

Si 薄膜形成技術の新展開

東京工業大学 総合理工学研究科 白井 肇
清水 勇

Recent progress in the fabrication of Si-network

Hajime Shirai and Isamu Shimizu

Tokyo Institute of Technology
The Graduate School at Nagatsuta

1. 序

水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)を中心としたアモルファス半導体は、1975年にSpearらにより、価電子制御が成功して以来、新しい電子材料として注目され、この10年来、太陽電池、液晶駆動用の薄膜トランジスタ(TFT)、感光体ドラム、センサー等への応用を目的に、a-Si:H膜自体の高品質化の検討、及び薄膜素子の効率の向上へと、多くの研究者達によって多大な努力が払われてきた¹⁾。

一般にa-Si:Hの代表的な製膜法は、SiH₄等の原料ガスをグロー放電で分解するプラズマ誘起CVD(PE-CVD)で、通常250℃程度の半導体プロセスとしては、比較的低い基板温度で高品質膜が作成できる。このようにして作成されたa-Si:H膜の電子状態密度(DOS)の概念図をFig. 1に示す。結晶(c-Si)のDOSに比べて、アモルファス物質であるがゆえに、局在準位密度がエネルギー的に連続的に存在し、その分布は一般に指数関数型分布として抽象されている。光学ギャップ(E_g)は、1.7eVから1.8eVで作成法によって若干異なる。禁制帯中央付近のDOSは、ダングリングボンドに起因するもので、デバイスに利用されて

いる高品質膜でも10¹⁵cm⁻³程度存在する、一方価電子帯端からの指数関数型の局在準位密度は、主にSi-Si結合角のsp³混成軌道からの乱れを反映し、通常の高品質膜でも50meV程度存在する。これらの局在準位の存在は、少数キャリア(正孔)の輸送特性を阻害する主要原因となり、この材料のデバイス応用のより一層の向上を考える場合、

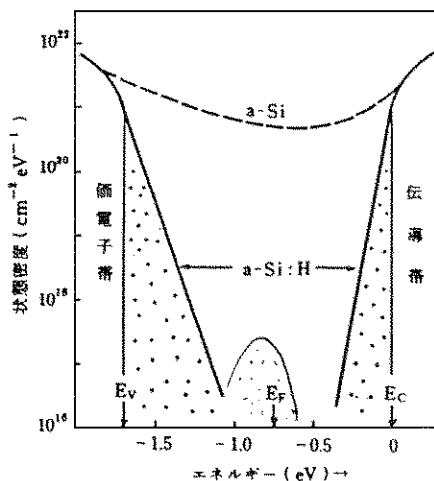


Fig. 1. Density of states (DoS) in a-Si:H

一つの大きな問題となっている。また光照射による不安定性、すなわち光劣化現象 (Staebler-Wronski 効果) も解消が急がれる問題として挙げられる²⁾。

こうした問題に対して、従来の研究開発の継続に加え、最近では a-Si:H の製膜技術の延長として、移動度の向上が期待でき、且つ a-Si:H 作成時の低温プロセスの利点を維持したまま、デバイス応用可能な新材料として微結晶シリコン ($\mu\text{c-Si}$)/多結晶シリコン (poly-Si) に関する研究へと展開されつつある。即ち 4 配位テトラヘドラ系 Si 元素を、アモルファスから $\mu\text{c-Si}$ 、更には結晶へと 300°C 程度の低温プロセスでそのネットワーク構造を自由に制御する技術開発に強い関心がよせられている。同時にこうした $\mu\text{c-Si}$ の核発生の機構の理解は、a-Si:H 系薄膜の成長を理解し、その制御手段を探る上でも重要な知見である。

このような観点から、製膜技術の研究開発の最近の動向を以下の項目に沿って概観する。

- (1) 成膜機構/プラズマ化学と表面反応の検討
- (2) 新しい成膜法への展開/基板反応制御パラメータ
- (3) $\mu\text{c-Si}$ /poly-Si の作成とその制御機構

