

## アモルファス Si : H 薄膜作成装置とその薄膜特性

梅野 正義・邵 春林\*・酒井 士郎・石川 太郎\*

共通講座教室  
(1982年8月31日受理)

## Apparatus Depositing Amorphous Si : H Films and Properties of Its Thin Films

Masayoshi UMENO, Chun-Lin SHAO\*, Shiro SAKAI and Taro ISHIKAWA\*

Engineering Science  
(Received August 31, 1982)

Plasma chemical vapor deposition apparatus has been made for the deposition of various amorphous silicon films.

In this study, we shall first consider the plasma chemical deposition apparatus, and then a general principle about film deposition.

The apparatus consists of a vertical quartz tube, and RF coil powered from a 13.56 MHz generator, a substrate holder with an electrical heater, a gas flow control system, and a gas-pumping system etc.

Amorphous Si : H films were deposited on Corning 7059 glass or crystal silicon substrate at a rate of a few Å/sec at various temperatures ranging from room temperature to 400°C.

The absorption coefficient of the a-Si : H films increases with a decrease in the deposition temperature. The optical band gap of the films is in a range of 1.74-2.01 eV.

The photoconductivity of the films increases with deposition temperature  $T_s$  from 25°C to 300°C and saturates at near 300°C. The  $\mu\tau\eta$  product of the films was calculated to be  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V ( $T_s = 300^\circ\text{C}$ ) from the photocurrent measured at room temperature.

## 1. まえがき

アモルファス・シリコン(Amorphous Silicon) 薄膜はグロー放電気相成長法(Glow-Discharge Chemical Vapor Deposition-GD-CVD 或いは Plasma-Assisted CVD と呼ばれている)<sup>1,2)</sup>, 気相成長法 (CVD)<sup>3)</sup>, 反応性スパッタ法<sup>4)</sup>, 真空蒸着法, イオンプレティング法<sup>5)</sup>により作成される。

1975年 Spear らは GD-CVD によって水素化アモルファス・シリコンで pn 制御に初めて成功した<sup>6)</sup>。水素化アモルファス・シリコン (以下 a-Si : H と略記する) の主な特徴は局在準位密度が少なく伝導度性を持ち不純物制御が可能で pn 接合が形成できることである。そのため a-Si : H 薄膜が新しい電子材料として脚光を浴び、多くの大学や研究機関で盛んに研究されている<sup>7)</sup>。

現在の a-Si : H 系薄膜作成法の主流となっている GD-CVD 法はモノシラン (SiH<sub>4</sub>) ガスをグロー放電法により生じたプラズマ中で分解して基板の上に薄膜を作成する方法である。ホスフィン (PH<sub>3</sub>)、ジボラン (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) ガスの導入により電導型制御ができ pn 接合を形成することができる。また、モノシランガスに C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> を添加したりモノシランのかわりに SiF<sub>4</sub> などを使うことにより一層特性が優れた膜が得られるようになっている。

一方、a-Si : H 薄膜の特性は作成装置および成長条件に強く依存している<sup>8)</sup>。GD-CVD 法は、その電源の周波数により次のように分類されている。

- 1) 直流グロー放電法
- 2) 高周波グロー放電法 (1~1000 MHz)
  - a. 誘導結合 (L 結合) 法
  - b. 容量結合 (C 結合) 法
- 3) マイクロ波グロー放電法 (0.1~10GHz)

これらのうち高周波グロー放電法が $a\text{-Si:H}$ 薄膜の作成に現在最も多く用いられている。高周波グロー放電法には、誘導結合法と容量結合法がある。

容量結合法は電極の設置位置によりさらに2つに分類される。その1つは容量結合するための平行平板電極が反応管の内部に設置されたものであり他者は電極を反応管の外壁に置き、外部電極から高周波電力を供給するものである。前者の装置においては電極、サセプタ等の反応管内部のすべての部品はステンレスで構成されている。この装置の特徴は

(1) 基板サセプタを回転することにより大面積にわたって均一な膜が成長できること、及び

(2) いくつかの反応室を直列に接続して、各室で例えばそれぞれ $p$ ,  $i$ ,  $n$ 層を成長することにより基板を順次各室内を移動することだけで $pin$ の多層構造を連続的に生産できる点である<sup>9)</sup>。一方、後者の装置は大量生産に適するため、企業の研究所など多くの研究所で試作、利用されている。

誘導結合法は石英ガラスチューブを反応管として使用し反応管の外壁にコイルを設置したものである。このコイルからエネルギーを供給しプラズマを励起する。電極金属が放電状態に影響を与えないこと、種々の条件でプラズマが発生しやすいこと、コイルと試料基板の相対的な位置を自由に調整できること、および構造が簡単である点が誘導結合法の特徴である。

