振動分光法で観察したアモルファスシリコン系 半導体の水素の表面化学

豊 島 安 健

*電子技術総合研究所薄膜シリコン系太陽電池スーパーラボ 305 茨城県つくば市梅園 1-1-4

(1996年11月6日受理)

Chemistry of Surface Hydrogen on Amorphous Silicon Semiconductors Monitored by Vibrational Spectroscopy

Yasutake TOYOSHIMA

Electrotechnical Laboratory, Thin Film Si Solar Cells Super Lab.
1-1-4 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received November 6, 1996)

Surface hydrogen on the growing films of amorphous semiconductors (typically a-Si:H) is monitored *in-situ* by polarization modulated infrared reflectance spectroscopy with isotope exchange technique. Thermal desorption of surface hydrogen is observed above 300°C and discussed in relation to the film growth mechanism.

1. はじめに

原料のモノシラン (SiH_4) ガスからプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) により製造され、太陽電池や薄膜トランジスタなどに用いられる水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) 薄膜は、非平衡状態にあるため、その物性や組成 (水素含有量) が製造過程に大きく依存する。したがって、この薄膜材料に所期の物性を賦与するためには、その成長反応機構の解明が必須であり、そのためにさまざまな研究が行われてきた¹⁾。そのなかでも、薄膜表面を覆っているとされる水素は、成長前駆体の成長表面における反応性を支配し、薄膜形成反応を理解する上で重要と考えられている。本稿では、この成長表面の水素被覆に対する直接的知見を得ることを目的とし、赤外反射分光法を基礎にして開発された薄膜成長中の表面水素の実時間その場観察手法の概要と、その結果得られたアモルファス半導体表面での水素の振る舞いについて述べる。

2. 表面水素のその場観察方法

a-Si:H 薄膜中の水素を検出するためには、赤外吸収

などの振動分光が有効である。成長表面の水素のその場検出に際しても、被測定対象に与える影響がほとんどないという点で、赤外分光は有用と考えられる。問題は検出感度と選択性である。これを解決するため、以下に述べるようないくつかの工夫をこらした。

2.1 表面選択則と偏光変調

まず最初に、薄膜の吸収を選択的に検出する手段として偏光変調 (PM) を用いた。金属表面に大きな角度で赤外光を入射させた場合、Fig. 1 に模式的に示したように、表面選択則のため、P 偏光のみに表面の化学種の吸収が現われる。さらに、入射角の大きさに応じ、吸収信号が増大する。この現象を利用し、P 偏光と S 偏光のスペクトルの比をとることにより、雰囲気中に存在する化学種 (原料ガスのモノシランなど) の吸収を除去し、薄膜の吸収を高感度で分離検出することができる。このような偏光変調を用いたその場観察により、光 CVD で成長中の a-Si:H 薄膜の結合水素の赤外吸収スペクトルが東北大の和田山ら²⁾により最初に報告された。

同様なその場観察をプラズマ CVD に対して行うため、筆者が開発した観測系³⁾を Fig. 2 に示す。東北大の方式は、分散型の分光器を用い、SP の両偏光をミラー

Fig. 1 Schematic representation of the surface selection rules on a metal substrate.

Fig. 2 Plane view of *in-situ* monitoring setup.

Fig. 3 Separation of film absorption by polarization modulation (P/S normalization).

を使って比較的高速で切り替え、位相検波するものであるのに対し、ここではフーリエ変換赤外分光器 (FTIR) に半固定の偏光子を組み合わせ、SPの両偏光スペクトルを時系列で得る方式を採用しており、FTIRが原理的に有する広い波長範囲を短時間で観測できるという利点を活用すべく構成した。アルミニウムを基板として、この観測系で薄膜の吸収が気相の吸収から偏光変調により分離検出される様子の一例を、Fig. 3に示しておく。

2.2 表面水素の選択的検出

実際に成長中のa-Si:H薄膜のその場観察を行うと、Fig. 4に示したような、薄膜の厚さの増加に応じた水素による吸収の変化が観測される。低波数側の膜厚に応じ

Fig. 4 Thickness-dependent change of SiH_x absorption band in a-Si:H growth observed at 190°C .