2. 成膜機構/プラズマ化学と表面反応の検討

a-Si:H 及び Si 系合金の成膜技術としては、先に述べたようにプラズマ誘起-CVD が主体でこれまでに多くの知識の蓄積が積まれていることは言

うまでもない。したがって、生産技術の進展に不可欠な SiH_4 (Si_2H_6 等) に関する反応性プラズマの定量的理解とその制御が必要であり、多くの努力がこの問題に傾注されてきた。

反応性プラズマにおいては、元来複雑な分子、原子の励起/緩和過程を含むプラズマに加え、励起分子の分解及びそれに基づく衝突の結果生ずる化学反応、エネルギー移動など多岐に渡る現象が混在し、極めて複雑である。しかし成膜の鍵となる部分だけでも定量的に把握することは、今後生産技術の拡大、安定化を考える上で不可欠であり、その一步として成膜に関する主要な中間種と目される中性ラジカル (SiH , SiH_2 , SiH_3) プラズマ内での濃度が定量的に測定され、その結果、反応定数、拡散定数などが確実に把握され始めると大きな成果が挙げられつつ有る。特に高品質 a-Si:H 成膜の前駆体と目される SiH_3 に関しては、IR diode laser spectroscopy (IR-DLS) で測定可能なことが確認され、その後 Gotoh により、Fig. 2 に示すような成膜装置に設置され、in-situ で SiH_3 濃度が実測され構造解明に重要な手係を与えた。その実測例を堆積速度との相関を Fig. 3 に示す³⁾。この測定結果より、 SiH_3 が成膜前駆体である事が明快に示され、その濃度は OES で測定した Si^* と比例している事から、この実験条件の範囲

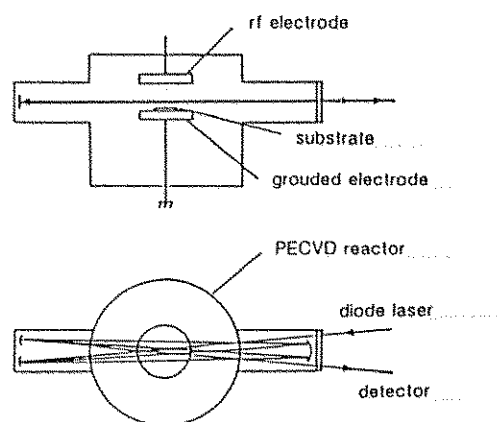


Fig. 2. The apparatus of IR-DLS.

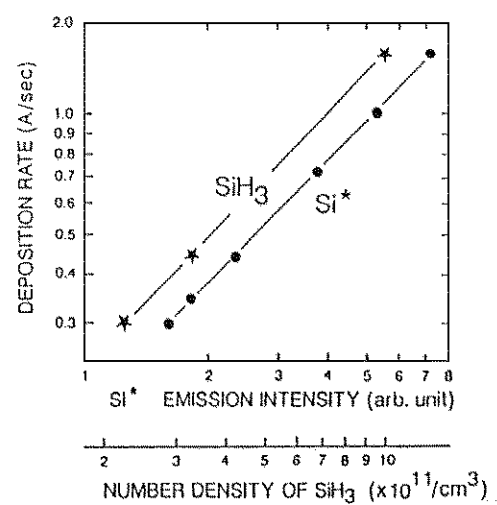


Fig. 3. Deposition rate plotted against the number density of SiH_3 .

