プラズマ CVD 法による a-SiGe 膜の物性と製膜時のプラズマ特性

正員 佐々木敏明 (株) 富士電機総合研究所

正員 市川幸美 (株) 富士電機総合研究所

正員 堤井信力 (武蔵工業大学)

Properties of a-SiGe films deposited by plasma CVD and their relation to plasma parameters

Toshiaki Sasaki, Member and Yukimi Ichikawa, Member (Fuji Electric Corporate Research and Development., Ltd)

Shinriki Teii, Member (Musashi Institute of Technology)

Hydrogenated amorphous silicon-germanium (a-SiGe:H) alloys have been attracting much attention in application to solar cells. Plasma CVD technique is widely used to deposit the a-SiGe films. Thus it is very important to understand the relationship among the film deposition conditions, the properties of films and the plasma parameters. In this study, SiH_4 - GeH_4 - H_2 mixture gases were decomposed in a parallel plane electrode system with 13.56MHz radio frequency glow discharges. The plasma parameters such as electron temperature and density were measured by floating double probe method. We studied a-SiGe films with an optical gap of 1.6eV, and the following results were obtained:

- Substrate temperature is the most important deposition parameter to improve the quality of a-SiGe film.
- Plasma parameters affect the film deposition rate, but influence on film quality is not large.
- "Ion damage" is small under the deposition conditions for obtaining device-grade a-SiGe films.

キーワード： a-SiGe:H, プラズマ CVD, プラズマパラメータ, 電子温度

1. はじめに

プラズマ CVD により堆積された水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) 系膜は、p/n制御可能な薄膜半導体材料として注目され、その製膜技術の研究が進められている。特に太陽電池への応用に関しては、環境問題などから重要な研究課題となっており、積極的な開発が進められている。

a-Si 系太陽電池の重要課題の一つに変換効率の向上がある。そのための手段として研究開発が進められているのは、長波長の太陽光まで吸収して光電変換に利用することを目的とした水素化アモルファスシリコンゲルマニウム (a-SiGe:H) の適用である。a-SiGe は膜中の Si と Ge の組成比を変えることにより、光学ギャップを約 1.8eV (a-Si:H) から 1.1eV (a-Ge:H) まで連続的に変えることができる材料であり、マルチ接合構造の太陽電池の光電変換層に利用することにより、大幅な効率向上が期待できる⁽¹⁾。しかし、現状では Ge の比率が多くなるに従い、ギャップ内の欠陥準位密度が急激に増加し、光吸収により発生したキャリアを効率よく取出すことができない。そのため、デバイスの性能向上への寄与は期待される程大きくない。

こうした課題を解決すべく、これまでも膜成長表面での反応に着目し、a-SiGe の膜質向上の試みが行われ、初期に比べると大幅な改善が見られている⁽²⁾。しかし、本

格的なデバイスへの適用という観点からは、もう一段の膜質向上が望まれている。

プラズマ CVD においては、 SiH_4 と GeH_4 の混合ガスを原料として、それらの流量比や、ガス圧、基板温度などの外部放電制御パラメータを変えて所望の膜質の a-SiGe 膜を得る。しかし、パラメータが多いため、系統的に条件を振

図1 a-SiGe 膜の光感度と光学ギャップの関係
Fig. 1 Relationship between photo-sensitivity and optical gap in a-SiGe films.

り、それらと膜質あるいはその時のプラズマの状態との関係を調べた報告は見あたらない。そこで、今後の膜質改善の指針を得るためには、デバイスグレードの a-SiGe 膜が得られる製膜条件で、膜堆積条件と膜質の関係を系統的に調べることが重要になってくる。a-SiGe 膜ではデバイスグレードの膜においても、光学ギャップが狭くなると欠陥密度が増加し、膜質は急激に悪化することが知られている⁽³⁾。図 1 は、主要な研究機関からこれまでに報告されている a-SiGe 膜の光感度(光暗導電率比) σ_{ph}/σ_d と光学ギャップ E_g の関係をプロットしたものである。ここで、光導電率 σ_{ph} は、太陽電池関係の材料評価に一般的に用いられるソーラーシミュレータ(強度: $100\text{mW}/\text{cm}^2$, スペクトル: AM1.5 または 1.0)を光源として測定した値を用いている。光感度は膜中の欠陥密度の指標と見なされるものであり⁽³⁾, この図からも、 E_g の減少と共に、膜質(光感度)が大きく低下することが分かる。したがって、放電条件と膜質の関係を調べる場合、異なった E_g のサンプルで比較するとその影響の方が大きくなり、他の効果が隠されてしまうので、同程度のギャップのサンプルで比較することが重要である。また、太陽電池などの光学素子への応用を考えると、設計上重要なパラメータとなるのは光学ギャップである。そこで、本研究では E_g を応用上重要な一定の値に固定し、実験を行う。

