

## 〔研究〕

# 微結晶シリコン膜成長表面における不純物の微視的役割 —大粒径化と低欠陥密度化—

## A Microscopic Role of Impurity on Growth Surface of Microcrystalline Silicon —Towards Larger Grain Size and Lower Defect Density—

亀井利浩 松田彰久  
T. KAMEI A. MATSUDA

Ultra clean plasma CVD (Chemical Vapor Deposition) process opens the doorway to clarify the role of impurities in the growth process of  $\mu\text{c-Si:H}$ . A reduction of impurity levels during the growth extends the temperature range for crystalline formation to lower side, i.e., high-crystallinity  $\mu\text{c-Si:H}$  formation even at room temperature, substantially reduces midgap defect density at  $200^\circ\text{C}$ , and enlarges crystalline grain size at  $350^\circ\text{C}$ . These results imply significant effects of impurities on crystalline formation, the surface of which is covered with hydrogen and thus can be considered to be chemically inactive. The crystalline-to-amorphous transition at higher temperature of  $\sim 450^\circ\text{C}$  is induced by a loss of surface hydrogen coverage due to thermal hydrogen desorption irrespective of the effect of oxygen impurity.

### § 1 はじめに

微結晶シリコン膜の製膜機構の本質は、その発見直後の段階で当所によってなされた系統的な仕事によって、ほぼ出尽くしてしまった感がある<sup>1)</sup>。～400 以下という低温プロセスでプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) により結晶シリコンが生成する過程では、成長表面の水素被覆、プラズマから供給されるイオン、および、原子状水素が重要であることがその時、既に指摘されている。ちょうど当時は、当所において推進された、“プロセス診断” という材料科学の新しいコンセプトにより、それまでブラック・ボックスであった反応性プラズマによろやくミクロなメスが入り始めた頃であった。微結晶シリコンの成果は、“プロセス診断” という材料科学の基礎研究が最も華やかな形で結実した成果であった。

しかしながら、微結晶シリコンは、ノンドープ膜であってもその電気特性が n 型の特性を示すことから、その後、ほとんど注目を浴びず、アモルファス・シリコン太陽電池の n, p のドープ層として使われるに留まった<sup>2)</sup>。この材料がその長い眠りから目を覚ますのは、1996年にスイスのヌシャテル大学が p-i-n オール微結晶の太陽電池で7.7%という高効率を

達成した時であった<sup>3)</sup>。通常の13.56MHzより励起周波数の高い100MHz前後のVHF帯域のプラズマを用いたことも重要であるが、むしろ、この仕事の本質は、微結晶シリコン膜は高純度化によりintrinsicになり、太陽電池の活性層として使えるということであった。すなわち、製膜時に微結晶シリコン膜中に含まれてしまう酸素、窒素などの不純物がドナーとして働くということであり、微結晶シリコン膜の太陽電池の活性層への適用には、不純物の低減が重要であることが示された。

それまでは、微結晶シリコンはアモルファス・シリコンと結晶シリコンから成る不均一な構造を持つので、これらのバンド・オフセットの非対称性により、そのn型の電気特性が説明されることがあった<sup>4)</sup>。しかし、実際には、その電気特性は酸素などの不純物に敏感であり、高純度化が不可欠であったのである。では、不純物は結晶成長にどのような影響を与えるのであろうか？不純物とは結晶にとって異物であるから、当然、結晶成長にも影響を与えそうであるが、表面が水素で終端された低温結晶成長では、成長表面が化学的に不活性化され、不純物の影響を受けにくいという議論もあり<sup>5)</sup>、はっきりしない。実際、スイスのヌシャテル大の微結晶シリコン膜も通常の膜より酸素濃度が1桁程

**KEY WORDS** : microcrystalline silicon, ultra clean plasma CVD process, impurity, crystalline grain size, defect density, surface hydrogen coverage, crystalline-to-amorphous transition