においては SiH_4 の電子衝突の結果生ずる分解生成物が主要な生成反応と予想される。この他 Si , SiH に関しては, LIF , SiH_2 に関しては, CW laser resonance absorption での実測が報告されている⁴⁾。この様に, 中間化学種が定量的に捉えられると, 予想される反応素過程の定数が求められ, 延いてはプラズマ内のモデリングが可能となる。このプラズマ内でのモデリングに関しては, 簡単な拡散モデルか高次の相互作用を取込んだ (Monte carlo 解析), 及び次元のボルツマンモデルの採用が検討されている⁵⁾。今後気相における反応性プラズマのモデリングに関するデータベースは更に多様な情報を集積される事が期待される。

また膜堆積と直接関連の深いこれらの中性ラジカルの基板までの輸送拡散過程については, 気相におけるラジカル分布をモデル解析し, 膜堆積, 成膜装置設計の指針を得るための, シミュレーションが相応の信頼性を持って実行が可能になってきた⁶⁾。更にこれらの数値解析を裏付ける為のラジカル空間分布の計測に関する実験方法にも多くの工夫が加えられている。その中で反応性プラズマ内を乱さない程度にガラスファイバー細線を電極に対して垂直に導入し, 成膜後 SEM によりファイバー断面観察を行うことによって, 前駆体のプラズマ内での空間分布を探る方法である, Gallagher らは, この方法を用いて, プラズマ内での

前駆体の空間分布を実測し, 拡散モデルの沿った数値解析から, 前駆体生成の化学反応で, プラズマ端付近に SiH_4 からの原子状水素による引き抜き反応による SiH_3 生成の寄与が認められることを推測している⁷⁾。

これらの気相反応によって形成された前駆体は基板上に輸送され, 付着水素脱離を伴う網目形成反応によって, a-Si: H を生成する。この不均一反応は, 膜質を決定する直接的な過程であると同時に, 多原子が関わる化学反応でも有り, その観察と解析が成膜技術で最も重要であるばかりでなく, 新しい化学領域としても興味が持たれる。

この領域において, 最近定量的なデータの採集とそれを基礎とした解析および方針の決定の芽が生れ始めた。松田らは, Schmitt らによって開発された grid 法及び Tsai らによって a-Si: H 膜堆積に応用された Step coverage 測定法によって, 前駆体 (SiH_3) の基板への付着過程を定量的に検討した。その付着過程は前駆体の反射 ($1-\beta$) 過程とその後の膜としての付着割合 (s) とで表現され, それぞれ, β , s について, 基板温度の関数として, 高品質膜作成条件及び $\mu\text{c-Si: H}$ 作成条件について求められた⁸⁾ (Fig. 4 参照)。両者の挙動には大きな差が見られる。即ち, 前駆体の種類と共に, 成膜条件によりおおきな差があり, その影響によって形成された網目構造が著しく異なることが示

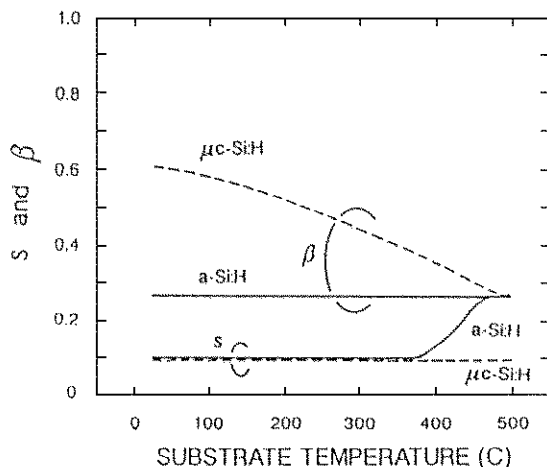


Fig. 4. S and β plotted as a function of the substrate temperature for a-Si: H and $\mu\text{c-Si: H}$.

された。

3. 新しい成膜法への展開/

基板反応制御パラメータ

上記の過程は、気相中での前駆体の輸送過程、ならびに付着過程を主に論じたものであるが、これらの結果は、必ずしも前駆体の付着過程とその後の水素脱離を伴う Si 網目構造形成過程に分離したものではなく、基板上的化学反応の一断面を観たもので、これから全てを予測することは不適当である。

従ってより直接的に基板上での化学反応を考察する為に、in-situ での観測が多くの手法と工夫で行われている。Spectroscopic Ellipsometry に加え、in-situ Ellipsometry による観測は堆積超薄膜層が bulk と異なる構造であることを示している⁹⁾。特に最近では、10 から 100 Å の膜堆積初期層の情報に興味を持たれつつある。また堆積表面近傍の in-situ 観測手段として有望視されている偏光変調反射型赤外吸収スペクトル測定に関しても新

