高周波スパッタ法による水素化非晶質シリコン (a-Si:H) へのⅢ族元素添加効果*

田中恒雄**・森幸四郎***・石原伸一郎***・永田清一***

(昭和55年9月16日 受理)

Doping Effects of Group III Elements to RF Sputtered Hydrogenated Amorphous Silicon Tsuneo TANAKA

(Acoustic Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kadoma, Osaka, 571)

Koshiro MORI, Shin-ichiro ISHIHARA and Seiichi NAGATA

(Material Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Moriguchi, Osaka, 570)

(Received September 16, 1980)

Doping effects of group III elements to hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) have been investigated using co-sputtering of poly-crystalline Si and dopant elements. Compared with gaseous doping of boron by glow discharge (GD) method, doping efficiency of Al and Ga by RF sputtering is smaller at lower doping concentrations (less than 0.5%), but at higher concentrations dark conductivity changes drastically more than 10 orders of magnitude, and high dark conductivity ($10^{-1} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) with low activation energy (0.02 eV) can be achieved. Optical band gap decreases with increasing doping concentration.

1. はじめに

水素化非晶質シリコン (a-Si:H) は膜中に含まれる水素(H)によって Si のダングリングボンドが補償されギャップ中の局在準位密度を p-n 制御可能な程度にまで減少させることができる¹⁾. a-Si:H は単結晶シリコンに比べ、1) 可視光に対する吸収係数が大きい. 2) 任意の基板上に 300℃程度の低温で膜を形成できる. 3) ドーピングもドーピングガスの ON/OFF だけで簡単に行える等の特長を持ち、低コスト太陽電池用材料として注目されている²⁻⁴⁾. 更に a-Si:H の物性はその成長方法、成長条件や他の元素の添加によって大きく変える事ができるため、性質の改善や応用の拡大を目指して活発な研究が行われている. a-Si:H の作製に広く用いられているグロー放電分解法 (GD 法) では SiH₄ 等の原料ガス (H₂

又は Ar, He 等で希釈されている場合も多い) を低真空中 ($1 \sim 10^2 \text{ Pa}$) のグロー放電プラズマによって分解し基板上に堆積させる. p 型, n 型のドーピングは, B₂H₆, PH₃ ガスを SiH₄ と同時に反応器中に導入して行う. 又 GD 法の他にスパッタ法^{5,6)}, 蒸着法⁷⁾, イオンプレーティング法^{8,9)}等も試みられている.

a-Si:H の物性に関する問題のうち、ドーピング効率改善と良好な pn 或いは pin 接合の作成は a-Si:H を実用のデバイスに使用する際の最も重要な問題の一つである. Ovshinsky らは a-Si:H に更にフッ素 (F) を加えた a-Si:F:H が a-Si:H に比べ約一桁局在準位密度を減少させる事ができ、ドーピング効率が改善され、耐熱性も高まることを報告した¹⁰⁾. 又広瀬らは、磁場中のグロー放電分解によって膜中の水素の結合状態を制御し¹¹⁾, ドーピング効率を改善する方法を発表している¹²⁾. 更に松田らは磷 (P) をドーピングした a-Si:F:H 及び a-Si:H の X 線回折の結果から $10^0 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ という高電導度を示す試料は全て Si が微結晶化していることを見出した¹³⁾.

*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

**松下電器産業音響研究所 (門真市門真1006)

***松下電器産業材料研究所 (守口市八雲中町3-15)

Fig. 1 (a) Schematic diagram of sputtering system, (b) Geometrical arrangement of target, sample and gas outlet.

