

# 4. 膜質とデバイス

## 4. Film Properties and Device Performance

# 4.2 アモルファスシリコン系ワイドギャップ材料の高品質化

# 4.2 Process Control for Obtaining High Quality Amorphous Silicon-Based Wide-Gap Materials

傍島 靖,松田彰久,岡本博明
SOBAJIMA Yasushi, MATSUDA Akihisa and OKAMOTO Hiroaki
大阪大学大学院基礎工学研究科
(原稿受付: 2015年1月13日)

ワイドギャップ材料であるアモルファスシリコン炭素合金薄膜(a-SiC:H)やアモルファスシリコン酸素合金 薄膜(a-SiO:H)の高品質化(低欠陥密度化)は、薄膜シリコン系太陽電池の発電特性向上のための最重要課題の ひとつである.モノシランガス(SiH<sub>4</sub>)と炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)やメタンガス(CH<sub>4</sub>)の混合ガスプラズマを用いた化学堆 積法(プラズマ CVD 法)により作製されるこれらの材料の成長過程について、プロセス診断の結果からプラズマ 気相や膜成長表面における反応プロセスの微視的理解を深めることができた.その理解に基づき、低欠陥密度化 のための指導原理を導出、プロセス制御を行った結果、欠陥密度10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>を示す高品質膜の成長を可能とした.

#### Keywords:

Plasma enhanced chemical vapor deposition, amorphous silicon, wide gap material, amorphous silicon oxygen, amorphous silicon carbide

#### 4.2.1 はじめに

薄膜シリコン系材料を用いた太陽電池作製はこれまで数 多くの研究報告例が存在するが、モノシランガス(SiH<sub>4</sub>) を用いたプラズマ CVD 法による製膜法が広く採用されて いる[1].薄膜シリコン系材料は、現在の太陽電池産業の主 流である単結晶シリコンや多結晶シリコン材料と比較し て、大面積化が容易、原料使用量の削減等の低コスト化が 優位性として挙げられるが、現状では発電効率が劣ってお り、発電特性向上に向けた研究が望まれている。発電特性 向上の手段として、光閉じ込め技術の活用や新しいデバイ ス構造の提案などがされているが、太陽電池要素材料の高 品質化が根本的には必要である.

薄膜シリコン太陽電池は透明電極材料や p,i,n 型半導体 等の薄膜材料を積層し形成されている.これら半導体材料 として,水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) 薄膜に加 え,水素化アモルファスシリコン炭素合金 (a-SiC:H) 薄膜 や水素化アモルファスシリコン酸素合金 (a-SiO:H) 薄膜等 のワイドギャップ材料やアモルファスシリコンゲルマニウ ム合金 (a-SiGe:H) 薄膜等のナローギャップ材料の使用が 報告されてきた[2-5].

アモルファス材料は膜の組成比により物性を連続的に制 御することが可能であるため,光学ギャップも自在に選択 することができる材料である.即ちワイドギャップ材料は 必要とされる光学ギャップを制御することができるため, 膜の低欠陥密度化,いわゆる高品質化を実現することで p 層,p/i界面バッファ層さらにはタンデム太陽電池トップ セルの光活性層などとしての応用が期待される.

一方,これまで主たる光電変換層である a-Si:H や微結晶 シリコン ( $\mu$ c-Si:H) 薄膜の成長過程については,プラズマ 気相診断等のプロセス診断法の活用により,プロセスの微 視的理解が進んできている.すなわち,プラズマ中で SiH4 から電子励起分解過程で生成されるシリルラジカル (SiH3) が製膜前駆体であり,膜成長表面に到達した SiH3 が表面水素引き抜き反応(膜成長サイト形成)に次ぐ表面 拡散を介した Si-Si 結合形成により膜堆積を担い,その膜成 長表面反応過程やサブサーフェイスにおける水素脱離反応 を通して,膜構造(膜物性)の決定が行われるとされてい る[6,7].これらプロセスの微視的理解に基づいて,a-Si:H や $\mu$ c-Si:H の高品質化技術の開発が行われてきた.