太陽電池への適用を考える場合、a-SiGe として重要な光学ギャップの一つは 1.6eV 程度のものである。現在最も高い変換効率が達成されている a-Si/a-SiGe/a-SiGe トリプル接合セル構造のミドルセルに使われる膜もこの程度のギャップであり⁽¹⁾, またシングル接合セルとして用いる場合も、理論的には最適のバンドギャップに近い⁽⁴⁾。そこで、本論文では光学ギャップを 1.6eV 近傍に固定し、デバイスグレードの膜を得るために、原料ガスを水素で数倍に希釈し、製膜速度は $10\text{nm}/\text{分}$ 程度に抑えた製膜条件を用い、外部制御パラメータと膜特性やプラズマパラメータの関係を系統的に調べた。したがって、製膜条件を振り、従来に比べて高品質の膜を得ることが本研究の目的ではなく、現状で最高品質に近いデバイスグレードの膜堆積を前提とし、放電条件と膜堆積特性の関係を理解するのが目的である。

2. 実験方法

外部から制御できるパラメータとして、本実験では基板温度、ガス圧、放電電力、ガス流量、電極間隔を選択し、それらを変えたときの膜特性としては、光学ギャップ、光導電率、暗導電率、製膜速度などを評価した。

a-SiGe:H の作製には、図 2 に示すような容量結合型の 13.56MHz の高周波(RF)放電プラズマ CVD 装置を用いた。電極は水平に配置した直径 100mm の平行平板構造のも

図 2 実験装置の概観図

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus.

のを用い、RF 電力を印加する上部電極(以下、RF 電極と呼ぶ)の上面および側面にはアースシールドを備え、膜堆積用の基板は下部の接地電極上に置かれる。接地電極には基板を加熱するためのヒータが内蔵されている。

基板としては Corning 7059 ガラスを用いた。7059 ガラス基板に堆積した膜サンプルを用い、触針による膜厚、製膜速度 D_R 、光学ギャップ E_g 、アルミ電極を付けた試料での暗導電率 σ_d 、光導電率 σ_{ph} (照射光: AM=1.5, $100\text{mW}/\text{cm}^2$)、光暗導電率比 σ_{ph}/σ_d の測定を行った。光暗導電率比の絶対値は同一製膜条件でも実験ロット間で一桁近く変動することがあり、その変化は主として σ_d の変動による。本実験装置の場合、プラズマ CVD 室をクリーニングすると σ_d の値のベースが変動することがあり、これは膜中不純物の影響を強く受けるためと考えられる。そこで、本実験では各々の依存性の実験(次節〈3・1〉～〈3・4〉)はそれぞれ同一ロットで行い、その中では相対的な比較ができるように配慮した。

E_g は通常の Tauc プロットにより決定した。 E_g と σ_{ph} , σ_d 等の膜特性の測定値は、若干の膜厚依存性があるため、試料の膜厚は全て 400nm に揃えた。また、以下の実験では $E_g = 1.6\text{eV}$ としているが、これは上述のように測定した値が $E_g = (1.60 \pm 0.01)\text{eV}$ に入るサンプルを用いたことを意味する。

