

グロー放電法による a-Si:H 薄膜の成長

田 中 一 宜

電子技術総合研究所 〒305 茨城県新治郡桜村梅園 1-1-4

(1984 年 11 月 20 日 受理)

Growth of a-Si:H Film Using Glow-Discharge Method

Kazunobu TANAKA

Electrotechnical Laboratory 1-1-4, Umezono,

Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305

(Received November 20, 1984)

This report reviews recent developments in the investigation of the Glow-Discharge (GD) decomposition of silane (SiH_4) and the growth kinetics of resulting hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) films. First, several advantages of GD method for a-Si:H deposition are pointed out, through which the importance of gas-phase chemical reactions as well as chemical processes on the growing surface is emphasized. Second, novel plasma diagnostic techniques are described such as optical emission spectroscopy (OES), ion mass spectrometry (MS) and coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS). Finally, on the basis of the experimental data on Si_2H_6 as well as SiH_4 plasma obtained by the above diagnostic techniques, detailed reaction kinetics in both plasmas are discussed, leading us towards a better understanding of the deposition mechanism of a-Si:H films.

1. まえがき

エレクトロニクス産業を支える基本の材料はシリコン結晶半導体である。資源的に豊富なこともあるが、何と言っても物性として半導体特有の pn 制御 (不純物制御) が容易になされ得るからである。別と言葉で言えば、「構造敏感性 (structure sensitive)」であり、これは半導体の本質である。一方、アモルファス半導体の世界では、長い間、構造敏感な材料が見つからなかったが、1975 年になって Spear と LeComber がグロー放電法によって水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) の pn 制御に成功した¹⁾。それ以後 10 年を経ずして a-Si:H の応用研究は急テンポで進み、太陽電池、薄膜トランジスタ、複写機光電面、ラインセンサー、とひろがりつつある^{2), 3)}。

a-Si:H 膜の構造敏感性は膜中にまれる 10-20 原子 % の H の存在によっており、欠陥 (未結合手: dangling bond) を刈り取って 10^{15}cm^{-3} 程度にまで減少させた結果 pn 制御が可能となったのである⁴⁾。Fig. 1 に a-Si:H の 2 次元であらわした構造モデルを示す⁵⁾。

本稿では、a-Si:H の作成と pn 制御を成功に導いたグロー放電法に焦点を絞り、その特徴と、プラズマ診断、成膜機構について研究の現状を紹介する。

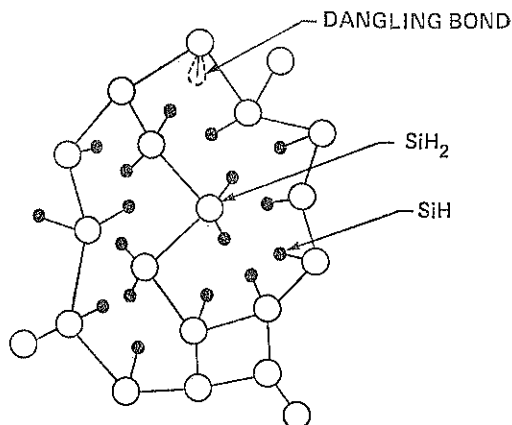


Fig. 1 Two-dimensional structural model of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H).

2. グロー放電法 (プラズマ CVD 法) の特徴

アモルファス半導体の構造上の特徴は、その名が示す通り原子の並び方に長距離秩序度が失われていることである。作成法は大別して、液相凍結法と気相凍結法とに分けられる。前者は、長距離秩序の失われている液体の状態から結晶化する前に急冷凍結する方法で、冷却速度は 10^6 deg/sec 程度まで達する。しかし、この方法でアモルファス Si を作成することはできない。

後者は、気相から原子・分子の単位で基板上にバラバラになるように積み上げていく方法で、蒸着法、スパッタ法、グロー放電法がこれに相当する。冷却速度は、蒸着法で $\sim 10^8$ deg/sec、スパッタ法やグロー放電法では電子温度が高いことに起因して実効的に $10^{10} \sim 10^{12}$ deg/sec に達すると考えられ、これらの方法によればほとんどの物質がアモルファス化する。

a-Si:H におけるグロー放電法 (Glow Discharge Deposition, 以下 GD 法) とは、 SiH_4 あるいは Si_2H_6 ガス (H_2 あるいは Ar で希釈することもある) を直流あるいは高周波 (RF) 電界によるグロー放電中で分解反応させて基板上に a-Si:H を形成させる方法で、Fig. 2 に示すように、 SiH_4 にあらかじめ PH_3 は B_2H_6 を混合しておけば、P や B の不純物ドーピングが行なえる^{1),5)}。太陽電池に使われるような光電特性のすぐれた a-Si:H を得る標準的な条件は、 SiH_4 ガス圧力 $10^{-2} \sim 1$ torr ($1 \sim 10^2$ Pa), RF 電力密度 $0.01 \sim 0.1$ W/cm², ガス流量 $10 \sim 100$ SCCM, 基板温度 (T_s) = $250 \sim 350^\circ\text{C}$ で、膜成長速度 $1 \sim 5$ Å/sec が得られる。 Si_2H_6 を出発

材料にした場合には、分解エネルギーが低いことに起因して $10 \sim 20$ Å/sec の成長速度が容易に得られ、生産性の面から注目されている⁶⁾。

SiH_4 の GD 法による a-Si:H の他に ($\text{SiH}_4 + \text{SiF}_4$) を出発材料とする a-Si:H:F (H 量が F 量より多い), ($\text{SiF}_4 + \text{H}_2$) を出発材料とする a-Si:F:H (F 量が H 量より多い), SiF_2 を出発材料とする a-Si:F 等がある。前二者はそれぞれ、RF 電力密度 ≈ 0.01 W/cm², 0.1 W/cm² 程度である。 SiF_4 中の Si-F 結合の解離エネルギーは ~ 5.6 eV と高く、そのため SiF_4 単独の場合にはプラズマ分解が容易ではない。膜の生成には H の存在が不可欠、あるいは SiF_2 の形にすることが重要のようである⁷⁾。反応性スパッタ法によって a-Si:H (SP a-Si:H) を作成する場合にはさらに高い RF 電力が必要で、 ~ 1 W/cm² 程度が要求される⁸⁾。筆者らのグループの経験によると、励起 H 原子を含むプラズマはきわめて反応性が高く、しかも RF 電力を高くするとその傾向が強められる。したがって、反応室内の壁面吸着物質、あるいはガス中の不純物等による薄膜の汚染の度合は、SP a-Si:H > a-Si:F:H > a-Si:H:F (a-Si:H) の順で大きく、SP 法の場合は十分な対策がとられていないと不純物による汚染を免れない。

