



小特集 シリコン系太陽電池の高効率化に向けたプラズマ CVD の科学

2. 気相の物理・化学

2. Elementary Processes in Gas Phase

2.1 シリコン薄膜形成プロセスにおけるプラズマ中の水素原子の計測とその挙動

2.1 Measurement of Atomic Hydrogens and their Behaviors in Silicon Thin Film Plasma Processes for Solar Cells

堀 勝¹⁾, 阿部 祐介²⁾, 竹田 圭吾¹⁾, 石川 健治¹⁾, 近藤 博基¹⁾, 関根 誠¹⁾, 韓 銓建³⁾
 HORI Masaru¹⁾, ABE Yusuke²⁾, TAKEDA Keigo¹⁾, ISHIKAWA Kenji¹⁾, KONDO Hiroki¹⁾,
 SEKINE Makoto¹⁾ and HAN G. Jeon³⁾

¹⁾名古屋大学, ²⁾独立行政法人科学技術振興機構, ³⁾成均館大学 (韓国)

(原稿受付: 2015年2月28日)

プラズマプロセスによるシリコン薄膜太陽電池の工業化がなされて以来, 約35年が経つ。多くの研究者が, シリコン薄膜太陽電池を構成するアモルファスシリコン薄膜や微結晶シリコン薄膜を形成するために, プラズマ中の活性種の反応機構の構築に取り組んできた。しかしながら, シランと水素ガスを混合したプラズマによる薄膜形成に極めて重要な役割を演じている水素原子の絶対密度やその表面損失確率に関する情報はほとんど明らかにされていない。本節では, プラズマを用いたシリコン薄膜形成プロセスにおいて, 真空紫外吸収分光法を用いて, 水素原子の密度とその挙動を定量的に明らかにした。これらの情報の集積は, 試行錯誤的なプラズマプロセスの開発から科学を基軸としたプロセス(プロセス科学)へのパラダイムシフトをもたらすことが期待される。

Keywords:

plasma, process, radical, hydrogen, atom, μ c-Si, silicon, film, spectroscopy, VUV, amorphous

2.1.1 はじめに

プラズマプロセスは, 大規模集積回路 (ULSIs) や薄膜太陽電池などの製造プロセスにおいて, 機能性薄膜を室温近傍の低温で形成する技術として発展し, 今日では, モノづくりを支える基幹科学技術として進化し続けている。このようなプラズマによる薄膜形成のブレークスルーとして, Chittik らが, 1969年にグロー放電で原料ガスのシランを分解して水素化アモルファスシリコンができることを示したことが挙げられる[1]。すなわち, プラズマ CVD 法 (Chemical Vapor Deposition: 気相化学堆積法) によって, 非平衡材料薄膜を合成できることが明らかになった。1975年には, Spear らが, グロー放電によって成膜した非晶質シリコン薄膜 (アモルファスシリコン薄膜) で価電子制御に成功し, アモルファスシリコン薄膜が半導体デバイスに適用できることを発見した[2]。この重要な発見のポイントは, プラズマ中で生成した水素原子 (H) がアモルファス薄膜中の未結合手を終端して, 欠陥密度を低減するというスキームにあり, プラズマによる薄膜形成と水素原子との相互作用に関する論争の口火が切られた。1980年には, 桑野らによってアモルファスシリコン薄膜の太陽電池の工業化が始まっている[3]。

さらに, その頃, プラズマ CVD において, 大量の水素ガス希釈によって, 低温で微結晶シリコン (μ c-Si) の形成が可能であることが見いだされた[4, 5]。これによって, プラズマ中の水素原子の挙動に注目が集まるとともに, これらの薄膜成長機構に関するモデル作りがなされ, 太陽電池用薄膜シリコンデバイス製造の高度化へと発展している。

