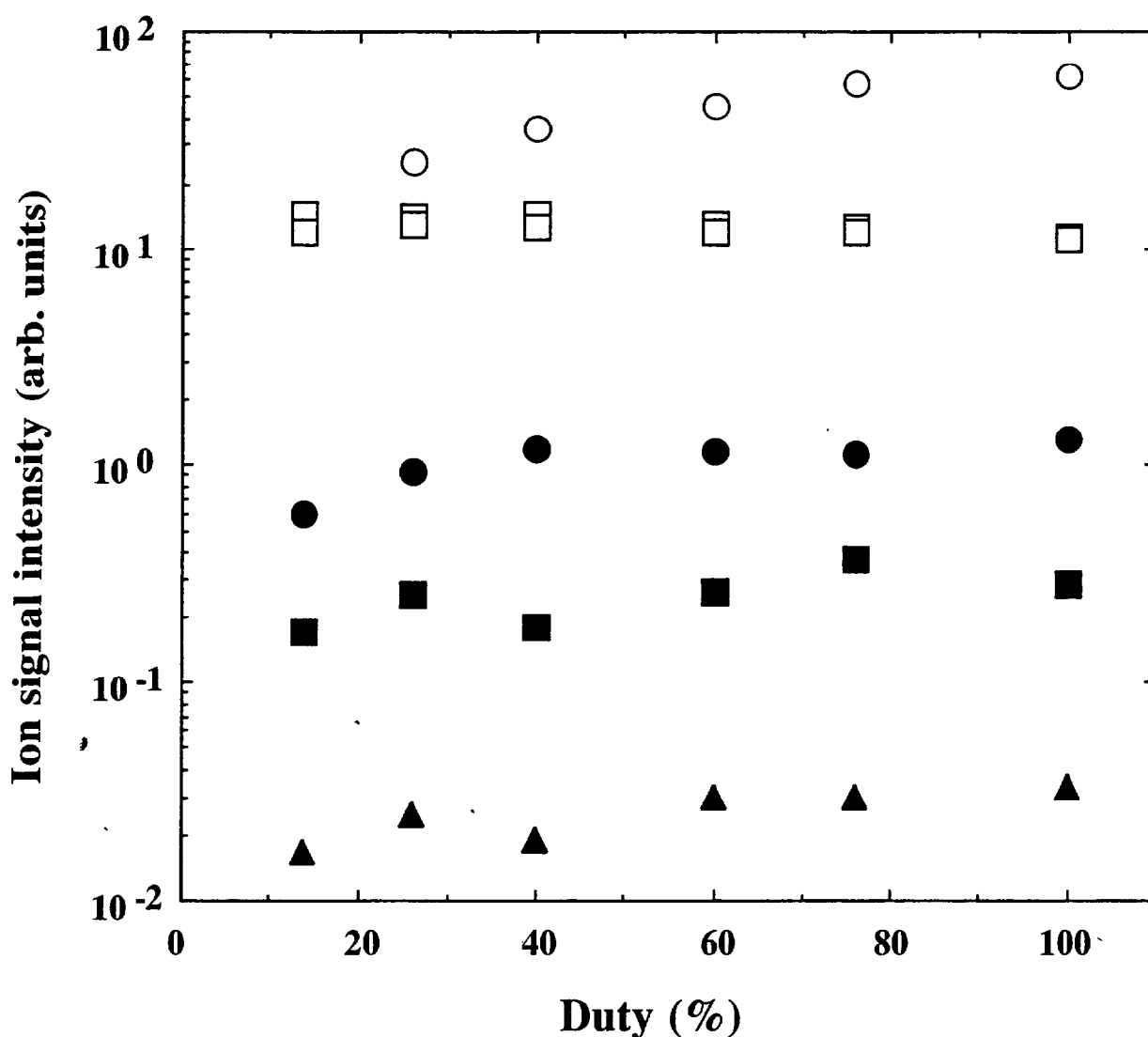


図 4.9 変調法（変調周期100 Hz）におけるシランプラズマ中の分子の相対密度の放電時間比依存性

○: H<sub>2</sub>、□: SiH<sub>4</sub>、●: Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、■: Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、▲: Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

放電時間比を小さくするとプラズマは次第に不安定になり、ある放電時間比以下ではプラズマ発生が困難になる。プラズマが安定して発生する放電時間比の範囲（14～76%）においてPIMS測定を行ったところ、モノシランの分解は放電時間比につれて大きくなり、高次シラン分子の量は放電時間比が40%以上の範囲で飽和した。このようなモノシランと高次シラン分子の放電時間比依存性の傾向は図 4.10に示すように変調周期10 Hzでも同様であった。プラズマに投入されている電力をモニターしたところ、変調周期及び放電時間比によらず投入電力の絶対値はほぼ一定であった。

変調周期によって高次シランの放電時間比依存性が変わらないことから、図 4.9と図 4.10で得られた放電時間比に対する高次シランの変化は主としてモノシラン分解の大小

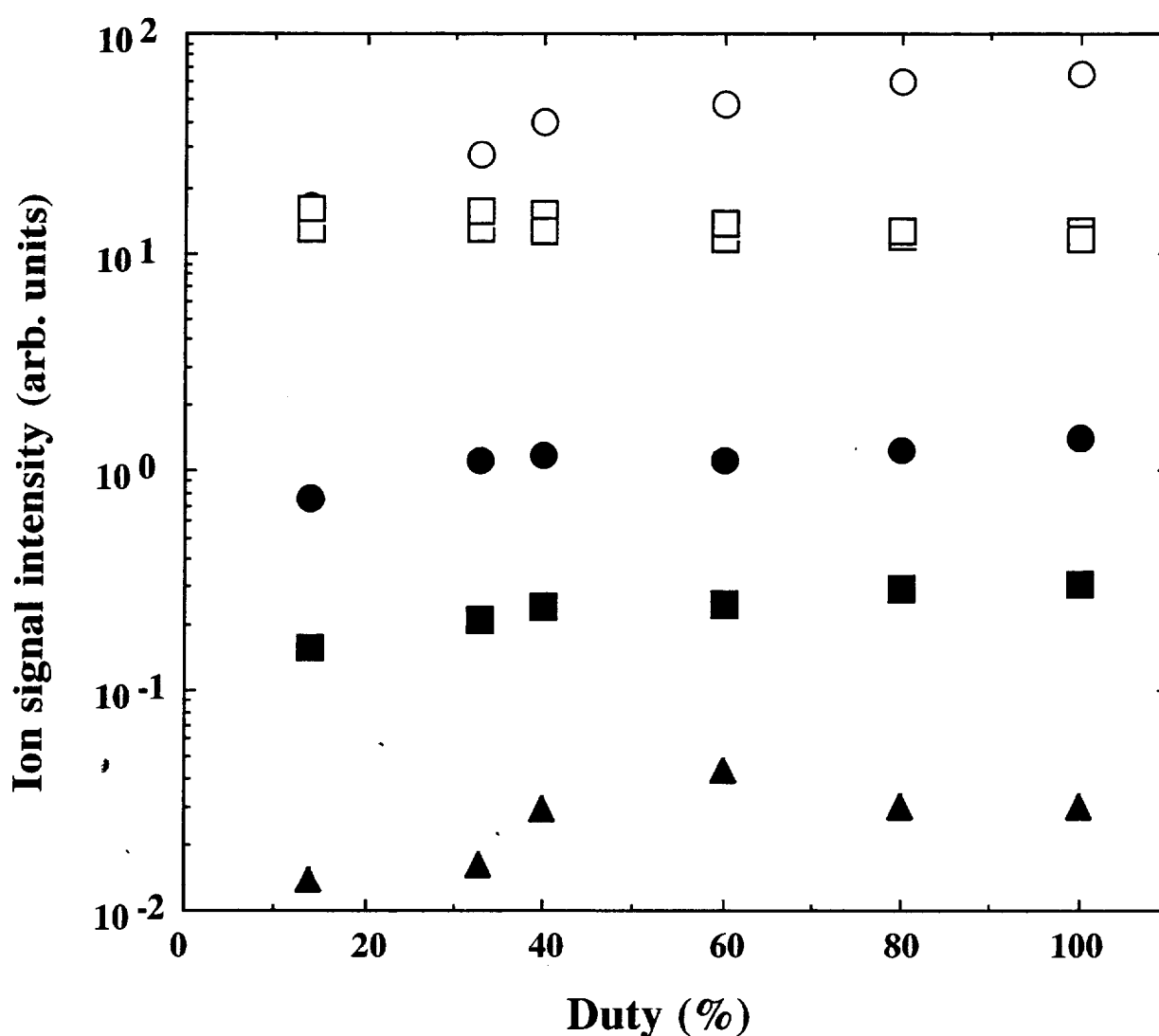


図 4.10 変調法（変調周期10 Hz）におけるシランプラズマ中の分子の相対密度の放電時間比依存性

○: H<sub>2</sub>, □: SiH<sub>4</sub>, ●: Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ■: Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, ▲: Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

によって決まっているものと考えられる。プラズマ変調における放電時間比依存性の結果から高次シラン分子生成反応について考察すると、図 4.9、図 4.10で示されるように放電時間比40 %以下での高次シランの減少は一周期あたりの放電時間とは無関係であることから、本実験で用いた一周期の最短放電時間 $=0.01 \text{ s} \times 14\% = 1.4 \text{ ms}$ は高次シランが連続成膜の場合と同程度の量まで生成するのに十分な時間であるといえる。このことは、高次シランの生成反応がこの放電時間に比べて非常に早いために、ここで用いた放電変調の影響を受けないことによるものと思われる。ラジカル反応の反応時間は $\text{SiH}_2$ ラジカルとモノシランとの反応で測定されているように数 $\mu\text{s}$ と非常に早く<sup>32)</sup>、時間的にここで行った一周期の最短放電時間よりも3桁短い。以上のように放電時間比依存性の結果は、高次シラン分子生成反応が主としてラジカルと安定分子との反応であることを示唆するものである。

シリコンパウダー生成との比較において高次シランのプラズマ変調依存性を考えると、シリコンパウダーは変調周期40 Hzの放電時間比約80 %においてその発生が抑制される<sup>31)</sup>。また1 kHzの変調周期でパウダーが抑制されるという報告もある<sup>33, 34)</sup>。これらのシリコンパウダー生成のプラズマ変調依存性を調べた報告を総括すると、変調周期等の他の条件にかかわらず放電オフ時間がms以上になると必ずパウダー生成が抑制されている<sup>31, 33, 34)</sup>。この抑制効果の原因は、主としてプラズマ中に滞留している負帯電したパウダー及び成長中の粒子が、このmsの放電オフ時間の間に成長領域であるプラズマ中の正ポテンシャル部分から排除されることによるものと考えられている。すなわち変調の効果はプラズマ中に滞留して成長するパウダー前駆体の滞留に対してのみ作用するものであり、プラズマ変調のプラズマオフ時間のみがパウダー前駆体の滞留を左右する要素となっている。したがってここで行った高次シランの変調依存性においてプラズマオフ時間の依存性が見られないという結果からは、高次シラン分子の生成過程に関してはプラズマ中への滞留という過程は全く関与していないことを示している。このことから高次シラン分子の生成過程はパウダーの生成過程とは大きく異なることが示唆され、時間的にも極めて早い反応であることから $\text{SiH}_2$ ラジカルのモノシラン及び高次シラン分子への挿入逐次反応といったラジカル反応で生成するものと考えられる。

以上のようにプラズマ変調法におけるプラズマオフ時間に対する依存性の違いから、高次シラン生成過程とシリコンパウダー生成過程には大きな違いがあることがわかった。高次シラン分子生成はラジカル反応が主であり、シリコンパウダー生成はプラズマ中で滞留することによる凝集反応が主になっていると考えられる。

## 4.6 まとめ

本章ではこれまで明らかでなかったシランプラズマプロセス中の高次シランのプラズマ条件依存性を詳細に調べ、各種プラズマ条件依存性の結果について述べた。また得られた結果から、高次シランの生成過程を中心としたシランプラズマ中における役割につ

いて考察した。

放電電力が増加すると高次シラン分子は増加するが、電子密度の急激な上昇が見られる $\gamma$ プラズマと呼ばれる領域では放電電力の上昇に伴い逆に減少することがわかった。高放電電力での高次シランの減少は主としてプラズマ中の電子密度の増加による分解の促進によるものであるが、こうした放電電力に対する高次シランの変化は、放電電力に対して常に増加するシリコンパウダーの変化と異なっている。このことからシリコンパウダーは高次シランの分解生成物によって成長するものと考えられるが、その生成反応は高次シラン生成反応であるラジカル反応とは異なり、反対電荷を持つ成分同士の反応のような、より速い反応によるものと考えられる。高次シランを含むプラズマ中の正イオンは放電電力とともに単調に増加したが、この結果も（正）イオンがパウダー生成に大きく関与していることを支持するものである。

a-Si:H膜のプロセスにおいて成膜される膜質に大きな影響を与える基板温度について、高次シランは基板温度とともに減少する傾向を示した。一方正イオンはほとんど変化しなかった。中性高次シランの減少は基板温度が高いところにおいて両電極間に存在するモノシランの量が、基板温度が低いときに比べ少ないためにプラズマによる分解が少なく、生成するラジカルが若干減少することによるものである。ゆえに電極間のモノシラン密度に与える影響を除けば基板温度の気相への影響は極めて小さいことがわかった。

水素希釈シランプラズマでは、排気コンダクタンス一定とした時水素希釈率が高くなるにつれて高次シランは減少する。この場合成膜室中のモノシランの量が流量一定にもかかわらず水素希釈率とともに減少した。そこでモノシランの量が一定となるように成膜室の全圧を調節して別途測定を行うと、高次シランの減少が格段に小さくなった。したがって水素希釈による高次シランの減少は主として成膜室中のモノシランが減少することによるものであり、水素の直接的な高次シラン低減効果は極めて小さいことを示している。また、正イオンは水素希釈率が90%程度までは水素希釈に対して増加するが、それ以上では逆に減少した。正イオンの増加は水素希釈による電子温度の上昇によるものであるが、電子密度は反対に水素希釈とともに減少するため、水素希釈率90%以上のイオンの減少はこの電子密度の低下によるものと考えられる。

放電変調プラズマにおける放電時間依存性に関しては、放電時間比が14%程度以上では中性及びイオンともにほとんど変化しなかった。すなわちパウダー成長を阻害するようなミリ秒単位の放電オフ時間は高次シランの生成にはほとんど影響せず、したがって高次シラン生成過程ではいわゆるプラズマ中での滞留は無関係であると言える。

以上に示した高次シランのプラズマ条件依存性の結果はいずれも本研究によって初めて明らかにされたものである。得られたプラズマ条件依存性からさらにプラズマ中の高次シランについて考えると、高次シランは主として気相中のラジカル反応によって生成する。さらに高次シランは放電電力が高い時には分解、イオン化が促進されるため、プラズマ中に負帯電して滞留しながら成長するパウダー前駆体となり、凝集反応を経てパウダー成長に間接的に関与している。したがってプラズマ中の高次シランを抑制することはシリコンパウダーを低減するためのひとつの手段として有効である。

膜質との関連で考察すると、a-Si:H膜の成膜はパウダー生成が起こらない条件で行う

ことが当然であるが、その条件を満たす範囲でも高次シランの量はプラズマ条件によって変化するため、この高次シランの変化が膜質に何らかの影響を与えることも考えられる。ただし、本研究で用いたような最も典型的なプラズマである高周波プラズマを用いた結果から判断する限り、プラズマ条件を変えることのみで高次シランを2桁以上低下させることは容易ではない。

## 参考文献

- 1) S. Nishikawa, H. Kakinuma T. Watanabe and K. Nihei: Jpn. J. Appl. Phys. part 1 **24**, 639 (1985).
- 2) J. L. Andújar, E. Bertran, A. Canillas, C. Roch and J. L. Morenza: J. Vac. Sci. Technol. **A9**, 2216 (1991).
- 3) H. Kawasaki, T. Fukuzawa, H. Tsuruoka, T. Yoshioka, M. Shiratani and Y. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys. part 1 **33**, 4198 (1994).
- 4) A. Suzuki: Appl. Phys Lett. **73**, 3836 (1998).
- 5) K. Tachibana, T. Shirafuji and Y. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys. part 1 **31**, 2588 (1992).
- 6) J. R. Doyle, D. A. Doughty and A. Gallagher: J. Appl. Phys. **68**, 4375 (1990).
- 7) S. K. Loh and J. M. Jasinski: J. Chem. Phys. **95**, 4914 (1991).
- 8) S. Vepřek, K. Schopper, O. Ambacher, W. Rieger and M. G. J. Vepřek-Heijman: J. Electrochem. Soc., **140**, 1935, (1993).
- 9) J. Perrin: J. Non-Cryst. Solids **137&138**, 639 (1991).
- 10) N. Hata, A. Matsuda and K. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. part 1 **25**, 108 (1986).
- 11) M. Shiratani, H. Kawasaki, T. Fukuzawa, T. Yoshioka, Y. Ueda, S. Singh and Y. Watanabe: J. Appl. Phys. **79**, 104 (1996).
- 12) T-Y. Yu, T. M. H. Cheng, V. Kempter and F. W. Lampe: J. Phys. Chem. **76**, 3321 (1972).

- 13) T. M. H. Cheng, T-Y. Yu and F. W. Lampe: *J. Phys. Chem.* **78**, 1184 (1974).
- 14) Y. Watanabe, M. Shiratani, T. Fukuzawa, H. Kawasaki, Y. Ueda, S. Singh and H. Ohkura, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 995 (1996).
- 15) S. Vepřek and M. G. J. Vepřek-Heijman: *Pla. Chem. and Pla. Proc.* **11**, 323 (1991).
- 16) K. Tanaka and A. Matsuda: *Mat. Sci. Rep.* **2**, 139 (1987).
- 17) Y. Toyoshima, A. Matsuda and K. Arai: *J. Non-Cryst. Solids* **164-166**, 103 (1993).
- 18) T. Shimizu, K. Nakazawa, M. Kumeda and S. Ueda: *J. Non-Cryst. Solids* **117B&118B**, 926 (1983).
- 19) G. Ganguly and A. Matsuda: *Phys. Rev. B* **47**, 3661 (1993).
- 20) N. Hata, A. Matsuda and K. Tanaka: *Proceedings of 8 th international symposium on plasma chemistry, Tokyo, Japan*, p. 500 (1987).
- 21) Y. Asano, D. S. Baer and R. K. Hanson: *J. Non-Cryst. Solids* **94**, 5 (1987).
- 22) C. Bohm, J. Perrin and P. R. i Cabarrocas: *J. Appl. Phys.* **73**, 2578 (1993).
- 23) A. Matsuda: *J. Non-Cryst. Solids* **59 & 60**, 767 (1983).
- 24) U. Kroll, J. Meier, A. Shah, S. Mikhailov and J. Weber: *J. Appl. Phys.* **80**, 4971 (1996).
- 25) S. Okamoto, Y. Hishikawa and S. Tsuda: *Jpn. J. Appl. Phys. part 1* **35**, 26 (1996).
- 26) 豊島: 電子技術総合研究所研究報告 第979号, p. 60 (1996).
- 27) N. Itabashi, N. Nishikawa, M. Magane, T. Goto, A. Matsuda, C. Yamada and E. Hirota: *Jpn. J. Appl. Phys. part 1* **29**, 585 (1990).
- 28) G. Inoue and M. Suzuki: *Chem. Phys. Lett.* **122**, 361 (1985).
- 29) H. Nomura, A. Kono and T. Goto: *Jpn. J. Appl. Phys. part 1* **35**, 3603 (1996).

- 30) M. Shiratani, H. Kawasaki, T. Fukuzawa, T. Yoshioka, Y. Ueda, S. Singh and Y. Watanabe: J. Appl. Phys. **79**, 104 (1996).
- 31) Y. Watanabe, M. Shiratani, Y. Kubo, I. Ogawa and S. Ogi: Appl. Phys. Lett. **53**, 1263 (1988)
- 32) J. M. Jasinski and J. O. Chu: J. Chem. Phys. **88**, 1678 (1988).
- 33) M. Shiratani, S. Matsuo and Y. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys. part 1 **30**, 1887 (1991).
- 34) A. A. Howling, J.-L. Dorier and C. Hollenstein: Appl. Phys. Lett. **62**, 1341 (1993).

## 第5章

# 高次シランとa-Si:H膜の電気的光学的特性との関係

### 5.1 序

第4章では様々なプラズマ条件に対する高次シランの変化について調べた。この章では第4章での結果に基づき、プラズマの条件変化に対する高次シランの変化と電気的光学的特性との関連について明らかにする。第1章でも触れたように、シランプラズマプロセスにおいては診断と同時にa-Si:H膜の成膜を行ってその特性を評価した例は意外に少なく、両者は別々に進められてきた。本来プラズマ診断は成膜されるa-Si:H膜の膜構造を制御し、高品質化するために行うものであるから、プラズマ診断の結果とa-Si:H膜の特性を関連付けることはその膜質を向上させるために重要である。特に高次シランがa-Si:H膜の膜質に与える影響についてはこれまで明らかになっていないため、高次シランと電気的光学的特性の関連を調べることは高次シランの役割を解明し膜質の向上を計る上で重要かつ有効である。

a-Si:H膜の電気的光学的特性と高次シランとの関連において、特に高速成膜の条件下で光電特性を劣化させる原因となっているものと考えられている<sup>1,2)</sup>。さらに最近の研究でa-Si:H太陽電池の光劣化特性が高次シランに依存することが報告されているが<sup>3)</sup>、成膜速度についてはプラズマ診断ではこれまで系統的に取り扱われていない。そこで前章でのプラズマの各条件に加え成膜速度もひとつの条件として扱い、高次シランの変化と光電特性の関係について調べることにする。また、光劣化特性と高次シランとの相関についても明らかにする。

膜の高品質化のための診断と成膜を両立させることは必ずしも容易なことではない。診断方法としては成膜のその場を乱すことなく診断することが必要であるが、PIMSはこの点を満たした測定法である。一方成膜の条件、すなわちプラズマの条件としては、高次シランが多いような測定に都合の良い条件で行っても意味はなく、良質な膜を成膜する条件に設定する必要がある。実際に膜を作成しながらPIMS測定を同時に行えるという装置の特徴を生かし、PIMS測定を行ったいくつかの条件についてa-Si:H膜の成膜を行い膜質を調べ、高次シランが膜質に与える影響について考察する。さらに高速成膜条件における高次シランの膜質への影響を明らかにし、光劣化抑制を含めた高品質化のための手がかりを得ることを目的とした議論を行う。

## 5.2 膜質の評価

a-Si:H膜の膜質は基本的な物性値として、光導電率、暗導電率、膜厚、屈折率、光学バンドギャップ、水素含有率、水素結合状態、欠陥密度を評価した。光導電率はソーラーシミュレーターAM1光 $100 \text{ mW/cm}^2$ 照射時の導電率の値である。膜厚、屈折率およびバンドギャップは分光透過率を測定することにより求めた。また赤外吸収スペクトルを測定し、シリコン-水素の結合の振動のピークである $2000 \text{ cm}^{-1}$ の付近の吸収量から水素含有率を求め、スペクトルから水素結合状態を調べた<sup>4)</sup>。膜の構造を評価するための方法として他にラマンスペクトルの測定を行った。膜厚は500-2000 nmとし、成膜速度は膜厚を成膜時間で割った平均の速度である。また、欠陥密度は一定光電流測定法(CPM)を用いて評価した<sup>5)</sup>。

## 5.3 基板温度依存性

モノシランガスの流量 $5 \text{ sccm}$ 、全圧 $30 \text{ mTorr}$ 一定とし、基板温度を室温から $350^\circ\text{C}$ まで変えて成膜及びPIMSの測定を行った。全圧は隔膜真空計(バラトロン)で測定したが、基板温度の変化に対するPIMS測定中の全圧の変動は3%以下であった。

