薄膜微結晶シリコン太陽電池材料における 表面界面の諸問題

近藤 道雄・松田 彰久

電子技術総合研究所 ☎ 305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-4

(2000 年 1 月 25 日受理)

Issues Upon Surface and Interface of Microcrystalline Silicon Thin Film as a Solar Cell Material

Michio KONDO and Akihisa MATSUDA

Electrotechnical Laboratory
1-1-4 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

(Received January 25, 2000)

Photovoltaic devices are recognized as a prospective electricity source in the 21st century. Microcrystalline silicon has attained intense interest because of its application to stable, high-efficiency and low cost solar cells. The microcrystalline silicon is prepared by nonequilibrium processes at low temperatures. In this article, we review the low temperature growth of crystalline silicon including both the microcrystalline and homoepitaxial growth, which are dominated not only by surface reactions on the growing surface but also by gaseous phase reactions among electrons, source gases and radicals. A novel aspect in the nonequilibrium process is that the homogeneous termination on the surface promotes the crystal growth unlike the MBE case. We also demonstrate a successful application of the low temperature process to the manufacture of high efficiency solar cells.

1. 序 論

まず非科学的な話題から始めさせていただいて恐縮であるが、太陽電池に対する現在のニーズを明らかにしよう。日本における将来のエネルギー政策は新エネルギー大綱によって定められており、そこでは2010年に太陽電池による総発電量を500万キロワットにまで高めるとうたわれている。この発電量はピーク時ではあるが原子力発電所数基分に相当する。たとえばこれをあと10年で大部分を生産するとすれば太陽電池の変換効率を10%として1平方メートルの太陽電池を数分で1枚の割合で生産する必要がある。これは現在主流である単結晶あるいは多結晶シリコン太陽電池といったバルク材料を用いた太陽電池では賄いきれないことを意味し、大量生産可能な薄膜太陽電池が必要不可欠になってくる。この大

量生産という要請は発電量だけでなくコスト的にも発電コストを電力料金(1kwh=20円程度)と競合するためにも必要である。このように太陽電池という電子デバイスは通常のデバイスと異なり、いかに高い付加価値を付与するかということではなく、はじめから価格の上限が決められており、それが容易に達成できるものではないという大変厳しい足かせをはめられている。勿論、CO₂削減の問題や原子力発電に対する昨今の厳しい世論を考えると自然エネルギーの導入は必然の選択ではあるのだが。

これまで述べたような要請を満たしうる候補としてアモルファスシリコンが有望視されてきた。この材料はエネルギーギャップが1.7eV程度で太陽光とのマッチングがよく光吸収が直接遷移的に起こるので単結晶シリコンの1/100以下の膜厚ですむ。また200℃程度の低温で形成可能であるので大量生産に適した材料である。しかしながらこの材料には光劣化という泣き所があり、今

もって解決されていない。そこで注目されてきたのが微結晶シリコンである。微結晶シリコンの生い立ちはアモルファスシリコンより古いぐらいなのであるが、太陽電池としては1994年にスイスのNeuchatel大学のグループが7%を越える変換効率と劣化がないということを実証した¹⁾ことによって一気に注目を浴びた。最近では10%を越える変換効率が報告されている²⁾。微結晶シリコンは基本的な性質は結晶シリコンと同じであるので安定であるという利点がある反面、間接吸収なので太陽光を吸収するために膜厚が必要となる。この不利はテクスチャ(凹凸)のついた基板を適用することで改善することが可能で、2ミクロン程度の膜厚で十分な性能が得られるようになってきた。テクスチャは一回の透過で吸収しきれなかった光を膜内部で何回も多重反射させることで見かけ上の吸収係数を高めることができる技術で、アモルファスシリコンでも劣化を防ぐために極力膜厚を薄くするために用いられてきた。しかしながら依然としてアモルファスシリコンと比べると10倍近い膜厚が必要なので大量生産の際には製膜速度が問題になってくる。微結晶シリコンにおいてはガラスのような安価な基板上に形成するという要請があるので400~500度以下の成長温度が必須条件であるが、通常の熱平衡的な成長温度である1000℃近い温度から比べると極めて低い温度であるといえる。そのような低い温度ではアモルファスシリコンが普通は成長する。ところが不思議なことにこのアモルファスの成長条件で、原料ガスの組成を通常のモノシラン対水素の1:1~1:10を1:20程度に高めると途端に結晶相が出現するようになる³⁾。この結晶相出現の機構は未だよくわかっていないが、気相反応と表面反応の両者が絡み合った複雑な機構であることが推察される。また結晶成長速度は低温なのである上限を持つと予想されそれが、産業的ニーズに適合するか、あるいは適合するように速めることができるかという問題がある。

