

ショートパルス・VHF プラズマ CVD 法による 高速・高品質 a-Si:H 膜成長技術

Film Growth of High Deposition-Rate, High Quality a-Si:H by Short Pulse VHF Plasma CVD Method

野 元 克 彦 ^{*1} Katsuhiko Nomoto	酒 井 道 ^{*1} Osamu Sakai	三 宮 仁 ^{*1} Hitoshi Sannomiya
高 木 小 枝 ^{*1} Sae Takagi	山 本 義 宏 ^{*2} Yoshihiro Yamamoto	富 田 孝 司 ^{*1} Takashi Tomita

要 旨

太陽光発電の本格的な市場拡大を図るため、バルク結晶型太陽電池に加え薄膜太陽電池の実用化に向けた開発が加速されている。非晶質（アモルファス）Si 薄膜太陽電池はその中でも最も期待されているが、市場投入には一層の高性能化・低コスト化が不可欠である。そのためには、その心臓部の光電変換膜アモルファスシリコン（a-Si:H）膜の高品質・高速成膜が最重要課題となっている。本稿では、その新しい高速成膜技術として、当部で開発して来たショートパルス VHF プラズマ CVD 技術（Short-pulse VHF p-CVD, S-VHF 法）が提案される。

Intensive development of thin film solar cells, as well as the bulk crystalline Si solar cells, is proceeding to meet the rapidly growing demand of solar photovoltaic cells. While amorphous Si type solar cells are considered to be the most promising among thin film solar cells, the market requires even higher performance and more cost-competitiveness. The most important issue is to establish a film growth technology for a-Si:H of high deposition rate and high quality. This article describes a novel a-Si:H growth technology called Short-pulse VHF plasma CVD method (S-VHF p-CVD) which we have developed.

まえがき

プラズマにより原料ガスを分解し、結晶ウエハやガラスなどの基板上に膜を堆積する技術は、プラズマ化学気相成長（p-CVD）法と呼ばれる。原料ガスにモノシラン（SiH₄）を用いて、a-Si:H 膜を堆積しその光電特性を最初に確認したのは、Chittick らの報告まで遡る¹⁾。この手法においてジボラン（B₂H₆）やホスフィン（PH₃）をドーピングガスとして用いた a-Si:H 膜の pn 制御が可能であることが示されて以来²⁾、薄膜半導体デバイスへの応用が急速に発展した。これは、この方法が低温（200℃）プロセスであり比較的大面積化が容易であったためである^{3) 4)}。

しかしながら、これまで、この手法でデバイス・クォリティの a-Si:H 膜が得られる成膜速度は～0.1nm/秒（～1%/秒）程度であった。本号でも指摘されているように太陽光発電の本格普及を目指すにはラインあたり年産 10MW 規模以上の量産が不可欠であり、そのためには従来より 1 桁早い 1 nm/秒（10%/秒）程度の成膜速度が望まれる。

本稿では、そのための新しい成膜技術として、プラズマのダイナミクスを数 μsec～数十 μsec のスケールで時間制御し、従来より 1 桁早い成膜速度での膜構造制御・品質向上を可能としたショートパルス VHF プラズマ CVD 法について、その原理、膜構造と電気的性質、プラズマのモデル化について言及する。

1. 原理

従来、プラズマ CVD 法により a-Si:H 膜を高速成長（～1 nm/秒）させると、プラズマ中にサブミクロン程度の微粒子（パウダー）が発生し、膜質や歩留まりの低下、又、装置のメンテナンス頻度が多くなるなど

^{*1} 電子部品事業本部ソーラーシステム事業部
CVI8002 プロジェクトチーム

^{*2} 液晶天理開発本部 D001 プロジェクトチーム

表 1 シラン関連活性種の反応速度定数と寿命

Table 1 Rate constants values [7] and estimated life times of silane-related radicals.

プロセス	反応速度定数 (cm^3/S)	寿命 (μsec)
A) $\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$	1×10^{-11}	$\text{SiH}^2: 7$
B) $\text{SiH}_4 + \text{SiH} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5$	2.5×10^{-12}	$\text{SiH}^2: 18\#$
C) $\text{SiH}_4 + \text{SiH} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	1.7×10^{-12}	

寿命は次式による計算値: $1 / [(\text{反応速度定数}) \times N_{\text{SiH}_4}] \text{SiH:}$
 $18\#; b), c)$ 双方の経路を経た場合の計算値

の問題が指摘されていた。このようなプロセス上の課題解決のため、 $200 \mu\text{sec} \sim 500 \mu\text{sec}$ のタイムスケールで、プラズマを励起する RF パワーを ON, OFF し、プラズマ中でのパウダーの成長を抑えることが可能であることが最近報告されている^{5), 6)}。これらの研究によりプロセス上の課題は大きく改善されることが期待されたが、堆積された膜の構造やそれに伴う電子物性についてはほとんど研究がなされていなかった。