度低減されて、 $10^{18}\text{cm}^{-3}$ になっているが、結晶性の改善は見られていない<sup>3)</sup>。

本研究では、当所で最近開発したウルトラ・クリーン・プラズマ・プロセスを用いた更なる超高純度化により、水素で被われて成長する結晶に対する不純物の効果を詳細に調べた<sup>6,7)</sup>。また、低温結晶生成における水素被覆の重要性についても言及する。

## § 2 実験

微結晶シリコン膜は、平行平板の容量結合型のプラズマCVD装置において、水素希釈したシラン原料ガスをグロー放電により分解して、石英基板とFZ結晶シリコン基板上に堆積させた。製膜条件は圧力100mTorr、シラン流量1sccm、水素49sccm、RF電力密度 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。過度のイオン衝撃は結晶性を悪くするので、電力密度はできる限り下げた。このようなプラズマ条件の下で、基板温度を $25\sim 450$ まで変化させた。製膜速度は $\sim 0.1\text{\AA}/\text{s}$ で、膜厚は $\sim 1\mu\text{m}$ であった。装置の詳細は、別に譲る<sup>8)</sup>。

微結晶シリコン膜中の主要な不純物である酸素、炭素、窒素の濃度は二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) により調べた。膜の結晶性はラマン散乱、X線回折、断面TEMにより評価した。電極としてAlを膜に蒸着し、暗伝導度および、 $\text{AM}1.5\ 100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の白色光照射下での光伝導度を測定した。 $60$  から $130$  までの暗伝導度の温度変化から活性化エネルギーを求めた。中性のシリコン・ダングリング・ボンド欠陥は電子磁気共鳴 (Electron Spin Resonance: ESR) により求めた。なお、SIMSはFZ結晶シリコン上の膜について評価したが、その他の測定には石英基板上の膜を用いた。

## § 3 結果と議論

図1(a)に $200$  で製膜した微結晶シリコン膜の酸素、炭素、窒素濃度のSIMSによる深さ方向分析の結果を示す。結晶シリコン領域のシグナルは主に試料に吸着している不純物ガスと考えられるので、バックグラウンドとして差し引くと、酸素不純物の濃度は $5\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ 、炭素不純物の濃度は $6\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ 、窒素濃度は $3\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ と見積もられる。微結晶シリコン膜としては世界最高純度であるが、我々が以前、作製したアモルファスシリコン膜<sup>9)</sup>に比べると、酸素濃度で一桁程度高い。高い品質の微結晶シリコン膜を得るために、アモルファスシリコンに比べて、製膜速度が一桁低いので、壁から脱着してくる不純物ガスの寄与が増えるためと考えられる。図1(b)に示したのは、 $450$  で作製したシリコン薄膜に関する結果であり、酸素濃度 $5\times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 、炭素濃

