スパッタ法による $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜の構造

井 上 尚 三* 須 崎 嘉 文*
芳 井 熊 安** 川 辺 秀 昭**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 1 (1987), pp. 12-17

Structure of Sputtered $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ Films

Shozo Inoue*, Yoshifumi Suzaki*, Kumayasu Yoshii**
and Hideaki Kawabe**

An $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ film is very interesting material from a viewpoint of an atomic structure, since the carbon atom has two kinds of coordination numbers (three-fold for the graphite structure and four-fold for the diamond structure). The purpose of this study is to investigate the atomic structure of $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ films.

$a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ films ($0 \leq x \leq 0.5$) were deposited onto (001) silicon wafers by rf planar magnetron sputtering with composite targets which consist of silicon and graphite. The structures of these films were investigated by IR absorption measurements, X-ray diffraction and transmission electron diffraction, and also the atomic arrangements of a few atomic layers at the surface by reflection high energy electron diffraction (RHEED).

It is shown from IR measurements, X-ray diffraction and transmission electron diffraction that the carbon atoms are distributed uniformly in these films and that the coordination number of carbon atoms is four-fold in the carbon mole fraction range of $0 \leq x \leq 0.5$. The positions of halo peaks observed in RHEED profiles differ from those observed in X-ray and transmission electron diffraction profiles. From a comparison of these data it can be considered that the distance between the nearest neighbor atoms at the surface is longer than that in the film, and also from the distorted micro-crystalline model it is suggested that the structure in the surface layer is more distorted than in the film.

(Received September 27, 1986)

Keywords: sputtered amorphous- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ films, infra-red absorption measurements, X-ray diffraction, transmission electron diffraction, reflection high energy electron diffraction, atomic structure, surface structure

I. 緒 言

$a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜は膜内の C 量 x を変化させることで光学ギャップを制御できるので、 $a\text{-Si}$ 系太陽電池の高効率化をはかる p 型窓材として期待されている材料である⁽¹⁾。したがって、従来よりその電氣的・光学的性質を調べた報告は数多くなされてきている^{(2)~(6)}。また、 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜は構成元素である C がグラファイト構造では 3 配位、ダイヤモンド構造では 4 配位と 2 種類の配位数をとりうるので非晶質膜内で C がどのような形で入っているのかという点からも非常に興味深い。非晶質材料の構造に関する研究はこれまでに数多く行なわれ、非晶質材料では結晶で見られるような長距離秩序は存在しないが、微視的なレベルでは結晶と同様な短距離秩序を持つことが明らかとなっており、単元素からなる $a\text{-Si}$ や $a\text{-Ge}$ 薄膜の構造につい

ては種々の構造モデルが提案されている^{(7)~(10)}。ところが、 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜の構造については電氣的・光学的性質に関連があるにもかかわらずほとんど報告がないのが現状である。

さらに、非晶質半導体薄膜においても結晶の場合と同様素子技術上表面や界面物性は重要であり、それらの構造に関する研究が必要であると言える。しかし、従来から行なわれていたような X 線や透過電子の散乱実験では試料全領域からの情報を平均化したものしか得られないので、表面のような局所的構造を調べることは困難である。このため、非晶質薄膜の表面構造に関する研究についてもほとんど行なわれていない。

そこで本研究では、高周波二極スパッタリング法によって作製した $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜の内部の構造および表面の構造を明らかにしていくことを目的とし、赤外線吸収スペクトルの測定、X 線・透過電子線の散乱実験、さらに

* 大阪大学大学院生 (Graduate Student, Osaka University, Suita)

