In-situ 分光エリプソメトリーによるナノサイズ 結晶シリコンの作製過程の評価とその制御*

白 井 肇**

(受理1996年7月17日, 掲載決定1996年9月24日)

In-situ Characterization of nc-Si:H Growth Monitored by Spectroscopic Ellipsometry

Hajime SHIRAI

(Faculty of Engineering, Saitama University, 255 Shimo-Okubo, Urawa, Saitama 338)

(Received July 17, 1996, Accepted September 24, 1996)

An *in situ* investigation of hydrogenated nanocrystalline silicon (nc-Si:H) growth on SiO₂ and other substrates by UV-visible spectroscopic ellipsometry is presented. The deposition studies of nc-Si from SiH₄ highly diluted in H₂ by RF plasma-enhanced chemical vapor deposition (RF PECVD) on various substrates showed that 3-dimensional cross-linking and relaxation of the Si network near the growing surface were essential for the formation of nanocrystalline silicon. The surface roughness during the growth of nc-Si:H strongly influenced on the creation of the crystallite phase and the relaxation of the Si network. Crystallinity was promoted at an earlier stage of growth on a Cr substrate rather than on SiO₂. We have proposed a SiH₄ gas heating technique to improve the crystallinity at an earlier stage of growth on SiO₂. The crystallinity was enhanced without an increase of surface roughness.

1. 序

微結晶シリコン ($\mu\text{c-Si}$), ナノ結晶シリコン (nc-Si), 多結晶シリコン (poly-Si) 系シリコン半導体薄膜は, 太陽電池, 薄膜トランジスタ (TFT) を中心とした大面積電子デバイスに应用され, 更に最近では 5-7 nm サイズの結晶からなるナノクリスタル構造から可視領域に強い発光が観測されることなどから, 今後の電子, 光デバイスの基盤材料として注目されている¹⁻⁵⁾. これら薄膜材料の作製プロセスは多岐に渡るが, 大面積用デバイス应用を目的とした水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) のプラズマ CVD 法を中心とした成膜技術が盛んに研究されてきた. その多くの研究成果の蓄積を通じて, 最近ではアモルファスのみならずナノ結晶, 微結晶, 多結晶シリコンに至るまでの高速堆積を含めた低温

形成技術の開発及び構造制御が重要な研究対象になっている. また薄膜作製のみならずエッチング等各種半導体プロセスにおけるプラズマプロセスの重要性は益々高くなっている. こうしたプラズマプロセスにおける気相, 表面反応の制御に関して, 特に表面の *in situ* モニタリングを通じて実時間で表面の化学, 物理を理解し, 制御する試みが最近注目されている. これまでにも超高真空中で行われる分子線ビームエピタキシャル成長法 (MBE) においては, 電子線回折などの技術が適用されてきたが, プラズマプロセスなどの反応性ガスが存在する環境下ではそうした電子線によるモニタリング手段を利用できないため, 光をプローブとする表面反応のモニタリング技術が注目され, Attenuated Total Reflection (ATR), IR-RAS 等の赤外分光法が提案されてきた. この論文では, プラズマ CVD 法によるナノ結晶 (nc-Si:H), 微結晶シリコン ($\mu\text{c-Si:H}$) 薄膜作製プロセス過程に分光エリプソメトリーを適用し, 表面反応の理解と結晶性の制御に関して得られた知見を報告する. 特にアモルファス

* 1994年3月 日, 1994年9月応用物理学会に於いて発表

** 埼玉大学工機能材料工学科 (〒338 浦和市下大久保255)

基板上での成長初期過程に着目し、基板表面反応を *in situ* で分光エリプソメトリーで考察した結果について報告する。さらに成長初期の結晶化度の向上を目的とした SiH_4 ガス加熱法による成膜について報告する。

