高アルゴン圧 rf スパッタによる アモルファスシリコンの不純物効果と吸着効果*

鈴木正國**・中尾 彰***・前川敏一**・久米田 稔**・清水立生**

(昭和55年6月30日受理)

Doping and Adsorption Effects in Amorphous Silicon Prepared
by High Pressure rf Sputtering
Masakuni SUZUKI**, Akira NAKAO***, Toshikazu MAEKAWA**,
Minoru KUMEDA** and Tatsuo SHIMIZU**

(**Faculty of Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920)

(***Present address: Toshiba Corp.)

(Received June 30, 1980)

Substitutional doping was attained by co-sputtering B or P with Si under high Ar gas pressure. Adsorption effects on conductance and ESR were found in doped samples. The changes of conductance and ESR signal due to the adsorption of gases can be consistently explained by the changes of the occupation profile of electrons in the gap states which were caused by electrons or holes donated from adsorbates. Successful substitutional doping and distinct adsorption effects are considered to be due to a relatively small density of localized gap states in those α -Si which were prepared by rf sputtering under high Ar gas pressure.

1. はじめに

最近、アモルファスシリコンが低価格薄膜太陽電池の素材として注目されている。それらは、 α -Si:H あるいは α -Si:F:H などと書かれるように Si と F や H との合金薄膜と見なせるものである。このような膜は電気的・光学的特性が良好で不純物ドーピングによる伝導度制御が可能である¹⁾。これに対して通常のスパッタや真空蒸着で作られる α -Si 膜は、製作段階での汚染による微量の不純物混入があることを除けば、ほぼ純粋に Si のみからなる薄膜と見なせるものであるが、このような膜はボイドや種々の欠陥を含み応用上の観点からは余り興味の無いものとされてきた。

しかし、スパッタによる α -Si 膜は製作条件によって膜の特性が大幅に変化することが見出されており²⁾、またダングリングボンド等の欠陥もかなり少ない試料が得

られることが明らかとなってきた³⁾。したがって、スパッタによる α -Si 膜においても不純物ドーピングによる伝導度制御が可能と考えられるわけである。

そこで我々は rf スパッタの方法で欠陥の少ない α -Si 膜が得られる条件を選びⅢ族元素を同時スパッタの方法で不純物として混入し、その効果を調べる研究を行ってきたが、その結果 H や F を用いない α -Si においてもかなりの伝導度制御が可能であることが見出された⁴⁾。またこれらの不純物が添加された試料は、ガス吸着によりコンダクタンスや ESR が変化することが観測された⁵⁾。本報告ではそれらの結果について述べることにしたい。

2. 試料の作成と各種測定

薄膜試料作成には、NEVA FP-21 (日電バリアン社製スパッタ装置) を用いた。ターゲットとしては、固有抵抗 $\sim 10 \Omega \text{cm}$ 程度のシリコンウェハを用い、スパッタ条件としてはアルゴン圧 $\sim 1.5 \times 10^{-1}$ Torr, rf パワー 2.5W/cm^2 , ターゲット基板間距離 $\sim 4.75 \text{cm}$ としている。基板にはスライドガラスまたは透明石英板を使用し

* 昭和55年4月1日 第27回応用物理学関係連合講演会で講演

** 金沢大学工学部 (金沢市小立野2-40-20)

*** 現在 東京芝浦電気株式会社

た。不純物の混入には、シリコンターゲットの上に不純物固体の小片をのせるいわゆる同時スパッタ (Co-sputtering) の方法を採用した。膜中に混入された不純物元素が EPMA 等が検出されない場合には、スパッタ時の不純物固体小片のシリコンターゲットに対する面積比 (S_{imp}/S_t) を不純物混入量の目安として用いている。得られたスパッタ膜はアモルファス構造の安定化のために $\sim 10^{-3}$ Torr の真空中で 300°C 2 時間の熱処理を行った。