** 大阪大学工学部精密工学科 (Department of Precision Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)を用いた電子散乱実験を行なった。

II. 実験方法

1. 試料

$a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 薄膜試料はプレーナーマグネトロン型の陰極を持つ高周波二極スパッタリング装置を用いて Si ウェハ基板上に作製した。膜内の C 量 x は、ターゲット面上の Si とグラファイトの面積比率を変えた複合ターゲットを用いることで制御した。薄膜作製後オージェ電子分光法によって組成分析を行ない x を決定した。本研究で用いたスパッタリング装置の到達真空度は 5.2×10^{-5} Pa であり、スパッタリング時の Ar ガス圧は 6.5×10^{-1} Pa とした。試料作製時の高周波電力は 270 W 一定とし、膜形成速度は $a\text{-Si}$ で約 1.33 nm/s、 $a\text{-Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ で約 0.47 nm/s であり、C 量 x を増加させると共に減少する。膜厚の制御は安定した膜形成速度が得られたので薄膜形成時間によって行なった。基板温度は薄膜作製開始時は室温とした。

2. 観察・評価方法

上の様にして作製した試料を透過電顕で観察することで試料全体の組織について調べた。用いた透過電顕は日立製 HU-11D であり、加速電圧は 100 kV である。また、膜内の Si-C 結合の濃度や結合状態について調べるために赤外線吸収スペクトルの測定を行なった。測定には二光束分光光度計(日立 PERKIN ELMER 225)を用い、Si 基板のみのものを標準試料として薄膜のみによる吸収を求めた。

さらに薄膜試料全体の原子的な構造に関する知見を得るため X 線 (MoK α , 60 kV 100 mA) および透過電子の散乱実験を行なった。X 線散乱強度測定時は X 線を基板につけたままの薄膜試料に浅い角度(2.5 度)で入射させ、カウンタのみを走査するという方法を用いてできるかぎり強い散乱強度を得るようにした。また、表面ごく近傍の情報を得るために RHEED(加速電圧 20 kV)を用いた電子散乱実験もあわせて行なった。RHEED 装置は日本真空製で到達真空度は 1×10^{-7} Pa であり Ar イオンエッチング用のイオン銃を装備している。

III. 結果および考察

1. 膜内の Si-C 結合

作製した薄膜試料は、透過電顕で観察するとどの組成の試料でも明視野像中にきわだった回折コントラストは見られず、制限視野回折像もハローパターンを示す非晶質薄膜であった。また、膜厚が 10 nm と薄い試料でも完全に連続膜であり、島状成長に起因するマイクロクラック等⁽¹⁾の欠陥も見られず、本研究の作製条件では十分に密な膜

が得られていた。

Fig.1 は種々の組成をもつ膜厚 400 nm の試料の典型的な赤外線吸収スペクトルである。縦軸は各波数 ω における透過率を吸収係数 $\alpha(\omega)$ に直したものになっている。結晶の $\beta\text{-SiC}$ では波数 800 cm^{-1} に Si-C 結合の伸縮モードに対応する吸収ピークが現われることが知られているが、Fig.1 に示したどの組成の試料についてもその付近にブロードな吸収帯が見られる。このことは、膜内に Si-C 結合が存在していることを意味している。また、吸収帯のピーク位置は C 量が 0.48 の試料では約 780 cm^{-1} と結晶 $\beta\text{-SiC}$ の 800 cm^{-1} に近いのに対して、C 量を減らしていくにつれて低波数側にシフトしていく様子がうかがえる。ピーク位

Fig.1 Absorption coefficient versus wavenumber for the $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ films. x indicates the carbon mole fraction in the film.

Fig.2 Absorption intensity of the absorption band in IR spectra versus carbon mole fraction x in the film.

置のシフトは膜内の C 量によって Si-C 結合の基準振動が変化することを示している。もし、C が膜内で SiC のクラスタを優先的に形成するとすれば C 量の少ない試料でも基準振動は変化しないはずであるから、膜内の C はグラファイトや SiC のクラスタを作らず均一に非晶質のネットワーク中に入り込んでいると考えられる。

赤外線吸収スペクトルの吸収強度は膜内に含まれる Si-C 結合濃度 ($[\text{Si-C}]$) と関係があり、一般に次式で表わされる。

$$[\text{Si-C}] = A \cdot \int (\alpha(\omega)/\omega) \cdot d\omega \quad (1)$$

ここで A は定数である。Fig.2 は、吸収強度 ($\int (\alpha(\omega)/\omega) \cdot d\omega$) を膜内の C 量 X に対してプロットしたものである。この図から吸収強度は、C 量 X の増加に伴ってほぼ直線的に増加していくことがわかり、膜内の Si-C 結合濃度は膜内の C 量 X と比例関係にあると結論できる。

