
非晶質シリコン光電変換材料の高速製造に関する研究

Studies on high rate synthesis of amorphous silicon photovoltaic materials

| | | |
|-------|--|---------|
| 代表研究者 | 東京工業大学工業材料研究所教授 Prof., Res. Lab. of Engng. Materials, Tokyo Inst. of Tech. Hideomi KOINUMA | 鯉 沼 秀 臣 |
| 協同研究者 | 東京大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Engng., Univ. of Tokyo Tsuneo HIRANO | 平 野 恒 夫 |
| | 東京大学工学部助手 Res. Assoc., Faculty of Engng., Univ. of Tokyo Koji KISHIO | 岸 尾 光 二 |
| | 東洋大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Engng., Toyo Univ. Yasuhiko YOSHIDA | 吉 田 泰 彦 |

Deposition rate is one of the most important factors for facilitating the practical application of amorphous silicon alloys to solar photovoltaics. A basic chemical approach has been taken in the present study to elucidate a key parameter which dominates the reactivity of silanes and then to predict the possibility of new source gases which could be used for high rate synthesis of amorphous silicon alloys.

Quantum chemical calculation based on MNDO and ab initio molecular orbital methods has been examined as a tool for pre-evaluating the reactivities of three types of source gases: fluorosilanes, methylsilanes, and phenylsilanes. It was revealed that the bond energies and frontier orbital levels calculated could qualitatively interpret the reactivity of these silanes in the formation of amorphous silicon (a-Si) and amorphous silicon carbide (a-SiC) films by plasma and photochemical processes.

Specific reactivities predicted for hexafluorodisilane and monofluorosilane were confirmed by such an experiment as the acceleration of a-Si film deposition from SiH_4 with the aid of catalytic effect of Si_2F_6 . The addition of small amounts of Si_2F_6 (1 to 5 mol%) to SiH_4 accelerated a-Si film deposition up to three times as much as in the case without the addition of Si_2F_6 , without leaving a trace of quality deterioration in a-Si films.

Tetramethyldisilane (TMDS), a new source gas for amorphous silicon carbide, was decomposed by the rf glow discharge. Its reactivity in the formation of amorphous films was found to be higher than a mixture of monosilane and methane. Plasma diagnosis by optical emission spectroscopy was contrastive between the two source gas systems, being consistent with the calculated bond energies of the gases. The structure of films prepared from TMDS is suggested to be different from that prepared from the gas mixture, judging from the rf power and substrate temperature dependences on the optical band gaps of the films; carbon and silicone apparently distributed more homogeneously in the former films than in the latter films.

Since the quantum chemical calculation was proved to be useful for predicting the reactivity and decomposition mode of fluorosilanes and alkylsilanes, the method has been extended to evaluate the reactivity of phenylsilane in glow discharge decomposition. Electronic state of phenylsilane calculated by a semiempirical MNDO-MO method is discussed in relation to the applied rf power in the plasma diagnosis and structure analysis of deposited films. The insulating a-SiC films prepared could be chemically doped to be semiconductive.

Based on the above research, a novel and fast preparation method of amorphous superlattices has been devised. Chemical reactivity of source gases is again the key problem for developing the method which we named pulsed plasma and photo (PP & P) CVD. In combination with double excitations at least one of which is operated in a pulsed mode, an appropriately selected pair of source gases accumulate continuously the binary layers of amorphous semiconductors. As an example of the verification of this novel process, an amorphous superlattice composed of a-SiC:H:F barrier layer and a-Si:H well layer was prepared from a mixture of disilane and carbon tetrafluoride by using the method operated in a pulsed plasma and continuous photochemical excitations. This chemical control process is not only more efficient than the usual processes which employ mechanical alternations of gas flow and inevitably interrupt the film deposition periodically but also has wide applicability to the production of a variety of superlattices of amorphous and crystal materials. The principle of the method, a reactor design, some results of layered film preparation, and the structure of film are described.

1. 研究の目的

非晶質シリコンは、1975年に新しいエネルギー変換材料としての可能性が見いだされ、太陽電池や電子写真を始めとする活発な応用開発が行なわれてきた。既に、電卓などの小型民生品の電源として工業化も進んでいる。しかし、エネルギー問題に寄与できる太陽光発電材料として、大規模な実用化を図るには未解決の問題も多い。なかでも、光電特性にすぐれ、劣化の少ない非晶質シリコンおよびシリコンアロイ膜を、高速で堆積する方法の開発は重要な研究課題である。

本研究は、低温プラズマを用いる膜形成反応を原子・分子のレベルで解析し、それに基づく反応性の制御によって、シリコン系非晶質膜を高速で製造する新しい方法を開発することを目的とした。原料ガスの構造と電子状態から、気相反応を経て、膜の堆積に至る基礎プロセスについて、量子化学計算による反応性予測と実験による反応系の解析を試み、新原料ガスの探索による高速製膜を第1に追求した。具体的には、以下の3種のケイ素化合物原料を用いる反応について考察した。

- 1) フッ化シラン類: $\text{SiH}_n\text{F}_{4-n}$ および Si_2F_6
- 2) メチルシラン類: $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ および $\text{Si}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$
- 3) フェニルシラン: $\text{SiH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)$

第2に、これらの研究をベースに、非晶質超格子の高速堆積法の開発を試みた。2種の異なる半導体を数〜数十原子層のオーダーで積層する半導

体超格子には、量子効果に伴う新たな物性が注目され、化合物半導体結晶の多層膜を中心に多くの研究が行なわれている。非晶質半導体膜についても、それを多層化した非晶質超格子には量子効果が観測され、太陽電池や薄膜トランジスタを高性能化する新材料として発展が期待されている。しかし、結晶あるいは非晶質いずれの超格子にしても、従来の作製法は原料ガスの切り替えと、その間の反応系の真空排気とを必要とする非常に効率の悪いプロセスである。本研究では、非晶質超格子を形成する各層の原料ガスが、光とプラズマという異質の励起エネルギーに対して異なる分解反応性を示すことに着目し、超格子の連続合成法の概念を提案した。この新しい概念に基づく反応装置を設計・試作し、実際の系に適用し、可能性を証明した。