GD 法の大きな特徴は、①同じ気相凍結法と言っても蒸着法やスパッタ法とは異なり、プラズマ中および基板表面での化学反応過程が本質であること、②グロー放電が非平衡プラズマであること、などにある。特に、グロー放電自身の理解なしには、反応凝固過程にメスを入れることは不可能と思われる。グロー放電中で生成され

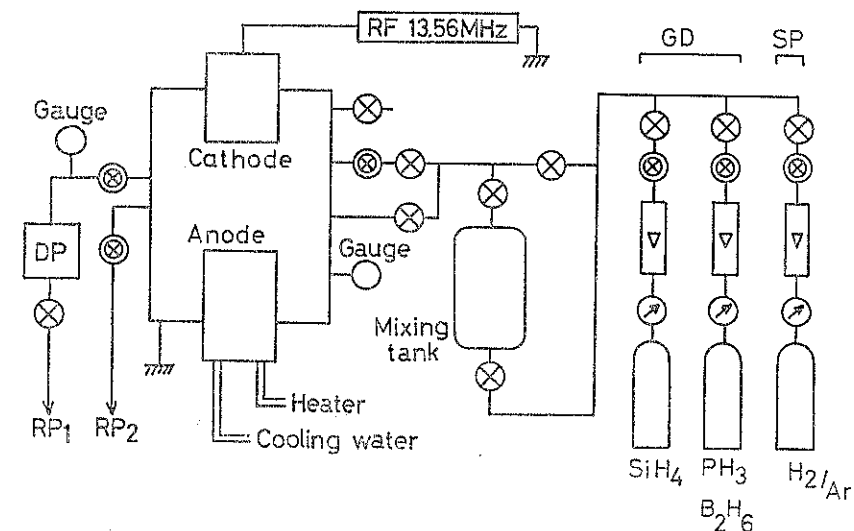


Fig. 2 Capacitively-coupled reaction chamber for glow-discharge (GD) and reactive-sputtering (SP) methods.

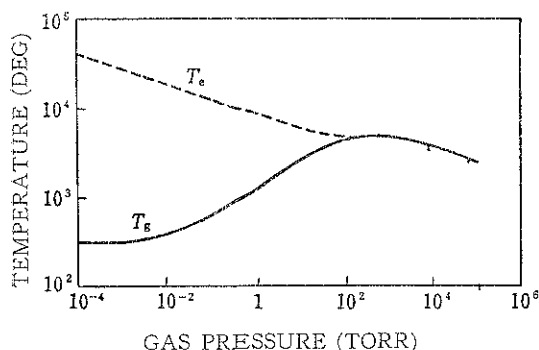


Fig. 3 Electron (T_e) and gas (T_g) temperature as functions of gas pressure in Ar plasma.

るプラズマは、平均電子エネルギーが数 eV~10 数 eV (電子温度 $T_e = 10^4 \sim 10^5$ K), 電子密度 $n_e = 10^9 \sim 10^{12}/\text{cm}^3$ で特徴づけられる。また、電子温度 T_e とガス温度 T_g の間には、Fig. 3 に示されているように、平衡が成立していない⁹⁾。これはアーク放電やプラズマジェットと大きく異なる点である。 $T_e/T_g = 10 \sim 10^2$ であり、電子は分子の結合を励起したりイオン化を起こすに十分なエネルギーを持つのにに対し、ガス温度は装置の温度に近い。いわゆる低温プラズマである。これにより、熱分解しやすい物質の化学反応が可能となり、またある場合には、高い電子温度に起因して高圧相の物質が作成されたりすることもある。

3. プラズマ診断技術の進歩

プラズマ中には大別して、①非発光性中性種 ②発光性中性種、③イオン種（主として陽イオン）、④電子、が含まれるが、SiH₄ グロー放電では①②の濃度が③④よりも数桁高い¹⁰⁾。従って中性種の正確な診断が極めて重要である。もちろん表面の諸反応には③のイオンによる衝撃の有無も大いに関与するが、これは後述する。

グロー放電法による a-Si:H 成長過程を知るために、この数年、プラズマ診断法が鋭意研究されている。筆者らのグループは、発光分光分析 (Optical Emission Spectroscopy: OES) を最も早く手がけて発光性ラジカルを観測 (Fig. 5 参照)、その後、質量分析法によるイオン分析、コヒーレント反ストークスラマン分光法 (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy: CARS) による非発光性中性種等の分析も手がけた¹⁰⁻¹³⁾。これらを含め現在までに提案されている方法としては、OES (発光性核種: 励起状態)¹⁰⁾、赤外吸収および発光 (分子種)^{14), 15)}、CARS (分子種: 基底状態)^{11), 12)}、レーザー誘起発光法 (Laser-induced Fluorescence: LIF) (分子種: 基底状態)^{16), 17)}、質量分析法 (Mass Spectrometry: MS) (イオン種)¹⁰⁾、ラングミュアプローブ法 (電子温度と濃度)¹⁸⁾等がある。