しい展開が認められた。豊島らは、この方法を膜堆積装置に設置し、赤外吸収より判別される SiH、SiH₂ モードの吸収量を堆積時間の関数として得ている¹⁰⁾。ここで特徴的なことは、膜厚 10 Å 以下相当する SiH 生成のための誘導期が存在することと、SiH₂ 吸収の増加から明かなように、この測定法では、10 Å 程度に相当する領域に測定感度が向上することが予想された。

また基板上での化学反応過程は前駆体の種類ばかりでなく、付着する表面での化学的活性、形状など化学反応に関与する多くの影響因子によってその構造が形成される。そこで、基板上への付着後の水素の脱離を伴う Si 網目形成反応過程を膜残留水素量 (C_H) と Si 網目構造に関して考察する試みが行われた。この際基板上の化学反応の促進は基板温度 (T_s) とともにマイクロ波プラズマで独立に生成された原子状水素が用いられた¹¹⁾。それらの結果をまとめると、原子状水素は基板上で水素脱離を促進し、その効果は前駆体にフッ素を含むラジカル、SiH_nF_m (n + m ≤ 3) を用いるとき、

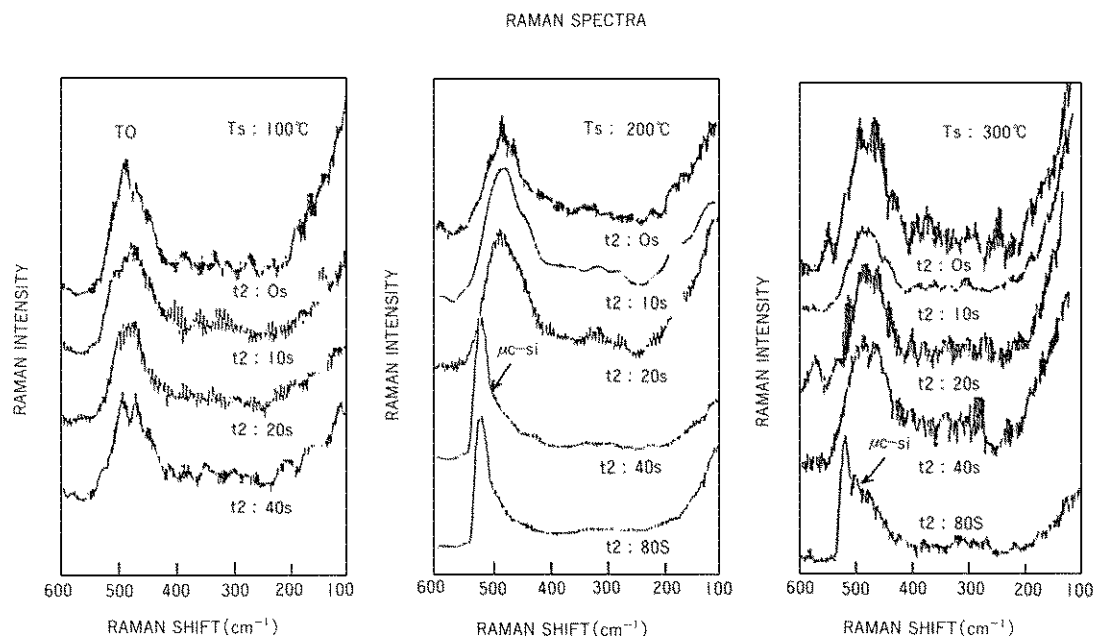


Fig. 5. Changes of Raman spectra with the exposure time of atomic hydrogen as a parameter at different substrate temperature (T_s).

