



## 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

### 3. 表面反応と膜成長

#### 3. Surface Reaction and Film Growth

##### 3.1 シリコン表面の Si-H の結合の赤外分光解析

##### 3.1 Infrared Spectroscopic Study on Si-H Bonding Configuration on Silicon Surface.

篠原正典<sup>1)</sup>, 木村康男<sup>2)</sup>, 庭野道夫<sup>3)</sup>, 松田良信<sup>1)</sup>, 藤山 寛<sup>1)</sup>

SHINOHARA Masanori<sup>1)</sup>, KIMURA Yasuo<sup>2)</sup>, NIWANO Michio<sup>3)</sup>,

MATSUDA Yoshinobu<sup>1)</sup> and FUJIYAMA Hiroshi<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>長崎大学, <sup>2)</sup>東京工科大学, <sup>3)</sup>東北大学

(原稿受付: 2015年1月9日)

多重内部反射赤外吸収分光法 (MIR-IRAS) を用いてシリコン表面の化学結合状態の変化を「その場」計測することにより, シラン ( $\text{SiH}_4$ ) やジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) 分子のシリコン表面への吸着状態, および水素プラズマ曝露によるシリコン表面状態の変化について調べた.  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  分子は室温で  $\text{Si}(100) (2 \times 1)$  表面に分子中の原子間の結合を解離させながら吸着するが, その際の吸着構造をシリコン-水素 (Si-H) 結合の伸縮振動の解析から原子レベルで決定できることを示した. また, シリコン結晶表面を水素プラズマに曝露した場合には, 結晶中に水素が入り込み原子空孔が形成された後に結晶のアモルファス化が生じることが Si-H 伸縮振動領域の解析から考えられた. MIR-IRAS を用いた Si-H の振動解析は, 膜中および表面の水素の吸着状態の詳細を明らかにでき, 表面反応を解析できる有望な方法であるといえる.

#### Keywords:

hydrogen, silane, adsorption, plasma, silicon, amorphousization, FT-IR

##### 3.1.1 はじめに

アモルファスシリコンの成膜は, アモルファスシリコン太陽電池の性能に影響を与える根幹の技術である. 本小特集第1章記載の通り, これまでも精力的に研究がなされてきた. プラズマ化学気相堆積 (PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 法により成膜される場合, 原料分子であるシラン ( $\text{SiH}_4$ ) がプラズマ中・膜表面でどのように変化して膜となるのかを知ることが膜堆積の制御に重要である.  $\text{SiH}_4$  分子中のシリコン-水素 (Si-H) の結合状態の変化は, プラズマ中および膜表面での Si-H 結合の切断, 膜表面への吸着, 吸着後の膜化に至るすべての過程を反映している. そのため,  $\text{SiH}_4$  分子を用いた成膜過程において, Si-H 結合の状態の変化はその成膜過程を知る上で大きな手掛かりとなる. そもそも, シリコン原子は  $\text{sp}^3$  の結合様式で結合しやすいため, Si-H 結合の状態の変化を調べれば, 分子が吸着し膜化する成長様式を調べることができる. これまでプラズマ中や膜表面での Si-H 結合の状態の変化をもとにしてアモルファスシリコンの成膜モデルが構築されてきた. そのモデルは現在も世界的にも広く受け入れられている [1, 2].

Si-H 結合ばかりではなく膜中の未結合手の存在も, アモルファスシリコンだけでなく微結晶シリコンの成長においても重要である [2]. シリコンの原子空孔の近傍に水素があれば, その原子空孔と水素との相互作用による振動が Si-H の伸縮振動と同程度の波数領域に存在するため, Si-H 振動の検出と同様の方法で検出が可能である. 水素を伴うシリコン結晶中の欠陥については, 古くから非常に活発に研究がなされ, 振動モードの解析によりその状態を明らかにされてきた [2-4]. プラズマ中の水素ラジカルやイオンは反応性やエネルギーが高いため, シリコン表面に衝突すると表面の原子配列が崩れてしまう [5]. その表面では, 水素が近傍に存在する原子空孔が生成されると予想される. プラズマ中での膜表面の状態を知る上でも原子空孔の近傍の水素の状態を知ることは重要である.

シリコンは, 太陽電池材料ばかりでなく, 集積回路 (LSI), 薄膜トランジスタ (TFT) などの電子材料としても用いられている. シリコンは主に  $\text{sp}^3$  の様式で結合するため半導体の性質を得やすい, シリコン表面の酸化物が良質な絶縁膜となる, LSI 作製に必要な安定した表面を作製できやすいなど, 様々な理由があげられる. 発光素子, 高

Nagasaki University, Nagasaki, NAGASAKI 852-8521, Japan.