成膜したa-Si:H膜の光導電率及び暗伝導度をPIMSで測定したジシランとともに基板温度に対してプロットすると図5.1 a)のようになる。光導電率及び欠陥密度といった膜の光電特性は $250^\circ\text{C}$ を最適値として、室温と比べると3、4桁良い値を示している。これに対して第4章に示したように、気相中のジシランの量は基板温度の変化に対して変化は小さいが図5.1 b)のように単調に減少している。なお、成膜速度は $0.4\text{-}0.8 \text{ \AA/s}$ 、膜厚は約 $5000 \text{ \AA}$ である。

高次シラン量と光伝導度の関係を見ると、基板温度が室温の場合と $350^\circ\text{C}$ の場合を比較しても高次シランの差はジシランで3倍程度に過ぎず、光伝導度の数桁の差と比べれば極めて小さい。したがって基板温度依存性に現われる伝導率の違いは、高次シラン分子の量の差よりも基板温度の違いが直接的にa-Si:H膜の伝導率に影響していることによるものと考えられる。すなわちa-Si:H膜の伝導率は高次シランの大小には関係なく、基板温度に強く支配されていると言える。基板温度は高次シランを含む表面に到達した成分の表面反応速度を通して膜構造を制御し、その結果である伝導率を支配しているものと考えられる。

ゆえに基板温度が異なる際に高次シランの影響を論ずるのはあまり意味がない。すなわち高次シランの考察に際しては基板温度は一定の条件として考える必要があり、以下の評価では基板温度は全て最適温度である $250^\circ\text{C}$ において成膜を行った膜で考察を行う。

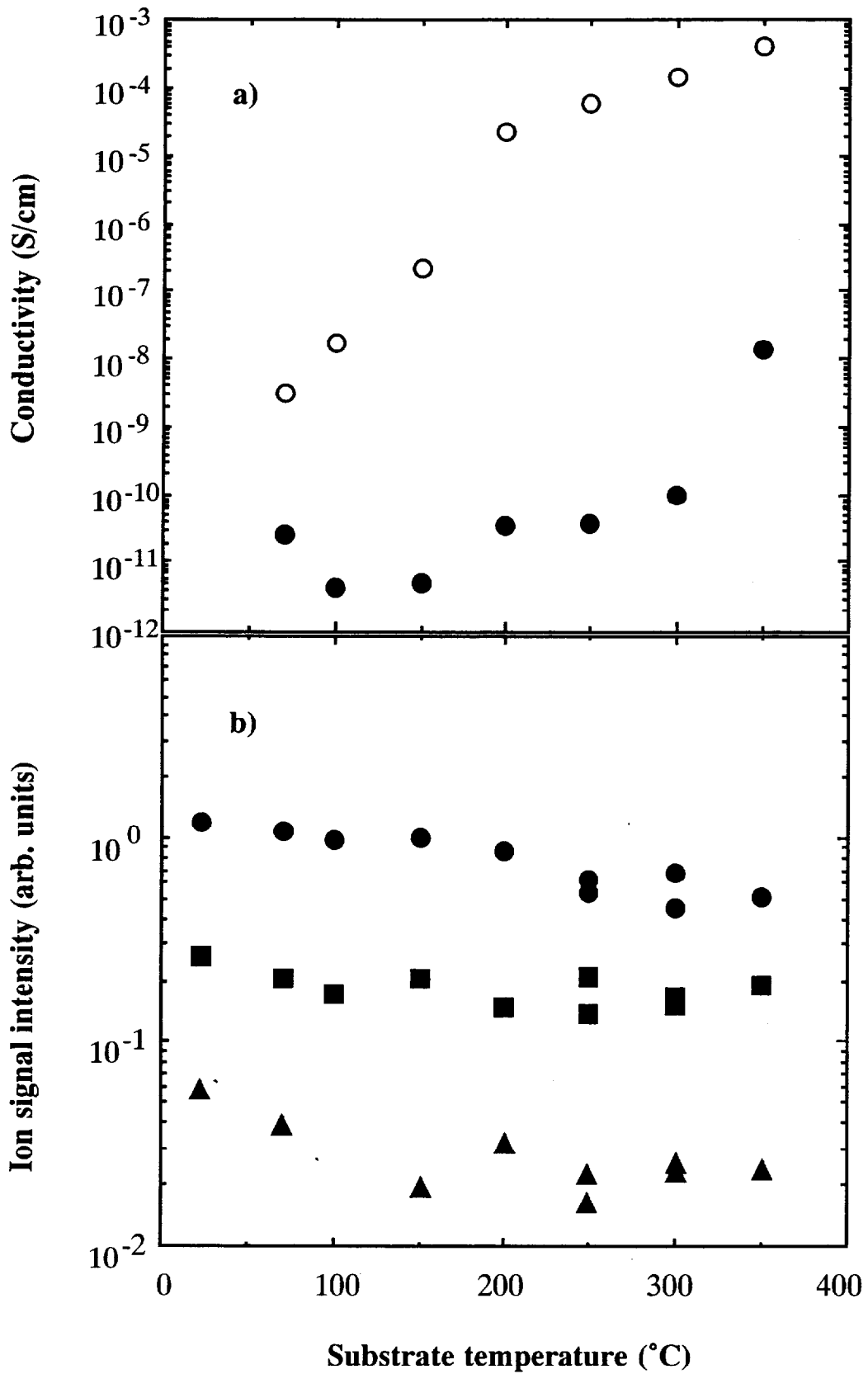


図 5.1 a) a-Si:H膜の光伝導率 (○)、暗伝導率 (●) 及び  
 b) シランプラズマ中の高次シラン分子の相対密度の基板温度依存性  
 ●:  $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、■:  $\text{Si}_3\text{H}_8$ 、▲:  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$

## 5.4 放電電力依存性

モノシランガス流量 5 sccm、全圧30 mTorr、基板温度を250℃一定とし、プラズマの放電電力を1~100Wに設定して成膜及びPIMS測定を行った。放電電力に対する成膜したa-Si:H膜の光導電率及び欠陥密度をPIMSで測定したジシランとともにプロットしたものを図 5.2 a)、b)に示す。放電電力の増加とともに光導電率と欠陥密度の値は悪くなっており、a-Si:H膜の光電特性が低下していることがわかる。このような、放電電力に対するa-Si:H膜の光電特性の劣化はこの膜の特性として一般に見られる傾向と一致しており、高放電電力においてシリコンパウダーが膜に混入することがその原因であると考えられている。

第4章で述べたように、高次シランの量は放電電力10Wの時最大である(図5.2 c))。放電電力10 W以下ではモノシランの分解が小さいためにプラズマ気相中の高次シランの量はもともと少ないが、放電電力とともに高次シランが増加するにつれて膜の光電特性が低下していることから、高次シランはa-Si:H膜の光電特性を劣化させる傾向にあることが示唆される。

一方放電電力が10Wより大きいγプラズマの領域では、放電電力が10W以下で見られた高次シランと光電特性の関係とは反対の傾向を示している。これは前章でも説明したように、高次シランがよりサイズの大きい(直径10 nm程度)クラスターの生成のために消費されることによって定常的な量が小さくなることによるものと推測される<sup>9)</sup>。直径1-10 nmの大きさを持つクラスター及びより大きなサイズであるパウダーは実際に成膜される膜へも十分取り込まれることが報告されており<sup>7,8)</sup>、こうした成分がa-Si:H膜の光電特性を悪化させると考えられる。ゆえに放電電力10 W以上での放電電力の増加による膜質の低下はクラスター、パウダーの成膜への関与が大きくなったことによるものと考えられる。この時高次シランは放電電力がクラスターやシリコンパウダーの前駆体になっていることは前章で述べた通りであり、この意味で高次シランは間接的に膜の光電特性に影響を与えていると言える。

なお、放電電力の増加に伴いプラズマ気相中のイオンが単調に増加することから(図4.2)<sup>9)</sup>、イオンも膜質低下の一因となることも考えられる。イオンの成膜への寄与は大きくても10%程度であるという報告があるが<sup>9)</sup>、10%の量のイオンが膜の光電特性にどれくらいの影響を与えるかについては明らかではない。また高放電電力によって増加したイオンは膜の微結晶化を促進する効果があるが<sup>10)</sup>、ここで成膜した放電電力の範囲ではラマンスペクトル中から判断する限り顕著な微結晶相は見られなかった。

以上のように高次シランは少なくともシリコンパウダーの前駆体となることで間接的にa-Si:H膜の成膜時の光電特性に影響を与えていると言える。さらに直接的な関与の可能性として、パウダーが生じないような放電電力の領域で高次シランは光電特性に対して悪化要因となるような傾向も現われている。

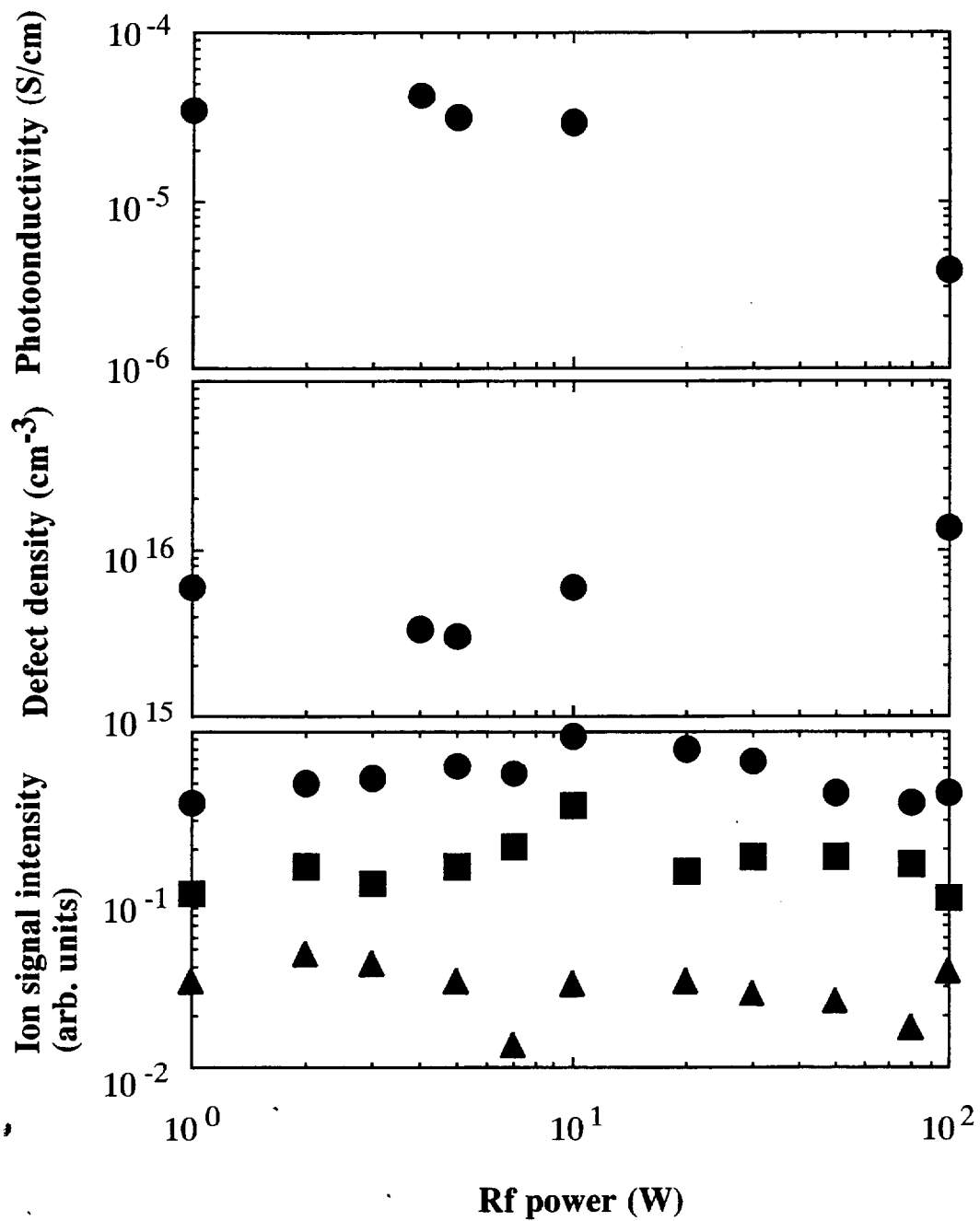


図 5.2 a) a-Si:H膜の光伝導率 (●)、b) 欠陥密度 (●)  
 c) シランプラズマ中の高次シラン分子  
 (●:  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , ■:  $\text{Si}_3\text{H}_8$ , ▲:  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ )  
 の相対密度の基板温度依存性

## 5.5 水素希釈依存性

基板温度250℃、プラズマの放電電力10Wの条件の下でモノシランガス流量5 sccm一定とし、水素ガスの流量のみを変えることにより希釈率を調整して成膜及びPIMS測定を行った。排気コンダクタンスを一定に保っているため、全圧は希釈率とともに増加している。モノシラン比率2%の設定は、モノシランガス流量2 sccm、水素ガス流量100 sccmで行った。

第4章で示したようにモノシランを水素ガスで希釈していくと高次シラン分子の量は単調に減少するが、この減少は水素の直接的効果というよりは成膜室中のモノシランが減少したことによるものであることは前章で述べた通りである。いずれにせよ高次シランの量が異なる条件下では高次シランがa-Si:H膜の電気的光学的特性に与える影響を調べる上で興味深い条件である。

モノシランを水素ガスで希釈すると図 5.3に示すように10倍程度の希釈率までは光導伝率や欠陥密度といった光電特性が若干改善される傾向が見られている。しかし希釈率が10倍を越えるところから急激に光電特性は悪化し、最終的にモノシラン比率2%では、膜は微結晶化した。微結晶化した膜では欠陥密度が大きいため光電流が十分に取れず、一定光電流法を用いて欠陥密度を測定することができなかった。

モノシラン比率が10%以下では高次シランの減少が急激であるが、このモノシラン比率10%という条件は図 4.8に示したように希釈率に対するイオンの量が増加から減少に転じる点でもあり、またa-Si:H膜の膜質が悪くなり始める条件でもある。Krollらはこのモノシラン比率10%付近の条件をアモルファスと微結晶の境界領域としているが<sup>11)</sup>、本研究でも同様にモノシラン比率10%という希釈率付近（影領域）で成膜した膜は膜質の悪いアモルファス膜になっている。したがってモノシラン比率10%を分岐点としてこれよりも希釈率が高い条件と低い条件とではプラズマ気相中の成分組成か表面成長反応がかなり異なることにより結果膜構造に違いが出るものと考えられる。

イオンが少ない条件で微結晶が生成されるという結果は、直流バイアスを用いて水素イオンの基板への流入を抑制すると微結晶の粒径を大きくできるという報告と一致する<sup>10)</sup>。本研究で得られたイオンは水素化シリコンイオンがであり、水素イオンは検出されていないが、水素化シリコンイオンも水素イオンと同様に膜の微結晶化を阻害する要因になっているものと考えられる。

前節でも述べたように、イオンの成膜への寄与が全体の10%程度であったとしても<sup>9)</sup>、基板上に到達する正イオンは微結晶生成を妨げる可能性がある。微結晶生成過程については成膜中の微結晶成長と<sup>12, 13)</sup>、極薄膜を含むa-Si:H膜を後処理して微結晶化するプロセス<sup>14-17)</sup>とを分けて考える必要がある。核発生の生成は基板の材質や表面状態によっても大きく異なり<sup>17)</sup>、水素希釈によって生成する水素原子やイオンが核発生日点を生成し<sup>18)</sup>、微結晶化を誘起することもある。一方核発生後の成膜中の微結晶成長過程としては核発生日点を中心として、表面上を拡散してきたラジカルやプラズマ気相から飛来してきた成分を取り込みながら結晶成長したり<sup>12)</sup>、水素の効果によって結晶成長が促進されるものと考えられている<sup>17)</sup>。これまでの微結晶成長モデルと併せて考察すると、イオンの

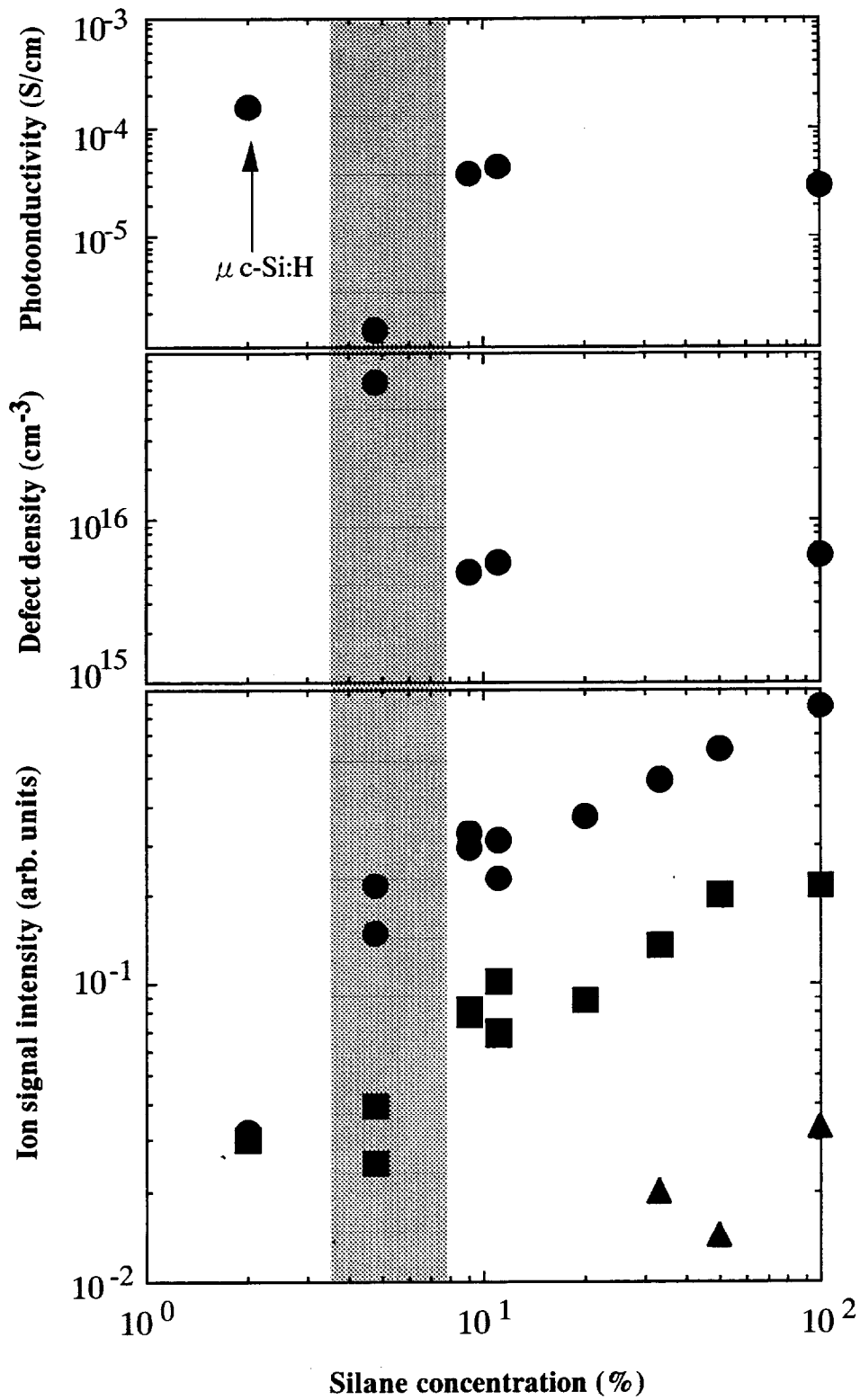


図 5.3 a) a-Si:H膜の光伝導率 (●)、b) 欠陥密度 (●)  
 c) シランプラズマ中の高次シラン分子  
 (●: Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ■: Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, ▲: Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)  
 の相対密度のシラン分圧依存性

微結晶生成阻害効果は核発生点生成後の結晶成長反応を抑制していることによるものと推測される。反応性の高いイオンは表面に到達した瞬間おそらく直ちに表面に付着するから、結晶成長点まで到達する確率は低い。また、表面上を拡散している結晶化に寄与するようなラジカルに対しても即座に付着してその質量を増大させることにより表面上での拡散を抑制する。以上のような過程でイオンは微結晶成長にとって成長阻害要因として働いているものと思われる。

より大きな結晶を成長させるためには、できるだけ多くの成分を結晶成長点に送り込む必要がある。拡散によって結晶成長を促進するためには比較的反応性が低く、表面上を拡散しやすい小さな $\text{SiH}_3$ のようなラジカルが適している<sup>19)</sup>。このことから類推すると、高次シランのようなシリコン鎖の長い成分も表面上では拡散しにくいためこの拡散のプロセスでの微結晶の成長にはあまり寄与せず、逆に高次シランが付着した地点で障壁となることにより微結晶成長に対して阻害要因になっている可能性もある。これは高次シランが少ない条件において微結晶が生成されるという今の実験事実とも一致する(図 5.3 c))。

プラズマ気相中で生成したシリコンパウダーが直接表面に飛来し、膜に取り込まれることによりパウダーがそのまま微結晶構造になることも考えられる。現在報告されている値では、 $\mu\text{-c-Si:H}$ 膜の粒径は最低で約3 nm<sup>20)</sup>かそれ以下<sup>21)</sup>であるが、前述したようにプラズマ気相中に存在する粒径10 nm程度のパウダーは膜に取り込まれることがわかっている<sup>7,8)</sup>。この取り込まれたパウダーが微結晶になっているかどうかは明らかではないが、可能性として高水素希釈下で多量に発生した気相中のパウダーが直接的に微結晶化を促進することも考えられる。

光電特性との関連で考えると、希釈率が10倍程度までは低下は見られない。プラズマ中の高次シラン分子と膜質の関係から考えると、この範囲では高次シラン分子の量が減少することから、希釈率が10倍程度までの条件で成膜した膜は希釈なしで成膜したものに比べて良好な膜質を持つ可能性がある。実際にこれまで微結晶化しない程度の水素希釈を用いて、膜質の改善を行った例が報告されている<sup>22)</sup>。この報告では最適基板温度250℃よりも低温の100℃で成膜する際に、水素希釈法を用いることにより膜質を改善している。a-Si:H膜太陽電池の作製プロセスにおいては基板選択の幅を広げるという意味で低温プロセスが必要なため、低温プロセスの開発は重要である。また低温成膜での水素希釈による膜質改善のメカニズムを解明することはa-Si:H膜の膜質の一層の向上のために有用である。基板温度低温において水素希釈で光電特性の改善を行った報告では、水素希釈によるプラズマ気相中の水素原子が膜質改善に何らかの役割を果たしているものと推測しているが、そのメカニズムは明らかにされていない<sup>22)</sup>。ただし低基板温度(100℃)の水素希釈で成膜した膜の膜構造と光電特性との関係において、膜の光電特性は、赤外吸収分光法で求めた水素—シリコン結合様式におけるダイハイドライドモード( $\text{Si-H}_2$ )の形の結合を持つ水素の量のとの相関があり、 $\text{Si-H}_2$ の水素が少ないほど光電特性は良好であるという相関があるとされている。しかしながら本研究で成膜した膜においては、図 5.4に表わされるように成膜時の欠陥密度と $\text{Si-H}_2$ の結合との間には明確な相関は必ずしも認められない。したがって本研究におけるこの結合水素の違いはおそら