2. 研究方法・実験

プラズマあるいは光による励起を経る非晶質半導体膜のCVD(気相化学成長)の一般的スキームを、Fig. 1に示す。原料ガス(A-B)は、プラズマ中での高速電子との衝突、あるいは光エネルギーの吸収により、高いエネルギー(電子励起)状態になる。この不安定な状態から原料分子の分解が起こり、主として電氣的に中性なラジカル種を生成する。プラズマでは一部イオン種も生成する。この一次分解生成物は、気相中で互いに、あるいは未反応原料ガスと衝突することにより、複雑な二次反応を繰り返す。両反応で生成した活性種

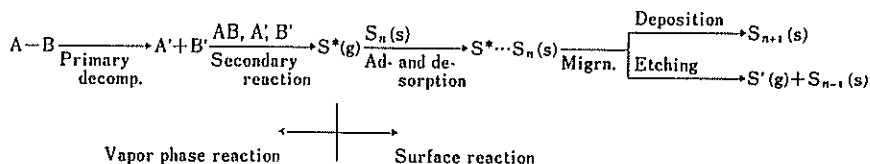


Fig. 1. Elementary reactions in CVD process.

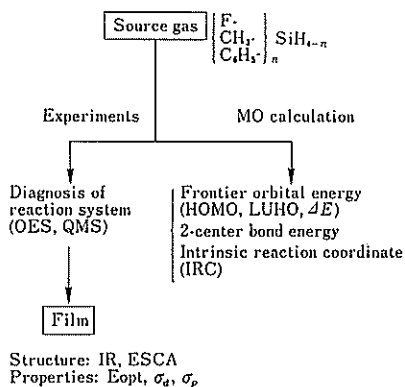


Fig. 2. Experimental flow of the present study.

(主としてラジカル) は、膜表面に拡散し吸着する。成膜に寄与する活性種(プリカーサー)は、吸着と同時に、あるいは吸・脱着を繰り返しつつ膜表面を移動し、膜との間に共有結合を生じて非晶質固体のネットワークに取り込まれる。

気相反応と表面反応のいずれが、膜形成に主要な役割を占めるかは、各種診断法(発光分光、質量分析、レーザー誘起蛍光、コヒーレント反ストークスラマン分光、赤外吸収スペクトルなど)によって求められる気相中の種々の活性種濃度と、基板温度などの表面反応因子のいずれが、膜の堆積速度や膜の構造・物性に強い相関を有するかを比較して推定できる。プラズマCVDによりSiH₄から水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)を作るとき、堆積速度は、気相中のSiH_n発光種濃度にほぼ比例し、基板温度(≤300°C)には依存しない。この結果は気相におけるラジカル種SiH_nの生成が律速であることを示唆する。一方、膜中の水素量や結合モード(Si-H, SiH₂など)は基板温度に大きく依存し、膜の構造には表面反応の影響も大きい。本研究の目的であるシリコン系非晶

質半導体膜の高速製造には、気相反応の支配因子を解明し、その制御を図ることが第1の条件となる。

プラズマや光の励起エネルギーを固定して考えると、気相反応の最も基本的な因子は、原料ガスの電子状態であろう。非晶質シリコンはSiとHのみからなる一見単純な物質であり、原料には専らSiH₄が用いられるが、高次シランSi_nH_{2n+2}(n≥2)やフッ化シランSiH_nF_{4-n}などのvariationが可能である。また非晶質シリコンカーバイド(a-SiC)などのアロイにおいては、原料の選択の幅はさらに広がる。

本研究では、まず分子軌道法に基づく量子化学計算から、原料ガスの反応性予測を試みた。LCAO-MO近似に基づく分子軌道のエネルギーと2中心結合エネルギーの計算を、主として半経験的なMNDO法のプログラムを用いて行なった。またエネルギー準位のより詳細な議論、および電子励起状態からの分解過程の推定には、6-21G**基底関数を用いるab initio(Gaussian-82)法を用いた。計算はすべて、東大大型計算機センターの日立M280Hを用いた。

一方、Fig. 2に示すように、気相における活性種の診断と膜のキャラクタリゼーションに関する実験を並行して行ない、量子化学計算に基づく予測と比較検討した。プラズマCVDによる膜の作製には、ステンレス真空チャンバ内に平行平板型rf(13.56 MHz)電極を設置した容量結合型装置を主として用いた。反応圧力は通常0.3 Torr、基板温度は300°Cである。プラズマ中の発光種は、石英窓を通して出てくる光を分光分析(OES)した。反応系中のイオン種は差動排気により、四重極質量分析計に導入し、イオン化フィラメントoffの状態測定した。Corning #7059 ガラス基板上に

Table 1. Frontier orbital and 2-center bond energies for fluorosilanes calculated by MNDO-MO method.

| Compound | Orbital energy (eV) | | | 2-Center bond energy (eV) | | |
|---------------------------------|---------------------|--------|------------|---------------------------|--------|--------|
| | LUMO | HOMO | ΔE | Si-H | Si-F | Si-Si |
| SiH ₄ | 0.14 | -12.77 | 12.91 | -10.01 | | |
| SiH ₃ F | -0.54 | -12.45 | 11.92 | -10.06 | -18.34 | |
| SiH ₂ F ₂ | -1.18 | -12.60 | 11.43 | -9.84 | -18.86 | |
| SiHF ₃ | -1.18 | -13.92 | 12.14 | -9.22 | -19.40 | |
| SiF ₄ | -2.01 | -15.83 | 13.82 | | -20.22 | |
| Si ₂ H ₆ | -1.43 | -10.97 | 9.54 | -9.80 | | -7.54 |
| Si ₂ F ₆ | -5.30 | -13.08 | 7.78 | | -18.95 | 0.84 |
| | | | | C-H | | C-C |
| CH ₄ | 4.46 | -13.95 | 18.41 | -12.55 | | |
| C ₂ H ₆ | 3.96 | -12.87 | 16.83 | -12.52 | | -14.51 |

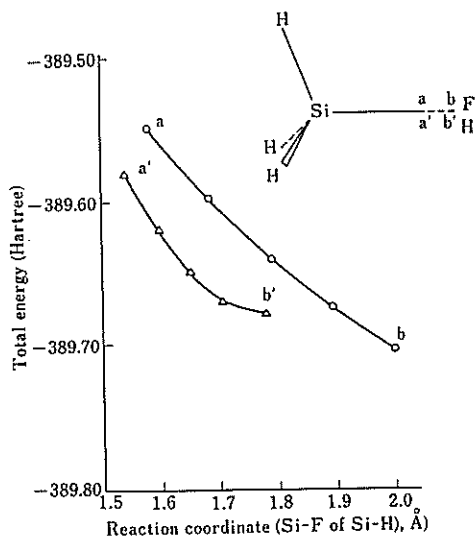


Fig. 3. Intrinsic reaction coordinates for triplet SiH₃F and SiH₄.