誘導結合法は実験室にはきわめて興味深い方法であるので筆者らは誘導結合高周波 GD-CVD 装置を設計し、製作して $a\text{-Si:H}$ 薄膜の成長を行なった。

本文ではアモルファス・シリコン薄膜作成装置の基本構造、各部分の概要、および成長膜の電気的光学的特性について述べる。

## 2. GD-CVD 装置

$a\text{-Si:H}$ 薄膜の特性は作成装置および作成条件と密接な関係があり、しかも作成装置の性能は装置の全体設計、各部品の構造、材質、製作技術などによって決められている。GD-CVD装置の製作技術は薄膜の作成技術、真空技術、プラズマ技術、ガス流量コントロール技術、温度制御技術、有毒ガス処理技術など極めて広い範囲の技術を含んでいる。

この節では装置の構成を説明するため各部の構造と特徴を詳細に紹介する。

### 2-1 GD-CVD 装置の基本構成

Fig. 1 は本装置の外観を示す。本装置はガス供給部、ガス流量コントロール部、石英反応管部、プラズマ励起部(高

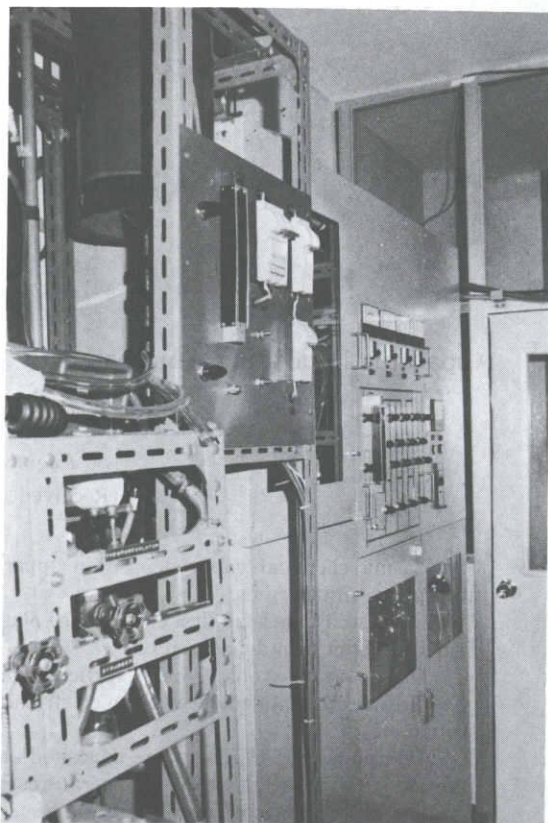


Fig. 1  $a\text{-Si:H}$  deposition apparatus.

周波電源、マッチング回路など)、真空排気部およびガス処理部から成立っている。周辺装置としては基板温度コントロール、冷却システム、安全装置および真空検知装置などがある。Fig. 2 に、この装置の基本構成を示している。これらのうちガス流量制御部、反応管とプラズマの励起部、基板温度コントロール部は膜質と密接に関連しており、また安全装置、排気システム、ガス除害処理などは操作者の保安上重要である。Fig. 3 に本装置の詳細な配管図を示している。

### 2-2 各部の概要

#### (a) ガス供給部

ガス供給部とはガスボンベから反応管までの配管およびガス流量コントロール部を指す。

本装置で使用しているガスは装置本体内のボックスに設置されている10 l 型 $Mn$ 鋼ボンベ及び室外に設置されている46.7 l 型ボンベから供給される。原料ガスのモノシランガス、ドーピングガスのジボラン、ホスフィンおよび配管のバージと有毒ガスボンベの交換時に用いる純化窒素( $N_2$ )ボンベを装置本体内のボックスに、原料希釈用 $H_2$ およびロータリーポンプから排出される有毒ガス