corresponding author's e-mail: sinohara@nagasaki-u.ac.jp

速デバイス、高温デバイス等の特殊用途を除けば、今後ともシリコンは電子デバイスの基盤となる材料であり続ける。基板へのシリコンエピタキシャル成長やシリコンカーバイド(SiC)などの化合物の膜成長にも、化学気相堆積(CVD)法が用いられることが多い。この方法では、原料としてシラン( $\text{SiH}_4$ )、ジシラン( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )やジクロロシラン( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )などの水素化シリコン分子を用い、加熱された基板上で分子を分解し膜を得るものである。この方法でシリコン結晶を成長させた場合、表面水素の被覆率が結晶成長を律速することが知られている[6]。それゆえ、この場合も原料分子がどのように解離し、基板や膜に吸着するのか、すなわち水素の吸着状態を理解すれば、CVD法における原子レベルでの成長の制御に重要な知見を得ることができる。このように、膜中および膜表面の水素の吸着状態を知ることが、あらゆるシリコン系材料の成長の解明、成長の制御のために重要である。

水素や水素化物が吸着したシリコン表面を調べる際に、シリコン表面を空気に曝してしまうと表面には酸化が生じ状態がかわる可能性がある。そのため、吸着した状態を「その場」で計測しなければならない。ただし、水素の吸着状態の検出は難しく、検出ができる方法は限られている。その中で有力な方法は赤外分光法である[7]。この方法を用いれば、特にシリコン表面上の水素の吸着状態を、スペクトルに現れるSi-H領域の伸縮振動数の違いから詳細に解析できる。モノハイドライド( $\text{SiH}$ )、ダイハイドライド( $\text{SiH}_2$ )、トリハイドライド( $\text{SiH}_3$ )の順で高波数側に振動ピークが存在する。また、Si-H結合を構成するシリコン原子が電気陰性度の異なる原子に結合している場合、Si-H結合の振動数は変化することが知られている。その特徴はルコフスキーの関係式[8]としてまとめられ、バックボンドの異種原子についても推定できる[9]。さらに、赤外分光法は真空度やガス種に関係なく測定でき、プラズマ中でも測定が可能である。これまでも赤外分光法を用いたその場計測はアモルファスシリコン膜の成膜にも適用され、シラン系PECVDの反応解析にも貢献してきた[1, 2]。

本項では、赤外分光計測を高感度化した多重内部反射赤外分光法(MIR-IRAS)によるその場計測の方法を紹介した上で、Si-Hの伸縮振動の解析によるプロセス診断の研究例を紹介したい。まず、シラン( $\text{SiH}_4$ )分子やジシラン( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )分子のSi(100)( $2\times 1$ )表面への吸着について、検出されたピークの波数の違いから吸着構造が原子レベルで決定できることを示す。次に、水素プラズマが曝露されたシリコン結晶表面の振動数解析を行った結果を示す。水素プラズマの曝露により水素化アモルファスシリコンの $\text{SiH}_2$ が生成される前に、結晶中に入り込んだ水素によると考えられる振動ピーク、シリコンの原子空孔と水素の相互作用によると考えられる振動ピークが検出され、結晶のアモルファス化の過程が推測できることを述べる。

### 3.1.2 多重内部反射赤外吸収分光法(MIR-IRAS)

多重内部反射赤外吸収分光法(MIR-IRAS: Infrared absorption spectroscopy in multiple internal reflection geometries)

try)とは、赤外光をプリズム内部に入射し、プリズムの表と裏の両面間で多重反射させた赤外吸収分光方法である。反射回数の増大により、水素・水素化物を高感度化に検出できる[7, 10]。一般的にはATR(Attenuated Total Reflection)と呼ばれる配置であるが、赤外光がプリズム中を多重反射していることを強調するため本項ではこの用語を用いる。プリズムは赤外線を透過する半導体材料が用いられ、シリコンの他に、ゲルマニウム(Ge)や硫化セレン( $\text{ZnSe}$ )などのプリズムが市販されている。Siのプリズムを用いた場合、Si自体の格子振動のため $1200\text{ cm}^{-1}$ 以下の低波数側の振動はノイズに埋もれ計測できない。一方、プリズム自体がシリコンであるためシリコン結晶表面の反応を詳細に調べることができる。さらに、安価にプリズムが作製できるためプリズムを再利用することなく交換できるなどの利点もある。

図1に、MIR-IRASを用いた超高真空中での反応解析の実験装置を紹介する[11-13]。真空チャンバーの外におかれた赤外干渉計より出力された赤外光は、フッ化カルシウム( $\text{CaF}_2$ )の窓を通してステンレス製の真空チャンバー内に固定されたプリズムの端面に入射される。赤外光はプリズム内で多重反射しながら進みもう一方の端面から出力され、 $\text{CaF}_2$ の窓を通して赤外検出器に集光される。なお、図1に示す真空チャンバーにはプリズムを通電加熱する機構および真空ポンプが備えられている。

### 3.1.3 シラン( $\text{SiH}_4$ )、ジシラン( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )分子のSi(100)( $2\times 1$ )表面への吸着状態の赤外分光解析

本実験では、Si(100)シリコンウエハーから作製したプリズムを酸などの溶液で洗浄した後、超高真空チャンバーに導入した。真空チャンバー内の真空度を $2\times 10^{-8}\text{ Pa}$ 程度にした後、Siプリズムを1200 K程度に通電加熱して清浄化し、Si(100)( $2\times 1$ )表面を作製した。Si(100)表面を高温に加熱し清浄化すると、最表面のシリコン原子は互いに近づきダイマー(dimer: 2量体)を作ることが知られている。図2で示すように、Si(100)( $2\times 1$ )表面では、このダイマーは規則正しく列をなし(ダイマー列とよばれる)、周期構造を形成する。このダイマー列は冷却した後も原子の吸着などの反応が起こらない限り安定であり、超高真空状態で