製膜のための原料ガスとしては SiH_4 と GeH_4 の混合ガスを H_2 で希釈したものを用い、 $\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4 = 40\text{sccm}$, $\text{H}_2 = 200\text{sccm}$ 一定とし、ガス流量比 G_R ($\text{GeH}_4/(\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$) = $3 \sim 7\%$ 、基板温度 $T_s = 90 \sim 210^\circ\text{C}$ 、圧力 $P = 40 \sim 106\text{ Pa}$ 、放電電力 $P_w = 7.5 \sim 15\text{W}$ 、電極間距離 $d = 20 \sim 40\text{mm}$ で実験を行った。

プラズマパラメータの計測にはフローティングダブルプローブ法を用いた。白金ワイヤー(直径 1mm , 長さ 10mm) 2本を 15mm 離して配置したものをダブルプローブとして用い、電極中心部の接地電極上方 10mm の位置に配置した。この位置にプローブを固定したのは、基板表面のシース領域には入らず、しかもできるだけ基板に近いプ

ラズマの情報を得るためである。また、測定にあたってはプローブ表面への a-SiGe 膜付着による電圧電流特性への影響を以下のように補正した。プローブへの膜堆積が起こると、プローブ電流の減少が観測されたため、 $\text{SiH}_4\text{-GeH}_4\text{-H}_2$ 混合ガス放電のプローブ測定の前後で、 H_2 放電のプローブ特性を測定し、その比からプローブ電流の減少を補正した。ただし、本測定の場合には、前後の電流の減少は 10~15% 程度であったため、密度測定に及ぼす誤差は最大でもこの程度である。

図3 基板温度と膜特性の関係
Fig.3 Relationship between substrate temperature and film properties.

図4 基板温度と電子温度、電子密度の関係
Fig.4 Relationship between substrate temperature and plasma parameters.

3. 実験結果

<3・1 基板温度依存性> 図3に $E_g=1.6\text{eV}$ 一定で T_s を 90°C から 210°C まで変化させた時の D_R , σ_{ph} , σ_d , σ_{ph}/σ_d の測定値を示す。このときの放電条件は、 $P=40\text{Pa}$, $P_g=10\text{W}$, $d=30\text{mm}$ であり、 $G_R=3\sim 7\%$ の範囲で調整して $E_g=1.6\text{eV}$ に揃えた。この結果より以下のことが分かる。

- ① D_R はほぼ一定。
- ② σ_{ph} , σ_d は 150°C まで増加、 150°C 以上で飽和する。
- ③ σ_{ph}/σ_d は T_s と共に増加し 190°C で最大値 2×10^5 となる。

図4には、同一条件での電子温度 T_e と電子密度 N_e の測定結果を示す。この結果から、 T_e , N_e 共に、 T_s に対しては測定誤差の範囲で一定と見なすことができる。

<3・2 ガス圧依存性> 図5に、ガス流量比 G_R を 4.5% から 5.7% の範囲で調整し、 $E_g=1.6\text{eV}$ 一定として、 P を 40 から 106Pa まで変化させたときの D_R , σ_{ph} , σ_d , σ_{ph}/σ_d の変化を示す。図3の結果から分かるように基板温度を変えると膜質が大きく変わるため、 T_s はほぼ最適値と考えられる 170°C に、また、 $P_g=10\text{W}$, $d=30\text{mm}$ に固

図5 ガス圧と膜特性の関係
Fig.5 Relationship between gas pressure and film properties.

図6 ガス圧と電子温度、電子密度の関係
Fig.6 Relationship between gas pressure and plasma parameters.

図7 電極間隔と膜特性の関係
Fig.7 Relationship between electrode gap and film properties.

定した。 D_R はガス圧とともに単調に増加するが、 σ_{ph} 、 σ_d は僅かながら減少し、 σ_{ph}/σ_d は約 1/3 となる。

図6にそのときのプラズマパラメータの測定結果を示す。ガス圧上昇に伴い、 T_e は増加し、 N_e は減少傾向にあることが分かる。

<3・3 電極間隔依存性> 図7に $T_s=170^\circ\text{C}$ 、 $P=40\text{ Pa}$ 、 $P_w=10\text{ W}$ の条件で、 $G_R=4\sim6.5\%$ の範囲で調整して $E_g=1.6\text{ eV}$ 一定とし、電極間隔 d を 20mm から 40mm まで変

図8 電極間隔と電子温度、電子密度の関係
Fig.8 Relationship between electrode gap and plasma parameters.