しかしながら,ワイドギャップ材料やナローギャップ材 料等の材料については,膜成長過程の微視的理解が a-Si:H 膜成長過程のようには進んでおらず,高品質化技術の開発 も遅れている.

プラズマ気相を用いた薄膜の高品質化には、プラズマ気

Graduate School of Engineering, Osaka University, Toyonaka, OSAKA 561-8531, Japan

corresponding author's e-mail: sobajima@ee.es.osaka-u.ac.jp

Special Topic Article 4.2 Process Control for Obtaining High Quality Amorphous Silicon-Based Wide-Gap Materials

相診断・膜成長表面反応診断を通じて,プロセスの微視的 理解を深め,その理解に基づいた新しいプロセス制御法を 開発していく方法がどのような薄膜の物性制御にも効果的 である.本節では代表的なワイドギャップ材料である a-SiC:Hや a-SiO:Hの高品質化に対する取り組みを通し,研 究概念としての「プロセス診断によるプロセス制御」の有 用性を示すことにする.特に,製膜支配種の付着係数の測 定や,作製された膜が示す構造物性の特異性を診断(考古 学的診断)することにより,膜成長表面での反応プロセス 予測や,特異な製膜種の寄与予測を通してのプロセスの理 解を行うことも重要なプロセス診断であることを読み取っ ていただければ幸いである.

## 4.2.2 a-SiO:H の成長過程の理解と高品質化

ここでは, SiH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 混合ガスプラズマからの a-SiO:H 膜成長過程の理解と高品質膜成長の指導指針の構築につい て述べる. 製膜は平行平板容量結合型 PECVD 法(励起電 源周波数:13.56 MHz)を用いた[2,3].

## 4.2.2.1 SiH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>プラズマ中の気相反応過程

まず, a-SiO:H の薄膜成長における製膜前駆体について の検討である.プラズマ気相診断法としては発光分光分析 (OES: Optical Emission Spectroscopy) [8]を用いた.

まず, O 源として用いる純 CO<sub>2</sub> プラズマ中での電子励起 分解反応を考える.最も低いエネルギーでの電子励起分解 は(1)式で表されるような反応を考えるのが自然である.

$$CO_2 + e \rightarrow CO + O$$
 (1)

さらに、OESを用いた O<sub>2</sub>\*(337.0 nm)発光強度の投入電力 (プラズマ中の電子密度に対応)依存性を見ると、純 CO<sub>2</sub> プラズマ中では O<sub>2</sub>\*(337.0 nm)発光強度は電子密度に対し て一乗で変化しており、O<sub>2</sub>\*は CO<sub>2</sub> への一電子励起分解過 程で生成されている.当然、より低いエネルギーで分解生 成される非発光種(CO,O)も一電子励起分解過程で生成 すると考えてよいであろう.

一方,純SiH<sub>4</sub>プラズマの分解反応では,SiH<sub>3</sub>が主たる製 膜前駆体であることが知られている[9].純SiH<sub>4</sub>プラズマ (SiH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=9:0)中では、図1のように,SiH\*(414.2 nm) 発光強度は電子密度に対して一乗で変化しているため, SiH\*(414.2 nm)発光種は一電子励起分解過程により生成 されており,当然SiH<sub>3</sub>も一電子励起分解過程により生成し ていることが示唆される.

次に a-SiO:Hの製膜に用いる SiH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>混合プラズマについてみてみると,図1のように,混合プラズマ中での SiH\* 発光強度は電子密度に対して飽和傾向を示している.