本稿ではこの微結晶シリコン薄膜の成長機構、および製膜速度の高速化に関して現在までに得られている知見を紹介し、そのなかで表面科学としての問題点と今後の発展性を議論する。

2. 作 製 方 法

微結晶シリコンには様々な作製方法があるが、われわれはプラズマCVD法(Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, 以下PECVDと略す)を用いている。Fig. 1に作製装置の概略を示す。構造は平行な陽極と陰極の間でグロー放電をおこさせ原料ガスを分解、堆積させる。原料ガスはモノシラン、ジシランなどの水素系ガスやフッ素化シランや塩化シランなどのハロゲン系ガスを用

Fig. 1 Schematic view of the deposition system for microcrystalline silicon using PECVD.

い、水素や希ガスで希釈して供給される。製膜温度は室温近辺から400℃程度までであり、この温度範囲では通常の熱CVDはほとんど起こらない。原料ガスはプラズマ中に存在する高エネルギー電子と衝突してラジカルに分解される。

プラズマを使う利点は非平衡プロセスなので低温成長が可能、中性ラジカルだけでなくイオンの制御によって製膜条件を広範囲に変化させられる、大面積に均一に製膜可能などの利点があるが、反面、プロセスのパラメータ空間が広範囲すぎて最適な製膜条件の探索が困難という面もある。後者は逆に言うところと研究者にとって腕の見せ所という言い方もできる。非プラズマプロセスもいろいろ研究されており、たとえば光励起⁴⁾、熱フィラメント⁵⁾などを用いる場合もある。これらの方法ではイオンが存在しないのでそれが利点となる場合もある。本稿ではプラズマプロセスに話を限定する。結晶成長においては成長過程をその場で観察するという方法が大変強力で有意な情報を与えてくれる。アモルファスシリコンにおいては分光エリプソメトリー⁶⁾、赤外吸収^{7, 8)}、などが報告されているが微結晶シリコンへも適用され始めている。両者を比較するのも興味深い。RHEEDを用いた微結晶シリコン結晶成長のその場観察⁹⁾については後述する。

3. プラズマ中の気相反応

プラズマの定義は電氣的に中性な電離気体であり、中には大部分は電子である負電荷と陽イオンからなる正電荷が等量存在している。したがって、プラズマ内部では電界はゼロ、電位は一定でその電位をプラズマポテンシャルと呼び V_p で表す。ポテンシャルの空間分布を模式的にFig. 2に示す。このポテンシャルは通常は正でそのため電子はポテンシャル井戸のなかに閉じこめられている。電子は陰極から飛び出した後、シーシ領域と呼ばれ

Fig. 2 Schematic illustration of the spatial distribution of plasma potential. The substrate is grounded in this figure.

る電界が強い領域で加速されるが、親分子と衝突してエネルギーを失い結局定常的な運動エネルギーを持つ。このときの電子の速度は通常マクスウェルの速度分布に従うと考えられており、電子温度 T_e で記述される。電子温度はガス圧力、放電周波数、電極配置などで影響されるが、通常の製膜条件では 1~2 eV 程度である。

一方、原料ガスの分解はたとえばモノシランでは $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}$ に分解するエネルギーしきい値は約 8.8 eV なので電子のエネルギー分布から考えるとほんの一握りの高エネルギーの端部分を利用しているにすぎない。この SiH_3 は親分子である SiH_4 と反応性が非常に低いので安定で、アモルファスシリコンや微結晶シリコンにおける主要製膜前駆体と考えられており、シラン分子に対して約 1/1000 程度の濃度で存在している。