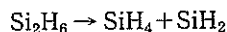
堆積した膜は、厚みを Styles 法で、紫外～近赤外領域 (～2,600 nm) の吸収スペクトルを分光光度計で測定した。後者のデータを、経験則 $ah\nu = B(h\nu - E_{opt})^2$ に基づく Tauc プロット ($\sqrt{ah\nu}$ vs. $h\nu$) し、切片と傾きから光学的バンドギャップ E_{opt} と B 値を求めた。また Si ウェーハ上に堆積した膜の FT-IR を測定し、膜中の H や F の量と結合状態を調べた。膜の電導度は、2 端子 (Al 蒸着電極) 法による I-V 測定を、キセノン光照射および非照射下に行なって求めた。いくつかの膜に

ついては、XPS も測定し、Si, C, O, F 量と結合状態を推定した。パルスプラズマ・光 (PP & P) CVD によるアモルファス超格子の連続合成の原理、装置、膜のキャラクタリゼーションについては後述する。

3. 研究経過と成果

3.1 フッ化シランの反応性と高速製膜

まず、量子化学計算による反応性予測の可能性を予備的に検討するため、SiH₄ と Si₂H₆ のフロンティア軌道エネルギーと 2 中心結合エネルギーを分子軌道法 (MNDO 法) で計算し、反応性ととの相関を求めた。Table 1 に示す結果は、Si₂H₆ が SiH₄ より励起されやすく、容易に分解されることを示唆している。結合エネルギーは、Perrin らによる電子衝撃の実験結果と平行関係にあり、下式に示す Si₂H₆ と C₂H₆ の分解モードの違いにもよく対応している。



この結果から、フッ化シランの反応性を予測すると、Si₂F₆ の高い反応性が期待される。また SiH_mF_{4-m} ($m=1\sim3$) では、Si-H および Si-F の結合エネルギーが SiH₄ および SiF₄ のそれより小さく、単なる SiH₄ と SiF₄ の混合物とは異なる反応性が期待されることを示唆している。

SiH_mF_{4-m} についてはさらに、プラズマ中の高エネルギー電子との衝突によって生じる、3 重項

Table 2. Reaction conditions for various silane gases and properties of a-Si films prepared.

| Gas | Flow rate (sccm) | RF power (W) | Depo. rate ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) | E_{opt} (eV) | Conductivity ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) | |
|------------------------------------|------------------|--------------|--|-----------------------|--|---------------------|
| | | | | | Dark | Photo |
| SiH_4 | 4.0 | 3 | 1.16 | 1.77 | 1.4×10^{-9} | 6.5×10^{-6} |
| SiF_4 | 10.0 | 20 | -0.44 ^{a)} | — | — | — |
| SiF_4/H_2 | 10.0/2.0 | 20 | 0.56 | 1.93 | 1.7×10^{-10} | 1.7×10^{-8} |
| Si_2F_6 | 5.0 | 20 | 0.10 | — | — | — |
| Si_2F_6 | 2.0 | 3 | 0.05 | 2.05 | 3.0×10^{-9} | 4.6×10^{-6} |
| Si_2F_6 | 4.0 | 1.5 | 0.16 | 2.35 | 5.0×10^{-9} | 1.5×10^{-7} |
| $\text{Si}_2\text{F}_6/\text{H}_2$ | 5.0/2.0 | 20 | 0.79 | — | 1.3×10^{-11} | 1.3×10^{-7} |
| SiHF_3 | 10.0 | 30 | 0.69 | 1.78 | 1.4×10^{-8} | 2.2×10^{-6} |

Press.: 300 mTorr, Substrate temp.: 300°C. ^{a)} Etching

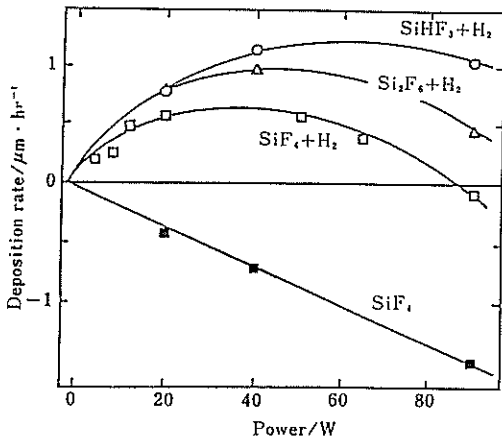


Fig. 4. RF power dependence of a-Si deposition from fluorosilane gases.

励起状態からの分解過程の極限的反応経路を, ab initio 法 (Gaussian-80, 6-21G**基底) により計算した。一般に Si-H 結合は Si-F 結合よりも弱く, 分解しやすいと考えられていた。しかし, SiH_3F では 3 重項励起状態から SiF 結合が優先的に分解するという計算結果 (Fig. 3) が得られ, 他のフッ化シランと異なる反応性が予想される。

上記の理論計算から興味ある反応性が期待されたフッ化シラン系新原料ガスを用いて (三井東圧 (株) およびセントラル硝子 (株) 提供), プラズマ CVD による a-Si 膜の作製を試みた。結果の一部を Table 2, Fig. 4 に示す。

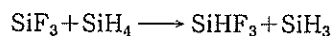
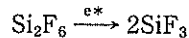
SiF_4 は水素源が存在しないと a-Si 膜を生成せず, あらかじめ a-Si 膜を基板上に堆積させてお