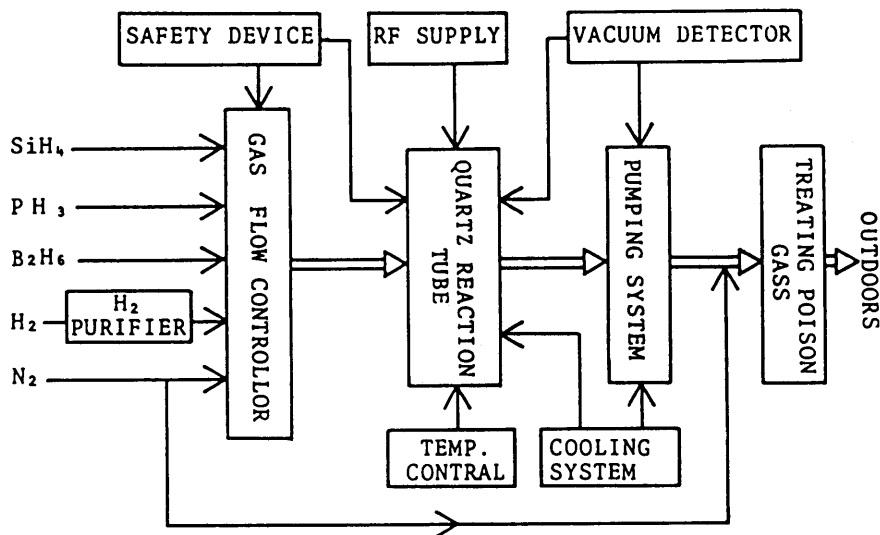


Fig. 2 Fundamental components of the GD-CVD apparatus.

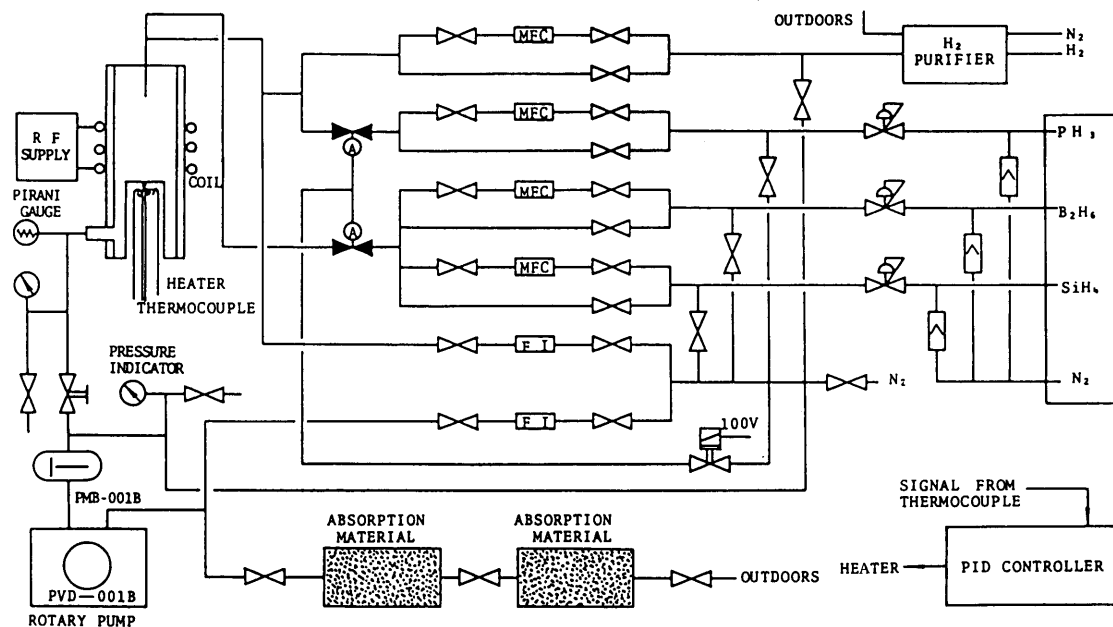


Fig. 3 Schematic diagram of the glow-discharge apparatus for the preparation of a-Si:H films from silane.

希釈用窒素ガス  $\text{N}_2$  を室外にそれぞれ設置している。水素ガスはパラジウム合金膜拡散透過法による水素高純度精製装置 (10 l/min, 純度99.9999%) を通じて供給している。

本体にはいった原料ガスは4台マス・フローコントローラでそれぞれ流量制御を受け、石英反応管に導入されている。

(b) 反応管部



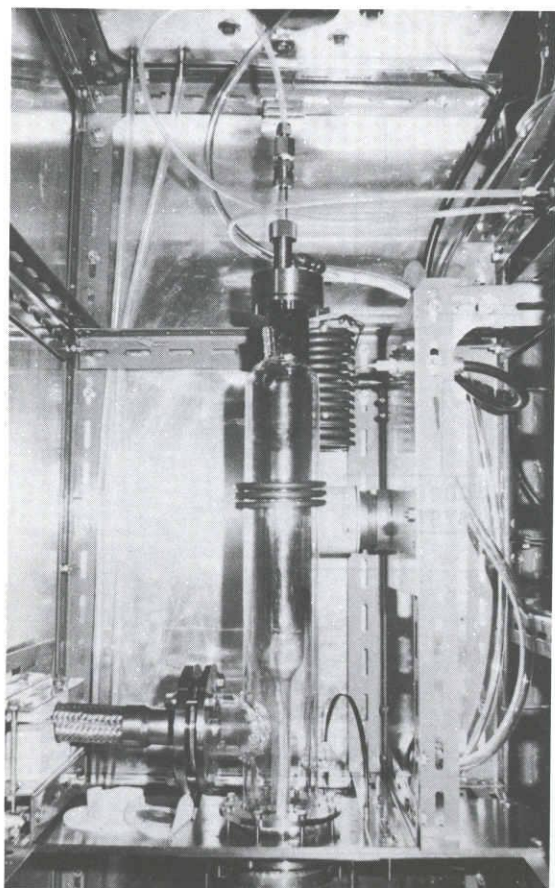


Fig. 4 Quartz reaction tube.