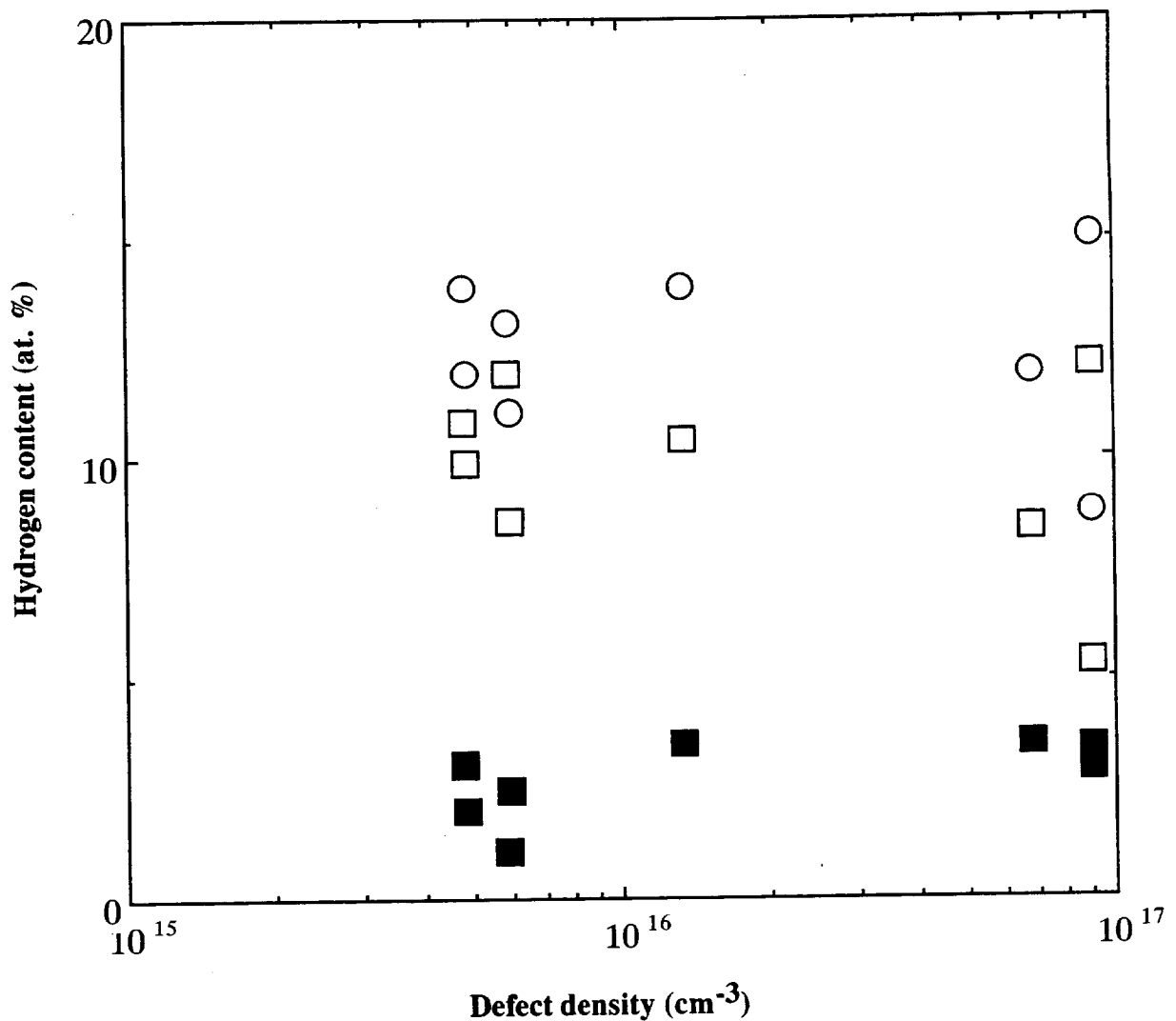


図 5.4 a-Si:H膜中の成膜時の欠陥密度と結合水素との関係  
 (○) 全水素量、(□) Si-H水素、(■) Si-H<sub>2</sub>水素

く250℃と100℃という基板温度の違いによるものと考えられる。基板温度が250℃で成膜した膜においては結合水素のほとんどが既にモノヒドライド (Si-H) の形で結合しており、ダイヒドライド(Si-H<sub>2</sub>)結合は元々少ない。したがって水素希釈でさらにこのSi-H<sub>2</sub>結合を低減することは困難である。一方基板温度100℃で成膜された膜においては結合水素中のSi-H<sub>2</sub>結合の水素の割合が多いため、水素希釈による気相中の水素原子とSi-H<sub>2</sub>結合の水素原子とが反応、脱離し、Si-Hの形に結合が変化するものと思われる。これに対して水素希釈と膜質との関係を高次シランの観点から考えると、水素希釈することにより基板温度に関係なく高次シラン分子の量は単調に減少することから、基板温度

100℃で見られた水素希釈による光電特性の改善は、高次シランの減少によるものと考ええると本研究での結果と併せて統一的に説明することができる。

以上水素希釈法における結果から、高次シランは膜の微結晶化を阻害する要因となっている他、膜質の改善に関しても高次シランは抑制すべき存在であるといえる。すなわち、高次シランを低減することにより膜の微結晶化の促進や膜質改善が期待される。

## 5.6 プラズマ変調

変調法はシリコンパウダーの低減に効果があるが<sup>23)</sup>、この方法で成膜した膜の膜質を調べた例は多くない<sup>24)</sup>。ここでは高次シランが少ない条件でa-Si:H膜の膜質を改善する目的で、第4章のプラズマ変調法において高次シラン分子が少ない条件で成膜を行った。条件としては基板温度250℃、プラズマ放電電力10W、モノシランガス流量5 sccm、モノシランガス分圧30 mTorr一定とし、変調周期10 Hz、放電時間比14 %である。得られたa-Si:H膜の膜質は表 5.1に示すように十分に良好な光電特性を持つ膜となった。高次シランの量はジシランで比較して連続成膜の条件と比べて1/2程度である。

変調法における成膜速度を実際に放電が起きている時間から考えると、変調法での成膜速度は変調周期、放電時間比には関係なく連続成膜での成膜速度ほぼ等しい。しかしながら前章の図 4.9からわかるように変調法の放電時間比 14 %ではモノシランの分解は連続成膜の時に比べて小さく、気相中に生じているラジカルは少ないと推測される。にもかかわらず変調法において連続成膜と同等の成膜速度が得られるのは、プラズマオフ中においても何らかの膜成長が起きていることによるものと思われるが、その詳細については明らかでない。

変調法での成膜で、放電時間比を変えることによりバンドギャップを制御できることが報告されているが<sup>24)</sup>、表 5.1に示されるように本研究において放電時間比14 %で成膜した膜については連続成膜で成膜したものと比べてa-Si:H膜の初期の膜質には大きな違いはなく良好な膜質である。以上の結果から変調法は気相中の高次シランを抑制した状態で正味の成膜速度を保ちながら良質なa-Si:H膜を成膜することのできる方法であることがわかる。

	プラズマ変調	連続プラズマ
Thickness ( $\mu\text{m}$ )	1.1217	1.9084
Deposition rate ( $\text{\AA}/\text{s}$ )	0.3895	2.1204
Refractive index	3.41	3.32
Optical bandgap (eV)	1.78	1.77
Hydrogen content (at.%)	12	11
Photoconductivity (S/cm)	$2.45 \times 10^{-5}$	$2.90 \times 10^{-5}$
Darkconductivity (S/cm)	$7.61 \times 10^{-10}$	$2.38 \times 10^{-10}$
Defect density ( $/\text{cm}^3$ )	$4.80 \times 10^{15}$	$5.9 \times 10^{15}$

表 5.1 プラズマ変調で成膜したa-Si:H膜の初期物性

## 5.7 成膜速度依存性

太陽電池製造の生産性向上のためにはa-Si:H膜の成膜速度を可能な限り上げることが必要である。したがって、成膜速度を上げる時に膜質がどのように変化するかを調べることは実用上の観点から見て重要である。これまでa-Si:H膜においては成膜速度が上がるにつれてその膜質が悪化する傾向があることが報告されているため<sup>1,2)</sup>、その原因を探ることは生産性の観点のみならず膜質改善のためにも有効であると考えられる。前節までは個々のプラズマ条件に着目してそれぞれの条件におけるa-Si:H膜の膜質の高次シラン依存性について調べたが、本節では成膜速度をひとつの条件として膜質に対する高次シランの役割を明らかにすることを試みる。

成膜速度は前節までの各々の条件によって変化する。しかしながら5.3節で見たように高次シランの役割を調べる際には基板温度一定の条件とすることが必要である。そこで本節でも基板温度は250℃一定とし、主としてモノシラン圧力及び投入電力を調節することによって成膜速度を制御した成膜を行った。

まず成膜した全ての膜（成膜速度0.4  $\text{\AA}/\text{s}$ —10  $\text{\AA}/\text{s}$ ）について、a-Si:H膜の成膜時の欠陥密度を高次シランの相対量に対してプロットすると図 5.5 のようになる。一見して図 5.5からは成膜時の欠陥密度に関する高次シランの依存性は特に顕著には見られない。しかし欠陥密度が $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下の膜のみに注目すると、高次シランが増加するほど欠陥密度も増加する傾向を示している。図 5.5の結果は、高次シランの膜質に対する影響は成膜時の膜質が比較的良好な、いわゆる良質膜が作成される条件において特に膜質に影響すると考えると理解できる。すなわちa-Si:H膜の膜質が不純物やよりサイズの大きいシリコンパウダーといった何らかの他の要因によって悪化するような成膜条件では、高次シランに関係なく膜質は悪くなる。一方これら高次シラン以外の悪化要因が少ない条件で成膜する場合においては、高次シランが膜質に関与する度合いが大きくなるものと推測される。したがって高次シランが膜質に与える影響は極めて限定的なものであるが、現在要求されている、良質膜の膜質をさらに改善しようという目的を達成するにあたっては決して無視できないものと考えられる。

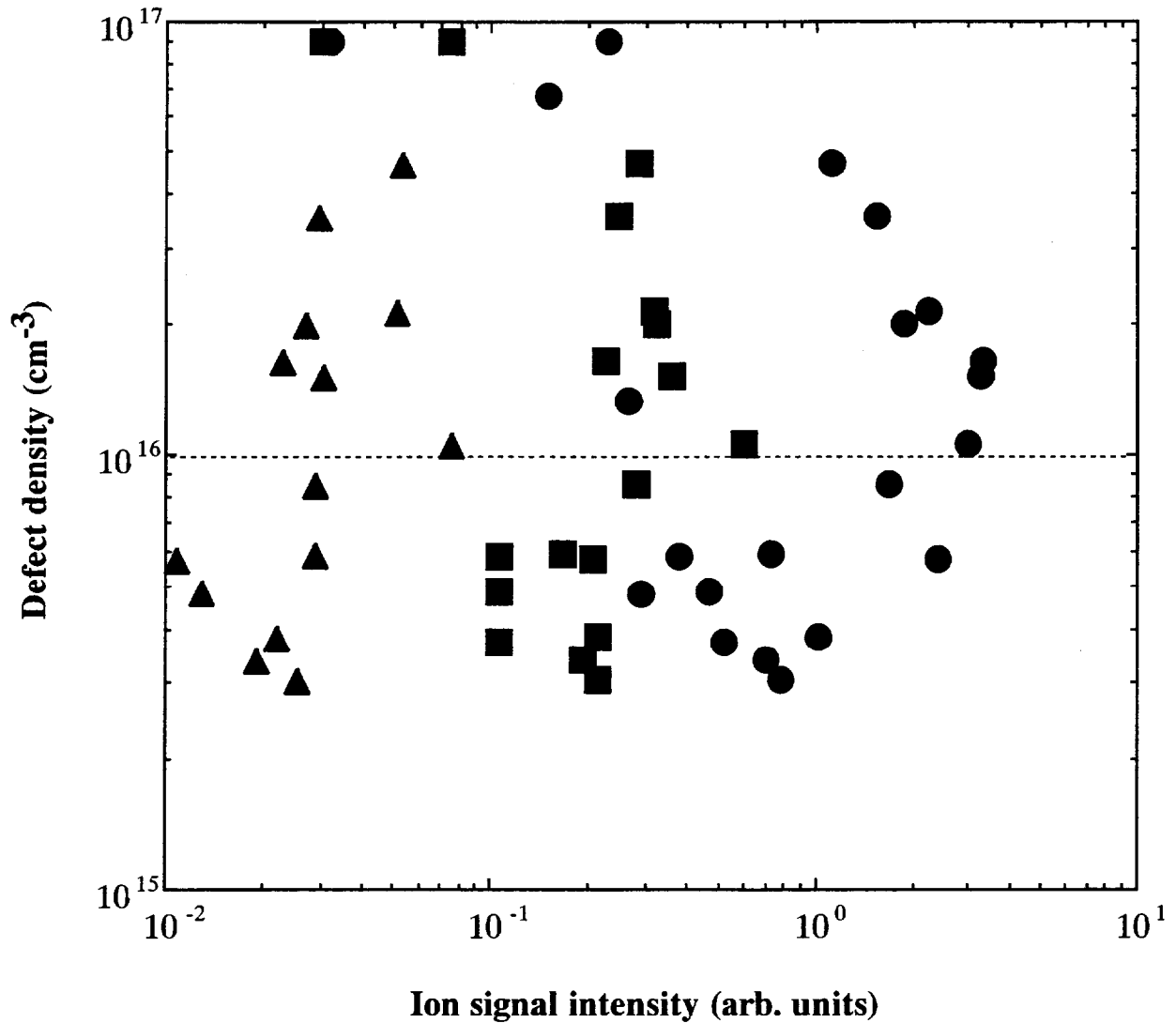


図 5.5 シランプラズマ中の分子の相対密度とa-Si:H膜中の欠陥密度との関係  
 ●: Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ■: Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, ▲: Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

実際高次シランと成膜速度の関係を良質膜（欠陥密度 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下、光伝導率及び光感度がそれぞれ $1 \times 10^5 \text{ S/cm}$ 、 $10^5$ 以上）が作成される膜について調べると、図 5.6 a)、b) のように成膜速度の大きいところで光伝導率及び欠陥密度は悪化している。一方図 5.6 c)に示す高次シランは成膜速度が大きくなるほど多くなり、高次シランと成膜速度はよく対応していることがわかる。図 5.6で示される成膜速度に対する高次シランと光電特性の傾向は完全に一致するものではないが、この結果は高次シランが成膜速度の増加による膜質の悪化の原因となっている可能性を示唆するものである。

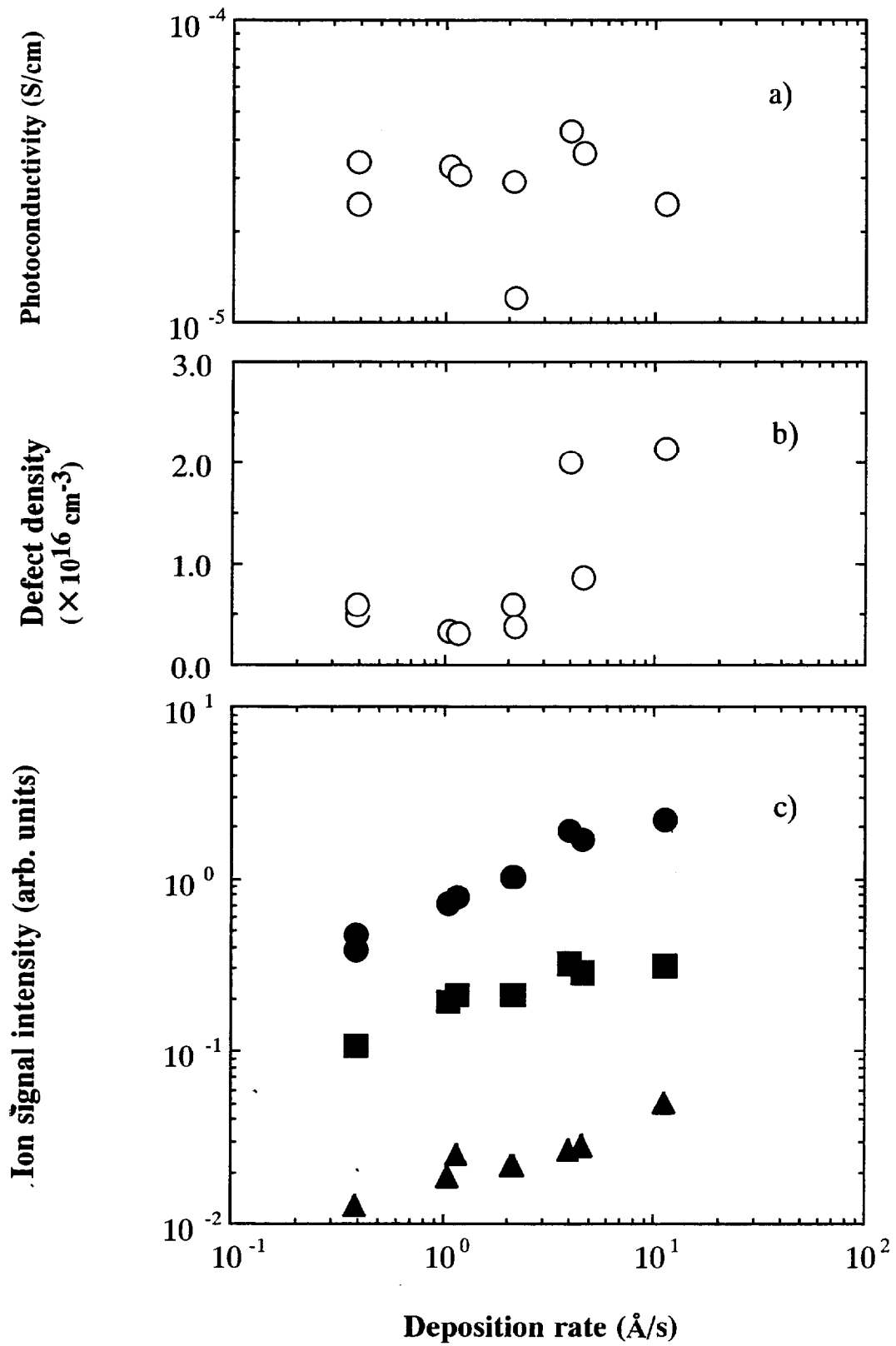


図 5.6 a-Si:H膜の a) 光伝導率 (○)、b) 欠陥密度 (○)  
 c) シランプラズマ中の高次シラン分子  
 (●:  $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、■:  $\text{Si}_3\text{H}_8$ 、▲:  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ )  
 の相対密度の成膜速度依存性

## 5.8 光劣化特性と高次シランの関係

成膜した膜のうち「良質膜」であるa-Si:H膜についてそれらの膜の光劣化特性を調べた。ここでは高次シランの光劣化特性への影響を明らかにするため、通常の場合の他に特に高次シランが少ないプラズマ条件でも膜を作成し、その光劣化特性を調べた。これらのサンプルの成膜条件はモノシラン流量5 sccm、基板温度250℃を共通とし、1) 低放電電力1及び4 W、2) 10倍水素希釈、3) 変調周期100 Hz、放電電力比14 %である。

光照射は疑似太陽光AM 1、100 mW/cm<sup>2</sup>を光源としてを用い、照射中の周囲の温度を20℃に保って行った。別途アモルファスシリコン太陽電池で測定した結果から、照射部分の温度上昇は約7℃である。高次シランの代表としてジシランを選び、これに対する光照射前後の欠陥密度をプロットすると図5.7のようになる。これからわかるようにジシランの量が増加するにつれて光照射後の欠陥密度は増加する。特に上記1) から3)の方法で、高次シランが少ない条件で作成した膜(図5.7中で"RHS films"と表す)では成膜プラズマが異なるにもかかわらず光照射後の欠陥密度が小さくなった。図5.7には光照射前(成膜時)の欠陥密度も示したが、高次シランは成膜時よりも光照射後の膜質に対してより影響することがわかる。また、図5.8は光伝導率を光照射時間に対して両対数プロットをとったときの傾きである光劣化速度を各高次シランに対してプロットしたものであるが、光劣化速度は高次シランとよく相関している。

これまでに光劣化は水素希釈<sup>22, 25-29)</sup>や微結晶化<sup>30)</sup>、不純物低減<sup>31)</sup>、成膜速度抑制<sup>32)</sup>といったいくつかの方法で抑制されることが報告されている。しかしながらここで光劣化特性を調べたそれぞれの膜の暗伝導率の値はいずれも10<sup>-10</sup> ~ 10<sup>-11</sup> S/cm台であり、各膜は少量の微結晶や不純物を含み暗伝導率の値が大きい膜とは異なっている。ゆえに本研究での光劣化特性の抑制効果は微結晶化や不純物の効果とは関係が薄いと思われる。

光劣化のモデルのひとつであるSi-Si結合切断モデルでは、水素原子が結合しているSi原子の他のSi原子とのSi-Si結合が電子陰性度の差により弱い結合になることにより、光照射時に発生する電子-正孔の再結合で発生するエネルギーによって容易に切断され、ダングリングボンド(DB)が発生し欠陥となるとされる<sup>33, 34)</sup>。この時切断によって生成した2つのDBは近接の水素原子と入れ替わることにより隔離し、欠陥として安定化される。このモデルから推測すると、膜中の水素量が少ないほど弱いSi-Si結合が少なくなり、したがって光生成欠陥は発生しにくいことになる。このモデルを支持する実験結果として、光劣化特性が水素量の減少とともに改善されるという報告があるものの<sup>35-37)</sup>、水素量との相関を否定する結果もある<sup>25)</sup>。また前述したように膜中の水素原子の結合形態に注目し、Si-H<sub>2</sub>結合の水素原子が少ないものほど光劣化特性が良好であるという結果もある<sup>22)</sup>。光劣化特性と水素の結合形態との関連を調べるため光劣化試験を行った膜の膜構造を赤外吸収分光法で評価した。光劣化後のa-Si:H膜の欠陥密度に対して結合水素量(C<sub>H</sub>)、Si-H結合の量(H<sub>m</sub>)及びSi-H<sub>2</sub>結合の量(H<sub>p</sub>)をプロットすると図5.9のようになるが、これからわかるように光照射後の欠陥密度に関してはこれらの結合水素に関する量のうちC<sub>H</sub>及びH<sub>m</sub>はあまり対応していない。一方H<sub>p</sub>の間には若干の正の相関が

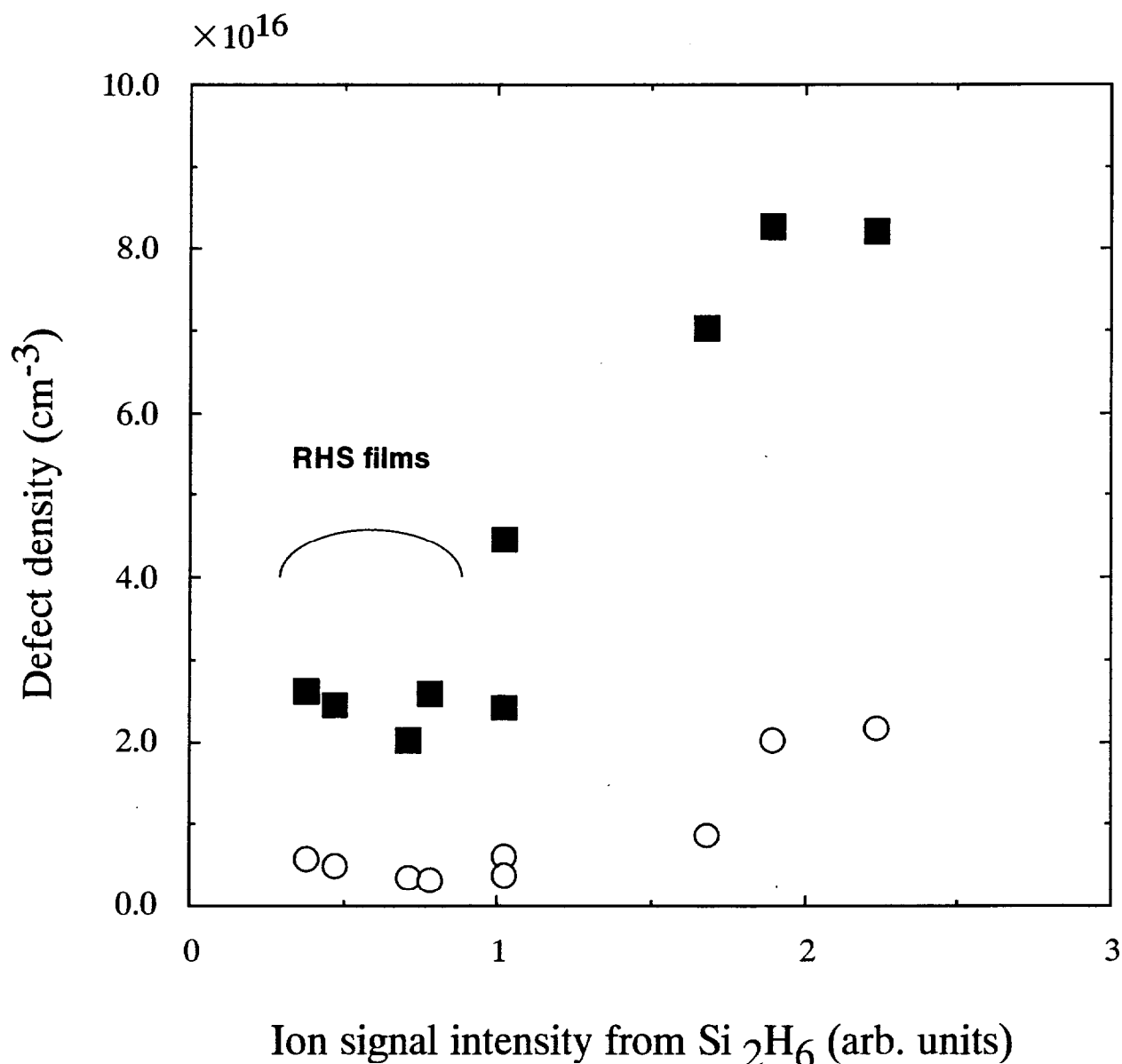


図 5.7 光照射前 (○) 及び光照射後 (■) の a-Si:H 膜の欠陥密度の Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 依存性