て増加する吸収が薄膜本体（バルク部分）中に含まれる水素、高波数側の膜厚によらず一定の強度を示す吸収が非バルク部分（成長表面および金属基板との界面）に存在する水素、にそれぞれ由来すると判断される。ここで最も知りたいのは、成長表面を覆っている水素の情報であり、その吸収のみを選択的に分離検出する方法が必要である。そこで、同位体（重水素）の利用を試みた⁴⁾。

基本的な方針は、成長表面の水素だけを重水素に置換し、その前後の吸収の変化を差スペクトルとして得る、というものである。具体的には、ほぼ単分子層に相当する厚さ分だけ、重水素化モノシラン (SiD_4) を原料にした重水素化膜 (a-Si:D膜) の積層を行った。この模式図を Fig. 5に、対応する実験結果を Fig. 6に示す。重水素化膜積層による表面水素の重水素置換に対応したスペクトル変化が認められる。この方法により成長表面水素を選択的に検出することが可能になった。

なお、重水素のプラズマ暴露により、同様な表面の選択的置換が可能である。ただし、必要な時間(数秒程度)以上暴露すると、a-Si:H薄膜のバルク部分まで置換が進行するので注意が必要である。

2.3 金属基板の選択

金属基板の選択に関して、アルミニウムの地金を用いたのは、赤外光を良く反射するという利点に加えて、薄膜成長前の真空中熱処理により、表面の自然酸化膜を安定化させることにより、成長する薄膜との界面反応を低減できたためである。金属によっては、昇温してシラン類にさらすだけで、銅のようにシリサイド状の物質を継続的に形成するものや、モリブデンのように表面の自然

Fig. 5 Selective detection of surface hydrogen by placing a deuterated layer on the top surface.

Fig. 6 Spectral change due to the deuterated overlayer.

Fig. 7 Underlayer thickness dependence of surface signal intensity at stretching (left) and bending (right) regions. Note the difference in ordinate scale.

Fig. 8 Same as Fig. 7 but in integrated absorption intensity. Also shown are the simulated curves with (solid) and without (dot) considering the multiple reflections in the underlayer.

酸化膜が反応する場合は認められた⁹⁾。

2.4 表面吸収強度

表面選択則は、本来、金属表面直上で成立するものがあるが、測定光の波長に比べ、薄膜の厚さが十分小さければ、偏光変調の考え方は現実問題として有効である。しかし、下地の薄膜の厚さが増加するにつれ、入射光と出射光の位相差が増大し、その重ね合わせにより生じる定在波の強度が低下するため、表面からの吸収信号強度は徐々に減少する。この様子を実験的に確認したのが、Fig. 7 および 8 に示した表面水素吸収強度の下地厚さ依存性である。なお、この強度変化は、薄膜内部の多重反射を考慮した表面電場強度の計算により再現できる。

この他に、吸収強度に影響する因子として、表面の(実効的な)屈折率があげられるが、これをアモルファス表面に対して実験的に求めるのは容易ではない。ただし、水素終端された結晶表面の値として、1.4 前後⁶⁾が報告されており、a-Si: H 薄膜の表面の値も、これに近いのではないかと想像される。a-Si: H 薄膜本体の屈折率は3.0~3.4 程度であり、吸収強度は屈折率の3 乗に反比例する項の寄与がある⁴⁾ため、表面水素の吸収は著しく増感されて検出される可能性がある。Fig. 4 において、非バルク部分に由来する吸収強度が顕著に大きいのは、この効果が原因と解釈される。

Fig. 9 Growth temperature dependence of surface hydrogen bands on a-Si: H films.