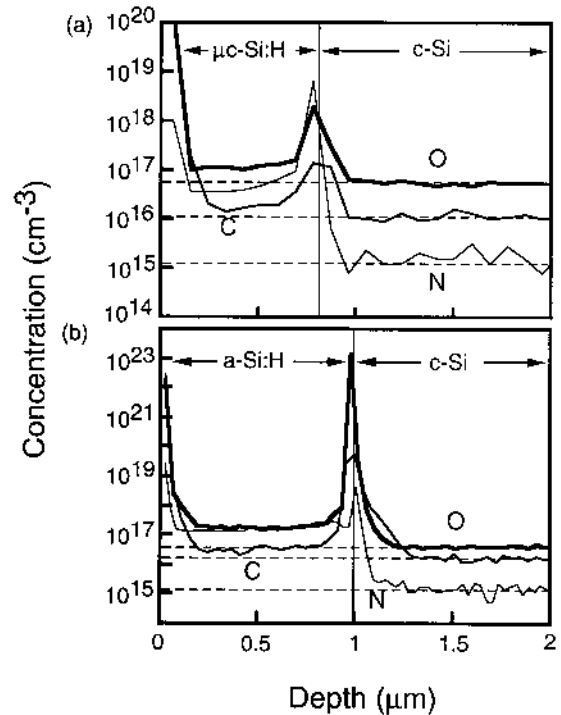


図1 (a)200 および(b)450 で作製したシリコン膜中の酸素、炭素、窒素濃度のSIMSによる深さ方向分析。

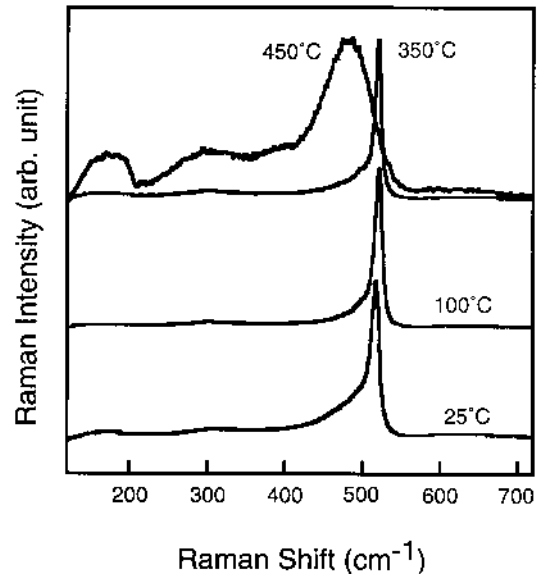


図2 室温、100、350、450 の各温度で作製したシリコン膜のラマンスペクトル。

度 $1\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ 、窒素濃度 $5\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ であった。

図2には各温度で作製した膜のラマン散乱スペクトルを示す。プロセスの超高純度化により、室温でも高い結晶性の微結晶シリコンが生成していることがわかる。(プロセスをクリーン化していない) 通常のプロセスの場合、今回用いたプラズマ条件(主に希釈率)では、微結晶シリコンが室温で生成することはない。つまり、成長表面が水素被覆

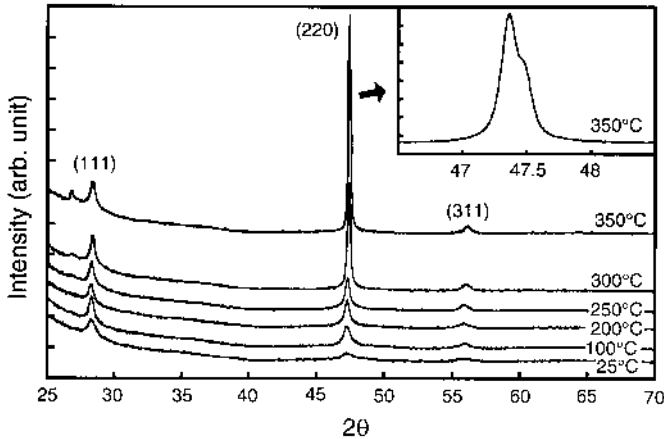


図3 各温度で作製した石英基板上の微結晶シリコン膜のX線回折パターン。挿入図内は、350°Cで作製した膜の(220)面からの回折の拡大図。

されていても、成長表面の不純物の存在が結晶核の発生を阻害することがわかる。また、室温から350°Cまでは高い結晶性をもった微結晶シリコンが生成しているが、450°Cではアモルファス・シリコンが生成する。

図3には室温から350°Cまでの微結晶シリコンのX線回折のパターンを示す。(220)面からの回折強度が基板温度とともに増大するのに対して、(111)、(311)の回折強度は基板温度にほとんど依存しない。この回折強度の増大に対応して、(220)配向した結晶粒の大きさは製膜温度350°Cで1000Åに達する(図4)。この時、粒径はシェラー法より求めた。大きな結晶粒ができてきていることは、図3の挿入図に示されている回折パターンにCu-K $\alpha_2$ 線からの肩が見られることから裏付けられる。図5は製膜温度350°Cで作製した時の大粒径の微結晶シリコンの断面TEM像(明視野像)である。中央部の円錐状の暗部は結晶粒に対応する。この結晶粒は膜の成長方向(縦方向)に7000~8000Å表面近傍では横方向に1000Åの大きさを持つことがわかる。明視野像では、結晶面が電子線に対して、ブラッグの条件を満たす角度になっていると、電子線が回折されてその部分が暗くなるが、ブラッグの条件からずれると、電子線は直進し、その結晶粒の部分は明部となる。明部の部分も高い結晶性をもつことは電子線回折からも確認されている。

