Co-sputter 法による Ge 添加 $a\text{-Si}_x\text{C}_y\text{:H}$ 薄膜の特性*

斎藤 順雄**・仲秋 勇***・山口十六夫****
吉岡 捷爾**・中村 茂昭**

(1997年12月1日受理, 掲載決定1998年1月10日)

Properties of Ge doped $a\text{-Si}_x\text{C}_y\text{:H}$ Films prepared by co-sputtering*

Nobuo SAITO**, Isamu NAKAAKI***, Tomuo YAMAGUCHI****,
Shoji YOSHIOKA** and Sigeaki NAKAMURA**

** (Takamatsu National college of Technology, Takamatsu 761)

*** (Resereach Institute of Electronics, Shizuoka University, Hamamatsu 432)

**** (Fuji Industrial Research Institute of Shizuoka Prefecture, Fuji 417)

(Received December 1, 1997, Accepted January 10, 1998)

Ge doped amorphous $\text{Si}_x\text{C}_y\text{:H}$ films have been deposited by reactive rf magnetron co-sputtering of Si-Ge composite target in argon-methane gas mixture.

The effect of methane partial pressure P on the structural, optical and electrical properties of the films was investigated. With increasing P, the carbon content, the optical bandgap and the activation energy of conductivity increase. Both the B-value deduced from the Tauc's optical plot and the photoconductivity decrease rapidly at high P in the undoped $a\text{-Si}_x\text{C}_y\text{:H}$. The temperature dependence of conductivity shows the activated type conduction at high P, whereas the hopping conduction is predominant at low P. It is found that the addition of Ge could improve the reduction of the photoconductivity as well as the B-value at high P.

1. はじめに

シリコンを母材とした二元系の水素化アモルファス半導体薄膜に関する研究は、基礎的にも応用的にも活発に行われている。二元系材料のなかでも特に $a\text{-Si}_x\text{C}_y\text{:H}$ は、光学的バンドギャップが $a\text{-Si:H}$ よりも広いことから、 $a\text{-Si:H}$ 太陽電池の効率改善において有効であるのみならず、 $a\text{-Si:H}$ を用いた種々の素子の耐熱性、耐蝕性、耐摩耗性等の向上が期待できるため、特に応用面において重要な材料である。作成条件を変化させることによって、組成比や諸特性を変化させることが可能ではあ

るが、二元系である限りその範囲には限界が伴う。これを克服する方法の一つとして、構成を三元系に拡張することが考えられる。しかしながら、三元系材料に関しては現在までにほとんど報告がみられない。そこで本研究においては、その可能性を探るために、Ge を10%程度添加した薄膜 ($a\text{-Si}_x\text{C}_y\text{Ge}_z\text{:H}$) を作製し、Ge を添加しない場合 ($Z=0$) と比較して、基本的特性について調べたので報告する。

2. 試料の作製

マグネトロンスパッタ法によって作製した。Table 1 に作製条件を示す。ターゲットはシリコン板を用いた。Ge 添加膜においては、Ge 板を配置した複合ターゲットとした。Ge の枚数 (4 枚) と配置場所は変えず、すべての試料で同一とした。スパッタガスとして Ar を、炭

* 平成9年11月6日 第38回真空に関する連合講演会において講演

** 高松工専 (高松市勸使町355)

*** 静岡県富士工技センタ (富士市太淵2590-1)

**** 静大電子研 (浜松市城北3-5-1)

Table 1 Deposition Conditions

Target	: Si($\phi 100 \times 5$ t mm) + Ge($10 \times 10 \times 1$ mm : 4 chips)
Gas	: Ar(50%) + CH ₄ (50%)
Magnetic flux density	: 300 Gauss
Base pressure	: $< 1 \times 10^{-4}$ Pa
Sputtering pressure	: 1.33 Pa (1 mTorr)
Substrate temperature	: 300°C
RF power	: 200 W
Substrate	: fused quartz, Si wafer
Target-Substrate distance	: 45 mm

Fig. 1 Film composition as a function of the partial pressure ratio of methane P.

素源としてCH₄を用い、CH₄分圧比Pを0~90%に変化させた。組成分析はEPMAによって行った。その他の条件と測定方法はこれまでの二元系材料に関する報告¹⁻³⁾と同様である。

3. 実験結果と検討

Fig. 1は組成比のCH₄分圧Pへの依存性である。Ar分圧の減少に伴って、P>60%においては、Arによるスパッタ過程に比較してCH₄のプラズマ分解プロセスが優位になることから、Cの組成比が急激に増加している。またGeの組成比も1/2程度に減少している。なお、堆積速度はPの増加とともにほぼ直線的に減少した。

Fig. 2は、Siに対する結合水素量であり、赤外スペクトルにおける2000 cm⁻¹付近のSiH_n伸縮モードによる吸収帯の積分吸収強度から、比例定数を 1.4×10^{20} (cm⁻²)⁴⁾として求めた値である。P>20%において急激な増加がみられ、CH₄から解離する水素濃度が急激に増加していることが示唆される。P>50%においては、Si組成比の減少にもかかわらず更に緩やかに増加している。これに対してZ=0の場合では、逆に結合水素量

Fig. 2 Concentration of H bonded to Si.

Fig. 3 Optical bandgap E_0 .