発光中性種を検知するための OES, イオン種を測定するための MS, 両方を装備した装置例を Fig. 4 に,

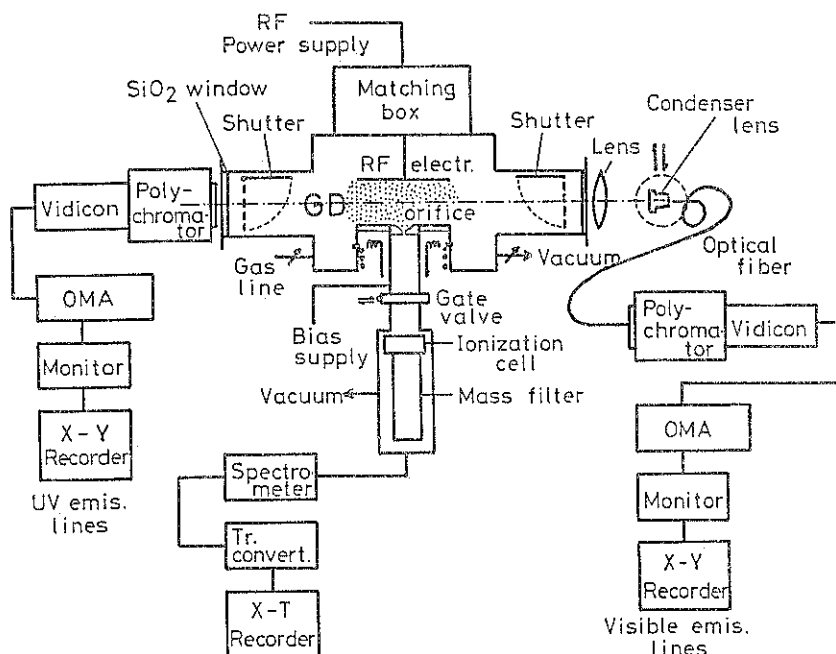


Fig. 4 Set-up for optical emission spectroscopy (OES) and mass spectrometry of SiH_4 glow discharge (after Matsuda and Tanaka)¹⁶.

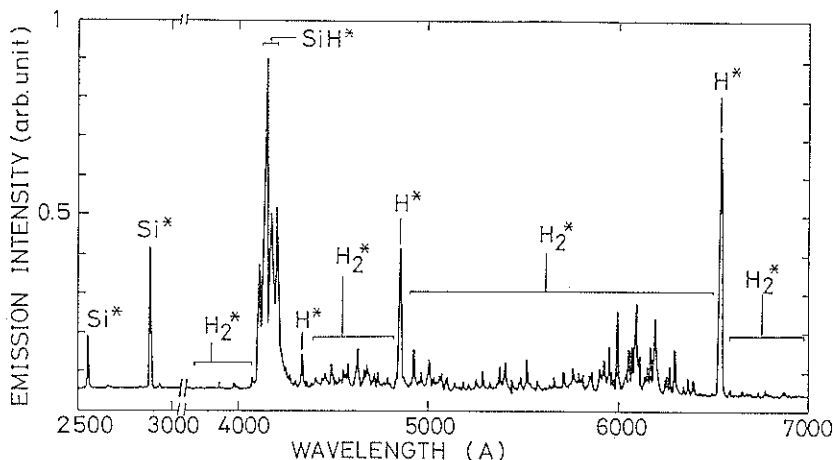


Fig. 5 Typical OES data of SiH_4 glow-discharge plasma (after Matsuda and Tanaka)¹⁰⁾.

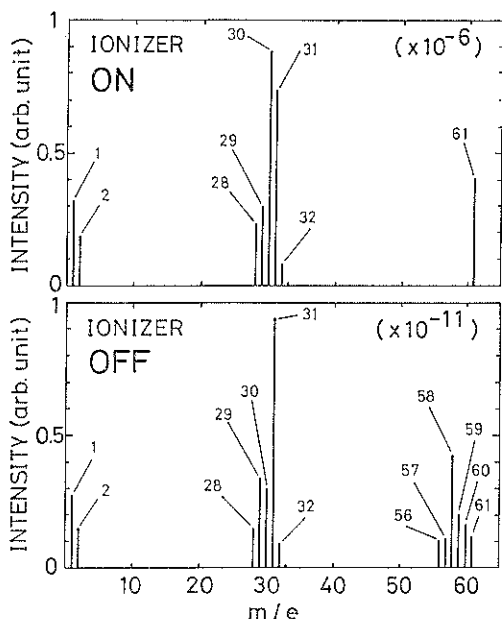


Fig. 6 Typical MS data of SiH_4 glow-discharge plasma under ionizer-on as well as ionizer-off operation (after Matsuda and Tanaka)¹⁰⁾.

また、 SiH_4 プラズマの測定例を Fig. 5 (OES) および Fig. 6 (MS) にそれぞれ示す。

Fig. 5 の OES スペクトルに明らかなように、 SiH_4 プラズマ中には主として、 Si^* (2881 Å: $\text{UV } 43$), SiH^* (4127 Å: $A^2\Delta - X^2\pi$), H_2^* (6021 Å: $3P^2\pi - 2S^3\Sigma$), H^* (6563 Å: $3^2D - 2^2P^2$) の輝線が観測される。Schmitt ら¹⁹⁾, Kampas ら²⁰⁾の実験から、 SiH^* , Si^* の発光は SiH_4 への 1 電子衝突過程によって行なわれるのに対し、 H^* , H_2^* は 2 電子衝突過程 (最初の衝突励起で SiH_4

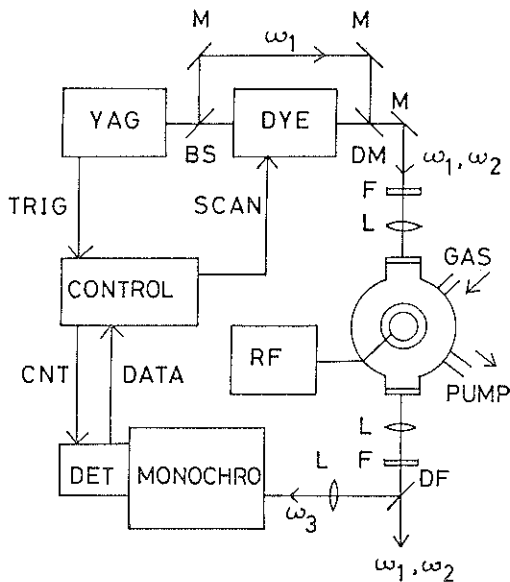


Fig. 7 Block diagram for coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS) measurement (after Hata et al.)¹⁹⁾.

