

論文の内容の要旨

論文題目： テトラヘドラル系アモルファス薄膜の作製と構造評価、界面制御に関する研究

氏名： 東 和文

1. 緒言

テトラヘドラル系アモルファス薄膜、中でも Si、C 系薄膜は光起電力素子、液晶表示素子用薄膜トランジスタ等の半導体薄膜や、ハードディスク用極薄保護膜等として近年応用が盛んになってきた。実用化が先行しているが、デバイス特性に大きく影響する膜形成初期の構造や成膜機構、界面制御に関して必ずしも明確になっていないことが多い。本論文では、これらアモルファス薄膜を用いたデバイス性能の向上を目的として、平行平板型 RF プラズマ CVD 法、及び ECR プラズマ CVD 法を用いた a-Si:H、a-SiGe:H、微結晶 Si:H、a-C:H 薄膜の高速形成と膜構造評価、界面制御について検討した。Si 系半導体薄膜については pin 型光起電力素子の高効率、低コスト化を念頭に置き、 Si_2H_6 等を用いた i 層の高速形成と p/i 界面制御技術について検討した。また、長波長光を有効利用するための狭ギャップ材として a-SiGe:H、及び微結晶 Si:H の高速、高品質形成を検討した。次にこれら Si 系薄膜の成膜機構と対比させながら、近年ハードディスク分野で実用化が期待される数 nm 膜厚の極薄 a-C:H 保護膜について、成膜機構の解明による高密度、高硬度化の実現を目指した。更にナノメートルオーダーの極薄膜構造を評価する光学的手法についても検討した。

2. Si 系アモルファス薄膜の高速形成と界面制御

a-Si:H 膜の高速形成法としてまず Si_2H_6 を原料とした RF プラズマ CVD 法を検討した。 Si_2H_6 は低エネルギーで分解すると主にシリレンが発生し、得られた膜はポリシラン的で電気光学特性が低

下する。一方、高エネルギーで分解すると界面でのプラズマ損傷が問題となることが予想される。そこで下式(1)に示すように、単位 Si_2H_6 当たりで与える供給するエネルギーを定義することでプラズマパラメータをより明確にして条件最適化を行った結果、良好な電気光学特性維持に必要な供給エネルギーに閾値が存在するを見いだした。即ち、図1に示すように約 $100\text{kJ/g-Si}_2\text{H}_6$ 以下では供給エネルギー律速となり、それ以上では光導電率が飽和することがわかった。

$$\text{供給エネルギー (kJ/g-Si}_2\text{H}_6) = \frac{\text{印加電圧(kW)} \times \text{モル分率}}{[\text{ガス流量(sccm)}/60(\text{s})] \times [\text{平均分子量(g)}/22400(\text{cm}^3)]} \quad (1)$$

一方、pin型光起電力素子のi層形成初期にRFパワーが大きいと図2 No.2に示すようにp層にドーパされているB原子が界面付近で拡散する問題が生じる。そこで、成膜初期には流量、RFパワーともに小さい値でスタートし、供給エネルギーを 100kJ/g 以上に維持しながら徐々に流量、パワーを増加させることで図2 No.1のようにB原子の拡散を回避できることがわかった。

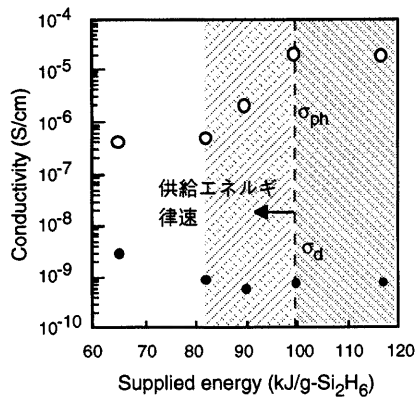


図1 導電率の供給エネルギー依存性

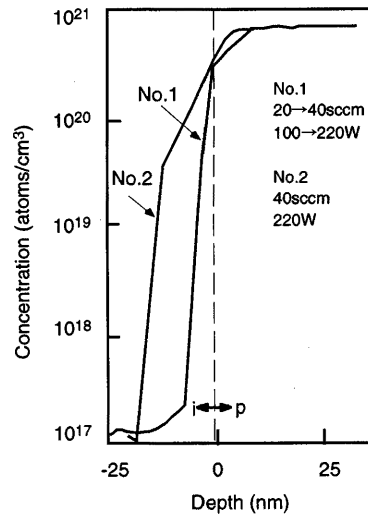


図2 SIMSによるp/i界面付近B原子プロファイル

次にこの流量、RFパワー傾斜成膜法を用い、傾斜時間を変えてpin型光起電力素子を作製

した。そのときの素子の分光感度曲線を図3に示す。図中傾斜成膜をしない場合には短絡電流値が小さく、変換効率も7%台に留まるが、30秒の傾斜部分を設けることで短絡電流値を増大させるこ