みられるものの、その差は2-4 at. %と極めて小さい。5.5節の水素希釈依存性の結果でも光電特性と水素の結合形態との関連は希薄であることを示したが、この光劣化抑制の結果からも a-Si:H 膜中の水素の結合形態はあくまでも成膜反応の結果であり、水素の結合形態自体が欠陥生成、或いは光安定性と相関を持つものではないことを示している。なお Si-Si 結合切断モデルと矛盾する実験結果として、ESR による構造評価により DB の最近接に水素原子は存在しないこと、光照射後の各 DB 間は最短でも 100 Å は離れていることなどが挙げられている<sup>37)</sup>。

以上のように従来提案されているいくつかのモデルではここで見られた光劣化の抑制

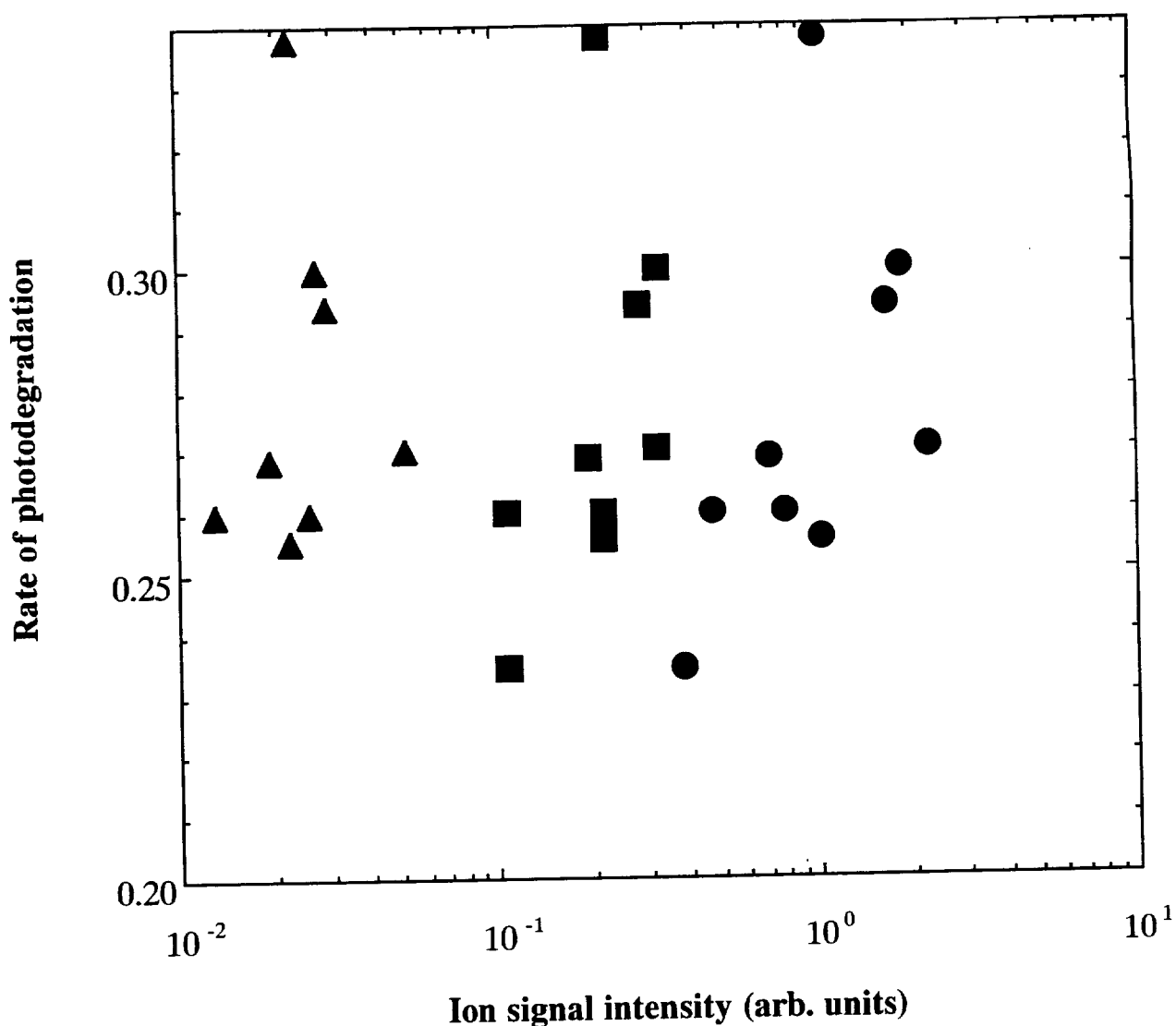


図 5.8 シランプラズマ中の分子の相対密度とa-Si:H膜の光劣化速度との関係  
 ●: Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ■: Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, ▲: Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

効果を説明することは容易ではない。ゆえに光劣化抑制と高次シランとの相関関係を考えると、光劣化特性について高次シランの観点から考えることも有効であるように思われる。気相中に存在する高次シランの量は第2章で述べたように成膜反応において決して無視できるものではない。高次シランがモノシリコンラジカルと同様に成膜反応に関わるとすると、高次シランが成膜反応に関与することにより光照射に対して不安定な構造を作り出す元になるものと推測できる。このような観点から高次シランの成膜反応への関与のしかたについて次節で考察する。

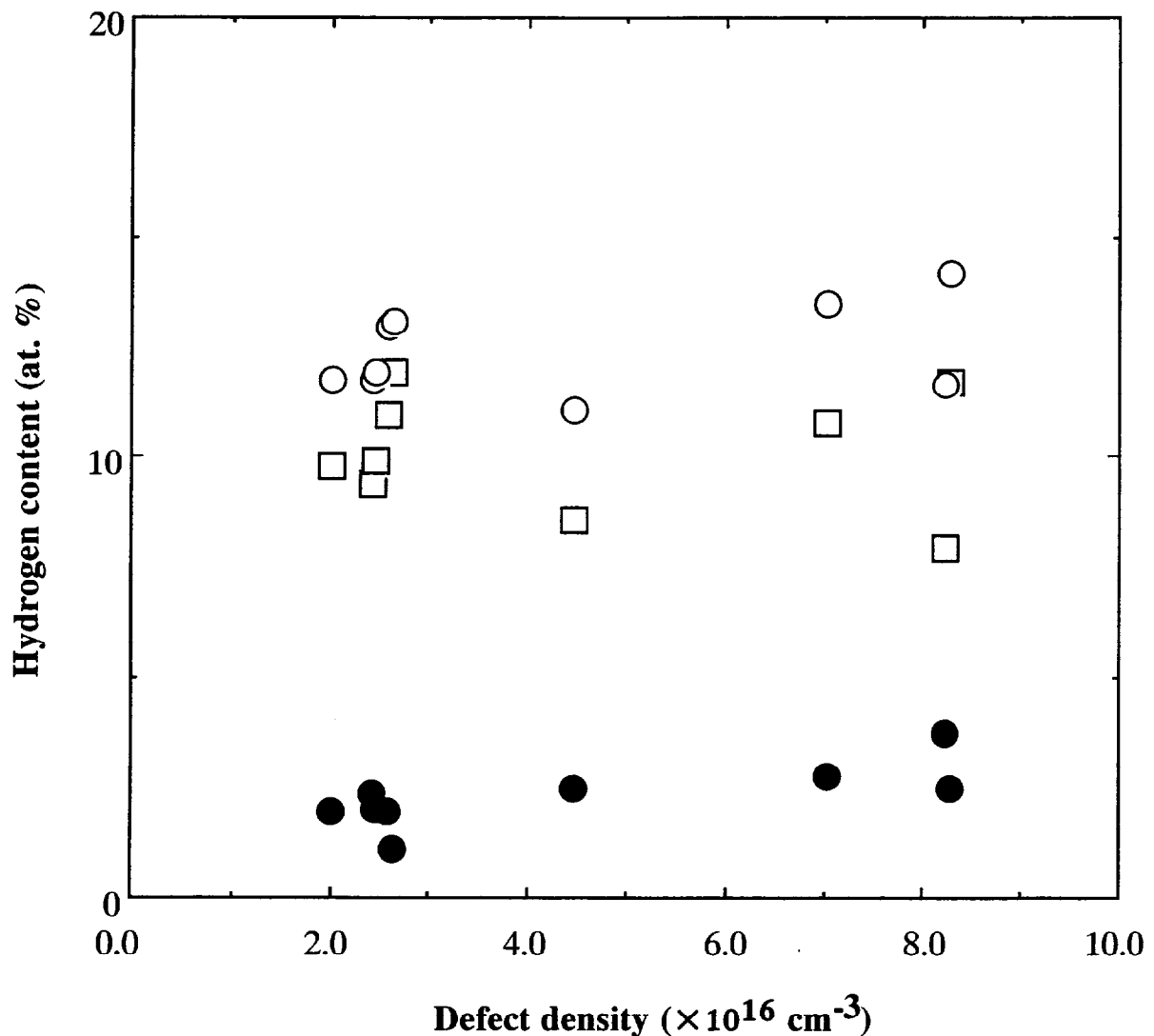


図 5.9 a-Si:H膜中のAM 1 光 $10^4$ 分間照射後の欠陥密度と結合水素との関係 (○) 全水素量、(□) Si-H水素、(●) Si-H<sub>2</sub>水素

## 5.9 表面成膜反応における高次シランの役割

前節で示したように光劣化特性に関連する物性である光伝導率の光劣化速度、光照射時の欠陥密度には高次シランとの正の相関が見られる。一方本研究での結果からは、これまで相関が議論されてきた結合水素に関する物性は必ずしも光劣化特性とは関連性が明らかではない。これらの膜構造評価と、欠陥密度の結果から光劣化のメカニズムについて考察することは難しい。しかしながら新しく高次シラン分子の観点から光劣化特性との関連を考察することは意義のあることと思われる。

前述したように全原子密度に対する膜中の欠陥密度の割合から考えれば気相中の高次

シランの量は決して小さい量ではない。高次シランが関与しうる表面反応について考えると、そのひとつとして高次シラン分子の成長表面上のDBへの結合反応が考えられる。基板温度300℃以下においては成長表面はほとんど水素原子で覆われているが、その一部の水素原子はラジカルやイオンによって引き抜かれ、割合としては極めて少ないながらDBが生成している。成膜種はこのDBを結合部位として結合し、シリコン—シリコン結合を生成して成膜が進行していく。逆に成膜種の結合が得られないDBは、そのまま膜中へと取り込まれ、最終的に膜の欠陥になると考えられる<sup>19)</sup>。したがって、DBへの結合反応は成膜反応であると同時に欠陥消去反応でもあり、得られるa-Si:H膜の膜質を考える上でも重要である。DBは不対電子を持つ反応中心として活性であるため、高次シランを含む分子も反応するものと考えられる。ab-initio計算によって、モデルとしてモノシラン、ジシラン、トリシランの各分子を用いたa-Si:H膜成長表面上のDBへの結合反応の活性化エネルギーの計算が行われている<sup>39)</sup>。この計算では反応する（高次シラン）分子はDBに隣接する成長表面の一部として取り扱われているが、活性化エネルギーのサイズ依存性の傾向は気相からの分子に対しても同様であるはずである。a-Si:H膜成長表面上のDBとしてSiH<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub>ラジカルをモデルとした計算では、隣接するモデル分子のサイズがモノシランからトリシランへと大きくなるに従ってDBへの結合に要する活性化エネルギーが28.5 kcal/molから18.2 kcal/molと小さくなり、サイズの大きな高次シランほど欠陥消去反応を起こしやすいことがわかる。このように成長表面反応において、高次シラン分子は欠陥とより容易に反応すると考えることが可能である。

ところが高次シランがDBに結合した後の状態を考えると、モノシランやモノシリコンラジカルが結合した場合と比較して、高次シランが結合した場合はその後の膜のネットワークを構成する上で、シリコン鎖が長い分その後のネットワーク構築の自由度が小さくなる。自由度が小さければ当然その周辺の構造では歪みが大きくなり、結果欠陥が生成しやすくなる。例えば欠陥が発生しなくてもネットワーク構造にひずみが残れば構造としては不安定な構造になり、光誘起構造変化、すなわち光劣化を起こしやすい構造になるといえる。このように考えると、DBとの反応を起こして結合しやすい高次シランが成膜に関与することはa-Si:H膜の構造を不安定にし、膜質を低下させることが予想される。図 5.10に示されるように、光劣化特性を調べた膜のラマンスペクトルを測定すると構造歪みを表わすTAピークを中心波数の値は<sup>40)</sup>、高次シランが増加するにつれて高くなった。すなわちこのラマンスペクトルの結果は高次シランが多い時に成膜反応を通して深く関与すると成膜後の膜中の歪みが増加することを表わしているものと考えられ、ここで提起した高次シランに関するモデルを支持する結果となっている。

高次シランの観点での膜質及び膜構造の議論は、クラスター生成反応が大きい高放電電力領域や微結晶成長が起こる高水素希釈領域は除かれるが、いわゆる良好な膜質を持つa-Si:Hの範囲では光電特性との相関は良好である。この範囲はある意味で狭いプラズマ条件の範囲であるが、良質なa-Si:H膜を作成するという意味では最も興味深い範囲である。すなわち、パウダー生成が起きないプラズマ条件でさらに高次シランをも少ない状況を作り出すことにより、歪みのない構造が促進され欠陥密度の低減や光劣化特性の改善に繋がることが期待される。

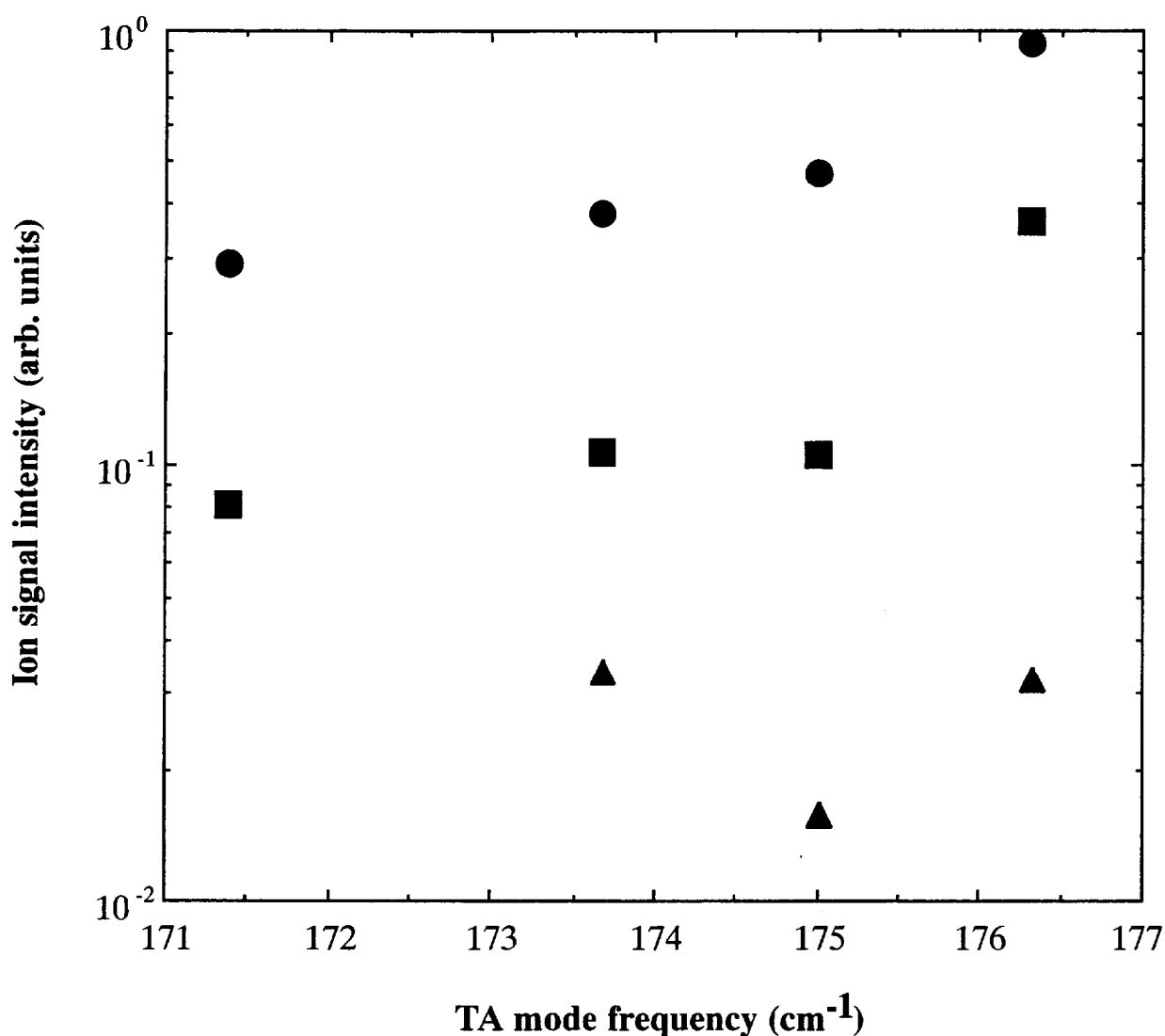


図 5.10 a-Si:H膜のラマンスペクトルにおけるTAモードの位置とシランプラズマ中の分子の相対密度との関係  
 ●: Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ■: Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, ▲: Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

## 5.10 まとめ

さまざまなプラズマの条件変化に対して高次シラン分子の変化と膜質との関連について明らかにし、高次シランがプロセス中でどのようにa-Si:H膜の電気的・光学的特性に関与するかについて考察した。

基板温度依存性について、基板温度が変化すると光電特性は数桁変化するのに対し高次シランの変化は約3倍程度と極めて小さい。このことから高次シランがa-Si:H膜の光

電特性に与える影響は基板温度と比べるとかなり小さく、基板温度が低温では十分な表面反応が起こらないために光電特性が低下したものと考えられる。

放電電力を増加するとa-Si:H膜の光電特性は高次シランの増加とともに徐々に低下し、高次シランが膜の光電特性に対して悪化要因となることが示唆される。しかしながらある放電電力以上で発生する $\gamma$ プラズマと呼ばれる領域に入ると、膜の光電特性はさらに劣化するにも関わらず高次シランは逆に減少する。この高次シランの減少は、 $\gamma$ プラズマの領域では高次シランの分解がより加速されるのに加え、より大きいサイズのシリコンパウダーへと転換することによるものである。シリコンパウダーは膜の光電特性を低下させることから、 $\gamma$ プラズマの領域では高次シランは間接的に膜の光電特性を低下させていると言える。したがって放電電力依存性の結果からは高次シランはa-Si:H膜の光電特性を低下させる要因となることが考えられる。

水素希釈成膜では高次シランが最も少ない高水素希釈条件でのみ微結晶膜が成膜できた。この条件はイオンが少ない条件でもあるが、高次シランは結晶核発生後の結晶成長を阻害する可能性があるものと推測した。また微結晶生成に至らない低水素希釈条件でのa-Si:H膜の光電特性の改善効果について調べたが、従来言われている膜中水素結合様式との関連はそれほど強く示されなかった。

プラズマ変調法を用いた成膜では、高次シランの量を抑制しながら光電特性が良質なa-Si:H膜を成膜できることがわかった。

以上の各プラズマ条件依存性で成膜した膜を含め、成膜速度を変えて成膜した膜について評価すると、まず一般的に高次シランと成膜時の欠陥密度との間には明確な相関は見い出せない。しかしながらいわゆる良質なa-Si:H膜を成膜する条件に限定すると、高次シランと膜の欠陥密度には相関が見られ、高次シランは膜の光電特性を低下させる傾向が現われる。成膜速度依存性については、成膜速度の増加とともに膜の光電特性は悪化する。この時高次シランは成膜速度とともに増加することから、高速成膜時の光電特性の劣化は高次シランによるものと考えられる。

続いて良質なa-Si:H膜について光劣化特性を調べたところ、光照射前後の膜の欠陥密度と高次シランとの間には相関があり、高次シランが多いほど欠陥密度が増加する傾向を示し、特に光照射後の欠陥密度は光照射前に比べて高次シラン依存性が強い。また光伝導率の光劣化速度も高次シランの増加に伴い大きくなった。したがって高次シランは光照射に対する安定性により影響を及ぼすものと推測される。

高次シランは未結合手であるダングリングボンドに結合しやすいため、その点では欠陥消去反応を促進するが、結合後を考えると、高次シランはモノシリコンと比べて大きいために結合部位の周辺は歪みがかかった構造となる。こうした高次シランが関与する構造が光安定性を低下させる原因となっているものと思われる。

以上の結果からの結論として、高次シランの膜質への関与は2通りあり、間接的にはシリコンパウダーの前駆体の生成に寄与することにより膜の光電特性に影響を与えていると言える。さらに高次シラン分子の生成が少ないほど光電特性及び光劣化特性が良好であるという傾向が見られたことから、高次シランは成膜反応においてa-Si:H膜の膜構造の歪みを増加させる要因になり、直接的にも膜質に影響を与えるものと推測した。し

たがって新しいパラメータとしてプラズマ中の高次シランを考えることが有効であり、新しい試みとしてプラズマプロセス中の高次シランを抑制することが膜質向上のために有効であると考えられる。

## 参考文献

- 1) P. R. i Cabarrocas: J. Non-Cryst. Solids **164-166**, 37 (1993).
- 2) D. Das, S. N. Sharma and R, Banerjee: J. Non-Cryst. Solids **211**, 229 (1997).
- 3) T. Takagi, R. Hayashi, G. Ganguly, M. Kondo and A. Matsuda: Thin Solid Films **345**, 75 (1999).
- 4) C. J. Fang, K. J. Gruntz, L. Ley and M. Cardona: J. Non-Cryst. Solids **35&36**, 255 (1980).
- 5) Z E. Smith, V. Chu, K. Shepard, S. Aljishi, D. Slobodin, J. Kolodzey, S. Wagner and T. L. Chu: Appl. Phys. Lett. **50**, 1521 (1987).
- 6) S. Vepřek, K. Schopper, O. Ambacher, W. Rieger and M. G. J. Vepřek-Heijman, J. Electrochem. Soc. **140**, 1935 (1993).
- 7) D. M. Tanenbaum, A. L. Laracuenta and A. Gallagher: Appl. Phys. Lett. **68**, 1705 (1996).
- 8) P. B. i Cabarrocas, S. Hamma, S. N. Sharma, G. Viera, E. Bertran and J. Costa: J. Non-Cryst. Solids **227-230**, 871 (1998).
- 9) E. A. G. Hamers, J. Bezemer and W. F. v. d. Weg: Appl. Phys. Lett. **75**, 609 (1999).
- 10) A. Matsuda: J. Non-Cryst. Solids **59&60**, 767 (1983).
- 11) U. Kroll, J. Meier, A. Shah, S. Mikhailov and J. Weber: J. Appl. Phys. **80**, 4971 (1996).
- 12) K. Nomoto, Y. Urano, J. L. Guizot, G. Ganguly and A. Matsuda: Jpn. J. Appl. Phys. part 2 **29**, L1372 (1990).