反応管部は反応管、高周波電源を供給してプラズマを励起させるマッチング回路、原料ガスの入口（反応管の上部に位置する）、真空引口（反応管左辺下部に位置する）、反応管の支持部および試料基板をのせるサセプタから構成されている。Fig. 4 に反応管部の様子を示す。

反応管は内径 $51\phi$  mm と外径 $70\phi$  mm 二重石英管構造（長さ約420 mm）となっており水冷できるようになっている。

原料ガスの入口部の構造はプラズマの密度分布と密接な関係がある。原料ガスは有害な反応をできるだけ避けるように  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $PH_3$  ガスおよび  $SiH_4$ ,  $B_2H_6$  ガスの2つの系統により反応管に導入されている。反応管及びガス入口フランジはバイトン製 "O" リングによりシールされている。

スパッタ装置の高周波電源を本装置の電源として併用した。高周波電源の周波数は13.56 MHz で出力インピーダンスは $50\Omega$ 、パワーは0～300Wの範囲で可変できる。マッチング回路の構成は通常のスパッタ装置とはほぼ同じであり銅パイプで作ったコイルと真空封止形高圧バリコ

ンにより構成されている。コイルの寸法はおよそ $75\phi$  mm  $\times$  12回（ $6\phi$  mm 銅パイプ）である。コイルの端子の位置は RF パワーの反射波が最小になるように決定した。

#### (c) サセプタと温度コントロール部

サセプタは石英製で内部に2本の $0.5\phi$  mm カンタル線を平行に巻き作成したヒータを内蔵しており室温での抵抗は約 $10\Omega$ である。熱容量を増大するため及び熱電対を支持するためにサセプタの内部にステンレス棒が設置されている。このような構造のサセプタは石英ガラスのみが反応ガス中に露出することになり本質的にサセプタからの汚染が少ない。

サセプタの温度は位相制御式温度調節回路で適宜に調整されている。

試料基板の温度を熱電対で感知し電気信号に変換して設定温度と比較して制御信号を出す。

制御信号は温度誤差に比例した電流出力信号となっておりこの制御信号により位相制御式温度調節回路を制御している。位相制御式温度調節回路は主回路にトライアックおよびトリガ回路に UJT と制御信号入力回路を組合わせた位相制御方式による精密温度調節回路である。制御信号によって電流の点弧位相角が変り PID 温度調整を行う。

#### (d) 排気システム

本装置は反応管中をプラズマが発生しやすい低真空（ $10^{-2}$ ～1 Torr）状態にするための排気システムを必要とする。排気システムの排気能力は流しうる最大ガス流量を決定する重要なパラメータである。筆者らは原料ガスの最大流量、到達する最高真空度、真空系統の容積などにより真空ポンプを選んだ<sup>10)</sup>。

排気システムはロータリポンプとメカニカルブースタポンプにより構成されている。ロータリポンプは PVD-180 型式を、メカニカルブースタポンプは PMB-001 B 型を採用した。排気速度はそれぞれ186 l/min および1800 l/min である。Fig. 5 に本装置の総合排気特性を示した。

ロータリポンプ出口からの有害ガスを窒素（ $N_2$ ）ガスで希釈させてから2種類の吸着剤充填槽に導いた。この吸着剤により有毒ガスを吸着させた後大気へ放出した。この2種類の吸着剤は茶色のリカゾールと紫色 KS 剤でありそれぞれ  $PH_3$ ,  $SiH_4$  を強く吸着する能力を持っている。

#### (e) 安全装置

安全装置として停電時にガスの供給をストップする電磁弁および空気作動弁を使用している。また、本体ボックス内の排気は充分な風量のダクトによって4階屋上から大気拡散を行なっている。

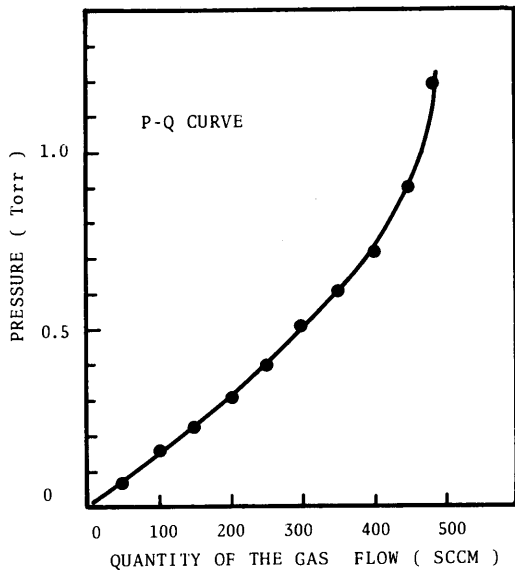


Fig. 5 Pumping property of the glow discharge deposition apparatus.