その後, シリコン薄膜は, 太陽電池のみならず, 液晶ディスプレイにおける薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor: TFT) に応用され, 電子デバイスの新たなブレークスルーをもたらしている。最近, 軽量かつ折り曲げ可能なフレキシブルエレクトロニクスに期待が寄せられており, 下地のポリマーシートを劣化させずに, 機能性薄膜を形成する技術として, プラズマプロセスに高い注目が集められている。特に, シランガス (SiH_4) と水素ガス (H_2) の混合ガスを用いたプラズマプロセスでは, ポリマーシート上に高い結晶化率の微結晶シリコン薄膜形成が低温で可能になっている。その要因の一つに水素原子が大きな役割を演じていることが明らかになり, 最近では折り曲げ可能な次世代の半導体デバイスを製造できる技術として期待されている。

プラズマプロセスは, メーター級の大面積に亘って, 均

一にシリコン薄膜を形成することが可能であり、製造コスト面においても有利な技術である。しかしながら、これまでのプラズマプロセスでは、装置に依存した外部パラメータ（原料ガス流量、高周波電力、基板温度など）を変化させ堆積速度や結晶性等の薄膜特性を評価しながら、所望のプロセス条件を探索するといった試行錯誤的手法により、プロセスの開発が行われてきた。このような装置パラメータに強く依存したプロセス開発では、装置の特性（装置サイズ、プラズマ励起方法等）が異なれば、最適なプロセス条件を与える装置パラメータは異なるため、個々の装置ごとに新たな最適条件の探索を試行錯誤的に行わなくてはならなかった。厳密に言えば、同一の装置でも、装置間の微妙な機差によって、プロセスの最適条件は異なり、製造装置の開発においては、膨大なコストと長期の時間を要することが大きな問題としてクローズアップしている。

さらに、高品質の薄膜太陽電池の形成を再現性よく実現することが量産技術に求められるが、装置パラメータに基づく従来の加工プロセスは、容器等の温度や堆積物等の微妙な変動要因に対して極めて脆弱であり、量産化に不可欠なプロセスの再現性確保を長期にわたって実現することが困難になっている。すなわち、装置パラメータから脱却し、科学に立脚した粒子に帰属したパラメータを軸とした実用的なプラズマナノ科学の創成と科学に基づいたパラダイム（試行錯誤的手法から科学に基づいた開発手法への質的変換）の創出による新しいナノ製造の技術革新が今こそ必要になっている[6]。

特に、太陽電池の開発では、その基板がメートル級の大きさであるため、試行錯誤的な手法による製造は、その限界を迎えており、プラズマ科学に基づいたプロセス設計を確立し、高品質なアモルファスシリコン並び微結晶シリコンの形成が実現できる限界やそのために必要なブレイクスルーを明確にして、シリコン薄膜の低温形成をガイドするための原理（プロセス科学）を構築することが必要になっていると筆者らは考えている。

そのためには、プラズマ中の活性種、特にラジカルを計測し[7]、その気相および表面反応過程を理解し、薄膜形成のためのモデリングを構築することが必要である。これまで、多くの研究者がこれらの手法の確立に取り組むことで、水素希釈シラン混合ガス（ SiH_4/H_2 ）プラズマ中の粒子の挙動が明らかになってきている。しかしながら、多様なプラズマプロセスで重要な役割を演じている水素原子(H)の密度やその表面反応についての定量的なデータについては、ほんの僅かしか報告例がなかった[8-11]。

筆者らは、太陽電池用薄膜シリコン堆積プロセスにおいて、 SiH_4/H_2 プラズマ中の水素原子密度を真空紫外吸収分光法によって計測し、その表面付着係数を明らかにした結果、高品質のシリコン薄膜を形成する上で極めて重要なプロセス指標に関する知見が得られた。本節では、これらの結果について紹介する。