2. 実験

2.1 エリプソメトリーの原理

一般にエリプソメトリー角, (Ψ, Δ) は, フレネル複素反射率比 $(\rho = r_p/r_s)$ を通じて, 次式で定義される。

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (1)$$

これまでのエリプソメトリーでは, 通常回転検光子を数 Hz の回転周波数で変調させるために分光計測の精度には優れている反面, 測定時間がかかるために表面反応などの実時間モニタリングには不向きであると考えられていた。この問題に対して, 本研究で用いた分光エリプソメトリーでは光学変調デバイス (PEM) により 50 KHz に変調されたエリプスが形成され, 数ミリ秒の分解能で (Ψ, Δ) を決定できるように数ミリ秒の分解能で実時間計測が可能となり, 現在表面反応のモニタリング手段として注目されている評価法の一つである^{6,7)}。表面ラフネスのない理想的なバルクからの反射の場合には, 膜の誘電関数, ϵ_t と複素反射係数比, ρ との間には, プロープ光の入射角 Φ_0 を用いて次式で記述される。

$$\epsilon_t = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \sin \Phi_0 \left[1 + \tan^2 \Phi_0 \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right) \right] \quad (2)$$

即ちエリプソメトリーでは, 振幅と位相の 2 つの量を同時に計測することから, 膜の誘電関数 (ϵ_t), 即ち屈折率 (n), 消衰係数 (k) などの光学定数の絶対値を直接的な形で決定することができる。

特に赤外の場合には, この複素反射係数比 ρ は, しばしば光学密度 D で次式のように記述される。

$$D = \log(\bar{\rho}/\rho) = \log(\tan \bar{\Psi}) - \log(\tan \Psi) + i(\bar{\Delta} - \Delta) \quad (3)$$

ここで $\bar{\rho}$ は基板およびプロセス前の光学状態を表し, ρ はプロセス後の光学状態を表す。特に薄膜近似 (プロープ光の波長, $\lambda \gg$ 膜厚, d_t) が成り立つ場合には, この D は以下の関係式で記述される。

$$D = i4\pi \tan \Phi_0 \sin \Phi_0 \frac{\epsilon_s}{\lambda(\epsilon_s - 1)(\epsilon_s - \tan^2 \Phi_0)} \times d_t(1 - 1/\epsilon_t)(\epsilon_s - \epsilon_t) \quad (4)$$

更に上式の前半の項は測定の対象とする赤外領域 ($800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) に対してほとんど一定値と見なせるわずかな変動であることから

$$D = A_s d_t (\epsilon_s - \epsilon_t) / \lambda \quad (5)$$

と記す事ができる。ここで ϵ_s は, 基板の誘電関数を表す。測定した Ψ, Δ は, $\text{Re}D = \log(\tan \bar{\Psi} / \tan \Psi)$, Im

$D = \bar{\Delta} - \Delta$ の関係式により光学密度の実数部 ($\text{Re}D$) および虚数部 ($\text{Im}D$) に変換される。変換された $\text{Re}D$, $\text{Im}D$ は, 次式に示す古典的なローレンツ関数により ω_0 , Γ , F を自由パラメータとしたフィッティングにより解析を行った。特に本研究では, SiH_n ($n=1, 2, 3$) 振動領域: $1900\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ に着目して検討を行った。

$$\Delta\epsilon_v(\omega) = \frac{F}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (6)$$

ここで F は強度を表す。

2.2 薄膜作製の詳細

本研究で使用したプラズマ CVD 反応装置の概略を Fig. 1 に示す。nc-Si:H の作製は, 通常の RF プラズマ CVD (RF-PECVD) 法を用い, シラン (SiH_4) の水素希釈条件で行った。成膜条件は, SiH_4 : 3 sccm, H_2 : 50 sccm, RF 電力: P_{rf} : 10–20 W, 反応圧力: P : 100–270 mTorr, 基板温度: T_s : 200–300, 電極間隔: 3 cm の条件で行った。特に基板温度 (T_s), カソード温度 (T_c), 流量比, 圧力を変数として膜の作製を行った。堆積速度は $0.2\text{--}0.3\text{ \AA/s}$ である。 SiH_4 ガス加熱法による成膜では, 水素の定常流に, 550°C に加熱したカソード電極 (カソード温度: $T_c = 550^\circ\text{C}$) ノズルから SiH_4 を導入することで成膜をおこなった。エリプソメトリーの計測は, 所定の時間成膜を行った後プラズマを一端停止して行った。赤外の測定では, $1900\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ の SiH_n ($n=1, 2, 3$) 結合の挙動に注目し, その膜構造に対する変動を考察した。膜構造評価を X 線回折, ラマン分光, 原子間力顕微鏡 (AFM) により行い, 暗・光伝導度, ショットキーデバイス, 薄膜トランジスター (TFT) を作製しキャリア輸送特性の評価を行った。

Fig. 1 Schematic of the PECVD apparatus used in this study.

