プラズマ CVD 法 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜の導電率の アニール特性*

仲秋 勇**・斎藤 順雄***・田中 孝彦**・吉田 和敏****

(受付1990年1月5日, 掲載決定1990年3月3日)

Annealing Effects of Conductivity for $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ Films

Prepared by R.F. Glow Discharge Decomposition

Isamu NAKAAKI**, Nobuo SAITO***,

Norihiko TANAKA** and Kazutosi YOSIDA****

** (Shizuoka Prefectural Industrial Technology Center, Makigaya, Shizuoka 421-12)

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

**** (R. & D. Department, Koito Manufacturing Co. LTD., Kitawaki, Shimizu 424)

(Received January 5, 1990, Accepted March 3, 1990)

1. はじめに

プラズマ CVD 法により形成した $a\text{-SiC:H}$ 膜で導電率の温度係数が負となるピークが観測されることを前報告¹⁾した. CVD 法による $a\text{-Si:H}^{2,3)}$, $a\text{-SiC:H}^{4)}$ 膜で, ドープした膜を $200\sim 300^\circ\text{C}$ の温度から液体窒素温度に急冷した場合この様な現象を観測した報告はある. しかし 100°C と比較的高い基板温度で形成したアンドープの as depo. 膜で観測された¹⁾ 上記の現象が本質的に同一か現在不明である. ところで導電率等のアニール特性より膜構造の緩和等の現象を調べた報告⁵⁻⁸⁾がある. そこでこの現象について調べる為, C 含率が 0.4 程の膜を形成し, アニールに伴う暗導電率, 光導電率, 赤外分光, 可視分光, ESR の変化について調べた結果をもとに報告する.

2. 実験方法

使用した装置, 基板, ガス, 形成条件, 測定方法等は

Table 1 Deposition conditions

Sample name	(a)	(b)	(c)
Substrate temperature ($^\circ\text{C}$)	100	100	100
SiH_4/CH_4	1/2	1/10	1/10
R.f. power (W)	160	160	80
Gas flow rate (sccm)	100	100	100

前報¹⁾と同様である. 導電率が負の温度特性を示す膜は基板温度が低く, RF 電力が大きく, メタンガス流量が多い条件で形成した膜で得られた¹⁾ので, 薄膜は Table 1 の (a), (b), (c) の 3 条件にて形成した. 以下これらの条件で形成した膜を (a), (b), (c) にて示す. 各膜の堆積速度は $200, 150, 180 \text{ \AA}/\text{min}$. であった. 導電率測定時の昇温・降温速度は約 $5^\circ\text{C}/\text{min}$. にて行った.

3. 実験結果および考察

3.1 光学的特性

Fig. 1 は (a), (b), (c) の膜の光学ギャップ, B 値, C 含率を示したものである. B 値は $\alpha h\nu = B (h\nu - E_{\text{opt}})^2$ の関係式¹⁾より求めた. (b) に対し, メタンガス流量を減少し

* 平成元年10月24日 第30回真空に関する連合講演会にて講演 (24Bp-7)

** 静岡県工業技術センター (静岡市牧ヶ谷550)

*** 静岡大学電子工学研究所 (浜松市城北3-5-1)

**** 関小糸製作所 (清水市北脇500)

Fig. 1 Variation of carbon content (□), optical gap (Δ, ▲), and B value (○, ●) in a-SiC:H films prepared under various conditions. The deposition conditions are given in Table 1. Closed symbols (▲, ●) indicate the values annealed at 300°C.

て形成した①のC含率は、赤外特性およびEPMAいずれの測定においても減少した。またC量の減少により光学ギャップは減少し、B値は増加した。B値の増加はC含率の減少により膜構造の乱れが減少^{9,10)}したためと思われる。一方②に対し高周波電力だけを80 Wに減少した③では、C含率ほとんど変化がなく、光学ギャップが若干減少しB値が増加した。これは§3.3.3の導電率の結果を考慮すると、高周波電力の低下により膜構造の乱れが減少し、B値が増加したと⁹⁾と考えられる。