中性種にはこのほかに SiH_2 や SiH など存在しているが、これらは SiH_4 と非常に高い反応性を持つので短寿命ラジカルと呼ばれる。 SiH_2 は SiH_4 の Si-H 結合に挿入反応を起こし、これが次々に起こることで、たくさんのシリコン原子を含む高次シランを作り出す。この高次シランはラジカルになって成長表面に付着し結晶成長を邪魔すると思われる。高次シラン発生を抑制するためにはその原因となる SiH_2 を減らせばよい。 SiH_2 の生成過程は SiH_3 より 0.7 eV 以上高いエネルギーしきい値を持つので、電子温度が高いほど SiH_2 の割合は多い。したがって、良質な結晶性を得ようとするとき電子温度は低い方がよいことになる。ところがあまり電子温度が低いと SiH_3 の生成速度が落ちるために製膜速度が上がらないという実際的な問題が生じる。この二律背反を解くことが微結晶シリコン製膜の 1 つの鍵である。

また微結晶シリコン生成のためには水素原子が必要であることが経験的に知られている。水素原子はシランからも水素分子からも生成されるが、問題なのはシラン分

子と再結合反応 $\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{SiH}_3$ によって消滅してしまうことである。したがって、微結晶生成にはシランの 20 倍程度以上の水素で希釈するか、あるいはシランの分解率を高くしてシラン濃度を減らし再結合反応を抑制するいわゆる枯渇領域を利用するかのどちらかが必要になってくる。前者ではシラン分圧が下がるので製膜速度が稼げず、後者では枯渇領域は高 RF パワーを投入していることが多いのでイオン衝撃が問題になる。イオンについては次に述べる。

プラズマ中には中性種だけでなくイオン種も存在している。イオン種は主として正イオンであり、その数は中性種のさらに 1/1000 程度である。シランや水素からのプラズマには負イオンが少ないので正イオンの数は電子の数とほぼ同じと考えてよい。基板が接地されているとするとプラズマから正イオンがポテンシャル差によって加速され基板に衝突することになる。プラズマポテンシャルは 10 eV のオーダーであるから、気相での衝突によってエネルギーが失われるにしても表面の化学結合をうち砕く程度の破壊力を持ちうることを意味する。逆にこの運動エネルギーを味方にして低温での表面反応を活性化させるという報告もある¹⁰⁾。われわれの行っている実験条件ではイオンはむしろ敵で、Fig. 3 に示すようにイオンエネルギーの目安であるプラズマポテンシャルと膜の結晶性にはよい相関があり、イオンエネルギーが大きいほど結晶性は低くなる。プラズマポテンシャルは電子温度が高いほど高くなるので、良質の結晶性を得るためにプラズマポテンシャルを下げようとするのは、電子温度を下げることになる。ただしこの場合は基板直上であるということである。

このように気相反応を制御するということは、プラズマの場合、電子温度を制御することをほとんど意味している。われわれは製膜圧力を従来よりも数倍高くすることによって、電子温度を下げると同時に製膜速度を高める方法を開発した。ガスの分解速度は電子密度とガス密度の積であるから、しきい値を越える電子密度が減少した分をガス密度で補うという考え方である。ただしそれだけでは別の不利が生じてしまうので、電極構成や投入電力を工夫して電子温度を下げながら製膜速度を従来の数倍以上に高めることができるようになった^{11, 12)}。詳しくは本稿の話題からはずれるので別の機会に譲ることにするが、要点は電子温度をできるだけ下げてイオン衝撃を減らし、水素原子を効率的に成長表面に製膜前駆体とともに供給してやれば良質な結晶が 250°C 程度の低温で 0.2 ミクロン/分という高速に堆積することが可能になったという点である。

Fig. 3 Raman crystallinity, I_c/I_a , as a function of potential difference between the plasma and the substrate. The inset schematically shows the Langmuir probe which measures the plasma potential. I_c/I_a is the peak ratio of the phonon bands centered at 520.5 and 480 cm^{-1} which correspond to crystalline and amorphous phases, respectively.