くとプラズマエッチングが起こる。

しかるに, Si_2F_6 は単独で低い高周波パワーでもグロー放電分解し, 黄色透明のフッ素化 a-Si 膜を形成する。水素希釈下の反応でも SiF_4/H_2 系よりも高速で膜形成が起こる。また, SiH_3F は SiHF_3 や SiH_2F_2 よりも速く, SiH_4 と同等の速度で, 高い光感度を有する膜を堆積する。上述のごとく, Si-Si 結合エネルギーの低い Si_2F_6 は, 単独でも膜形成し, SiF_4 より高い反応性を示す。しかし, 膜中への酸素の取込みやコスト的な問題があり, Si_2F_6 を a-Si 膜の主原料に用いることは現状では有利とはいえない。

Si_2F_6 の高い分解反応性を利用する新しい方法として, 触媒的効果の可能性を検討した。すなわち, a-Si 膜形成の一般的方法である SiH_4 のグロー放電分解系に, Si_2F_6 を微量添加することによる反応の加速効果を期待した。結果を Fig. 5 に示す。

予想通り, Si_2F_6 の添加による膜形成の高速化が達成された。特に, 低パワー領域で効果は顕著であり, 1%の添加で堆積速度は 3 倍に達した。弱い Si-Si 結合を有する Si_2F_6 が優先的に分解し, 分解生成物と SiH_4 の 2 次的反応によって a-Si 膜形成の活性種 (SiH_3 など) の発生が促進されると考えられる。



Si_2F_6 の代わりに SiF_4 を添加しても加速効果は観測されない。プラズマ中の Si, SiH 種の発光強

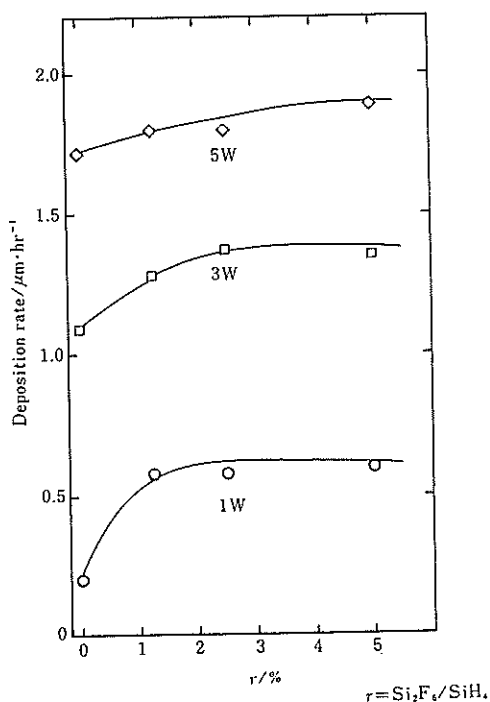


Fig. 5. Acceleration of amorphous silicon film deposition by the addition of catalytic amounts of Si_2F_6 in SiH_4 glow discharge system.

度は膜の堆積速度にほぼ比例し、 Si_2F_6 の添加により増大した。RFパワーの増大に伴う加速効果の低下は、 SiH_4 の直接分解の寄与が増加したことによると思われる。IRスペクトルやESCAの測定では、膜中にフッ素の存在は認められない。Fig. 6には、光および暗電導度が、純モノシランガスから作製した膜と同であることを示す。すなわち、 Si_2F_6 は膜の構造や物性に変化を与えることなく、堆積速度を向上させる触媒的作用を示すことが判明した。

3.2 メチルシランの電子状態と反応性

a-Siよりも広いバンドギャップを有するa-SiCは、太陽電池の窓層や青色発光ダイオードなどの材料として注目されている。新原料としてのアルキルシラン類の可能性に着目し、プラズマCVDによるジメチルシラン(DMS)とテトラメチルジシラン(TMDS)からのa-SiC膜の堆積速度、および膜の構造と物性を、通常用いられる SiH_4/CH_4

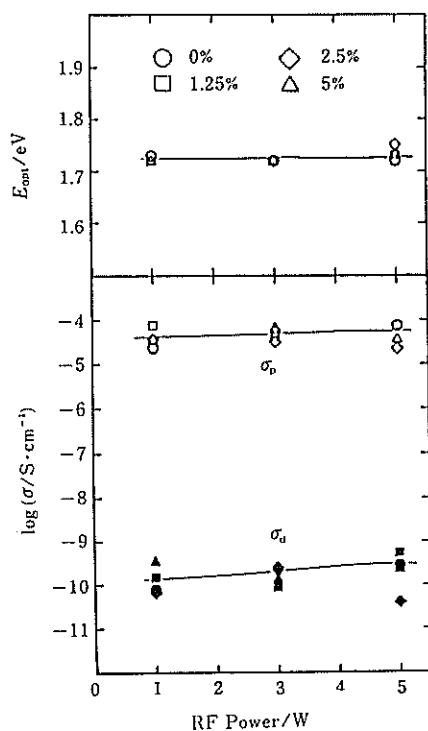


Fig. 6. Optical band gaps and dark (σ_d) and photo (σ_p) conductivities of a-Si films prepared by glow discharge decomposition of SiH_4 in the presence of various amounts of Si_2F_6 . Press: 300 mTorr, Substrate temp. (T_s): 300°C, SiH_4 : 4.0 sccm.

(1/2)混合ガス原料の場合と比較検討した。これらの原料分子に関する半経験的分子軌道法(MNDO法)の計算結果をTable 3に示す。DMS, TMDS中のSi-C結合は、C-HやSi-H結合より高い結合エネルギーを有する。Si-C結合を保持した分解活性種の生成により、SiとCの分布や堆積速度が、通常用いられる SiH_4/CH_4 混合ガスの場合とは異なる膜の形成を期待した。実際、DMS, TMDSは混合ガス系よりも高速でa-SiC膜を形成する。膜の光学的バンドギャップ(E_{opt})のRFパワー依存性にも、Fig. 7に示す顕著な差が見いだせる。

$\text{SiH}_4/\text{CH}_4(1/2)$ からの膜は、DMSやTMDSからの膜とは逆に、パワーの増大とともに E_{opt} が大きくなる。 SiH_4 よりも結合エネルギーの大きい

Table 3. Two center bond energies and frontier orbital energies for methylsilane, phenylsilane and methylphenylsilane calculated by the MNDO^{a)} method.