は減少している点が特徴的である。このことはGeの添加によってC-richの組成における水素の離脱を低減することが可能であることを示唆している。なお、赤外スペクトルにおいては、Pの増加とともに780 cm⁻¹付近のSiC伸縮による吸収帯が顕著になり、980 cm⁻¹付近のCH_n横揺れによる吸収帯も増加した。また、GeH_nに関する吸収帯も観察されたが、吸収強度が低いために定量的な検討は困難であった。

光学的バンドギャップ E_0 とB値をFig. 3, Fig. 4に示す。ここでB値は、アモルファス半導体における光吸収に関するTaucプロット⁵⁾から、 $\alpha h\nu = B(h\nu - E_0)^2$ によって定義され、後述するように、伝導帯端における局在状態の裾の幅の減少に逆比例して増加するので⁶⁾、光電変換機能に関する目安を与える。 α は吸収係数である。P=0においては、スパッタガスがArのみで膜が水素化されないため、 E_0 は1.3 eV程度の低い値となっているが、Pの増加とともに緩やかに増加している。Z=0と比較すると、P>20%ではGeの添加に伴って0.3 eV程度低い値になっている。なお、P>70%におけるZ=0では、 E_0 はB値の減少を伴って急激に増加してい

Fig. 4 The value B defined by $\alpha h\nu = B(h\nu - E_0)^2$

Fig. 5 Temperature dependent conductivities (dark; closed symbols, photo; open symbols).

Fig. 6 Conductivity at room temperature (294 K).

Fig. 7 Activation energies of conductivities.

るが、Geを添加した場合は逆にB値が増加している点特徴的である。

Fig. 5は導電率の温度依存性である。P=0においては、非水素化のために暗導電率 σ_d （塗りつぶし記号）は高く、室温以上においてもホッピング伝導成分が顕著であるが、Pの増加とともに、水素化やSiC結合の増加によって、 σ_d は急激に減少して活性化型伝導に移行している。光導電率 σ_p （白抜き記号）は、He-Neレーザー光（光子数： $5.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ）照射時の値である。 σ_p はP=0においては観測できないが、Pの増加とともに増加し、P=50%で最大となる。

Fig. 6に室温（294 K）における導電率のP依存性を示す。Ge添加膜の σ_d は、 $10 < P < 50\%$ で $\text{a-Si}_x\text{C}_y\text{Ge}_z\text{H}$ （Z=0）より二桁程度高い。これはC量が少ないために低抵抗率のGeの寄与が相対的に効いているためであると考えられる。P>50%では、SiC結合によって σ_d が支配されるために両者ともに同様な減少傾向を示す。 σ_p に関しては、 $50 < P < 80\%$ においてはGe添加による変化は見られないが、P>80%において $\text{a-Si}_x\text{C}_y\text{Ge}_z\text{H}$ （Z=0）では急激に減少している。これは、 E_0 が2 eV以上とな

り励起光エネルギー（1.96 eV）よりも大きいことが影響してはいるが、C、Hに関するポリマー様の不規則性や未結合手の多い構造が形成されてくることも関係することがわかっている¹⁾。したがって、Geの添加によって、このような不規則構造の形成を低減することができると示唆しており興味深い。

活性化型伝導領域における導電率の活性化エネルギー E_d （暗導電率）、 E_p （光導電率）をFig. 7に示す。 E_d については、 $P < 50\%$ ではGeの添加による大きな差異は見られないが、 $P > 70\%$ ではGe添加の場合はほぼ一定となり、 E_0 の傾向とよく対応している。 E_p に関しては、 $P > 50\%$ において顕著な差が見られる。光伝導がバンド間励起による電子の場合、 E_p は伝導帯端における局在状態の裾の幅 ΔE を与える⁷⁾。また、 ΔE とB値との間には逆比例の関係がある⁶⁾。前述したように、Ge添加膜ではP>50%においてB値が大きくなっている、 ΔE が狭くなることを示唆している。これは、前述した不規則構造の低減に起因すると考えられる。

4. ま と め

Geを添加した $a\text{-Si}_x\text{C}_y\text{:H}$ 薄膜をマグネトロンスパッタ法によって作製し、その特性について、Geを添加しない場合の結果と比較して検討した。諸特性は作成時の CH_4 の分圧比 P に依存して変化する。Ge添加による特性の変化は、高い P の領域において顕著であり、不規則構造の低減に起因すると考えられる光導電率と B 値の増加および活性化エネルギーの減少が見いだされた。

謝辞

実験を手伝って頂いた静岡大学工学部・寺田哲史氏（現在所属先：旭化成工業㈱）に感謝する。

〔文 献〕

- 1) N. Saito, T. Yamaguchi and I. Nakaaki: J. Appl. Phys., **78** (1995) 3949.
- 2) 斎藤順雄, 後藤智弘, 山口十六夫, 仲秋 勇, 吉岡捷爾, 中村茂昭: 真空, **38** (1995) 802.
- 3) N. Saito, Y. Inui, T. Yamaguchi and I. Nakaaki: Thin Solid Films, **281** (1996) 302.
- 4) H. Shanks, C. Fang, L. Ley, M. Cardona, E. J. Demond and S. Kalbitzer: Phys. Stat. Sol. (b), **100** (1980) 43.
- 5) J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu: Phys. Stat. Sol., **15** (1966) 2043.
- 6) N. Mott and E. Davis: Electronic processes in Non-crystalline Materials (Clarendon Press, Oxford, 1979), p. 289.
- 7) W. E. Spear, R. Loveland and A. Al-Sharbaty: J. Non-Cryst. Solids, **15** (1974) 410.