2.1.2 高周波(VHF)励起平行平板型 SiH_4/H_2 プラズマ中の水素原子計測とその挙動

図1にVHF帯(60 MHz)で励起した平行平板型のプラズマCVD装置と真空紫外レーザー吸収分光法(Vacuum Ultraviolet Laser Absorption Spectroscopy: VUVLAS)を用いた水素原子計測装置の概略を示す[12]。シランガス(SiH_4)を多量の水素ガス(H_2)で希釈し、混合ガス比(SiH_4/H_2 : 7~15 sccm/470 sccm)、圧力 1200 Pa (約 9 Torr)、パワー 200~800 W とした。上部電極と下部電極の間隔は 10 mm、基板温度は 523 K 一定に保った。水晶板を下部電極に設置して、微結晶シリコン薄膜の形成を行い、その膜特性を評価した。

VUVLASでは、水素原子の吸収波長(121.6 nm)であるライマン α 線あたりのレーザー光を発生させるために、2台の色素レーザーとクリプトンのガスセルを用いた二光子共鳴四光波混合法を用いた。

図2にレーザー吸収分光法で得られたスペクトルの概略図を示す。レーザー光の波長を走査することによって、水素原子に起因するシャープな吸収スペクトルと他の分子などに起因するブロードなスペクトル（背景吸収）が観測される。これらのスペクトルから背景吸収分を差し引くことによって、得られた水素原子の絶対密度やスペクトルの線幅より並進温度を求めた。本方法の詳細は、参考文献[11]を参照されたい。

吸収分光は、プラズマ装置の容器壁の両側に空間を設けて、セルや分光器に MgF_2 板からなる窓を設置して、水素ガスを流した。さらに、プラズマ容器内にセラミックパイプを導入して、小さなスリットを開けた板を装着すること

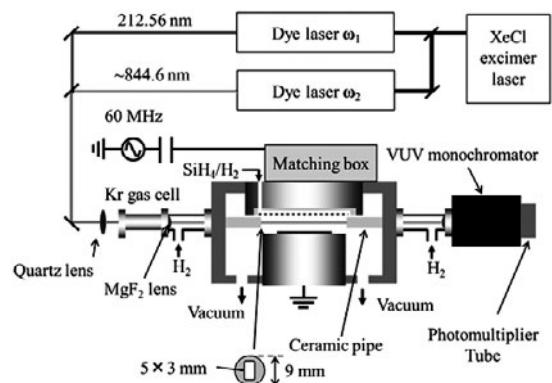


図1 VHF (60 MHz) 励起平行平板型プラズマCVD装置と真空紫外レーザー吸収分光装置の概略[12]。

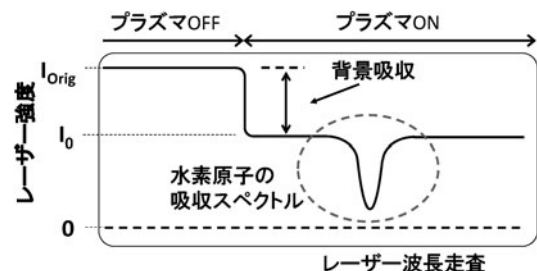


図2 真空紫外レーザー吸収分光装置で得られたスペクトルの例。

で、窓へのシリコン薄膜の堆積を防いだ。吸収長は100 nmに調整した。吸収された光は、真空紫外分光器で計測した。電子密度は、35 GHzのマイクロ波干渉計で計測した。図3にVHFパワーに対する電子密度の変化を示す[13]。電子密度は、 $4.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3} \sim 1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ であり、パワーの増加とともに線形的に増加した。水素原子密度もパワーの増加とともに、 $4.8 \sim 8.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と線形的に増加し、電子密度の増加と相関がみられた。

次に、計測した水素原子の密度と水素原子の並進温度の SiH_4 流量依存性を図4に示す[12]。パワー400 Wでは、 SiH_4 流量に対してほぼ一定値 ($5.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$)を示した。その時の並進温度は770 Kで、密度と同様に SiH_4 流量依存性は見られなかった。これまで、このような高い圧力(1200 Pa)下での水素の絶対密度の挙動については報告例がなかったが、VUVLASによって水素原子の絶対密度とその並進温度がはじめて明らかになった。