4. 表面反応と表面修飾

前節で結晶が成長する表面には SiH_3 と H が供給されていることが必要であると述べた。では表面状態はどのようなになっているのであろうか。アモルファスシリコンの成長表面は赤外吸収で詳しく調べられており、表面はほぼ 100% 水素で被覆されていることが知られている^{7,8)}。微結晶シリコン成長中も表面状態はアモルファスの場合とほとんど変わらないことが最近わかってきた⁹⁾。とするとここで 1 つの疑問が生じる。なぜ膜が成長するか？膜成長は、PECVD のような非平衡系では、気相中で生成されたラジカルが表面ダングリングボンドに化学吸着して起こる。200°C 程度の温度では、水素の熱脱離による表面ダングリングボンドの生成は期待できないから、別の機構を考える必要がある。すなわち、表面水素が水素原子あるいは他のラジカルによって引きはがされる、 $\text{Si-H(s)} + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si-} + \text{SiH}_4$ あるいは $\text{Si-H(s)} + \text{H} \rightarrow \text{Si-} + \text{H}_2$ のような abstraction reaction が重要である。

一方、水素被覆と結晶成長には重要な相関が実験的に見出されており、表面が部分的に水素脱離したような状態では結晶成長は起こらないということである³⁾。Fig. 4 に示すように成長温度を 400°C 以上に高くしていくと結晶分率はどんどん小さくなっていき、ついにはアモルファスしか成長しなくなる。これをさらに熱 CVD が起こるような 600°C 程度の温度にあげると再び結晶が成

Fig. 4 Crystalline volume fraction (upper figure), grain size (middle figure), and growth rate (lower figure) as a function of growth temperature. (Ref.3))

長するようになる。これは中途半端な表面水素終端が結晶成長を阻害することを意味している。しかしながら、従来の熱CVDやMBEで考えられてきた結晶成長に対する描像はここで議論しているPECVDの場合とずいぶん異なっている。CVDやMBEでは膜の成長速度を律速しているのも表面水素であり結晶成長を阻害するのも水素である¹³⁾。したがって、それをいかに排除するか、つまり高温で成長させるか極めて高い真空中で成長させるかのいずれか方法がこれまで用いられてきた。ところがPECVDでの結果は表面を完全に水素被覆しないと結晶成長が起こらないという全く逆の結論を導くのである。

ではこの表面終端の役割を明らかにするためにもう1つの興味深い実験事実を紹介しよう。微結晶シリコンの歴史の中で最初に現在のようなプラズマCVDで微結晶が作製されたのは SiF_4 というハロゲン系の原料ガスを用いられたのが最初である¹⁴⁾。その後、フッ素や塩素を含むハロゲン系原料ガスは低温結晶成長によく用いられてきた。最近我々のグループでは原料ガスにモノシラン/ジクロロシラン混合ガスを水素で希釈して用い、そのジクロロシラン分率と結晶性の関係を調べた¹⁵⁾。Fig. 5にその結果を示すが、ジクロロシランの割合 $r = \text{SiH}_2\text{Cl}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2\text{Cl}_2)$ を0から1まで変化させると $r=0$ すなわち水素希釈されたモノシランの場合は上で述べたように結晶相が出現する。これにジクロロシランを少し添加すると結晶性は著しく低下し、 $r=0.3$ では完全にアモルファスになってしまう。これにさらにジクロロシランを添加していくと $r=0.7$ を越えたところで再び結晶相が

