ヘリウム雰囲気中での反応性スパッタによる 高光伝導度水素化シリコン

大引 徹*・井村 健*・平木 昭夫*

(昭和57年3月15日 受理)

High Photoconductive Hydrogenated Silicon
by Reactive Sputtering in Helium Containing Atmosphere

Tohru OHBIKI, Takeshi IMURA and Akio HIRAKI

(Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering,
Osaka University, Suita 565, Osaka)

(Received March 15, 1982)

Mixed phase of amorphous and microcrystalline silicon-hydrogen alloys has been fabricated by reactive sputtering in He containing H_2 of which mole fraction is less than about 5 mole%. The degree of the crystallization, evaluated by electron microscopy and optical absorption spectroscopy, becomes high as the amount of H_2 in the atmosphere increases. The conductivity in dark and photoconductivity increase as the partial pressure of H_2 increases (from 0 to 1 mole%) and also as the pressure during sputtering increases. This increase in conductivity and photoconductivity is supposed to be related to the development of microcrystals. The highest photoconductivity is observed at the H_2 mole fraction of about 1 mole%. This film contains a small amount of microcrystals and show the photoconductivity higher by 2 orders of magnitude than that in a film sputter-deposited in Ar and H_2 atmosphere in the same apparatus.

1. ま え が き

水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)の作製法の1つにArと H_2 の混合ガス雰囲気における反応性スパッタがある。この方法で作製されたa-Si:Hはシランガス(SiH_4)のグロー放電分解法で作製されたものと比較して、光電特性が悪く太陽電池を作製した場合も半分程度の効率しか得られない。この原因として反応性スパッタによるa-Si:Hの膜中にはSi-ネットワーク(格子定数:2.3Å)内の空間より大きなAr(ファン・デア・ワールズ直径:3.8Å)が数原子%含まれるため^{1,2)}、ネットワークを圧迫しその破壊・歪み、ボイドの生成等を引き起こし、その結果禁止帯中の状態密度が高くなる事

が考えられる。従って原子半径の小さなHe(ファン・デア・ワールズ直径:2.4Å)をArのかわりに使用すれば、Si-ネットワークの乱れが少なくなり光電特性の改善が予想される(Fig. 1)。

また、Heは放電中の励起状態がArとは異なるため原子構造、さらには物性の異なる水素化シリコン(Si:H)の得られる可能性がある。

以上の様な理由から、筆者らはHe+ H_2 雰囲気でのスパッタ法によりSi:Hを作製しその構造と物性を研究している。これまで得られた結果では、水素分圧10 mol %以上の時、ラマン散乱、X線回折において微結晶化したSi-H合金が得られるとわかった³⁾。また、その様な微結晶化した水素化シリコン(μ c-Si:H)の赤外吸収スペクトルは通常のa-Si:Hの様にブロードな吸収を示さず鋭い吸収スペクトルとなる。特に伸縮振動の領域で

* 昭和56年10月7日 第42回応用物理学会学術講演会で講演

** 大阪大学工学部電気工学科(大阪府吹田市)

van der Waals diameters

— —	H ~2.4 Å
— —	He 2.4 Å
— —	Ne 3.2 Å
— —	Ar 3.8 Å
— —	Kr 4.0 Å
— —	Xe 4.4 Å

Fig. 1 Si-network and van der Waals diameters of inert gases and H.

は波数 $2,089 \text{ cm}^{-1}$, $2,104 \text{ cm}^{-1}$ に鋭い吸収を示す⁴⁾.

この研究論文では、水素分圧 10 mol% 以下の場合、すなわち、アモルファス状態の領域又は微結晶化がそれ程進んでいない領域で認められる He スパッタにより誘起された特有の物性、特に高光伝導度、及び電気伝導度や光学的性質の水素分圧による変化について報告する。また、雰囲気ガスの全圧や投入電力によって膜の電気的、光学的性質がどう変化するかについて詳細に調べたので報告する。

2. 実験

水素化シリコン合金 (Si : H) 膜の試料は小型の高周波 2 極スパッタ装置 (NEVA FP-2) を使用した。

主な作製条件を Table 1 に示す。スパッタ装置のターゲットは $80 \text{ mm}\phi$ の結晶シリコンを用い、ターゲット—基板ホルダー間の距離は 45 mm とした。製膜速度

Table 1 Sputtering conditions

Sputtering pressure (mTorr)	100~600
Back pressure (Torr)	$2 \sim 5 \times 10^{-7}$
H ₂ fraction in He+H ₂ (mol%)	0~100
rf power (W/cm ²)	2~4
Substrate temperature (°C)	200~270