特に著しい効果をもたらす。また原子状水素による膜中水素の脱離により、Si 網目構造は緻密化、ラマンスペクトルの TO-like のモードのバンド幅、即ち結合角の揺らぎ ($\Delta\theta$) の低減が促進される。SiH₄ を原料とした場合には、高品質膜作成条件 (CVD-like) では原料状水素流の増加によっても、 $\mu\text{c-Si}$ 形成は認められないが、RF 電力を高く、SiH₄ の供給律速条件 (PVD-like) では、アモルファスから $\mu\text{c-Si}$ へと相転移が明確に観測され、この事は、結晶化には基板上での前駆体により形成される Si 網目一次構造とそれに加わる原子状水素の滲透による固相状態での構造緩和の可能性を示唆する。即ち基板温度以外に新たに、基板上での化学反応制御因子として、原子状水素流が有効であることが提案された¹²⁾。

a-Si:H 及びその合金系 (a-SiGe_x, a-SiC_x) の光電性及びその安定性の相応の向上に対して、特に最近では Si 網目構造をより緻密化し、Si 主骨格の中に形成される void/small void あるいは (SiH₂)_n モード結合に関わるサブマトリックスの存在を成膜時においてなるべく低減することが一つの指針として考えられている。しかしこれまでの PE-CVD 法で形成された a-Si:H 膜の特性において Stutzmann が指摘するように、欠陥、及び深い準位に相当する価電子帯近傍の tail state energy は、ともに Fig. 6 に示すように、基板温度、及びアニール温度に対して極小値を示し、水

素脱離を促進し、 $T_s(T_a) < 600\text{ K}$ の領域で緻密な Si 主骨格を作らない限り、これ以上の E_0 、及び N_a の低下はあたかも望めないがごときの様相が示されている¹³⁾。

従って、基板温度の上昇以外による、Si 網目構造を緻密化する為の手法の検討に興味を持たれる。Shimizu らは、先にも述べた原子状水素流のもとに SiH₄ の流入量を周期的に導入/遮断を繰返すことで、a-Si:H 中の残留水素量を有効に低減できることを見出した。その結果、CVD-like な条件化においても、Fig. 5 に示すように Si 主骨格を $T_s \sim 200\text{ C}$ という低温にもかかわらず、結晶相まで制御できることを見出した。これは原子状水素によるアニーリング効果ともよべるもので、「化学アニーリング効果」と名づけた。即ち原子状水素の Si 骨格への強い滲透性と、加熱による水素脱離効果という hydrogenation/dehydrogenation の可逆反応過程をその滲透可能な膜厚 ($< 100\text{ A}$) を選んで繰返し、Si 網目構造の緻密化を図るものである。

この相に作成したパラメータを変調する試みとして、原料ガスの供給の他に、RF、又は DC 電界のパルス化することにより PD-CVD 法が吉田らのようににより提案された。マイクロ波のパルスプラズマを $760\text{ }\mu\text{s}$ 程度の duty で繰返すと $T_s \sim 120\text{ C}$ 程度で高品質な a-Si:H 膜が堆積され、Si 網目形成温度の低減が可能なが報告されている

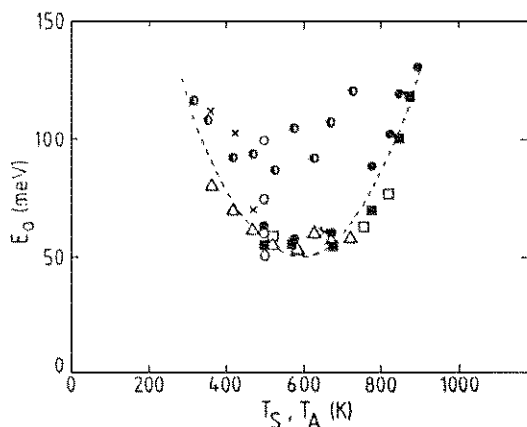


Fig. 6. Correlation between Urbach energy (E_0) and T_s, T_a .