(f) 冷却水循環装置

冷却水循環装置は高周波電源、反応管、密封“O”リング、ポンプへ冷却水を送るための装置である。水道水はタンク内の銅ソレノイドパイプの中を流れて二次冷却水と熱交換を行なう。2次冷却水は浄水器によって定期的に入れ替えを行なっている。2次冷却水はポンプによって冷却したいところへ送られる。

2-3 製作心得

本装置の製作技術は範囲の広い技術に関連する。且つ、このような大きな装置を作るのは容易ではないが筆者らは装置の設計から完成まで各関連技術をよく検討し、装置を完成した。

本装置を作成する上で、60 m以上にのぼる配管は装置をつくる難関の一つである。配管の良否は成長した薄膜の特性と関連するだけではなく安全面とも重要な関係を持っている。筆者らは次の点を重視した。

- (1) すべての配管は長期の使用に耐えられる性質安定な $\frac{1}{4}$ インチの sus 316 ステンレスチューブを使用すること
- (2) バルブは気密性と信頼性が高いものを採用すること
- (3) 配管の接続は喰込継手など比較的長期気密が保てるように考慮すること
- (4) 配管する時、ステンレスチューブを切断したあとの切口のバリなどはきれいに取ること

(5) 継手に挿入された部分のチューブ表面には特にタテ傷をつけないこと

(6) ステンレスチューブ内は異物が附着しないようにガスで洗浄すること

(7) 全系統のリークをチェックする。 $7\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力を印加し石けん水で接続部を一個所ずつチェックすることである。

本装置で使用している原料ガスは化学的には還元性が強く容易に加水分解する性質を持っている。特に注意すべき性質として燃焼、爆発性および毒性である。上述のように装置の設計、作成時にトラブル対策を考えた上で使用に際しては十分な注意を払う必要がある。

3. 基本原理と特徴

プラズマ CVD は成長する圧力が普通  $0.1\text{ Torr} \sim 1\text{ Torr}$  で自由電子が電界からエネルギーを吸収し中性分や原子などと衝突してそのエネルギーを失う。非弾性衝突の場合、電子が気体分子にエネルギーを与え励起、解離、イオン化せしめ新しい活性気体種を生成して基板の上に薄膜を形成する。

プラズマ CVD 技術の主要な特徴は成長温度が低い点である。Fig. 6 にプラズマ状態での電子およびガス温度と圧力の間の関係を示す<sup>11)</sup>。この図から圧力が  $1\text{ Torr}$  以下の場合には電子の温度がガス温度より高く、即ち電子温度 ( $T_e$ ) とガス温度 ( $T_g$ ) の間に熱平衡状態がなりたっていないことがはっきりわかる。

プラズマ CVD 薄膜成長を行う圧力は  $0.1 \sim 1\text{ Torr}$  である。この圧力範囲での電子温度はガス温度より数十倍高くなり、よってガス温度が常温付近であっても電子

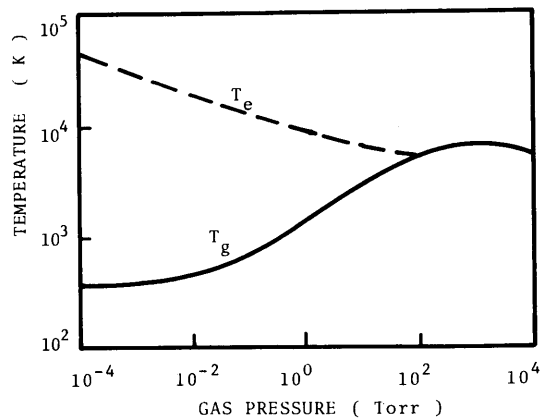


Fig. 6 Electron and gas temperatures in plasma as a function of the gas pressure.