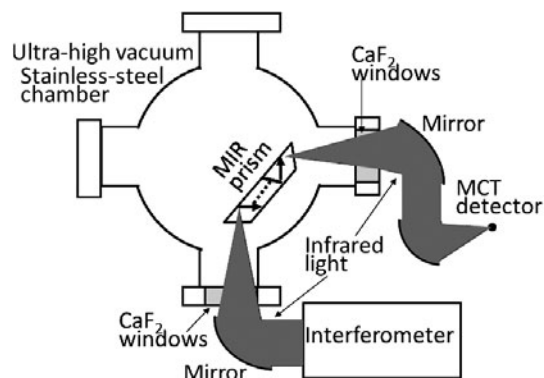


図1 真空チャンバーに組み込んだMIR-IRAS光学系の概念図。

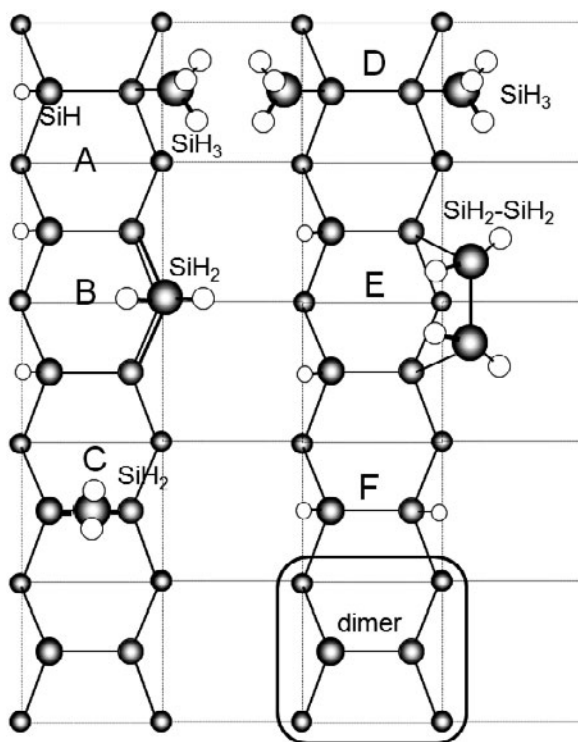


図2 Si(100) (2×1)表面のダイマー構造, および  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  分子の吸着で形成された吸着構造. A: 1つのダイマー上でHと $\text{SiH}_3$ で吸着した構造, B: ダイマー列間に $\text{SH}_2$ が吸着した構造, C: 1つのダイマー上に $\text{SiH}_2$ が吸着した構造, D: 1つのダイマー上に2つの $\text{SiH}_3$ が吸着した構造, E: ダイマー列間に $\text{SH}_2\text{-SiH}_2$ が吸着した構造, F: ダイマーの両端のシリコン原子が水素で終端された構造. (DOD: Doubly Occupied Dimer と呼ばれる)

は冷却後もこの構造が維持される. 基板温度を室温程度に戻した後, この表面に $\text{SiH}_4$ あるいは $\text{Si}_2\text{H}_6$ 分子を曝露した. 分子が吸着した表面の赤外スペクトルを取得し, 分子を吸着させる前の清浄表面の赤外スペクトルとの比較から赤外吸収スペクトルを算出した.

図3に $\text{SiH}_4$ 分子を20 L (ラングミュアー) 曝露した際の赤外吸収スペクトルを示す. 1 L とは  $1 \times 10^{-6}$  Torr で1秒間, 分子を曝露した量に相当する. 図中には, 太い線と細い線のスペクトルが記されているが, それぞれ, p 偏光, s 偏光のスペクトルを示している. 入射光の電場ベクトルの振幅方向が入射面に対して平行な直線偏光と垂直な直線偏光を, それぞれ, p 偏光, s 偏光という[14]. 測定を行うプリズム表面に対してはs偏光は表面の垂直成分ではなく平行成分のみを計測することになる.  $\text{SiH}_2$  の場合ではSi-H結合の伸縮振動のうち2つのSi-Hの振動のタイミングが逆になり基板に対して平行な動きをもつ非対称振動を検出でき, 振動モードの特定に役立つ. ここで示したスペクトルでは2030 から  $2180 \text{ cm}^{-1}$  にかけて数本のピークがみられる.  $\text{SiH}_4$  分子が分子中のSi-SiやSi-H結合を切断してシリコン表面のダングリングボンドに吸着し,  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$  が形成されたと予想される.