出現するようになる。つまりモノシランだけでもジクロロシランだけでも結晶相が出現するのに対し、両者が混ざるとアモルファスしか成長しなくなるのである。この原因を解明するために2つの実験を行った。1つは気相中のラジカル計測であるプラズマ発光分析であり、もう1つは赤外吸収による表面を終端している種の同定である。前者では気相中に塩素関連ラジカル、 Si-Cl 、と Cl 原子の存在が水素原子とともに示唆された。後者では成長表面が $r=1$ の時には塩素終端、 $r=0$ の時には水素終端であることが示された¹⁵⁾。 $r=1$ の場合には塩素関連ラジカルが塩素終端に至るという意味では自然だが、ジクロロシランの何十倍もの水素濃度にもかかわらず、表面に水素が全く観測されないというのは驚くべきことであろう。塩素や塩化水素ガスの熱クラッキングによるシリコン表面の終端種が塩素であることはすでに報告されており¹⁶⁾、我々の結果と一致する。これは塩素のシリコンとの結合エネルギーが水素より強いことに起因していると考えられる。

これまで結晶シリコンの成長過程をいくつかの表面上で比較しながら議論してきた。それをTable 1にまとめている。清浄表面はダングリングボンドで覆われた表面という捉え方をすることにする。これをみると結晶成長が起こりやすい条件は対角要素上、すなわち、ある単一のものでおおわれた表面という言い方ができよう。もちろん用いたプロセスによって成長表面に飛来する膜成長前駆体はそれぞれ異なっているから話はそう単純ではないが普遍的な傾向が見えていることは事実である。では、

Fig. 5 Growth rate and Raman crystallinity as a function of mixing ratio between dichlorosilane and monosilane, $r = \text{SiH}_2\text{Cl}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2\text{Cl}_2)$. Hydrogen dilution ratio is kept constant. The total flow rate of dichlorosilane and monosilane is 10 sccm. The flow rate of hydrogen is 390 sccm. Deposition pressure is 4 Torr.

Table 1 Relation between various kinds of surface termination and crystal growth. Symbols ○ and × indicate promotion and disruption of the crystal growth, respectively. Each column or row shows termination species. Diagonal element imply uniform termination by a unique species and off-diagonal elements imply the mixture of different kinds of termination on the surface. Note in the parenthesis indicates the deposition process examined.

Surface Termination	Dangling Bond	Hydrogen	Chlorine
Dangling Bond	○ (MBE, CVD)		
Hydrogen	× (MBE, PECVD)	○ (PECVD)	
Chlorine	?	× (PECVD)	○ (PECVD)

このような均一な表面がなぜ結晶成長を助けるのかという点について、現在考えているモデルについて触れておこう。結晶成長においては必ずと言っていいほど表面での製膜前駆体の拡散が重要な役割を演じている。成長表面が規則的な構造を有している場合、前駆体は規則的な表面ポテンシャルを受けるが、表面が不均一な終端によって不規則性を持つ場合はこの拡散が阻害される。つまり一種の局在が起こっているのかもしれない。これが電子の運動の場合はアンダーソン局在に他ならないのだが。

PECVDにおける結晶成長の場合、もう1つの重要な因子は水素原子である。塩素終端表面においても水素希釈なしに結晶はできないことから水素原子は被覆だけでなく別の働きを持つと考えられる。水素原子は成長表面で

(1) ダングリングボンド終端

(2) 表面水素の引き抜き

(3) 表面あるいは表面近傍の構造緩和

などの効果を持つと考えられる。(1)は表面終端と関係あるのですでに議論した。(2)(3)については未だ論争があるところであるが、水素原子が表面に飛来することでなんらかの結晶形成促進効果があることだけは事実である。またそれが水素終端に限らず塩素終端でも同様であるところに問題解明の鍵が隠されているように思われる。最近、白石は成長表面に供給された過剰な水素の効果に関する計算を行っており¹⁷⁾今後実験との対比が興味深い。

5. 表面構造と表面反応

結晶成長表面での表面構造は高速反射電子線回折(RHEED)によって調べることができるが、電子線回折

Fig. 6 The upper limit of the epitaxial growth thickness, d_{epi} , as a function of growth temperature for two different hydrogen dilution ratios of 50 (●) and 100 (■). The upper limit is determined by the appearance of the ring pattern of RHEED.