製膜プロセスをクリーン化していない、これまでの微結晶シリコンでは結晶粒の大きさは、せいぜい1500Åあった<sup>1)</sup>。したがって、プロセスのウルトラ・クリーン化により低温結晶成長においても微結晶粒の径が増大することがわかるが、その微視的な機構ははっきりしていない。これまでの様々なプロセス診断の結果から、アモルファスシリコンが生成するようなシランのグロー放電でも、あるいは、微結晶シリコンが生成する、水素希釈したシランのグロー放電でも、基本的には主な反応前駆体はSiH<sub>3</sub>ラジカルであり<sup>10)</sup>、

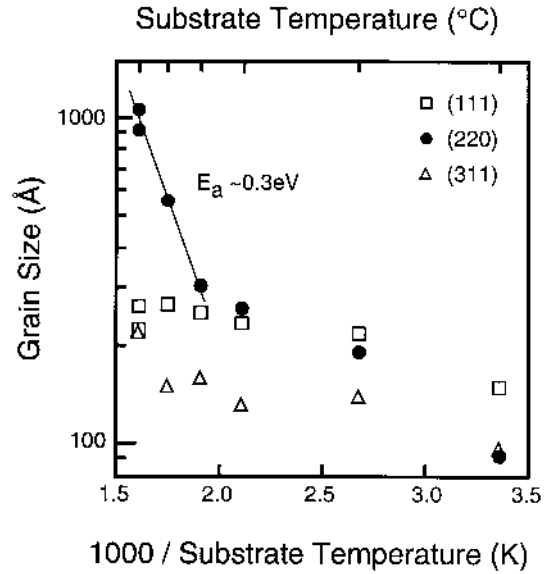


図4 シェラー法により求めた結晶粒径の製膜温度依存性。

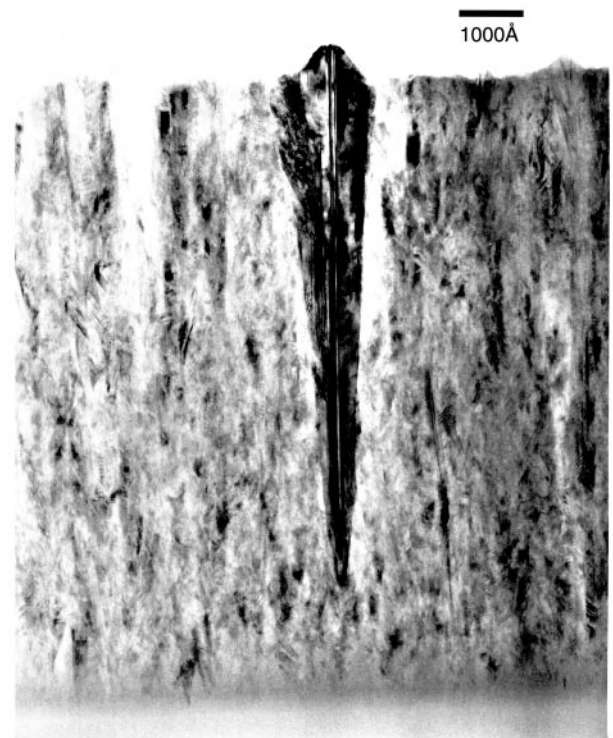
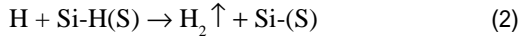
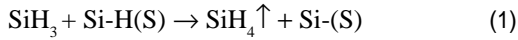