から H_2 , H が分解生成され、次の電子衝突励起で発光する) によっていることが明らかになっている。

Fig. 6 の MS スペクトルは、イオン種の質量数と濃度を決めるのに有効であり、また、低電力下ではその大部分が陽イオンであるから積分することによって電子濃度の情報も得られる (電気的中性条件)¹⁰⁾。 SiH_4 プラズマにおいては、中性種を MS で正確に決めることは難しい。 SiH_4 の電子衝突による分解の閾エネルギーが 10 eV 以下であるのに対し、イオン化のための閾エネルギーが 10 eV 以上 (Fig. 10 参照) だからである¹⁹⁾。従

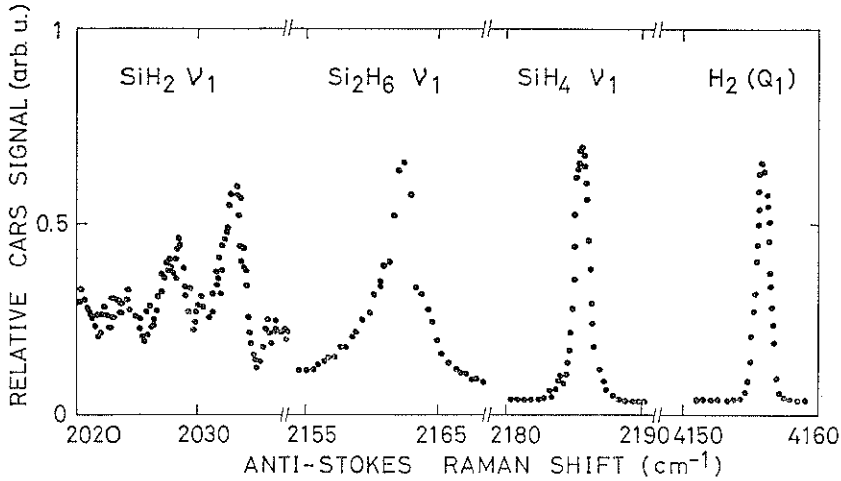


Fig. 8 CARS signals from vibrational modes of SiH_2 , Si_2H_6 , SiH_4 and H_2 species in SiH_4 and Si_2H_6 plasma (after Tanaka, Matsuda and Hata)¹²⁾.

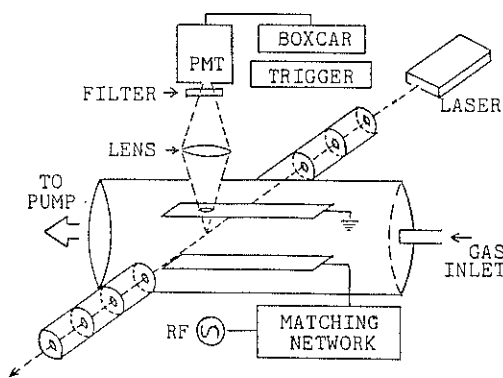


Fig. 9 Set-up for laser-induced fluorescence (LIF) probe of species in a glow discharge (after Lee, deNeufville and Ovshinsky)¹⁶⁾.

って、Fig. 6 に示すデータのうち、イオナイザーをオフの状態にして測定したデータは正確なイオン種のマススペクトルになっているが、イオナイザー・オンのスペクトルはプラズマ中の中性種を正確には表わしていない。総質量数 (Si と H) のみに意味がある¹⁰⁾。図から明らかなように、中性種濃度はイオン種濃度より数桁高い。これは前述したようにグロー放電の一般的特徴である。

Fig. 7 に CARS の測定ブロックダイアグラムを示す¹³⁾。周波数 ω_1 および ω_2 ($\omega_1 > \omega_2$) のレーザー光を重ねて気体中に集光すると、分子種の 3 次の電気感受率の 2 乗 $|\chi^{(3)}|^2$ に比例して、 $(2\omega_1 - \omega_2)$ の周波数を持つ CARS 光が発生する¹¹⁾。また、回転分布がスペクトルの形を決めるので、信号解析により分子の濃度と回転温度を知る

ことができる。Fig. 8 に、筆者らのグループで測定した SiH_4 プラズマ中の中性分子種、 SiH_4 , Si_2H_6 , H_2 およびラジカル SiH_2 の CARS スペクトルを示す¹²⁾。 SiH_2 スペクトルを直接観測したのは、秦らの CARS による測定が最初である¹³⁾。CARS を利用する他の利点として、空間分解能が高いこともあげられる¹¹⁾。

最近、LIF (レーザー誘起発光) も用いられるようになり、 $\text{SiH}^{10)}$, $\text{SiH}_2^{17)}$, $\text{SiF}^{16)}$ 等が検知されている。Fig. 9 に、Lee らが行った LIF の測定ブロックダイアグラムを示しておく¹⁶⁾。微量の分子種の検知に威力を発揮する。

4. SiH_4 および Si_2H_6 プラズマと a-Si:H 成長

プラズマ診断法の開発と歩調をあわせるように、 SiH_4 あるいは Si_2H_6 プラズマからの a-Si:H 成長メカニズムが少しずつ明らかにされてきている。グロー放電法による薄膜成長を大まかなステップに分けて考えると、(1) 電子衝突励起による出発分子の 1 次分解過程、(2) その後の 2 次の化学的過程 (拡散、気相反応等)、(3) 成長表面の諸過程 (吸脱着、反応、イオン衝撃等) のようになる。

Schmitt らは、 SiH_4 への 1 電子衝突による分解断面積および各核種の生成断面積のエネルギー依存性を実験的に決定した¹⁹⁾。結果を Fig. 10 に示す。 SiH_4 の分解閾エネルギーはイオン化エネルギーの閾値よりも低いため、 SiH_4 グロー放電プラズマ中では分解がさかんに起こって種々の中性核種が高濃度に含まれる。図中、菱形で示すデータポイントは LIF により決定した基底状態