SiH_4 からは、電子衝突によって SiH_3 ラジカル等のシリコン系のラジカルとともに、水素原子が生成される。しかし、水素原子と SiH_4 との反応の速度定数 ($k: 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)が比較的大きいために、一般には SiH_4 の流量と共に生成した水素原子が SiH_4 と反応消滅し、水素原子密度は SiH_4 流量の増加とともに減少する。本条件では、電子密度が高いために、 SiH_4 の枯渇化が進み、水素原子の反応する SiH_4 の密度が低くなっていることが考えられる。

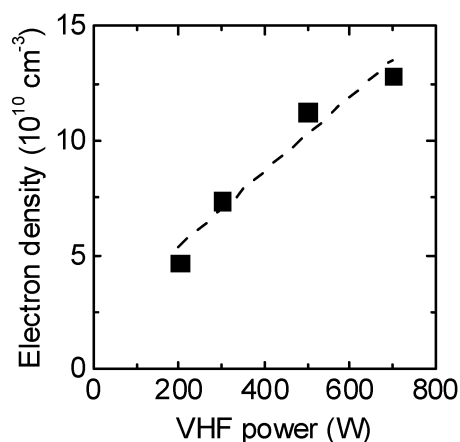


図3 電子密度のVHFパワー依存性[13]。

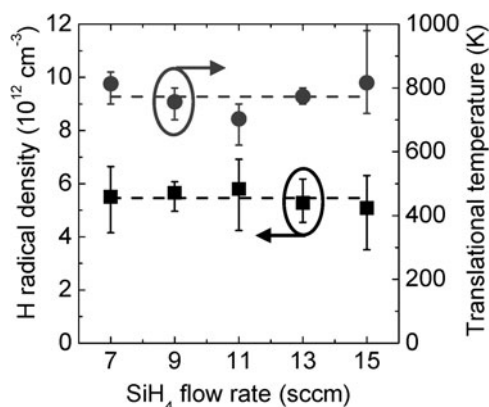


図4 水素原子とその並進温度の SiH_4 流量依存性[12]。

2.1.3 水素原子の表面損失確率の計測

水素原子の薄膜堆積への寄与を評価するためには、水素原子の表面損失確率(表面付着係数)に関する情報が必要である。そこで、図5に示すような装置を構築して、表面損失確率を評価した[14]。反応容器内に内部型アンテナを設置し、高周波13.56 MHzを印加することによって、誘導結合型のプラズマを生成させた。アンテナからの金属の汚染を防ぐために、アンテナにはアルミナをコーティングした。10 Hz (25 ms オン, 75 ms オフ) のパルスでパワー350 Wを印加することによってプラズマを生成した。

圧力は、40 Pa, SiH_4/H_2 は100 sccm一定とし、 SiH_4 流量を1~3 sccmで変化させた。マイクロホローカソード大気圧水素プラズマによるインコヒーレント型光源を用いた真空紫外吸収分光法で水素原子密度を計測した。光源には、121.6 nmのライマン α のスペクトルを用いた。同光源のスペクトル形状は、真空紫外レーザー吸収分光法によって評価した。これより、吸収分光に必要な光源の形状を特定することで、水素原子の絶対密度を求めることができた。さらに、窒素ガスを導入して、窒素原子による波長120.0 nm光を用いた吸収分光により、背景吸収の影響を調べた。背景吸収は、主として SiH_4 分子や高次シランラジカルに起因しており、水素原子の吸収と重なるために、水素原子密度を求めるためには、これらの影響を考慮することが必要である。表面損失確率は、壁の温度に強く依存するため、容器壁の温度は310 Kに保った。

本条件において、全体の吸収率は9%~55.5%まで変化し、その時の背景吸収は0%~25.4%であった。圧力40 Paにおいて、水素ガスプラズマ中の水素原子密度は $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ であり、 SiH_4 を導入して、その流量を増加するとともに減少した。