| Molecule | Two center bond energy (eV) | | | | | |
|----------------------|-----------------------------|----------|----------|---------|---------|--------|
| | Si-H | Si-C(Me) | Si-C(Ph) | C-H(Me) | C-H(Ph) | C-C |
| MeSiH ₃ | -12.39 | -14.67 | | -12.30 | | |
| PhSiH ₃ | -12.68 | | -16.30 | | -12.90 | -20.01 |
| MePhSiH ₂ | -12.30 | -14.51 | -15.87 | -12.30 | -12.90 | -20.01 |

| | Orbital energy (eV) | | | Total energy (eV) ^{d)} | | |
|----------------------|---------------------|--------------------|---------------|---------------------------------|----------------|--------------|
| | HOMO ^{b)} | LUMO ^{c)} | $\Delta E^d)$ | G | T ₁ | ΔE_T |
| MeSiH ₃ | -11.53 | 2.54 | 14.07 | -301.1 | -295.5 | 5.6 |
| PhSiH ₃ | -9.38 | 0.17 | 9.55 | -967.8 | -965.8 | 2.0 |
| MePhSiH ₂ | -9.38 | 0.18 | 9.56 | -1,124.7 | -1,122.8 | 1.9 |

^{a)} Modified Neglect of Diatomic Overlap.

^{b)} Highest Occupied Molecular Orbital.

^{c)} Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

^{d)} Energy difference between HOMO and LUMO.

^{e)} G: Ground state energy, T₁: Triplet lowest excited state energy, $\Delta E_T = T_1 - G$

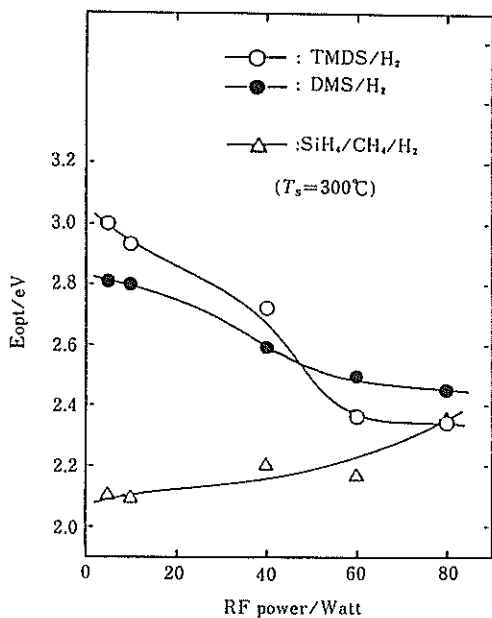


Fig. 7. Optical band gaps of a-SiC films prepared by plasma CVD under various rf power conditions.

Other conditions are the same as in Fig. 2.

CH₄ の分解が高パワー側で相対的に促進され、膜中の C/Si 比が増大すると推定される。また、混合ガスの膜は $E_{opt} \leq 2.8$ eV であるのに対して、

DMS, TMSD からは、3.0 eV 以上の E_{opt} を有する無色透明な膜も生成する。ESCA で定量した膜中の C/Si 比には、両者で有意な差はない。前者は C 含量の増大によってグラファイト構造が生じやすいのに対し、後者では、C 成分の凝集によるグラファイト化がなく、Si と C が均一に分布した膜が生成すると思われる。これは Fig. 8 に示す発光スペクトルからも支持される。混合ガスのプラズマ中に明白に観測される Si*, SiH* などの発光種が DMS, TMSD プラズマ中にはほとんど検出されず、後者の系では強固な Si-C 結合を保ったプリカーサーから Si と C が均一に分布した膜堆積が起こることを示唆している。

3.3 フェニルシランのプラズマ CVD

F および CH₃ 置換シラン類について明らかになった、原料ガスの電子状態から分解反応性や膜の構造を予測する手法の有効性を、さらにフェニル置換体に拡張して検討した。フェニルシランからの膜には、a-Si と有機導電性ポリマーとの中間に位置する特異な物性が期待される。

Table 3 に示す分子軌道計算の結果は、Si-Ph の結合が強く、開裂しにくいことを示唆する。しかし、プラズマ反応系のマスマスペクトルと膜の IR スペクトル (Fig. 9) は、投入電力によって大

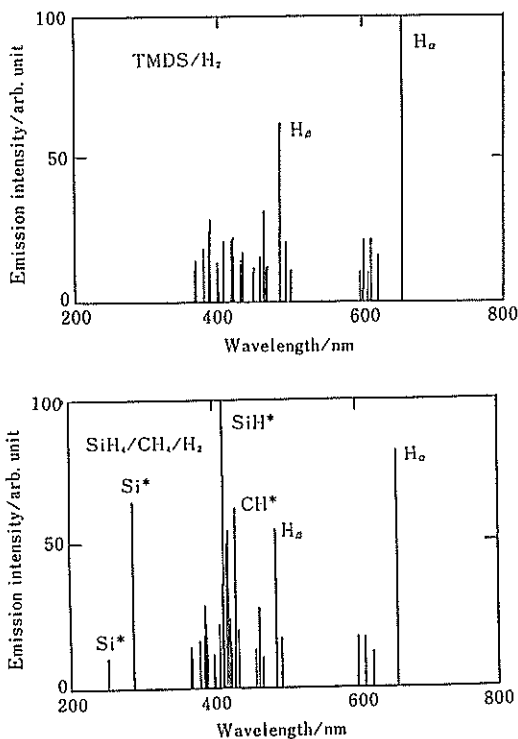


Fig. 8. Optical emission spectra of plasma CVD systems of TMDS/H₂ (1.3/18.7) and SiH₄/CH₄/H₂ (1.3/1.3/18.7).

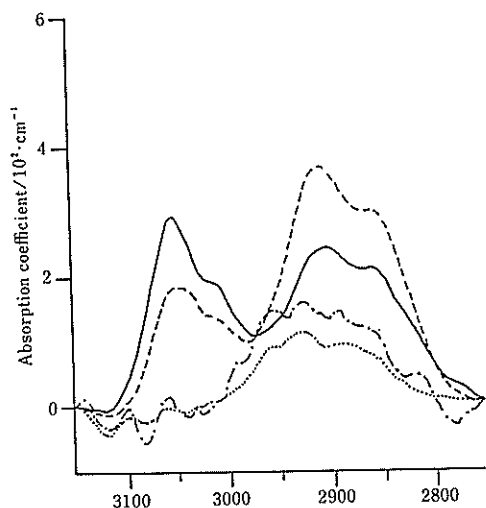


Fig. 9. IR spectra of films prepared by the glow discharge decomposition of phenylsilanes at various rf powers.
— 0.5 W, ---- 1 W, - - - 10 W, 80 W.

