CH₄を用いたマグネトロンスパッタ法によって 作製したアモルファス SiC : H 薄膜の 作製条件依存性*

斎 藤 順 雄**

(昭和61年11月22日 受理)

Dependence of Deposition Conditions on Amorphous SiC : H Thin Films
Prepared by Magnetron Sputtering Method Using CH₄

Nobuo SAITO**

(**Research Institute of Electronics, Shizuoka University,
Johoku, Hamamatsu 432)

(Received November 22, 1986)

Amorphous SiC : H alloy films were prepared by magnetron sputtering of silicon in methane-argon gas mixtures. The influence of the deposition conditions, such as rf power (50–200 W), sputtering pressure (4–70 mTorr), and substrate temperature (300–450°C) on the properties of the prepared films were extensively investigated. With decreasing rf power below 100 W or increasing sputtering pressure above 30 mTorr, the optical band gap and the activation energy of dark conductivity increased accompanied by an increase of the amount of Si–C bond. Moreover, it was found that the dark conductivity as well as the photoconductivity increased with increasing rf power, and they revealed the maxima at 10 mTorr in sputtering pressure. Several characteristics concerning the preferential attachment of hydrogen to carbon, and the conduction band tail width were also examined, and were discussed from the standpoint of the structural and compositional change of the films correlating with deposition conditions.

1. はじめに

水素化アモルファス SiC (a-SiC : H), a-SiGe : H などの二元系水素化アモルファス半導体薄膜を作製する代表的な方法としては, SiH₄ と CH₄ (あるいは GeH₄) の混合ガスをグロー放電 (GD) 分解する方法 (GD 法) と, 反応性マグネトロンスパッタ法 (以下では, MGSP 法と略記する) がある。

GD 法の場合には, 構成元素を供給する原料ガスである SiH₄ と CH₄ (あるいは GeH₄) の分解エネルギーが

相違すること等に起因して, 薄膜中の何れかの構成元素に未結合手が生じ易い。これに関連する光電変換特性の低下を改善することは, 応用デバイスの諸特性向上からも極めて重要な課題であるが, 混合ガスの分解制御は一般に容易ではない。

MGSP 法による a-Si_{1-x}C_x : H の作製方法としては, ターゲットと反応ガスの組み合わせに応じて数種類の方法が考えられる。C の組成比 x を広範囲に変えることができる代表的な方法としては, (i) シリコンとグラファイトの複合ターゲットを用いて水素 (Ar 等の希ガスで希釈) を反応ガスとする方法と, (ii) シリコンをターゲットとし炭化水素 (Ar 等の希ガスで希釈) を反応ガスとする方法がある。

* 昭和61年9月27日 第47回応用物理学会学術講演会において一部講演

** 静岡大学電子工学研究所 (浜松市城北3-5-1)

方法(ii)においては、GD法のような混合ガスの分解制御は不要である。即ち、Siは主にArイオンによる物理的スパッタ過程によって、CはCH₄のグロー放電分解過程によって薄膜形成機構に関与している。そこで、それぞれの過程を制御することが可能であれば、GD法に比べて良好な光電変換特性を持った薄膜を作製することが可能であると考えられる。

筆者らはこれまでに、MGSP a-Si_{1-x}C_x:H薄膜の構造や光学的、電気的特性を調べてきた。その結果、CH₄を用いた(ii)の作製方法の場合には、 $x > 0.2$ において、SiH₄とCH₄を用いた通常のGD法によって作製された薄膜¹⁾に比べて一桁以上も良好な光導電特性を有する薄膜が得られることを明らかにした^{2,3)}。

その要因としては、上述した薄膜形成機構の相違が重要であると考えられる。特に、通常のGD法における一般的な作製条件に比べると、高周波電力密度が約一桁高く(GD法では0.1 W/cm²程度、MGSP法では1 W/cm²程度)、放電圧力が約一桁低い(GD法では10²–10³ mTorr、MGSP法では10 mTorr程度)等のために、CH₄の解離度が高い⁴⁾ことが重要であると考えられる。それとともに、上述したように、Siは主にArイオンによる物理的スパッタ過程によって薄膜形成機構に関与していると考えられるので、Siのスパッタ効率も重要な要素であると考えられる。