ここで, 吸着状態を詳細に調べるため, 化学計算ソフト Gaussian 98[15]を使って解析を行った. 予想される吸着構造の振動モードの振動数と振動子強度について, 密度汎関

数法を用いたクラスター計算により求めた. クラスターは, 図4に示すように, 13個のシリコン原子で2つのダイマーを構成し, クラスター形成のために結合が切断されたシリコン原子のダングリングは水素で終端したものである. 図2で示した構造をこのクラスター上に作り計算を行った. 図2のAで示した $\text{SiH}_3$ については  $2123$ ,  $2134$ ,  $2135 \text{ cm}^{-1}$  付近に振動ピークをもつことより, 図3の  $2123 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは説明できる. また, 図2のCで示した構造が  $2122$ ,  $2150 \text{ cm}^{-1}$  に振動ピークをもつことより,  $2150 \text{ cm}^{-1}$  のピークに関しても説明できる. 図2のBに関しての計算で得られた振動数と振動子強度を図3の中に棒グラフで示した.  $2090 \sim 2120 \text{ cm}^{-1}$  のピークに関しては, この構造でほぼ説明ができることがわかる.

$\text{SiH}_3$  の存在は,  $\text{SiH}_4$  分子が  $\text{Si}(100) (2 \times 1)$  表面で  $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{H} + \text{SiH}_3$  で示されるように解離して吸着する反応

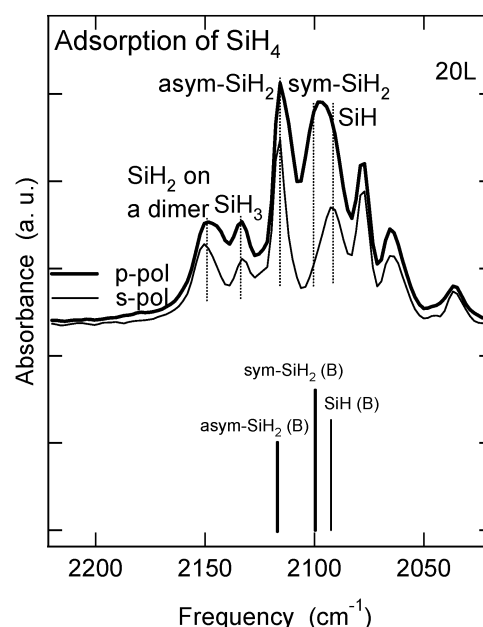


図3  $\text{SiH}_4$  分子を20 L 曝露したシリコン表面の赤外吸収スペクトル, 棒グラフは Gaussian 98 を用いて図2のBで示した構造による振動モードの振動数と振動子強度を計算した結果を示している. それぞれの棒グラフは, それぞれの振動モードの振動数の計算値に位置し, 振動子強度の計算値を高さとしている.

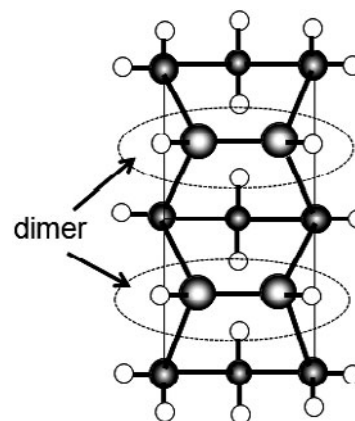
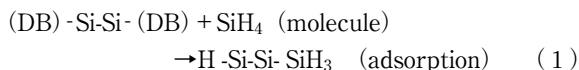
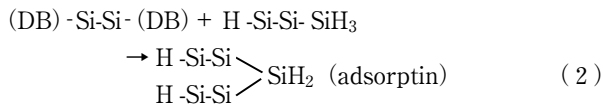


図4 Si-Hの振動解析に用いた, 2つのダイマーを含んだクラスター構造.

が起こることを示していると考えられる。すなわち、



と表される。ここで、左辺の (DB)-Si-Si-(DB) とは両端にダングリングボンド ((DB) と記す) をもった表面のシリコンのダイマーを示している。右辺の H-Si-Si-SiH<sub>3</sub> はダイマーの両端に H と SiH<sub>3</sub> が吸着した構造を示している。さらに、SiH<sub>3</sub> は近傍に DB があれば吸着後すぐに SiH<sub>2</sub> へと吸着構造を変化すると考えられる。それゆえ、



と表される反応が起こると考えられる。右辺は、図 2 の B で示すように、ダイマー間に吸着した SiH<sub>2</sub> とそれぞれのダイマーのもう一方の DB は水素で終端された構造を示している。この構造は、ピーク強度も大きく表れることより起こりやすい構造であると予想される。SiH<sub>3</sub> の近傍にダングリングボンドがなければ SiH<sub>2</sub> への分解が抑制されるため、SiH<sub>3</sub> も計測されたと考えられる。実際、0.1 L と曝露量が少ないときには、図 2 の B しか計測されていない [11]。構造の安定性についてはさらなる理論的なアプローチが必要であり、今後検討したい。

2080 cm<sup>-1</sup> 以下の低波数の領域に、構造が明らかにできていないピークが存在する。これは、分子が解離吸着した近傍に新たな分子が吸着するなどにより複雑な吸着構造が存在することを示唆している。原子が連続して吸着する中で、3.1.4 節で紹介する結晶中の水素のような構造を形成している可能性もあるが、詳細については今後検討していきたい。