アニールに伴う光学特性の変化を調べ、構造の乱れとの関係を更に検討した。試料は300°Cまで加熱した。アニールによる変化は、膜構造の乱れの最も大きいと思われる^{10,11)}②のB値の変化が最も大きく、光学ギャップのblue shiftも大きく現れた。そして次に膜構造の乱れの大きいと思われる③のB値の変化が大きく、光学ギャップのblue shiftも大きく現れた。膜構造の乱れの一番小さいと思われる①の膜では、B値の変化は最も小さく、光学ギャップのblue shiftも小さな変化となった。膜構造の乱れのこの傾向は§3.3の導電率の結果と一致した。アニールによるB値の変化は膜構造の変化によるものである。すなわちアニールによるB値の増加は膜構造の乱れの減少⁹⁾を示す。それに伴い光学吸収端のblue shiftが生じ光学ギャップが増加したと考えられる。

3.2 ESRの測定

Fig. 2は膜①の、アニール前・後のESRの測定結果を示したものである。試料は300°Cまで加熱した。アニール膜のESR信号はas depo.膜より減少した。これはアニールにより膜構造が変化し、ダングリングボンドが減少したことを示す。この事は、§3.1の光学特性のアニールに伴う変化と対応している。

Fig. 2 Comparison of ESR signals between the as-deposited a-SiC:H film (a) and that annealed at 300°C.

Fig. 3 Variation of the d. c. conductivity during temperature cycling in the a-SiC:H film (a): ① annealed up to 100°C, then cooled; ② annealed up to 200°C, then cooled; ③ annealed up to 300°C, then cooled; ④ annealed again up to 300°C, then cooled. σ_p denotes the photoconductivity.

3.3 導電率のアニール特性

3.3.1 膜①のアニール特性

Fig. 3は、膜①の導電率のアニールに伴う変化を示したものである。①、②、③、④は同一試料を①→②→③→④の順で室温より各々100, 200, 300, 300°Cまで加熱し、室温まで冷却した時の特性を示したものである。

①では、ほぼ可逆的な温度変化が見られるがホッピン

グ伝導が支配的である。②の昇温時にピークが現れるのは、電気伝導を増加する要因が昇温と共に減少する為である。膜中の結合水素量¹⁾や赤外特性のアニールによる変化は殆どない。アニールによる §3.1 の光学特性と §3.2 の ESR の変化、下記④での点を考慮すると、この現象は膜構造や欠陥等が温度上昇に伴って変化する為に生じたと考えられる。すなわち Longini らの報告に見られるように原子の再配列⁹⁾～膜構造の緩和との関連が示唆される。②の特性は、この緩和過程の途中で温度を下げた場合に相当すると推察される。この場合、導電率はアニールに伴う膜構造の緩和の状態に対応した値を取ると考えられる。負の温度特性を示す状態で冷却した②では、前報¹⁾ $T_s = 100^\circ\text{C}$ にて形成した膜の導電率のアニール特性と同様、光導電効果はほとんど現れない。

③の昇温時に温度係数が再び正に転じたのは、②で述べた負の温度係数を示すプロセス～原子の再配列～膜の構造緩和が終了した為と思われる。これに伴い伝導機構は活性化型に移行した。この時の導電率のピーク温度は②で観測された温度より高温側にシフトした。これはアモルファス物質が、原子配列の乱れを反映し、融点等の物性定数が結晶材料の様に定まった値をとらず、ある幅を持ったばけが存在する為¹²⁾と考えられる。すなわち②より高温でのアニール③により、②のプロセスと同じ構造変化がより高温側にシフトして観測されたと解釈され

る。このアニールにより、降温時の伝導機構は活性化型へ移行した。また、光学ギャップは増加したが光導電効果が顕著に観測された。そして室温での暗導電率は、①のアニール初期値より約 5 桁減少した。アニールにより光導電効果が顕著に観測されたのは、ホッピング伝導より活性化型伝導への移行に見られるように、膜構造が改善されダングリングボンド等の欠陥が減少した為と考えられる。これはアニールにより、B 値が増加し構造の乱れが減少し、ESR 信号が減少する事からも推察される。

④では、ピークは観測されず③の冷却時と極めて良い一致をした。これは 300°C のアニール温度での構造緩和が終了した為と思われる。すなわち、③と同じ 300°C のアニールではもはや膜構造が変化しない為、③の冷却時と極めて良い一致をしたと解釈される。

3.3.2 膜⑥のアニール特性

Fig. 4 は膜⑥の導電率のアニール特性を示したものである。アニールは Fig. 3 と同じ条件で行った。Fig. 3 と比べ、②で現れるピークは大きく、温度変化も急激である。また④の伝導機構は、高温側で若干活性化型の傾向が見られるが、全体的にホッピング型により支配されている。これは膜④より C 量が増加した為、膜構造の乱れや欠陥が増大して^{10,11)}生じたと考えられる。すなわち膜構造の乱れや欠陥の多い膜では、Fig. 3 と同じアニール

Fig. 4 Variation of the d. c. conductivity during temperature cycling in the a-SiC:H film (b). The annealing conditions are the same as in Fig. 3. The values of the photoconductivity in the anneal ④ coincide nearly with those of the dark conductivity.