3. 結果および考察

3.1 ナノ結晶シリコン成長表面反応

Fig. 2(a)は、Cr コート基板上の nc-Si:H 膜作製過程における擬似誘電関数 ($\langle \epsilon_t \rangle = \langle \epsilon_1 \rangle + i\langle \epsilon_2 \rangle$) の虚数部分、 $\langle \epsilon_2 \rangle$ の成膜時間 (膜厚) に対する変化を示す。膜厚の増大に伴い $\langle \epsilon_2 \rangle$ が連続的に低減している。この結果を以下の式に示す Bruggeman 有効媒質近似 (Bruggeman EMA) に基づく 2 層モデルで第 1, 2 層の膜厚、および各層の nc-Si, a-Si 及びボイドの体積分率, f_i ($i = \text{nc-Si, a-Si}$) を変数として解析した結果を Fig. 3 に示す。この際 a-Si, nc-Si の体積分率は、それぞれ Aspnes, Jellison のバルクの測定結果を参照スペクトルとして解析を行った^{8,9)}。

$$\sum f_i \frac{\langle \epsilon_i \rangle - \langle \epsilon_t \rangle}{\langle \epsilon_i \rangle + 2\langle \epsilon_t \rangle} = 0, \sum f_i = 1, f_i = f_{\text{nc-Si}}, f_{\text{void}} \text{ and } f_{\text{a-Si}}$$

ここで f_i , $\langle \epsilon_i \rangle$ は i 成分の体積分率および擬似誘電関数を、 $\langle \epsilon_t \rangle$ は膜の擬似誘電関数を表す。また比較として a-Si:H の $\langle \epsilon_2 \rangle$ を Fig. 2(b) 示す。デバイスグレードの a-Si:H 作製条件における $\langle \epsilon_2 \rangle$ の変化は、成膜時間によらずほぼ一定 ($h\nu = 3.5 \text{ eV}$ 付近で $\langle \epsilon_2 \rangle_{\text{max}} = 25\text{--}28$) で、この事は a-Si:H 膜の定常成長表面が光学的に見れば、均質成長と見なせる事を示唆している。最表面の SiH_n 化学結合に関しては、ATR, RAS 等により定量的な議論が行われ、多数報告されている^{10,11)}。一方 nc-Si:H, $\mu\text{c-Si:H}$ 成長では、Fig. 2, Fig. 3 から明白な様に成長時間に対してその構造および表面形態が変化する。この結果は、赤外分光エリプソメトリーによる $1900\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$ 付近の表面およびバルク SiH_n ($n = 1, 2, 3$) 結合状

Fig. 2 The imaginary part of the pseudodielectric function, $\langle \epsilon_2 \rangle$ of a-Si:H (a) and nc-Si (b) grown on a Cr substrate for various deposition times.

Fig. 3 The volume fraction of the nc-Si phase in the bulk and the surface roughness plotted as a function of the total film thickness. The Bruggeman effective medium approximation (Bruggeman EMA) is used for the analysis with a two layer model.

態の変化を見ても明らかで、その挙動は表面形態の時間（膜厚）変化により複雑な挙動を示すことから示唆される。また Im D の堆積時間に対する挙動から堆積初期の数秒は、膜厚の変動は観測されず、成膜時間に対して堆積速度が一定でないことを示唆している（Fig. 4）。以上の結果を総合すると、これまで a-Si:H 成長で広く受け入れられている SiH₃ の表面拡散モデルを、そのまま

μ c-Si:H, nc-Si:H の成長過程に適用することが難しく、むしろ 3 次元ネットワーク構造の緩和過程（Growth zone）モデルによる構造化が支配していると考えの方が妥当である。すなわち水素プラズマによる不均質エッチングに伴う表面ラフネスの増大が構造緩和を促進し、結晶相の析出を促進している事が予想される^{12,13}。