- 13) B. B. Jagannathan, R. L. Wallace and W. A. Anderson: *J. Vac. Sci. Technol.* **A16**, 2751 (1998).
- 14) Y. H. Yang, M. Katiyar, G. F. Feng, N. Maley and J. R. Ableson: *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1769 (1994).
- 15) K. Nakamura, K. Yoshino, S. Takeoka and I. Shimizu: *Jpn. J. Appl. Phys. part 1* **34**, 442 (1995).
- 16) N. Layadi, P. R. i Cabarrocas and B. Drévilon: *Phys. Rev. B* **52**, 5136 (1995).
- 17) M. Otobe, J. Kawahara and S. Oda: *Jpn. J. Appl. Phys. part 1* **35**, 1325 (1996).
- 18) K. Ikuta, Y. Toyoshima, S. Yamasaki, A. Matsuda and K. Tanaka: *J. Non-Cryst. Solids* **198-200**, 863 (1996).
- 19) G. Ganguly and A. Matsuda: *Phys. Rev. B* **47**, 3661 (1993).
- 20) S. Vepřek, Z. Iqbal and F.-A. Sarott: *Phil. Mag B* **45**, 137 (1982).
- 21) H. Hofmeister, J. Dutta and H. Hofmann: *Phys. Rev. B* **54**, 2856 (1996).
- 22) S. Okamoto, Y. Hishikawa and S. Tsuda: *Jpn. J. Appl. Phys. part 1* **35**, 26 (1996).
- 23) Y. Watanabe, M. Shiratani, Y. Kubo, I. Ogawa and S. Ogi: *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1263 (1988).
- 24) C. Mukherjee, C. Anandan, T. Seth, P. N. Dixit and R. Bhattacharyya: *Appl. Phys. Lett.* **68**, 194 (1996).
- 25) R. Platz, S. Wagner, C. Hof, A. Shah, S. Wieder and B. Rech: *J. Appl. Phys.* **84**, 3949 (1998).
- 26) S. Bauer, B. Schröder, and H. Oechsner: *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 34 (1998).
- 27) J. Yang, X. Xu and S. Guha: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **336**, 687 (1998).
- 28) Y. Lee, L. Jiao, J. Koh, H. Fujiwara, Z. Lu, R. W. Collins and C. R. Wronski: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **336**, 747 (1998).

- 29) P. K. Acharya, H. D. Banerjee, K. L. Chopra, S. C. Saha and Swati Ray: *Sol. Energy Mat. Sol. Cell* **32**, 21 (1994).
- 30) T. Kamei, P. Stradins and A. Matsuda: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1707 (1999).
- 31) H. Okushi, S. Yamasaki and K. Tanaka: *J. Non-Cryst. Solids* **141**, 176 (1992).
- 32) M. Yamaguchi and K. Morigaki: *Philos. Mag. B* **79**, 387 (1999).
- 33) M. Stuzmann: *Philos. Mag. B* **60**, 531 (1989).
- 34) K. Winer: *Phys. Rev. B* **41**, 12150 (1990).
- 35) A. H. Mahan, B. P. Nelson, S. Salamon and R. S. Crandall: *J. Non-Cryst. Solids* **137 & 138**, 657 (1991).
- 36) Y.-J. Lim, J. Jang and C. Lee: *J. Non-Cryst. Solids* **137 & 138**, 705 (1991).
- 37) Q. Zhang, T. Nishino, H. Takashima, M. Kumeda and T. Shimizu: *Jpn. J. Appl. Phys. part 1* **35**, 4409 (1996).
- 38) S. Yamasaki and J. Isoya: *J. Non-Cryst. Solids* **164-166**, 169 (1993).
- 39) K. Sato, H. Honna, S. Iwabuchi, T. Hirao and H. Koinuma: *Phys. Rev. B* **50**, 2675 (1994).
- 40) R. Tsu, J. G. -Hernandez, J. Doehler and S. R. Ovshinsky: *Solid State Commun.* **46**, 79 (1983).

## 第6章

# 紫外光同時照射成膜による光電特性の改善

## 6.1 序

第5章までの結果により、高次シランの低減が膜質の改善に寄与する可能性があることが明らかとなった。しかしながら第4章でも見たように、プラズマの条件の調整のみで気相中の高次シランを極端に抑制することはかなり困難である。これはプラズマ発生を維持するためには、数多いプラズマ条件の中で個々の条件を独立に変えることはできず、ある意味で狭い範囲でしか条件を制御できないことによるものである。気相中の成分を劇的に変え、成分の制御性を一段と高めるためには従来のプラズマに加え新たな方法の導入が必要となる。そこで気相制御法の代替として、プラズマによる薄膜生成プロセスにおいて気相制御と同様に重要な過程である表面反応を制御することにより膜質を改善することを試みる。すなわち成長表面上に付着していると思われる高次シランを気相中でなく、表面上でできるだけ低減することを目的とした表面反応制御を行う。

従来用いられてきた表面反応制御法について考えると、温度は表面反応の速度を、またバイアスは主に表面へのイオン衝撃のエネルギーを制御することにより表面反応を制御するものであるが、このような方法では表面上の成分の制御は不可能である。

ここでは表面反応制御の方法として、比較的新しい方法である光励起による方法を用いる。この「光励起プロセス」は下地に影響を与えないソフトなプロセスであり、従来のプロセスにさらに光を付加的に導入することでプロセスの効率化および膜質の向上が試みられている。光を用いると物質の吸収係数を考慮し波長を選べば吸収長が制御できるので、成長最表面のみを選択的に励起できる。また分子、ラジカルの吸収に合わせた光を用いることで成分の選択的励起が可能である。プラズマ中で起こる電子励起が全ての化学種を無差別に励起してしまうのと大きく異なる点である。したがって光は選択的に表面反応を制御するという目的において有効であると考えられる。

## 6.2 紫外光同時照射(in-situ UV-PECVD)成膜法

高次シランの光吸収帯は真空紫外に近い紫外光領域にある<sup>1)</sup>。第2章でPIMS測定の結果(図2.3)で見たArFエキシマーレーザー光の多光子吸収による高次シラン分子の光分解が容易に起こるのはこのためである。この光分解はPIMS測定にはラジカル測定にとっては障害となるが、逆に表面に到達した高次シランをArFエキシマーレーザーを表面に

照射することにより高次シランを効率良く分解、除去することができると考えられる。実際、シリコンのエピタキシ成長において、表面上に吸着したジシランは気相中に比べて約40倍効率良く分解されるという報告もある<sup>2)</sup>。そこで成膜中に表面に照射する光として、光の波長としてエネルギーが約数eVの紫外光を選んだ。なおこの膜のプロセスに紫外光を用いた例として、紫外光CVDによる成膜でより良質な膜が得られているとの報告<sup>3)</sup>や紫外光ランプ照射によって劣化した膜の光電特性が回復したとの報告がある<sup>4)</sup>。さらにここで行う紫外光同時照射成膜に似た方法としてPECVD法での成膜中に可視光を同時照射した成膜法があるが、照射によって膜質に変化が現われている<sup>5)</sup>。また、この膜の紫外光の吸収長が約10 nmであることから<sup>6)</sup>、この成膜プロセスにおいて表面を紫外光照射すれば成長最表面のみを効率よく励起することができると思われる。

紫外光の光源としてはいくつか考えられるが、本プロセスの場合、表面反応をできるだけ励起するために高出力の光源であることが好ましい。さらに従来ある装置に実際に光を導入することを考えると、直線的にビームとして発光する光源の方が出力をロスせず導入できるという点で扱いやすい。これらの観点から、紫外光の光源としてPIMS測定用のイオン化光源としても用いたエキシマーレーザーを使用した。本研究で用いたレーザー装置ではガスを入れ替えにより波長が選択できるが、紫外領域の光としてはフッ素系ではF<sub>2</sub> (波長157 nm)、ArF (波長193 nm)、KrF (波長248 nm)、XeF (波長351 nm)の4種類が発振可能である。

これらの波長範囲においては波長157 nmを除き、気相中のほとんどの成分である原料ガスのSiH<sub>4</sub>はこれらの光をほとんど吸収しないことがわかっている<sup>7)</sup>。ゆえに照射される紫外光は気相中に存在する原料ガスには吸収されることなく成長最表面に到達し、表面反応を効果的に励起することが期待される。上記の4つの波長では、高次シラン分子の吸収帯はF<sub>2</sub>及びArFレーザーの波長領域に存在する<sup>8)</sup>。

このような光を用いて、図 6.1に示すようにPECVDでの成膜中に基板を直接照射して成膜を行なった<sup>9)</sup>。この時何の処置もしなければレーザー光導入窓への成膜により、レーザー光の導入は数十分程度で閉ざされてしまう。これを防ぐために窓付近にガス(希ガス)の流れを作り、成膜種が窓に付着しにくいような構造を持つ窓ホルダーを用いた。窓付近に導入された希ガスは窓とホルダー内部の金属部との隙間を流れ、この隙間にガスのカーテンを作る。成膜種はこのガスの流れのために窓に到達することができず、窓上への成膜が抑えられる。実際、このホルダーを用いて紫外光同時照射成膜を行なうと、通常のパラズマ条件で約10時間程度までほとんど窓上への成膜を抑制できる。また図 6.2に示すように、基板に光をより効率的に照射させるため基板を約15度程傾けて配置した。これに伴い、カソード電極もこれと平行になるよう同じ角度だけ傾けた構造とした。このような傾斜平行平板電極でパラズマを発生させると、パラズマはこの傾斜に平行に発生する。

パラズマは13.56 MHzのグロー放電法を用い、基板温度を室温から350℃まで変化させた。成膜速度が遅いほど相対的に紫外光の効果が大きく現われることになるので、成膜速度を抑えるため放電パワーとしてはできるだけ小さい0.02 W/cm<sup>2</sup>とした。SiH<sub>4</sub>流量は5 sccm、分圧30 mTorr、He流量は100 sccm、全圧240 mTorrである。紫外光の各波長の1パ

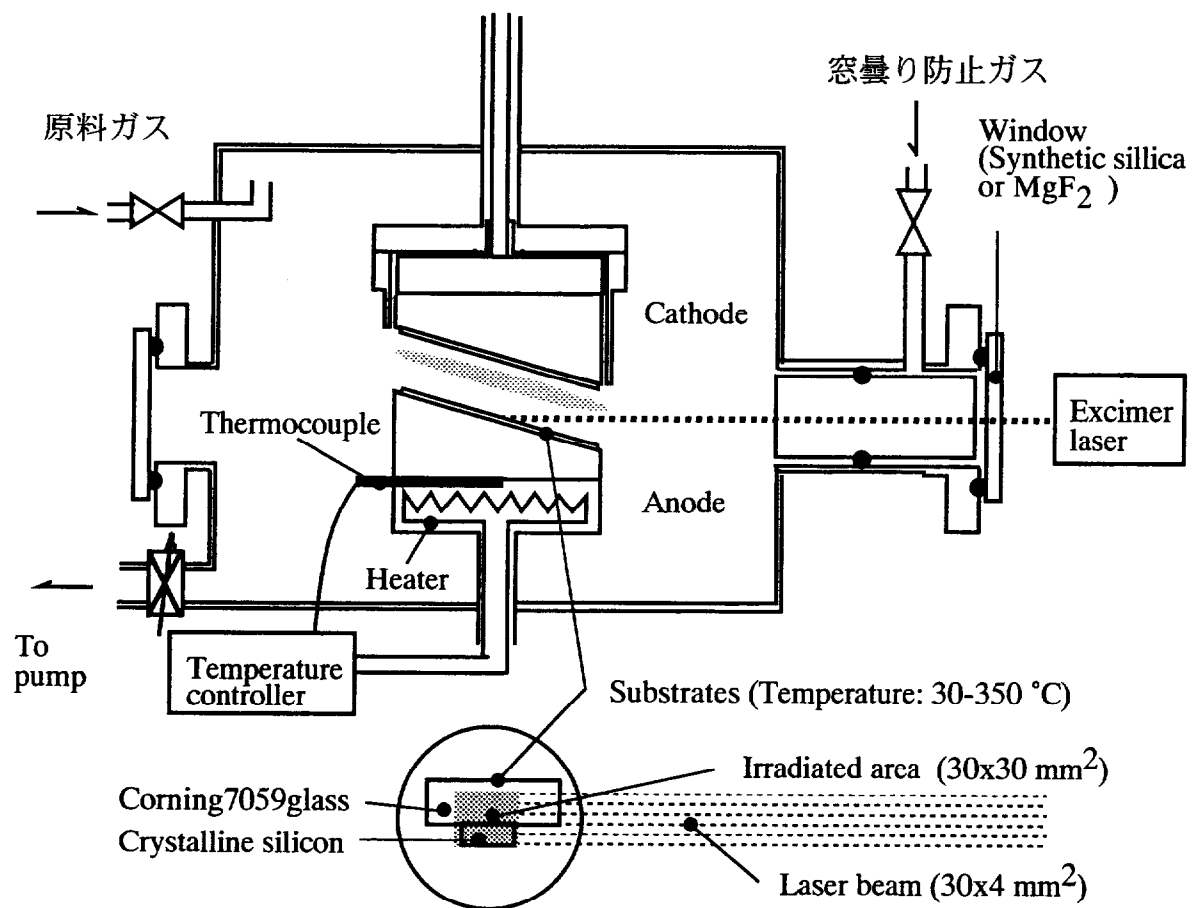


図 6.1 紫外光同時照射成膜装置図

ルスあたりの光強度は波長193 nmの時約7 mJ/cm<sup>2</sup>、248 nmの時約10 mJ/cm<sup>2</sup>、351 nmの時約3 mJ/cm<sup>2</sup>で繰り返しはいずれの場合も100 Hzである。なお、紫外光を基板に直接照射するのでこれによる温度上昇が問題となると思われるが、基板下に固定した熱電対で見るとかぎり定常的な基板温度の上昇は観測されない。膜厚30 nmのa-Si:H膜を紫外レーザーでパルス的に照射する時の過渡的な温度上昇を測定した実験から<sup>8)</sup>、基板の温度上昇は最大20℃と推測される。また紫外レーザーの光強度が強いとa-Si:H膜が結晶化することが知られているが<sup>9,10)</sup>、今用いた紫外光強度はいずれもその結晶化に必要な光強度よりも1桁以上小さい値である<sup>10)</sup>。得られた膜の暗導電率が10<sup>-12</sup> S/cm台であること、水素放出特性の測定において結晶化した場合低温に現われるピークが存在しないことから、成膜中の紫外光同時照射による結晶化は起こっていない。

以上のような条件でa-Si:H膜の成膜を行ない、膜質を調べた。紫外光照射膜の膜質を評価する前に、紫外光を導入するために講じた対策の膜質への影響を考察すると、まず電極を傾けたことによりプラズマは斜めであるから、通常の水平平行平板型電極によるプラズマ成膜とは膜質に与える影響が異なることが考えられる。しかしながら実際に成膜されたものを調べるとこの斜めプラズマによる膜質の変化はほとんど見られなかった。

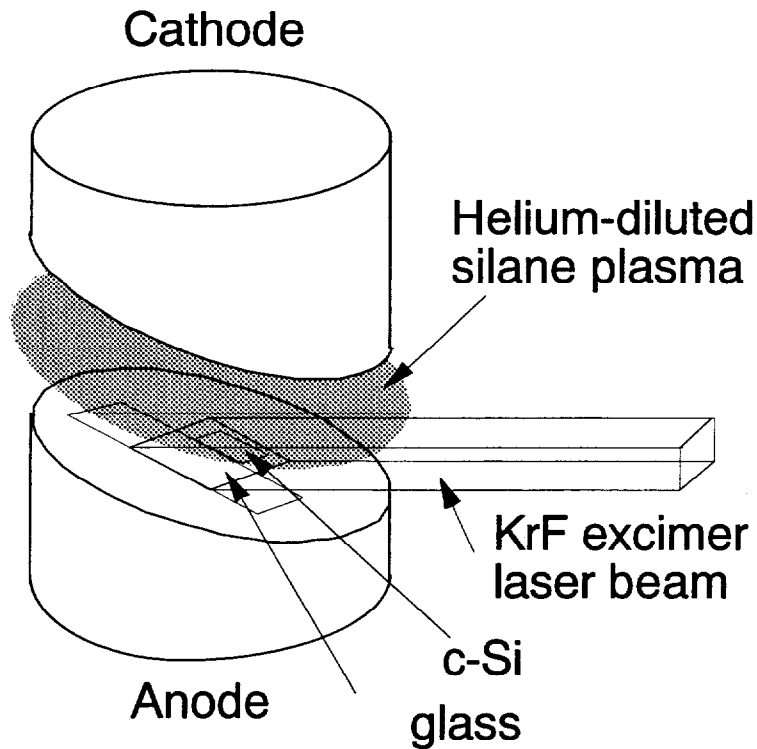


図 6.2 紫外光照射部拡大図

したがってイオン衝撃の量等は平行平板の両電極の電界のみに支配されており、斜め電極の膜質への影響はほとんどないと言える。次に窓曇り防止のためのヘリウム(He)ガスについて、Heガスの導入部を差動排気していないため、Heガスはプラズマ領域に流入しプラズマは全てHe希釈となっている。Heで希釈したことにより得られるa-Si:H膜の膜質は希釈しないものと比べて変わることが考えられるが、He希釈シランプラズマによるa-Si:H膜の膜質については希釈率や他の条件によって様々に異なり、系統的な傾向は明らかではない。そこでここではHe希釈膜（紫外光照射無し）を参照として紫外光照射膜（紫外光照射有り）の膜質を評価する。

膜の光導電率の値を基板温度に対してプロットすると図 6.3のようになる。基板温度が100℃以下で成膜した膜の光導電率が紫外光照射無しの時低かったのに対し、紫外光同時照射によって最高で約4桁改善された。同時に図 6.4に見られるように欠陥密度を反映した量であるアルバックエネルギーの値もこれに対応して小さくなり、欠陥密度が減少した。以上のように、光導電率や欠陥密度といった量が紫外光照射によって改善されたことから膜の光電特性は表面反応に強く依存していることがわかる。さらに成膜速度を遅くし、紫外光レーザーの繰り返し周波数を上げて1層の成膜あたりの紫外光の量を増やすよう実験条件を最適化していくと、表 6.1のように欠陥密度を $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 台の前半まで下げることができる。このように表面反応を制御することにより低温で成膜した膜の光電特性が改善されることがわかった。同時にこの紫外光同時照射成膜を用いること

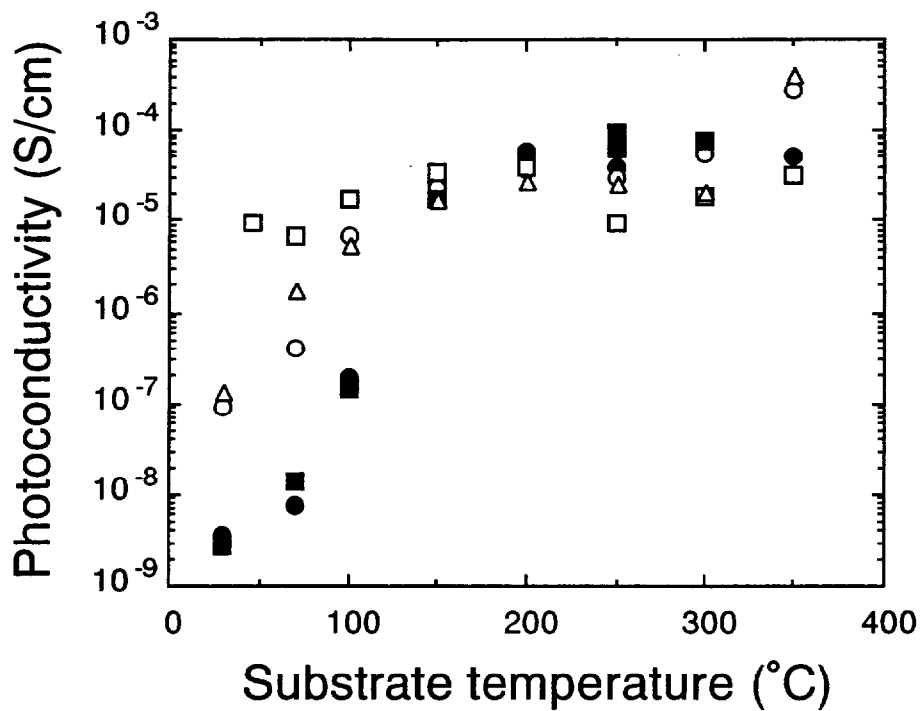


図 6.3 F<sub>2</sub> (■)、ArF (○)、KrF (□)、XeF (△) レーザー及び非照射 (●) 成膜によるa-Si:H膜の光伝導率の基板温度依存性

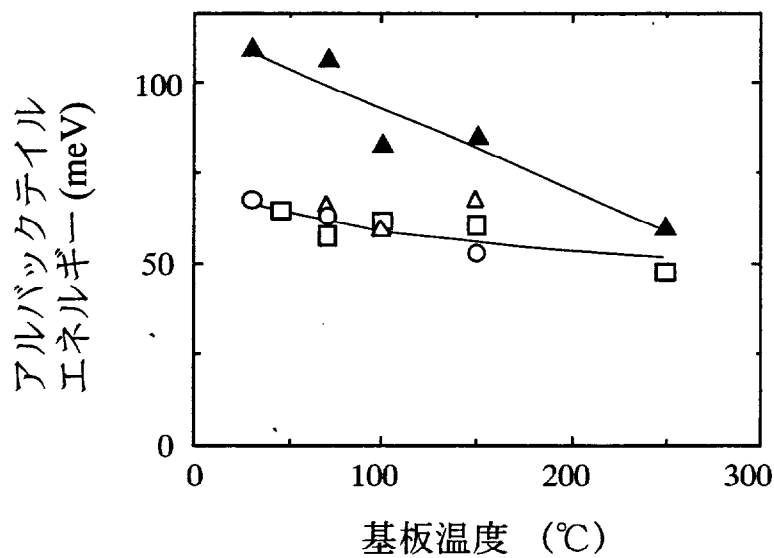


図 6.4 一定光電流測定法で評価したArF (○)、KrF (□)、XeF (△) レーザー光照射および非照射 (▲) 成膜によるa-Si:H膜のアルバックテイルエネルギーの基板温度依存性

Sample No.	50072	50165	50256	50285
電極間隔 (mm)	30	30	30	50
レーザー繰り返し (Hz)	100	200	200	200
膜厚 (mm)	0.4	0.5	1.7	0.6
成膜速度 (Å/s)	0.42	0.38	0.39	0.11
屈折率	3.42	3.42	3.37	3.45
バンドギャップ (eV)	1.88	1.84	1.79	1.77
水素含有率 (at.%)	17	11	13	16
光伝導率 (S/cm) : by AM1 (100mW/cm <sup>2</sup> )				
成膜時	5.90 X 10 <sup>-6</sup>	1.25 X 10 <sup>-5</sup>	2.57 X 10 <sup>-5</sup>	3.48 X 10 <sup>-5</sup>
光照射後 *	5.02 X 10 <sup>-6</sup>	7.18 X 10 <sup>-6</sup>	3.80 X 10 <sup>-6</sup>	4.81 X 10 <sup>-6</sup>
光劣化速度	0.11	0.07	0.26	0.23
暗伝導率 (S/cm)				
成膜時	3.78 X 10 <sup>-12</sup>	6.49 X 10 <sup>-12</sup>	2.67 X 10 <sup>-11</sup>	7.74 X 10 <sup>-11</sup>
光照射後 *	1.79 X 10 <sup>-12</sup>	3.71 X 10 <sup>-12</sup>	5.61 X 10 <sup>-12</sup>	7.28 X 10 <sup>-12</sup>
欠陥密度 (/cm <sup>3</sup> ) by CPM				
成膜時	2.4 X 10 <sup>16</sup>	6.0 X 10 <sup>15</sup>	3.5 X 10 <sup>15</sup>	1.8 X 10 <sup>15</sup>
光照射後 *	1.6 X 10 <sup>17</sup>	1.0 X 10 <sup>16</sup>	1.1 X 10 <sup>16</sup>	1.2 X 10 <sup>16</sup>
欠陥増加割合	6.7	1.7	3.1	6.7
* 10000 min. by AM1 (100mW/cm <sup>2</sup> )				