2. X 線・透過電子線散乱

これまで述べてきたように Si, C の両方を含む試料の膜内には Si-C 結合が存在していること、C は比較的均一に分布していることが予想された。以下ではそれらの構造を X 線・電子線の散乱実験の結果から検討していく。

Fig.3 は種々の組成を持つ膜厚 $5\mu\text{m}$ の試料の X 線散乱実験結果で、縦軸には散乱強度、横軸には散乱ベクトルの大きさ ($s = 4\pi \sin \theta / \lambda$) をとったものを示している。各試料のプロファイルにはそれぞれふたつの極大が見られているが、 $X=0$ および $X=0.5$ の試料の第 1 ピークの位置はそれぞれ図中に破線で示した結晶 Si(111) 面、 β -SiC

Fig.3 X-ray diffraction profiles of $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x$ films (thickness; $5\mu\text{m}$) with various carbon mole fraction X . Broken lines indicate the positions of the (111) Bragg reflection for crystalline silicon and crystalline β -SiC, respectively.

(111) 面の Bragg 反射の位置と比較的よく一致していることがわかる。このことは、 a-Si , $\text{a-Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ 薄膜の内部における原子オーダーの近距離秩序は保たれており、これらの試料の原子構造は結晶のそれと全くかけ離れたものにはなっていないことを意味している。また、 $X=0.1$ の曲線では第 1 ピークの位置は $X=0$ の試料の第 1 ピークよりわずかに高角度側にシフトしている。これは上で述べたように膜内に Si-C 結合が生じたことに起因している。非晶質材料の X 線プロファイルはフーリエ変換することによって干渉関数や動径分布関数等による検討が行えるはずであるが、今回の測定では高角度領域の散乱強度が非常に弱く測定値の統計誤差が大きかったためプロファイルそのものの議論はできなかった。

Fig.4 は膜厚が 10nm の a-Si , $\text{a-Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ 薄膜試料の透過電子線散乱強度のプロファイルで、縦軸は散乱強度、横軸は散乱ベクトルの大きさである。散乱強度はフィルム上の回折像の黒化度を測定したものである。どちらの試料のプロファイルでもふたつのブロードな極大が見られているが、それらのピーク位置は膜厚の厚い試料で得た X 線の結果 (Fig.3) とほぼ同じであることがわかる。このことは膜厚によって構造が大きく変化することはないことを示唆している。

Fig.4 Transmission electron diffraction profiles of 10nm thick $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x$ films.

3. RHEED による表面層の検討

X 線および透過電子回折による観察は薄膜全体を平均化した構造に関する情報しか与えない。結晶では表面において超構造をとるということが明らかになってきているが、非晶質の場合にも表面と内部の構造が異なるということは十分に起こりうる。そこで、非晶質薄膜の表面近傍の構造について RHEED を用い、前述した X 線・透過電子線による結果と比較しながら検討した。

Fig.5 は膜厚が 400nm , $X=0$ すなわち a-Si 薄膜の典型的な RHEED パターンである。ハローリングは見られ

Fig.5 Typical RHEED photograph of as-deposited a-Si film (thickness; 400 nm).