3.2 堆積初期過程の基板の影響

nc-Si:H 堆積初期の結晶化度の基板の影響を考察する目的で、Cr、コーニング7059ガラス基板上に同一条件で作製した膜の堆積時間に対する表面荒さの変化を原子間力顕微鏡（AFM）で観測した結果を Fig. 5(a) に示す。また画像解析により膜の表面荒さを表す物理量、即ち平均自乗荒さ（RMS）、平均荒さ（R_a）、フラクタル次元（ μ ）を算出し、堆積時間に対して整理した結果を示す（Fig. 5(b)）。分光エリプソメトリーから算出した結果と同様、全てのラフネスパラメータは成長初期に複雑な挙動を示すが、成膜時間に伴い増大する。同時に表面ラフネスの増大に伴い、X 線回折の測定から結晶化度が向上し、両者に相関性が認められる。さらに Cr 基板とガラス基板上での成長は、明らかに Cr 基板上の方が堆積初期から表面ラフネスが大きく、同時に X 線回折からも結晶性に優れていることがわかった。同様の結果は、最近微結晶シリコンのグラファイト基板上での成長でも認められている¹⁴。これらの結果は、少なくとも SiH₄ を出発原料とした PECVD 法によるシリコン薄

Fig. 4 Change in the imaginary part of the optical density, Im D, in nc-Si:H growth with deposition time.

Fig. 5 (a) Change of the surface morphology of nc-Si:H with deposition time on glass and Cr substrates obtained by AFM observation. (b) The roughness parameters, the root mean square roughness (RMS) and fractal dimension: μ plotted against the deposition time.

膜作製過程において、初期の500 Å程度の膜厚まではアモルファス構造が支配的で、基板の選択およびその表面形態が強く結晶性に反映する事を示唆し、また結晶化度の向上と表面ラフネスの増大に相関があることがわかる。

3.3 SiH₄ ガス加熱による nc-Si 膜の成膜とその成長過程

前節3-1, 3-2で、SiO₂ 熱酸化膜上の nc-Si:H 成長過程において成長初期の500 Å程度までアモルファス構造が支配であることを述べた。この問題は、膜の縦方向のキャリア輸送で支配される太陽電池、センサーなどの2端子デバイス、またはTFTなどのシリコン-アモルファス絶縁体の界面での面内方向のキャリア輸送特性で支配される3端子デバイスにおいて、改善すべき重要な課題である。それ故SiO₂ 基板上での堆積初期の結晶性及び界面物性の向上がデバイス応用上期待される。この問題に対して、K. C. Wangらは、SiO₂ 表面をⅢ-V族化合物半導体の分野で利用されている(NH₄)₂Sによるパッシベーションを施すことで、アモルファスから結晶への遷移層の形成なしに成長初期から多結晶相の形成に成功している¹⁵⁾。この問題に対して、我々は2つの方法により堆積初期の結晶性の向上およびキャリア輸送特性の改善を試みた。第1は、SiO₂ 基板の表面処理を組織的に様々な条件、例えば *in situ* Ar-又はH₂-プラズマ処理、5%HF溶液処理、layer-by-layer (LbL) 法により、熱酸化膜の表面ラフネスを利用して堆積初期の結晶化度を向上する方法である¹⁶⁾。具体的には、熱酸化膜基板を5%HF溶液の処理時間、*in situ* Ar-、H₂-プラズマ処理時間、及び20 Åのシリコン薄膜の堆積と水素プラズマ処理を交互に繰り返すlayer-by-layer (LbL) 法によりSiの一層当たりの成膜時間、T₁と水素プラズマ処理時間、T₂を変え10サイクル堆積した基板上に同一作製条件で1200 Åのnc-Si:Hを堆積し、結晶性に与える影響について考察した。また通常の5%HF溶液処理を10秒施したSiO₂ 基板を標準として、処理時間および*in situ* Ar-プラズマ処理時間を変化させて、同一条件で1200 Åのnc-Si:H薄膜を堆積し、結晶性及びTFTの評価を行った。前処理時間による基板のラフネスの変動は、AFM像から確認した。この基板上に同一条件で1200 Åのnc-Si:Hを堆積した膜のX線回折スペクトルをFig. 6に示す。基板のラフネスの増大に伴い、堆積初期の結晶化度が促進する。即ち同一プラズマ条件でも、結晶化度が基板の前処理プロセスで大きく異なることがわかる。

