

原子状水素供給スパッタリング法によるシリコン薄膜の高性能化

日大生産工 (院) ○浅野 英輝 日大生産工 清水 耕作

1.はじめに

低温で多結晶シリコン薄膜を作製することは、省エネルギーのみならず、作製コストやフレキシブル基板の利用など、大きなメリットがある。

作製された非晶質シリコン薄膜や多結晶シリコンにはダングリングボンドが存在する。我々はスパッタリング法と原子状水素を用い、安価に効率よく多結晶シリコン薄膜が作製できる方法の研究を行っている^[1,2]。

これまでの研究では水素終端処理は表面から約300nm までは水素化の効果があることがわかっている^[3,4]。しかし、膜表面のみでは太陽電池のような $\sim 1\mu\text{m}$ を必要とするデバイスには不向きである。そこで、膜全体に水素化の効果を持たせるために原子状水素を供給しながら成膜を行う。膜全体に水素化の効果を与えることができるため基板加熱をしない条件においても結晶性シリコン薄膜が得られた^[2]。今回の報告は、室温作製における薄膜の結晶性と太陽電池への応用について検討する。

2.目的

成膜ガス圧、アルゴン流量、ワイヤーの温度、投入電力の検討を行い、ワイヤーの温度、投入電力は結晶化への影響を与えず、成膜ガス圧とアルゴン流量が結晶化に際して影響を与えるパラメータであることがわかった。そこで、成膜ガス圧とアルゴン流量を変化させたときの結果を報告する。また、作製された多結晶シリコン膜をシリコンウェハ基板上に堆積させ pn 接合を作製し、評価を行った。このとき、ターゲットにドーピング済みのシリコンウェハを用いることで p 型の薄膜を作製する。

3.原理・評価方法

(1)原子状水素供給スパッタ

成膜には原子状水素供給スパッタリング法を用いた。スパッタチャンバと Hot-Wire チャンバを接続し、Hot-Wire チャンバ下部から水素分子を導入する。1,100°Cに加熱したワイヤーで熱分解反応させることで原子状水素に分解する。この原

子状水素をスパッタチャンバに供給しながら成膜を行う。図1は、左に Hot-Wire チャンバ、右にスパッタチャンバを示し、成膜のプロセスを概念的に示したものである。

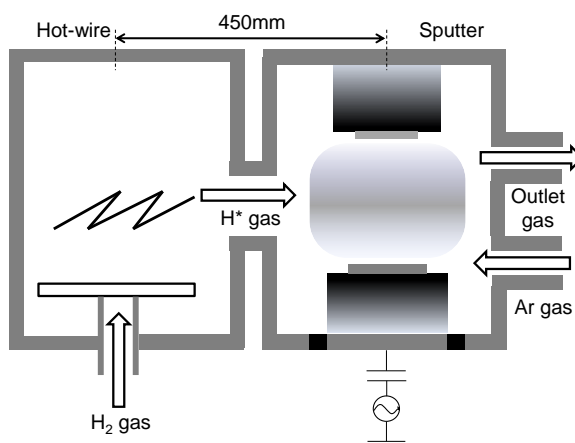


図1 原子状水素供給スパッタ装置の概略図

(2)pn 接合の作製

図2に今回作製した pn 接合のデバイス構造を示す。n 型シリコンウェハ基板上に原子状水素供給スパッタリング法を用いて p 型のシリコン薄膜を堆積させ pn 接合を作製する。クロム電極を用い、裏面には取り出し用としてアルミ箔を電極として用いた。

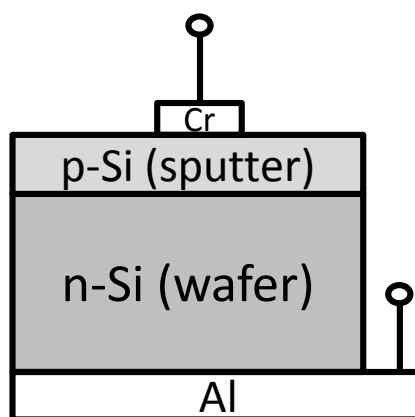


図2 pn 接合のデバイス構造

4.評価方法

表 1 評価方法と評価対象

評価方法	対象
ラマン分光法	結晶性
光学干渉膜厚測定法	膜厚
可視紫外分光光度計	光学バンドギャップ
電流－電圧特性	導電率、整流特性
分光感度測定	相対分光感度

5.成膜条件

表 2 アルゴン流量依存性の成膜条件

項目	数値
ガス流量(Ar)	10~30sccm
ガス流量(H ₂)	15sccm
成膜ガス圧	12Pa
到達真空	$\times 10^{-4}$ Pa
投入電力	150W
基板温度	27°C
基板	無アルカリガラス