これらの要素は、高周波電力密度やスパッタ圧力等の作製条件に依存すると考えられる。そこで、良好な光導電特性を有する薄膜が得られる理由を検討するためには、作製条件と薄膜の諸特性との相関を調べる必要がある。本報告においては、高周波電力密度、スパッタ圧力及び基板温度をパラメータとして作製したMGSP a-Si_{1-x}C_x:H薄膜の諸特性を、主に薄膜形成機構の作製条件依存性の視点から定性的に検討する。

2. 試料の作製

作製条件をTable 1に示す。前述したように、マグネトロンスパッタ法においては、薄膜堆積時の圧力(スパッタ圧力)が10 mTorr程度であり、GD法に比べると1–2桁低いので、ガスの真空槽への導入に際しては、GD法において一般的に用いられている流量ではなく、圧力で設定した。

作製過程の概略は次のとおりである。(i)平板型高周波二極マグネトロンスパッタ装置(日電アネルバ製FP21をマグネトロン構造に改造)の真空槽を、油拡散ポンプシステムによって、Table 1に示した圧力まで排気する。(ii)CH₄とArの混合ガスを、バリアブルリークバルブを用いて、0.1 mTorrに保つように真空槽に導入する。(iii)メインバルブを調節して所定のスパッタ圧力に設定し、プレスパッタを30分~1時間行なう。(iv)基板を覆ったシャッターを開けて、所定の時間薄膜を基板に堆積する。

高周波電力(P)をパラメータとした場合(以下では電力特性と略記する)のスパッタ圧力(p_s)は7 mTorrに、p_sをパラメータとした場合(同じく圧力特性という)のPは200 Wとした。基板温度(T_s)は何れの場合も300°Cとした。また、T_sをパラメータとした場合(基板温度特性)のP及びp_sは、それぞれ200 W及び7 mTorrとした。光学的及び電気的特性の測定方法はa-SiGe:Hに関する報告⁵⁾と同様である。

3. 実験結果

3.1 堆積速度と組成

Fig. 1は堆積速度 r 及びC組成比 x の各パラメータ依存性である。なお、堆積速度は膜厚と堆積時間との比として求めた。膜厚は表面粗さ計(Sloan; Dektak)によって測定した。組成分析はEPMAによって行なった。

Table 1 Deposition conditions and deposition parameters

Target	Si (10 cm in diameter)
Magnetic flux density	300 G
Gas	CH ₄ +Ar
Base pressure	<1×10 ⁻⁶ Torr
Substrates	Fused quartz, Si wafer
Target-substrate distance	45 mm
Deposition Parameters:	
(1) rf power (P)	50–200 W (p _s =7 mTorr; T _s =300°C)
(2) Sputtering pressure (p _s)	4–70 mTorr (P=200 W; T _s =300°C)
(3) Substrate temperature (T _s)	300–450°C (P=200 W; p _s =7 mTorr)

Fig. 1 Carbon content x (closed circles) and deposition rate r (open circles) of magnetron sputtered (MGSP) $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ films, as functions of (a) rf power P , (b) sputtering pressure p , and (c) substrate temperature T_s . Reported data of r for MGSP $a\text{-Si:H}$ films (Ref. 6) are also shown in (a) (open triangles).

電力特性の場合 (Fig. 1(a)) には、高周波電力密度 p と r との間に $r = ap^n$ ($n=1.5$) なる関係が見出される。 n の値は図示したように MGSP $a\text{-Si:H}$ の報告値⁶⁾ によく一致している。

圧力特性の場合 (Fig. 1(b)) には、 p_s の増加に対する r の減少率は、スパッタガスとして Ar のみを用いて作製される水素化されていない MGSP $a\text{-Si}$ 薄膜の報告^{6,7)} にはほぼ一致している。

基板温度特性の場合 (Fig. 1(c)) には、今回の T_s の範囲においては、依存性は弱い、 T_s の増加とともに緩やかに減少する傾向がみられる。

C の組成比 x は、電力特性の場合には、 P の減少とともに、また圧力特性の場合には p_s の増加とともに、いずれも増加している。基板温度特性の場合には r と同様

に依存性はほとんどみられないが、 T_s の増加とともに x はわずかに減少している。

3.2 赤外吸収スペクトル

Fig. 2 及び Fig. 3 は、それぞれ $500\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ 及び $1900\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ における赤外吸収スペクトルの各パラメータ依存性である。

