

表面反応制御による高性能非晶質半導体薄膜の新合成法

On the control of surface reaction for the deposition of amorphous semiconductor films

代表研究者 東京工業大学工業材料研究所助手 川崎 雅 司
Res. Assoc., Res. Lab. of Engineering Materials,
Tokyo Inst. of Tech.
Masashi KAWASAKI

As a potential method for controlling the surface reaction of plasma CVD, mechanical vibration generated by a piezoelectric device was applied on the substrate during glow discharge decomposition of SiH_4 . The application of 2 MHz vibration dramatically improved the photoconductivity of a-Si:H films prepared at a substrate temperature of 120°C. IR spectra and CPM spectra for the films revealed that the piezoelectric vibration remarkably modulated the amorphous network structure and reduced the defect density to $7.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

研究目的

太陽電池は、クリーンで限りない太陽エネルギーを直接電気に変換できる唯一の電子デバイスであり、その活用は人類の未来にとって必要不可欠である。低コストの太陽光発電を実現できるとして有望視されている材料にアモルファスシリコン(a-Si:H)がある。現在、入射光を効率良く内部に取り込むための反射防止膜と表面のテクスチャ構造(凸凹構造)、内部で発生した電荷を効率よく電極に集めるための Back Surface Field (BSF) 構造、バンドギャップの異なる材料の積層構造(タンデム構造)などの太陽電池のデバイス電子工学に基づいた構造上の工夫により、12%程度の変換効率を達成している。しかし、真に電力供給に寄与するためには、さらなる変換効率の向上が必要であり、そのためにはより低欠陥密度の高品質な a-Si:H 薄膜の作製という材料科学上の課題をクリアする以外に道はない。薄膜材料の性能は、薄膜作製時の表面化学反応、すなわち薄膜になる前駆体が表面で吸脱着を行い、表面上を拡散し、膜中にとりこまれるというプロセス、をいかに制御するか大きく依存する。a-Si:H 作製時に原子状水素の照射、基板温度の高温化、高エネ

ルギーのイオン照射など、表面反応を制御する試みが行われてきた。それらの励起源はエネルギー量子が大きすぎる(5~50 eV)ため、種々の副次プロセスまで誘起し、その効果は明確ではない。我々は、表面反応プロセスのみを選択的に誘起する低エネルギー量子の励起源を供給することができれば、高品質な a-Si:H 薄膜が作製できると考えた。その低エネルギー源として、超音波振動の可能性を検討した。本研究では圧電振動子から発生する超音波を基板に与えながら、a-Si:H 薄膜を作製し、その膜特性と超音波のエネルギーとの相関について調べ、薄膜の高品質化に有効であることを示した。

研究経過

銀の電極を両面に形成したチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)円盤(半径 30 mm, 厚さ 2 mm)を超音波発生源として用いた。a-Si:H 表面のダングリングボンド密度と前駆体の表面でのホッピング活性化エネルギーを考慮して表面反応時間を見積ると数 μ 秒となったため、超音波の周波数は 2 MHz とした。図 1 に示すように、基板(コーニングガラス, c-Si)を、PZT 上にインジウム(In)で接着し、超音波振動が基板表面に伝達するよう