さて、プラズマ気相中における SiH\*の発光強度と SiH<sub>4</sub> 密度[SiH<sub>4</sub>]との関係は純 SiH<sub>4</sub> プラズマ中では、

$$I_{\text{SiH}*} \propto N_* \cdot [\text{SiH}_4] \propto N_* \cdot \frac{FR_{\text{SiH}_4}}{N_{e1}\sigma_1\nu_e + 1/\tau_{\text{SiH}_4}}$$
(2)

となる.ここで,  $[SiH_4]$ は $SiH_4$ 密度,  $N_*$ は発光種の生成に 寄与する電子密度,  $FR_{SiH4}$ は $SiH_4$ ガス流量,  $N_{e1}$ は $SiH_4$ 分解に寄与する電子密度,  $\sigma_1$ は衝突解離断面積,  $\nu_e$ は電子



図1 SiH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 混合プラズマにおける SiH\*および O<u>2</u>発光種強度の投入電力依存性.

の熱速度, *t*<sub>SiH4</sub> は SiH4 分子のプラズマ空間内滞在時間である.

上式より $I_{SiH*}$ が飽和傾向を示すのは原料ガスであるSiH4 の枯渇によるものであると考えられる.また,SiH4の枯渇 の要因としては電子密度の増加による消費速度の増加が考 えられるが,図1に示される通り純SiH4プラズマ中では SiH\*の発光強度は電子密度に対して一乗の比例関係を示 しており,SiH4/CO2混合プラズマでもSiH4ガス供給流量は 同じであるため,電子密度によるSiH4の枯渇は考えにく い.CO2混合による,CO2から生じるOとSiH4との二次反 応によりOHとSiH3が生じる反応によりSiH4が消費された と考えるのが妥当であろう.(2)式はこの反応を考慮する と,Oの密度[O]と,SiH4とOの反応速度定数 $k_1$ を用い, (3)式にて表される.

$$I_{\rm SiH*} \propto \frac{N_* \cdot FR_{\rm SiH_4}}{N_{\rm e1}\sigma_1 \nu_{\rm e} + 1/\tau_{\rm SiH_4} + k_1[O]}$$
(3)

二次反応について実験結果を基にした反応速度のシミュ レーションを行ったところ,反応速度定数k1は非常に大き いことが予測された.すなわち,プラズマ気相中で生成さ れたOはほとんどOH生成反応で消費されてしまう.また, X線光電子分光(XPS)により作製された a-SiO:H 膜中の C含有量を測定すると,Cは極微量しか存在しないことか ら,COは膜成長の主たる製膜前駆体ではないと考えられ る.以上より,SiH4,CO2を用いたa-SiO:Hの製膜において, ここで用いた実際の製膜条件下に於いては,主たる製膜前 駆体はSiH3 および OH であろうと推論された.

#### 4.2.2.2 表面反応過程診断

SiH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>混合プラズマ中で生成されたSiH<sub>3</sub>やOHはプラ ズマ気相から膜成長表面に拡散過程で到達し,表面反応を 起こす.製膜前駆体は膜成長表面において,反射,吸着,表 面結合引抜き,表面拡散,結合形成などの反応を起こす.

製膜前駆体である SiH<sub>3</sub> や OH の表面反応を考えるための 診断法として,反応種の付着係数測定がある. a-SiO:H にお ける SiH<sub>3</sub> と OH の付着係数  $S_{SiH_3}$  と  $S_{OH}$  は以下の式で算出 した.

$$S_{\rm SiH_3} = A \times \frac{\rho_a \times R_{\rm dSi}}{[\rm SiH_3]_{\rm S}} \tag{4}$$

$$S_{\rm OH} = B \times \frac{\rho_{\rm s} \times R_{\rm d0}}{[\rm OH]_{\rm S}} \tag{5}$$