次に、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分子の Si(100) (2×1) 表面への吸着について紹介する。Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分子はシリル基 (SiH<sub>3</sub>) が結合した H<sub>3</sub>Si-SiH<sub>3</sub> という構造をしている。結晶成長においては、分子中の Si-Si が結合が切断して 2 個の SiH<sub>3</sub> 基として表面に吸着するため、SiH<sub>4</sub> 分子に比べ成長速度が速いといわれてきた [6, 16]。しかし、詳細な吸着構造はわかっていなかった。そこで、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分子を Si(100) (2×1) 表面に吸着させ、その水素の吸着状態を調べた [12, 13]。

図 5 に Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分子が吸着した表面の赤外吸収スペクトルを示す。スペクトルには、2080 から 2160 cm<sup>-1</sup> にかけて数本のピークが見られる。これまでの報告例のように Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分子の吸着が分子中の Si-Si 結合を切断しシリル (SiH<sub>3</sub>) 基として吸着すれば [6, 16]、SiH<sub>4</sub> 分子の場合と同様に、図 2 の B の SiH<sub>2</sub> へと分解が進むはずであり、図 3 と同様のスペクトルが得られるはずである。図 5 で現れた 2120~2150 cm<sup>-1</sup> 付近のピークについては、図 3 で示した SiH<sub>4</sub> 分子の吸着と同様に SiH<sub>3</sub> と 1 つのダイマー上に吸着した SiH<sub>2</sub> (図 2 の C) で説明できる。SiH<sub>3</sub> については、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分子中の Si-Si を切断してダイマーの両端に SiH<sub>3</sub> が吸着した図 2 の D の構造として計算した。その結果、図 2 の D の構造の振動数は図 2 の A の振動数とほぼ同じであった。

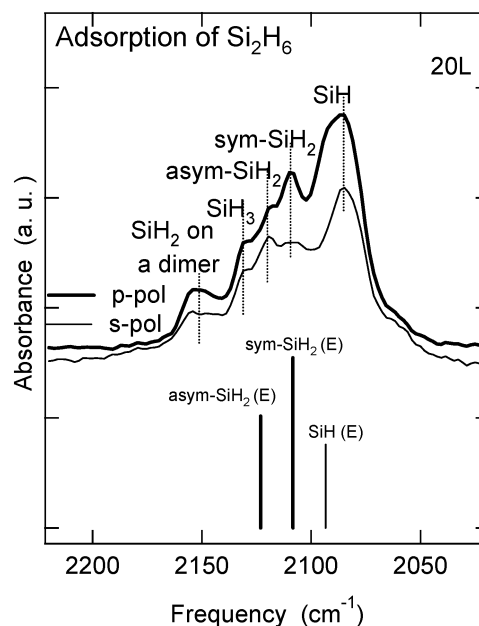
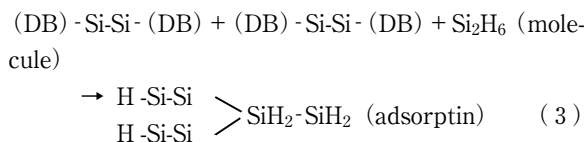
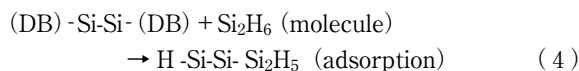


図 5 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分子を 20 L 曝露したシリコン表面の赤外吸収スペクトル。棒グラフは Gaussian 98 を用いて図 2 の E で示した構造による振動モードの振動数と振動子強度を計算した結果を示している。それぞれの棒グラフは、それぞれの振動モードの振動数の計算値に位置し、振動子強度の計算値を高さとしている。

一方、2080~2120 cm<sup>-1</sup> の領域で図 3 と図 5 のスペクトルには違いがみられる。特に、この領域にかけてピークの間隔が異なるため、図 2 の B の構造ではこの領域のピーク説明できないと考えられる。そこで、ダイマー列間の 2 つのダイマー間に分子中の Si-Si 結合を切断せずに吸着した構造 (図 2 の E) について計算し、その結果を図 5 に棒グラフで示した。この構造により 2110 や 2123 cm<sup>-1</sup> のピークについて説明できる。計算で得られた SiH の振動数はスペクトルで得られたピークよりも高波数側に位置している。図 2 の F で示した Si ダイマーの両端の DB が水素で終端された DOD (Doubly Occupied Dimer) は 2090~2100 cm<sup>-1</sup> の領域に 2 つの振動ピークをもち、そのうち s 偏光で計測される非対称振動が 2090 cm<sup>-1</sup> に振動ピークをもつ。この DOD 成分の重ね合わせにより、スペクトル中の SiH は計算値よりも低波数側に現れたと考えられる。Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分子が吸着する際に、解離した水素により DOD が多数形成されたと予想される。ここで述べた E の構造の形成は下記のような反応が起こっていると考えられる。



ここでは SiH<sub>4</sub> の場合とは異なり、2 つのダイマーに Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分子が当初から 2 つのダイマーを使った吸着反応を記した。



で示されるように、 $\text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H} + \text{Si}_2\text{H}_5$  という解離が生じて吸着が起こった後に、(3)で示す反応が起こっている可能性もある。この点についても、理論的検討を行っていきたい。