以上のようなスパッタ膜作成条件の特徴としては、標準的なスパッタの場合に比較してアルゴン圧が 1 桁から 2 桁程度高く選んであることである。このような条件を選定したのは、ESR スピン密度が小さく高抵抗で活性化型伝導を示す a-Si 膜を得るためには上述のようなスパッタ条件が適当であることがわかっており³⁾、不純物ドーピングの効果を調べるのに適していると考えられたためである。

試料の測定は、光学測定 (透過と反射スペクトル)、伝導度の温度依存性 ESR 測定 (X バンド) 等を行った。光学測定からは光学的禁制帯幅 E_g を算出した。伝導度測定には、表面に 2 mm 間隔に金電極を蒸着した試料を用いた。また ESR 測定用試料には石英基板を用いている。なお、ESR やコンダクタンスについては吸着効果が存在するので吸着のない状態で測定を行う際には真空中で約 150°C で加熱を行い吸着ガスを取り除いた試料を用いた。

我々の作成した高圧 rf スパッタによると a-Si は当然

Fig. 1 Temperature dependence of σ of samples prepared by high pressure rf sputtering (solid line) and of a low pressure rf sputtering (dashed line).

のことながら膜中に H や F を含んでいないが、スパッタガスとして高純度アルゴンを使用しているにもかかわらず赤外吸収測定では Si-O の存在が認められる³⁾。このような酸素は主として膜作成後、大気中から混入するものと考えられる⁶⁾。

3. 測定結果と検討

不純物ドーピングの効果は、B と P の場合に顕著にあらわれた。その他の不純物については今回は省略することにする。Fig. 1 に B 添加の試料の伝導度の温度依存性を示す。同図には比較のためアルゴン圧 $\sim 6 \times 10^{-2}$ Torr で作成した a-Si 膜 (不純物添加なし) の測定結果が点線で示してある。この試料は ESR スピン密度が $\sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$ と大きく、ダングリングボンドが多く存在すると予想され、伝導も同図に見るように variable range hopping conduction によるものと考えられる。これに対してアルゴン圧 $\sim 1.5 \times 10^{-1}$ Torr で作られた試料はスピン密度が $\sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$ と比較的小さくて、不純物添加により伝導度は大きく変化し、いずれの場合も高温領域では活性化型伝導が支配的となっている。P 添加の場合にも Fig. 1 と類似の伝導度の変化を示す結果が得られている。これらの結果から、室温の伝導度 (σ_{RT})、伝導の活性化エネルギー (E_a)、活性化型伝導の前指数項 (σ_0) 等を求め、さらに光学的禁制帯幅 (E_g) と B や P の添加量によるこれら諸量の変化を示したのが Fig. 2 および Fig. 3 である。これらの結果を見ると、B や P の添加量が増すと E_g は僅かに減少するが、 E_a の減少は E_g にくらべて大幅であり、不純物添加による σ の増大はフェルミ準位 (E_F) の移動によるものであると推測される。実

Fig. 2 Variations of σ_{RT} , E_a , E_g and σ_0 with B content.

Fig. 3 Variations of σ_{RT} , E_a , E_{g2} and σ_0 with P content.

際、熱起電力の測定ではB添加試料はP型を示し、P添加試料はn型を示すことから上の推論は正しいものであろう。さらに、BやPが添加されて伝導度が增大した試料の σ_0 は $\sim 10 \Omega/\text{cm}$ 程度であり、このような試料の場合にも伝導はバンド伝導によるものであることは疑いない。したがって不純物添加による伝導度の増大は、 E_F の価電子帯側あるいは伝導帯側への移動によるものであり、variable range hopping conductionの成分の増大によるものでないといえる。