温度が高いため、電子は中性分子や原子を励起、イオン化しうる十分なエネルギーを持っている。

a-Si:H 薄膜を生長する場合に、このような高いエネルギー (1~10 eV) を持つ電子はモノシラン (SiH<sub>4</sub>) 分子と衝突して新しい気体種を生成する。これらの種の基板および壁面への拡散輸送、基板上での吸着分子種の表面反応とそれに伴う分子種の気相への再放出と言う過程で a-Si:H 薄膜が成長する<sup>12)</sup>。

#### 4. 薄膜の光電特性

太陽電池や画像デバイスへの応用をめざす a-Si:H 薄膜材料はこの薄膜を開発以来、その光学および電気的な特質に大きな関心を持たれており、今まで既に多くの文献に論述されている<sup>13),14)</sup>。しかし、その薄膜の特性が装置の構成と大きな依存性があることがわかっており、ここでは筆者らの作製装置で形成された薄膜の光電特性について述べる。

##### 4-1 試料の作成

本装置を利用して a-Si:H 薄膜を作成した。原料ガスは水素ガスで希釈した10%モノシランガスで流量は50cc/minである。基板として Corning 7059 ガラスおよび単結晶シリコンを使用した。Back 圧力は  $3 \times 10^{-3}$  Torr で基板温度は25°C~400°C、高周波の電力は約10W、成長速度は1 Torr の場合に 3.5 Å/sec, 0.4 Torr の場合に約1.8 Å/sec で作ったものである。

導電率と光導電率の測定試料は光学定数を測定する試料と同時に作成した。さらに、試料の上に真空蒸着法で Al 電極を付けた。電極の間の距離は0.3-1 mm

##### 4-2 a-Si:H 薄膜の光学特性

光学定数 n (屈折率 refractive index) と k (消衰係数 extinction coefficient) は光と物質との相互作用の大きさを表わす基本量である。したがって最初に光学定数を測定した。

光学定数の評価方法にはいくつかの方法が報告されているが<sup>15),16)</sup>われわれは日本分光 SS-50 型分光計で測った反射率および透過率と膜厚から吸収係数を求めた。膜厚は干渉測定法、表面あらさ計で測った。

Fig. 7に基板温度25°C, 100°C, 200°C, 300°C, 及び400°Cで成長した試料の吸収係数と光波長の関係を示す。可視光領域では成長基板温度の上昇と共に吸収係数が低下する傾向が見られる。a-Si:H 薄膜の吸収係数  $\alpha$  は次の式で表わされる。

$$\alpha = \frac{B}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_{\text{opt}})^2$$

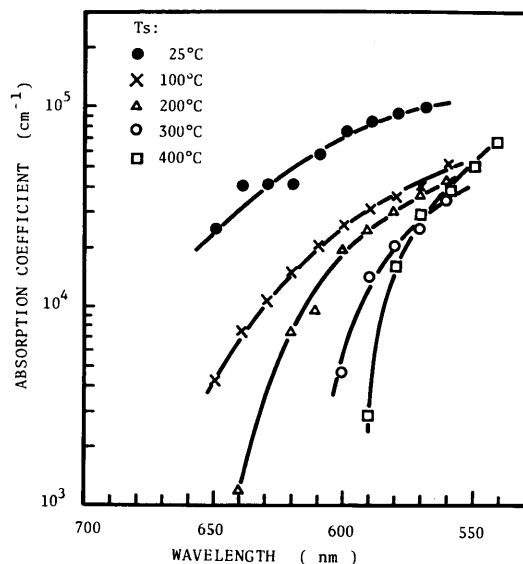


Fig. 7 Absorption coefficient as a function of wavelength for a-Si:H films prepared in RF glow discharge at substrate temperatures of 25°C, 100°C, 200°C, 300°C, and 400°C.

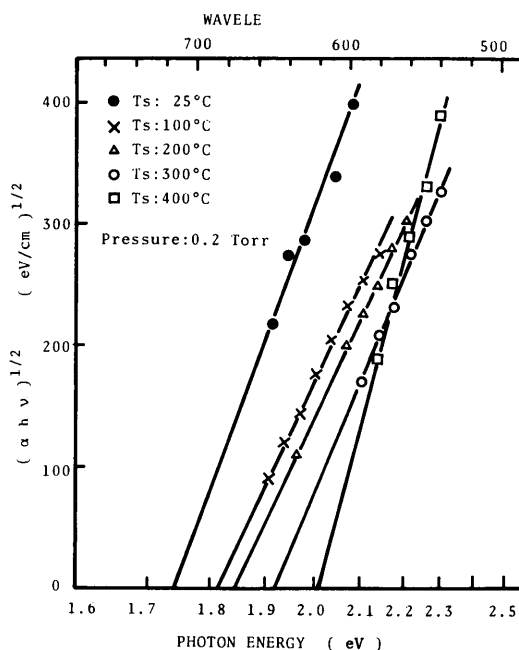


Fig. 8 Optical band gap for a-Si:H at different substrate temperatures.