図6にプラズマをオフした後の水素原子密度の減衰の様子とその SiH_4 流量依存性を示す[14]。基板温度は室温である。水素原子の減衰曲線は、全て一次指数関数で表され、気相中での再結合反応の影響は非常に少ないことがわかった。これらの曲線から、水素原子の拡散定数と表面損失確

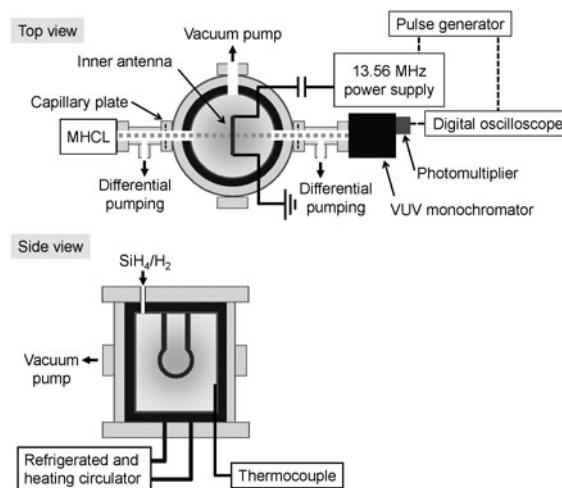


図5 内部アンテナ型誘導結合プラズマ装置の上部と側部の概略図[14]。

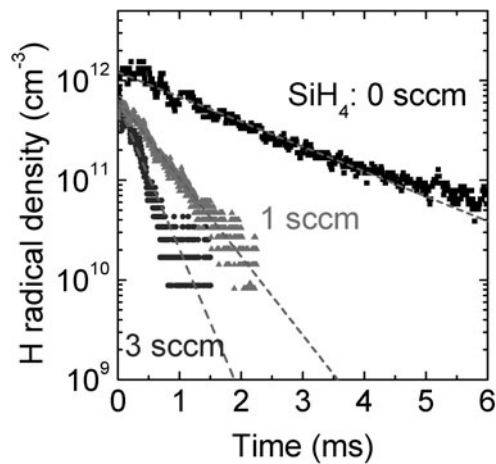


図6 プラズマオフ後の水素原子密度の減衰曲線の SiH_4 流量依存性。基板温度は、室温である[14]。

率を Chantry の式より求めた[15]。水素ガスプラズマ中の拡散係数は、 $3.1 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ で、Chapman-Enskogの理論式から求めた水素原子の拡散係数とほぼ一致した。

次に、減衰曲線から得られた減衰時間から表面損失確率を求めた結果を図7に示す[14]。 SiH_4 流量とともに、表面損失確率は0.01から0.32まで増加することが判明した。

図8に、 SiH_4 流量を変化させたときのラマン分光で評価した膜構造の変化を示す[14]。 SiH_4 流量の増加とともに、微結晶シリコン膜の結晶化率は、減少し、 SiH_4 流量が3 sccmではアモルファス構造であった。この結果は、水素原子と薄膜堆積の前駆体の比が結晶化率を決定する重要な要因であることを示唆している。膜構造がアモルファス構造になるほど水素原子の表面損失確率が大きくなる理由については、表面反応過程を観測しない限り推測の域を出ないが、薄膜堆積の前駆体である SiH_3 と水素原子との表面反応(SiH_3 による表面からの水素結合の引き抜きによる未結合手の生成とその未結合手への水素原子による化学終端反応)が微結晶化した表面に存在するSi-Si結合への水素原子の挿入反応より起こりやすいことに起因するものと考えている。