ここで、  $\rho_a$  は a-SiO:H 原子密度、  $R_{dSi}$  は Si の製膜速度、 R<sub>dO</sub>はOの製膜速度, [SiH<sub>3</sub>]s は表面 SiH<sub>3</sub> 密度, A, B は気 相中の製膜前駆体密度をフラックス密度へと変換する係数 である.これらの各定数は実際作製した a-SiO:H における 膜組成比,光学屈折率,製膜速度から算出し,SiH3 並びに O 密度の決定には実験結果に基づいた気相反応シミュレー ションを用いた. CO<sub>2</sub>ガス流量比(CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+SiH<sub>4</sub>))に 対するSiH<sub>3</sub>およびOの規格化付着係数を図2(a),(b)に示 す.図より、CO2ガス流量比の増加に伴い、SiH3の付着係 数は著しく増加し、OH は大幅な変化は示さない. 付着係 数は膜成長表面での欠陥(ダングリングボンド:未結合 手)の定常状態表面密度に大きく影響される.従来の研究 から膜成長表面を拡散するSiH3は、定常状態表面欠陥密度 が増加することで付着係数が増加することが知られている [10]. 一方, OH はほぼ一定値を示しているため, 膜成長 表面での拡散は生じていないと考えられる. 定常状態表面 欠陥密度の増加原因としては、OH による表面水素引き抜 き反応も考えられるが(OH は膜成長表面拡散を起こすと いう実験結果も最近得られているが),図1の結果を考え



図 2 CO<sub>2</sub> ガス流量比 (CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+SiH<sub>4</sub>)) に対する (a)SiH<sub>3</sub> およ び (b)OH の膜成長表面規格化付着係数.

ると、CO<sub>2</sub> ガスの添加により SiH<sub>4</sub> は枯渇しており、その場 合、SiH<sub>3</sub>と同様にSiH<sub>4</sub>からプラズマ中で生成される短寿命 反応種(SiH や Si)の SiH<sub>4</sub> との消滅反応速度が大幅に低下 し、製膜に寄与するようになることを考えなければならな い.

## 4.2.2.3 a-SiO:H 製膜プロセス制御による低欠陥密度膜 実現

a-SiO:H の物性評価には光学ギャップ測定,暗 $(\sigma_d)$ ・光 電気伝導度 $(\Delta \sigma_p, AM1.5, 100 \text{ mW/cm}^2 \text{ 照射下})$ 測定,お よび膜中欠陥密度測定を用いた.ここで膜中欠陥密度は電 子スピン共鳴(ESR)を用い[8],ESRの測定限界以下の 場合には,一定光電流法(CPM)から得られるサブ光学 ギャップ領域での光吸収係数スペクトルから算出した [11].

図3に示したように、CO2ガス流量比の増加に伴い,膜内のO組成比が増加し、光学ギャップは単調に増加する.しかし、この光学ギャップに相反して電気的特性は著しく低下している.また電気的特性の著しい低下は,膜中 欠陥密度の増加とよく一致しているため、電気的特性の向上の鍵は膜中欠陥密度の低減にある.

PECVD 法に限らず, 薄膜成長においては, 膜中欠陥密 度など, 全ての膜物性は膜成長時のサブサーフェイスを含 めた定常状態膜成長表面物性によって決定される.

2.2節で示したとおり, a-SiO:H における膜成長機構は a-Si:H の場合[10]に OH による影響を加えたものと考えら れる. 膜成長表面欠陥生成反応は,(1)膜成長表面に飛来 した SiH<sub>3</sub>による,膜成長表面を被覆している結合水素の引 き抜き[10,12],(2)SiH や Si などの短寿命反応種(Short Lifetime Species;SLS)による膜成長表面のSi-H結合間に対 する挿入反応[12],(3)OHによるH引き抜き反応,によっ て生じる.一方,未結合手欠陥消滅(欠陥終端)反応は表



図3 a-SiO:H 膜の光学ギャップと電気的特性  $(\sigma_d, \Delta \sigma_p)$ の関係.

Special Topic Article

面を拡散している SiH<sub>3</sub>(OH)によるラジカルーラジカル反応[12]によって起こると考えられている.尚,薄膜シリコン系材料の膜成長表面における欠陥生成・消滅反応において,原子状水素は直接影響しない.以上より膜成長表面における欠陥生成の速度方程式は,

$$\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{S}}}{\mathrm{d}t} = C_{\mathrm{A}}N_{\mathrm{H}}[\mathrm{SiH}_{3}]_{\mathrm{S}} + C_{\mathrm{i}}N_{\mathrm{H}}[\mathrm{SiH}_{x}]_{\mathrm{S}} + C_{\mathrm{O}}N_{\mathrm{H}}[\mathrm{OH}]_{\mathrm{S}} - C_{\mathrm{S}}N_{\mathrm{S}}[\mathrm{SiH}_{3}]_{\mathrm{S}} \quad (6)$$