の SiH の生成断面積である。1電子衝突による SiH_4 の分解によってできる各核種の割合は、電子のエネルギー 70 eV の場合、Fig. 11 のような結果になる¹⁹⁾。電子のエネルギーが通常のグロー放電法に比べて数倍高いので、イオンの生成率もかなり高くなっている。図から明らかなように、濃度という観点からは ($\text{SiH}_2 + \text{SiH}_3$) 量が最も高い。ただし、 SiH_2 と SiH_3 の分離はできていない。発光核種の SiH^* 、 Si^* は前述のように1電子衝突過程で生じるが、濃度としては無視し得るほどの量しか生成されない。 Si_2H_6 の電子衝撃による分解断面積は、 SiH_4 に比較してほぼ2倍の値を示す²¹⁾。つまり、それだけ分解されやすく、a-Si:H の高速成長の主因となっている。

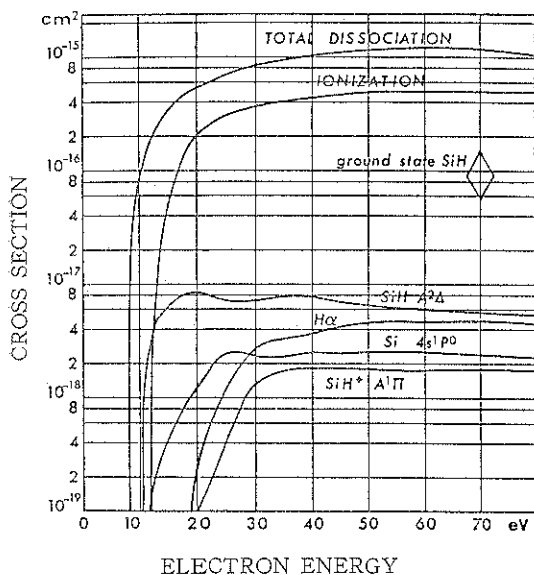


Fig. 10 Cross section for electron impact on SiH_4 (after Schmitt)¹⁹⁾.

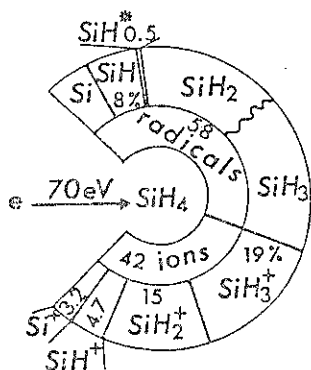


Fig. 11 Probability manifold for the SiH_4 dissociative channels due to a 70 eV electron impact (after Schmitt)¹⁹⁾.

Fig. 12 は、a-Si:H 薄膜成長速度を、成長時のプラズマ中の SiH^* 輝線発光強度 ($[\text{SiH}^*]$) に対してプロットした結果で、 SiH_4 プラズマおよび Si_2H_6 プラズマの2つの場合に対して示されている^{12), 22)}。 SiH_4 の場合には、

$$\text{膜成長速度 } (\text{SiH}_4) \propto [\text{SiH}^*] \quad (1)$$

の関係が広い成膜条件 (ガス圧力一定で、RF 電力とガス流量を変化) に対して成立している。一方、 Si_2H_6 においては、ガス流量を一定にした場合に、

$$\text{膜成長速度 } (\text{Si}_2\text{H}_6) \propto [\text{SiH}^*]^{1/2} \quad (2)$$

の関係が見られる。

(1) 式で表わされる関係から、a-Si:H 薄膜成長のための SiH_4 プラズマ中の前駆体核種濃度は、 $[\text{SiH}^*]$ に比例すると推論される。実験がガス圧力一定 (核種の平均自由行程が一定) で行なわれていること、また後述するように前駆体の薄膜表面への付着係数があまり温度に依存しないでかつ高いこと、等から上記の推論は妥当なものであろう。従って、 SiH_4 プラズマからの a-Si:H 成長前駆体は、1電子衝突過程で生じ、かつ膜成長速度を説明し得るほどの十分な濃度が必要なことから SiH_2 あるいは SiH_3 がその候補となる。

素らの CARS の実験によれば、100% SiH_4 のプラズマ中では限界検知量以上の SiH_2 が観測されないが、水素で希釈した (10% $\text{SiH}_4 + 90\% \text{H}_2$) のプラズマ中で初めて Fig. 8 に示したような SiH_2 信号が検知される¹³⁾。換言すれば、100% SiH_4 プラズマ中では SiH_2 は SiH_4 との衝突あるいはチャンバー壁において

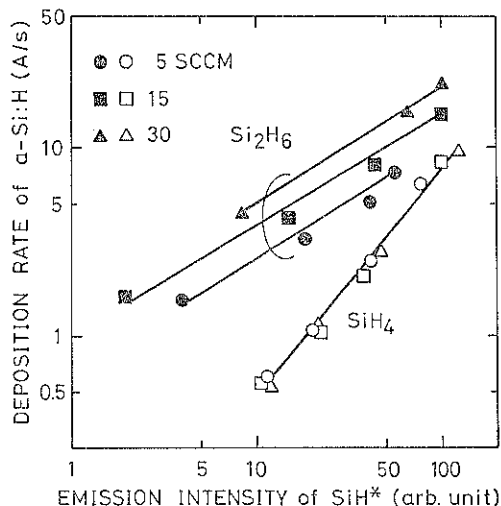
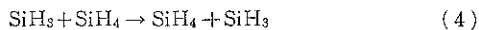


Fig. 12 Deposition rate of a-Si:H films plotted against the line intensity of SiH^* in each plasma for different gas flow rates (after Tanaka, Matsuda and Hata)¹²⁾.