ておらず、スクリーン全面が光ったパターンになっていることがわかる。さらに X を増加し C を膜内に混入させていった試料でも同様なパターンしか得られなかった。このことは薄膜試料作製後 RHEED 装置にセットするまでの間に表面に形成される酸化物層の影響であると考えられる。そこで、本研究では表面の酸化物層を Ar イオンでエッチング除去した後 RHEED 観察した。エッチングは加速電圧を 1 kV とし、試料表面から約 10 度の角度でイオンビームを入射させて行なった。

Fig.6 は Ar イオンエッチングを施した後の $a\text{-Si}$ 薄膜の (a) RHEED 像と (b) その電子線強度プロファイルである。(a) の像を見ると Fig.5 のイオンエッチング前の像とは明らかに異なっており、制限視野回折像の場合と同様な 1 次、2 次のハローリングが観察され、表面の酸化物層が除去されたことを示している。(b) のプロファイルでも図中に矢印で示した位置にふたつのピークが見られており、この図をもとにしてハローリングのピーク位置を決定することができる。他の組成を持つ試料についても、Ar イオンエッチングを施すことで同様なハローリングを観察することができた。この RHEED で得られた情報は電子線の試料への入射角度と電子線の透過能から計算すると、表面下 2-3 nm からのものであると考えられる。

Fig.7 は X 線回折 (●), 透過電子回折 (○) および RHEED (△) によって得られた 1 次のハローピークの位置 s_1 を膜内の C 量 X に対してプロットしたものである。本研究の組成範囲 ($0 \leq X \leq 0.5$) では、どの方法で求められた 1 次のハローピークの位置も C 組成 X の増加につれて高角度側に移動していることがわかる。また、膜全体からの情報を含む X 線と透過電子回折の結果は一致しており、ピークの位置は図中に示した結晶 Si の (111) 反射と結晶 $\beta\text{-SiC}$ の (111) 反射の間で変化している。一方、RHEED で得られた 1 次のハローピークの位置は X 線および透過電子線回折で測定された位置より全体的に低角度側にあり、薄膜表面と内部の構造に差異があることがわかる。この差異について一番簡単に考え得ることとしては表

Fig.6 (a) typical RHEED photograph and (b) RHEED profile of 400 nm thick a-Si film after ion etching of the surface oxide by Ar.

Fig.7 The position of the first halo peak s_1 versus carbon mole fraction X . The open and filled circles and triangles indicate the data by transmission electron diffraction, X-ray diffraction and RHEED, respectively.

面と内部では結合距離が異なっているということが挙げられる。すなわち、Fig.7 から $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜の表面構造の最近接の結合距離は内部構造に比べ幾分長くなっていると言える。Rudakoff ら⁽¹²⁾ は非晶質の silica を X 線およ

Fig.8 Ratio of the position of the first and the second halo peaks (s_2/s_1) versus carbon mole fraction X . The symbols are the same as those in Fig.7.

び RHEED によって観察し、第 1 近接の Si-O 結合の距離は表面では内部に比べ長くなっていることを示している。このことは上の本研究の結果と定性的に一致する。

しかし、結合距離が異なっているだけなら、X 線・透過電子線および RHEED のプロファイルに現われる 1 次のハローピークの位置 s_1 と 2 次のハローピークの位置 s_2 の間の比は同じでなければならない。Fig.8 は s_2/s_1 を膜内の C 量 X に対してプロットしたものであり、●は X 線回折、○は透過電子回折、および△は RHEED の結果を示している。Fig.8 から X 線回折と透過電子回折では s_2/s_1 の値は組成によらずほぼ一定で、1 本の直線で表わせることがわかる。従って膜全体を見た場合、各組成で C はほぼ均一に分布しており、基本的な構造は a-Si と a-Si_{0.5}C_{0.5} 薄膜を比べても違いはないと考えられる。すなわち、C 量 X を増加させていくと C は 4 配位で膜内に取込まれ、前述した赤外線吸収スペクトルの測定結果から予想したように a-Si の Si-Si ネットワーク中に置換型で入っていくと考えられる。ところが RHEED の s_2/s_1 は膜内の C 量 X によらず一定値をとってはいるが、X 線・透過電子線のそれに比べて大きな値になっている。このように s_2/s_1 の値が表面層と内部で一致しないので、表面層と内部の構造の差異は結合距離だけで表わすことはできないと結論できる。

4. 微結晶モデルを用いた構造の検討

a-Si 薄膜の構造モデルとしてはランダムネットワークモデル⁽¹³⁾や転位モデル⁽¹⁴⁾、微結晶モデル⁽¹⁵⁾等数多くのものが提案されている。しかし、そのどれもが種々の実験事実すべてを説明できるわけではなく、いまだに完全だと認められているものはない。