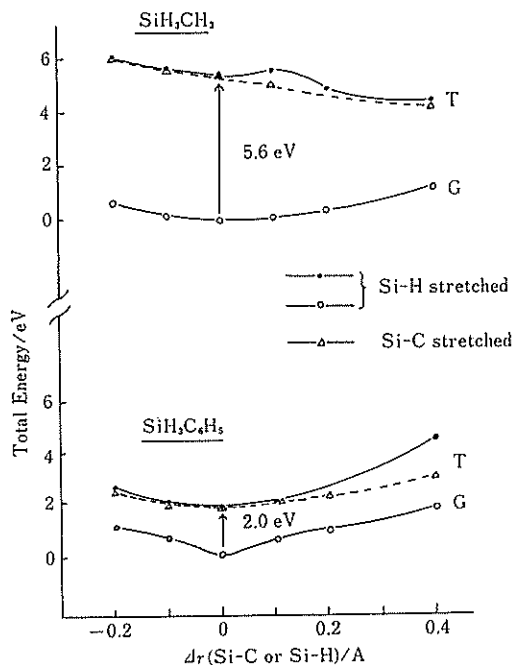


Fig. 10. Energy profiles for structural modification of phenylsilane and methylsilane at ground (G) and triplet excited (T) states.

大きく変化し、フェニル基は低パワー条件下でのみ膜中に保持されることを示す。この結果は、Si-Phがプラズマ中で分解しないとする Hollar らの結果 (*J. Electrochem. Soc.*, **129**, 180 (1982)) とも、分子軌道法による 2 中心結合エネルギー値とも合致しない。この矛盾は、励起状態を含めた反応経路を考えると理解できる。Fig. 10 には、フェニルシランおよびメチルシランについて計算した、基底状態と 3 重項励起状態 (T_1) 付近の、Si-C 結合の伸縮に伴うエネルギープロファイルを示す。

フェニルシランでは T_1 への励起エネルギーがメチルシランのそれよりはるかに小さい。また Si-C 結合の伸びに伴うエネルギー変化も小さく、前期解離型のポテンシャルを示す。Si-Ph 結合が伸び、解離型のポテンシャルと交叉して開裂し、フェニル基がさらに分解して複雑な C 成分を有する a-SiC 膜が生成すると考えられる。

種々の条件化に作製したフェニルシランのプラズマ CVD 膜は、化学的ドーピングによる導電率の増大を示した。すなわち、膜をヨウ素蒸気中に

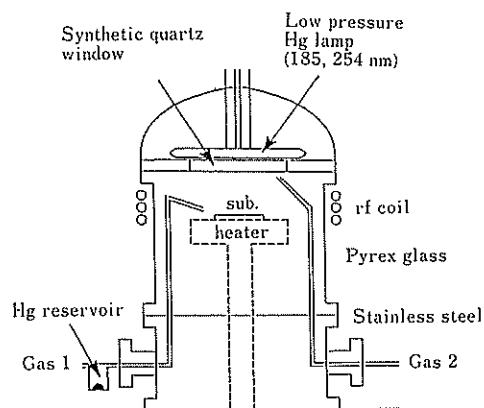


Fig. 11. Schematic representation of pulsed plasma and photo (PP & P) CVD apparatus.

放置すると、絶縁体 ($\sigma < 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) であった膜に、 $\sigma \sim 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度の導電性が生じる。この化学的ドーピング効果は、芳香族成分を残した低パワー時の堆積膜に顕著である。

3.4 プラズマ CVD と光 CVD—励起エネルギーによる反応制御

光反応とプラズマ反応では、選択性などに大きな差があるとはよく言われるが、それを定量的に評価し、膜作製時の構造制御に利用した例は少ない。通常用いられる rf プラズマにおける電子エネルギーは、平均 2~3 eV であるが、10 eV 以上にまで広く分布している。このため多種の分子をランダムに分解し、イオン種を含めた多くの活性種を生成しやすい。一方、単色性の強い低圧水銀ランプ光やレーザーでは、特定の分子を選択的に分解し、イオンフリーの反応系を作りうる。こうした励起エネルギーの分布と、前節までに調べた分子の反応性に関する知見を組合せると、新しい多層膜の高速製造法の概念に到達する。

二、三の原料ガスについて、水銀増感光とプラズマによる膜形成反応の相違について検討し、次節に述べるアモルファス超格子の連続合成の予備実験を行った。まず光 CVD とプラズマ CVD を同一のチャンバで行なえる装置を設計・試作した。その概要を Fig. 11 に示す。原料ガスには、 Si_2H_6 (または SiH_4) とし CF_4 , H_2 の混合ガスを用いた。主な反応条件は以下の通り。

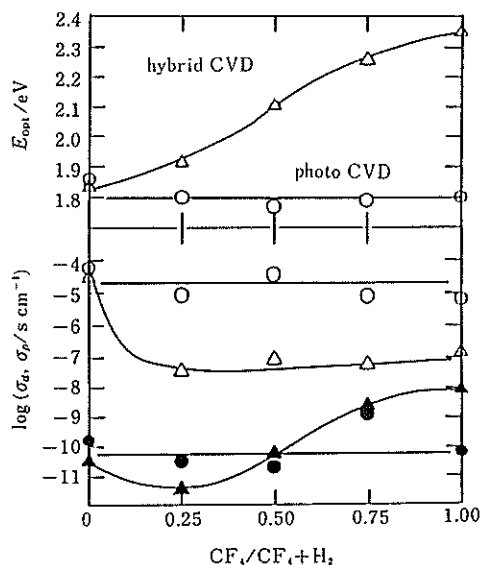


Fig. 12. Dependences of optical bandgaps and conductivities of the films prepared from mixtures of Si_2H_6 , H_2 , and CF_4 by continuous CVD on the gas mixing ratio ($\text{CF}_4/(\text{CF}_4 + \text{H}_2)$). $\text{Si}_2\text{H}_6 = 3 \text{ sccm}$, $\text{CF}_4 + \text{H}_2 = 60 \text{ sccm}$, pressure = 700 mTorr, rf power = 30 W.