ところで、BやPが添加されてp型あるいはn型となった試料に対して、ガス吸着によってコンダクタンスやESRが変化する現象が見出された。ガス吸着によるコンダクタンス変化の一例をFig. 4に示す。B添加のp型試料では吸着効果の原因は水蒸気であること、またP添加のn型試料では酸素が原因であることが明らかとなった。水蒸気の吸着は電荷供給型の吸着ガスである水蒸気から試料の表面層への電子供給によるバンド端の下方への湾曲を引き起すこと、またn型試料の場合には、電荷受容型吸着ガスである酸素の吸着がバンド端の上方湾曲を引き起すと考えられるので⁷⁾、これらのガス吸着によるコンダクタンス変化は、Fig. 5に示すようにバンド端の湾曲による表面層の伝導度変化として矛盾なく説明できる。

以上のような酸素や水蒸気による選択的な吸着効果の存在は、前述の不純物添加による E_F の移動が実現しているとする考え方を支持するもう一つの証拠となるものである。なお、グロー放電法によるa-Si:Hにおいてもコンダクタンスに対する吸着効果が観測されている

Fig. 4 Adsorption effects on conductance of samples doped with B.

Fig. 5 Band bending in surface regions caused by the adsorption of gases.

が⁸⁾、局在状態密度が或る程度小さい事が吸着効果の出現の理由と考えられている。

さて、ガス吸着による試料表面層のバンドの上方あるいは下方への湾曲は、表面層の禁制帯中の局在準位に存在する電子の占有状態を変化させるはずである。そこでこのような電子占有状態の変化がESRにどのように反映するかを調べてみた。Fig. 6には、B添加のp型試料($S_{imp}/S_t \approx 0.96\%$)とP添加のn型試料($S_{imp}/S_t \approx 0.22\%$)のESR測定結果を示してある。p型試料では、吸着のない状態では g 値が ~ 2.005 と ~ 2.01 の2つの信号が重なったものが観測されているが、水蒸気の吸着が起ると $g \sim 2.005$ の信号は増大し $g \sim 2.01$ の信号は減少して消えてしまう。なお $g \sim 2.01$ の信号は非常に小さく、この信号が明確に分離できない場合もあるが、そのよう

Fig. 6 Changes of ESR caused by the adsorption of gases.

な場合にも $g \sim 2.005$ の信号は水蒸気の吸着により増大する。一方 n 型試料では、吸着のない状態で $g \sim 2.0045$ の ESR 信号が観測され、酸素の吸着が生ずると g 値は幾分大きくなり信号強度は増大している。この場合には p 型試料のときのような 2 つの信号の重なりは見出されていない。

ところで、a-Si の ESR については $g \sim 2.005$ 付近の信号はダングリングボンドの不對電子に起因するものであり⁹⁾、また $g \sim 2.01$ 付近の信号は価電子帯の tail state の局在ホールによるもので、 $g \sim 2.004$ 付近の信号は伝導帯の tail state の局在電子によるものと考えられている¹⁰⁾。したがって吸着による ESR の変化は Fig. 7 に示すような模式的なモデルによって説明することができる。すなわち、p 型試料ではダングリングボンドの不對電子 ($g \sim 2.005$) と価電子帯の tail state の局在ホール ($g \sim 2.01$) が存在するが、水蒸気の吸着によって E_F が禁制帯中央へ向って移動すると Fig. 7 に見られるように前者の信号のスピンの数は増大するが後者のそれは減少することになる。また n 型試料の場合には、ダングリングボンドの不對電子と伝導帯の tail state の局在電子 ($g \sim 2.004$) からの信号が観測されると考えられるが、両者の g 値は近い値なので信号は 2 つに分離されず見掛け上の g 値は tail state の局在電子のそれによって小さな値の方へひきずられているように見える。これに酸素の吸着が起って E_F が下方へ移動すると、ダングリングボンドの不對電子数は増大し tail state の局在電子数は減少するので g 値はダングリングボンドのそれに近づきスピンの数も増大することになり、実験事実を矛盾なく説明できる。なお、吸着効果を利用した局在状態密度やその分布等に関する詳細な議論は別の機会に譲ることとしたい。

Fig. 7 Changes of ESR due to changes of the occupation profile of electrons in localized gap states.