(deposition rate) は Ar スパッタの場合の $\sim 130 \text{ Å/min.}$ と比較して遅く、 $10 \sim 70 \text{ Å/min.}$ の間で作製パラメータにより変化した。詳細は 3 節にてその都度示すが、一般的に製膜速度は、投入電力が増加する程大きくなり、水素分圧が増加すると一旦小さくなるが、更に分圧が増えると再び大きくなった。

赤外吸収スペクトルはシリコン基板につけた試料 (膜厚: $0.6 \sim 1.0 \text{ }\mu\text{m}$) について測定した。装置はダブルビーム型の赤外分光装置 (日立 EPI-GB 型) を使用した。可視光吸収スペクトルはガラス基板につけた試料 (膜厚: $0.6 \sim 1.0 \text{ }\mu\text{m}$) について測定した。装置はダブルビーム型の紫外・可視分光光度計 (日立 124 型) を使用した。ガラス基板につけた試料 (膜厚 $0.6 \sim 1.0 \text{ }\mu\text{m}$) 上に長さ 1.5 cm , 幅 0.1 cm , 間隔 0.1 cm のアルミ電極を真空蒸着でつけ、電極間に 100 V の電圧を印加して電気伝導度を測定した。光伝導度は He-Ne レーザー ($1.96 \text{ eV} \sim 200 \text{ mW/cm}^2$) を照射した時の電気伝導度の増加を光の吸収分 $[1 + \exp(-\alpha d)]$, α : 吸収係数, d : 膜厚] で除したものと評価した (光の反射率 R は例えば G. D. a-Si : H の場合, $R \sim 0.3$ 程度であるがここでは考慮に入らなかった)。また、結晶化の割合については、代表的な試料の電子顕微鏡、X線回折測定により調べた。

3. 結果及び検討

3.1 微結晶化

Fig. 2 に代表的な試料 (水素分圧 1 mol%, r.f. パワー 3.8 W/cm^2 , スパッタ時全圧力 160 mTorr , 基板温度 240°C) の電子顕微鏡暗視野像を示す。図中、円で囲まれた白い部分は膜中の結晶相によりブラッグ反射を受けた回折ビームによるもので結晶相に相当し、この膜ではアモルファス相中に少量の結晶相が混在していることがわかる⁶⁾。

Fig. 3 に可視光吸収スペクトルの水素分圧依存性 (r.f. パワー 2.8 W/cm^2 , スパッタ時全圧力 $150 \sim 500 \text{ mTorr}$, 基板温度 200°C , なおスパッタ時全圧力は試料作製の都

Fig. 2 Dark field image of the sample sputtered in $\text{He}+\text{H}_2$ (1 mole%) by electron microscope. (3.6 W/cm^2 , total press. 160 mTorr, T_s 200°C) White areas (in O) correspond to crystal phases.

合上、水素分圧 1 mol% 以下、3 mol%、5 mol% で各々、150 mTorr、300 mTorr、500 mTorr となった。)を示す。スペクトルは水素分圧 3 mol% 以上で水素分圧の増加と共に結晶シリコンのスペクトルに近づき、水素分圧 100 mol% でほぼ一致している。また、水素分圧 1 mol% でもスペクトル強度の低エネルギー側での減少はゆるやかになっている(ただし、水素分圧 0 mol% の場合でも壁からの影響で微量の水素が膜中に含まれているため、0 mol% の試料は a-Si:H に近い)。また、X線回折においても水素分圧 3 mol% 以上では、水素分圧の増加と共に結晶シリコンの面指数(111)、(220)、(311)に対応した回折ピーク強度の増加がみられた。以上の様に、試料の結晶化の度合は雰囲気ガス中の水素分圧の増加と共に大きくなる。

結晶化による影響は赤外吸収スペクトルにも現われる。赤外吸収スペクトルの水素分圧依存性を **Fig. 4** に示す。水素分圧 1 mol% までは通常のアモルファスなブロードな吸収スペクトルがみられる。水素分圧 3 mol% で急激に $2,000 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収 (Si-H 単結合に基づく吸収) が消え $2,089 \text{ cm}^{-1}$ (Si=H₂ 構造) $2,104 \text{ cm}^{-1}$ (-Si=H₂-構造) に鋭い吸収が現われ微結晶的特徴を示しはじめる⁴⁾が、この吸収は水素分圧の増加と共に成長する^{3,4)}。またこの場合、製膜速度は水素分圧 0 mol% で 65 Å/min で水素分圧の増加と共に減少し 5 mol% で $\sim 10 \text{ Å/min}$ となった(水素分圧 10 mol% 以上の領域では、製膜速度は水素分圧の増加と共に大きくなり純水素中(スパッタ時全圧力 500 mTorr)で $\sim 50 \text{ Å/min}$ となった。

Fig. 5 に可視光吸収スペクトルのスパッタ時全圧力依

Fig. 3 Optical absorption spectra of films deposited for several H_2 mole fractions in He and H_2 (2.8 W/cm^2 , total press. 160–500 mTorr, T_s 200°C), crystal silicon⁵⁾ and glow discharge a-Si:H (T_s 200°C).