ここで  $B$  は定数,  $E_{\text{opt}}$  は光学バンドギャップである。この式は光吸収係数高い領域 ( $\alpha > 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) では成立つ。よって  $\sqrt{\alpha \hbar \omega}$  vs.  $\hbar \omega$  をプロットすることにより  $E_{\text{opt}}$  が求められる。Fig. 8 は  $\sqrt{\alpha \hbar \omega}$  と  $\hbar \omega$  の関係を示したものである。この図からわかるように両者の関係は直線に乗っている。外挿法によりこの直線と横軸の交点から  $E_{\text{opt}}$  が決定できる。基板温度により  $E_{\text{opt}}$  は 1.74 eV ~ 2.01 eV の比較的広い範囲内で変化する。この図からもアモルファス半導体においては帯間遷移の場合、波数保存則の満たされる必要がないことがわかる。アモルファス Si よりアモルファス Si:H 薄膜が優れた特性を持つ原因は水素が薄膜に混入して、ダングリングボンドが減少してバンドギャップ中の局在状態密度が相対的に少ないためである。

a-Si:H の屈折率は可視光領域では基板温度 100°C の試料に対しては、約 4 で波長増加に従いやや降下の傾向が見られる。

単結晶基板上に成長した a-Si:H 薄膜の赤外領域での透過スペクトルを Fig. 9 に示す。この図から Si-H の伸縮、変角、縦揺れモードによる赤外吸収ピークが見られた。

#### 4-3 a-Si:H 薄膜の光導電率

a-Si:H の光導電率の測定により多くの情報が得られる。太陽電池、画像デバイスのような光電変換デバイス用材料としてもっとも重要なパラメータの一つである。

試料は光学特性を測定する試料と同時に作成したものである。電極の間に 100–1000 V/cm の電界を印加し光を照射しながら X-Y レコーダで V-I 特性を記録する。この電界範囲では電流は電圧の増加と共に線形に増大した。

光導電率の測定結果を Fig. 10 に示す。基板温度を

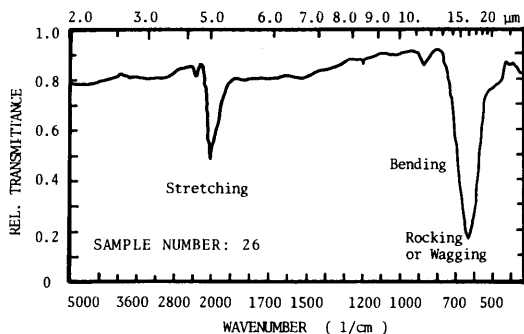


Fig. 9 Transmittance versus wavenumber for the glow discharge produced a-Si:H film.

100°C ずつ増大させると光導電率が 1 桁ずつ増加する傾向が見られる。300°C と 400°C で作った試料の暗導電率は 1 桁の差があるにもかかわらず光導電率はほぼ同じである。同図には光導電率と光強度の関係式を示している。定数  $\gamma$  は 0.5 ~ 0.6 の間にある。

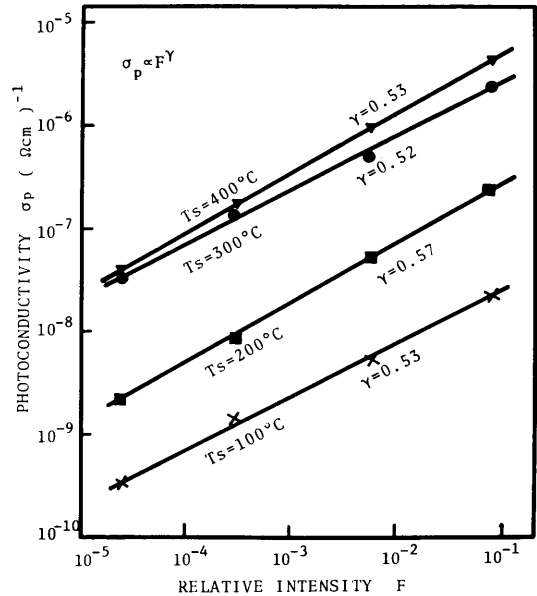


Fig. 10 Photoconductivity of the RF discharge-produced a-Si:H films as a function of illumination for various substrate temperatures at deposition.

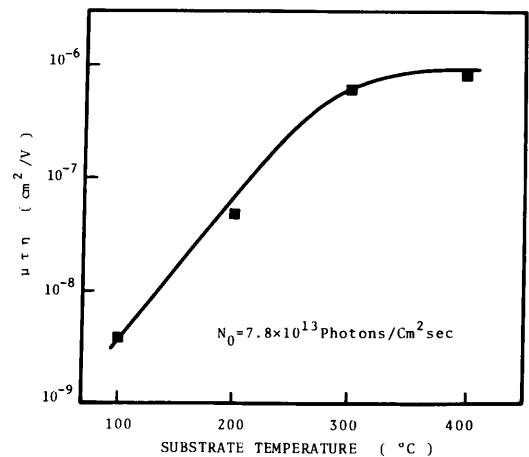


Fig. 11  $\mu\tau\eta$  product of the films prepared at 25°C, 100°C, 200°C, 300°C, and 400°C.