6.結果

(1)アルゴン流量依存性

図 3 は、水素ガスを 15sccm 固定として、アルゴン流量を変化させたときの結果である。アルゴン流量を減少させると結晶性が上がる結果が得られた。しかし、480 cm⁻¹ のところに常に裾をひいていること、およびピークはアルゴン流量の低下に伴い右側にシフトする傾向が確認されるものの、514cm⁻¹ で飽和した。またアルゴン流量の低下に伴い堆積レートは低下することがわかった(図 4)。

図 4、5、6 にそれぞれ堆積レート、暗伝導度、光学バンドギャップの結果を示す。堆積レート、暗伝導度、光学バンドギャップは結晶性が向上すると減少する傾向にあることがわかる。しかし、暗伝導度の傾向は図 3 における結晶化に対して期待されるような暗伝導度の増加が得られていない。また、図 6 の光学バンドギャップは、アルゴン流量の低下に伴い減少傾向ではあるが、結晶性を持つにもかかわらず 1.8 eV 程度と水素化非晶質シリコンの値であることから、薄膜は結晶質のシリコンが存在するものの非晶質シリコンが非常に多く存在する膜であることが理解される。

(2)pn 接合の結果

図 7 に p 型のシリコン薄膜の整流特性を示す。±2V を印加した際の整流比は 2.08×10^1 であり、順方向と逆方向に差ができていくことがわかる。

このときの暗伝導度は 2.22×10^{-8} S/cm と低く、整流比も高くないため太陽電池に用いるには改善が必要である。図 8 に pn 接合の相対分光感度を示す。約 950nm に単結晶シリコンのピークが確認できる。しかし、成膜した薄膜のピークが見られないのは結晶性が低く抵抗率が高いため出力が小さくなったと考えられる。