これらの結果は全て n 型のドーピングに関するものである。

一方 p 型ドーパントとしては従来主としてボロン(B)が用いられてきた。しかしながら B をドーピングした a-Si:H は 1) ドーピング量の増大とともに光学的バンドギャップ (E_g) が減少し光吸収係数が増大する。2) キャリアの寿命が短かく光電導度が減少するといった欠点を有し¹⁴⁾、又 3) a-Si:H 中での B の不純物レベルは深く (活性化エネルギーは約 0.2 eV)、室温での最大暗電導度も $10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 程度にしか達し得なかった¹⁾。n 型の場合には P を大量にドーピングしても光学的バンドギャップや光電導度の減少は起こらない¹⁴⁾。更に上記した様に F 添加等によって最大暗電導度 $10^0 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 、活性化エネルギー 0.02 eV が得られている¹⁰⁾。従って p 型ドーピングの改善は重要な課題であると言える。

p 型ドーピングに関する試みとしては P. G. LeComber らがイオン注入法を用いて全ての III 族元素についてドーピング効果を調べた報告がある¹⁵⁾。それによれば基板温度を 280°C に保ってイオン注入を行ってはいらぬもののドーピング効率の比較的高い B 及び Tl の場合でも GD 法で B をドーピングした場合に比べれば低濃度ドー

Table 1 Deposition conditions.

DEPOSITION CONDITION	
RF POWER	250 ~ 300 W
RF FREQUENCY	13.56 MHz
GAS	Ar : H ₂ = 3 : 1
PRESSURE	$1 \sim 2 \times 10^{-2}$ Torr
SUBSTRATE TEMP	250 ~ 270 °C
C-A DISTANCE	40 mm
BACKGROUND	1×10^{-5} Torr
DEPOSITION RATE	0.4 ~ 0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$

ピング時のドーピング効率は小さい。又 Al, Ga, In の場合には B, Tl に比べ更に劣る。又清水らは高 Ar 圧下でのスパッタ法で得られた水素フリーの a-Si が高抵抗であることを見出し、高 Ar 圧下で Si と Al や B との同時スパッタを行った結果、H フリーの a-Si でもドーピングによる電導度制御が可能であることを示している¹⁶⁾。しかしこの場合の室温での暗電導度 (σ_d) の変化は 5 桁程度であり最高の σ_d は $10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 程度である。

本論文では高周波スパッタ法を用い、Si と III 族元素との同時スパッタによって Al, Ga, In の a-Si:H へのドーピング効果を検討した結果について述べる。

2. 実験方法

膜の作成に使用した 2 極スパッタ装置の概念図を **Fig. 1 (a)** に示す。ターゲットには 180° の高純度多結晶シリコンを用いた。ドーパントとしては Al の場合には 5-9 の 1 ϕ Al ワイヤを 1 cm 又は 0.5 cm の長さに切ったものを、Ga, In の場合には 1 cm 角のシリコンチップに Ga 又は In を塗布したものをを用い、それぞれターゲット上に適当な間隔で並べ同時スパッタした。成長条件を **Table 1** に示す。Ar 及び H₂ ガスは純化装置、混合器を通して装置に導入した。基板の位置による膜質のパラツキを避けるためにガスは **Fig. 1(b)** のように配置された 1/4 インチステンレス鋼パイプに等間隔であけられた 0.2 ϕ の穴から出るようにしてある。排気系は油回転ポンプと液体窒素トラップ付拡散ポンプからなり、真空度はガス流量を一定にし主バルブのコンダクタンスを調節する事によって制御した。真空度の測定にはピラニゲージを用いた。又成長の前には履歴現象を防ぐために 300W、1 時間程度のプリスパッタを行った。この程度のプリス

Fig. 2 Al concentrations in the sputtered film plotted as a function of number of pieces of Al wire (1 mm ϕ , 10 mm long).