第2の方法では、膜堆積時における前駆体の気相、基板表面上での化学活性の向上を期待して、SiH₄ ガス加熱法の導入によりnc-Si:H成膜を行った。同様の実

Fig. 6 X-ray diffraction (XRD) spectra of nc-Si (1200 Å) on SiO₂ with and without *in situ* Ar-plasma treatment.

験は、電総研の松田らによりa-Si:H、a-SiGe_x:Hの光電変換特性の向上を目的に検討されている^{17,18)}。本論文では、後者のSiH₄ ガス加熱法をnc-Si:H成膜に適用した結果について報告する。最初にSiH₄ ガス加熱に伴うプラズマ気相状態の変化について発光分析法(OES)により検討を行った。またカソード加熱による成長最表面の温度の変化は、レーザーダイオード(670 nm)の反射率の測定から表面温度の見積りを行った。OESによるSiH* (412 nm)、Hα (656 nm)の発光強度のカソード温度に対する変化からT_cの上昇に連れて発光強度比、SiH*/Hαの減少が認められた。さらに反射率の測定からアノード側の基板表面温度はT_c: 550, T_s: 180°Cの条件ではモニター温度(180°C)に比較して約200°C(表面温度: 380°C)の上昇が認められた。従って堆積中でのSiH₄ ガス加熱効果には、主にプラズマ気相中の変化、即ち堆積前駆体の変化、また基板最表面温度の上昇の2つの効果が存在すると考えられる^{19,20)}。そこでどちらの効果がより支配的であるかを明らかにする目的で、同じ基板最表面温度の条件(380°C)でガス加熱法および基板温度のみの条件で膜作製を行い、膜構造の比較検討を行った。Fig. 7(a), (b)は、それらの膜のラマンおよびX線回折スペクトルを示す。明らかにSiH₄ ガス加熱を導入した膜においては、結晶性に由来する520 cm⁻¹の寄与が、通常の膜に比較して大きい事から結晶性に優れていることが分かる。こうした結晶性の相違に対して、その一つの説明には、SiH₄ ガス加熱によるカソード近傍でのSiH₄ 熱分解による成膜の結果、SiH₄ の実効的な希釈率が増大し、微結晶化が促進したと考えられ

Fig. 7 Raman and XRD spectra of nc-Si:H films fabricated with and without the SiH₄ gas heating technique.

る。カソード近傍の膜堆積の効果は、先のレーザーダイオードの反射率の変化から確認した。しかしカソード温度の上昇に伴ない、成長速度も増大することから、この考えは否定される。また圧力を変数とした成膜においても膜構造は大きな相違が認められないことから、こうした膜構造の相違は、堆積前駆体の活性度の向上、または凝集等による高次の前駆体が膜堆積に寄与し、基板上での表面反応を促進した結果、結晶性を向上させている事が予想される。さらにこれらの SiO₂ 上に堆積した膜の $\langle \epsilon_2 \rangle$ スペクトルを通常の膜と比較して Fig. 8(a) に示す。また Fig. 3 と同様の解析を行った結果を Fig. 8(b) に示す。両者とも膜厚は約 1500 Å 程度であるが、明らかに SiH₄ ガス加熱法により作製した膜の結晶化度が促進していることがわかる。更に解析の結果、表面ラフネスに大きな相違が認められた。即ち SiH₄ ガス加熱法で作製した膜の表面ラフネス層の寄与を通常の nc-Si 膜と比較すると、表面ラフネスに相当する膜厚が薄く、且つ結晶相の体積分率が大きいことがわかる。通常表面ラフネスの大きさは、薄膜作製時の堆積前駆体の表面拡散

Fig. 8 (a) The imaginary part of the pseudo-dielectric function, $\langle \epsilon_2 \rangle$ of nc-Si:H fabricated with and without the SiH₄ gas heating technique. (b) The best fitted result of Fig. 8(a) using the Bruggeman EMA.