は一般的には高真空中で行われるので PECVD のように 100 mTorr 程度の高い圧力下でのプロセスの場合は一般的には実時間で観測することはできない。そこで我々は製膜と観測を交互に行えるような装置を作製し、PECVD における結晶成長を RHEED で観察した。まず単純な系の例として Si(100) 上へのホモエピタキシャル成長を観測した。PECVD によるエピタキシャル成長の報告はすでにいくつかなされているが系統的な研究はあまりない。われわれは水素希釈条件、成長温度などを変化させてエピタキシャル成長との相関を調べてきた。Fig. 6 に一定の水素希釈比 $\text{SiH}_4/\text{H}_2=1/49$ と $1/99$ に対するエピタキシャル成長上限膜厚, d_{epi} の成長温度依存性を示す。このような低温ではエピタキシャル成長は有限な膜厚で終端されることが多い。MBE などの場合との違い

は終端された後アモルファス成長になるのではなく方位がランダムな微結晶成長が起こるという点にある。低水素希釈条件では120℃と430℃近傍に d_{epi} のピークが観測される。一方高水素希釈下では低温側のピークがほとんど観測されない代わりに高温側のピークが強調される。水素希釈比はそのまま水素原子フラックスと関係していると考えてよいのでエピタキシャル成長が強く水素原子と関係していることがわかる。ここで注目すべき点は d_{epi} が温度の単調な関数ではなくある特定の温度でピークを持つという点である。これは単純な熱活性化型のプロセスでは説明できない。また低温側と高温側では表面構造が異なっており、低温側では1×1構造が観測されるのに対し高温側では2×1構造が観測される。基板だけの状態では不純物や乱れの関係で高温側のピーク温度では2×1構造を示さなかったのが、膜成長とともに2×1構造が出現するようになる点も注目される。一種の清浄化が膜堆積とともに起こっていることを意味しているからである。ではなぜこのように特定の温度でエピタキシャル成長が強調されるのであろうか。これには表面水素結合モードが関係していると考えている。Si(100)表面では低温では SiH_2 を多く含んだ乱れた1×1構造を示し、この SiH_2 は昇温脱離の実験で β_2 ピークと呼ばれる350℃近傍で SiH に変化することが報告されている。この SiH はさらに400~550℃程度で脱離しダングリングボンドになる。したがって、われわれのRHEED観察で低温から高温になるにつれて表面構造が1×1から2×1に変化したのは、この表面水素モードと関係づけられる。また430℃という温度はちょうど SiH_2 がすべて

脱離しおわってすべての表面が SiH で覆われた状態と考えられるので、2×1構造とうまく整合し、 SiH で覆われた均一な表面が実現されているものと考えられる。上でも述べたようにこのような均一な表面では結晶成長が促進されるという現象がここにも現れている。

水素希釈比による違いは定性的にはあるが説明することができる。高温側では水素の脱離が起こりやすいので表面にダングリングボンドができる確率が高くなる。それを終端するにはより多くの水素フラックスを供給してやらねばならない。したがって、高温側では高い水素希釈がエピタキシャル成長に必要である。低温側での振る舞いは高次の水素結合モードを考えなければならないので状況はやや複雑だが、詳しくは後述する。

高温側での2×1成長においては表面形状を原子間力顕微鏡で観測するとダイマー列方向である[110]方向にそったテクスチャ形状が観測される。2×1構造は原子レベルで平坦な表面なので、このような構造を保った成長においてはステップフローあるいは二次元島状成長が期待される。つまりRHEED振動の有無を調べればよい。ただしPECVDでは実時間観測ではないので実験は大変な労力を必要とする。Fig. 7に430℃での結果を示す。信号強度は鏡面反射点の強度をプロットしてある。膜成長とともに最初は1×1構造であったのが2×1へと変化すると同時に鏡面反射点の強度も増加している。これは表面の平坦化と清浄化が進んでいる証拠である。またこの現象は水素プラズマでは観測されないので、膜成長とともに起こる現象であることに注意すべきである。さらに成長が進行すると反射強度の振動が始まる。振動

Fig. 7 Time evolution of specular spot intensity at a growth temperature of 430℃ and hydrogen dilution ratio of 200. A unit length in the abscissa corresponds to the monoatomic layer thickness of $\langle 100 \rangle$. The arrows designate peaks and dips which coincide monolayer period.