化させたときの D_R 、 σ_{ph} 、 σ_d 、 σ_{ph}/σ_d の変化を示す。 P を 40 Pa に選んだ理由は、上述の実験でよい特性が得られたこと、電極面内で比較的均一な放電が得られることによる。 D_R は d が増大すると減少し、 σ_{ph} は約 3 倍になり、 σ_d はほぼ一定であった。その結果、 σ_{ph}/σ_d も約 3 倍となる。このときのプラズマパラメータは図8に示すとおり、 T_e は $d=20\text{ mm}$ のときに高く、間隔が広くなると低下する。一方、 N_e はそれ程大きく変化しない。

<3・4 放電電力依存性> 放電電力に対しては、6W から 15W まで変化させたが、この範囲では $G_R=5\%$ 、 $T_s=170^\circ\text{C}$ 、 $P=40\text{ Pa}$ 、 $d=30\text{ mm}$ 一定とすると $E_g=1.6\text{ eV}$ が得られる。膜特性も図9に示すようにほぼ一定となり、製膜速度だけが電力に比例して約 2.5nm/分から 7nm/分まで直線的に変化する。また、プラズマの特性に関しては、図10に示すように T_e はわずかな変化であるのに対し、 N_e は電力に比例して増加する結果が得られた。

4. 考察

本実験で得られた a-SiGe 膜は、図1に記号 (□) で示したように、膜質的には非常に良質なものである。前節で示した a-SiGe:H 膜の特性と製膜条件の関係を整理すると、表1の通りである。まず、膜質に最も顕著な影響を及ぼすのは基板温度である。これについては、すでに松田らにより報告されているように⁽²⁾、製膜前駆体である SiH_4 や GeH_4 などのラジカルの膜成長表面での表面拡散が基板温度により助長され、結果的に緻密な膜が得られるためと考えられる。一方、プラズマパラメータは図4に示したように変化しない。ガス温度が大きく変化すれば、ガス密度が変化し、その結果プラズマパラメータも変化する可能性があるが、この条件ではそうした効果は無視できることを意味する。このことから、基板温度による膜特性の大きな変化は、プラズマ中の気相反応によるのではなく、膜の表面反応のみに起因するものと考えられる。

図9 放電電力と膜特性の関係
Fig.9 Relationship between discharge power and film properties.

ガス圧に対しては、導電率や光感度は数倍しか変化しない。しかし、製膜速度は大きく変化する。製膜前駆体であるラジカルの発生は主として電子衝突解離により起こるため、二次的な反応を無視すれば、 $kN_e N_g$ (k は電子衝突による解離反応係数、 N_g は原料ガス密度) で与えられる。製膜速度はほぼラジカル密度に比例するので⁽⁵⁾、 k や N_g が一定ならば、原料ガス分圧が増加するとそれに比例して製膜速度も増加することになる。一方、電子温度はガス圧と共に約 3 から 5eV まで増加しており、電子エネルギーとして Maxwell 分布を仮定して解離断面積から k の値を推定すると、このとき数倍大きくなるはずである。また、 N_e は若干減少傾向にあり、結果として図 5 のような製膜速度依存性が得られたものと考えられる。

ただし、 P と共に T_e が増大する傾向は、通常のグロー

図10 放電電力と電子温度、電子密度の関係
Fig. 10 Relationship between discharge power and plasma parameters.

放電の常識と異なる。これは、電子エネルギーが非 Maxwell 分布であることに起因すると考えている。計測にダブルプローブ法を用いたことにより、 T_e は浮動電位近傍の情報から決定される。実際、ガス圧を増加させると、接地電極上空のプローブ近傍に明るい領域が形成されてくる。この領域は、接地電極側のシース層から打ち込まれた高速電子により励起された分子が発光している部分と考えられ、この領域では電子エネルギー分布が非 Maxwell となっていることが推定される。一方、結果を見る限り、 N_e の変化は大きくないことが分かる。