のように直ちに反応消滅すると考えられる。 H_2 希釈は、 SiH_2 と SiH_4 との衝突頻度を減らしたことに相当している。一方、 SiH_3 は



となってそう簡単には消滅しない。反応寿命 (反応によ

って消えるまでの時間) が長いと予測されており²⁸⁾、前駆体としては SiH_3 が最も有力と考えられる。

Si_2H_6 プラズマにおける (2) 式の関係を理解するための実験として、筆者らは、一定圧力の SiH_4 および Si_2H_6 ガスを閉じた反応室に満たし (流量ゼロ)、RF 電圧印加後 (プラズマが発生した直後) の OES と CARS 信号の過渡変化を時間軸に対して測定した²²⁾。結果が Fig. 13, Fig. 14 に示されている。

Fig. 13 の OES では SiH^* の振舞に注意して欲しい。 SiH_4 プラズマ中では RF 電圧印加後、分解により SiH_4 が指数関数的に減少し (Fig. 14), SiH^* も同様な減少のしかたである。しかし Si_2H_6 中では、 SiH^* は最初増加して極大値をとったあと減少する (Fig. 13)。これは Si_2H_6 プラズマ中で生成される SiH_4 分子の挙動と同傾向 (Fig. 14) となっている。これらの結果から、 SiH_4 プラズマ中における SiH^* 発光は SiH_4 分子の 1 電子衝突分解によるが、 Si_2H_6 プラズマ中では最初の電子衝突により Si_2H_6 分子が分解して SiH_4 が生じ、次の電子衝突によって SiH^* 発光が誘起される二電子衝突過程であることが明らかである¹²⁾。

以上より、(2) 式の関係を説明するためには、 Si_2H_6 プラズマからの a-Si:H 薄膜の成長前駆体は Si_2H_6 分子の 1 電子衝突分解により生ずると考えればよい。この仮説により、 Si_2H_6 プラズマの (2) 式が SiH_4 プラズマからの a-Si:H 成長を表わす (1) 式と異なっているのは、単に Si_2H_6 プラズマ中での $[\text{SiH}^*]$ 発光が Si_2H_6 分子への 2 電子衝突過程によっているためとして説明がつく。a-Si:H 膜の前駆体は、 SiH_4 プラズマであれ Si_2H_6 プラズマであれ、

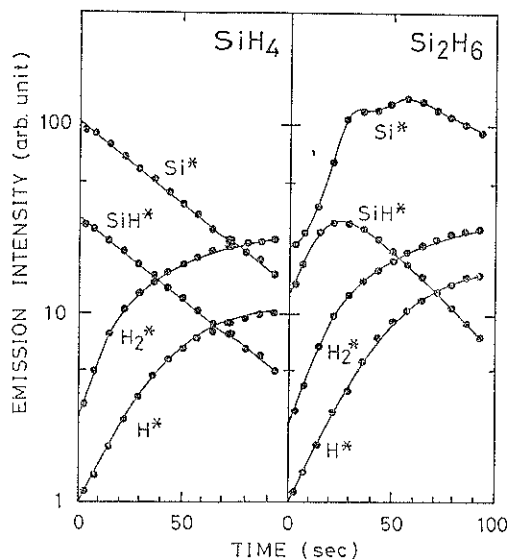


Fig. 13 Transient OES line intensities after RF power switched on in each plasma (after Tanaka, Matsuda and Hata)¹²⁾.

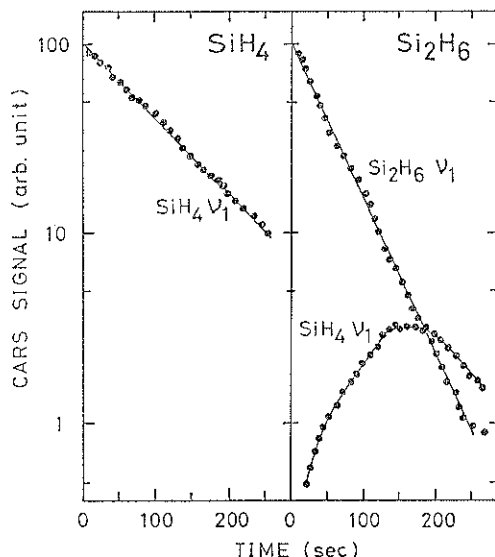


Fig. 14 Transient CARS signal intensities after RF power switched on in each plasma (after Tanaka, Matsuda and Hata)¹²⁾.

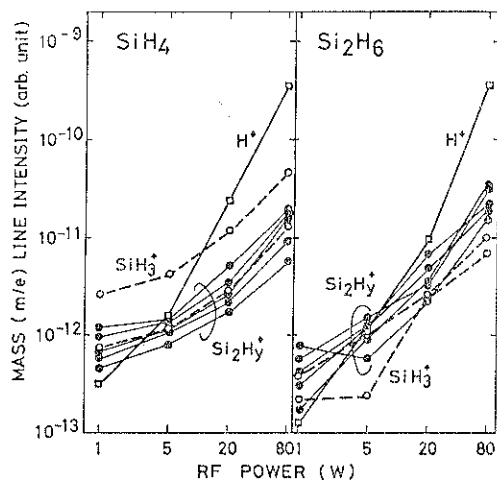


Fig. 15 MS line intensities (ionizer-off) as functions of RF power in each plasma (after Matsuda et al.)⁶⁾.

ラズマであれ、出発分子への1電子衝突励起により生成されている。 SiH_4 プラズマでの a-Si:H 薄膜の前駆体は SiH_3 と推論されているが、 Si_2H_6 プラズマでの薄膜前駆体については明確な結論が出ていない。しかし、松田らの SiH_4 プラズマと Si_2H_6 プラズマにおける MS の実験結果は示唆に富んでいる⁶⁾。Fig. 15 に MS による各イオン種の RF 電力依存性を示す⁶⁾。 SiH_4 プラズマ中では

$$[\text{SiH}_3^+] \text{濃度} > [\text{Si}_2\text{H}_7^+] \text{濃度}$$

であるが、 Si_2H_6 プラズマは

$$[\text{Si}_2\text{H}_7^+] \text{濃度} > [\text{SiH}_3^+] \text{濃度}$$

となっている。このことから、 Si_2H_6 プラズマ中では Si 1 原子の SiH_x ($x \leq 3$) 核種よりも Si 2 原子を含む核種 Si_2H_y ($y \leq 5$) が支配的であると推定され得よう。