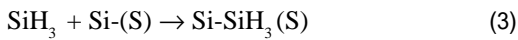
図5 350°Cで製膜した石英基板上の微結晶シリコン膜の断面TEM写真。

この時、膜の成長表面はほぼ全面が水素で終端されていると考えられている<sup>11,12)</sup>。熱CVDによるエピタキシャル成長の場合、水素終端はシリコン表面の反応性を抑える効果があるので、成長表面が水素終端されていれば不純物の影響を受けにくいという議論があった<sup>5)</sup>。しかし、プラズマCVDにおける水素終端は、表面水素の入れ替えを伴う動的な水

素末端であると考えられる。すなわち,  $\text{SiH}_3$  ラジカルあるいは水素原子によって, 表面の水素は引き抜かれ, 表面にダングリング・ボンドができる。



ここで,  $\text{Si-H(S)}$ ,  $\text{Si-(S)}$  はそれぞれ表面水素と表面ダングリング・ボンドを表す。このようにして, 表面に生成したダングリング・ボンドは, 他の  $\text{SiH}_3$  ラジカルあるいは水素原子によって終端される。



表面の水素終端はこれらの反応の均衡により, 保たれていて, したがって, 過渡的には表面のいたるところにダングリング・ボンドが生成していると考えられる。この結果, 水素終端されてはいても成長表面の反応性が高く, それゆえ, 不純物の効果も大きいと考えられる。

このような水素終端のダイナミックな側面は400 程度以下という低温における結晶の生成という側面からも重要である。つまり, アモルファス・シリコンにおいても微結晶シリコンにおいても膜の成長は  $\text{SiH}_3$  ラジカルがダングリング・ボンド・サイトへ付着することにより進行していると考えられ, 違うのは微結晶が生成する条件では, より多くの水素原子が表面にくるので, 反応(2)と(4)がより頻繁に起こるということである。この2つの反応は, 水素原子が水素分子になるエネルギーを放出する発熱反応<sup>13)</sup>, このエネルギーが  $\text{SiH}_3$  ラジカルの表面拡散を促進し, 結晶の生成をアシストしていると考えられる。

なぜ不純物が減ると, 結晶粒径が大きくなるのか, その微視的な機構ははっきりしない。しかしながら,  $\text{SiH}_3$  ラジカルの表面拡散長と結晶粒径との間には何らかの相関がありそうである。例えば, 表面に  $\text{Si-O-Si}$  のような不純物に関係するサイトがあって, これが  $\text{SiH}_3$  ラジカルの表面拡散を阻害していると考えると, 不純物が減ったことによって, 不純物サイト数が減り,  $\text{SiH}_3$  ラジカルの表面拡散長が伸び, 粒径が大きくなると考えられる。図4における, もうひとつの重要な側面は2種類の成長モードが存在することである。製膜温度が250 以下では結晶粒径は製膜温度に対して緩やかに増大するが, 250 を超えると急速に増大する。クリーン化されていない, 通常のプロセスでは, このような高温での結晶粒径の急速な増大は見られない<sup>1)</sup>。これらの

2種類の成長モードは, 成長表面の違いに対応していると考えられる。(100)表面が水素終端された時, その結合モードは  $\text{SiH}_2$  となるので,  $\text{SiH}_2$  モードが表面に現れる150 から200 で(100)エピタキシャル成長が最も起こりやすい<sup>14)</sup>, という議論から類推すると, 250 を境に表面水素の結合モードが  $\text{SiH}_2$  から  $\text{SiH}$  に変わり,  $\text{SiH}$  で水素被覆される(110)面への配向が起こると考えられる。