パッタを行えば、高濃度ドーピングの後でもアンドープ膜の特性は再現性よく得られた。基板としては光学的電気的特性測定用には石英又はパイレックスを、X線マイクロアナリシス(XMA)及びX線回折用にはAl又はステンレス鋼を用いた。

ドーピング量の測定にはXMAを用いた。組成の定量には、原子番号、吸収、2次蛍光に関する補正を考慮した「ZAF補正プログラム」による計算結果を利用した。ターゲット上のドーパントの面積比とXMA結果とは比較的よい一致を示した。Fig. 2にAlの場合の例を示す。横軸はターゲット上においた1 cm長さの1 ϕ Alワイヤの本数を示し、縦軸はXMAによって測定した膜中のAl濃度である。1%以下の低濃度領域でのドーピング濃度はXMAによる測定が困難となるため、高濃度領域でのドーパント量とXMA結果との外挿から推定した。

3. 膜の特性と評価

3.1 電導度

電導度の測定には、絶縁性基板上に成長させた膜に0.4 mmギャップのストライプ状Al電極を蒸着したものを用いた。Al及びGaのドーピング量と室温での暗電導度 σ_d との関係をFig. 3に示す。GD法によるBドーピングのデータFig. 3の(b)¹³及びイオン注入によるAl, Ga, Inドーピングのデータ(c)¹⁵も同時に挿入した。これらと同時スパッタ法によるドーピングを比べると同時スパッタによって作られた膜はドーピング量が0.5%位まではアンドープ膜よりもむしろ低い電導度を示す。これはギャップ中の局在準位密度が高く、その補償に多量

Fig. 3 The room temperature dark conductivity σ_d plotted as a function of doping concentration. (a; This study: Ga (●), Al (○), b; B (GD): ref. 1, and c; ION IMPLANT: ref. 15)

のドーピングを要すると思われる。ところが1%以上に高濃度ドーピングを行うと σ_d はドーピング量とともに急激に増大し、Alの場合には約6%, Gaの場合には約10%のドーピングによって最高の σ_d 約 $10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ が得られた。この値は従来GD法でBをドーピングした場合に得られている最高の σ_d よりも更に約一桁高い。

Inについても同様の方法でドーピングを試みた。しかし電導度制御は可能なもののドーピング効率はAl, Gaの場合に比べ多少小さく又比較的低濃度ドーピングしただけで(約1%)表面にInの微小粒が発生し易いと言った欠点があり系統的な実験は行っていない。

3.2 光学的バンドギャップ

アモルファス半導体のバンド間光吸収は、

$$\sqrt{\alpha h\nu} \propto h\nu - E_g$$

で表わされる。¹⁷⁾ここに α は吸収係数、 $h\nu$ は光子エネルギー、 E_g は光学的バンドギャップである。従って E_g は光吸収スペクトルを $h\nu$ 対 $\sqrt{\alpha h\nu}$ の形にプロットし、その直線部分を $h\nu$ 軸上へ外挿して求めることができる。

Fig. 4 (a), (b)にAl, Gaのドーピング量に対する $h\nu$ 対 $\sqrt{\alpha h\nu}$ の関係を示す。いずれの場合もドーピング量の増加に従って E_g は低下し、直線の傾き(バンド端付近の状態密度の立ち上がりの鋭さに関係し大きい程良質な膜であると言える。)も小さくなってしまふ。これはGD法によるBのドーピングの場合と同じ傾向であり、III族元素に共通の性質であると言える。

Fig. 4 Optical absorption of doped a-Si:H. $\sqrt{\alpha h\nu}$ is shown as a function of photon energy $h\nu$. (a) Al doped samples, (b) Ga doped samples.

3.3 活性化エネルギー

a-Si:H の σ_d は一般に次式で表わされる.

$$\sigma_d = \sigma_{a0} \exp(-E_a/kT) + \sigma_{d1} \exp\{-(T_0/T)^{1/4}\}$$

ここで E_a は活性化エネルギー, k はボルツマン定数, T は絶対温度であり, σ_{a0} , σ_{d1} , T_0 は定数である. 第一項は活性化型電導を表わし, 高温側での伝導はほぼ活性化型に従う. 第二項は局在準位間でのホッピング伝導を表わし低温側での伝導は第二項が支配的となる. **Fig. 5** に Al, Ga をドーピングした試料の σ_d の温度特性を示す.