さらに、 SiH_4 と Si_2H_6 プラズマ内でのそれぞれの a-Si:H 前駆体は、かなり異なる反応寿命を持っている。松田らは、Fig. 16 に示すような三極構造の反応室を使い、RF (上部) 電極と中間メッシュ電極との間で RF グロー放電プラズマを発生させ、基板 (下部) 電極をプラズマから距離 L だけ離して a-Si:H を成膜させた²²⁾。核種の反応寿命 τ が短かければ L の増大とともに成膜速度 r は急激に減るはずである。 L が電極径に比しかなり小さい時は、成膜速度は L の関数として

$$\log(r/r_0) \propto (PL)^2 \log A \quad (5)$$

として表わされ、反応寿命 τ は

$$\tau = \lambda / v_{th} \ln(A^{-1}) \quad (6)$$

として求められる²²⁾。ただし、 P はガス圧力、 v_{th} は前

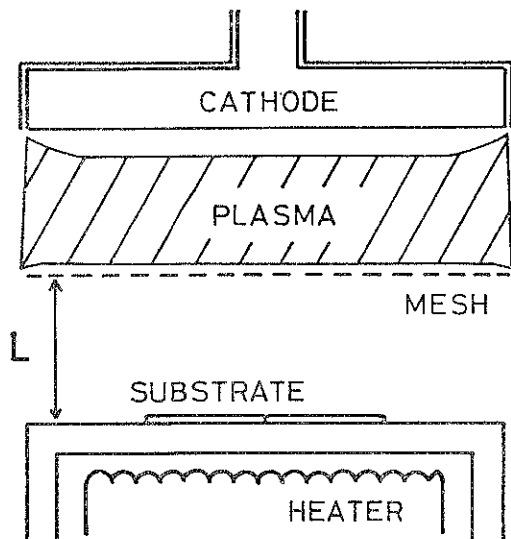


Fig. 16 Triode reaction chamber for measuring the reaction lifetime of precursors (after Matsuda et al.)²⁷⁾.

駆体の熱速度、 λ は平均自由行程、 r_0 は $L=0$ の時の r である。Fig. 17 に得られた結果を示す。曲線の傾斜から A が求まり、(6)式より SiH_4 プラズマでは $\tau = 1.6 \times 10^{-3} \text{ sec}$ 、 Si_2H_6 では少なくとも2種類あって主前駆体の τ は $\tau = 1.5 \times 10^{-4} \text{ sec}$ でかなり短いことがわかった。

これらのことを総合して考えると、 Si_2H_6 プラズマ中の主前駆体は Si_2H_7 である可能性が強い¹²⁾。

薄膜成長で最も重要な表面の諸過程については未だわかっていない部分が多い。Schmitt らは、 SiH_4 プラズマからの前駆体の付着確率を 70% 以上と評価している¹⁹⁾。また、Si の付着係数は、基板温度 T_s が 100°C – 500°C の間であまり変化せず、成膜速度はほぼ一定である。Fig. 18 に、成膜速度と膜中の結合水素量 C_H (原子%) の T_s 依存性を示す²⁴⁾。中間温度領域では薄膜構造が一部微結晶化するが ($\mu\text{-Si:H}$)、成膜速度にはほとんど変化が見られない。これは脱着が少ないことを意味しているよう。一方、 C_H は T_s に依存して大きく変化する。H の被覆因子 (Coverage factor) は温度に依存して大きく変わり、それを通して表面における吸着子の挙動に大きな影響を与えるものと考えられる。

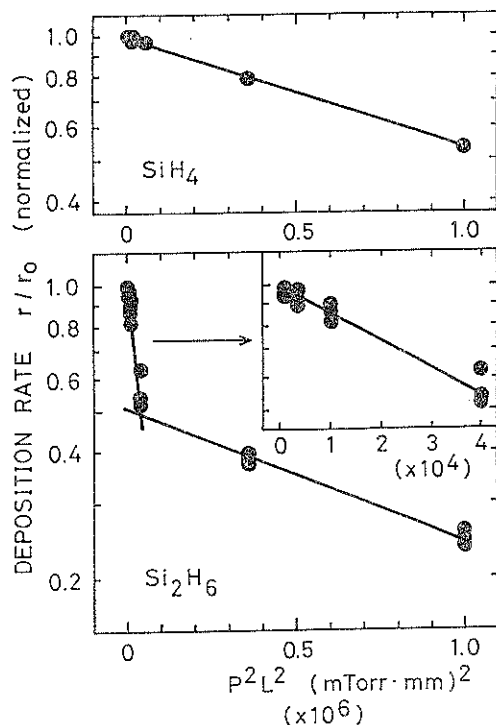


Fig. 17 Deposition rate plotted against P^2L^2 product in the triode chamber for SiH_4 and Si_2H_6 plasma (after Matsuda et al.)²²⁾.

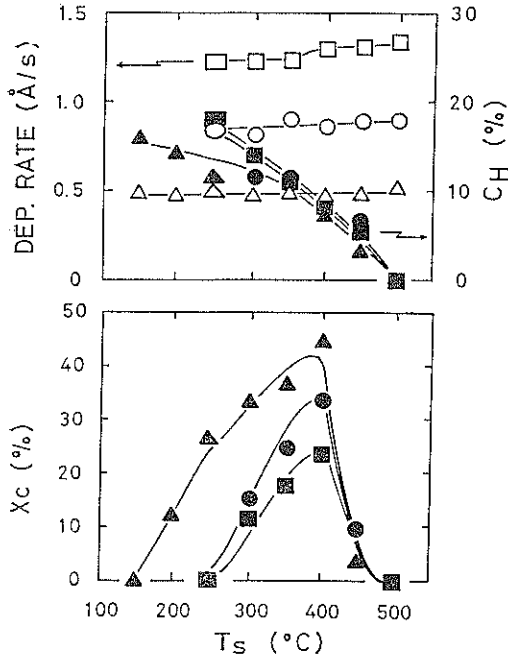


Fig. 18 Deposition rate and volume fraction (X_c) of microcrystallites of amorphous-microcrystalline mixed-phase Si:H ($\mu\text{c-Si:H}$) plotted against substrate temperature (T_s). Bonded hydrogen content (C_H) is also plotted in the figure for different RF powers (after Matsuda)²⁴⁾.

