二酸化炭素とメタンを用いたマグネトロンスパッタ法によって 作製した a-SiC:O:H 薄膜の特性*

斎藤 順雄^{*1}・仲秋 勇^{*2}・中村 茂昭^{*3}
岩田 弘^{*4}・吉岡 捷爾^{*5}・山口十六夫^{*6}

(受理2000年11月24日, 掲載決定2001年4月7日)

Properties of Amorphous SiC:O:H Films Prepared
by Magnetron Sputtering of Si in CH₄ and CO₂

Nobuo SAITO^{*1}, Isamu NAKAAKI^{*2}, Sigeaki NAKAMURA^{*3},
Hiromu IWATA^{*4}, Shoji YOSHIOKA^{*5} and Tomuo YAMAGUCHI^{*6}

^{*1}Miyazaki University, Miyazaki 889-2155

^{*2}Shizuoka Industrial Research Institute of Shizuoka Prefecture, Shizuoka 421-1298

^{*3}Takamatsu National College of Technology, Takamatsu 761-8058

^{*4}Kagawa Prefectural Industrial Research Institute, Takamatsu 761-8031

^{*5}Kagawa University, Takamatsu 760-8552

^{*6}Shizuoka University, Hamamatsu 432-8011

(Received November 24, 2000, Accepted April 7, 2001)

Amorphous SiC:O:H films have been deposited by a reactive rf magnetron sputtering of Si target in Ar-CH₄ and CO₂ gas mixtures. The effect of CO₂ partial pressure ratio R on the electrical and optical properties of the films was investigated. With increasing R , the optical bandgap increases, the dark conductivity decreases, whereas the photoconductivity shows a maximum at $R=10\%$. These data may relate to the change of bonding configuration in ir spectra.

1. はじめに

IV族元素を主体としたテトラヘドラル系アモルファス半導体薄膜材料のなかでも, 二元系のシリコン-炭素(a-SiC:H)は, 太陽電池などへの応用において重要な機能を果しているのみならず, 基礎的物性においても興味深い材料である¹⁾. 我々はスパッタ法によって作成した a-SiC:H 薄膜の諸特性について継続的に調べてお

り²⁻⁴⁾, 組成の変更や追加による特性制御の可能性を探るために, 三元化を試みてきた⁵⁻⁷⁾. ところで, スパッタ法による a-Si:H に対する酸素ドーピングに関してはいくつかの報告がある^{8,9)}. また, SiH₄-CO₂ 混合ガスのプラズマ CVD 法によって得られる a-SiO_x:H 薄膜は比較的高い光導電率を持つため, 高品質のイメージセンサーへの応用が可能であることが報告されている¹⁰⁾. しかし, a-SiC:H 等の二元系材料への酸素添加に関してはほとんど報告されていない. そこで本研究では, CH₄と CO₂ を用いて酸素を添加した a-SiC:O:H の形成を試みた. 全圧に対する CO₂ 分圧比を変化させて薄膜を形成し, 光学的, 電気的特性の CO₂ 分圧比による変化について調べた結果を報告する.

* 平成12年10月26日 第41回真空に関する連合講演会において発表

^{*1} 宮崎大学 (〒889-2155 宮崎市学園木花台西 1-1)

^{*2} 静岡県静岡工技センタ (〒421-1298 静岡市牧ヶ谷2078)

^{*3} 高松工専 (〒761-8058 高松市勸使町355)

^{*4} 香川県工技センタ (〒761-8031 高松市郷東町587-1)

^{*5} 香川大学 (〒760-8522 高松市幸町 1-1)

^{*6} 静岡大学 (〒432-8011 浜松市城北 3-5-1)

Fig. 1 Variation of IR absorption spectra of a-SiC:O:H films with the CO_2 partial pressure ratio R : (a) 500–1500 cm^{-1} and (b) 1900–2300 cm^{-1} . The films are deposited under the rf power of 200 W and the sputtering pressure of 1.3 Pa.