と表すことができる.ここでは,簡略化のため,表面拡散 OHによる欠陥消滅の項は省いている.(6)式において, 第一項はSiH<sub>3</sub>による結合水素の引き抜き,第二項はSLS によるSi-H 結合への挿入反応,第三項はOHによる結合水 素引き抜き,第四項は表面拡散SiH<sub>3</sub>による欠陥終端反応速 度をそれぞれ表す.また, $C_x(x:A, i, O, S)$ は各反応の 反応速度定数, $[SiH_3]_{s}$ , $[SiH_x]_{s}$ , $[OH]_{s}$ ,は膜成長表面 におけるSiH<sub>3</sub>, SLS, OHの密度, $N_{\rm H}$ は膜表面の結合水素 密度, $N_{\rm S}$ は膜成長表面における未結合手欠陥密度であ る.定常状態においては(6)式=0であるから, $N_{\rm S}$ は

$$N_{\rm S} = \frac{C_{\rm A}}{C_{\rm S}} + \frac{C_{\rm i} [\rm SiH_x]_{\rm S}}{C_{\rm S} [\rm SiH_3]_{\rm S}} + \frac{C_{\rm O} [\rm OH]_{\rm S}}{C_{\rm S} [\rm SiH_3]_{\rm S}}$$
(7)

で表される.a-SiO:H 膜中欠陥密度の低減は Ns の低減であ る. 4.2.1で示したとおり, SiH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>混合プラズマでは SiH4の枯渇が生じやすい.SiH4はSiH3等の原料であると同 時に SLS の消滅に寄与する.したがって SiH4 の枯渇状態 は、膜成長に対する SLS の寄与が大きくなる.また SLS による挿入反応は反応速度定数が非常に大きく, SiH<sub>3</sub>に比 べ桁違いに少ない生成量であっても、膜成長表面欠陥生成 の大きな要因となりうる[10].よって欠陥密度膜実現に向 け、ここでは SLS の製膜への寄与の低減の製膜指針を示 す.(7)式から総ガス流量の増加や投入電力の減少による SiH<sub>4</sub>枯渇状態の抑制や、製膜基板温度上昇によるSiH<sub>3</sub>の膜 成長表面拡散の促進などが挙げられる.図4に実際に高品 質化製膜指針に基づいた製膜を行った際の光学ギャップに 対する欠陥密度変化を示す.図より,先の製膜指針通りガ ス流量の増加(2.5~9 sccm),投入電力の減少(5~2 W), |製膜基板温度の上昇(120~200℃)まで変化させることで a-SiO:Hの膜中欠陥密度の低減がなされていることがわか り, 製膜温度200℃, 投入電力1W, 製膜圧力 0.06 Torr, SiH<sub>4</sub>およびCO<sub>2</sub>ガス流量を6,および9 sccmの条件で製膜 したa-Si:Hと比較しても遜色なく、ワイドギャップ (1.95 eV) かつ, これまで報告例のない低欠陥密度 (2.3×10<sup>15</sup> cm<sup>3</sup>) を示す a-SiO:H の製膜が実現された.

#### 4.2.3 a-SiC:H の成長過程の理解と高品質化

次に a-SiO:H 同様ワイドギャップ材料として知られる a-SiC:H の製膜プロセスについて検討する. a-SiC:H の製膜 では炭素源として CH<sub>4</sub>を用いるのが一般的である[13]. まず CH<sub>4</sub> から生成される製膜前駆体は,最も低エネルギー な電子励起分解反応生成物であり,長反応寿命である CH<sub>3</sub> であると考えられる.



図4 高品質化膜成長指針に基づき作製されたa-SiO:Hにおける, 光学ギャップと膜中欠陥密度との相関(総ガス流量増加, 投入電力密度減少,膜成長表面増加による変化).