周期は(100)面の1原子層と一致している。つまり bi-layer でなく mono-layer で振動していることになる。またシングルドメインではなくダブルドメイン構造であることも確認された。この場合、膜成長を止めて RHEED を観測するまでの間、表面構造が変化していないかどうかは問題になるが、できるだけデッドタイムを短くして測定しても、あるいはワンサイクルあたりの膜成長時間を変えても、基本的には現象に変化は見られないので、そのような効果は無視できると考えている。いずれにせよ、430°C という温度では RHEED 振動が観測され、1 原子層オーダーでの二次元島状成長が起きていることが示された。このような成長によってできた膜を断面 TEM で観測すると Fig. 8 に示されるように極めて欠陥が少なく良質な結晶であることが示された。言い換えるとこのような低温でもプロセスと表面反応を制御するこ

とで良質な結晶成長を可能になるということである。また膜中の水素量は昇温脱離の測定から表面モノレイヤーの水素量以下であった。

低温側の 120°C 近傍のピークも興味深い現象である。ここでは均一な SiH_2 で覆われた表面が結晶成長を助長しているものと推察される。ただし原子レベルで平坦な表面では SiH_2 は立体障害でひずみを受けるので表面はむしろ多少粗さがあるほうがいいのかもかもしれない。実際高温側ではエピタキシャル成長が崩れ出すときにストリークからいきなりリング状パターンに推移するのに対し、低温側では表面の粗さを示唆するファセット形成に起因すると思われるサテライトピークがエピタキシャル成長中に出現し、長期間持続する。これは粗い表面が保持されたままエピタキシャル成長が進行していることを示唆している。このように、表面水素を巧妙に操れば、

Fig. 8 Cross sectional TEM view of epitaxial layer grown on Si(001) at 430°C and hydrogen dilution ratio of 100. The arrow, $\rightarrow$, indicates an interface between the substrate and the epitaxial layer.

非常に低い温度でも結晶成長を継続させることができるという事実は、デバイス応用を考える上でも大変興味深い。次の節では微結晶シリコンのデバイス応用、特に太陽電池に対する応用について述べよう。

6. デバイス応用

現在、アモルファスシリコンあるいは微結晶シリコンを用いた太陽電池デバイスは2種類の異なった構造、すなわち nip 型と pin 型に分けられる。これは基板から堆積する順番を示し、光は常に p-側から入射される。正孔の移動度が小さいためである。実際の構造を Fig. 9 に示す。透明導電膜で現在主流なのは pin 型の場合、酸化錫である。薄膜シリコンの場合はできるだけ膜厚を薄くする必要があるため、透明導電膜に凹凸をつけて光を乱反射させ、光学的に閉じこめる技術が使われている。今話を pin 型に限るが、酸化錫の上に最初に堆積されるのは p-型層である。ドーパントにはボロンを用いる。このとき、1% 以下のわずかに添加したジボランガスは膜成長に重大な影響を及ぼす。これはボロンが成長表面で触媒的に水素を引き抜くからと考えられている。触媒的

という意味は1個のボロンが多数の水素を引き抜くということである。その結果、ボロンドーパド微結晶シリコンはアンドープのと同じ条件で作製すると結晶性の悪い膜しかできない。ではどうすればいいかという答えはこれまで述べた中に見つけることができるので、これは読者諸氏への宿題としよう。

p-層の次には i-層を堆積させるわけだがこのときに p/i 界面の不完全性、たとえば欠陥や結晶性の不連続があると著しくデバイス特性を低下させる。そこでこの界面をいかになめらかに形成するかが重要なポイントとなる。微結晶シリコンの成長は基板の影響を強く受けるので成長方向に非常に強い不均一性を示し、キャリアがその方向に走行する太陽電池のデバイスでは、不均一の制御が極めて重大な課題である。したがって膜成長のその場観察のような手法を取り入れて科学的にそのプロセスのレシピを構築していく工夫が必要であろうと考えている。そのためには表面物理や化学の理解が必要になってくるのである。現在のところ Fig. 9 に示すように pin 型では 8.5% 程度が最高の効率であり、nip 型では成長条件特に温度の制約が緩和されるので約 10% の効率が得

Fig. 9 I-V characteristics of a microcrystalline single junction solar cell fabricated at a low temperature of 140°C. The cell structure is also shown in the upper part of the figure.