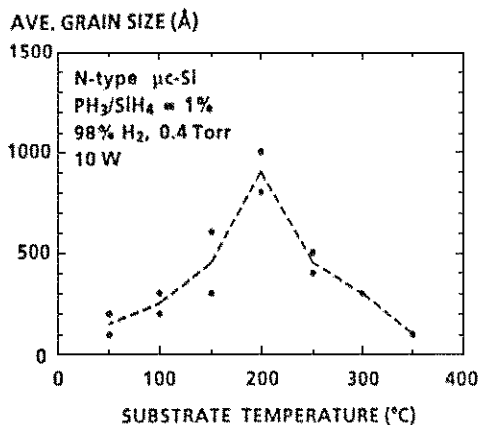


Fig. 7. The average grain size plotted against the substrate temperature.

¹⁴⁾ このパルスプラズマの特徴はイオンシースのない状態で高い電子濃度を得ることができ、分解困難な分子の分解を促進できる。従って $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$ 混合ガスを用いて $\text{a-SiC}_x\text{:H}$ の作成が試みられている¹⁵⁾。

また松田らは、ボロンドーピング膜の膜質向上を目的として、基板温度を周期的に加熱し表面状態の改質/堆積のシークエンス制御過程を導入し、 $\sigma_0 \sim 7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ と高い電気伝導度を示す膜を得ている¹⁶⁾。この layer-by-layer 型の典型的な例としては、既に多プラズマ室装置と回転サセプターを用いる成膜法として、浅野らにより提案されているが、この方法を用いることにより、水素プラズマ処理/堆積を繰返し行うことで高品質 $\text{a-SiC}_x\text{:H}$ 膜が作成可能となった¹⁷⁾。又 BF_3^* をドーパントとして使用する事で光透過率を損なうことなく高品質の $\text{p-a-SiC}_x\text{:H}$ 膜が得られていることも合わせて報告され、水素プラズマによる変調法の有効性を実証した結果として興味深い。又 a-Si:H の膜質安定性の改善を期待して、熱 CVD/水素プラズマ繰返し法¹⁸⁾、及びセル作成後真空中で 1 kW/cm^2 程度のパルス光アニーリングで光劣化率を低減できた事実も報告されている¹⁹⁾。この様に多エネルギー源を用い、時間変調により膜堆積表面領域の改善により、より高品質を目指すことの有用性が示唆された。しかし、これらの変調法は、生産技術を阻害する要因にならない程度に導入されることが望まれる。

この他、 a-Si:H の安定性の向上を目指して、 400°C 程度の高温加熱で膜を作成し、 (SiH_2) 結合部の少ない高品質膜が得られ、セル作成時に p 層からの B 拡散を防止する為のフレキシブルバッファ層を設けることが提案された²⁰⁾。これらは、全て Si 主骨格に付随する不安定なサブマトリックス部分を除外する努力でその進展が期待される。

一方、これとは別に低温加熱 (80°C) で水素希釈により、光学ギャップ $\sim 2.0 \text{ eV}$ ($\text{C}_\text{H} \sim 30 \text{ atm \%}$) という良質な wide-bandgap a-Si:H の作成に成功した例が報告されている²¹⁾。これらは既に ECR プラズマ等で同様の事実が報告されているが、 a-Si:H の欠陥発生が複雑な Si 網目形戦の動力学過程で決定されることを示唆するものであ

る。

4. $\mu\text{c-Si:H/poly-Si:H}$ の作成とその制御

微結晶、多結晶 Si 相は、アモルファス相と結晶相の境界層で、最近では nm-crystal として、量子箱 (quantum box)、及び擬似平衡物質としての興味が集まっている。これとは別に、 a-Si:H における Continuous random network (CRN) 形成において、Si クラスタ、c-Si の形成は、その構造を不均化するものであり、 a-Si:H の高品質化にとっては避けるべき問題である。従って、作成法によっては、 $\text{a-Si:H}/\mu\text{c-Si}$ の作成パラメータ制御において大きなバリアの存在しないものがあり注意を要する。この事実は、前項にも述べたように、フッ素系前駆体 (SiH_nF_m) の使用及び原子状水素制御下で認められた事実でも有る。