Fig. 4 Infrared spectra of films fabricated with several H_2 mole fractions in He and H_2 . (2.8 W/cm^2 , total press. 160–500 mTorr, T_s 200°C).

存性 (r.f. パワー 2.8 W/cm^2 、水素分圧 1 mol%、基板温度 200°C) の例を示す。製膜速度は圧力の増加と共に減少し、150 mTorr で 40 Å/min 、また 600 mTorr で 20 Å/min であった。スペクトルは圧力の上昇と共に結晶シリコンのスペクトルに近づいていく。また、X線回折においても、圧力の上昇に伴い結晶シリコンの面指数(111)、

(220), (311)に対応する回折ピーク強度の増加がみられることから、スパッタ時の全圧力の上昇により結晶化の割合が高くなっているといえる。さらに、電子顕微鏡による観察から圧力の増加により膜中の結晶粒の増加がみられた。つまり、この場合、結晶粒の数の増加により結晶化が進んだといえる⁶⁾。Fig. 6に、その例として圧力の異なる試料の電顕明視野像*及び電子回折パターンを示す。(a)はスパッタ時全圧 140 mTorr の試料、(b)は 600 mTorr の試料であるが、電子回折パターンから圧力の増加により膜が結晶化しているのがわかる。また、明視野像においても 600 mTorr でみられた結晶粒(粒径~100 Å程度、図中黒い粒状の部分)が140 mTorr の場合は認められない。さらに、140 mTorr の試料では大小の明るい粒状の領域が多数みられる。この部分は電子ビームの透過しやすい部分に相当することから膜中に密度の小さな部分が多数存在すると予想できる。

また、赤外吸収スペクトルは水素分圧依存性の場合と同様、結晶化の割合が大きくなるにつれて $2,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収が消え $2,089\text{ cm}^{-1}$ に鋭い吸収が現われるという微結晶的特徴を示した。

以上の様に水素分圧の増加、スパッタ時全圧力の増加

* 試料中を透過したビームによる像

Fig. 5 Optical absorption spectra of films deposited for several sputtering pressures. (2.8 W/cm^2 , H_2 1 mole%, T_s 200°C).

Fig. 6 Light field image and electron diffraction pattern of films deposited in $\text{He}+\text{H}_2$ (1 mole%) by electron microscopy (2.8 W/cm^2 , T_s 210°C) (a) total pressure 140 mTorr (b) total pressure 600 mTorr.

Fig. 7 The dependence of conductivity in dark (σ_d) and photocoductivity ($\Delta\sigma_{opt}$) on H_2 mole fraction (2.8 W/cm^2 , total press. 160–500 mTorr, T_s 200 °C)

と共に微結晶が生成してくるのは雰囲気ガス中の水素量の増加と共に放電気体中の水素プラズマは水素からの活性種の作用が支配的になり、これが微結晶の生成過程と関係しているのかもしれない。

一方、赤外吸収スペクトルから膜中の結合水素量を求める²⁾と、例えば水素分圧 1 mol% (r.f. パワー 2.8 W/cm^2 , スパッタ時全圧力 150 mTorr, 基板温度 200°C) の試料では ~ 13 原子% となる。この試料のシリコン密度を R.B.S. (ラザフォード後方散乱法) スペクトル¹⁾ から求めると、 3.7×10^{22} 原子/ cm^3 となり結晶シリコンの約 74 % である。また、未結合水素が存在しないと仮定して膜中の He 量を求めると 10–20 原子% となり、Ar など一般の希ガスと比較して多量の He が膜中に含まれている。

3.2 光電特性

微結晶の生成がみられる領域では、光電特性にも赤外・可視部における変化に対応して特有の変化がみられた。Fig. 7 に光伝導度 ($\Delta\sigma_{opt}$)、電気伝導度 (σ_d) の水素分圧依存性を示す。光伝導度最大となるのは、赤外吸収・可視光吸収において結晶的特徴を示しはじめるやや手前の水素分圧 ($\sim 1\text{ mol\%}$) である。水素分圧 1 mol% ま