780 cm^{-1} 付近の SiC stretching band は、電力特性の場合は P の減少とともに、圧力特性の場合は p_s の増加とともに、また基板温度特性の場合は T_s の減少とともに、他の吸収帯に比べて相対的に顕著になる。また吸収強度の増加に関しては、電力特性の場合が圧力特性の場合よりも顕著であり、後述する光学的、電気的特性の諸結果によく照応している。

980 cm^{-1} 付近の CH wagging-rocking bands も、 P の

Fig. 2 Variation in ir absorption spectrum in the range of 500-1200 cm^{-1} with (a) P , (b) p_s and (c) T_s .

減少, p_s の増加, 及び T_s の減少とともに, 明瞭に観察されるようになる.

630 cm^{-1} 付近の SiH_n 及び $(\text{SiH}_2)_n$ wagging band 及び 2000-2100 cm^{-1} の SiH 及び SiH_2 stretching bands の吸収強度に関しては, 電力特性の場合は 100 W 付近が顕著であるが, 圧力特性の場合には p_s の増加とともに急激に増加している. また基板温度特性の場合は T_s の減少とともに増加している.

3.3 結合水素量及び水素結合率

Fig. 4 は, SiH_n , CH_n stretching bands の積分吸収強度から求めた結合水素量 $N_{\text{Si-H}}$, $N_{\text{C-H}}$ の P 及び p_s 依存性

である. なお, CH_n stretching band の赤外吸収スペクトルの結果は省略したが, P の減少及び p_s の増加とともに CH_2 及び CH_3 bands が CH band に比較して顕著になっている.

Fig. 5 は, 水素結合率 $H_{\text{Si-H}}/N_{\text{Si}}$, $N_{\text{C-H}}/N_c$ 及び C に対する H の選択的付着率 $P_c = (N_{\text{C-H}}/N_c) / (N_{\text{Si-H}}/N_{\text{Si}})$ の P 及び p_s 依存性である. ここで N_{Si} 及び N_c は, それぞれ Si 及び C の濃度である. また, 結合水素量に対する積分吸収強度の比例定数は, $1.4 \times 10^{20} (\text{cm}^{-2})$ (SiH_n の場合)⁸⁾ 及び $1.0 \times 10^{21} (\text{cm}^{-2})$ (CH_n 場合)⁹⁾ とした.

3.4 光学的特性

Fig. 3 Variation in ir absorption spectrum in the range of 1900–2300 cm⁻¹ with (a) P , (b) p_s and (c) T_s .

Fig. 4 Concentration of hydrogen bonded to silicon N_{Si-H} (open circles), and to carbon N_{C-H} (closed circles), and total concentration of hydrogen N_H (open squares), deduced from the stretching bands in ir absorption spectra, as a function of (a) P and of (b) p_s .

Fig. 5 Hydrogen bonding ratio of silicon $N_{\text{Si-H}}/N_{\text{Si}}$ (open circles) and of carbon $N_{\text{C-H}}/N_{\text{C}}$ (closed circles), and the factor of preferential attachment of hydrogen to carbon $P_c = (N_{\text{C-H}}/N_{\text{C}})/(N_{\text{Si-H}}/N_{\text{Si}})$ (open triangles), as a function of (a) P and of (b) p .

Fig. 6 Optical band gap (open squares), and activation energies of dark conductivity (closed circles) and photoconductivity under photon energy of 1.96 eV and photon flux of $5.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (open circles), as functions of (a) P , (b) p , and (c) T_s . In (a), width of the conduction band tail deduced from the optical measurements is also shown (open triangles).

Fig. 7 Refractive index and the value of B in optical absorption spectrum, as a function of (a) P and of (b) p_s .

Fig. 8 Temperature dependence of dark conductivity and photoconductivity, in the case of (a) P and of (b) p_s .