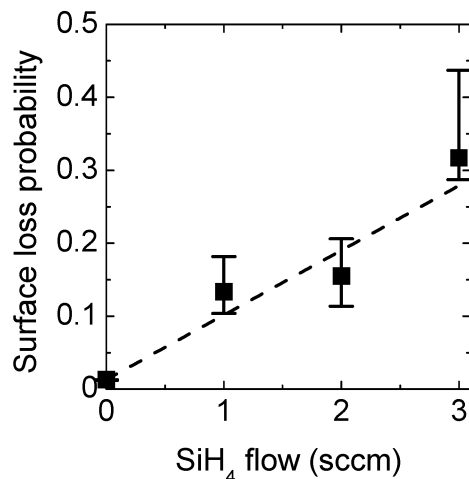


図7 表面損失確率の SiH_4 流量依存性。基板温度は、室温である[14]。

表面損失確率は、表面温度に強く依存するため、水素ラジカル密度の壁温度依存性を調べ、その結果を図9に示した[14]。 SiH_4 流量は1 sccmで微結晶シリコンが形成される条件である。水素原子密度は、壁温度の上昇共にほぼ線形的に減少し、壁の温度が473 K以上では、検出感度以下まで減少した。また、壁温度473 Kでは、吸収分光の感度以下になるため、減衰特性を計測することはできなかった。

これらの結果から、気相反応に関する反応を総合的に解析し、473 Kで水素ラジカルの付着係数は、1であると結論づけた。すなわち、この結果は、微結晶シリコンが形成される条件下で基板温度を少なくとも473 K以上にした場合、全ての水素ラジカルが基板上で消失することを意味しており、今後のシリコン薄膜形成のモデル化やシミュレーションに大きなインパクトを与えると考えられる。

2.1.4 微結晶シリコン薄膜形成における薄膜前駆体と水素原子の影響

第2章で計測された水素ラジカル密度と並進温度より、VHF 励起平行平板型プラズマCVD装置において、基板に入射する水素ラジカルのフラックスを下記の式によって求

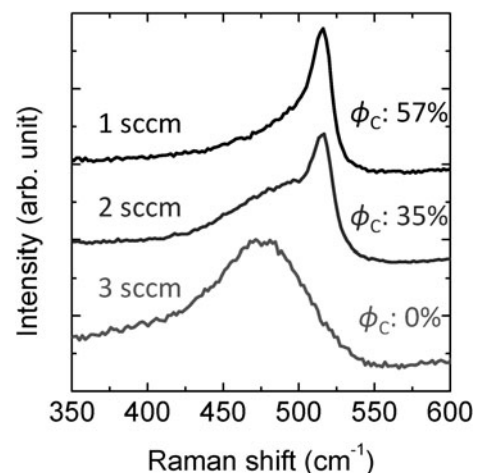


図8 SiH_4 流量を変化させたときに堆積した薄膜のラマン分光特性[14]。

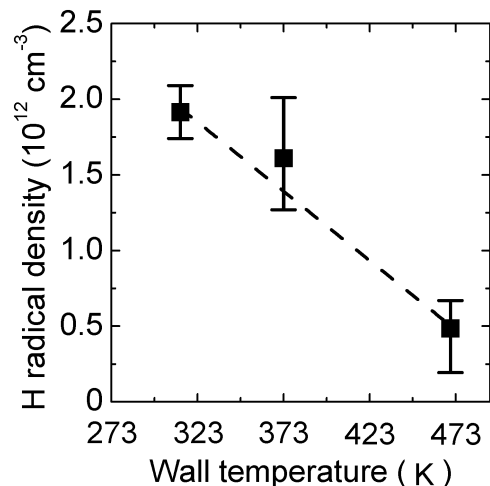


図9 水素原子密度の壁温度依存性[14]。

めた。

$$\Gamma_H = \frac{1}{4} n_H \times \sqrt{\frac{8kT_H}{\pi m_H}}$$

ここで、 n_H 、 T_H および m_H は、各々水素原子の密度、並進温度と質量 ($m = 1.66 \times 10^{-27}$ kg), k はボルツマン定数である。また、基板温度 473 K で微結晶シリコン薄膜が形成される条件下での水素原子の表面損失確率は1であるので、表面に入射し、反応に実効的に寄与する水素原子のフラックスとして、 $5.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ が得られた。

