

機関番号：13302

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760580

研究課題名（和文）

スパッタ非晶質シリコン膜の瞬間結晶化による高品質多結晶シリコン薄膜形成

研究課題名（英文）

Formation of high-quality poly-Si films by rapid crystallization of sputtered a-Si films

研究代表者

大平 圭介 (OHDAIRA KEISUKE)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教

研究者番号：40396510

研究成果の概要（和文）：化学気相堆積(CVD)法と比べ安全なスパッタ法により形成した非晶質シリコン(a-Si)膜を、ミリ秒の桁の瞬間熱処理であるフラッシュランプアニール(FLA)で結晶化することにより、安価なガラス基板に熱損傷を与えることなく、多結晶 Si (poly-Si)膜を形成する手法を確立した。CVD a-Si 膜の結晶化の際に必要な Cr 密着層が無くても、Si 膜の剥離無く結晶化が可能であること、a-Si 膜中の欠陥密度が大きく異なるにも関わらず、同様の機構での結晶化が起こることなどを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：I have established the method of forming polycrystalline silicon (poly-Si) films without serious thermal damage onto glass substrates by crystallizing precursor amorphous Si (a-Si) films formed by sputtering, safer than chemical vapor deposition (CVD). I have clarified that sputtered a-Si films can be crystallized without Cr adhesion films and show a crystallization mechanism similar to that shown in CVD a-Si films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：熱処理、結晶化、多結晶シリコン、太陽電池

1. 研究開始当初の背景

(1) a-Si を熱処理することにより形成する poly-Si 薄膜を用いた太陽電池は、10%以上の変換効率を達成した報告もあるなど特性も高く、光劣化もないため、産業化が期待されている。この結晶化を FLA で行えば、ガラス基板全体への熱損傷なく poly-Si 膜を形成できるため、安価なガラス基板上に、a-Si 太陽電池をしのぐ高効率薄膜 poly-Si 太陽電池を実現できる可能性がある。

(2) 申請者は、触媒 CVD (Cat-CVD) 法で形成した、水素含有量が 3%程度と低く膜剥がれの起こりにくい a-Si 膜を前駆体として、Cr 密着層でコートした石英およびソーダライムガラス基板上に、膜厚 3 μm 以上の poly-Si 膜を FLA により形成できることを明らかにしている (K. Ohdaira et al., Jpn. J. Appl. Phys. 46, 2007, p. 7603)。また、この poly-Si 膜は、事後のアニールによる欠陥終端処理により、欠陥密度を $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ に低減でき、高効

率薄膜 poly-Si 太陽電池への応用が期待されている。

(3) 申請者はまた、この結晶化機構が、主に固相結晶化によることを見出している。脱水素処理を行った Cat-CVD a-Si 膜を前駆体に用いた場合の方が、結晶化度の高い poly-Si 膜を実現できることも明らかにしているが、これは、欠陥を介しての a-Si 相から結晶 Si 相への Si 原子の移動が、脱水素処理により発生した欠陥により促進されたためと考えられる。しかし、膜厚 3 μm 以上の a-Si 膜の脱水素処理には、少なくとも 10 時間以上の熱処理が必要であり、また、膜厚の増大にともない、脱水素処理中の Si 膜の剥離が顕著になることも確認している。

(4) そこで、スパッタ法により形成した、もともと水素を含まず欠陥の多い a-Si 膜をあえて前駆体として用いることにより、結晶化度が高く、高品質な poly-Si 膜を作製できるのではないかと、という着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、スパッタ法により形成した欠陥密度の高い a-Si 膜を前駆体として用い、FLA により結晶化を行うことで、高品質 poly-Si 膜をガラス基板上に形成するための基盤技術を確認することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) スパッタ時のプラズマガスには、汎用の Ar を用いた。また、a-Si 膜中への Ar 原子の混入と、それらが引き起こす FLA 時の Si 膜の剥離が抑止できない場合は、He を用いることを計画した。製膜圧力、基板温度など、製膜条件を系統的に変化させて a-Si 膜を堆積し、結晶化への影響について調査を行った。a-Si 膜の膜厚は、CVD a-Si 膜を用いて結晶化させた際の過去の知見と、将来の太陽電池応用を見据えた必要膜厚から、2-3 μm とした。(2) FLA については、各試料に対して照射は一度のみとし、照射強度を系統的に変化させて、膜剥がれなく結晶化が可能な条件の探索を行った。FLA 後の Si 膜は、ラマン分光法により結晶化度の評価を行った。また、X 線回折測定にて結晶粒の配向と粒径を評価し、さらに透過電子顕微鏡 (TEM) 観察にて、poly-Si 断面の微細構造の観察を行った。