現在 PE-CVD 法で作成される $\mu\text{c-Si:H}$ の作成条件のガイドラインは、Veprek によって与えられたものに沿っている²²⁾。微視的な反応機構は明確でないが、このガイドラインは一般的に適用可能である。しかし、最近の Tsai らの系統的な結晶粒と作成条件及び得られた膜の特性評価に関する実験結果では、Fig. 7 に示すように、その粒径拡大は可能で、基板温度 ($T_s \sim 250^\circ\text{C}$) で $1000 \text{ \AA}$ に及ぶ poly-Si が形成することが報告されている²³⁾。これらの結果は、核発生/核成長構が、基板上での化学反応の動力学因子で決定されていることを示唆する。この動力学因子としては、前駆体の選択、及びその導入量 (a)、基板温度 (b)、及び原子状水素の流入量 (c) など主要因と考えられる。(a) は、直接膜堆積速度に関わる因子であり、付着後 Si 網目形成過程に関わる後続の構造緩和過程によって、その上限が設定される量である。Shimizu らによって指摘されたように、同一原子状水素量条件下において、 SiH_n 系と SiH_nF_m 系とでは、結晶膜の堆積速度の上限が 1 桁以上異なることから、結晶成長にはそれを阻害する残留水素の脱離 (dehydrogenation) を T_s 上昇以外の方法で促進することが肝心である。

又ここで重要なことは、結晶成長には極めて少量阻害因子が有効に働く多原子集合反応である事である。従って、気相中で生成される化学種の

で検出不可能な程度の活性種の存在もその構造形成に過大に関与する可能性が有る。

Wagner-Wolff は、MBE における epi-Si 成長過程に少量の H_2 分子を吸着させることで多結晶に変化する過程を観測し、Si 表面上の H の存在は、結晶成長の良好な抑制/禁止効果が有る事を示した²⁴⁾。又 a-Si:H 膜の熱結晶化過程の検討から、 μc -Si/a-Si:H/ H_2 の 3 層から熱力学相変化によって、結晶粒の成長が起こるという解釈が提案された。ここでも水素がその育成にとって重要な存在となっている。

又 Matsuda-Gotoh の前駆体付着過程の、 β , S 値に関しては a-Si:H/ μc -Si:H 作成条件下で著しく異なることが明らかにされ、その後の核発生/核成長過程に基板近傍における形状、化学種分布に関し、両者条件とは大きな差異があることが示唆された²⁵⁾。更に、 SiH_4F_m を前駆体とする結晶成長過程に関しては、核発生とか核生成を促進する制御因子が著しく異なることが見出され、今後の結晶育成に関して重要な指針が与えられた。これによると原子状水素による dehydrogenation の促進効果では、主として核発生が促進され、むしろ基板状での加熱による dehydrogenation によって結晶成長が促進される。特に c-Si (100) 基板上では、 T_s : 350~400 C の領域で 10 A/s 以上の堆積速度にて、デバイス応用可能な epi-Si が得られた。SIMS による膜中 H, F 量の測定結果からも、これらの膜には 10^{17} cm^{-3} オーダーまで、これらの不純物元素が混入せず、自己触媒反応効果により規則格子の形式がこの様な低温で形成された事実は注目に値する。この結晶化反応が前駆体別 ($SiHF_2$) による基板上反応制御の結果であることは、 $SiF_4 + H_2$, $SiH_4 + F_2$ 両混合ガス系から、全く一致した結果が得られている事実からも推察される^{26, 27)}。

ECR 水素プラズマ中での $SiH_4 + CH_4$ 混合ガスにより高品質な、 μc -SiC_x:H 膜が得られ、その不純物ドーピング特性及びセルへの応用の可能性が示されたのも、最近の大きな進展の一つであると考えられる²⁸⁾。