光学的バンドギャップ (E_{opt}) の各パラメータ依存性を Fig. 6 に、 B 値及び 800 nm における屈折率 n の P 及び p_s 依存性を Fig. 7 に示す。これらの諸量間には、 $\alpha h\nu = B(h\nu - E_{\text{opt}})^2$ 及び $B = KN(E)^2 / (n\Delta E)$ なる関係がある¹⁰⁾。ここで、 α は吸収係数、 K は定数、 $N(E)$ は伝導帯端における状態密度、 ΔE は伝導帯端における局在状態の裾の幅である。

電力特性の場合には、 P の減少とともに E_{opt} は増加し、 n は減少している。 B 値は、100 W 以下において急激に減少している。Fig. 6(a) には、 ΔE の P 依存性も示した (Δ で表示)。ここで、 $KN(E)^2$ は $P=200$ W の場合の値 ($4.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) を用いた。 ΔE は光導電率の活性化エネルギー E_p (後述) によく一致している。

圧力特性の場合には、 $p_s > 30$ mTorr において、 E_{opt} は増加し、 n は減少しており、 B 値は、10 mTorr 付近で最大となっている。

基板温度特性の場合には、 E_{opt} は T_s の減少とともに緩やかに増加している。

3.5 暗導電率及び光導電率

Fig. 8 は、暗導電率 σ_d 及び光導電率 σ_p (1.96 eV, $5.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) の、 P 及び p_s をパラメータとした場合の温度依存性 (Arrhenius' plot) である。Fig. 9 は、室温 (294 K) におけるこれらの導電率及び AM 1 光 (100 mW/cm^2) 照射による光導電率 σ_{AMI} の P 及び p_s 依存性である。

電力特性の場合には、 P の減少とともに、 σ_d は次第

Fig. 9 (a) P and (b) p_s dependence of dark conductivity (closed circles), photoconductivity (open circles) and AM1 (100 mW/cm²) photoconductivity (open triangles), at room temperature (294 K).

に減少しているが、室温以上の領域 ($100/T < 3.3$) においてはホッピング伝導成分が次第に顕著になっている。 σ_p 及び σ_{AM1} も、 P の減少とともに減少している。

Fig. 10 は励起光エネルギー 1.96 eV における実効的な光導電率 $\eta\mu\tau$ の x 依存性である。ここで η , μ 及び τ はそれぞれ量子効率、電子移動度及び寿命時間である。前回の報告²⁾と同様に、 $x > 0.2$ において GD 膜^{1,11)}よりも高い値が得られた。

圧力特性の場合には、何れの導電率も 10 mTorr 付近が最大になっている。

σ_d 及び σ_p の温度依存性 (Arrhenius' plot) における活性化型伝導領域から求めた活性化エネルギー E_d 及び E_p の各パラメータ依存性を Fig. 6 に示す。担体が $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ と同様に電子であり、光伝導がバンド間励起によると仮定した場合、 $E_d = E_C - E_F$ 及び $E_p = E_C - E_A (= \Delta E)$ となる。ここで E_F , E_C 及び E_A はそれぞれフェルミレベル、移動度端及び伝導帯端の裾である¹²⁾。

電力特性の場合には、 E_d , E_p ともに P の減少とともに増加している。圧力特性の場合には、 E_d は E_{opt} と同様に $p_s > 30$ mTorr において増加している。 E_p は 10 mTorr 付近で最小になっている。基板温度特性の場合には、何れの活性化エネルギーも E_{opt} と同様に T_s の減少とともに緩やかに増加している。

4. 考 察

4.1 堆積速度と組成

4.1.1 堆積速度

堆積速度の検討においては、既に多くの報告がある

Fig. 10 Effective photoconductivity $\eta\mu\tau$ at photon energy of 1.96 eV at room temperature (294 K), as a function of x , in the case of P dependence (open circles), where η is the quantum efficiency, μ the electron mobility and τ the electron life time. Open squares are reported data of GD films prepared using silane-methane gas mixtures (after Refs. 1 and 11).