我々はプラズマ中での素過程に着目し、シリコン関連活性種 SiH_2, SiH が母ガス (原料ガス) の SiH_4 と反応しダイマー (2 量体) やトリマー (3 量体) と進んでいく時間スケールがおおよそ数 $\mu\text{sec} \sim$ 数十 μsec と見積もることができること (表 1) から、この時間スケールで高速成膜条件下のプラズマを制御すれば、前述のような Si の重合したクラスター化分子の膜成長への寄与を抑え、膜構造とそれにともなう電子物性の向上が期待できると考えた。

この考え方に立って、数 $\mu\text{sec} \sim$ 数十 μsec という非常に短い時間内に高密度のプラズマを生成するため、プラズマの励起周波数は高密度プラズマ生成に有効な 27.12MHz 以上の VHF 帯とし^{9), 10), 11)}、これにパルス発振回路を設けてショートパルス化 VHF の励起電源とした。

2. 膜構造と電気的性質

実験は、前述のショートパルス VHF 励起電源を接続し、充分な整合回路を介在させて放電空間以外での VHF パワーの損失を極小化した容量結合・平行平板型プラズマ CVD システムを用いて行った。その他装置及び成膜条件については文献¹²⁾を参照いただきたい。

プラズマ発光分光解析 (OES) にはオプティカルファイバーにより導光する多チャンネルフォトダイオード検知システムを用い、膜構造解析には結晶 Si 基板上に成長させた膜を赤外吸収分光法 (FTIR) で、光・暗導電率は Corning#7059 ガラス基板上に成膜した

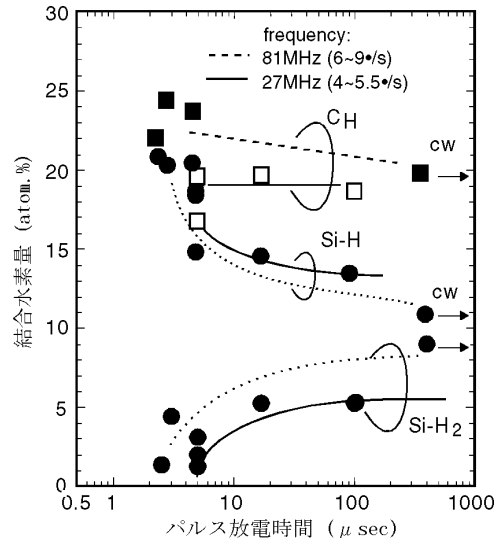

 図 1 プラズマ OFF 時間一定 (50 μsec) の場合における水素結合状態のプラズマ ON 時間依存性

Fig.1 Dependence of bonded hydrogen content in films on the deposition parameter of the plasma-on time with constant plasma-off time (50 μsec).

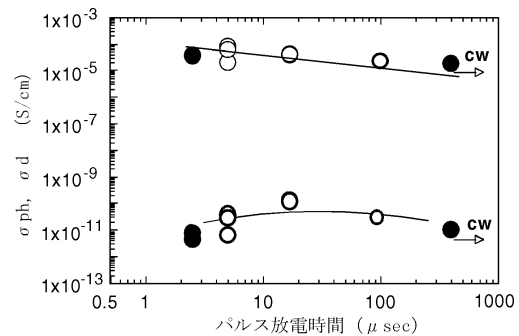

 図 2 プラズマ OFF 時間一定 (50 μsec) の場合における光導電率および暗導電率のプラズマ ON 時間依存性

Fig.2 Dependence of photo conductivity (σ_{ph}) and dark conductivity (σ_d) ratio on the plasma-on time with constant plasma-off time (50 μsec).

膜にコプラナー型電極を形成し評価した。但し、光源はソーラーシミュレータ AM1.5, 100mW/cm² である。

図 1 は、膜構造解析結果を示したもので、横軸は成膜時のプラズマ ON 時間、縦軸は膜中の結合水素量である。膜構造を疎なものとし膜品質を低下させると考えられる Si に 2 つの水素が結合した Si-H₂ モードはプラズマ ON 時間が 10 μsec 程度から減少し始める。この時、膜の電気的特性は、図 2 に示したようにプラズマ ON 時間が短くなるにつれ光導電率は向上していくことが分かる。以上の結果を膜の品質と関連が深い光 / 暗導電率比、Si-H₂ 結合水素量を縦軸として表わ