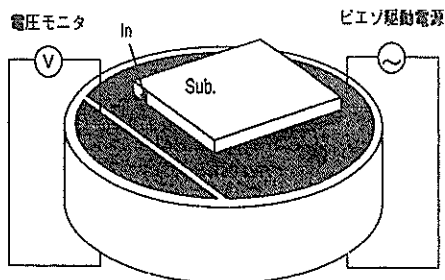


図1. 超音波発生源 (PZT) と基板の模式図。

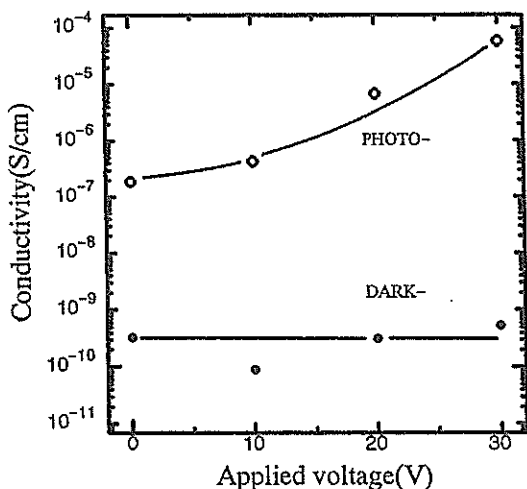


図2. SiH_4 3 sccm 反応圧 30 mTorr で作製された a-Si:H の光 (○) 暗 (●) 導電率の PZT 印加電圧依存性。

にした。PZT 上には電氣的に絶縁された二つの電極を形成し、一方の電極には PZT を駆動するための 2 MHz の正弦波を入力した。もう一方の電極は振動により発生する電圧をモニターするための電極である。超音波振動は縦方向で、モニター電極での電圧が最大になるように入力する正弦波の周波数の調整を行った。入力電圧は、0~30 V_{pp} である。

原料ガスに SiH_4 を用い、RF (13.56 MHz) パワー; 3 W の条件下で平行平板プラズマ CVD で a-Si:H 薄膜を作製した。基板温度は熱電対でモニターし、振動による PZT からの発熱と基板ヒータによる加熱を調節し、基板表面温度を 120°C に制御した。

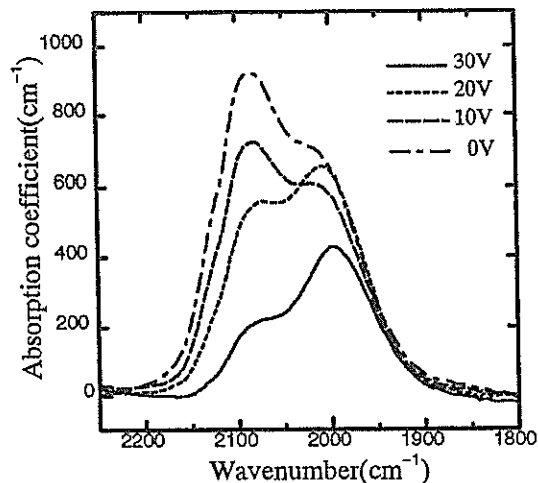


図3. SiH_4 3 sccm 反応圧 30 mTorr で作製された a-Si:H の赤外吸収スペクトルの PZT 印加電圧依存性。

研究成果

初めに、 SiH_4 ; 3 sccm 反応圧 30 mTorr の条件下で作製された a-Si:H と超音波振動の関係について報告する。

図2に示すように、超音波を印加せずに作製した膜の光導電率は 2×10^{-7} S/cm であるが、PZT に印加する電圧の増加に伴い、 5×10^{-5} S/cm まで向上している。図3はさまざまな印加電圧で作製された a-Si:H 膜の Si と H の結合に相当する赤外吸収スペクトルを示す。印加電圧の増加に伴い、膜中結合水素量が 19% から 7% に減少して、 Si-H_2 の結合状態を示す吸収が劇的に減少している。

これらの膜質の向上が超音波によるものであることを確認するために、以下の実験を行った。PZT の代わりに Ag 電極を蒸着したガラスを用いて、2 MHz~30 V_{pp} 印加して作製された a-Si:H 膜に膜質の向上は認められなかった。単なる電圧の印加では膜質の向上は起こらないことがわかった。また、超音波振動中にプラズマの発光のようすを optical emission spectroscopy により測定したところ超音波振動による変化は検出されなかった。超音波振動なしで a-Si:H を作製した後、*in-situ* で製膜と同じ時間だけ超音波アニールを行った。その膜の電氣的特性、赤外吸収スペク