また CH<sub>4</sub> ガス流量比 (CH<sub>4</sub>/(SiH<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>)) に対する製膜 前駆体 SiH<sub>3</sub> と CH<sub>3</sub> との規格化表面付着係数を図5 に示す. SiH<sub>3</sub>の付着係数はCH<sub>4</sub>ガス流比の増加と共に増加し,CH<sub>3</sub> はCH4ガス流量比の減少,即ちSiH4ガス流量比の増加に伴 い付着係数は著しく増加する.SiH3の付着係数の変化 は、CH4 ガス流量比の増加に伴う膜成長表面欠陥の増加で 説明される.一方, CH₃ に関しては SiH₃ と全く逆の傾向を 示しており、CH3 はシリコンサイトに優先的に付着する性 質をもつとすれば説明がつく.なお、CH3 はその立体構造 の違いから SiH<sub>3</sub>のように膜成長表面を拡散しないことが 推測される SiH₄/CH₄ 混合プラズマにおける SiH\*および CH\*(430 nm)発光強度の電子密度に対する挙動を図6 (a) および(b) にそれぞれ示す. SiH<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub>:5/5 組成におい て、SiH\*発光強度はSiH4分圧を想定した発光強度値 (図6a破線)とよい一致を示すのに対し、CH\*発光強度は CH4分圧を想定した発光強度値(図6b)を大幅に下回り, 原料である CH4 の枯渇の可能性が示されている. この結果 は、CH\*発光種の親分子であるCH4がSiH4から生成する化 学種(SLS)と反応を起こして枯渇傾向を示すものとして解 釈される.a-SiC:H の場合には、こうして生成された二量体 (H<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>, HSiCH<sub>3</sub>) 化学種の膜成長への寄与が問題とな りそうなことが作製された膜物性の評価から予測された. ここでの膜物性評価には、前述の ESR や CPM による欠陥 密度測定、電気伝導度測定に加え、赤外吸収分光法による 膜中結合様式の測定を行った.CH4/(SiH4+CH4)混合比を 増加して製膜された膜中に於いて欠陥密度の大幅な増加が 観測される一方,赤外吸収による Si-CH<sub>3</sub> 結合の存在も大き くなることがわかった.これは、先に述べた二量体の膜成 長への寄与が膜物性決定に大きく関与していることを示唆

している. もちろん, 二次反応を考慮したSiH<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub>混合プ ラズマでの定常状態プラズマ中での化学種密度計算から も, 二 量 体 化 学 種 (H<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>, HSiCH<sub>3</sub>)の 密 度 が



図5 CH4ガス流量比(CH4/(CH4+SiH4))に対する(a)SiH3および(b)CH3の膜成長表面規格化付着係数).



図 6 純 SiH<sub>4</sub>, 純 CH<sub>4</sub> および SiH<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub> 混合プラズマにおける SiH\*(a) および CH\*(b)発光強度の投入電力(電子密度) 依存性.

CH<sub>4</sub>/(SiH<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>)の増加とともに増加することを確認している.ここで、H<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub> は膜成長表面での結合水素引き抜き反応による未結合手欠陥生成に寄与し、HSiCH<sub>3</sub> は膜成 長表面のSi-H 結合に挿入反応を起こし、膜中に多く存在するSi-CH<sub>3</sub> 特異構造を生成するものと考えた.

以上より, a-SiC:H における高品質化製膜実現には二量 体(H<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>)生成反応の抑制とSLS(SiH, Si)の膜成長表面 への寄与率の低下が必要になってくる.具体的には,SLS とCH<sub>4</sub>の衝突による二量体の生成を抑制させ,同時にSLS の消滅を図ることが重要となるわけである.SLSをCH<sub>4</sub> と反応させずにSiH<sub>4</sub>とだけ反応させることは実際には不 可能であり,SLSの消滅には水素分子を活用する方法を考 えた.水素希釈法である.この方法によれば,SLSのCH<sub>4</sub> との衝突頻度も大幅に減少させることができる,と同時 に,SLSの水素分子による消滅反応が期待できるためであ る.