したのが図3であり、プラズマON時間が10 μ sec程度以下で、明らかにSi-H2モードは減少し、これにつれて光/暗導電率は7桁程度まで向上している。

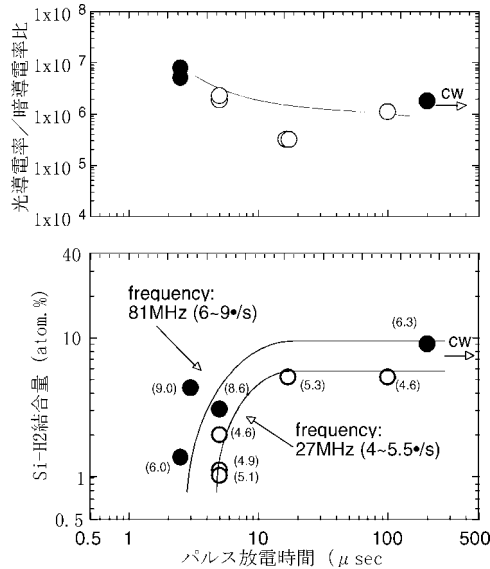


図3 (a) プラズマOFF時間一定(50 μ sec)の場合における光導電率(σ_{ph})と暗導電率(σ_d)比のプラズマON時間依存性
(b) プラズマOFF時間一定(50 μ sec)の場合における水素結合量(Si-H2モード)のプラズマON時間依存性
弧内の数値は成膜速度

Fig.3 (a) Dependence of photo conductivity (σ_{ph}) to dark conductivity (σ_d) ratio on the plasma-on time with constant plasma-off time (50msec).
(b) Dependence of bonded hydrogen (dihydride mode Si-H2) on the plasma-on time with constant plasma-off time (50msec).
The inset values in the brackets in Fig.3(b) indicate deposition rates ($\text{\AA}/\text{sec}$) of the corresponding films.

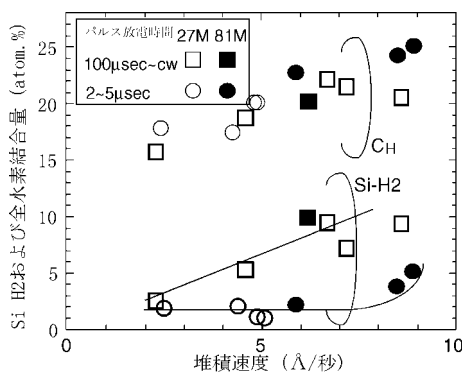


図4 膜中水素結合量のa-Si:H膜成膜速度依存性
Fig.4 Bonded hydrogen content in films plotted against a-Si:H film deposition rates.

以上の一連の実験データを横軸成膜速度としてプロットしたものが図4である。特に励起周波数81.36MHzで2-5 μ secにショートパルス化したものは成膜速度が1 nm/sec近くでもSi-H2モードを低く抑えることができた。

3. プラズマのモデル化

プラズマを目視観察すると、プラズマON時間5 μ secに比べ、例えば100 μ secと長くなると、いわゆる両シース間のプラズマ中央部が明るく見える。これは、長いプラズマON時間中に短寿命のSiHやSiH2の活性種が母ガスのSiH4との反応を繰り返してクラスター化分子あるいは微粒子が成長、これが負イオン化しこの周りに形成される電界領域でも活性種生成¹³⁾が活発化するため明るく観測されると推察される。逆に、5 μ secのプラズマON時間では両シース間は相対的に暗く、多くの活性種はカソード直上のシース電界で生成され、基板が設置されているアノード電極まで遠い距離を輸送されることが必要となる。

このあたりの状況をプラズマ発光分光(OES)により定量的に調べた。図5は、縦軸にSiH*活性種の発光強度を、横軸成膜速度に対してプロットしたものである(但し、この発光強度はプラズマ空間の平均化したものを検出している)。この図より、プラズマON時間5 μ secの場合には、100 μ secの場合と同じ成膜速度を得るのに、より強いSiH*活性種の生成を必要としている。逆に言えば、このことは、プラズマON時間5 μ secの場合、生成された活性種が基板に到達するまでの輸送中に、短寿命のSiHやSiH2が母ガスSiH4との再結合過程で失われこのような短寿命活性種の膜成長への寄与が相対的に少なくなることを意味する。

即ち、2.のところで述べたプラズマON時間を数 μ sec ~ 数十 μ sec以下に制御することにより、高速成

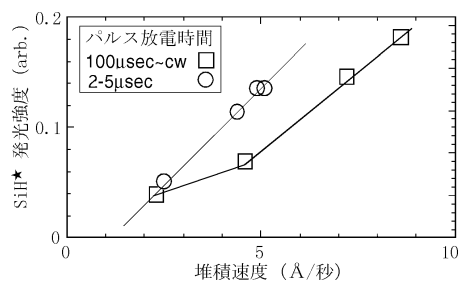


図5 SiH 発光強度のa-Si:H膜成膜速度依存性
(成膜条件は図4と同条件)

Fig.5 Optical emission intensity of SiH radicals as a function of deposition rate. The deposition condition is the same in Fig.4.