これまで  $\text{Si}_2\text{H}_6$  分子は分子中の Si-Si 結合を切断して吸着すると考えられていたが、分子中の Si-Si 結合を切断しないで吸着するモードがあることを示した。さらに、本節で示した結果では、1 個のダイマー上に吸着した  $\text{SiH}_2$  (図 2 の C) は A や D で示された  $\text{SiH}_3$  よりも高波数側に振動ピークをもった。もっとも、多くの場合 2 個のダイマー間に吸着した  $\text{SiH}_2$  (図 2 の B) や  $\text{SH}_2\text{-SiH}_2$  (図 2 の E) などのように、 $\text{SiH}_3$  よりも低波数側に振動ピークをもつ。このことは、振動数解析に際しては  $\text{SiH}_X$  の種類 ( $X=1, 2, 3$ ) や SiH 結合を構成するシリコン原子に結合している異原子の種類のほか、同じ種類の化学種においても吸着構造の考察も重要であることも示唆している。

### 3.1.4 水素プラズマ照射によるシリコン表面の水素の吸着状態の赤外分光解析

プラズマ CVD 法における水素は、膜中の水素の引き抜きや水素化により膜堆積に重要な役割を果たす[1, 2]。さらに、表面の原子配列を乱すことも知られている[5]。水素がどのように入り込み、表面の原子配列がかわるのかなど詳細はわかっていない。プラズマ CVD やエッチングで用いられる低いエネルギー領域での水素の反応解析の研究例は少ない。一方で、MeV レベルの高エネルギーのプロトンをシリコン結晶に入射すると、表面および近傍にシリコンの原子空孔を形成し、表面から数層下の領域にプレートレット欠陥と呼ばれる水素だまりなどを形成することが知られ、その反応過程についても研究が進んでいる[17]。そこで、本研究では Si の原子配列が、低エネルギーのプラズマ中の水素ラジカル・イオンによってどのように水素が入り込んでいくのかについて調べた。表面とバルクの状態の違いがわかりやすいように、Si(110)面を用い、水素プラズマの照射による水素化による表面の変化の過程を MIR-IRAS で計測した[18]。

図 6 で示した実験装置は、図 1 で紹介した実験装置に、高周波プラズマ源と、基板加熱・負バイアスを基板に供給ができる基板ホルダーが取り付けられたものである。高周波プラズマはガラス管に巻きつけたコイルに RF 電力 (13.56 MHz) を供給して生成できる。基板に与える負バイアスは 800 kHz の高周波電力により基板ホルダーに与えることにより形成している。

本実験では、1 sccm の水素分子をガラス管の上流より供給し、6.7 Pa の圧力に設定した後、30 W の RF 電力を供給して水素プラズマを生成した。プリズムは Si(110)面ウエハから作製した。Si(110)表面の構造を保ったまま表面の原子がフッ酸処理などで水素化された場合、この表面に特徴的な -Si-Si- のジグザグ構造が水素終端され SiH が形成される。このとき 2070, 2089  $\text{cm}^{-1}$  に強度の大きいピークが計測される。一方、シリコン結晶を低温で水素プラズマに曝露してシリコン結晶がアモルファス化された場合には、ア

モルファス層中のシリコン原子が 2 つの水素原子と結合した  $\text{SiH}_2$  が形成される。この  $\text{SiH}_2$  は 2095  $\text{cm}^{-1}$  付近にピークをもつ。すなわち、Si(110)面ではシリコン表面上の水素とバルク中の水素が分離し計測できると考えられる。

基板温度を室温付近にし、-50 V から -200 V の基板バイアスを印加してプラズマ中のイオンを引き込み、Si(110)面との反応を用いて調べた。ここでは基板に -200 V を印加し、S(110)面に水素プラズマを曝露した結果について紹介する。

図 7 に、得られた赤外吸収スペクトルを示す。図中の数字は、曝露時間を分の単位で示している。60 分後には、2100  $\text{cm}^{-1}$  に位置するピークが大きく表れる。このピークはアモルファス層中の  $\text{SiH}_2$  によると考えられる。結晶の Si が水素プラズマの照射によりアモルファス化されたことを示している。水素プラズマの曝露によりアモルファス層が表面からバルク側に向けて形成されていくと考え、曝露時間が短い場合にも 2100  $\text{cm}^{-1}$  が存在し、曝露時間の増大とともにピーク強度が増大すると考えられる。

曝露時間が短い 5 分のスペクトルには、ピークは 2100  $\text{cm}^{-1}$  ではなく 2060  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れる。このことは、