ガス流量: Si_2H_6 3 sccm, CF_4 0~60 sccm, 圧力: 0.7 Torr, 基板温度: 300°C , 高周波電力: 30 W, 光源: 110 W 低圧水銀ランプ。

光励起 CVD と光・プラズマ複合励起 CVD を用いた場合とでは、堆積された膜の構造、および物性 (Fig. 12) に明白な相違がある。

CF_4 は結合解離エネルギーが大きく、励起水銀に対する消光断面積も非常に小さい。このため光 CVD 法では分解しないで膜の合成に寄与せず、光プラズマ複合 CVD 法でのみ、分解して膜の合成に寄与する。一方、 Si_2H_6 は分解エネルギーが低く、Hg ランプ光で分解して a-Si 膜を形成する。つまり、光 CVD 法では、a-Si:H 膜 ($E_{\text{opt}} = 1.8 \text{ eV}$)、光プラズマ複合 CVD 法では、a-SiC:H:F 膜 ($E_{\text{opt}} = 2.4 \text{ eV}$) が、選択的に生成する。

3.5 パルスプラズマ・光 CVD によるアモルファス超格子の連続合成

2 種のアモルファス膜を数十 Å の厚みで制御し、積層したアモルファス超格子は、光電変換における収集効率の向上など、高機能化をもたらす

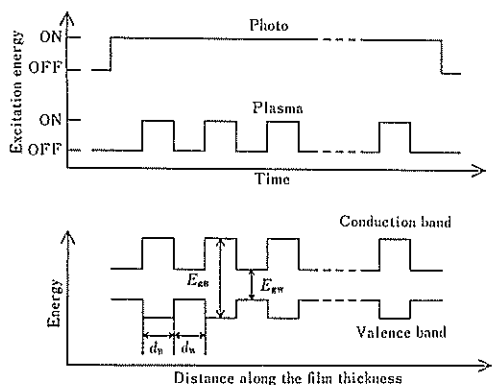


Fig. 13. Basic concept of the continuous deposition of amorphous superlattices by using differential photochemical reactivities of component source gases. *a*, The sequence of each excitation source. *b*, Band diagram of the superlattice prepared by PPP CVD in the excitation sequence mode shown in *a*. The optical band gaps of barrier layer and well layer are represented as E_{gB} and E_{gW} , respectively. The film thicknesses of barrier layer and well layer are represented as d_B and d_W , respectively.

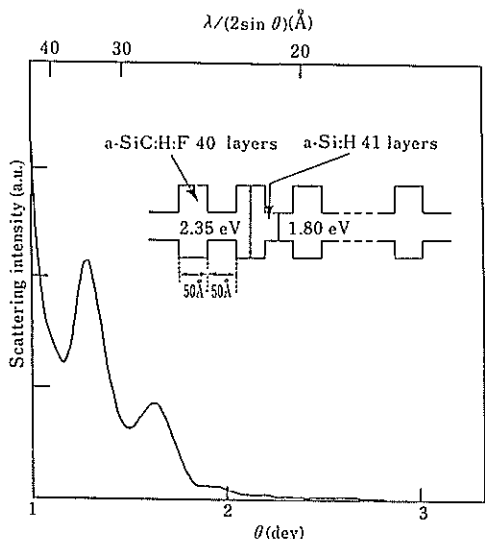


Fig. 14. X-ray diffraction pattern of an a-Si:H/a-SiC:H:F (50 Å-50 Å, 41-40 layers) superlattice prepared in a continuous deposition by PPP CVD using disilane and carbon tetrafluoride as source gases.

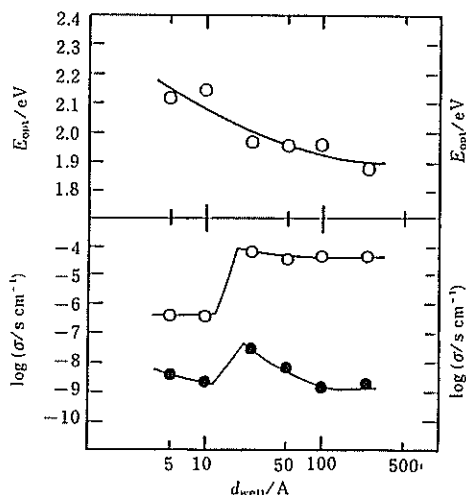


Fig. 15. Dependences of optical bandgap and dark and photo conductivities on well layer a-Si:H thickness (d_w). Barrier layer thickness (d_B) was fixed to be 50 Å. Source gases were Si_2H_6 and CF_4 .

新しい材料として注目されている。しかし、超格子の合成は、結晶、非晶質を問わず、原料ガスの切り替えなどの物理的反應制御によっており、その非効率性がデバイス応用上の大きなネックになっている。上述の研究によって、我々はプラズマと光反應における原料ガスの化学反應性の差を実験的に確かめた。この化学反應性の差を利用すると、アモルファス超格子の連続合成が可能であることに着目し、その可能性を検討した。

作製の原理を Fig. 13 に示す。具体的には、原料ガス (Si_2H_6 , CF_4 , H_2) をそれぞれ一定量流し続け、圧力、基板温度を一定に保った状態で低圧水銀ランプを照射し、さらにプラズマをパルス状に ON, OFF させた。この方法では、プラズマ ON の状態で a-SiC:H:F 層、OFF の状態で a-Si:H 層が堆積され、これを繰り返すことで a-Si:H/a-SiC:H:F 超格子膜が合成できた。Fig. 14 に作製した非晶質超格子の小角 X 線散乱を示す。作製した膜が超格子であることは、XPS での深さ方向プロファイルからも確められた。作製した超格子膜の E_{opt} は、Fig. 15 に示すように、井戸層 (a-Si:H) 幅の減少に伴って増大する量子井戸効

果を示す。また光導電率は、同程度の E_{opt} を有する均一組成の a-SiC:H アロイより約 2 桁高い。光電変換デバイスの性能向上につながる材料といえよう。この PP & P CVD 法は、他の混合ガスにも適用でき、種々の非晶質超格子の高速製造に有効である。