破線は Al を 6.4% ドーピングした試料についての結果であり他はすべて Ga をドーピングした試料の結果である. 図中にはドーピング量及び高温側での直線部分の傾きから求めた E_a も同時に示した. 最も下のドーピング量を示していないものはターゲットに極く少量の Ga が付着した状態で作成した試料について得た結果であり, アンドープに近いものであるが, アンドープより低い導電率を示すことからドーピングによる高抵抗膜ができたものと考えられる. ドーピング量の小さい時にはほぼ室温付近まで活性化型の電導を示すのに対し, ドーピング量が増大すると次第にはっきりとした活性化型を示さなくなる. これは高ドーピングによりバンド端付近で

Fig. 5 The dark conductivity σ_d plotted as a function of $10^3/T$ for doped a-Si:H. Dashed line is for Al and others are for Ga doped samples. Doping concentration and conductivity activation energy are also shown.

の高密度の不純物準位間でのホッピングによる伝導が大きく寄与するためであろうと考えられる.

次にドーピング量に対する E_g 及び E_a の変化を **Fig. 6** に示す. GD 法で B をドーピングした場合の E_g , E_a のガス流量比 $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4$ に対する変化も同時に示した.¹⁴⁾ E_a の変化からドーピング量が 0.5% 程度までは intrinsic であり, それ以上ではフェルミレベルの移動が起こっていることがわかる. なお, Al を 6.4% ドーピングした試料で得られた $E_a \sim 0.02 \text{eV}$ は GD 法での B ドーピングで得られている $E_a \sim 0.2 \text{eV}$ に比べてはるかに小さい.

3.4 X線回折による結晶化の判定

a-Si:H は 350°C 程度のアニールによって水素が離脱しはじめ¹⁸⁾, 650°C 付近で結晶化が起こることが知られて

Fig. 6 Optical band gap E_g and activation energy E_a plotted as a function of Al and Ga doping concentrations. For comparison purposes, results for boron doping by glow discharge method (ref. 14) are also shown.

いる¹⁹⁾。又ドーピングによって結晶化温度は下がり、はじめに記したように $10^9 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ と言う高電導度を示す試料はn型の場合膜作成温度(300℃)で既に結晶化しているとの報告もある¹⁹⁾。

Al, Ga をドーピングした試料のX線回折の結果をFig. 7に示す。試料はいずれも熱処理等は行っていない。その結果Alをドーピングした試料では1.3%, 4.3%, 6.4%のいずれの場合もAlの結晶化が観測される。しかしSiの結晶に関するピークはなくSiは結晶化していない。一方Gaをドーピングした場合ドーピング量が10%になるとSiが結晶化する。しかしGaは結晶化していない。又Gaのドーピング量が5%の場合にはいずれのピークも観測されずアモルファス状である事がわかった。Scherrerの式を使って計算した結晶粒の大きさは100~120Å程度である。このようにAl, Gaのようなp型ドーパントの場合には、ドーパントの種類によって結晶化する元素や、結晶化が起こる時のドーピング量が異なり、ドーピング量或いは電導度と結晶化とを明確に関係づけることには無理がある。しかしいずれにせよ $10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ と言う高電導度は結晶化しなければ達成されないと考えてよさそうである。

4. ま と め

本報告ではa-Si:Hへのp型ドーピング材料としてのAl, Ga, Inの可能性を検討し、Al, Gaを高濃度にドーピングすることにより従来Bで得られていた特性を上回る高電導度、低い活性化エネルギーを有する膜が作成可能である事を示した。しかし光電導度はアンドープ

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Al and Ga doped a-Si:H films. In Ga doped film (about 10 at.%), Si is crystallized, while in Al doped films, Al is crystallized but Si remains amorphous.