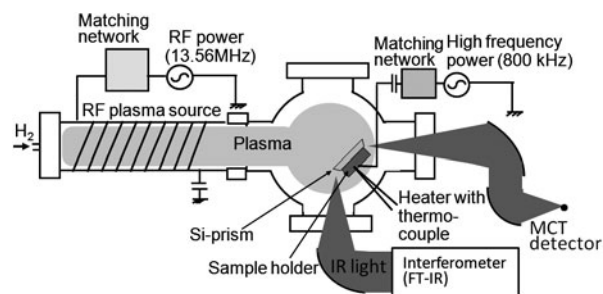


図 6 MIR-IRAS を用いたプラズマ中の表面反応解析装置。

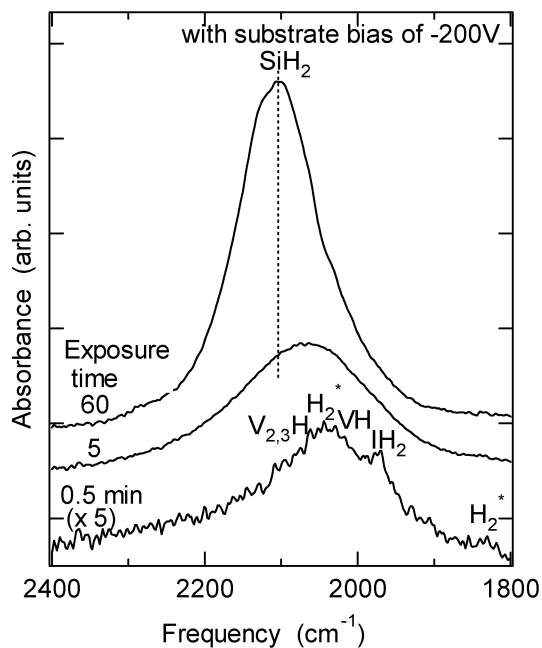


図 7 室温の基板温度で-200 Vの基板バイアスを印加して、水素プラズマに60分間で曝露した Si(110)面の赤外吸収スペクトルの変化。曝露時間 0.5 分のスペクトルは強度を 5 倍した。

アモルファス層に特徴的な  $\text{SiH}_2$  は、曝露初期には形成されず、曝露量が増大し後に形成されることを示している。アモルファス層中のシリコン原子が1つの水素と結合した  $\text{SiH}$  は  $2000\text{ cm}^{-1}$  にピークをもつことから、この  $\text{SiH}$  が形成されたのではない。もっとも、低温では  $\text{SiH}_2$  の方が安定であり、室温近くの基板温度では  $\text{SiH}$  よりも  $\text{SiH}_2$  が優先的に形成されるはずである。ここで、結晶表面の原子配列に水素が吸着した場合には、先に述べたとおり、2070,  $2089\text{ cm}^{-1}$  にピークが現れるはずで、この可能性も排除できる。

曝露時間が0.5分のスペクトルでは、2100から  $1900\text{ cm}^{-1}$  にかけてピークがみられる。これらのピークは、MeV レベルの高エネルギーのプロトンを照射したシリコン結晶の赤外吸収スペクトルにも存在する[17]。本実験でのプロトンのエネルギーは数百 eV までであり、その報告例とはエネルギー領域は異なる。しかし、シリコン結晶中の Si-Si の結合エネルギーは数 eV 程度であるため、水素の浸入する領域は浅いものの水素が結晶中に侵入し、MeV エネルギーの場合と同様の水素の吸着状態を取りえると考えられる。そこで、実験で得られた 1980,  $2050\text{ cm}^{-1}$  のピークはそれぞれ  $\text{IH}_2$ ,  $\text{H}_2^*$  によるもの、2030,  $2066\text{ cm}^{-1}$  のピークはそれぞれ  $\text{VH}$ ,  $\text{V}_{2,3}\text{H}$  によるものと考えられる。また、 $\text{H}_2^*$  は  $1830\text{ cm}^{-1}$  にもピークをもつとされているが、この位置にもピークは確認できる[3, 4, 19]。ここで、 $\text{IH}_2$  はシリコン結晶中の Si-Si の原子間に入り込んだ水素分子を示している。 $\text{H}_2^*$  とは、結晶中の Si-Si の原子間に1つの水素が入り、近傍のシリコン原子に対して対極の空間にもう1つの水素が入ったというものである[20]。また、 $\text{VH}$ ,  $\text{V}_{2,3}\text{H}$  の V は結晶中のシリコンの原子空孔を示しており、1つの原子空孔付近に1つの水素がある場合を  $\text{VH}$ 、2あるいは3個の原子空孔がある領域の近傍に1つの水素がある場合を  $\text{V}_{2,3}\text{H}$  と示している。それぞれの概略は図8に示した。

ここでみられる曝露量によるピーク位置の変遷は、曝露量により形成される成分がかわってくることを示している。低曝露時には、水素プラズマ中の水素イオンがまず結晶中の Si-Si の原子間などに侵入し  $\text{IH}_2$ ,  $\text{H}_2^*$  が形成される。曝露量が増大すると、原子空孔が形成され、 $\text{VH}$ ,  $\text{V}_{2,3}\text{H}$  が形成される。曝露量がさらに増大し曝露時間が60分となった場合では、これらの成分よりも、アモルファス層中の  $\text{SiH}_2$  が支配的となる。すなわち、本結果は、次のことを示していると考えられる。水素プラズマ曝露によりシリコン結晶中へ水素が入り込む。その水素の量が増大すると原子空孔が形成される。さらにその入り込んだ水素量が増大すると原子空孔の密度も増大し、その結果、結晶構造が緩和してアモルファス化が生じるということである。

水素浸入の状態 ( $\text{IH}$ ,  $\text{H}_2^*$  など) や水素を伴う原子空孔 ( $\text{VH}$  や  $\text{V}_{2,3}\text{H}$  など)、およびアモルファス層の水素の含有量など定量的な評価ができれば確固な反応モデルを確立できると考えられる。今後、それらの定量的評価とこの反応モデルを裏付ける理論的検討を行っていきたい。