次に、電極間隔 d を変化させたときの結果をみると、電極間隔と共に製膜速度は減少し、光感度は増加する。製膜速度については T_e と N_e の測定結果から説明できる。電極間隔が 20mm のときには T_e が高いために k の値が大きく、ラジカルの発生が多い。しかし、間隔が 30mm, 40mm になると T_e は低下し、ラジカル発生(即ち、 D_R)が N_e にほぼ比例することになる。 T_e が $d=20\text{mm}$ のときに非常に大きな値を示しているのは、RF 電極上のシースにより加速された電子の影響がプローブ近傍に現れてくるためと解釈される。

放電電力に関しては、 N_e は P_w にほぼ比例して増加し、その結果、製膜速度がほぼそれに比例して増加すると解釈できる。この範囲の製膜速度では、光感度などの膜特性が大きく低下する現象も見られない。

これまで論じたように、各外部制御パラメータと膜質や

表1 膜特性、プラズマ特性に対する各種制御パラメータの影響
Table 1 Influence of controllable parameters on properties of film and plasma.

制御パラメータと実験範囲		D_R	σ_{ph}/σ_d	T_e	N_e
T_s	90→210°C	一定	約 2 桁増加	一定	一定
P	40→106 Pa	増加	1/3 に減少	増加	減少
d	20→40mm	減少	3 倍に増加	減少	ほぼ一定
P_w	6→15W	P_w に比例	一定	ほぼ一定	P_w に比例

図 11 電子温度と光感度の関係

Fig. 11 Relationship between electron temperature and photo-sensitivity.

プラズマパラメータの実験結果は定性的には説明できる。しかし、RF 電極の周りにアースシールドが付いている（これは広く用いられている構造である）ことなどにより、プラズマが電極間で空間的に非対称になり、その効果で電子温度の振舞は、いわゆる陽光柱プラズマから予想される結果とは異なっている。むしろ、電極近傍では負グローに近いプラズマとして考える方が妥当かもしれない。ただし、 T_e や N_e の膜特性への影響は、本実験で示したような比較的放電電力の小さなデバイスグレードの a-SiGe 膜を堆積する条件では、製膜速度への影響を除くと、それ程大きくない。

製膜においては、一般に「イオンダメージ」と呼ばれるイオンの製膜表面への衝突による欠陥生成が、膜質低下の主要因として議論されることがある。確かに、基板が絶縁されており、浮動電位にあるとすると、 T_e が数 eV あればシースにかかる電圧は数十 eV となる。したがって、Si-Si 結合 (2.4eV) や Si-H 結合 (3.4eV) のエネルギーに比べて、入射イオンの平均エネルギーはシース中でのガス分子との衝突を考慮しても、それより大きいと予想される。

そこで、電子温度と光感度の関係に注目し、先の実験結果をプロットしてみると、図 11 のようになる。これを見ると確かに電子温度の高い（即ち、イオンの加速電圧が大きい）方が光感度は小さくなっている。この変化は主として光導電率の低下に起因している。光導電率は光キャリアのライフタイムに比例するので、欠陥密度に反比例する⁽⁶⁾。したがって、図 9 の結果は、 $T_e = 2-3\text{eV}$ から 6eV に増えると欠陥密度は約 3 倍になると解釈することもできる。これは、イオンエネルギー制御形プラズマ CVD 法により a-Si 膜中の欠陥密度を評価したときの結果とほぼ一致する⁽⁷⁾。しかし、他の因子（イオン密度や表面反応など）による欠陥密度の変化も考えられるので、現時点で言えることは、デバイスグレードの膜が得られる条件範囲では、欠陥密度を桁で変化させるほどのイオンダメージの影響は見られない。より定量的な議論は今後の重要な研究課題

となる。

5. まとめ

太陽電池への応用上重要な材料であるバンドギャップが約 1.6eV の a-SiGe:H 膜を、プラズマ CVD により堆積する場合について、製膜条件やプラズマ状態と膜特性の関係を実験的に調べ、その結果、以下のことが明らかになった。