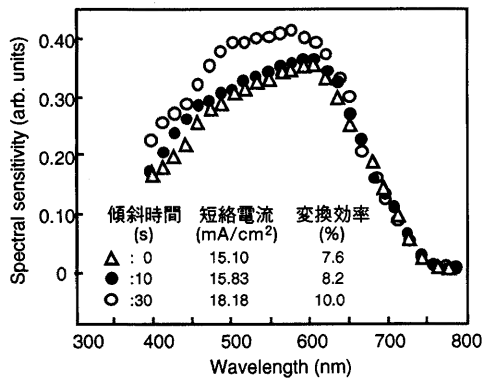


図3 i層初期流量、RFパワー傾斜時間を変えて作製した素子の分光感度曲線

とすることができた。この流量、RFパワー傾斜により波長 600nm 以下の短波長部分の感度が向上していることから、傾斜成膜法は光入射側、即ち p/i 界面でのキャリアの再結合を低減する効果があると推測される。傾斜時間 30s (図中○) の条件で、当時の'86NEDO委託研究目標である「i層成膜速度 1.5nm/s で変換効率 10% 」を達成した。

このように短波長感度は p/i 界面制御により可能となったが、長波長感度向上には特性の良い狭バンドギャップ材が必要である。本研究では RF プラズマ CVD 法を用いた微結晶シリコン ($\mu\text{-}$

Si:H) の高速形成、及び ECR プラズマ CVD 法による a-SiGe:H 膜形成を検討した。

$\mu\text{c-Si:H}$ 膜は光劣化現象が無く、光起電力素子材料として将来有望な狭ギャップ材であるが、成膜速度が大きな課題となっている。本研究では $\mu\text{c-Si:H}$ 膜形成時のプラズマ密度、電子温度を大きくすることで形成速度、結晶性ともに向上することを示した。但し電子温度の増大により気相での 2 次反応が起こりやすくなるため、反応生成物が膜中に取り込まれて不均一な膜になるという問題が新たに生じた。そこで、カソード電極を 480°C 程度の高温に加熱することによりカソード近傍の気相生成物を抑制し、成膜速度 0.5nm/s で結晶性の優れた $\mu\text{c-Si:H}$ 膜を得ることができた。更に GeF_4 を添加することで成長表面でのエッチングを促進し、結晶性を向上できることを明らかにした。

もう一つの狭ギャップ材として、ECR プラズマ CVD 法により a-SiGe:H 膜の高速形成を試みた。ECR 法は RF 法に比べてプラズマ密度が高いため、化学的性質の異なる多元系原料を均一に分解できると考え、高速高品質 a-SiGe:H 膜形成を検討した。マイクロ波パワーが低い領域では GeH_4 が優先的に分解し、プラズマ中の電子エネルギーが低下するために SiH_4 の分解にも影響を及ぼす。この場合膜中に $(\text{SiH}_2)_n$ 構造が増大し、光電特性は低下する。図 4 に示すように組成の制御性は良く、Ar、 H_2 希釈ガスに依らず導電率は E_g とほぼ一義的な対応をする。 H_2 希釈法で比較的低压、高パワーで成膜する事により、1nm/s 以上の高速で高品質膜を得ることができた。これまで良好な光電特性の a-SiGe:H 膜の作製が困難であったためその光劣化特性は未知であったが、本研究で初めて光劣化の Si/Ge 組成依存性について検討した。その結果、図 5 に示すように a-SiGe:H 膜の光劣化の度合いは E_g によって決まり、a-Si:H のように初期の光導電率には依らないことが明らかになった。