$\alpha\text{-Si}:\text{H}$ 膜の結果を参考にすると、理解が容易になると考えられる。電力特性に関しては、MGSP $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ の結果とよく一致しているので、ここでは、圧力特性の場合 (Fig. 1(b)) について検討する。

$\alpha\text{-Si}:\text{H}$ 膜作製のためにスパッタガスに H_2 を加える

と、ターゲットがマグネトロン化されていない通常のスパッタ (SP) 法の場合^{13,14)} 及び MGSP 法の場合^{6,7)} ともに、 H_2 導入に起因するスパッタ率の低下により、堆積速度の減少が見出されている。更に MGSP 法の場合には、減少率の定量的検討も行われている。

今回と同一の装置で同様な作製条件下で Ar 及び H_2 混合ガスを用いて得られた MGSP a-Si:H 薄膜においては、 p_s の増加に対する r の減少率は Fig. 1 に比較してかなり大きくなっている¹⁵⁾。このことから、今回の MGSP a-SiC:H 薄膜作製においては、 CH_4 から解離した水素の、Si のスパッタ過程への寄与は少ないことが示唆される。

なお、 CH_4 の解離過程に関する研究によると、炭化水素イオンの濃度は水素原子及び分子の濃度に比べて低いことから⁴⁾、炭化水素イオンの Si のスパッタ過程に対する寄与も水素と同様に少ないと考えられるが、詳細は今後の検討課題である。

4.1.2 C の組成比

電力特性の場合 (Fig. 1(a)) には、通常の SP 法によって作製された SP a-SiC:H 薄膜の報告¹⁶⁾ と同様に、 P の減少とともに x は増加している。これは、 P の減少による Si のスパッタ効率の低下によって、 CH_4 の分解堆積過程が相対的に顕著になるためと考えられる。

圧力特性 (Fig. 1(b)) に関しては、 p_s の増加とともに、Ar イオンのエネルギーが (平均自由行程の減少及び相互衝突確率の増加により) 減少することに起因していると考えられる。

4.2 赤外吸収スペクトル

Fig. 3(a) において明らかなように、 2100 cm^{-1} の SiH_2 stretching band のピーク波数に関しては、電力特性の場合には P の減少とともに高波数側への移動がみられる。SiC stretching band に関しても (Fig. 2(a))、同様な現象が確認されることから、 x の急激な増加による Si の次近接原子の電気陰性度の増加によるものと考えられる¹⁷⁾。(Si の電気陰性度: 1.4, C の電気陰性度: 2.5¹⁸⁾)

基板温度特性の結果 (Fig. 2(c), Fig. 3(c)) は、 T_s の増加とともに基板表面における到達原子の移動 (migration) 及び再蒸発の活発化を反映していると考えられ、 CH_4 から解離した水素及び炭化水素と、スパッタされた Si 原子との基板表面近傍における反応が、薄膜形成機構において重要であることを示唆している。

4.3 結合水素量と水素結合率

4.3.1 結合水素量

電力特性における N_{C-H} は、 P の減少とともに急激に増加している (Fig. 4(a))。これは CH_4 の解離度の減少

によると考えられる⁴⁾。これに対し N_{Si-H} の場合には 100 W 付近にピークがみられる。この結果は本方法におけるプラズマ反応機構の特徴を如実に示唆しているものと思われるが、ここでは詳細な検討は今後の課題として、以下のように考えると、ある程度定性的に把握することが可能であろう。即ち、ピーク以下の領域では、 P の減少とともに CH_4 の解離度が減少して水素活性種が減少し、スパッタされた Si との反応確率が減少することが要因であると考えられる。ピーク以上の領域では、 P の増加による CH_4 の解離度の増加に伴う水素活性種の増加率に対して、スパッタされた Si の濃度の増加率が勝るとともに、堆積速度の増加に伴って水素活性種との反応確率が減少することが一因として考えられる。

圧力特性においては (Fig. 4(b))、 p_s の増加とともに何れの結合水素量も急激に増加している。 N_{C-H} の増加は、 CH_4 の解離度の減少が要因であると考えられる⁴⁾。 N_{Si-H} の増加率は、Si の平均自由行程の減少による水素活性種との反応確率の増加によると考えられる。

これらの結果から、種々の作製条件を変化させることによって、結合水素量の最適化が可能であることが明らかとなった。このことは、Si 原子と水素及び炭化水素で構成されるプラズマ反応活性種間の反応過程を支配する要因である CH_4 の解離度と Si のスパッタ効率を制御することが可能であることを示唆している。