(3) 形成された poly-Si 膜の欠陥密度の評価は、電子スピン共鳴 (ESR) により行った。後述するように、Cr 密着層を用いずに、石英ガラス基板上に直接 poly-Si 膜形成が可能であったため、この評価が実現した。

4. 研究成果

(1) 図 1 に、スパッタ法により作製した a-Si 膜に FLA を施した膜のラマンスペクトルを示

す。比較のために示した、CVD 膜を前駆体とした場合と同様、480 cm^{-1} 付近の a-Si に由来する信号がほとんど見られず、520 cm^{-1} 付近の結晶 Si からのピークのみからなる、高い結晶化度の poly-Si 膜が形成されることが明らかとなった。この高結晶化度の poly-Si 膜形成は、スパッタ条件によらず確認された。また、CVD a-Si 膜と比べ、スパッタ a-Si 膜を前駆体に用いた場合の方が、高いラマンシフト値を示しており、圧縮応力を持った poly-Si 膜の形成が示唆される。この圧縮応力は、おそらく元々のスパッタ a-Si 膜に内在する圧縮応力に起因すると考えられる。

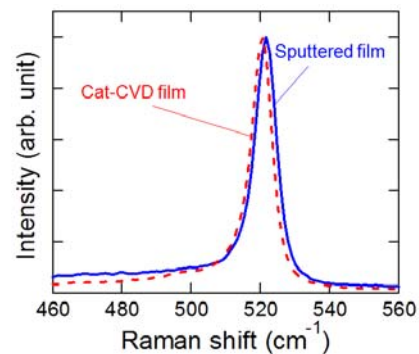


図 1 スパッタ a-Si 膜および CVD a-Si 膜に対し FLA を行った後の Si 膜のラマンスペクトル。

(2) 図 2 に、スパッタ a-Si 膜および CVD a-Si 膜を前駆体を用いて形成した poly-Si 膜表面の微分干渉顕微鏡像を示す。CVD a-Si 膜に

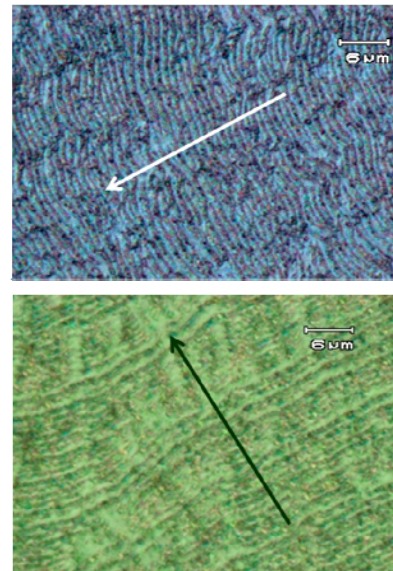


図 2 スパッタ a-Si 膜 (上) および CVD a-Si 膜 (下) を前駆体として用いて形成した poly-Si 膜の表面微分干渉顕微鏡像。矢印は結晶化の進行方向を示す。

FLA を行うと、結晶化が横方向に進展し、結晶化の進行方向に約 1 μm 間隔の周期凹凸構造が形成されることが明らかとなっているが(K. Ohdaira et al., J. Appl. Phys. 106, 2009, p. 044907)、スパッタ a-Si 膜を用いた場合でも類似の微細構造が確認され、同様の機構で結晶化が起きていることが示唆される。

(3) 図 3 に、スパッタ a-Si 膜を用いて形成した poly-Si 膜の断面 TEM 像を示す。微分干渉顕微鏡で確認された表面凹凸構造は、膜深部まで接続しており、100 nm 以上の比較的大きな結晶粒を含む領域（大結晶粒領域）と、10 nm 程度の微小結晶粒のみからなる領域（微小結晶粒領域）が、結晶化の進行方向に交互に出現していることが分かる。図 4 に、大結晶粒領域および微小結晶粒領域での電子線回折パターンを示す。大結晶粒領域では、スポット状のパターンが多く観察され、比較的方向がそろっているのに対し、微小結晶粒領域においては、ランダムな多結晶に特有の、リング状のパターンが確認される。これらの傾

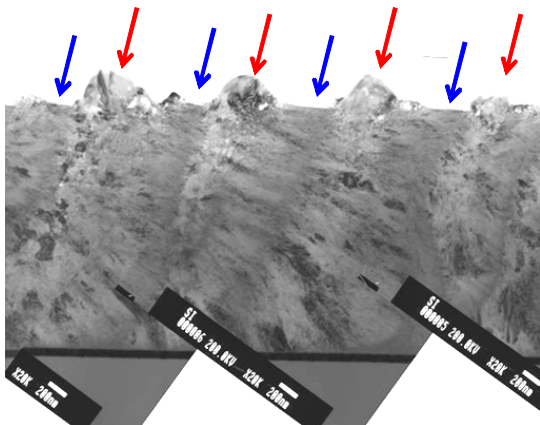


図3 スパッタ a-Si 膜を前駆体として形成した poly-Si 膜の断面 TEM 像。断面は結晶化の進行方向に形成している。赤および青線の矢印は、それぞれ大結晶粒領域、微小結晶粒領域を示す。