表 6.1 紫外光同時照射法で成膜したa-Si:H膜の各物性

で成膜基板温度を従来の最適基板温度である250℃から低温化することが可能であることがわかる。図 6.5には膜のバンドギャップ ( $E_g$ ) 及び水素含有率 ( $C_H$ ) をプロットしたが、紫外光照射の有無で大きな差は認められない。 $E_g$ と $C_H$ の間には相関があり<sup>11)</sup>、成長中においても成長最表面よりも下の層での反応によって膜中の $C_H$ が支配され、それによって $E_g$ が決まるとされている。そのためこれらの量は基板温度により強く依存した値になったものと考えられる。さらに図 6.6に示すように膜中の水素結合状態も紫外光照射による変化が見られないことから、低温水素希釈成膜<sup>12)</sup>で報告されているような結合水素の形態の違いによる効果は小さいものと考えられる。

一般に光電特性、バンドギャップ、水素含有率は独立に制御することは困難である。しかしながらPECVDでの成膜中に紫外光を同時照射することにより、これらの量を独立に制御でき、基板温度が低いところで成膜した時に広い光学ギャップを保ちながらかつ高い光導電率を有するa-Si:H膜の成長が可能になった。したがって紫外光同時照射成膜は従来の最適基板温度である250℃を低温化することができる成膜手段であり、温度耐

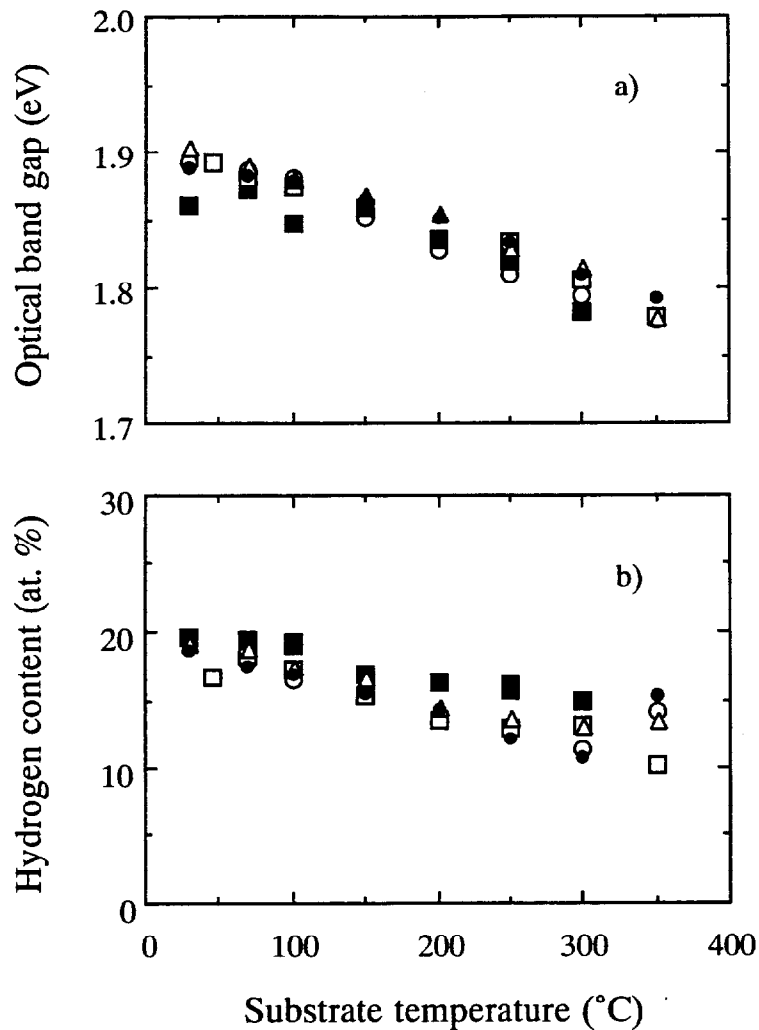


図 6.5 F<sub>2</sub> (■)、ArF (○)、KrF (□)、XeF (△) レーザー及び非照射 (●) 成膜によるa-Si:H膜の  
a) バンドギャップ及びb) 水素含有率

性の弱い基板を用いる場合等の低温成膜法として有効であると考えられる。

他の物性では、図 6.7 に示されるように成膜速度は照射した紫外光の波長によって異なる傾向を示した。紫外光照射なしのものとは比べ、短波長 (157, 193 nm) の時成膜速度は増加し、長波長 (248, 351 nm) の時では減少していることから何らかの波長依存性があるものと思われる。また屈折率については、図 6.8 のように光伝導度が改善された膜の屈折率は増加する傾向を示した。

紫外光同時照射成膜で光電特性が改善された膜についてはその光劣化特性についても評価した。光劣化特性測定の光照射前に熱アニールの効果を除くために真空中、160 °C で4時間熱処理した後、AM 1 (強度100 mW/cm<sup>2</sup>) のソーラーシュミレーター光を照射して調べた。AM 1 光の照射時間に対して光伝導度の変化をプロットしたものを図 6.9 に示す。基板温度が室温で成膜した膜と比較すると紫外光 (KrFレーザー) 同時照射下で成膜した時 (KrF laser film) の光伝導度の光安定性が紫外光照射無しの時 (No laser

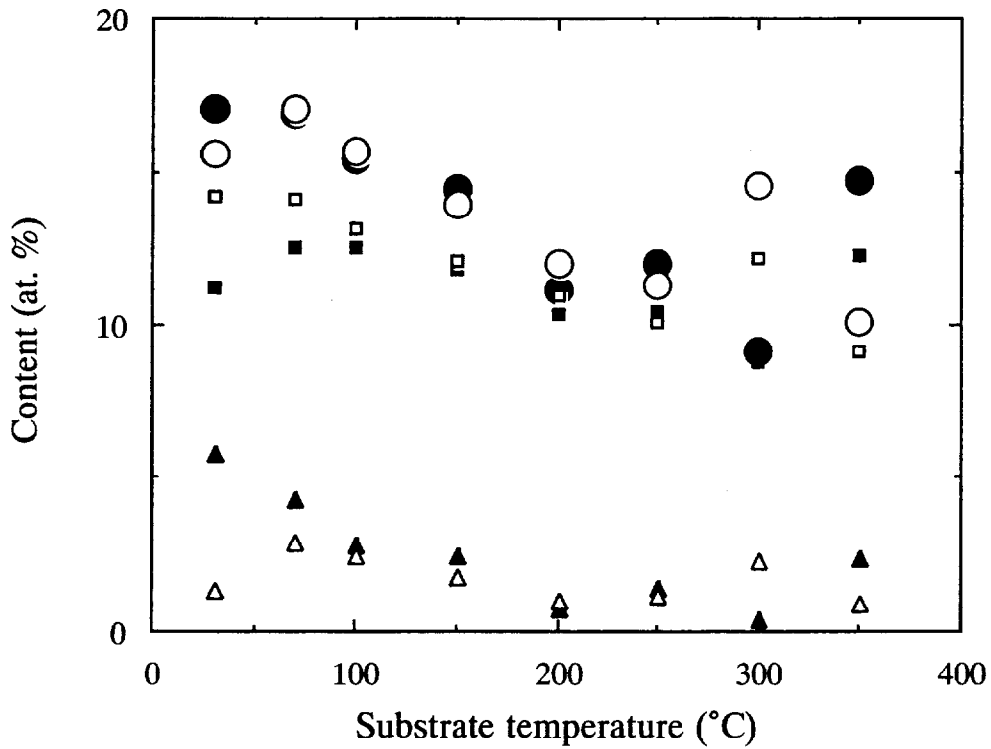


図 6.6 KrFレーザー照射及び非照射成膜によるa-Si:H膜の水素含有率基板温度依存性  
 KrFレーザー照射時全水素量 (○)、Si-H水素 (□)、Si-H<sub>2</sub>水素 (△)  
 レーザー非照射時全水素量 (●)、Si-H水素 (■)、Si-H<sub>2</sub>水素 (▲)

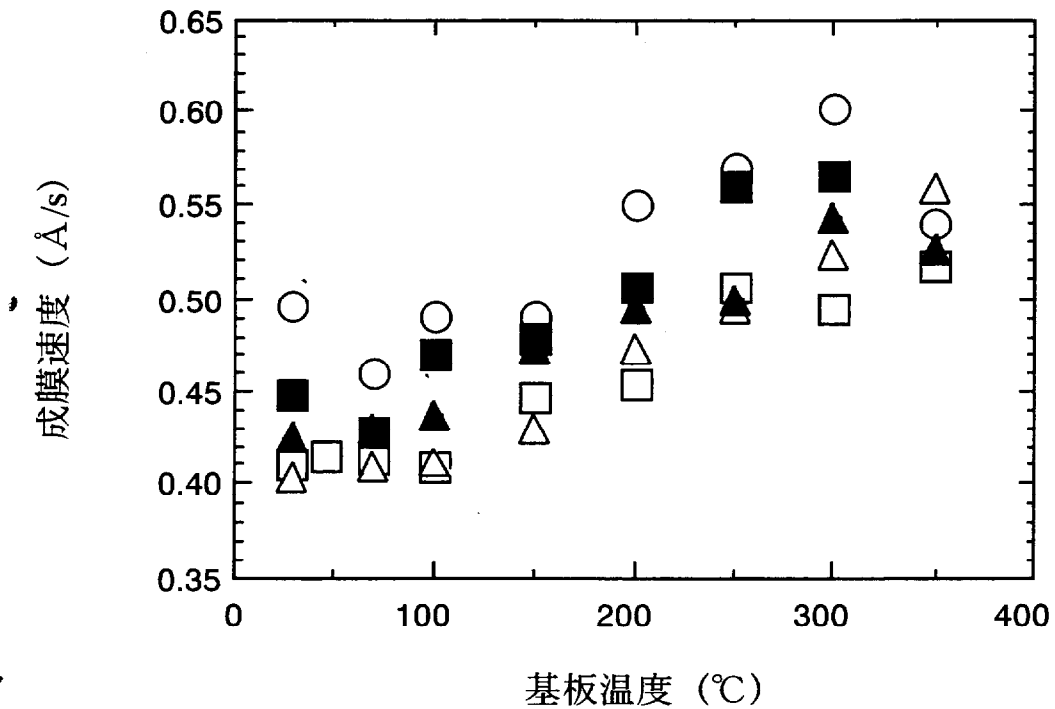


図 6.7 F<sub>2</sub> (■)、ArF (○)、KrF (□)、XeF (△) レーザー照射および非照射成膜 (▲) によるa-Si:H膜の成膜速度の基板温度依存性

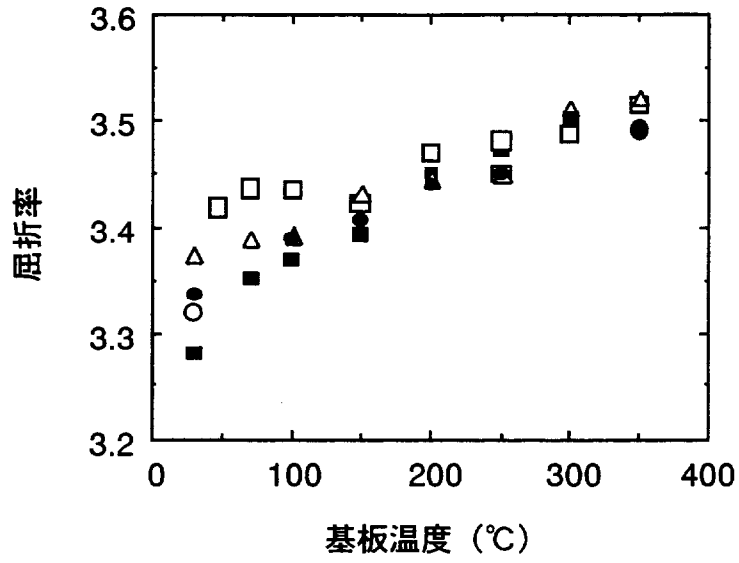


図 6.8 F<sub>2</sub> (■)、ArF (○)、KrF (□)、XeF (△) レーザー照射および非照射成膜 (▲) によるa-Si:H膜の屈折率の基板温度依存性

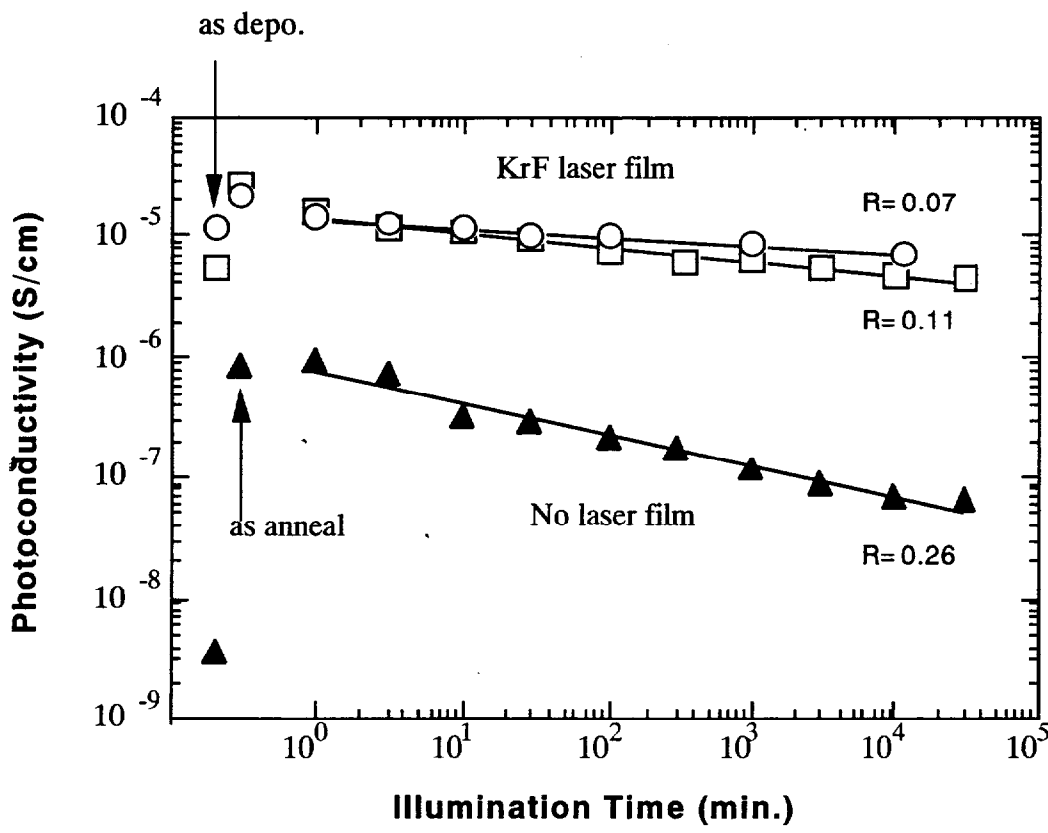


図 6.9 KrFレーザー照射 (○、□) 及び非照射 (▲) 成膜によるa-Si:H膜の光伝導率の光劣化特性 (基板温度室温)

film) と比べて改善されていることがわかる。成膜した膜の基板温度が100℃以下の時このような紫外光照射による光安定化の傾向は照射紫外光の波長に関係なく顕著に見られた。成膜速度依存性がある波長の種類に関係なく光劣化の改善が見られること、また、膜中の水素含有率 ( $C_H$ ) の変化は紫外光照射の有無で差が少ないことから、ここでの光劣化特性の改善は、成膜速度や $C_H$ とは無関係である。

### 6.3 成膜中紫外光同時照射効果

前節で述べた紫外光照射の効果を明らかにするため、膜質の紫外光強度依存性を調べた。KrFレーザー照射した時のレーザー光強度に対して光伝導度をプロットしたものを図 6.10に示す。基板温度100℃以下の成膜において光伝導率の改善は各基板温度に特定した光強度のところで急激に増加する変化を見せており、改善のためのレーザー光強度のしきい値 (矢印) が存在することがわかる。レーザー光強度に対する欠陥密度の変化も光伝導率に対応した変化を示した。ここで基板温度と膜質改善の光強度のしきい値を比較すると、基板温度の上昇とともにしきい値の大きさが小さくなっていることから、光伝導率及び欠陥密度の改善については、主として熱効果が関係していることが示唆される。そこで光強度を熱に換算し基板温度と足し合わせたものを実効温度として次のように定義する。

実効温度 = 基板温度 + 光強度 × 定数

室温～100℃の範囲で紫外光照射しながら成膜した膜について、この実効温度に対して欠陥密度をプロットすると図 6.11のようになる。図中に光照射なしで成膜した膜について (●) も同時に示した。この場合、実効温度 = 基板温度である。図 6.11からわかるように、紫外光照射の有無にかかわらず欠陥密度は実効温度に対して一定の傾向を示していることがわかる。したがって、紫外光照射による成膜時の欠陥密度の低減は主として熱効果として説明することができる。

さらに紫外光照射がどのプロセスに影響しているかを調べるため、図 6.12のようにプラズマ成膜と紫外光照射を時間的に分割した成膜を行なった<sup>13)</sup>。まずプラズマ成膜をある時間 (1回あたりの成膜時間) 行ない、その後プラズマを同じ時間停止させる。このサイクルを繰り返した間欠プラズマ成膜において紫外光の照射方法を3通りに変えて照射する。すなわち紫外光をプラズマ成膜時のみ照射した場合 (成膜時照射)、放置時のみ照射した場合 (非成膜時照射)、紫外光のみ常時照射した場合 (常時照射) の3種類の方法である。成膜と紫外光照射のサイクルを繰り返して成膜を行ない、膜質を調べた。膜の光導電率の1回あたりの成膜時間に対する改善の違いを図 6.13に示す。1回あたりの成膜時間の長いところで成膜時照射の方が非成膜時照射のものより光導電率の改善が大きくなっている。このことから紫外光照射効果はプラズマ成膜中においてより大きく

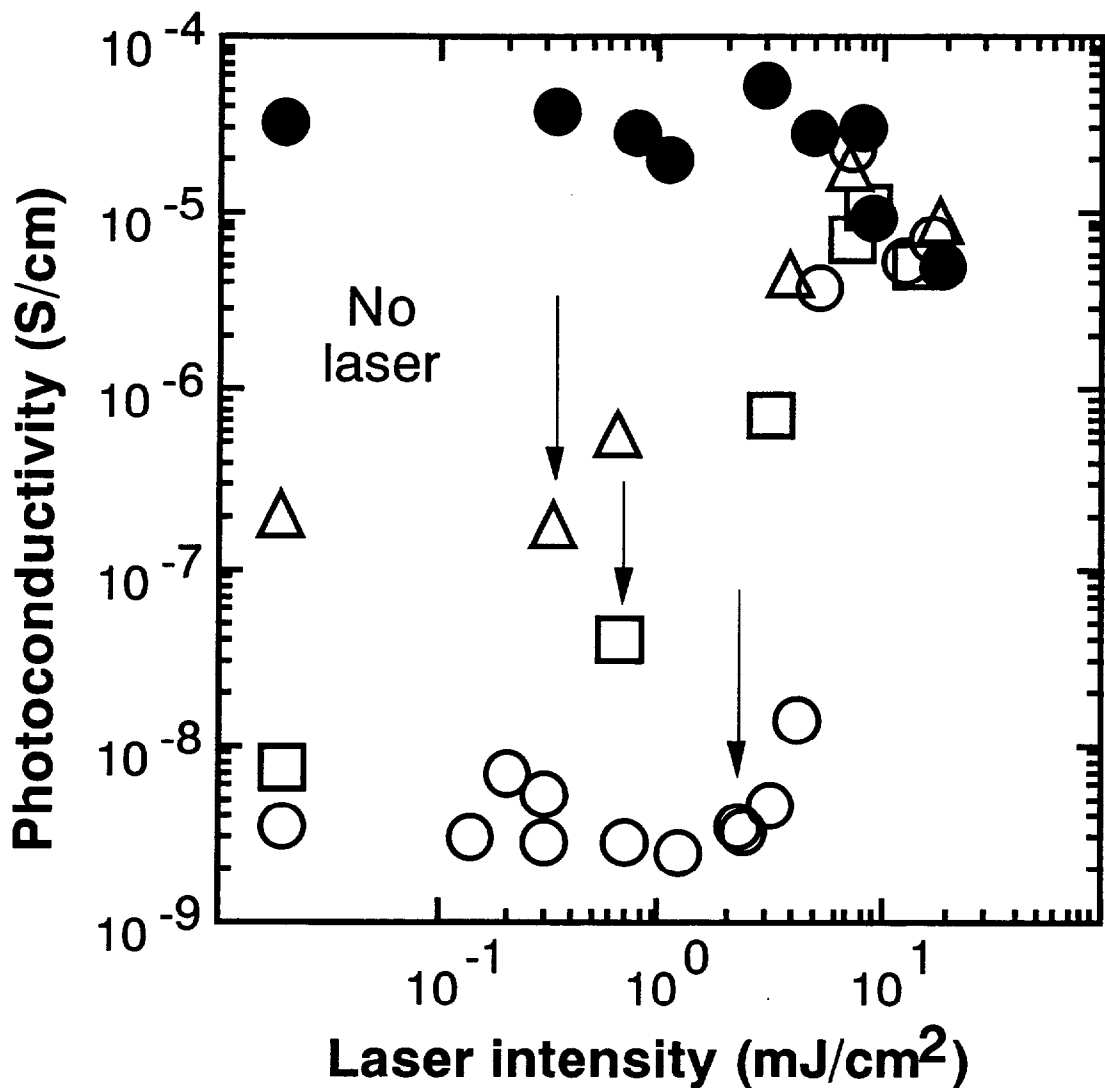


図 6.10 基板温度室温 (○)、70℃ (□)、100℃ (△)、250℃ (●) で KrFレーザー同時照射成膜によって成膜したa-Si:H膜の光伝導率のレーザー光強度依存性

作用すること、すなわち、紫外光は表面反応に直接作用することにより光電特性を改善していることがわかる。

1回あたりの成膜時間に対する光伝導度の変化を見ると、照射法の違いに関わらず1回あたりの紫外光照射時間が数秒程度の最も短いところにおいて既に3桁程度の光伝導度の改善が見られる。この結果から紫外光同時照射による光電特性の改善の一部の部分は極めて短い反応時間を持つ反応によるものであり、改善効果が必ずしも熱のみによるものではないことがわかる。さらに成膜時照射の場合、光伝導度は1回あたりの成膜時間が数秒のところからさらに増加する。これは紫外光によって励起される欠陥低減反応の反応時間が数秒程度であると考えることによって説明できる。すなわち、もし紫外光によって励起される欠陥低減反応の反応時間が今用いた1回あたりの成膜時間に比べ十