次に、圧力 1200 Pa で SiH_4 の流量を 7~9 sccm まで変化させて得られた薄膜の堆積速度から、薄膜堆積に寄与した前駆体のフラックスを求めた。

図10に、水素原子のフラックス(Γ_H)と薄膜堆積前駆体(Γ_p)との実効的なフラックス比(Γ_H/Γ_p)を基にして、薄膜の物性を整理した[12]。それぞれ、結晶化率(ϕ_c)、結晶面方位(220)に対する(111)方向の比($I(220)/I(111)$)、未結合手密度(N_d)は、ラマン分光法、X線回折、電子スピン共鳴法を用いて調べた。これにより、微結晶シリコン薄膜の特性をプラズマの内部パラメータ(Γ_H/Γ_p)で表すことができることがわかる。この指標は、プラズマ中の多様な情報が含まれたマクロ的なパラメータを表しているが、水素原子と堆積速度を計測し、この指標をもとにして、活性種を制御することで、所望の薄膜特性が得られることを示した意義は大きい。これまでの報告から、デバイス特性の優れた薄膜の特性が得られる条件は、結晶化率が0.5~0.6近辺で、アモルファス構造から微結晶シリコン構造に変化する領域であることが報告されている[16]。また、他の研究者らにより、 Γ_H/Γ_p 比が40[17]、100[18]でデバイスに資する薄膜特性が得られることが報告されている。

筆者らは、水素原子密度を直接計測することで、 Γ_H/Γ_p 比が65~70のときに、高品質の微結晶シリコン薄膜を形成できる要因が存在することを明らかにした。この領域での反応モデルの概略図を図11に示す。 Γ_H/Γ_p が65よりも小さいときは、水素原子が少ないため、薄膜はアモルファス構造となる。水素原子が多くなるにつれて、水素原子同士の再結合による局部加熱効果やアモルファス層の選択エッチングなどが生じるため、微結晶化が生じる。この際の結晶方位はランダムである。 Γ_H/Γ_p が70よりも大きくなると、微結晶の粒径が大きくなるとともに、結晶方位<110>は、<111>に比べて水素原子によってエッチングされやすいために、<111>方向の結晶が選択的に成長すると推測している。

微結晶シリコンの構造が Γ_H/Γ_p によって大きく変化するにも関わらず、未結合手の密度が変化しないことは非常に興味深い。最近、筆者らが開発したインコヒーレント光源を用いた原子密度計測装置によって、様々な SiH_4 ガスプラズマ中の原子の挙動が明らかになりつつある[19, 20]。今後、このようなプロセスを表す指標に対する科学的な裏付けを加えながら、計測データをさらに集積していくことで、プラズマプロセス科学の構築が進展していくことを期待している。

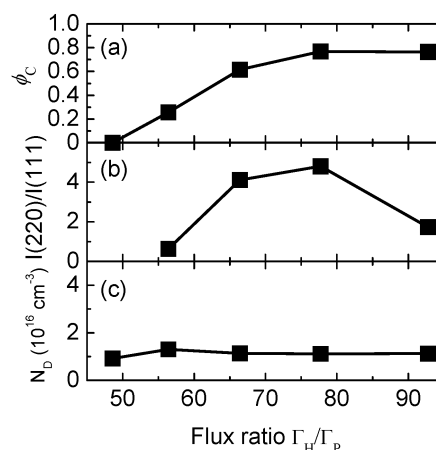


図10 フラックス比(Γ_H/Γ_p)に対する結晶化率(ϕ_c)、結晶面方位(220)に対する(111)方向のX線回折強度比($I(220)/I(111)$)、未結合手密度(N_d)の依存性[11]。