Saito⁽¹⁶⁾ は高分解能透過電顕の観察から a-Si、a-Ge 薄膜等が直径約 1.4 nm の微結晶から形成されていると報告している。また、従来の微結晶モデルをモディファイし

た歪微結晶モデルで試料の干渉関数を説明できることを示し、微結晶モデルが見直されるようになった。そこで、本研究でも彼の提唱した歪微結晶モデルを用いて薄膜表面と内部の構造の違いについて検討を加えていくことにする。ただし、上で述べたように本研究の組成領域では C が膜内に入ることによって構造が大きく変化することはなかったので、簡単のため a-Si 薄膜を対象に計算を行なった。

今、理想的な原子間距離 r_{ij} が歪んで r となるとする。 r がガウス分布をとりその標準偏差を Δ_{ij} とすると r の分布は⁽¹⁶⁾,

$$P(r) = 1/(2\pi \Delta_{ij}^2)^{1/2} \cdot \exp\{-(r-r_{ij})^2/(2\Delta_{ij}^2)\} \quad (2)$$

と表わされる。このときの干渉関数 $F(s)$ は、良い近似で

$$F(s) = (1/n) \sum_{i,j} \sin(sr_{ij})/r_{ij} \cdot \exp(-\Delta_{ij}^2 s^2/2) \quad (3)$$

となる。ここで、 n は微結晶中の原子数を表わしている。 Δ_{ij} は結合距離と結合角の標準偏差 δr と $\delta \theta$ から計算できる。また、干渉関数 $F(s)$ と X 線・電子線の干渉性散乱強度 $I_{\text{coh}}(s)$ の間には次の関係がある。

$$F(s) = s \{ (I_{\text{coh}}/N_T \cdot f^2) - 1 \} \quad (4)$$

ここで、 N_T , f はそれぞれ考える系の原子の総数および原子散乱因子を示す。この式(3), (4)を用いることで歪んだ微結晶からなる試料の X 線・電子線による理論散乱強度を求めることができる。

Fig.9 は、原子 10 個および 35 個からなる歪微結晶を単位とし、それをランダムに配置したモデルの理論 X 線散乱強度曲線である。歪量 δr , $\delta \theta$ をそれぞれ 5%, 8% としたもので、1 次・2 次のハローピークの角度領域のみを示した。原子 35 個からなるものを単位としたモデルでは、1 次および 2 次のハローピークの位置は約 20 nm⁻¹, 34.5 nm⁻¹ と X 線・透過電子散乱の結果と良く一致していることがわかる。一方、原子 10 個からなるものを単位としたモデルでは 1 次のハローピークの位置が約 18.5 nm⁻¹ と低角度側にシフトしている。このハローピークの位置は RHEED での 1 次のハローピークの位置とほぼ一致して

Fig.9 X-ray diffraction profiles calculated from distorted micro-crystalline model for a-Si. The profiles of the solid and broken lines show that the film is composed of distorted micro-crystallites with $n=10$ atoms and 35 atoms, respectively.

いる。これだけを見ると、表面層は内部に比べてより小さな微結晶を単位とした構造になっているという考え方が有力になる。ところが、 s_2/s_1 を計算すると約 1.86 であり RHEED における実測値約 2 (Fig.8) とは一致しない。従って、ここで述べたモデルでも RHEED の 2 次のピーク位置は説明できないことがわかる。