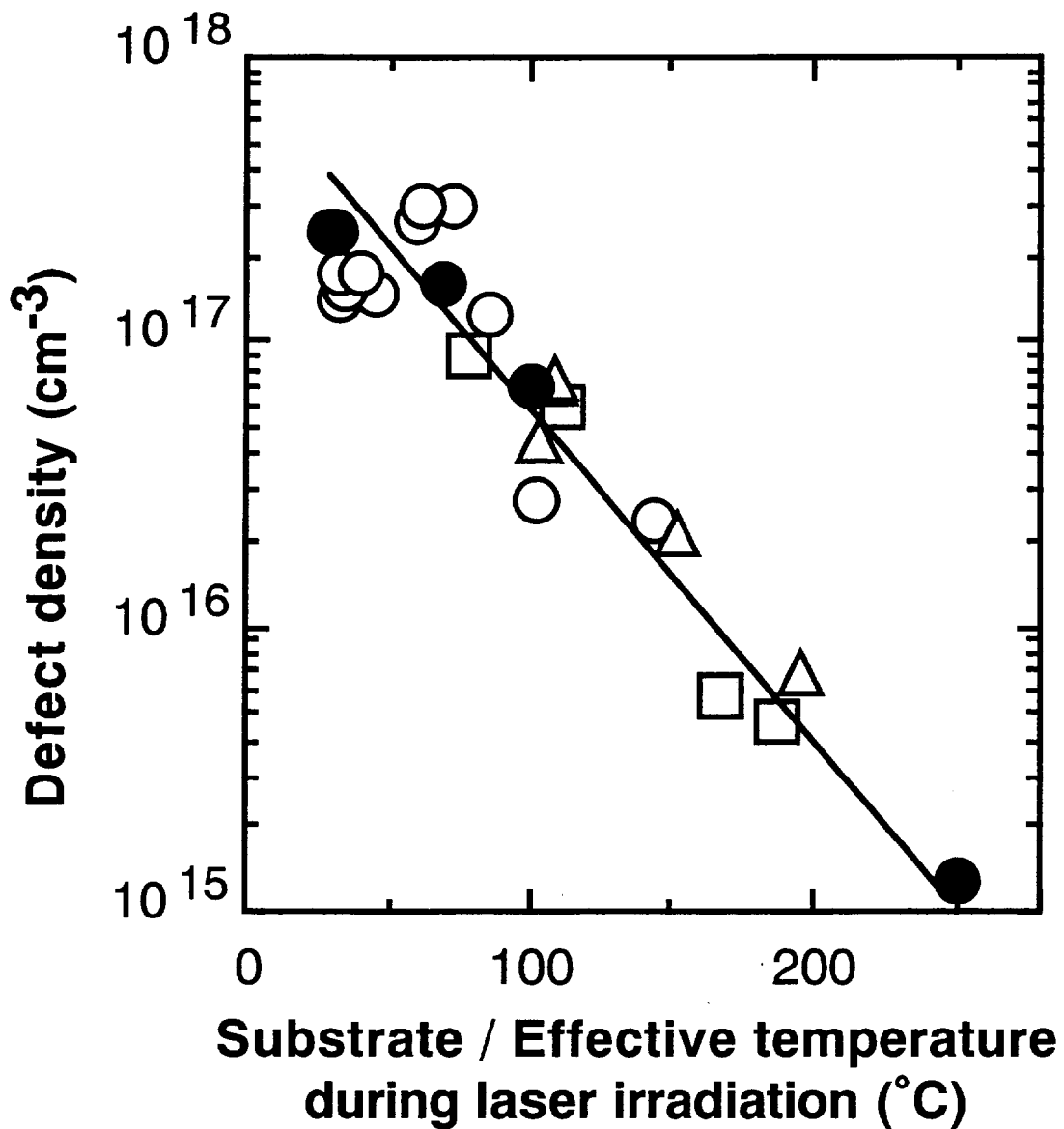


図 6.11 基板温度室温 (○)、70℃ (□)、100℃ (△) でKrFレーザー照射成膜によって成膜したa-Si:H膜の欠陥密度のレーザーによる実効温度に対する依存性  
レーザー照射なしの基板温度依存性の結果 (●) を同時に示す

分短ければ、1回あたりの成膜時間にかかわらず欠陥低減反応が起こり、光導電度が改善されるはずである。したがって1回あたりの成膜時間の短い所における光導電度の低下は紫外光照射時間が短いことにより欠陥低減反応が十分に起こらないことによるものと思われる。同時に膜成長表面における紫外光照射下での膜前駆体の反応寿命は数秒程度と推測される<sup>13)</sup>。

非成膜時照射については、プラズマ成膜中に紫外光照射が無いにもかかわらず光導電率が改善されることから、光電特性の改善は紫外光照射時に表面上に残っている膜前駆体が紫外光からのエネルギーで励起され、欠陥低減反応が促進された結果であると考え

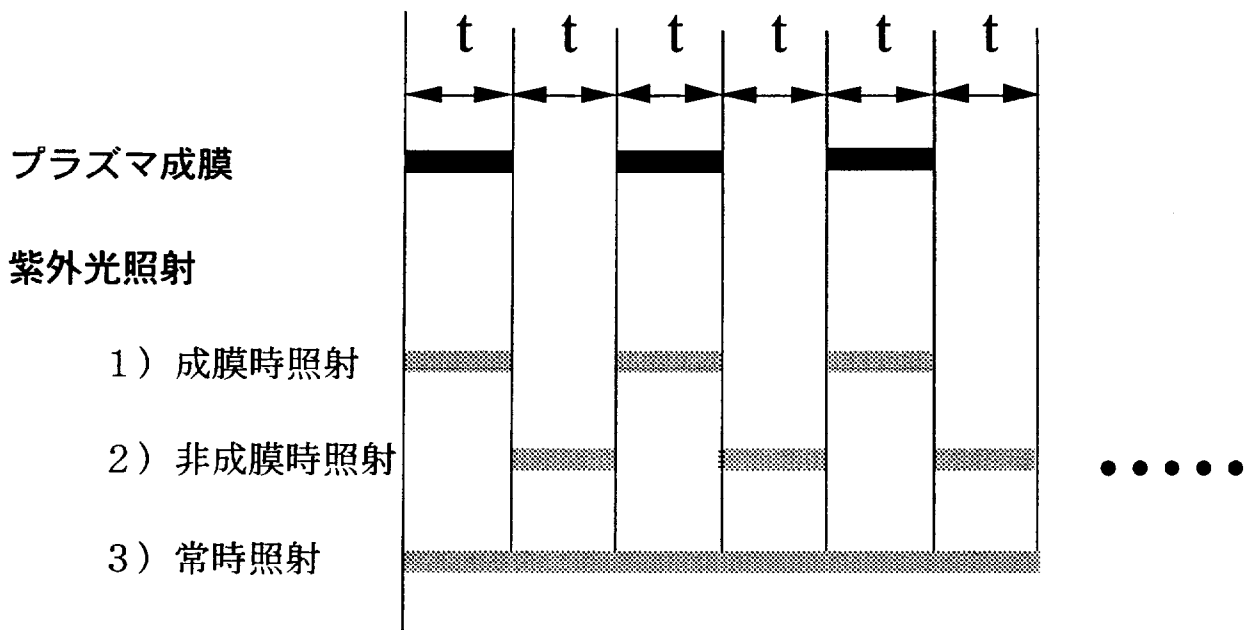


図 6.12 プラズマ成膜—紫外光照射時間分解成膜法におけるレーザー光照射方法

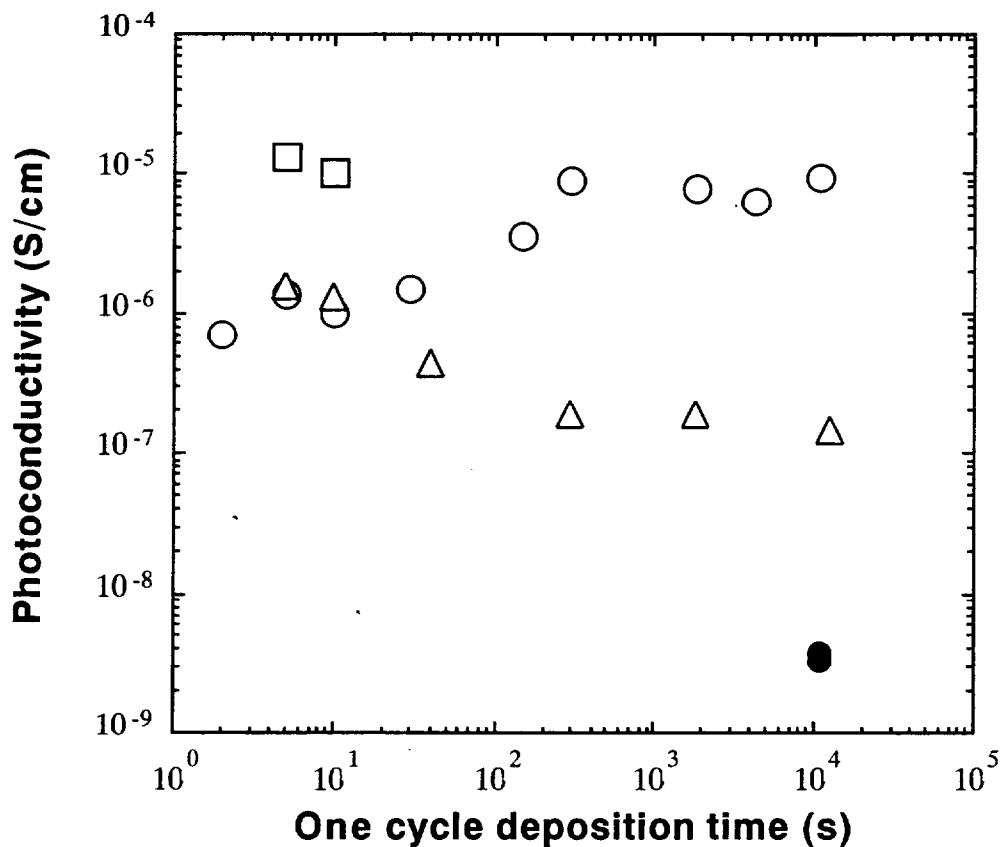


図 6.13 プラズマ成膜—紫外光照射時間分解成膜において成膜時照射 (○)、非成膜時照射 (△) 及び常時照射 (□) 成膜によるa-Si:H膜の光伝導率の1回あたり成膜時間依存性 (基板温度室温) 紫外光照射無しで成膜した膜の光伝導率 (●)

られる。プラズマ成膜終了間際に表面に到達した膜前駆体は1回の成膜終了後でも表面上で活性であり、紫外光によって励起され得る。そこで図 6.14 a)のように1回の成膜終了後に放置時間 ( $t_1$ ) を導入し、紫外光照射時間 ( $t_2$ ) は5秒一定で $t_1$ を変化させてこの一連の操作を繰り返して成膜し光導電度を測定すると、図 6.15のように $t_1$ が1秒と極めて短時間で光導電度が減少し始め、 $t_1$ の増加とともに減少が大きくなった。これは $t_1$ の間に活性な膜前駆体のが消失することによるものであり、 $t_1$ を大きくするとこのような消失の割合が大きくなるため光伝導度の改善効果はさらに小さくなる。この $t_1$ に対する光導電率の減少割合から膜前駆体の非成長表面上での寿命は1秒以下であると推定した<sup>14)</sup>。

一方図 6.13 b)のように $t_1=0$ とし紫外光照射時間 ( $t_2$ ) のみを長くすると図 6.16に示すように $t_2=5$ 秒で光導電度の値が飽和した。この場合、光伝導度の改善は膜前駆体による欠陥低減反応によって律速されるためその反応時間に対応するところで光導電度の値が飽和するはずである。光導電度が飽和する時の $t_2$ の値が反応時間に相当し、また紫外光照射下での膜前駆体の寿命も表わすとすると、 $t_2$ が5秒のところで光導電度が飽和したことから、その値は約5秒と見積もられる<sup>14)</sup>。

以上の実験結果から紫外光同時照射効果について考察すると、基板温度が100℃以下での成膜時の光電特性の改善は欠陥密度の低減によるものであるから、紫外光同時照射は何らかの形で欠陥が関与する反応を抑制していることになる。時間分割成膜の結果から紫外光の効果は直接表面反応に作用することにより引き起こされていることは明らか

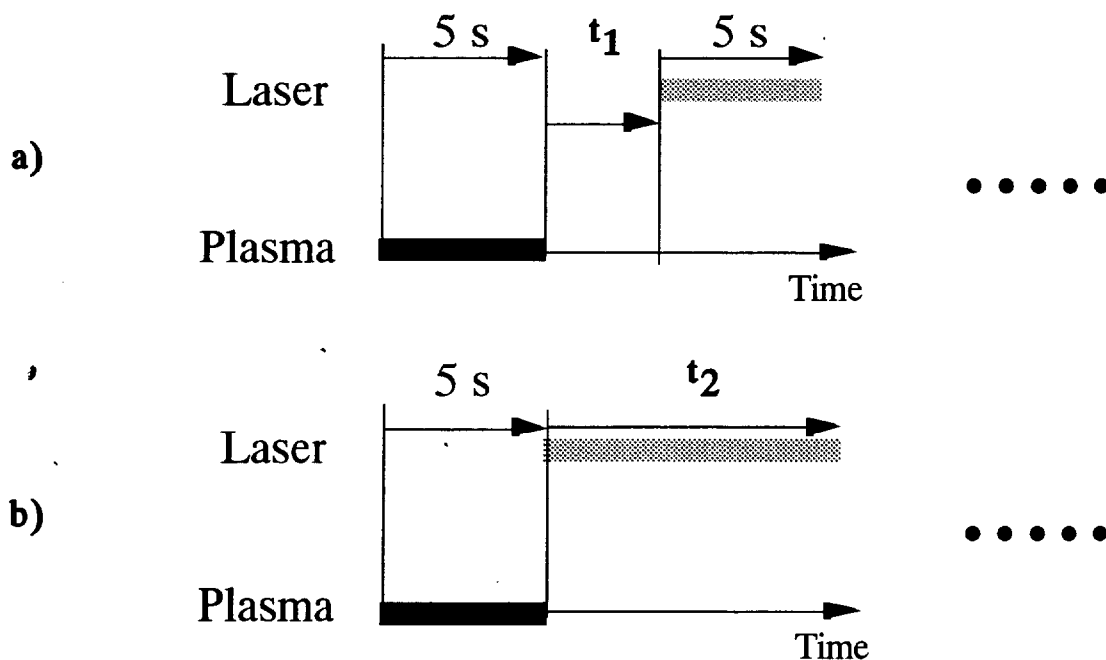


図 6.14 プラズマ成膜—紫外光照射時間分解成膜法における  
a) 時間差 ( $t_1$ ) 照射法と  
b) 照射時間 ( $t_2$ ) 変化のシーケンス

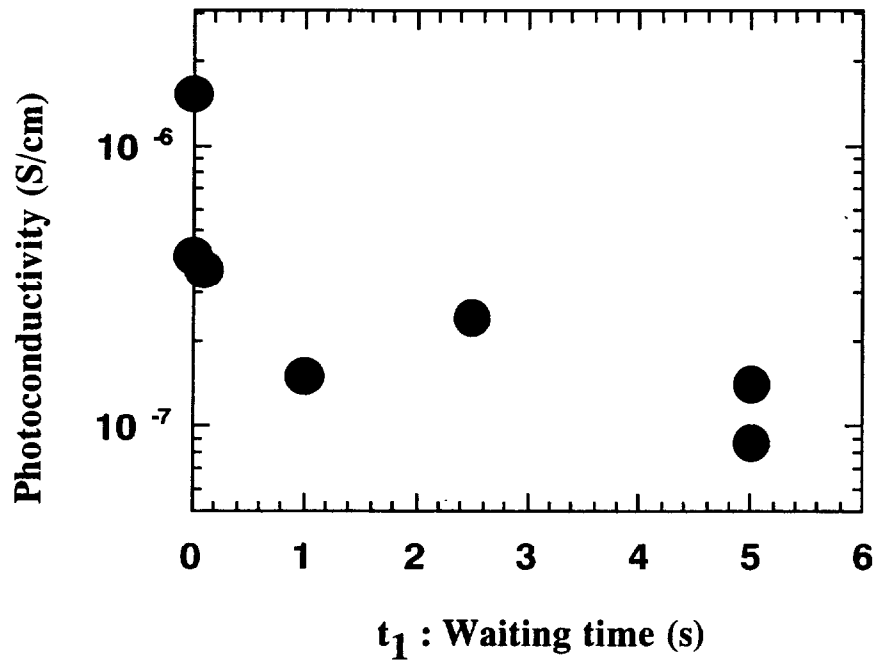


図 6.15 プラズマ成膜—紫外光照射時間分解成膜法 (図 6.13 a))  
で成膜したa-Si:H膜の光伝導率の時間差 ( $t_1$ ) 依存性  
(基板温度室温)

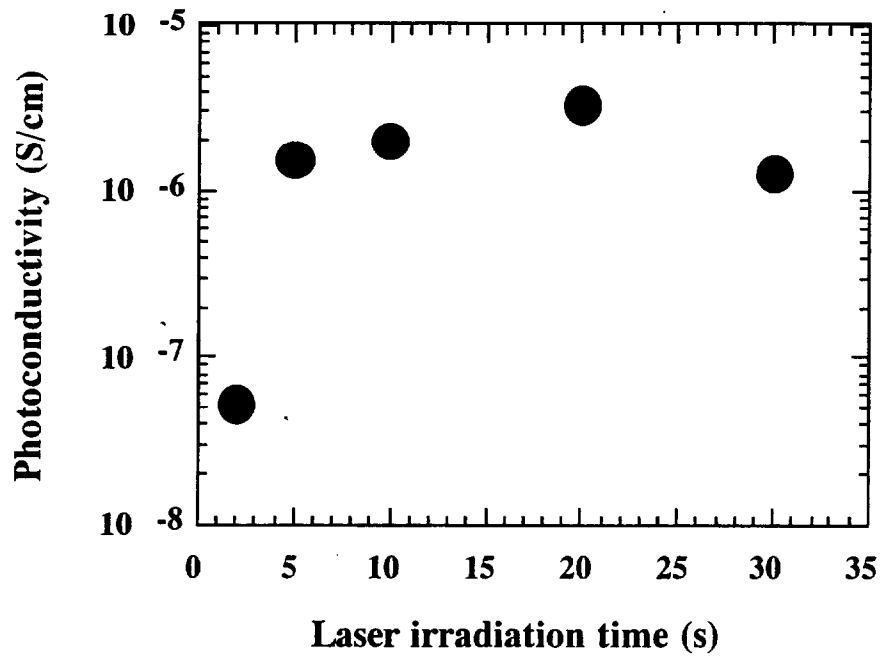


図 6.16 プラズマ成膜—紫外光照射時間分解成膜法 (図 6.13 b))  
で成膜したa-Si:H膜の光伝導率の紫外光照射時間 ( $t_2$ )  
依存性 (基板温度室温)

である。紫外光強度依存性及び波長依存性の結果からは成膜時の光電特性の改善効果は熱効果として説明できるが、時間分割成膜の結果からは改善効果の一部は熱とは異なる効果であることも示唆される。また光電特性を評価したサンプルと同じガラス基板上の膜で評価した $E_g$ は大きく変化していないことや、成膜速度に波長依存性が見られること（図 6.7）、光劣化特性が改善されること、などの結果は単に熱効果からだけでは説明できない。

成膜最表面での効果について考えると、そのひとつの効果として紫外光照射によって成長表面上に到達した高次シランの量を変えることも考えられる。紫外光照射による表面上の高次シランの変化を現状の装置を用いてPIMSで測定することは不可能であるが、図 6.9中のしきい値のレーザー光強度（約 $1 \text{ mJ/cm}^2$ ）を用いれば表面での分解促進効果を考慮しなくてもジシランの光分解は起こることは図 2.5のジシラン光分解の光強度依存性の結果から明らかである。ゆえに紫外光レーザー照射によって成長表面上に到達した高次シランは分解、低減されると推測することは妥当であろう。また紫外光同時照射による光電特性の改善で膜中の結合水素形態の変化しない現象（図 6.6）は、高次シランの低減による改善での結果と一致している。

成長表面において高次シランが低減されたときの効果は前章で述べた通りである。高次シラン分子中のSi-Si結合の解離エネルギーはモノシラン分子のSi-H結合よりも小さく、また高次シラン分子のシリコン鎖が長いほど小さくなるため<sup>15)</sup>、質量の大きい高次シランほど紫外光照射でより分解されやすいのは表面においても同様である。表面上の高次シランの光分解により欠陥を消去する反応を起こしやすい小さいラジカルを発生させるとともに、表面に残った成分のシリコン鎖を短くし、ネットワーク構造を構築していく上での自由度が増すことにより、歪みの少ない安定が構築される。その結果a-Si:H膜の光電特性や光劣化特性が改善される効果につながるものと考えられる。

以上のように表面制御によって成膜プロセス中の高次シランを低減することが可能である。さらに表面制御は他の条件に束縛されることなく様々な手段、条件を用いることができるため、プラズマが発生する条件に支配されるプラズマ気相制御法と比べてより効果的な成分制御が可能である。

## 6.4 まとめ

気相中でのプラズマ制御では低減することが困難な高次シランを表面上で分解、抑制することを目的とし、プラズマでのa-Si:H膜の成膜中に紫外光を同時に照射しながら成膜を行う紫外光同時照射成膜法を用いて成膜を行った。その結果、基板温度が $100^\circ\text{C}$ 以下の低温基板温度での成膜において光電特性及び光劣化特性が格段に改善されたことから、紫外光同時照射成膜法は成膜時基板温度の低温化に有効な成膜法であることがわかった。

低温基板温度での紫外光同時照射成膜による膜のバンドギャップ、水素含有率については紫外光照射の有無による大きな差は認められない。一方屈折率は光電特性の改善の

度合に対応して増加した。また成膜速度には波長依存性が見られ、紫外光の波長が短くなるにしたがって成膜速度が増加した。

以上の結果はa-Si:H膜の光電特性は表面反応に強く依存していることを示しているがさらに光電特性の改善効果を明らかにするために紫外光強度依存性を調べたところ、欠陥密度の低減について紫外光強度を温度に換算すると通常の欠陥密度の基板温度依存性の傾向と一致することから、光電特性の改善は主として熱効果によるものとして説明できる。

しかしながらバンドギャップ、水素含有率に大きな変化がないこと、また光劣化特性の改善や成膜速度の紫外光波長依存性などを考えると、紫外光照射の効果としては必ずしも全て熱効果としては理解できない。成膜と紫外光照射を時間的に分割した成膜から、紫外光照射は表面反応に直接作用していること、また改善効果の一部は数秒以下の極めて早い反応によるものであること等、紫外光照射の効果として熱以外の何らかの効果も考慮する必要がある。

そのひとつとして成長表面上に存在する高次シランを分解することにより膜中の欠陥(DB)を抑制していることが考えられる。高次シランは膜成長中においては膜構造の緩和を疎外するため、膜成長表面で低減することが膜中の欠陥密度の抑制に有効であると思われる。以上の結果を気相制御との比較で考えると、高次シランの低減には表面反応制御の方がプラズマ制御による気相制御よりも有効であるといえる。

## 参考文献

- 1) U. Itoh, Y. Toyoshima, H. Onuki, N. Washida and T. Ibuki: J. Chem. Phys. **85**, 4867 (1986).
- 2) T. Tanaka, T. Fukuda, Y. Nagasawa, S. Miyazaki and M. Hirose: Appl. Phys. Lett. **56**, 1445 (1990)
- 3) T. Fuyuki, K-Y. Du, S. Okamoto, S. Yasuda, T. Kimoto, M. Yoshimoto and H. Matsunami: J. Appl. Phys. **64**, 2380 (1988).
- 4) G. Ganguly, J. Dutta, S. Ray and A. K. Barua: Appl. Phys. Lett. **55**, 1975 (1989).
- 5) I. Sakata, M. Yamanaka and Y. Hayashi: J. Appl. Phys. **67**, 3737 (1990).
- 6) A. R. Forouhi: "Properties of Amorphous Silicon, 2nd ed.", INSPEC, The institution of Electrical Engineers, London and New York, EMIS Datareviews Series No. 1, Chap 9, p. 320 (1989).

- 7) A. Suzuki, Y. Toyoshima, P. J. McElheny and A. Matsuda: Jpn. J. Appl. Phys. part 2 **30**, L790 (1991).
- 8) T. Sameshima, M. Hara and S. Usui: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2131 (1989).
- 9) K. Winer, G. B. Anderson, S. E. Ready, R. Z. Bachrach, R. I. Johnson, F. A. Ponce and J. B. Boyce: Appl. Phys. Lett. **57**, 2222 (1990).
- 10) T. Sameshima and S. Usui: Appl. Phys. Lett. **59**, 2724 (1991).
- 11) G. D. Cody, B. Abeles, C. R. Wronski, R. B. Stephens and B. Brooks: Sol. Cells **2**, 227 (1980).
- 12) S. Okamoto, Y. Hishikawa and S. Tsuda: Jpn. J. Appl. Phys. part 1 **35**, 26 (1996).
- 13) A. Suzuki, G. Ganguly and A. Matsuda: Appl. Phys. Lett. **63**, 2806 (1993).
- 14) A. Suzuki, G. Ganguly and A. Matsuda: Appl. Sur. Sci. **79 & 80**, 250 (1994).
- 15) G. Katzer, M. C. Ernst, A. F. Sax and J. Kalcher: J. Phys. Chem. **101**, 3942 (1997).