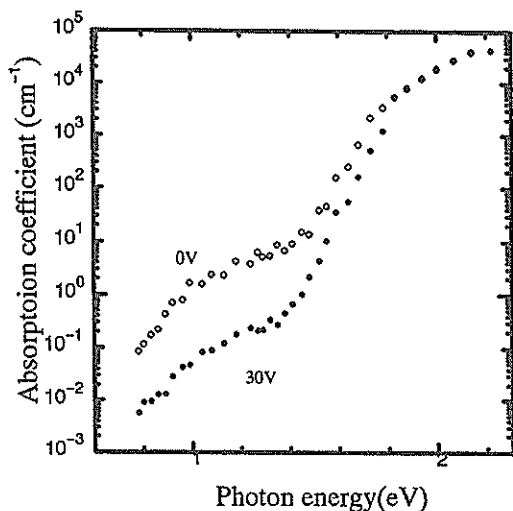


図4. SiH₄ 10 sccm 反応圧 100 mTorr で作製された a-Si:H (● 30 V_{pp}, ○ 0 V) の CPM スペクトル。

トルとも超音波アニール前後で変化はみられなかった。これらの結果から超音波振動が a-Si:H 薄膜の水素量を決定する表面反応に影響を与え、膜質の向上に寄与していることが明らかになった。

次に、SiH₄; 10 sccm 反応圧 100 mTorr の条件で作製された a-Si:H と超音波振動の関係について報告する。この条件下では、Si-H の結合モードのみがみられる a-Si:H 膜が超音波を印加せずに作製できる。

前述と同じように、光導電率は PZT への印加電圧に伴い、超音波振動なしで作製された膜の値 7.9×10^{-7} S/cm から 30 V_{pp} 印加で作製された値 2.6×10^{-5} S/cm まで向上した。しかし、赤外吸収スペクトル膜中水素量と結合様式には超音波振動による変化は認められなかった。Constant Photocurrent Method (CPM) により膜中の欠陥密度を見積った。図4は超音波振動 0 V と 30 V_{pp} で作製された a-Si:H の CPM スペクトルを示す。明らかに、超音波振動を与えて作製された a-Si:H 膜の低エネルギー側での吸収が小さくなっており、欠陥密度の 1.0×10^{16} から 7.9×10^{14}

cm⁻³ への減少を確認した。この値はすでに報告された中で最も良いものである。

また、1.5-1.8 eV にみられる直線部分の傾きは構造の緻密性を表しており、その値は、63 meV から 49 meV へ向上した。このことから超音波振動が a-Si:H のネットワーク構造を変えて、欠陥密度の減少を促すことがわかった。

結論として、超音波が気相薄膜合成の表面反応制御法として有効で、高品質な a-Si:H 膜を作製する手段であることを確認した。超音波振動は薄膜成長表面の水素の結合と量を決定する反応とネットワーク構造に影響を与え、基板温度 120°C という低温で極めて良質な a-Si:H を作製することができた。

今後の課題と発展

(1) PZT のキュリー点が約 300°C のため、超音波振動源として PZT を使用する限り、150°C 以上の基板温度での超音波振動を基板に与えることが現状では困難である。超音波発生源の配置方法を工夫して、より高温での製膜に応用できれば、a-Si:H 薄膜にかぎらず、超伝導はじめあらゆる薄膜作製に応用できる可能性が広がる。

(2) 現在、光 CVD プロセスについても超音波効果の検討を行っている。他の薄膜作製プロセス（スパタリング、蒸着など）にも応用を広げていく。

(3) 超音波振動による a-Si:H 薄膜の特性向上を確認したが、その表面反応に対する効果の微視的なメカニズムを研究する。現有する偏光の反射による表面状態の観察方法を用い、成長表面で何が起きているのかを明らかにする。

(4) 超音波振動のモードや周波数をかえて、さらに高品質の a-Si:H 膜と p-, n-型の a-Si:H を作製する。

発表論文リスト

- 1) M. Kawasaki, M. Sumiya, and H. Koinuma: Proceedings of the 10 th Symposium on Plasma Processing, **10** (1993), 5.
- 2) M. Kawasaki, M. Sumiya, and H. Koinuma: Proceeding of MRS Meeting, **297** (1993), 139.