膜に比べ0.5%程度AlやGaをドーピングしただけで1~3桁も小さくなり、 E_g もドーピング量と共に小さくなる。これらはGD法によってBをドーピングした場合と同様の傾向を示すものでありIII族元素に共通の問題点である。

同時スパッタ法はGD法に比べ気体状態での供給が不可能又は困難な多くの元素についても比較的簡単にそれらのドーピング効果を調べられると言う利点を持っている。しかし一方では1%以下の低濃度ドーピングはターゲット上に置くドーパントの量が微少となるため定量性、均一性に乏しい、ドーパントの形状によってはプラズマを乱したり逆スパッタが起こったりすると言う問題もかかえている。これらの得失を考慮して用いるならば、本方法はa-Si:Hの物性の解明に有力な手段となることと思われる。

最後に日頃御指導頂いた当社材料研究所深井正一所次長に厚く御礼申し上げる。又当所試験部松浦静也、中村英、草尾健司、河内秀晃、吉岡芳明、徳舛弘幸、日比野邦男、胡桃沢利光、古曳重美の各氏には試料の分析、測定をして頂き色々とお助言頂いた。深く感謝したい。又当社半導体研究所藤田浩氏にはターゲット用のSiウェハをわけて頂いた。記して感謝したい。

〔文 献〕

- 1) W. E. Spear and P. G. LeComber: Phil. Mag., **33** (1976) 935.
- 2) D. E. Carlson: IEEE Trans. on E.D., **ED-24** (4), (1977) 449.
- 3) 岡本博明, 浜川圭弘: 応用物理 **47** (1978) 782.
- 4) 田中一宜: 真空 **21** (1978) 329.

- 5) M. M. Alkaisi and M. J. Thompson: *Solar Cells*, **1** (1979/80) 91.
- 6) W. T. Pawlewicz: *J. Appl. Phys.*, **49** (1978) 5595.
- 7) D. L. Miller, H. Lutz, H. Wiesmann, E. Rock, A. K. Ghosh, S. Ramamoorthy and M. Strongin: *J. Appl. Phys.*, **49** (1978) 6192.
- 8) 野口今朝男, 斉藤毅, 金子節夫: 1980年 春季 応用物理学会講演会予稿 **1a-T-3**.
- 9) H. C. Franklin, A. J. Scharman, P. L. Jones and S. F. Cogan: *Appl. Phys. Lett.*, **36** (1980) 909.
- 10) A. Madan and S. R. Ovshinsky: *J. Non-Cryst. Solids*, **35 & 36** (1980) 171.
- 11) M. Taniguchi, M. Hirose and Y. Osaka: *Proc. 8th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors*, (1979).
- 12) 蔵田裕之, 浜崎利彦, 広瀬全孝, 大坂之雄: 1980年春季応用物理学会講演会予稿 **1a-T-7**.
- 13) A. Matsuda, S. Yamasaki, K. Nakagawa, H. Okushi, K. Tanaka, S. Iizima, M. Matsumura and H. Yamamoto: *Japan. J. Appl. Phys.*, **19** (1980) L305.
- 14) H. Okamoto et al.: *Solar Energy Materials*, **1** (1979).
- 15) P. G. LeComber, W. E. Spear, G. Müller and S. Kalbitzer: *J. Non-Cryst. Solids.*, **35 & 36** (1980) 327.
- 16) M. Suzuki, A. Nakao, T. Mackawa, M. Kumeda and T. Shimizu: *Digest of Tech. Papers*, The 1st Photovoltaic Sci. & Eng. Conf. in Japan, 1979, 33.
- 17) D. A. Anderson and W. E. Spear: *Phil. Mag.*, **35** (1977) 1.
- 18) H. Fritzsche, C. C. Tsai and P. Persans: *Solid State Technology*. January (1978) 55.
- 19) 中込儀延, 川久慶人, 松村英樹, 古川静二郎: 1980年春季応用物理学会講演会予稿 **1p-T-4**.