5. おわりに

a-Si:H の出現によりもたらされた大面積電子デバイス (Giant Microelectronics) は、結晶半導体を用いる軽薄短小を合言葉に発展してきたエレクトロニクスの分野で、これまで取残されてきた応用分野、例えばエネルギー、Man-machine interface としてのデバイス、各種センサーなどの進展を著しく活性化した。太陽電池をはじめ、最近では長年の夢であった壁掛けテレビの実現も液晶との組合せで、すでに手の届くところとなってきた。このような急激な立上がりには当然の事として、多くの未解決な基礎的問題をそのままにして突き進んできた経緯がある。デバイスの基礎となる薄膜作成技術もその一つであり、その基礎過程の理解への挑戦がようやく開始され、その糸口を把えた状態が実像であろう。従って今後この分野は、非平衡状態の制御の先頭に立って、益々発展が期待される。

参考文献

- 1) W. E. Spear and P. G. LeComber : Solid-state Commun., **17** (1975) 1193
- 2) D. Staebler and C. Wronski : Appl. Phys. Lett., **31** (1977) 292
- 3) A. Matsuda and A. Gotoh : MRS. Proc., '89 (Boston) to be published.
- 4) J. M. Jasinski : MRS. Proc., '89 (Boston) to be published.
- 5) A. Garscadden : MRS. Proc., '89 (Boston) to be published.
- 6) J. Perrin and T. Brockhuizen : MRS Proc., **75** (1987) 201
- 7) N. Itabashi et al : Jpn : J. Appl. phys., **27** (1988) L1565
- 8) A. Matsuda and A. Gotoh : MRS. proc., '89 (Boston) to be published.
- 9) R. W. Collins, in Amorphous silicon and related materials, (World Scientific, Singapore, 1988)
- 10) 豊島 : 「24 回太陽エネルギー推進委員会」, pp.6

- 11) S. Oda et. al : Jpn. J. Appl. phys., **25** (1986) L188
- 12) 第 37 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, ZD-11/II, pp.732
- 13) M. Stutzmann : 「第 24 回太陽エネルギー推進委員会」, pp.10
- 14) 吉田他 : 「第 24 回太陽エネルギー推進委員会」, pp.14
- 15) 吉田他 : 「第 24 回太陽エネルギー推進委員会」, pp.14
- 16) 第 50 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, pp.720, 30 p-R-4
- 17) A. Asano, T. Jchimura and H. Sakai : J. Appl. Phys., **65** (1989) 2439
- 18) 第 37 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, pp.719, 30 p-ZD-18
- 19) 第 37 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, pp.707, 29 p-3 L-11
- 20) 第 50 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, pp.701, 28 a-R-9
- 21) 第 50 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, pp.719, 30 p-R-2
- 22) S. Vepreketal : Mat. Res. Soc. Symp., **118** (1988) 49
- 23) C. C. Tsai et al : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **118** (1988) 49
- 24) S. Wagner et al : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., '89 (Boston) to be published
- 25) 松田他 : 「第 24 回太陽エネルギー推進委員会」, pp.1

- 26) J. Hanna et. al., J. Non-Cryst Solids, **114** (1989) 172
- 27) H. Shirai et al., J. Non-Cryst. Solids, **114** (1989) 810
- 28) Y. Hattori et al., Technical Digest of Int. PVSEC-3, Tokyo 1987, pp. 171

〔筆者紹介〕



白井 肇 (しらい はじめ)

昭和 58 年 東京大学教養基礎科学科

昭和 60 年 東京工業大学大学院
総合理工学研究科材料
科学専攻修士課程修了

昭和 63 年 同上博士課程修了

現 在 東京工業大学総合理工
学研究科助手

〔筆者紹介〕



清水 勇 (しみず いさむ)

昭和 36 年 千葉大学工学部写真
印刷昭和 43 年 東京工業大学大学院
博士課程現 在 東京工業大学総合理工
学研究科電子化学専攻
教授

Abstract

Recent progress is reviewed in understanding gas and solid phase reactions for making Si-network by silane RF low discharge. Especially, our attention has been paid to the chemical reaction in the vicinity of the growing surface as the major process in making Si-network.