膜条件下で膜構造の改善、電気的性質の向上が実現されたのは、ショートパルス化によりクラスター化分子あるいは微粒子の生成を抑制し、これらの膜中への取り込みを抑えると同時に、活性種の輸送過程で緻密な膜成長が期待される長寿命 SiH₃ 活性種が相対的に選択されたためと考えることができる（図 6）。

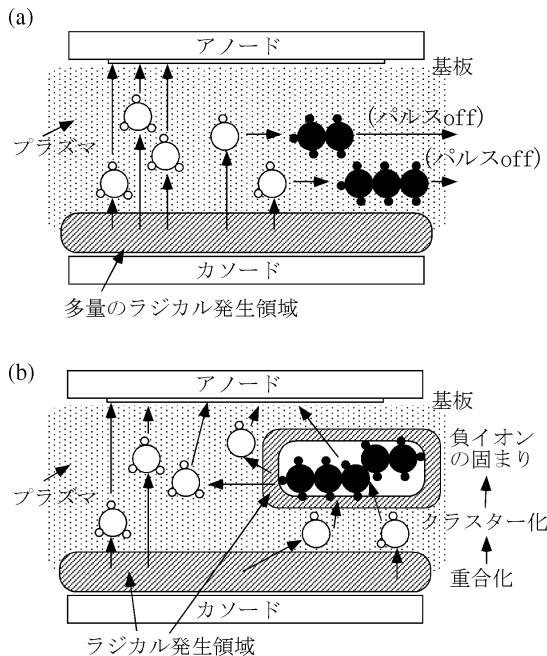


図 6 SiH₄ プラズマのショートパルス化の効果
(a) プラズマ ON 時間 5 μ 秒の場合のプラズマモデル
(b) プラズマ ON 時間 100 μ 秒の場合のプラズマモデル

Fig.6 Schematic illustration of the effect of short pulsed discharge on SiH₄ plasmas.

- (a) plasma model in the case of plasma-on time of 5 μsec.
(b) plasma model in the case of plasma-on time of 100 μsec.

むすび

(1) 10MW/y 規模以上の量産に不可欠な、高品質 a-Si:H 光電変換膜の新しい高速成長技術として、プラズマを数 μ sec ~ 数十 μ sec でパルス

化するショートパルス VHF プラズマ CVD (Short-pulse VHF p-CVD, 略して S・VHF) 法を提案し、この手法が従来に比べ 1 桁早い成膜速度 (~ 1 nm/ 秒) で膜構造・電気的性質の向上に有効であることを示した。

(2) S・VHF p-CVD 法におけるプラズマのモデル化を試み、膜構造・電気的性質の向上には、ショートパルス化によるクラスター化分子の膜成長への寄与を低減する効果と同時に、緻密な膜成長が期待される長寿命活性種の選択効果が考えられることを明らかにした。

参考文献

- 1) R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H.F. Sterling, J. Electrochem. Soc., SOLID STATE SCIENCE, 116, 77 (1969).
- 2) W.E. Spear and P.G. LeComber, Solid State Communication, 17, 1193 (1975).
- 3) D.E. Carson and C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett., 28, 671 (1976).
- 4) P.G. LeComber, W.E. Spear and A. Gaith, Electron. Lett., 15, 179 (1979).
- 5) Y. Watanabe, M. Shiratani, Y. Kubo, I. Ogawa and S. Ogi, Appl. Phys. Lett., 53, 1263 (1988).
- 6) Y. Watanabe, M. Shiratani and H. Makino, Appl. Phys. Lett., 57, 1616 (1990).
- 7) M.J. Kushner, J. Appl. Phys., 63, 2532 (1988).
- 8) J. Perrin, O. Leroy and M.C. Bordage, Contrib. Plasma Physics, 36, 3 (1996).
- 9) M. Surendra and D.B. Graves, Appl. Phys. Lett., 59, 2091 (1991).
- 10) A.A. Howling, J.-L. Dorier, Ch. Hollenstein, U. Kroll and F. Finger, J. Vac. Sci. Technol., A10, 1080 (1992).
- 11) S. Oda, Plasma Sources Sci. Technol., 2, 26 (1993).
- 12) K. Nomoto, O. Sakai, H. Sannomiya, S. Takagi, Y. Yamamoto and T. Tomita, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona, Spain (1997).
- 13) J. Perrin (G. Bruno et al. ed.), " Plasma Deposition of Amorphous Silicon-Based Materials " p.182 (Academic Press, San Diego, 1995).

(1998年2月18日受理)