Fig. 5 Variation of the d. c. conductivity during temperature cycling in the a-SiC:H film (c). The annealing conditions are the same as in Fig. 3.

ル条件②でも、マクロ現象として現れる変化が大きい為に、ピークは大きく温度変化は急激となったと推察される。④の過程は③の冷却時と極めて良い一致をしたが、活性化型伝導を示さず、光導電効果はわずかししか観測されない。これはC量の増加に伴う膜構造の乱れや欠陥を300°Cのアニールでは低減しえない為と考えられる。

3.3.3 膜⑥のアニール特性

Fig. 5は膜⑥の導電率のアニール特性を示したものである。アニールはFig. 3と同じ条件で行った。この場合②で現れるピークはFig. 4程大きくなく温度変化も急激でない。さらに③の冷却過程及び④の過程の伝導機構は活性化型となり、光導電効果が顕著に現れた。膜⑥とのC含率の差がほとんどないことから、これはC量の増減により現れたのではなく、膜⑥より構造の乱れや欠陥が少ないためと考えられる。

4. ま と め

導電率の温度特性が負となる膜を形成しアニール特性を調べたところ以下のような結果が得られた。

1) 光学ギャップ、B値は、形成条件から推測される膜構造の乱れを反映した傾向を示した。これらの値はアニールによりいずれも増加した。これはアニールにより膜構造の乱れが減少した為、光学吸収端がblue shiftを起こし、光学ギャップが増加したと考えられる。

2) アニールによりESR信号が減少したのは、膜構造の変化に伴うダングリングボンドの減少の為である。

3) 膜構造の乱れの小さい膜では、アニールにより伝導機構はホッピング型より活性化型へ移行し、光導電効果が顕著に見られた。膜構造の乱れの大きい膜では、アニール後もホッピング型伝導が支配的で、光導電効果は観測されなかった。アニールに伴い室温での暗導電率が5桁程変化する膜があった。

4) 導電率のアニール特性より膜の構造緩和現象を観測した。導電率の温度特性に見られるピークの大きさは、膜構造の乱れや欠陥の量に対応した傾向が見られた。

今後の課題として、熱分析、ラマン分光、微細構造解析等により膜構造等への検討を行い、構造緩和に対するより明確な検証を行うことが必要であろう。

謝 辞

ESRの測定に御協力頂いた静岡大学工学部材料精密化学科の中村高遠助教授に深謝致します。

〔文 献〕

- 1) 仲秋, 斎藤, 田中, 吉田: 真空, **32** (1989) 839
- 2) R. A. Street, J. Kakalios, C. C. Tsai and T. M. Hayes: Phys. Rev. **B35** (1987-II) 1316
- 3) S. Matuo, H. Nasu, C. Akamatsu, R. Hayashi, T. Imura and Y. Osaka: Japan. J. Appl. Phys. **27** (1988) L132
- 4) X. Xu, A. Okumura, A. Morimoto, M. Kumeda and T. Shimizu: Phys. Rev. **B38** (1988-II) 8371
- 5) R. L. Longini and S. R. Pansino: J. Appl. Phys. **39** (1969) 2653
- 6) M. H. Brodsky, R. S. Title, K. Weiser and G. D. Pettit: Phys. Rev. **B15** (1970) 2632
- 7) C. J. Mogab and W. D. Kingery: J. Appl. Phys. **39** (1968) 3640
- 8) G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks and Y. Goldstein: Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 1480
- 9) N. F. Mott and E. A. Davis: *Electronic Processes in Non-crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979, 2nd ed.) 287
- 10) T. Shimizu: J. Non-Cryst. Solids **59 & 60** (1983) 117
- 11) A. Morimoto, T. Miura, M. Kumeda and T. Shimizu: J. Appl. Phys. **53** (1982) 7299
- 12) 桜井, 浜川監修: アモルファス電子材料利用技術集成 (サイエンスフォーラム, 1981) 221