能、あるいは構造緩和の促進の度合いを表す指標と考えられる事から、SiH₄ ガス加熱法による膜成長表面では、表面ラフネスを増大させることなく、成長表面近傍から前駆体の付着から結晶相の形成に至るまでの速さが通常の膜作製過程に比較して大きいことが予想される。そこで SiH₄ ガス加熱法を逆スタagger型の TFT の作製に応用した結果を Fig. 9 に示す。TFT の作製は、熱酸化膜 1500 Å 上に各種条件で薄膜を 1000–1500 Å 堆積し、Al, Mg をソースドレイン電極として特に n⁺- μ c-Si 層を設けていない簡易型の構造で評価を行った。従来の a-Si:H, μ c-Si:H TFT の電界移動度の大きさに比較して、現在までに大幅な移動度の改善が見られていないが、通常の水素大希釈条件による作製法での μ c-Si:H TFT に比較してキャリア輸送特性の改善が認められた。これは SiO₂ 上での nc-Si:H 成長の初期過程が核密度を

Fig. 9 Typical TFT characteristics of the nc-Si:H TFT fabricated using the SiH₄ gas heating technique.

増大させることにより結晶化度は向上しているものの、結晶粒サイズ（グレインサイズ）の増大にはまだ問題を残していると考えられる。今後透過電子顕微鏡（TEM）等による結晶サイズの評価が必要である。しかしながら本作製法の特徴としてゲート電圧印加による閾値電圧、 V_{th} の安定性に関して改善が認められた。測定は V_{th} のシフトに着目してソースドレイン間の電圧0Vに接地し、ゲート電圧30V印加し、 V_g - I_d 特性の時間依存性を計測した。 V_g - I_d 特性の測定は、 V_{ds} 印加による影響を考慮して2秒以内に行った。結果をFig. 10に示す。SiH₄ガス加熱法により作製したTFTにおいては通常のnc-Si:H TFTに比較して V_{th} シフトの安定性の向上が確認された。これらの V_{th} のシフトの要因には、界面近傍での欠陥密度の生成に由来すると考えられることから、界面形成技術において有効な手段になり得ると考えられる。

Fig. 10 Stability of the threshold voltage (V_{th}) under gate bias (V_g) stress.

これまでの報告では、nc-Si:H 薄膜堆積時においてガス加熱を常時行う事で、堆積前駆体の活性度の向上を行ったが、前述した様に堆積初期の結晶化の度合いが、同じプラズマ条件でも、基板のラフネスに強く依存していることから、一端堆積初期の構造化を促進すれば、その後の膜構造は下地の構造を反映して、同一プラズマ条件でも結晶化の度合いが大きくなることが予想される。そこで、SiH₄ガス導入時のみガス加熱を行い、その後は通常の作製条件でnc-Si:Hの作製を行い、結晶化度の相違について考察した。Fig. 11に $\langle \epsilon_2 \rangle$ の結果を示す。 $\langle \epsilon_2 \rangle$ の大きさは通常の膜に比較して大きくガス加熱により、表面ラフネスを増大させることなく結晶化度の向上が認められる。以上の結果は、SiH₄ガス加熱法が界面形成過程においてラフネスを増大することなく、結晶化度

Fig. 11 The imaginary part of the pseudo-dielectric function, $\langle \epsilon_2 \rangle$ of nc-Si:H fabricated using the SiH_4 gas heating technique only in the initial stage of growth.

を向上させる手段として有効であることを示唆する。

以上分光エリブソメトリーをPECVD法によるnc-Si:H薄膜の作製過程に適用した結果を報告した。nc-Si:H作製過程において SiH_4 ガス加熱法を提案し、この方法が単に基板温度の上昇には見られない幾つの特徴を述べた。堆積初期の前駆体の活性度の向上と基板温度(T_s)のバランスが、界面でのラフネスを増すことなく結晶化度の向上に有効であることが示唆された。また分光エリブソメトリーによる*in situ*表面反応モニタリングは、こうした半導体薄膜の作製のみならずエッチング等各種半導体プロセス、薄膜プロセスの表面反応の理解およびその制御において今後とも有効な手段となり得ると考えられる。