4. ま と め

高アルゴン圧 ($\sim 1.5 \times 10^{-1}$ Torr) の rf スパッタで作成した a-Si は、B や P の添加によって伝導度制御が可能であることが明らかになった。この結果は、H や F を用いなくとも作成条件を適当に選べば禁制帯中の局在状態密度の小さい a-Si 膜の作成の可能性を示している。

高圧 rf スパッタ膜の特徴を要約すれば、不純物ドーピングの効果が充分に出現する程度に局在状態密度は小さいが、ESR の観測が困難な程にはダングリングボンドの密度は小さくはないといえる。このような特徴のためにガス吸着による表面層のフェルミ準位の移動がかなり顕著に生じ、その結果コンダクタンスや ESR の変化が明瞭にとらえられ、フェルミ準位との関係で局在状態の分布やその性質の解明の手懸りとなるようなデータが得られた。

高圧 rf スパッタ a-Si において、かなり小さな局在状態密度が実現する機構はまだ明らかではないが、高圧 rf スパッタ膜は、低圧で作成した膜に比して膜中にとりこまれるアルゴン量が少く赤外吸収で Si-O の存在が見ら

れるという特徴がある。アルゴン圧の違いによる放電状態の違いが膜の堆積条件に影響していると予想されるが、2配位の酸素が network softner として働きダングリングボンドを減らしている可能性もある¹¹⁾。

このような特徴にもかかわらず、実用に耐える材料という観点から見れば、改良すべき事柄はまだ余りに多いというのが実情である。

終りに、本稿の発表を奨めて下さった日本真空協会の関係者の方々に感謝したい。なお、本研究は一部「財団法人岩谷直治記念財団科学技術助成金」および「文部省科学研究費」の助成を受けた。

〔文 献〕

- 1) W.E. Spear and P.G. LeComber: Solid State Commun. **17** (1975) 1193; W. E. Spear and P. G. LeComber: Phil. Mag. **33** (1976) 935; A. Madan, S. R. Ovshinsky and E. Benn: Phil. Mag. **B40** (1979) 259.
- 2) W. T. Paulewicz: J. Appl. Phys. **49** (1978) 5595.
- 3) T. Shimizu, M. Kumeda, I. Watanabe and K. Kamono: Jpn. J. Appl. Phys. **18** (1979) 259;

T. Shimizu, M. Kumeda, I. Watanabe and K. Kamono: *Amorphous and Liquid Semiconductors*, ed. by W. Paul and M. Kastner (North-Holland Publishing Co. Amsterdam, 1980) 303.

- 4) M. Suzuki, A. Nakao, T. Mackawa, M. Kumeda and T. Shimizu: to be published in Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) Suppl. 19-2.
- 5) M. Suzuki, K. Maruyama, M. Kumeda and T. Shimizu: Phys. Stat. Sol. (a) **56** (1979) K49.
- 6) T. Imura, K. Ushita and A. Hiraki: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L65; T. Shimizu, M. Kumeda, I. Watanabe and Y. Kiriya: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L235.
- 7) W. H. Brattain and J. Bardeen: Bell Syst. Tech. J. **32** (1953) 1.
- 8) M. Tanielian, H. Fritzsche, C. C. Tsai and E. Symbalyst: Appl. Phys. Letters **33** (1978) 353.
- 9) M. H. Brodsky and R. S. Title: Phys. Rev. Letters **23** (1969) 581.
- 10) R. A. Street and D. K. Biegelsen: Solid State Commun. **33** (1980) 1159; S. Hasegawa, T. Kasagima and T. Shimizu: Phil. Mag. B 印刷中.
- 11) M. A. Paesler, D. A. Anderson, E. C. Freeman, G. Moddel and W. Paul: Phys. Rev. Letters **41** (1978) 1492.