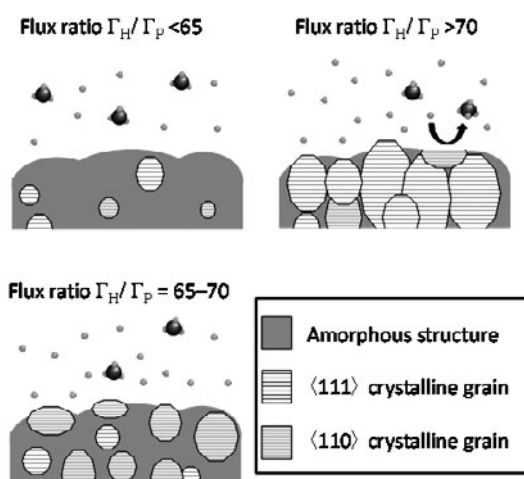


図11 フラックス比(Γ_H/Γ_p)に対する結晶化率(ϕ_c)、結晶面方位(220)に対する(111)方向のX線回折強度比($I(220)/I(111)$)の変化の様子を示したモデル。

2.1.5 まとめ

プラズマプロセスでは、多様な外部パラメータによってプラズマ特性が変化するため、生成した活性種は、気相中での多様な反応過程を経て、基板表面に入射する。最終的には、基板に入射した活性種の種類、密度およびそのエネルギーによって誘起された基板上での様々な表界面反応によってその出力が決定される。このような多様性と複雑性の「マルチファンクション」を有するプラズマプロセスにおいて、所望の薄膜を合成するためには、薄膜成長モデルに基づいて、活性種の生成とその反応の制御を行うことが必要である。

本論文では、シリコン薄膜プロセスを例に挙げて、量産で使われている微結晶シリコン薄膜の形成条件下において、これまで、その挙動が定量的に明らかになっていなかった水素原子に注目し、高品質の微結晶シリコンを形成するための指標として、水素と堆積する薄膜前駆体とのフラックス比を明らかにした。この指標がもつ科学的な意味を解明するためには、薄膜前駆体の種類、その密度の情報や表面反応の観測による薄膜成長のモデル化などさらなる解析が必要である。このようなアプローチを継続しながら

ら，一歩一歩プラズマ材料プロセスにおけるプロセスサイ
センス（指導原理）を確立していくことが重要である。

参 考 文 献

- [1] R.C. Chittick *et al.*, J. Electrochem. Soc. SOLID STATE SCIENCE **116**, 77 (1969).
- [2] W.E. Spear and P.G. LeComber, Solid State Commun. **17**, 1193 (1975).
- [3] Y. Kuwano *et al.*, Proc. 14th IEEE PVSC (San Diego, 1980) p. 1402A.
- [4] S.R. Madan *et al.*, Phil. Mag. **B40**, 259 (1979).
- [5] A. Matsuda, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 7909 (2004).
- [6] M. Hori and T. Goto, Applied Surface Science **253**, 6657 (2007).
- [7] M. Hori and T. Goto, Plasma Sources Sci. Technol. **15**, S74-S83 (2006).
- [8] P. Kae-Nune *et al.*, Surf. Sci. **360**, L495 (1996).
- [9] S. Takashima *et al.*, J. Appl. Phys. **89**, 4727 (2001).
- [10] S. Takashima *et al.*, Appl. Phys. Lett. **75**, 3929 (1999).
- [11] Y. Abe *et al.*, Appl. Phys. Express **3**, 106001 (2010).
- [12] Y. Abe *et al.*, Appl. Phys. Lett. **101**, 172109 (2012).
- [13] Y. Abe *et al.*, J. Appl. Phys. **113**, 033304 (2013).
- [14] Y. Abe *et al.*, J. Appl. Phys. **113**, 013303 (2013).
- [15] P.J. Chantry, J. Appl. Phys. **62**, 1141 (1987).
- [16] T. Matusi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 20 (2002).
- [17] G. Dingemans *et al.*, Appl. Phys. Lett. **93** 111914 (2008).
- [18] S. Nunomura and M. Kondo, J. Phys. D **42**, 185210 (2009).
- [19] B.B. Sabu *et al.*, J. Appl. Phys. **13**, 134903-1 (2015).
- [20] B.B. Sabu *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **24**, 025019 (2015).