4. 結 論

紫外-可視、赤外分光エリブソメトリーをnc-Si薄膜作製過程に適用し、その結果を基に SiH_4 ガス加熱法($T_c > 500^\circ\text{C}$)を提案し以下の結論を得た。

- 1) ガラス及びCrコート基板上でのnc-Siの成長初期過程において結晶化度および表面ラフネスの大きさに相関性が認められた。
- 2) PECVD法によるnc-Si, $\mu\text{c-Si}$ の低温成長において成長初期の数100 Åの膜構造は基板によらずアモルファス構造で島状成長する。
- 3) a-Si:H, nc-Si成長表面の水素プラズマに対する安定性の違いを赤外分光エリブソメトリーにより明らかにした。
- 4) 基板前処理プロセスにより結晶化度の相違が認められる。

5) SiH_4 ガス加熱法($T_c > 500^\circ\text{C}$)の導入により堆積初期の結晶性が促進される。

6) 上記の結論は、主に SiH_4 ガス加熱が成長最表面温度の上昇効果よりは、むしろ気相中での前駆体の熱活性化または異種の堆積前駆体の形成が結晶相の析出を促進している。

7) 成長初期の核形成過程において400 nmから800 nmにわたるブロードな強い蛍光スペクトルが観測された。この発光は目視できる強度である。

8) SiH_4 ガス加熱法による成膜をTFTに応用した結果、閾値電圧： V_{th} に関して安定性の向上が認められた。

9) 成膜初期の SiH_4 ガス加熱により表面ラフネスを増大することなく結晶化度が促進される。

謝辞

本研究の一部は、著者が仏国エコールポリテクニーク研究所のBernard Drevillon教授の研究室に滞在した間に行われた内容であり、B. Drevillon教授および研究室の方々に感謝する。またこうした研究の機会を与えて頂いた東京工業大学大学院総合理工学研究科、清水 勇教授に感謝する。本研究の一部はNHK放送文化基金、村田学術財団、材料科学振興財団のご援助を受けた。

【文 献】

- 1) H. Kakinuma, M. Mohri, M. Sakamoto and T. Tsuruoka: J. Appl. Phys. 70 (1991) 7374.
- 2) T. Akasaka and I. Shimizu: Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3441.
- 3) M. Yamamoto, Y. Takada and J. Hanna: Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 2508.
- 4) X. Zhao, O. Schoenfeld, J. Kusano, Y. Aoyagi and T. Sugano: Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 649.
- 5) Y. Kanemitsu: Phys. Rev. B49 (1994) 16845.
- 6) B. Drevillon: Prog. Crystal Growth and Charact. 27 (1993) 1.
- 7) B. Drevillon, J. Perrin, R. Marbot, A. Violet and J. L. Dabry: Rev. Sci. Instrum. 53 (1982) 969.
- 8) D. A. Bruggeman: Ann. Phys. (Leipzig) 24 (1935) 636.
- 9) G. E. Jellison, Jr. M. F. Chisholm and S. M. Gorbatskin: Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 3348.
- 10) Y. Toyoshima, K. Arai, A. Matsuda and K. Tanaka: Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1028.
- 11) N. Blayo and B. Drevillon: Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 950.
- 12) H. Shirai, B. Drevillon and I. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 5590.
- 13) H. Shirai: Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 450.
- 14) K. Ikuta, Toyoshima, S. Yamasaki, A. Matsuda and K. Tanaka: J. Non-Cryst. Solids. 198-200 (1996) 863

- 15) K. C. Wang, H. L. Hwang and T. R. Yew: Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1024
- 16) T. Arai, T. Nakamura and H. Shirai: to be published in Jpn. J. Appl. Phys.
- 17) A. Matsuda, S. Yokoyama and K. Tanaka: Appl. Phys. Lett. 63 (1988) 1489.
- 18) G. Gangly and A. Matsuda: Phys.Rev. B47 (1993) 508.
- 19) T. Arai and H. Shirai: J. Appl. Phys. 80 (1996) 4976.
- 20) T. Arai and H. Shirai: Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L676.
- 21) H. Shirai and T. Arai: to be published in Thin Solid Films.