## 第7章

### 今後の展望

#### 7.1 序

第2章から第6章において、PIMSを用いてプラズマ中の高次シラン分子を検出するプラズマ診断を行った結果と成膜されたa-Si:H膜の膜質との関係から、高次シランの役割について考察した。得られた結果を踏まえ、この章ではa-Si:H膜のさらなる膜構造制御のためにさらにどのような診断が有効かについて議論し、膜構造制御の今後について展望する。

#### 7.2 気相中の未検出成分と表面診断

第1章でも述べたように、元々診断と成膜を同時に行い相互の関係を直接的に議論した例はほとんどない。加えて高次シランについてはこれまでのプラズマ診断であまり詳細に研究されていない。したがってシランプラズマプロセスにおいて高次シランを検出し、診断と成膜とを同時に行って比較したこと、この2点が本研究の新規な点といえる。言うまでもなくプラズマ診断はこのプロセスで成膜されるa-Si:H膜の膜構造を制御し、膜質を向上させるために行うものである。本研究もその例外ではなく、高次シランの検出そのものが目的ではない。しかしながら前章までの議論から、このプロセスにおいて高次シラン分子は決して無視できない存在であることは証明できたものと考えられる。

第1章で述べたように、既にプラズマ中の $\text{SiH}_n$  ( $n=0-3$ )ラジカルは検出及びその量の推定が行われている<sup>1,2)</sup>。また、数百nmオーダーのシリコンパウダーや、イオンも検出可能であることがわかっている<sup>3,4)</sup>。ゆえに現時点で、プラズマ気相中に存在しうる未検出成分は高次シランのラジカルのみである。高次シラン分子からの類推でも高次シランラジカルは少なくとも同程度かあるいは分子以上に重要な役割を果たしている可能性がある。 $\text{SiH}_4$ と $\text{SiH}_3$ ラジカルとの関係から推測すると、高次シランラジカルはその量は分子に比べて少ないものの反応性は逆に高く、成膜反応に深く関与するものと思われる。高次シランラジカルの検出は分子以上に研究が少なく、電子イオン化によるしきい値イオン化法による検出の報告が1件あるのみである<sup>5)</sup>。これは第2章で見たように高次シランのイオン化に常に解離が伴い、もともとのラジカルと分子から解離したものととの区別がつかないためである。そこで高次シランラジカルの検出法としてはイオン化に伴う分解を最小限に抑えたイオン化が必要である。そのようなイオン化を行うにはまず、余

剰エネルギーの小さいイオン化、すなわち高次シランラジカルのイオン化エネルギーぎりぎりのエネルギーを持つ光でイオン化することが必要である。このようなイオン化はさらに大きな利点がある。このイオン化は一光子イオン化プロセスであるが、原子の場合その一光子イオン化確率は次に大きい二光子イオン化確率と比較しても数桁から十桁程度大きい<sup>6)</sup>。そのため分子に比べて数桁少ないと思われる高次シランラジカルでも十分に検出することができるものと考えられる。このような検出効率の高い1光子イオン化のような方法が行われて来なかった原因のひとつとして光源の問題がある。一般に分子、ラジカルのイオン化ポテンシャルに相当するエネルギーを持つ光の波長は真空紫外領域に存在する。この領域の光源は徐々に開発されているものの、十分な強度を持ち、診断に簡単に利用できる光源はあまりない。例えばシランプラズマ中に存在する成分のうち最も密度の高いモノシラン、及びモノシリコンラジカル $\text{SiH}_n$  ( $n=0-3$ )のイオン化ポテンシャルは12 eV及び8-9 eVで程度であり<sup>7)</sup>、波長としては100-138 nmの範囲の真空紫外光でなければ1光子イオン化検出を行うことができない。この波長範囲のレーザー光源としては金属原子や希ガスを媒体とした非線形効果を利用した四波混合によるものが開発されてきている。この光源システムはかなり大がかりなものであり、現状としてはこれらの光源を診断としてモノシリコンラジカルを1光子イオン化するために利用することは困難である。これに対して高次シランラジカルのイオン化ポテンシャルはモノシリコンよりも小さい7.8 eV程度であるので<sup>8)</sup>、 $\text{F}_2$ レーザー(7.9 eV)を利用することが可能である。

気相診断法以上にさらなる診断が必要なのが表面反応診断である。プラズマプロセスにおいて成膜の最終段階である表面反応に関する診断法は、最近急速に発展してきたことは第1章で述べたとおりであるが、成膜における表面反応をより理解するためには表面上での反応中間体を検出することが理想ではないだろうか。膜構造がどのような過程で進んでいくかのメカニズムを明らかにすることは膜構造制御の究極の手法である。しかしながらこうした反応中間体をこれまでの手法で診断することはかなり困難である。反応中間体の寿命は当然かなり短いものと考えられるから、診断としては時間分解能の高い手法が必要である。この時間分解能の観点から言えば、本研究で用いたレーザーイオン化-TOF-MS法はレーザー光パルス幅(エキシマーレーザーの場合約10 ns)程度の時間分解能の高い測定が可能である。そこで表面上の反応中間体を検出する方法のひとつとして、レーザーアブレーション(LA)と組み合わせることにより表面上の成分をレーザーによって脱離させ、TOF-MSで検出することが考えられる。このような方法は全く例がなく、全圧が数100 mTの中で表面の反応中間体をそのまま取り出せるか否か明らかではないが、LAの研究では数10-100 mTの圧力範囲でもアブレートした成分をある程度そのまま検出していることから<sup>8)</sup>、検討に値するものではないだろうか。

### 7.3 膜構造制御法

繰り返しになるが、診断によって示された膜構造制御法の指針は成膜へと応用されなければならない。本研究による知見ではシランプラズマプロセス中の高次シランを抑制することが良質なa-Si:H膜の作成に有効であるから、プロセスの各段階において高次シランを低減する方策を取ることが診断による指針に乗っ取った成膜法であるといえる。第4章で得られた結果はプラズマ条件を調節して気相中に存在する高次シランを抑制することは難しいことを示している。第1章で述べたようにプラズマ発生条件の狭さ、すなわち気相中成分の制御の困難さによるものである。ここで行った以外の気相中の高次シランの低減法としては反応分子である原料ガスの圧力を低減することがそのひとつの方法であるが、圧力の低減は成膜速度の低下につながるため好ましくない。成膜室中のガス密度を低減するという意味では、別の方法として原料ガスを加熱するという方法がありシリコンパウダーの低減法として有効であることが報告されている<sup>9)</sup>。しかしながら第4章で見たように基板温度依存性の結果からは温度に対する高次シランの変化は大きくない。以上のようにプラズマ気相中の高次シランを劇的に低減するためには何らかの別の手段が必要である。

高次シランの低減には表面上での処理が有効であるのは第6章で示した通りであり、ここで行った成膜中紫外光同時照射法は表面上での高次シランを分解抑制する方法のひとつと位置づけることが可能である。もちろん表面反応は気相とは完全に独立ではないが、気相中の成分組成を大きく変化させることが困難である以上、表面反応を制御することで膜構造を制御するには、表面に効率良く作用するような手法の導入が必要である。紫外光同時照射法ではプラズマ気相からでは得られないようなエネルギーを表面に導入することができるため、表面反応制御によって膜構造を劇的に変化させることが可能になったものと考えられる。言い換えれば、表面反応制御を行うためには従来のプラズマ気相では決して再現できないような状況を表面に作り出すことが必要である。これまで試みられてきたイオンエネルギー制御や水素希釈、化学アニーリングといった方法において、前者のイオンエネルギー制御法は、イオンエネルギー制御のために良く用いられる第三極法において、プラズマ源である高周波の影響を取り除くことによりバイアス電極でのイオンエネルギー制御をより精密に行う方法であり、成膜した膜のホール伝導度は2桁近く改善される<sup>10)</sup>。後者では間欠成膜の間に水素や希ガスプラズマ処理することにより通常のプラズマプロセスでは不可能な量の水素原子や希ガス原子を多量に成長表面上へ導入することにより膜質の向上が見られている。以上のように、効率的な表面反応制御を行うと、成膜されるa-Si:H膜の膜構造に変化が現われる。本研究を含めたこれらの成膜法の結果から考えると、気相からの影響よりも大きい変化を表面反応に導入することがa-Si:H膜の膜質を向上していく上での指針となるのではないだろうか。

## 7.4 まとめ

a-Si:H膜の膜質の向上のために今後考えられる診断法及び膜構造の制御法について考察した。プラズマ気相中では高次シランラジカルが重要な未検出成分であり、また表面上の反応中間体を検出することが理想である。気相中の成分をプラズマ条件の変化だけで制御することは困難であるため、プラズマ以外の膜前駆体生成法を検討する必要がある。表面反応制御法もこのような観点から、気相の変化に比べて大きい変化を与えることが膜構造制御のために有効である。

## 参考文献

- 1) K. Tachibana, T. Shirafuji and Y. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys. part 1 **31**, 2588 (1992).
- 2) N. Itabashi, K. Kato, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada and E. Hirota: Jpn. J. Appl. Phys. part 2 **27**, L1565 (1988).
- 3) M. Shiratani, H. Kawasaki, T. Fukuzawa, T. Yoshioka, Y. Ueda, S. Singh and Y. Watanabe: J. Appl. Phys. **79**, 104 (1996).
- 4) C. Hollenstein, A. A. Howling, C. Courteille, D. Magni, S. M. Scholz, G. M. W. Kroesen, N. Simons, W de Zeeuw and W. Schwarzenbach: J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 74 (1998).
- 5) R. Robertson and A. Gallagher: J. Phys. Chem. **59**, 3402 (1986).
- 6) J. Moellec, D. Normand and G. Petite: Advances in atomic and molecular physics **18**, 97 (1982).
- 7) R. Robertson, D. Hils, H. Chatham and A. Gallagher: Appl. Phys. Lett. **43**, 544 (1983).
- 8) Y. Nakata, W. K. A. Kumuduni, T. Okada and M. Maeda: Appl. Phys. Lett. **64**, 2599 (1994).
- 9) L. Boufendi and A. Bouchoul: Plasma Sources Sci. & Technol. **3**, 262 (1994).
- 10) K. Kato, S. Iizuka, G. Ganguly, T. Ikeda, A. matsuda and N. Sato: Jpn. J. Appl. Phys. part 1 **36**, 4547 (1997).

## 第8章

### 総括

本論文ではa-Si:H膜の膜質向上を目的とし、これまで十分に検出、診断されていないプラズマ中の成分である高次シランの検出を行いプラズマ条件依存性を明らかにした。同時に各条件下で成膜したa-Si:H膜の膜質を評価し、高次シランとの関連性を調べた結果からシランプラズマにおける高次シランの役割について考察し、高次シランを低減することが膜質の改善につながることを示した。

この章では各章の概要、得られた結果及び知見についてまとめた。

### 第2章

高次シランを検出するための新しい診断法としてPIMSをシランプラズマ診断に応用し、実験的に高次シランを検出した結果について述べた。高次シランの検出法として、発光しない化学種でも検出することができるイオン化検出法を採用し、またイオン化源として可能な限り分解を抑制するために光イオン化法で行った。この検出法を用いてシランプラズマプロセスの診断を行うため光イオン化飛行時間型質量分析をPECVD装置と組み合わせた装置を製作し、高次シランを検出することを目的としてPIMS測定を行った。良質なa-Si:H膜を作成する条件下で測定した結果、ジシラン、トリシラン、テトラシラン、ペンタシランといった高次シランを検出することに成功し、プラズマ中に中性高次シラン分子が存在することを確認した。さらにシランプラズマ中に存在する分子の量について推定した。全ガス密度が $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であるのに対して推定した高次シランの量は気相中で少なくとも $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 程度、すなわち全体の1%の割合で存在することから、高次シランは気相中及び成膜過程で重要な役割を果たしていると結論した。同時に元来分子分光学的手法として用いられてきたPIMSは、プロセス診断法として極めて有効であることを示すことができた。

### 第3章

PIMSの測定装置であるTOF-MSを用いたプラズマ中の高次シランイオンの検出について述べた。TOF-MSを用いて光イオン化の代わりにパルス化した電圧を用いることでシランプラズマ中に存在する高次シランイオンの検出に成功した。得られたスペクトルは中性化学種をイオン化して得たものと同様な質量スペクトルであるが、質量分解能は質量が大きくなるにつれて悪くなる。イオン質量スペクトルから、正イオンでは質量の

大きい高次シランイオンが存在する比率が高くなっている。これは主として高次シランのイオン化ポテンシャルが質量が大きくなるにつれて小さくなり、またイオン化確率が増加するために、プラズマ中のイオン化可能な電子密度が増大することによるものである。

#### 第4章

プラズマ条件のうち、投入電力、基板温度、水素希釈率を変化させ、またプラズマ変調を行った時のシランプラズマ中の中性高次シラン分子の量をPIMSにより測定した。放電電力とともに生成するラジカルが増加するため高次シラン分子も増加するが、10W以上の電力以上では、プラズマの効果による分解の促進と、よりサイズの大きいパウダーなどへの転換のため放電電力の増加に対して減少する。基板温度の上昇とともに高次シラン分子は減少するがその変化は小さく、電極間のガス密度が温度とともに減少し、プラズマで分解される量が減少していくことによるものである。また水素希釈プラズマでは一般に用いられる排気コンダクタンス一定の実験条件では希釈率とともに高次シランは減少する。しかしながらPIMSを用いて成膜室中のモノシランの量を一定に保って測定すると高次シランの減少が小さくなることから、水素希釈による高次シランの低減効果は成膜室中のモノシランの減少によるのであり、水素自身の直接的な高次シランの抑制効果は小さいことがわかった。放電変調に対しては放電時間比が50%程度以上ではほとんど変化しない。以上の結果のうち放電電力依存性とプラズマ変調の結果から、高次シラン生成反応としては中性分子とラジカルとが連鎖的に反応を起こして成長する逐次反応が中心であり、一方数百ナノメートルサイズのシリコンパウダー生成はイオンが関与したより速い反応が寄与しているものと推測した。この時高次シラン分子はシリコンパウダー生成の前駆体となることによりパウダー生成に関与しているものと結論した。

#### 第5章

さまざまなプラズマの条件変化に対して高次シラン分子の変化とa-Si:H膜の電気的光学的特性との関係を明らかにし、高次シランがa-Si:H膜の電気的光学的特性に与える影響について考察した。

高次シランの電気的光学的特性への関わりには間接的効果と直接的効果の2つある。間接的効果としては高次シランが、膜中に取り込まれると光電特性劣化の原因となるシリコンパウダーの前駆体となることによるものである。一方パウダー生成への関与がほとんどない、いわゆる良質な光電特性を持つa-Si:H膜を成膜するような条件では、高次シランの増加とともに膜の光電特性は悪化することから、高次シランはa-Si:H膜の光電特性を低下させる要因となるものと仮定した。そこでさらに光劣化特性を調べたところ、光照射後の欠陥密度と高次シランの間により大きい相関が見られたことから、高次シランは特に光照射に対する構造安定性に影響しているものと推測した。高次シランは膜の成長反応において結合するとその周囲の膜構造構築の自由度を低減させ、歪みの大き

い構造を生み出す原因となっているものと考えられる。

また微結晶膜生成条件では高次シランが極めて少ないことから、高次シランは微結晶生成について阻害要因となっているものと思われる。高次シランはその質量が大きいいため結晶核まで拡散することが困難であるため発生後の結晶成長に関与しにくく、逆にモノシリコンラジカルの拡散の障害となっていることが考えられる。

## 第6章

a-Si:H膜の光電特性に悪影響を及ぼす高次シランはできる限り低減する必要があるが第4章にも見るように気相中の高次シランを低減することは困難である。そこでPECVD法での成膜中に成長表面を直接紫外光で照射しながら成膜を行い、表面に到達した高次シランを除去することでa-Si:H膜の光電特性を改善することを目的とし、表面を紫外光で照射しながら成膜を行った。その結果紫外光同時照射により基板温度が100℃以下において膜の光伝導率を3、4桁増加させることができた。また、光劣化特性も改善した。以上の結果からa-Si:H膜の光電特性は表面反応に強く依存していることがわかった。

紫外光照射効果について紫外光強度依存性の結果からは光電特性の改善は主として熱効果で説明できるが、成膜速度に波長依存性があること、光劣化特性の改善などは熱効果だけでは説明できない。また成膜と紫外光照射を時間的に分離した成膜では数秒の紫外光照射で光伝導率の改善効果が見られた。熱以外の効果として紫外光照射による成長表面上の高次シランの低減効果を考察し、高次シランの低減にはプラズマ制御による気相制御よりも表面反応制御が有効であると推測した。

## 第7章

本論文の結果を踏まえ、a-Si:H膜の膜質向上のために今後必要な診断法と膜構造制御制御法について考察した。診断については未検出成分（高次シランラジカル、反応中間体）を検出することが重要であるが、その検出は必ずしも容易ではない。一方膜構造制御法としては気相中よりも表面反応を効率良く制御することが得られる膜の膜構造の制御に有効であると考えられる。

## 謝辞

本研究は1989年から1999年に渡り電子技術総合研究所において、主としてサンシャイン及びニューサンシャインプロジェクトにおける「合金系アモルファス材料の解析・評価」の一環として行われたものである。本研究を行う機会を与えていただき、かつ研究の実施にあたり終始様々な形でご支援いただいた田中一宜元材料科学部長、荒井和雄材料科学部長、松田彰久旧非平衡材料研究室長（現首席研究官）に深く感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、ご懇切なるご指導、ご鞭撻をいただきました東京工業大学清水勇教授に心より感謝いたします。また、的確なご助言を賜りました鯉沼秀臣教授、山崎陽太郎教授、広瀬千秋教授、半那純一教授の先生方に深く感謝申し上げます。

本研究を遂行するに際し、材料科学部旧非平衡材料研究室の職員、および同研究室に滞在された外部研究員の皆様をはじめ電子技術総合研究所の材料科学部、電子デバイス部、極限技術部、エネルギー部、エネルギー基礎部の多くの方々にいろいろなご議論、ご助言、また実験上数々のご配慮をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

本研究を行うにあたり必要な研究に関する素養は大学及び大学院時に在籍した研究室において培われたものであり、恩師小尾欣一元東京工業大学教授（現日本女子大学教授）に深く感謝申し上げます。

本研究に関する発表論文等（筆頭のみ）

- 1) A. Suzuki, Y. Toyoshima, P. J. McElheny and A. Matsuda,  
In-situ ultraviolet laser treatment during plasma deposition for the improvement of film qualities in hydrogenated amorphous silicon: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (5A), L790, (1991).
- 2) A. Suzuki, N. Hata and A. Matsuda,  
Threshold intensity for dangling-bond-termination reaction by ultraviolet laser irradiation during plasma deposition of a-Si:H: *J. Non-Cryst. Solids* **164-166**, 51, (1993).
- 3) A. Suzuki, G. Ganguly and A. Matsuda,  
Ultraviolet photon induced stimulation of surface reaction during growth of hydrogenated amorphous silicon: Estimation of the lifetime of film precursors: *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2806, (1993).
- 4) A. Suzuki, G. Ganguly and A. Matsuda,  
Precursor lifetime estimation by ultraviolet laser modulation of hydrogenated amorphous silicon growth surface: *Appl. Sur. Sci.* **79-80**, 250, (1994).
- 5) A. Suzuki,  
Neutral higher silane molecules in silane plasmas: *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3836, (1998).
- 6) A. Suzuki,  
Effect of Higher Silanes in Silane Plasmas on Properties of Hydrogenated Amorphous Silicon Films: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (11B), L1315, (1999).

口頭発表

（応用物理学会）

- 1) 鈴木, ガングリー, 野元, 竹内, 浦野, ギゾー, 山崎, 松浦, 大枝, 松田: "a-Si:D膜の光劣化特性", 第37回応用物理学関係連合講演会, 埼玉, **29p-ZL-5** (1990).
- 2) 鈴木, 長谷崎, 真嶋, マクルヘニイ, 山崎, 大枝, 松田: "紫外光同時照射によるグロー放電法で成膜したundoped a-Si:H膜の膜質改善", 第38回応用物理学関係連合講演会, 神奈川, **31p-S-6** (1991).

- 3) 鈴木, 豊島, マクルヘニイ, 長谷崎, 真嶋, 浦野, 松田: "グロー放電a-Si:H膜における紫外光同時照射効果", 第52回応用物理学学術講演会, 岡山, **11a-RG-3** (1991).
- 4) 鈴木, ガングリー, マクルヘニイ, 長谷崎, 真嶋, 浦野, 豊島, 松田: "紫外光同時照射プラズマCVD法によるa-Ge:H膜の成膜", 第39回応用物理学関係連合講演会, 千葉, **31p-ZT-9** (1992).
- 5) 鈴木, ガングリー, 豊島, 秦, 山崎, 大枝, 松田: "紫外光同時照射プラズマCVD法で成膜したa-Si:H膜の光劣化特性", 第53回応用物理学学術講演会, 大阪, **18p-B-3** (1992).
- 6) 鈴木, ガングリー, 豊島, 亀井, 秦, 山崎, 大枝, 小林, 西尾, 村田, 生田, 松田: "プラズマCVDにおける紫外光照射効果", 第40回応用物理学関係連合講演会, 東京, **31p-ZF-3** (1993).
- 7) 鈴木, ガングリー, 松田: "水素化アモルファスシリコン膜成長表面における膜前駆体寿命", 第54回応用物理学学術講演会, 札幌, **27p-M-7** (1993).
- 8) 鈴木, 千田, 岸本, 松田: "赤外レーザー同時照射プラズマCVD法によるa-Si:H膜の成膜", 第42回応用物理学関係連合講演会, 神奈川, **30p-L-5** (1995).
- 9) 鈴木: "光イオン化質量分析法によるシランプラズマ診断", 第44回応用物理学関係連合講演会, 神奈川, **28p-ZE-1** (1997).
- 10) 鈴木: "シランプラズマ中における高次シラン量の放電電力依存性", 第45回応用物理学関係連合講演会, 東京, **28a-B-9** (1998).
- 11) 鈴木: "シランプラズマ中に存在する高次シラン量のプラズマ条件依存性", 第60回応用物理学学術講演会, 神戸, **2a-ZT-7** (1999).

(国際会議)

- 1) A. Suzuki, N. Hata and A. Matsuda, "Threshold intensity for dangling-bond-termination reaction by ultraviolet laser irradiation during plasma deposition of a-Si:H": International Conference on Amorphous Semiconductors, Cambridge, 1993.
- 2) A. Suzuki, G. Ganguly and A. Matsuda, "Precursor lifetime estimation by ultraviolet laser modulation of hydrogenated amorphous silicon growth surface": 1st International Conference on Photo-Excited and Processes and Applications, Sedai, 1993.

3) A. Suzuki, "Hydrogenated silicon clusters in SiH<sub>4</sub> plasma": Materials Research Society of Japan, Chiba, 1996.

4) A. Suzuki, "Photoionization mass spectroscopic analysis of silane plasma": 13 th International Symposium on Plasma Chemistry, Beijing, 1997.

(その他講演等)

1) 鈴木: "光によるプラズマプロセスの反応制御", スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会定例会, 東京, 1993.

2) 鈴木: "光励起による水素化アモルファスシリコン系薄膜の膜質改善", 放射光励起プロセス技術調査専門委員会, 東京, 1993.

3) 鈴木: "紫外光同時照射プラズマCVD法による水素化アモルファスシリコン膜の膜質改善", 日本ケイ素光化学講演会, 東京, 1993.

4) 鈴木: "プラズマ診断によるCVD制御", プラズマエレクトロニクスサマースクール, 長野, 1995.