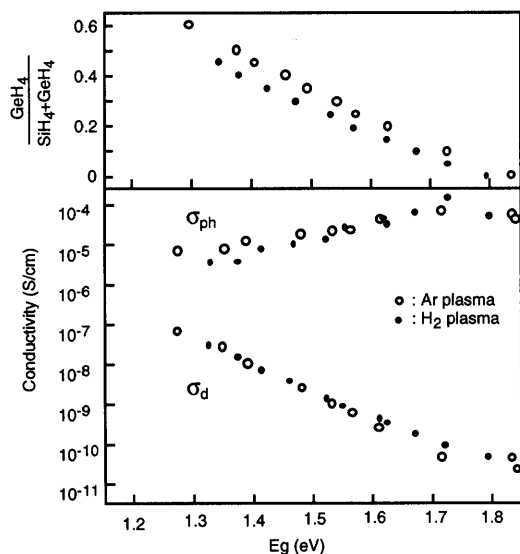


図 4 $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4$ 組成と E_g 、導電率の関係

また、a-Si:H に対して組成的に不連続であることがわかった。

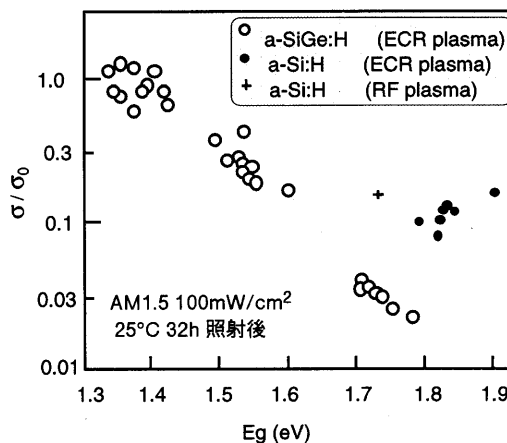


図 5 a-SiGe:H 膜の光劣化特性

3. a-C:H 極薄膜の構造評価と成膜機構

a-C:H 膜形成では Si 系膜形成と異なり、成膜法に依らず基板にかかる負のバイアス電圧が膜構造を決める重要なパラメータとなる。基板に向かって加速される C_2H_y イオンが受けるエネルギーと膜中への侵入深さをトーマス・フェルミポテンシャルを仮定して見積もったところ、C 原子 1 個当たりのエネルギーが 80-100eV の時に最表面から数原子層侵入する結果となった。一方で、種々の成膜法で形成した a-C:H、a-C 膜について C⁺エネルギーと膜応力の関係を調べると図 6 のように

成膜法に依らず約 80-100eV 程度の時に応力の最大値をとることがわかった。即ち C⁺イオンは表面から数原子層中まで入り込むことで局所的な応力が増加し膜は高密度化すると推測される。

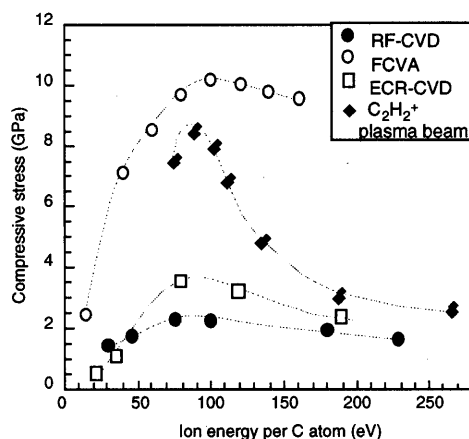


図6 成膜時C⁺エネルギーと内部応力の関係

最後に a-C:H 膜形成初期の膜構造について評価した。評価法として有効媒質近似法を応用し、ダイヤモンドとポリマー的カーボンの2つの誘電関数の記述により膜の sp³/sp² 比率を推測することがわかった。本法では成膜法に依らず初期ではほとんど sp² 構造であるが、膜厚増加とともに急激に sp³ が増加し、膜厚が 10nm を越えたあたりで飽和に近づくことがわかった。このことは、最表面では sp² が多く、膜厚増加に伴い表面の影響が小さくなるために sp³ が増大するものと思われる。

4. 結論

本研究では SiH₄、GeH₄、CH₄ という同じテトラヘドラル系アモルファス薄膜を形成する原料でありながら化学的に反応性の大きく異なるこれらのガスを原料として、RF プラズマ、ECR プラズマを用いた膜形成機構を検討した。Si 系では p/i 界面損傷回避と i 層高速形成を両立する光起電力素子の作製に成功し、長波長感度向上のための狭ギャップ材として微結晶 Si、a-SiGe:H の高品質高速形成膜を実現した。更に a-SiGe:H 膜の光劣化現象について初めて言及した。また、C 系では成膜法に依らず適度なエネルギーを有する C イオンが膜中に侵入することで膜の高密度化が起こる可能性を示した。同時に膜厚数 nm の膜構造を偏光パラメータで評価できる手法を確立した。ここで得られた Si 系、C 系アモルファス膜の知見は種々の成膜法における成膜機構の理解にも資するものであり、今後これらの膜の一層の特性向上の検討のために有益なものとする。

[発表状況]

- (1) K. Azuma, M. Tanaka, M. Nakatani, T. Shimada: Solar Energy Materials and Solar Cells, 29, 233-241 (1993)
- (2) 渡辺猛志、東和文、田中政博、中谷光雄、嶋田寿一: 電子写真 29, 133-137 (1990)
- (3) T. Watanabe, K. Azuma, M. Nakatani, T. Shimada: Jpn. J. Appl. Phys., 29, 1419-1425 (1990)
- (4) Y. Fukuda, Y. Sakuma, C. Fukai, Y. Fujimura, K. Azuma, H. Shirai: submitted to Thin Solid Films
- (5) H. Shirai, Y. Fukuda, T. Nakamura, K. AZUMA: Thin Solid Films, 350, 38-43 (1999)
- (6) K. Azuma, H. Shirai, T. Kouchi: Thin Solid Films 296, 72-75 (1997)
- (7) K. Azuma, H. Inaba, K. Tasaka, S. Fujimaki, H. Shirai: Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) 6427.
- (8) K. Azuma, H. Inaba, K. Tasaka, H. Shirai: Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) 6705.
- (9) 東和文、藤巻成彦、稲葉宏、白井肇: プラズマ応用科学 8, (2001) 2月公表予定
- (10) K. Azuma, M. Tanaka, T. Watanabe, M. Nakatani, T. Shimada: 19th PVSC, 558-563 (1987)
- (11) K. Azuma, T. Watanabe, M. Tanaka, M. Nakatani, T. Shimada: 20th PVSC, 143-148 (1988)