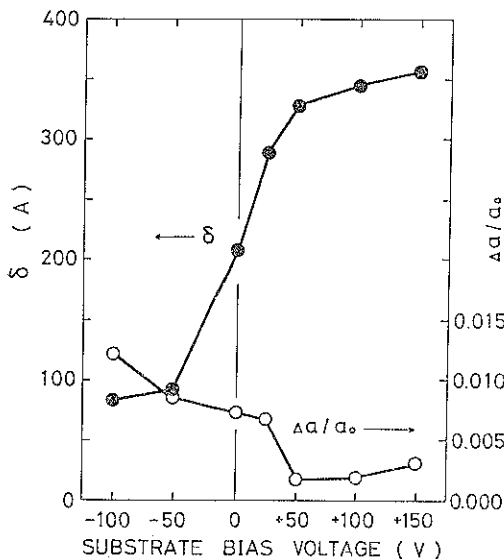


Fig. 19 Average diameter of microcrystallites in $\mu\text{c-Si:H}$ as a function of substrate bias voltage applied between mesh and substrate electrodes. Lattice distortion ($\Delta a/a_0$) is also plotted (after Matsuda)²⁴⁾.

表面成長過程に重要な影響を与えるものとしてイオン衝撃効果がある。微結晶化シリコン膜 ($\mu\text{c-Si:H}$) の粒径 δ は表面をたゞく H_2^+ イオンの数の減少に従って連続的に増加する。松田らは、Fig. 16 の三極構造において、中間メッシュ電極と基板電極の間に直流バイアスを印加して陽イオンの衝撃効果を制御した結果、Fig. 19 に示すような結果を得た²⁴⁾。バイアス電圧を負にしたときは、多量の陽イオンの衝撃により結晶粒成長が抑制されるが、正にすると δ が 50 $\text{\AA}$ から 400 $\text{\AA}$ にまで連続的に増加している。薄膜構造を表面反応に着目して制御した実験の 1 例である。

表面反応を直視できる実験技術が開発されればこの分野は大きく進展しようが、現在のところでは、詳細なプラズマ診断と成膜された薄膜の構造解析とから、消去法的に表面の反応過程を論ずるより他に手はなさそうである。

5. あとがき

グロー放電法による a-Si:H 作成技術がさかんに研究されるようになってからほぼ 10 年が経過した。反応性の高い SiH_4 のプラズマ状態をどう計測し、どう表現するか、初期のころはその手だてがほとんどなかったが、a-Si:H の応用分野が広がるにつれて基礎研究への要求が強まり、この数年ようやく診断技術が確立の方向にある。プラズマ中の気相反応についての研究も隘路から脱出する気配がみえてきた。残る難関はプラズマにさらされた基板の表面反応である。その先には、薄膜材料の構造制御技術、そして広義の材料設計につながる道があるがいまだ時間がかかりそうである。

文 献

- 1) W. E. Spear and P. G. Le Comber: Solid State Commun. **17** (1975) 1193.
- 2) 日経エレクトロニクス特集号 12-20 (1982) 105.
- 3) 菊池誠監修・田中一宣編者:「アモルファス半導体の基礎」オーム社刊 (1982).
- 4) K. Tanaka, K. Nakagawa, A. Matsuda, M. Matsumura, H. Yamamoto, S. Yamasaki, H. Okushi, S. Iizima: J. J. Appl. Phys. **20** (1981) Suppl. 20-1p. 267.
- 5) 田中一宣:「最新アモルファス Si ハンドブック」(サイエンスフォーラム社刊, 1983, 高橋清・小長井誠編) p. 27.
- 6) A. Matsuda, K. Kumagai, K. Tanaka: J. J. App. Phys. **22** (1983) L 34.
- 7) JARECT シリーズ Vol. 6「アモルファス半導体」(浜川圭弘編) オーム社—North-Holland, (1983).
- 8) S. Iizima, H. Okushi, A. Matsuda, S. Yamasaki, K. Nakagawa, M. Matsumura, K. Tanaka: J. J.

- Appl. Phys. **19** (1980) Suppl. 191, p. 521.
- 9) 穂積啓一郎編:「低温プラズマ化学」南江堂 (1976).
- 10) A. Matsuda and K. Tanaka: Thin Solid Films **92** (1982) 171.
- 11) N. Hata, A. Matsuda, K. Tanaka, K. Kajiyama, N. Moro, K. Sajiki: J. J. Appl. Phys. **22** (1983) L1.
- 12) K. Tanaka, A. Matsuda and N. Hata: Proc. 7th Intl Symp. on Organosilicon Chemistry (9-14 Sept. 1984, Kyoto) (in press).
- 13) N. Hata, A. Matsuda, K. Tanaka: J. Non-cryst. Solids **59 & 60** (1983) 667.
- 14) J. C. Knights, J. P. M. Schmitt, J. Perrin, G. Guelachvilli: J. Chem. Phys. **76** (1982) 3414.
- 15) T. Hamasaki, M. Hirose, Y. Osaka: Proc. Sixth Symp. on Ion Sources and Ion-Assisted Technology (Tokyo, June 7-9, 1982) p. 263.
- 16) H. Lee, J. P. de Neufuille and S. R. Ovshinsky: J. Noncryst. Solids **59 & 60** (1983) 671.
- 17) G. Inoue and M. Suzuki: Chem. Phys. **105** (1984) 641.
- 18) B. Drevillon, J. Huc, A. Lloret, J. Perrin, G. DeRosny, J. M. P. Schmitt: Appl. Phys. Lett, **37** (1980) 646.
- 19) J. P. M. Schmitt: J. Non-cryst. Solids **59 & 60** (1983) 649.
- 20) F. J. Kampas and R. W. Griffith: J. Appl. Phys. **52** (1981) 1285.
- 21) J. Perrin, J. M. P. Schmitt, G. DeRosny, B. Drevillon, J. Huc, A. Lloret: Chemical Physics **73** (1982) 383.
- 22) A. Matsuda, T. Kaga, H. Tanaka, K. Tanaka: J. Non-cryst. Solids **59 & 60** (1983) 687.
- 23) B. A. Scott, J. A. Reimer, L. A. Longeway: J. Appl. Phys. **54** (1983) 6853.
- 24) A. Matsuda: J. Non-cryst. Solids **59 & 60** (1983) 767.