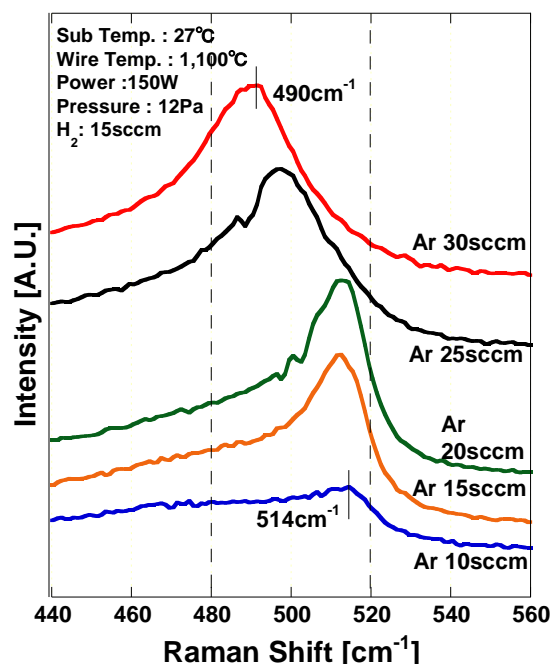


図 3 アルゴン流量に対するラマンシフト

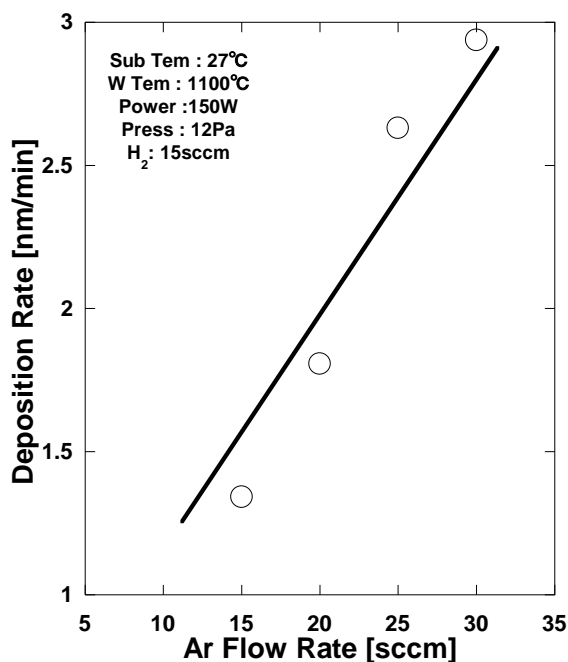


図 4 アルゴン流量に対する堆積レート

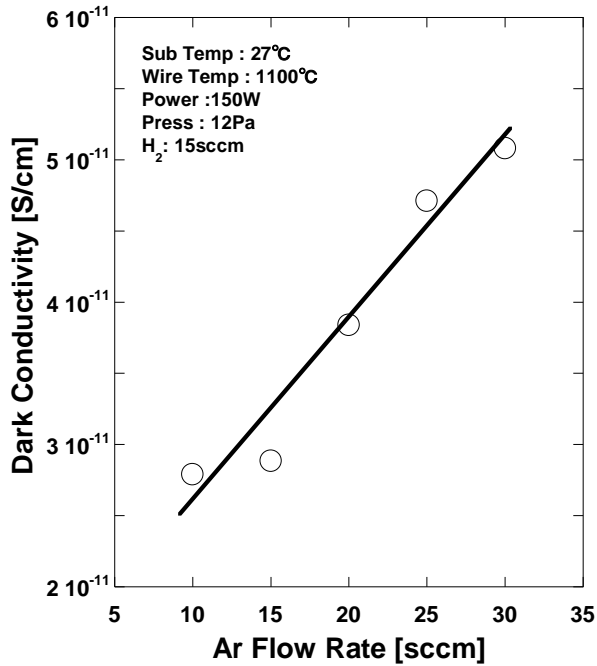


図 5 アルゴン流量に対する暗電導度

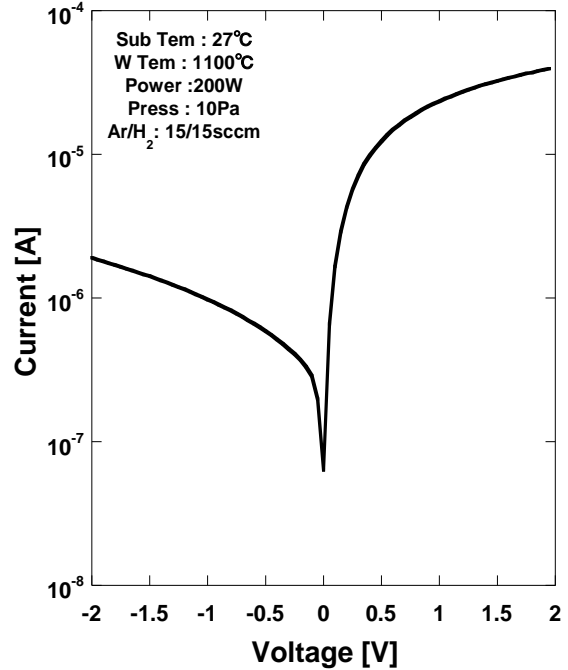


図 7 p型を堆積させたpn接合の整流特性

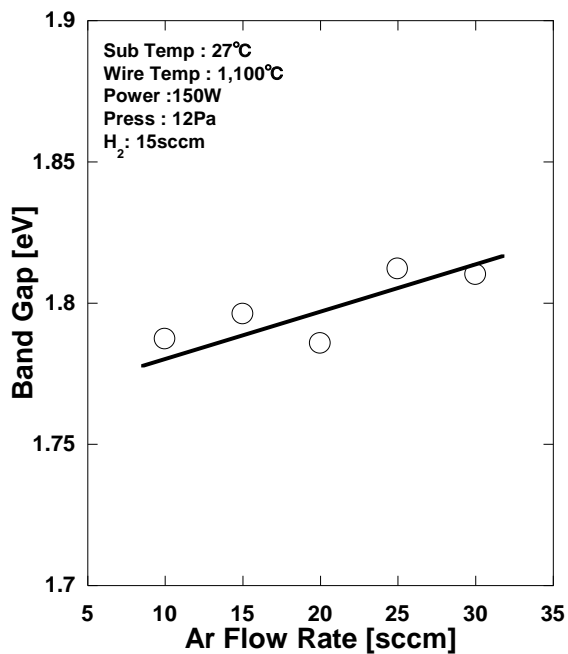


図 6 アルゴン流量に対する光学バンドギャップ

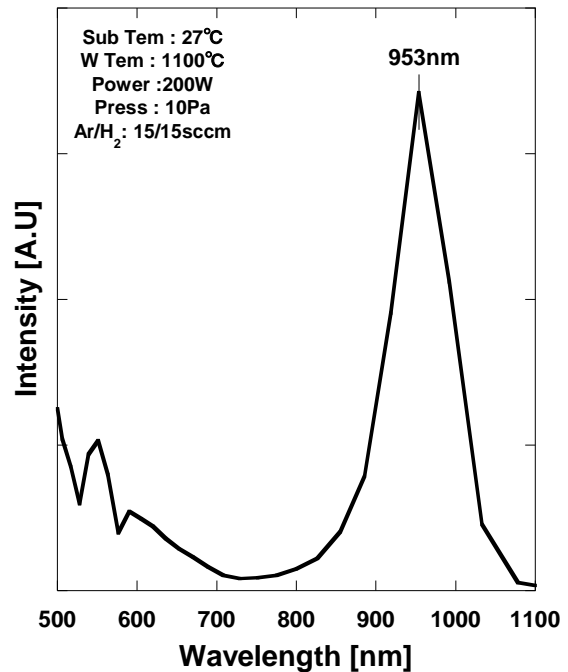


図 8 p型を堆積させたpn接合の相対分光感度

7. 考察

(1) 結晶性と堆積レートの関係

室温で結晶シリコンが得られる理由を考察する。CVD法との類似点を考慮に入れて、堆積表面に原子状水素が結合して表面を被膜することが理由の一つと考えられる。つまりターゲットを飛び出したシリコンクラスタはチャンバ内の原子状水素と結合してシリコン水素化合物となる。このシリ