シリコンの原子空孔については、結晶のアモルファス化の過程だけではなく、 $\text{SiH}_4$  分子によるアモルファスシリコ

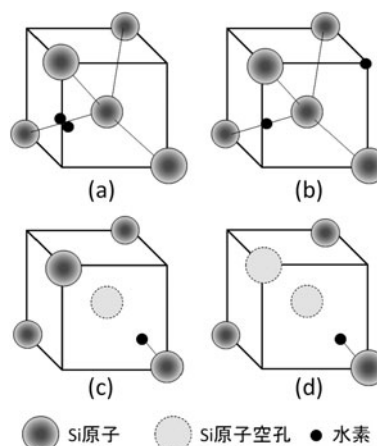


図8 シリコン結晶中の水素の配置のモデル図。Siの格子位置(正四面体構造の位置)に配置されたSi原子に対して水素の位置を示している。(a)  $\text{IH}_2$ : Si-Si原子結合間に水素( $\text{H}_2$ )が存在するもの、(b)  $\text{H}_2^*$ : 結晶中のSi-Siの原子間に1つの水素が入り、近傍のSi原子に対して対極の空間にもう1つの水素が入ったもの、(c)  $\text{VH}$ : 原子空孔(V)の近傍に1個の水素が存在するもの、(d)  $\text{V}_2\text{H}$ : 2個の原子空孔(V)の近傍に1個の水素が存在するもの[4, 19]。

ン、微結晶シリコンの薄膜成膜においても重要であるとの報告例も増えてきた[2, 21]。ラジカル・分子の吸着、それに続く水素の引き抜き・水素の脱離を通して膜が堆積されていく過程で、原子空孔が生じることも十分考えられる。また、プラズマ中の水素が膜を拡散し膜の構造・化学結合状態をかえることも起こりえる[1, 2]。結晶中の原子空孔ならば透過電子顕微鏡やX線回折等で計測できる可能性があるが、アモルファス膜の原子空孔を検出することは難しい。しかし、原子空孔の近傍に水素があれば、 $\text{V}_{2,3}\text{H}$  や  $\text{VH}$  などの赤外活性の成分が赤外分光により検出できる可能性がある。これらは今後、アモルファスシリコン膜の解析にも重要な要素となると考えられる。

### 3.1.5 まとめ

本節では、赤外吸収分光、とくに多重内部反射赤外吸収分光法(MIR-IRAS)を用いて、シリコン表面への  $\text{Si}_2\text{H}_6$  や  $\text{SiH}_4$  分子の吸着、シリコン表面への水素プラズマ曝露を例にとり、Si-Hの振動数の違いから反応過程を解析できることを示した。赤外吸収分光は、水素が関与する反応を詳細に解析できる有力な方法であることを紹介した。

### 謝 辞

本研究の一部は、文部科学省・日本学術振興会 科学研究費補助金(No. 22110511, No. 24110716, No. 24340144, No. 25104720)の援助のもとに進められた。ここに感謝いたします。

### 参考文献

- [1] G. Ganguly and A. Matsuda, Phys. Rev. B **47**, 3661 (1993).
- [2] H. Fujiwara et al., Sur. Sci. **49**, 333 (2002).
- [3] J.I. Pankove and N.M. Johnson (ed.), *Hydrogen in Semiconductors* (Academic Press, Inc., San Diego, 1991).

- [ 4 ] S.J. Pearton *et al.*, *Hydrogen in Crystalline Semiconductors* (Springer-Verlag, New York, 1991).
- [ 5 ] J.S. Montgomery *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2194 (1995).
- [ 6 ] S.M. Gates, *Surf. Sci.* **197**, 307 (1988).
- [ 7 ] Y.J. Chabal, *Surf. Sci. Rep.* **8**, 211 (1988).
- [ 8 ] G. Lucovsky, *Solid State Commun.* **29**, 571 (1979).
- [ 9 ] M. Shinohara *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **175-176**, 591 (2001).
- [10] 篠原正典, 藤山 寛: プラズマ・核融合学会誌 **83**, 935 (2007).
- [11] M. Shinohara *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 075319 (2002).
- [12] M. Shinohara *et al.*, *Thin Solid Films* **369**, 16 (2000).
- [13] M. Shinohara *et al.*, *Sur. Sci.* **502-503**, 96 (2002).
- [14] 田中誠之, 寺前紀夫: 赤外分光法 (共立出版, 1993).
- [15] M.J. Frisch *et al.*, *Gaussian 98, Revision A7* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998).
- [16] Y. Suda *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 61 (1990).
- [17] Y.J. Chabal *et al.*, *Physica B*, **273-274**, 152 (1999).
- [18] M. Shinohara *et al.*, *IEEE trans. Plasma Sci.* **41**, 1878 (2013).
- [19] P. Deak *et al.*, *Phys. B Condensed Matter*. **170**, 253 (1991).
- [20] J.D. Holbeck *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 875 (1993).
- [21] J. Geissbühler *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 231604 (2013).