図1で示したように室温から350 までは高結晶性の微結晶シリコンが生成するが, 450 ではアモルファスシリコンが生成する。この高温での微結晶からアモルファスへの遷移の機構は, 昔から論争の的であった。Veprekらは, 彼等の主張するところのクリーン・システムを使うと600 まで結晶生成が可能であるのに対して, 高温でのアモルファス膜生成は故意にリークさせた時以外見られないことから, 不純物の効果であると主張している<sup>15)</sup>。しかしながら, 我々の開発したウルトラ・クリーン・プラズマ・プロセスにより, 450 で製膜した膜の不純物は, 酸素濃度  $1.4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , 炭素濃度  $1.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , 窒素濃度  $1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  に過ぎない(図1(b))。微結晶シリコンは, 酸素濃度が  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  台であっても生成することを考えれば, この程度の微量な不純物が結晶の生成を完全に阻害しているとは考えられない。では, なぜ450 程度の高温で結晶が生成しないのだろうか? エネルギー的には, 高温ではより結晶成長が促進されるはずである。しかし, 350 を超えると, 表面水素の熱脱離が起こり, 水素被覆率が低下する。表面を拡散している  $\text{SiH}_3$  ラジカルは, 熱的に生成したダングリング・ボンドにトラップされ, 平均拡散長が低下する。この結果,  $\text{SiH}_3$  ラジカルはエネルギー的に安定なサイトを見つけられなくなり, アモルファス・シリコンが生成すると考えられる。あるいは, 表面の水素被覆率が低下することにより, 水素の入れ替えに伴う(反応(2)と(4))発熱が低下することも関係しているかもしれない。しかしながら, 依然として, なぜ我々の結果とVeprekらの結果が一致しないのか, 分らない。Veprekらは化学輸送という方法を用いているので, 彼等の条件は, 実質的に我々の条件 ( $\text{SiH}_4/\text{H}_2=2 \text{ mol}\%$ ) より, 高い水素希釈率 ( $\text{SiH}_4/\text{H}_2=0.3 \text{ mol}\%$ ) の条件に相当するので, より高温まで水素被覆が保たれ, 高温まで結晶が生成するという議論は可能かもしれない。

図6には, 超高純度膜と通常の膜<sup>16)</sup>(製膜温度200 程度では酸素濃度  $\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) のそれぞれにおいて, スピン密度とフェルミ・エネルギー位置の製膜温度依存性を示している。両者とも, 200 近傍でスピン密度が最小値を示すことに変わりはないが, 特に, 注目したいのは, 200 近傍で比較した時に, フェルミ・エネルギーが伝導電子帯から0.3eV だけ下のレベルからミッドギャップに下がったにも関わらず, 中性欠陥密度がほぼ同じであることである。微結晶シ