光電流（光導電率）と光強度  $F$  との関係はキャップ中の再結合中心の性質を決定するには役に立つ。 $\gamma = 0.5$  は再結合中心が bimolecular 型で  $\tau_n$  が光強度の増大と共に減少することを示す。

a-Si:H 薄膜に対しては自由キャリアの移動度およびライフタイムの測定は非常に難しい<sup>17)</sup>。しかしその積  $\mu\tau\eta$  は光導電率から容易に求められる。光励起電流はある波長の励起光に対しては次の式で与えられる。

$$I_p = q\mu\tau\eta N_o (1-R) [1 - \exp(-\alpha d)] WE$$

ここで  $\mu$  はキャリア移動度、 $\tau$  はキャリアライフタイム、 $\eta$  は量子効率、 $R$  は反射率、 $\alpha$  は吸収係数、 $d$  は膜厚、 $W$  は電極の長さ、 $E$  は電界強度、 $N_o$  は入射光子数である。 $N_o$  が  $7.8 \times 10^{13} \text{ photons cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  において測った  $\mu\tau\eta$  の値を Fig. 11 に示す。

## 5. まとめ

a-Si:H 薄膜作成装置の構成、成膜原理を述べた。本装置の特長は次の点である。

- (1) 生成条件例えば流量などの制御精度が高い。
- (2) 全系統の気密性がよく安全性が高い。
- (3) 操作が便利である。
- (4) 保守、配管変更の便利を図るために主な配管部を引きだせるようなデザインにした。
- (5) スペースを十分利用して占有面積が小さい。
- (6) 低コスト。

本装置で作った a-Si:H 薄膜の光学特性と光導電性を調べそれと作成条件を解明した。

- (1) 吸収係数は 550nm の波長に対して  $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  に達し基板温度の増加と共に減少する傾向がある。
- (2) 光学バンドギャップ  $E_{opt}$  は基板温度に依存し基板温度が室温から  $400^\circ\text{C}$  までによって  $1.74 \sim 2.01 \text{ eV}$  間にある。
- (3) 光導電率は基板温度増大と共に大きくなり  $T_s = 300^\circ\text{C}$  で飽和する。 $\gamma$  値は基板温度の依存が小さいことがわかった。
- (4) 光電流  $I_p$  より  $T_s = 300^\circ\text{C}$  試料の  $\mu\tau\eta$  の積が  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{v}$  と求められた。

などのことが結論づけられる。

最後に装置の製作に際しては、本学機械工作実習工場の水野、太田、小川、神谷の各氏のご協力を受けた。ここに感謝の意を表したい。

## 文 献

- 1) 浜川圭弘：応用物理，47 (1978)，782
- 2) 浜川圭弘：エレクトロニクス，23 (1977)，745
- 3) Y. KUWANO et al: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 19 (1980) supplement 19-2, P. 137-141
- 4) S. Iizima, H. Okushi et al: proc. 3rd. Int'l Conf. Solid state Devices (Tokyo) 1979.
- 5) David L. Miller, H. Lutz, et al: J. Appl. Phys. 49 (12) December (1978)
- 6) W. E. Spear and P. G. Le Comber: Solid State Commun. 17 (1975) 1193
- 7) サンシャイン計画委託調査研究成果報告書「太陽エネルギー利用システム調査研究（太陽光発電システム）」昭和55年3月 社団法人日本電機工業会，P. 105
- 8) H. Fritzsche: Solid State Technology, January (1978) 55.
- 9) Y. KUWANO and M. OHNISHI: Presented at 9 th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors at Grenoble (France) July 2-8, 1981
- 10) 日本真空技術KK，真空ハンドブック，1978
- 11) F. D. Egitto: J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 1354
- 12) 広瀬全孝：応用物理，50 (1981) 771
- 13) P. J. Zanzucchi et al: J. Appl. Phys. 48(12) 1977, 5227
- 14) W. Beyer, R. Fischer: Appl. Phys. Lett 31 (1977) 850
- 15) S. G. Tomlin: J. Phys. D1, 1667 (1968)
- 16) 田幸敏治ら：光学的測定ハンドブック，朝倉書店
- 17) A. R. Moore: Appl. Phys. Lett. Vol. 31 No 11 (1977) 762