水素希釈法により作製された a-SiC:H 膜の膜中欠陥密度 を水素希釈率に対してプロットした図を図7に示す. CH4 混合比(SiH4:CH4)によらず水素希釈率の増加に伴い膜中 欠陥密度は著しく低下し, 膜中欠陥密度4×10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>とい う a-Si:H 膜並みの超高品質 a-SiC:H 膜の成長を実現した.

こうして高品質化が可能となると、それぞれの膜のバン ドギャップ内の状態密度の測定も可能となってくる. 図8 に高品質 a-SiC:Hおよび a-SiO:H膜の光吸収係数スペクトル を a-Si:H 膜と比較して示す. 図中における膜厚は 0.5 μm 程度であり、吸収係数スペクトルは試料形状に起因する光 干渉も含んでいる.すると、a-SiO:H 膜においては、光学吸 収係数の傾き(バンド裾状態密度)が大きいことが明らか になった.このことは、これらワイドギャップ材料を太陽



図7 水素希釈法で作製された a-SiC:H 膜中の欠陥密度の水素希 釈率依存性.

Special Topic Article



図8 高品質 a-SiO:Hと a-SiC:H における光吸収係数スペクトル.

電池の構成層に用いた場合に太陽電池特性の変化を予想す ることができるようになったことを示している.つまり a-SiC:Hのバンド裾構造は a-Si:Hに近く,ワイドギャップ材 料の膜中欠陥密度は a-Si:H と同程度の欠陥密度が実現でき るのである.材料の詳細な物性評価においても,十分な欠 陥密度の低減が必要であることを示すデータでもある.

#### 4.2.4 おわりに

「プロセス診断によるプロセス制御」なる研究アプロー チを、アモルファスシリコン系ワイドギャップ材料の高品 質化に対して適用した.a-SiO:H では SiH<sub>4</sub> 枯渇状態の抑制 や表面拡散 SiH<sub>3</sub> の促進を狙い「高温表面温度・低電力印加 法」を,a-SiC:H では二量子体と短寿命反応種の膜成長表面 到達の抑止を目的とした「水素希釈法」を提案し、いずれ の材料においても欠陥密度 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> 台というこれまで報 告例のない高品質化膜の成長を可能とした.

これらのワイドギャップ材料のプロセス制御に向けたプ ロセスの微視的理解に際し,プラズマ気相のその場観察診 断法である OESの活用に加えて,作製された膜の構造・物 性評価を詳細に行うことによるプロセス診断法である「考 古学的プロセス診断」の有用性を示した.

## 参 考 文 献

- [1] J.I. Pankove ed.: Semiconductors and Semimetals, Vol. **21** "Hydrogenated Amorphous Silicon" Part A (1984).
- [2] S. Fujikake, et al., Proc. Mater. Res. Soc. Symp. 258, 875 (1992).
- [3] S. Fujikake, *et al.*, Opt. Dev. Tech. 9, 379 (1994).
- [4] A. Janotta, et al., Phys. Rev. B, 69, 115206 (2004).
- [5] A. Matsuda, et al., Appl. Phys. Lett. 47, 1061 (1985).
- [6] A. Matsuda, Jpn. J. Appl. Phys. 43 4909 (2004).
- [7] A. Matsuda, J. Non-Cryst. Solids 338-340, 1 (2004).
- [8] A. Matsuda, J. Plas. and Fus. Res. 76, 760 (2000).
- [9] A. Matsuda and K. Tanaka, Thin Solid Films 12, 171 (1982).
- [10] Y. Sobajima, et al., Proc. Mater. Res. Soc. Symp. 1321, 375 (2011).
- [11] M. Vaněček, et al., J. Appl Phys. 78, 6203 (1995).
- [12] A. Matsuda, J. Vac. Sci. Tech. A, 16, 365 (1998).
- [13] Y. Tawada et al., Sol. Energy Mat. 6, 299 (1982).