4.3.2 水素結合率

電力特性の場合 (Fig. 5(a)) には (50 W 以下を除き) P の減少とともに、圧力特性の場合には p_s の増加とともに、水素結合率は増加している。(50 W 以下では、 N_{Si-H} の結果を反映して減少している。) 何れの場合にも N_{Si-H}/N_{Si} が N_{C-H}/N_C よりも大きく、C に対する H の選択的付着率 P_C も GD 膜の報告値 (2.1-5.1)¹⁹⁾ に比べてかなり小さくなっている。GD 法の場合には、炭化水素の解離度が SiH_4 の解離度よりも低いことに起因して、薄膜中に、C, H に関する複雑な polymer-like structures が形成されることが指摘されている²⁰⁾。

今回の作製条件を GD 法の一般的な作製条件に比較してみると、高周波電力密度の最大値と放電圧力の最小値は、それぞれ約一桁高くまた約二桁低い。これらの条件下では、GD 法に比較して CH_4 の解離度が十分に高くなっていると考えられるので⁴⁾、薄膜中の C, H に関する結合構造は、GD 膜に比べると単純化しているものと思われる。このことが、選択的付着率 P_C が低い要因であると考えられる。 P の減少及び p_s の増加 (GD 法の作製条件に近づく方向) とともに、 P_C が急激に増加していることからこのことが示唆される。

4.4 光学的及び電気的特性

光学的特性と電気的特性から、薄膜の構造を把握する場合に、 B 値と光導電率の活性化エネルギー E_p が有効な指標となり得る。 B 値は、移動度ギャップ中の局在状態密度の減少及び伝導帯端における状態密度の増加によって増加する。また、 E_p は伝導帯端における局在状態の裾の幅を意味している。従って、一般に B 値が大きく、 E_p が小さい薄膜においては、良好な光導電特性が観測される。以下では、これらを含めた光学的、電気的特性を電力特性と圧力特性に分けて検討する。

4.4.1 電力特性

P の減少とともに、 E_{opt} は増加し、 n は減少している (Fig. 6(a), Fig. 7(a))。また、 σ_d は次第に減少している (Fig. 9(a))。これらは主に SiC 結合の増加 (Fig. 2(a)) によると考えられる。

σ_d の温度依存性 (Arrhenius' plot) (Fig. 8(a)) においては、 P の減少とともに、室温以上の領域 ($1000/T < 3.3$) において、ホッピング伝導成分が次第に顕著になっており、膜構造の不規則性の増大ないしは未結合手の増加による局在状態の増加を示唆している。100 W 以下における B 値の急激な減少 (Fig. 7(a))、また、 σ_p 及び σ_{AMI} の減少 (Fig. 9(a))、 $E_p (= \Delta E)$ 及び E_p/E_{opt} の増加 (Fig. 6(a)) も、それぞれ相関関係にあり、よく照応している。

4.4.2 圧力特性

圧力特性の場合には、 $p_s > 30$ mTorr において、 E_{opt} 及び E_d は増加し (Fig. 6(b))、 n 、 σ_d は減少しており (Fig. 7(b), Fig. 9(b))、電力特性の場合と同様に、赤外吸収スペクトルにおける SiC 結合の増加 (Fig. 2(b)) とよく照応している。

$p_s = 10$ mTorr 付近では、いくつかの結果において最大値あるいは最小値がみられる。 B 値は最大になっており (Fig. 7(b))、 E_p は最小になっている (Fig. 6(b))。この結果は、 $p_s = 10$ mTorr 付近では、薄膜構成元素間の結合構造が比較的 Simple (未結合手や欠陥の少ない良質な結合構造) であることを示唆している。これに照応して σ_p 及び σ_{AMI} (Fig. 9(b)) は最大になっている。 $p_s > 10$ mTorr における σ_p 及び σ_{AMI} の減少の要因は、電力特性の場合と同様に考えることができる。 $p_s < 10$ mTorr における σ_p 及び σ_{AMI} の減少に関しては、 B 値の結果 (Fig. 7(b)) 及び N_{C-H} の減少傾向 (Fig. 4(b)) を考慮すると、膜成長時に Si の平均自由行程の増加に関連して欠陥が生成され易くなるか、あるいは C の未結合手が増加している可能性が考えられる。

6. ま と め

Si をターゲットとし、 CH_4 を反応ガスとするマグネトロンスパッタ法で作製された a-SiC:H 薄膜が、比較的良好な光導電特性を有する要因を検討することに主眼を置いて、薄膜の構造や諸特性の、高周波電力、スパッタ圧力及び基板温度への依存性を調べた。