Fig. 8 The dependence of conductivity in dark (σ_d) and photocoductivity ($\Delta\sigma_{opt}$) on r.f. power. ($He+H_2$ (1 mole%) sputter: total pressure 150 mTorr, T_s 200 °C)

では、光伝導度・電気伝導度共に急激に上昇し、それ以上の水素分圧ではあまり変化せず、水素分圧 100 mol% で $\Delta\sigma_{opt} \sim 10^{-6} (\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$, $\sigma_d \sim 10^{-7} (\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ となる³⁾。この様に He スパッタの場合、光伝導度や電気伝導度の上昇は結晶化の度合に関係していると思われ、特にその影響をうけるのは、アモルファス状態から微結晶化が進む段階であるといえる。

光伝導度・電気伝導度は水素分圧依存性の場合と同様、スパッタ時全圧力にも依存し、圧力増加、つまり結晶化の度合の増加と共に大きくなる。この場合、圧力の増加は電気伝導度の方に強く影響し、圧力の増加により、特に電気伝導度が急激に増加した。

Fig. 8 に He スパッタ (水素分圧 1 mol%) で作製した試料の光伝導度・電気伝導度のパワー依存性を、同じ装置での Ar スパッタ (水素分圧 20 mol%) の試料と比較しながら示す。[Ar の r.f. パワー 3.6 W/cm^2 に相当する試料は Ar スパッタで光伝導度最良の試料、また比較のため当研究室で入手した最良のグロー放電 a-Si:H (パワー $\sim 0.1\text{ W/cm}^2$) の光電特性は $\Delta\sigma_{opt} \sim 3.0 \times 10^{-4} (\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$, $\sigma_d \sim 8.2 \times 10^{-8} (\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ であった]。これらの試料は赤外吸収等では結晶的特徴はみられなかった。こ

の場合、He スパッタでの製膜速度は 2.0 W/cm^2 で $25 \text{ \AA/min}$ でありパワーの増加と共に上昇し、 3.8 W/cm^2 で $65 \text{ \AA/min}$ となった。光伝導度において He スパッタはグロー放電より約 1 ケタ程度劣ものの Ar スパッタよりは 2 ケタ程度高くなっており、光伝導度的には良くなっているといえる。一方、電気伝導度もほぼ 2 ケタ近く高くなっている。

また、Ar スパッタで光伝導度最良の膜⁸⁾ (r.f. パワー 3.8 W/cm^2) と He スパッタで光伝導度最良の膜 (r.f. パワー 2.8 W/cm^2) とでは、赤外吸収スペクトルにおいてそれ程の差異は認められなかった。

この様にスパッタに用いる不活性ガスを Ar から He に代えることにより光伝導度的に膜質改善された。

4. ま と め

以上をまとめると、

1) He+H₂ 雰囲気中でのスパッタでは水素分圧 1 mol% と比較的低いところで水素化シリコンの微結晶化の現象が現われる。これにはスパッタ雰囲気中の水素量すなわち、水素プラズマ中の活性種の量が大きな影響を与えている。

2) この結晶化の影響によると思われる光伝導度・電気伝導度の上昇がみられた。

3) この膜は Ar スパッタ膜と比較して光伝導度が高

くなり、光伝導度的には約 2 ケタ良くなった。

極めて光伝導度の高いグロー放電 a-Si:H 膜の標準試料を提供していただいた田中一宜氏をはじめとする電子技術総合研究所アモルファス材料研究室の方々に謝辞を表す。また、試料の R.B.S. 及び膜厚の測定にあたりお世話いただいた佐藤守氏をはじめとする大阪工業技術試験所の方々に、それに電顕写真を撮影していただいた寺内均氏をはじめとする本研究室の方々に感謝する。

〔文 献〕

- 1) K. Kubota, T. Imura, M. Iwami, A. Hiraki: Nuclear Instrument and Method **168** (1980) 211.
- 2) T. Imura, K. Ushita, A. Hiraki: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L 65.
- 3) T. Imura, K. Mogi, A. Hiraki et al.: Solid State Commun. **40** (1981) 161.
- 4) A. Hiraki, T. Imura, K. Mogi, M. Tashiro: Proc. 9th. Int. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors (1981) C4-277.
- 5) M. Janai, B. Karisson: Solor Energy Materials **1** (1979) 387.
- 6) 寺内 均, 教野秀樹, 井村 健, 平木昭夫: 電子通信学会技術研究報告 **81** (1982) SSD 81-118.
- 7) E. C. Freeman, W. Paul: Phys. Rev. **B18** (1978) 4288.
- 8) T. Imura, K. Ushita, K. Mogi, A. Hiraki: Jpn. J. Appl. Phys. supplement **20** (1981) 171.