- ① 膜質に最も大きな影響を及ぼすのは基板温度であり、膜成長表面での反応が膜質を支配している主要因となっている。
- ② 電子温度や密度は製膜速度には直接的な影響を及ぼすが、膜質に及ぼす効果は小さい。
- ③ 製膜への影響が大きいと考えられる基板の近傍では、ダブルプローブ法で決定される電子温度は、陽光柱プラズマで期待されるような Pd 積の増加に対し単調減少する結果とはならない。
- ④ デバイスグレードの a-SiGe 膜を堆積する製膜条件では、イオンダメージによると思われる欠陥密度の変化は小さい。

半導体材料ガスを用いたプラズマプロセッシング中のプローブ測定は、プローブ表面への膜付着、RF プラズマを用いることによる測定への擾乱などの不確定要因があり、高い精度の測定は期待できない。しかし、相対的な比較には使うことができると考え、上述の議論を行ってきた。今後は、電子エネルギー分布や、それらと生成されるラジカル種との関係などを明らかにし、それらと膜質の関係を調べていくことが重要になってこよう。

最後に、本研究を行うにあたり武蔵工業大学大学院生として実験にご協力いただいた中村礼氏、ならびに本研究をまとめるにあたりご支援いただいた富士電機総合研究所、原島孝一氏、酒井博氏に感謝する。また、本研究の一部は通産省工業技術院「ニューサンシャイン計画」のもと、新エネルギー・産業技術総合開発機構からの委託研究を通して得られたものであり、関係各位に感謝する。

文献

- (1) J. Yang et al. : "Recent Progress in Amorphous Silicon Alloy Leading to 13% Stable Cell Efficiency", Proc. 26th IEEE PV Specialists Conf. (1997) 563~568
- (2) A. Matusuda and K. Tanaka : "Guiding Principle for Preparing Highly Photosensitive Si-based Amorphous Alloys" J. Non-Cryst. Solids 97&98 (1987) 1367~1374
- (3) S. Aljishi, Z. E. Smith and S. Wagner : "Optoelectronic Properties and the Gap State Distribution in a-Si,Ge Alloys", Amorphous Silicon and Related Materials, Edited by H. Fritzsche, World Scientific Publishing Co., Singapore (1988) 887~938

-
- (4) 浜川圭弘・桑野幸徳：「太陽エネルギー工学」、培風館、東京、(1994) 34
- (5) 市川幸美・伊藤直樹・酒井博・内田善之：「反応性プラズマにおける原料ガスおよびラジカル密度の解析」、電気学会プラズマ研究会資料、EP-86-23 (1986) 63~72
- (6) M. Stutzmann, W. B. Jackson and C. C. Tsai : "Light-induced Metastable Defects in Hydrogenated Amorphous Silicon: A Systematic Study", Phys. Rev. B, 32 (1985) 23~47
- (7) T. Sasasaki and Y. Ichikawa : "Effect of ion bombardment during plasma CVD on the film properties of a-Si:H studied by IEC plasma CVD", J. Non-Cryst. Solids, 198-200 (1996) 1007~1011

(平成 11 年 11 月 30 日受付, 平成 12 年 5 月 22 日再受付)

佐々木 敏明 (正員) 1965 年 4 月 21 日生まれ。90 年 3 月東京大学大学院工学系研究科修士課程終了。90 年富士電機(株)入社、(株)富士電機総合研究所にてアモルファス材料、電力用アモルファス太陽電池ならびにプラズマプロセスの研究・開発に従事。応用物理学会会員。

市川 幸美 (正員) 1951 年 9 月 24 日生まれ。80 年 3 月 武蔵工業大学大学院工学研究科博士課程修了。York 大学, McMaster 大学にて博士研究員, Wright 州立大学にて研究員を務めた後, 83 年富士電機(株)に入社。(株)富士電機総合研究所にてアモルファス太陽電池ならびにプラズマプロセスの研究に従事。工学博士。

堤井 信力 (正員) 1936 年 7 月 31 日生まれ。1965 年 3 月 東京大学大学院電気工学博士課程修了, 工学博士。弱電離プラズマの基礎, 応用, プローブ診断等の研究に従事。武蔵工業大学工学部電気電子工学科教授。日本物理学会, IEEE 正会員, 電気学会プラズマ研究会専門委員会前委員長。