コン水素化合物が堆積表面に到達すると、表面での拡散距離が長くなり結晶化の確率が向上する。しかし、表面被覆効果が高まるほか、ターゲット表面から飛び出したシリコンクラスタは同時に水素化されることで表面に堆積しにくくなる。これが原因で堆積レートは低下したと考えられる⁵⁾。

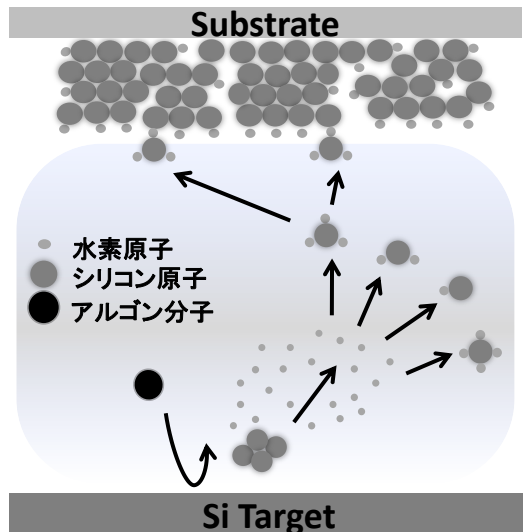


図 9 原子状水素供給スパッタ法の堆積過程

(2) 混在する膜質が与える影響

今回作製した薄膜は微結晶と非晶質の混在する膜質になっていることがラマンシフト特性から確認できる。このように微結晶と非晶質が混在する膜であるため、暗伝導度、光学バンドギャップに改善が見られなかったと考えられる。

本来ならば、結晶性が向上するほど暗伝導度は増加傾向を示し、光学バンドギャップも減少傾向を示す。しかし、この傾向が見られないのは結晶粒が小さく、結晶化率が低いためと考えられる。小さな結晶粒が膜中に点在し、互いに孤立しているような膜となり、結晶の特徴を示さなかったと考えられる。

(3) pn 接合の考察

図 8 より作製した p 型シリコン薄膜のピークが測定できないのは微結晶と非晶質の混在する膜であるため、暗伝導度が低くなり光電流が小さくなったことが原因として考えられる。

整流特性は成膜した p 型シリコン薄膜と n 型基板の接合面にある欠陥が影響していると考えられる。また、p 型シリコン薄膜が低ドーピングとなっているため整流比が高くならなかったと考えられる。そのため、整流比が通常のダイオードに比べて低くなっている。

8. まとめ

原子状水素供給スパッタリング法を用いて室温でシリコン薄膜を作製し、結晶性の向上に向けた検討を行った。その結果、アルゴン流量と成膜ガス圧が結晶性に影響する条件であることがわかった。このとき、アルゴン流量が少なく、成膜ガス

圧が高いほど結晶性は向上したが、堆積レートは減少傾向を示した。今後原子状水素の供給の方法を含めて装置を改善することで、堆積レートに影響を与えすぎない方法を検討する必要がある。

今回作製した薄膜は結晶粒を有しているものの非晶質が多く混在している。このため、暗伝導度の増加、光学バンドギャップの減少傾向は見られず、結晶としての特性を示すには至らなかった。

pn 接合では整流特性を確認することができ p 型、n 型を作りわけることができた。これにより、太陽電池の作製が可能であることを示した。

参考文献

- [1] 浅野 英輝、増田 洋平、清水 耕作：「原子状水素供給スパッタリング法によるシリコン薄膜の高性能化」 薄膜材料デバイス研究会 第 7 回研究集会 アブストラクト集
- [2] 浅野 英輝、清水 耕作：「原子状水素供給スパッタリング法によるシリコン薄膜の高性能化(III)」 第 72 回 応用物理学会学術講演会 予稿集
- [3] 清水 耕作：「低温ポリシリコン薄膜トランジスタの開発」 シーエムシー出版
- [4] 石橋 大典、清水 耕作：「CFD 法によるホットワイヤ処理条件の検討(3)」 第 71 回 応用物理学会学術講演会 予稿集
- [5] 太和田 善久、岡本 博明：「薄膜シリコン系太陽電池の最新技術」 シーエムシー
- [6] S.M.Sze：「Semiconductor Devices Physics and Technology」 産業図書