られている。これはいわゆる板状のバルク多結晶で作製された太陽電池の効率の6割程度の効率に相当するが今後新しいプロセスの開発によりこの差はもっと縮まっていくと期待している。

7. お わ り に

微結晶シリコン薄膜の成長の素過程からデバイスにいたるまでの技術開発の道のりを紹介してきた。このような広範囲な領域を単一の研究グループでカバーしているところは世界でも類がないというのが我々の自負である。今の時流においてはデバイスという出口と科学という基礎を結びつけるような研究スタイルがはやりだが下手をすると手を広げすぎて底の浅い研究に陥ってしまう危険性もあるため、その道のエキスパートとの交流や共同研究が非常に重要になってくる。その意味で表面科学という領域と我々のような出口よりの研究の接点を拙文で見出して少しでも興味を持っていただければ本稿の目的は果たせたと思う。

本稿を作成するに当たり有益なご助言をいただいたNTT物性研、白石賢二博士に感謝いたします。また共同研究者である郭 里輝（上海交通大学）、豊島安健、藤原裕之、鈴木すすむ、北河敏久、奈須野善之、和田雄人（電総研）、府川 真（旭硝子）、齊藤公彦（三井化学）、山本浩史（シャープ）、反田真之（富士電機）、磯村雅夫（三洋電機）各氏に感謝いたします。

文 献

- 1) Anna Selvan, N. Pellaton, Ch. Hof, D. Fischer, H. Keppner, A. Shah, K.-D. Ufert, P. Giannoulès and J. Koehler: *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.* **420**, 3 (1996).
- 2) K. Yamamoto, M. Yoshimi, T. Suzuki, Y. Tawada, Y. Okamoto and A. Nakajima: *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.* **507**, 131 (1998).
- 3) A. Matsuda: *J. Non-Cryst. Solids* **59/60**, 767 (1983).
- 4) T. Oshima, J.C. Alonso, A. Yamada, M. Konagai and K. Takahashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L 153 (1994).
- 5) H. Matsumura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 3175 (1998).
- 6) H. Fujiwara, J. Koh, C.R. Wronski, R.W. Collins: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3687 (1999).
- 7) H. Fujiwara, Y. Toyoshima, M. Kondo and A. Matsuda: *Phys. Rev. B* **60**, 13598 (1999).
- 8) Y. Toyoshima, K. Arai, A. Matsuda and K. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1540 (1990).
- 9) T. Kitagawa, M. Kondo and A. Matsuda: *J. Non-Cryst. Solids*, in press.
- 10) W. Shindoh and T. Ohmi: *J. Appl. Phys.* **79**, 2347 (1996).
- 11) L. Guo, M. Kondo, M. Fukawa, K. Saitoh and A. Matsuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L 1116 (1998).
- 12) M. Kondo and A. Matsuda: *J. Non-Cryst. Solids*, in press.
- 13) A. Madan, S.R. Ovshinsky and E. Benn: *Phil. Mag. B*, **40**, 259 (1979).
- 14) D.J. Eaglesham, F.C. Unterwald, H. Luftman, D.P. Adams and S.M. Yalisove: *J. Appl. Phys.* **74**, 6615 (1993).
- 15) L. Guo, Y. Toyoshima, M. Kondo and A. Matsuda: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3515 (1999).
- 16) M.-C. Chuang and J.W. Coburn: *J. Vac. Sci. Tech. A* **8**, 1969 (1990).
- 17) 白石賢二: *応用物理* **69**, 22 (2000).

- 1) J. Meier, P. Torres, R. Platz, S. Dubail, U. Kroll, J.A.