3. a-Si: H 系薄膜成長表面の水素

3.1 表面水素の結合モードの帰属

以上に述べた方法を用い、成長の基板温度を変化させて、a-Si: H 薄膜の成長表面の水素の赤外吸収をその場観察した結果、Fig. 9 のようなスペクトルが得られた。ここでの約 300 °C までの温度領域では、成長中と成長後とでスペクトルの形状に変化は認められず、表面水素は安定に存在していることがわかった。

温度の上昇による伸縮 (stretching) 領域のピークの低波数側へのシフトを、水素の結合モードの低次側への変化 ($\text{SiH}_3 \rightarrow \text{SiH}_2 \rightarrow \text{SiH}$) と判断し、横揺れ (bending) 領域との整合性や結晶表面での帰属を考慮した上で、Table 1 のように帰属した。

3.2 表面水素の熱脱離

さらに高い成長温度領域では、Fig. 10 に示すように成長中と成長後とで差が現われた。470 °C では、成長後に吸収が顕著に減少しており、表面水素が熱脱離してい

Fig. 10 Comparison of during (solid) and 2 min after (dot) growth spectra of surface hydrogen.

Table 1 Tentative assignment of vibrational frequency (in cm^{-1}) for surface hydrides.

Bonding configuration (x)	Si-H _x (Ref. 4)		Si-D _x (Ref. 9)		Ge-H _x (Ref. 11)	
	Stretching	Bending	Stretching	Bending	Stretching	Bending
Mono-	2080-2090	—	1515	—	1980	—
Di-	2110-2120	905, 865	1540, 1520	660, 645	2020	770, 830
Tri-	2140-2145	915, 875	1570, 1545	670, 655	2060	790, 840

ることが明らかである。これより低い温度でも、成長停止後にスペクトルの形状が変化しているが、いずれの場合も高波数成分が減少し、その分、低波数側のピーク(おそらく monohydride)が増加している。成長停止後に、表面の状態になんらかの変化が生じ、高次の結合水素(tri-および di-hydride)が部分的に脱離し、mono-hydrideに変化したと推測されるが、具体的にどのような表面構造の変化が生じたのかはここでの実験からは不明である。

なお、高い温度でも成長中に表面に水素が存在できるのは、薄膜形成の前駆体(主として SiH_3 ラジカル^{1, 7)})が水素の供給源になっているためと考えられている。

3.3 表面水素と薄膜成長速度

以上の成長表面水素の振る舞いから、a-Si:H 薄膜成長機構を考察する。表面水素の伸縮領域の吸収の積分強度を、薄膜成長速度とともに Fig. 11 に示した。

成長停止後の変化が始まる 300°C あたりを境に、成長速度が徐々に増加し始め、顕著な熱脱離の認められた 500°C 近辺では、約 2 倍まで成長速度が増大する。熱脱離の発生と成長速度の増加との間に、相関が認められる。この関係については次のように解釈されている。

低温での a-Si:H 薄膜成長表面は、基本的に水素に覆われており、反応性が低い。薄膜形成前駆体の SiH_3 ラジカルが表面に結合するためには、この水素を引き抜いて、表面に活性点を形成する必要がある。ところが SiH_3 ラジカルはモノラジカルであるから、水素引き抜きにと

もなって安定な SiH_4 になり、活性を失う。ここに次の SiH_3 ラジカルが飛来して、初めて Si 原子 1 個分の薄膜成長が生じるという、2 分子的な反応機構が考えられる。高温では、水素引き抜き過程に加えて、表面水素の熱脱離が寄与するため、熱脱離の程度に応じて成長速度の増大が生じると考えられる。

重水素化物系(a-Si:D 薄膜)においても、この成長速度と表面水素の熱脱離の相関関係が認められる。 SiD_4 を原料に用いると、同じ成長条件下でも、軽水素系に比べ成長速度の立ち上がりが高温側にシフトする⁹⁾。そこで、a-Si:D 表面のその場観察を行った結果、重水素系の方が脱離速度が遅いという結果が得られた⁹⁾。