前述した Rudakoff ら⁽¹²⁾ が非晶質 silica の表面構造で示したもうひとつの結果は配位数が内部の 4 に比べ表面では 3.6 と小さくなっていることである。その原因として Si-Si 結合に橋をかける酸素の結合が十分でないことを挙げており、表面層では内部に比べてダングリングボンドが非常に多く歪の度合いも大きいと結論している。本研究における $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜の表面構造はモデルの計算から完全に説明することはできなかったが、上で述べたように微結晶のサイズが表面層では内部に比べて小さくなっている可能性があった。この場合、無理な結合が増し歪が大きくなるとともにダングリングボンドの密度も増加することが予想され、定性的に Rudakoff らの結果と一致する。しかし、本研究における RHEED パターンの観察は表面の酸化膜除去のため Ar イオンエッチング後に行なっているため、選択スパッタリングの影響⁽¹⁷⁾ や Ar イオンエッチングそのものが表面の構造を作製直後とは全く異なるものになっている可能性等を考慮する必要がある。従って、これ以上の議論を行なうためには、超高真空中において試料を作製し真空を破ることなく RHEED パターンの観察を行なうことが必要であると言える。

IV. 結 言

$a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜の内部および表面層の原子的な構造を明らかにしていくために、複合ターゲットを用いた高周波二極スパッタリング法によって C 量 X が 0-0.5 の試料を作製した。この薄膜試料の赤外線吸収スペクトルの測定、X 線・透過電子線による散乱実験および RHEED による電子散乱実験を行ない、次の結果を得た。

(1) 赤外線吸収スペクトルの測定、X 線・透過電子線による散乱実験から、膜内の C 量 X が 0-0.5 の範囲内では C は十分均一に分布しており、4 配位をほぼ保っていることがわかった。

(2) 表面層のみの情報を持つ RHEED のパターンに見られたハローピークの位置は薄膜全体の構造を平均化した情報を示す X 線・透過電子線散乱で観察されたハローピークの位置とは異なっており、表面層と内部では異なった構造をとっている可能性が示唆された。この表面層の構造を正確にモデル化することはできなかったが、原子間の結合距離が長くなると共に内部に比べて歪が大きくなりダングリングボンドの密度が高くなっていると考えられる。

終りに、オージェ電子分光分析に当たり御指導頂いたミノルタカメラ(株)の佐伯 登博士に心から感謝します。さらに電顕操作に御協力頂いた大阪大学超高圧電子顕微鏡センターの坂田孝夫氏に深く感謝します。

文 献

- (1) Y.Tawada, K.Tsuge, M.Kondo, H.Okamoto and Y.Hamakawa: J. Appl. Phys., 53(1982), 5273.
- (2) D.A.Anderson and W.E.Spear: Phil.Mag., 35(1977), 1.
- (3) J.Sarie, Y.Fujii, M.Yoshimoto, K.Yamazoe and H.Matsunami: Thin Solid Films, 117(1984), 59.
- (4) T.Inoue, T.Tanaka, M.Koganei and K.Takahashi: Appl. Phys. Lett., 44(1984), 871.
- (5) N.Saito: J. Appl. Phys., 58(1985), 3504.
- (6) S.C.Moss and J.F.Graczyk: Phys. Rev. Lett., 23(1969), 1167.
- (7) D.E.Polk: J. Non-Cryst. Solids, 5(1971), 365.
- (8) M.L.Rudee and A.Howie: Phil. Mag., 25(1972), 1001.
- (9) R.J.Temkin, W.Paul and G.A.N.Connel: Adv. Phys., 22(1973), 581.
- (10) Y.Akeda and F.Yonezawa: J. Phys., C11(1978), 4849.
- (11) R.C.Ross and R.Messier: J. Appl. Phys., 52(1981), 5329.
- (12) G.Rudakoff and B.Muller: Phys. Status Solidi, a93(1986), 471.
- (13) M.G.Duffy, D.S.Boudreaux and D.E.Polk: J. Non-Cryst. Solids, 15(1974), 435.
- (14) H.Koizumi and T.Ninomiya: J. Phys. Soc. Jpn., 44(1978), 898.
- (15) M.L.Rudee: Phys. Status Solidi, a37(1976), 247.
- (16) Y.Saito: J. Phys. Soc. Jpn., 53(1984), 4230.
- (17) P.Morgan, K.L.Seaward and T.W.Barbee Jr.: J. Vac. Sci. Technol., A3(1985), 2108.