4. 結 論

太陽電池を始めとする光電変換材料としての応用が期待されるシリコン系アモルファス半導体薄膜の高速製造について、原料ガスの反応性に関する理論的予測と実験的検証という手順で系統的に研究した。本研究の成果を以下に要約する。

1) アモルファスシリコンの新原料ガスとして、フッ化シランの可能性と問題点を明らかにし、プラズマ化学反応における触媒作用という新しい概念を示した。

2) メチルシラン類を原料とするアモルファスシリコンカーバイド膜の生成過程と構造に、シラン/メタン混合ガスから出発する場合とは基本的な違いがあり、前者は高いエネルギーギャップを有する膜の生成に適していることを示した。

3) フェニル置換シランでは、結合エネルギーという単純な量子化学データのみから反応性を予測することはできなかった。しかし、励起状態を考慮した計算を行なうことにより、実験結果を良好に証明することができた。生成した膜は、有機導電性ポリマーと同様の置換型ドーピングによる価電子制御性も有する。

4) 光とプラズマという異質の励起エネルギーが、一つの分子系に対して異なった分解反応性を示すことを定量的に示した。

5) 上記の結果から、反応性の異なる 2 種の混合ガスにパルスプラズマ・光 CVD 法という新しい反応法を適用することにより、量子機能材料として注目されるアモルファス超格子の高速堆積法を開発した。

5. 謝 辞

3 年間にわたり本研究を助成していただいた日産科学振興財団に深く感謝します。東京大学工学部の笛木和雄教授には、しばしば適切なお助言をいただいた。また、大学院生の夏秋寛厚、橋本浩

一、川崎雅司、橋本拓也、松崎良雄の諸君の熱心な実験なしには、本研究の遂行は不可能であった。ご協力に感謝します。

研究発表

- 1) H. Koinuma, H. Natsuaki, K. Fueki, K. Sato, T. Hirano, and K. Isogaya: Preparation of Fluorinated Amorphous Silicon Films Using New Source Gases, *Tech. Digest of Int'l PVSEC-1*, 743 (1984).
- 2) K. Sato, T. Hirano, H. Natsuaki, K. Fueki, and H. Koinuma: Anomalous Decomposition Profile of the Excited Triplet SiH_3F : A Prediction by ab initio Molecular Orbital Calculation, *Appl. Phys. Lett.*, 45, 1324 (1984).
- 3) H. Koinuma, T. Manako, H. Natsuaki, H. Fujiooka, and K. Fueki: Photosensitive Amorphous Silicon Films Deposited from Hexafluorodisilane, *J. Non-Cryst. Solids*, 77, 78, 801 (1985).
- 4) 鯉沼秀臣, 真子隆志, 舟橋真人, 笛木和雄, 平野恒夫: シラン類の電子状態とプラズマ化学反応性, 第 3 回プラズマプロセッシング研究会資料, pp. 91-94 (1986).
- 5) H. Koinuma, T. Manako, and K. Fueki: A Catalytic Effect of Hexafluorodisilane in Plasma Chemical Vapor Deposition of a-Si:H Films from Monosilane, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25, L471 (1986).
- 6) H. Koinuma, M. Funabashi, K. Kishio, M. Kawasaki, T. Hirano, and K. Fueki: Electronic State and Glow Discharge Decomposition of Tetramethyldisilane, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25, 1811-1814 (1986).
- 7) 鯉沼秀臣: a-Si 膜形成の基礎過程とその制御, *Proc. Presymposium, ISPC-8 (8th Int'l Symp. on Plasma Chemistry)* p. 34 (1986).
- 8) 鯉沼秀臣, 真子隆志: フッ素系原料ガスから作製したアモルファスシリコン, *応用物理*, 55, 1074 (1986).
- 9) 鯉沼秀臣, 真子隆志, 川崎雅司, 笛木和雄: フッ化シランを用いるアモルファスシリコンの合成, *東京大学工学部紀要*, A-24, 50 (1986).
- 10) T. Nakamura, M. Funabashi, T. Hirano, K. Fueki, and H. Koinuma: Glow Discharge Decomposition and Properties of Deposited Film, *Proc. of ISPC-8 (8th Int'l Symp. on Plasma Chemistry)* 3, 1436 (1987).
- 11) M. Kawasaki, Y. Matsuzaki, K. Fueki, and H. Koinuma: Plasma, Photo, and Plasma-Photo Hybrid CVDs of a-SiGe Alloys Prepared from Si_2H_6 , GeF_4 , and H_2 Mixtures, *Proc. of ISPC-8*, 3, 1514 (1987).
- 12) T. Hirano, T. Manako, T. Hashimoto, K. Fueki, and H. Koinuma: Fluorosilanes for Plasma-

and Photo-CVDs: Search by Molecular Orbital Methods, Proc. of ISPC-8, 3, 1502 (1987).

- 13) H. Koinuma, M. Kawasaki, and K. Fueki: High Conductive a-Si : H/a-Si : H : F Superlattice Prepared by a Chemically Controlled Method, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 95, "Amorphous Silicon Semiconductors, Pure and Hydrogenated", ed. by A. Madan *et al.*, pp. 387-392 (1987).
- 14) M. Kawasaki, M. Matsuzaki, . Nakajima, Y. Yoshida, K. Fueki, and H. Koinuma: A Novel Deposition Concept for Amorphous Superlattices, *Nature*, 331, 153 (1988).

関連総説

- 1) 鯉沼秀臣, 夏秋寛厚: プラズマ CVD—機能性薄膜をつくる化学反応, 現代化学 pp. 28-37 (1985).
- 2) 鯉沼秀臣: 半導体光励起プロセス, 電子工業月報, 28 (2), pp. 46-53 (1986).
- 3) 鯉沼秀臣: アモルファスシリコンの分子設計, 化学工業, 37, 555 (1986).
- 4) 鯉沼秀臣, 川崎雅司: アモルファス半導体薄膜, 表面, 24, 522 (1986).
- 5) 鯉沼秀臣: アモルファス半導体太陽電池, 電気化学, 54, 923 (1986).
- 6) 鯉沼秀臣, 川崎雅司: 分子レベルで見た光励起プロセス, 応用物理, 56, 332 (1987).
- 7) 鯉沼秀臣: プラズマ—放電現象の化学と応用, 化学と教育, 35, 232 (1987).