一般に平坦性の良い結晶表面の場合、tri-および di-hydride の表面法線モードの振動子強度が弱いため、吸収が低温で弱くなる傾向が観測される¹⁰⁾。ところが、Fig. 11 の表面水素の積分吸収強度は、温度によらずほぼ一定値を示している。STM(走査トンネル顕微鏡)などにより、a-Si:H 表面での数十 Å 程度のカリフラワー状の凹凸が観察されている。tri-および di-hydride の場合、対称伸縮(表面に垂直)だけでなく、凹凸による非対称伸縮(表面にほぼ平行)の寄与のため、低温側でも積分吸収強度が減少しないものと推定される。実際、同様な対称・非対称(垂直・平行)による doublet が、bending 領域においても観測される(Fig. 7, 9)。

3.4 ゲルマニウム系表面

a-Si:H 薄膜に類似の物質として、水素化アモルファスゲルマニウム(a-Ge:H)がある。原料ガスにモノゲルマン(GeH_4)を用いる他は、a-Si:H と製造方法はほとんど同じである。ただし、Si-H の結合に比べ、Ge-H の結合が弱く、低温でも容易に水素が脱離する。太陽電池材料としてバンドギャップの最適化を図るために a-Si:H と合金化(実際は原料ガスを適当な割合で混合する)して a-SiGe:H 薄膜を製造する際、この性質は大きな問題になっている。

この a-Ge:H 薄膜の成長表面の観察を行ったところ、成長条件に依存するものの、約 100°C という低温においても表面の水素の脱離が観察された。この脱離現象は、比較的ゆっくりしており、温度によっては数時間に及ぶ場合があった¹¹⁾。このような変化なら、たとえば STM などでも水素脱離にともなう表面の構造変化を、同時に追いかけることが可能かもしれない。この意味においても a-Ge:H 薄膜は興味もたれる観察対象である。

4. おわりに

赤外分光により観察した a-Si:H 薄膜などの表面の水素の振る舞いについて論じた。より詳しくは文献¹²⁾を参

Fig. 11 Relationship between the integrated absorption intensity of surface hydrogen (top) and growth rate (bottom) in a-Si:H films.

照していただきたい。アモルファスの場合、表面どころか、その物質自体に未解明の点が多数存在する。ただ、シリコンに関しては、結晶表面の水素終端に関する知見を参照でき、研究を進める上で幸運であったと思う。

今後、合金系あるいはより多元系の非晶質材料を観察対象にする場合、ここまでの積み上げをどのように活用して行くか、本稿をまとめるに際し、これからが正念場という意識を新たにしたい次第である。

謝 辞

本研究に際し、適切な助言を賜りました東工大教授広瀬千秋先生に、また議論いただきました富士通研渡辺悟博士およびNIT 基礎研小林慶裕博士に感謝します。

文 献

- 1) (たとえば) 応用物理学会編: “アモルファスシリコン” (オーム社, 東京, 1993) 第2章.
- 2) T. Wadayama, W. Suetaka and A. Sekiguchi: Jpn. J.

- Appl. Phys. **27**, 501 (1998).
- 3) Y. Toyoshima, K. Arai, A. Matsuda and K. Tanaka: Appl. Phys. Lett. **56**, 1540 (1990).
- 4) Y. Toyoshima, K. Arai, A. Matsuda and K. Tanaka: J. Non-Cryst. Solids **137/138**, 765 (1991).
- 5) Y. Toyoshima: Thin Solid Films **234**, 367 (1993).
- 6) P. Jacob and Y.J. Chabal: J. Chem. Phys. **95**, 2897 (1991).
- 7) N. Itabashi, N. Nishiwaki, M. Magane, S. Naito, T. Goto, A. Matsuda, C. Yamada and E. Hirota: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L 505 (1990).
- 8) G. Ganguly and A. Matsuda: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L 1269 (1992).
- 9) Y. Toyoshima, A. Matsuda and K. Arai: J. Non-Cryst. Solids **164-166**, 103 (1993).
- 10) A. Yoshigoe, K. Mase, Y. Tsusaka, T. Urisu, Y. Kobayashi and T. Ogino: Appl. Phys. Lett. **67**, 2364 (1995).
- 11) Y. Toyoshima, A. Matsuda and K. Arai: J. Non-Cryst. Solids **198-200**, 1042 (1996).
- 12) 豊島安健: 電子技術総合研究所研究報告第979号 (1996).