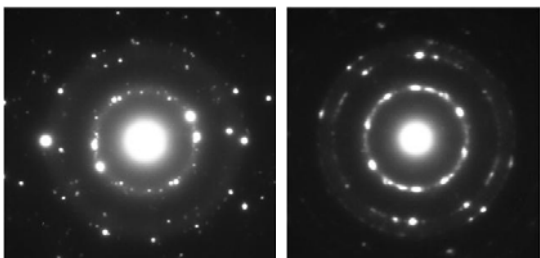


図4 スパッタ a-Si 膜を前駆体として形成した poly-Si 膜の大結晶粒領域（左）および微小結晶粒領域（右）の電子線回折パターン。

向は、CVD a-Si 膜を前駆体に用いた場合と顕著な差異がなく、スパッタ a-Si 膜を用いた場合でも、CVD a-Si 膜を前駆体とした場合と同様の微細構造を持つ poly-Si 膜が得られることが明らかとなった。

(4) 図 5 に、スパッタ a-Si を用いて作製した poly-Si 膜の表面写真を示す。フラッシュランプ光には、分散パルスによる疑似的なミリ秒光を用い、分散パルスの周期を系統的に変化させて照射を行った。その結果、poly-Si 膜表面にマクロな縞模様が形成され、この縞模様の間隔が、分散パルスの周期によって変化していることが分かる。従って、この縞模様の間隔から、横方向結晶化速度の導出が可能である。求めた結晶化速度は約 4 m/s であり、これは CVD a-Si 膜を前駆体に用いた場合と同等であった。また、図 5 の poly-Si 膜は、Cr 密着層を用いずに形成したものであり、スパッタ a-Si 膜を用いた場合には、Cr 層を用いなくても膜剥離の抑止が可能であることも明らかにした。



図5 スパッタ a-Si 膜を前駆体にして形成した poly-Si 膜の表面写真。分散パルスの周期を系統的に変化させている。

(5) スパッタ a-Si 膜の欠陥密度の評価を行ったが、残念ながら、 $10^{18}/\text{cm}^3$ を超える値であり、CVD 膜を前駆体に用いた場合の $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ には及ばなかった。しかし、前述の、膜剥離が抑制できる利点を生かし、ガラスと CVD a-Si 膜の間にスパッタ膜を挿入することで、Cr 密着層を用いなくても Si 膜の剥離が抑止できる可能性がある。また、図 5 の結果は、スパッタ時に汎用の Ar ガスを用いたものであり、a-Si 膜中の残留 Ar 原子の、膜剥離への影響は無いことも明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Keisuke Ohdaira, Shohei Ishii, Naohito Tomura, and Hideki Matsumura, Lateral Crystallization of Amorphous Silicon films Induced by Flash Lamp Annealing, Proceedings of the 7th Thin-Films Materials and Devices Meeting, p.

110107015, 2011, 査読有

- ② Keisuke Ohdaira, Shohei Ishii, Naohito Tomura, and Hideki Matsumura, Polycrystalline Silicon Films with Nanometer-Sized Dense Fine Grains Formed by Flash-Lamp-Induced Crystallization, Journal of Nanoscience and Nanotechnology (in press), 査読有

[学会発表] (計 4 件)

- ① 大平圭介、松村英樹、フラッシュランプアニールによる非晶質シリコン膜の結晶化とその太陽電池応用、2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会、2011. 3. 9、神奈川 (予稿発行のみ)

- ② 大平圭介、瞬間結晶化による太陽電池用多結晶シリコン薄膜形成、大平圭介、日本化学会第 91 春季年会、2011. 3. 28、神奈川 (予稿発行のみ)

- ③ 大平圭介、石井翔平、渡村尚仁、松村英樹、フラッシュランプアニールによる a-Si 膜の横方向結晶化、第 7 回薄膜材料デバイス研究会、2010. 11. 5-6、奈良

- ④ Keisuke Ohdaira, Shohei Ishii, Naohito Tomura, and Hideki Matsumura, Polycrystalline Silicon Films with Nanometer-Sized Dense Fine Grains Formed by Flash-Lamp-Induced Crystallization, Asian Conference on Nanoscience & Nanotechnology (AsiaNANO 2010), 2010. 11. 1-3, Tokyo, Japan

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：

番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等
http://www.jaist.ac.jp/profiles/info.php?profile_id=00452

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大平 圭介 (OHDAIRA KEISUKE)
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教
研究者番号：40396510