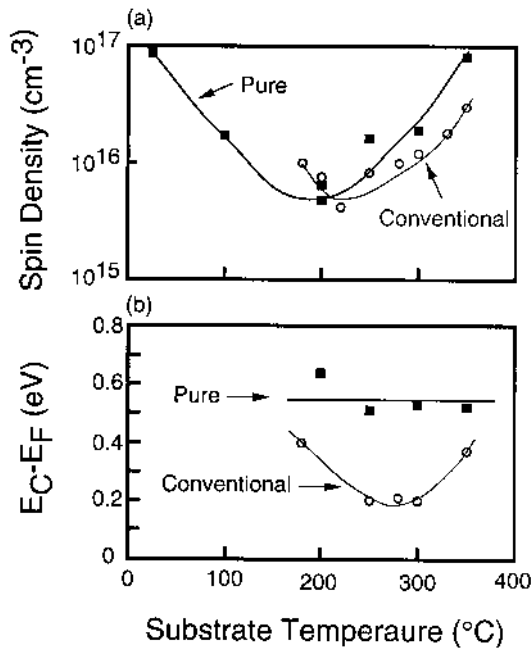


図6 超高純度膜と通常の膜<sup>16)</sup>それぞれの(a)スピンドensityと(b)フェルミ・エネルギー位置の製膜温度依存性。

シリコン膜の欠陥の起源についてはよく分かっていないが、アモルファス部分あるいは結晶粒界のシリコン・ダングリング・ボンドであると考えられている。したがって、アモルファス・シリコンと同様、中性欠陥だけでなく、欠陥準位に電子が占有していない、正に荷電した欠陥(D<sup>+</sup>)、あるいは、2個電子が占有した、負に荷電した欠陥(D<sup>-</sup>)があると考えられる。さらに、アモルファス・シリコンと同様に、電子相関は正であると考え、エネルギー準位はD<sup>-</sup>の方がD<sup>0</sup>より高いと言えるが、欠陥のサイトにも依存するので、これらの欠陥のエネルギー分布を仮定することになる。そうすると、欠陥の状態密度 (Density of States: DOS) 分布が同じである限り、フェルミ・エネルギーが伝導電子帯近傍からミッド・ギャップに下がると、D<sup>-</sup>が減少し、D<sup>0</sup>とD<sup>+</sup>が増加するはずである。つまり、フェルミ・エネルギーが下がった時に、D<sup>0</sup>が変わらないということは、D<sup>0</sup>, D<sup>0</sup>, D<sup>+</sup>を含めたトータルの欠陥密度が減少していることを示唆している。

#### § 4 結 論

ウルトラ・クリーン・プラズマ・プロセスによる微結晶シリコン膜の更なる高純度化により、結晶粒径が増大すること、結晶生成温度が低温側に広がること、そして、実質的に欠陥密度が低減されることを示した。成長表面が水素で被われていて、それ故、不純物に鈍感であるとも言われていた、シリコンの低温結晶成長においても不純物が大きな効果を持つことが分かった。しかしながら、450 付近の

高温で結晶生成が阻害されるのは、不純物ではなく、熱的な水素脱離による水素被覆の低下が原因と考えられる。

#### 謝 辞

有益な助言をして頂いた荒井和雄材料科学部長、近藤道雄、府川真、千田好彦の各氏に感謝する。

#### 参 考 文 献

- 1) A. Matsuda, J. Non-Cryst. Solids, 59&60 (1983) 767.
- 2) S. Guha, J. Yang, P. Nath, and M. Hack, Appl. Phys. Lett., 49 (1986) 218.
- 3) J. Meier, P. Torres, R. Platz, S. Dubali, U. Kroll, J. A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, Ch. Hof, D. Fischer, H. Keppner, A. Shah, K. D. Ufert, P. Giannoulis and J. Koehler, Mat. Res. Symp. Proc., 420 (1996) 3.
- 4) F. Finger, C. Malten, P. Hapke, R. Carius, R. Fluckiger and H. Wagner, Philos. Mag. Lett., 70 (1994) 247.
- 5) B. S. Meyerson, F. J. Himpsel, and K. J. Uram, Appl. Phys. Lett., 57 (1990) 1034.
- 6) T. Kamei, M. Kondo, and A. Matsuda, Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) L265.
- 7) T. Kamei, M. Fukawa, T. Nishimiya, M. Isomura, M. Kondo, and A. Matsuda, Mat. Res. Symp. Proc., *in press*.
- 8) T. Kamei and A. Matsuda, J. Vac. Sci. & Technol. A., *in press*.
- 9) T. Kamei, N. Hata, A. Matsuda, T. Uchiyama, S. Amano, K. Tsukamoto, Y. Yoshioka and T. Hirao: Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 2380.
- 10) N. Itabashi, K. Kato, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada, and E. Hirota, Jap. J. of Appl. Phys., 27(1988) L1565.
- 11) Y. Toyoshima, A. Matsuda, and K. Arai, J. of Non-Cryst. Solids, 164-166 (1993) 103.
- 12) A. Matsuda and T. Goto: Mat. Res. Symp. Proc. 164 (1990) 3.
- 13) S. Veprek, Z. Iqbal, and F. A. Sarott, Phil. Mag. B45 (1982) 137.
- 14) M. Kondo, T. Nishimiya, K. Saitoh, T. Ohe and A. Matsuda, Mat. Res. Symp. Proc., 467 (1997) 391.
- 15) S. Veprek, F. A. Sarott, and Ruckschlob, J. of Non-Cryst. Solids, 137&138 (1991) 733.
- 16) M. Kondo, T. Nishimiya, K. Saito, and A. Matsuda, J. of Non-Cryst. Solids, 227-230 (1998) 1031.

(1999. 3. 5 受付)