製膜過程におけるこれらの諸条件と薄膜の諸特性との相関を捉える際に、 CH_4 の解離度と Si のスパッタ効率が重要な尺度であると考えられる。これら何れの尺度も、基本的には、高周波電力の増加、あるいはスパッタ圧力の減少とともに増加するが、スパッタ圧力依存性における水素結合率 (N_{Si-H}) の結果等から、作製条件の変化の程度に応じて、何れかの尺度が優先的にプラズマ反応機構を支配することになるものと思われる。また、基板温度依存性の結果から、スパッタされた Si 原子と CH_4 から解離した水素及び炭化水素との基板表面近傍における反応が、薄膜形成機構において重要であることが示唆される。

これらの結果から、本方法における作製条件を最適化することによって、良好な光導電特性を有する薄膜の作製が可能であることが示唆される。今回作製した薄膜のうち、このような条件に比較的近いと思われる条件下で作製された薄膜においては、GD 膜の報告値に比較して良好な光導電特性が得られ、構成元素間の結合構造が比較的 Simple (未結合手や欠陥の少ない良質な結合構造) であることを反映していると考えられる。この要因としては、GD 法に比較して CH_4 の解離度が充分に高くなっていることとともに、Si と C との供給源がそれぞれ固相と気相であり、GD 法における混合ガス制御の問題点を軽減することが可能であることが挙げられる。

謝 辞

本研究の一部は昭和60年度文部省科学研究補助金(奨励研究(A)60750007)の援助によって行われた。関係各位に感謝する。また本研究に関して御援助頂いた本学畑中義式教授に御礼申し上げる。

【文 献】

- 1) J. Bullo, M. Gauthier, M. Schmidt, Y. Catherine and A. Zamouche: Philos. Mag. B **49** (1984) 489.
- 2) 斎藤順雄, 田中孝彦, 山田武志, 仲秋 勇, 山口十六夫: 真空 **29** (1986) 251.
- 3) N. Saito, T. Yamada, T. Yamaguchi, I. Nakaaki and N. Tanaka: Philos. Mag. B **52** (1985) 987.
- 4) K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima and Y. Urano: J. Phys. D **17** (1984) 1727.

- 5) 斎藤順雄, 青木孝治, 三宮 仁, 山口十六夫: 真空 **27** (1984) 157.
- 6) J. B. Webb: J. Appl. Phys. **53** (1982) 9043.
- 7) N. Savvides: J. Appl. Phys. **55** (1984) 4232.
- 8) H. Shanks, C. J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond and S. Kalbitzer: Phys. Status Solidi (b) **100** (1980) 43.
- 9) F. Fujimoto, A. Ootsuka, K. Komaki, Y. Iwata, I. Yamane, H. Yamashita, Y. Hashimoto, Y. Tawada, K. Nishimura, H. Okamoto and Y. Hamakawa: Japan J. Appl. Phys. **23** (1984) 7.
- 10) N. F. Mott and E. A. Davis: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979), p 289.
- 11) Y. Catherine and G. Turban: Thin Solid Films **60** (1979) 193.
- 12) W. E. Spear, R. J. Loveland and A. Al-Sharbaty: J. Non-Cryst. Solids **15** (1974) 410.
- 13) W. T. Pawlewicz: J. Appl. Phys. **49** (1978) 5595.
- 14) R. C. Ross and R. Messier: J. Appl. Phys. **52** (1981) 5329.
- 15) N. Saito, H. Sannomiya, T. Yamaguchi and N. Tanaka: Appl. Phys. A. **35** (1984) 241.
- 16) M. Le Contellec, R. Richard, A. Guivarc'h, E. Ligeon and J. Fontenille: Thin Solid Films **58** (1979) 407.
- 17) G. Lucovsky: Solid State Commun. **29** (1979) 571.
- 18) J. C. Phillips: *Bonds and Bonds in Semiconductors* (Academic Press, New York and London, 1973), p54.
- 19) A. Morimoto, T. Miura, M. Kumeda and T. Shimizu: J. Appl. Phys. **53** (1982) 7299.
- 20) J. Saraie, Y. Fujii, M. Yoshimoto, K. Yamazoe and H. Matsunami: Thin Solid Films **117** (1984) 59.