2. 試料の作製

通常の高周波マグネトロンスパッタ装置を用いた。Si ターゲット (100 ϕ ×5t, 5N) と、メタン (Ar 50% 希釈) (設定圧力 $P_{\text{Ar}+\text{CH}_4}$) および二酸化炭素 (同 P_{CO_2}) を反応ガスとして用いた。高周波電力を200 W の一定値に保ち、分圧比 $R = P_{\text{CO}_2} / (P_{\text{Ar}+\text{CH}_4} + P_{\text{CO}_2})$ を変化させた。スパッタ圧1.3 Pa, 基板温度300°Cとした。基板のうち、シリコンウェハは赤外スペクトル (FTIR) 測定用、他の特性の測定には熔融石英板を用いた。測定方法はこれまでの報告と同様である。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 は、赤外吸収スペクトルの二酸化炭素分圧比 R による変化である。以下の各振動モードによる吸収帯が観察される¹¹⁻¹⁴⁾: ① Si-Hn 縦揺れ; ~630 cm^{-1} , ②

Fig. 2 Concentration of hydrogen bonded to silicon ($N_{\text{Si-H}}$) deduced from the integrated intensity I in Fig. 1(b), using a relation: $N_{\text{Si-H}} = KI$, where $K = 1.4 \times 10^{2014}$.

Si-C 伸縮; ~780 cm^{-1} , ③ Si-H₂ はさみ; ~880 cm^{-1} , ④ CHn 横揺れ; ~1000 cm^{-1} , ⑤ Si-O 伸縮; ~1030 cm^{-1} , ⑥ Si-Hn 伸縮; ~2100 cm^{-1} . これらの吸収帯のうち、⑤と⑥の積分吸収強度 I から、それぞれ Si-O 結合と Si-H 結合の密度 $N_{\text{Si-X}} (=KI; X=O, H)$ を求めた。ここで、定数 K は、 $9.8 \times 10^{18} (\text{O})^{13}$ または $1.4 \times 10^{20} (\text{H})^{15}$ とした。 $N_{\text{Si-H}}$ の結果を Fig. 2 に示す。 $N_{\text{Si-O}}$ については、④とのピーク分離が困難なことから、概算値として $R=50\%$ と 60% で、それぞれ 1.6×10^{21} および 8.6×10^{20} となった。なお、本研究では構成元素の組成分析は行っていない。

$R=0\%$ では、酸素に関する吸収は見られず、①, ②, ④が現れている。 $R \leq 30\%$ では、次第に②と⑤が顕著になっており、Ar によって物理的にスパッタされた Si と、 CO_2 から解離した炭素と酸素との反応が促進されることがわかる。 $R=50\%$ では、両者の強度は同じ程度になっているが、ピーク強度は $R=30\%$ に比べると低い。これは Ar 分圧の減少のためにスパッタされる Si 原子数の低下を反映していると考えられる。これは⑥の結果 (Fig. 1(b) 及び Fig. 2) から示唆される。なお、⑥に関しては、 R の増加即ちメタン分圧の減少にもかかわらず $R=20\%$ で $N_{\text{Si-H}}$ が最大となっており、 CO_2 の導入が Si と水素の反応過程を促進させることがわかる。このような $N_{\text{Si-H}}$ の変化に関しては、 $\text{SiH}_4\text{-CO}_2$ 混合ガスのプラズマ CVD 法によって得られる a-Si:O:H 薄膜においても最近報告されている¹⁶⁾。

透過率、反射率から求めた可視～近赤外領域の吸収スペクトルに対して、アモルファス半導体における T_{auc} の式: $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2$ (α は吸収係数) を適用して求めた光学バンドギャップ E_g と B 値の R 依存性をそれぞれ

Fig. 3 Optical bandgap E_o as a function of R .

Fig. 4 The value B defined by $\alpha h\nu = B(h\nu - E_o)^2$, where α is the absorption coefficient.

れ Fig. 3 と Fig. 4 に示す。 R の増加とともに、 E_o は増加傾向にあり、赤外吸収スペクトルにおける②、⑤の増加を反映していると思われる。 B 値は $R \geq 50\%$ で減少している。これは、結合構造の乱れが増加してバンド帯端における局在状態密度が増加していることを示唆している¹⁷⁾。

Fig. 5 に、暗導電率 σ_d 及び光導電率 σ_p (白抜き記号) の温度依存性の結果のうちいくつかの R について示した。 σ_d , σ_p ともに CO_2 の添加によって減少しており、Si-C や Si-O 結合の増加を反映していると考えられる。また、 σ_d に関しては $R \leq 30\%$ において室温付近のホッピング伝導成分が $R=0\%$ よりも減少し、 $R \sim 10\%$ で構造の乱れが $R=0\%$ よりも緩和されることが示唆される。逆に、 $R=50\%$ ではホッピング伝導成分は顕著になる。 $N_{\text{Si-H}}$ や B 値が減少する結果を考慮すると、構造の乱れや未結合手が増加していることに起因していると考えられる。

Fig. 6 は、室温 (294 K) における σ_d , σ_p の R 依存性である。 R の増加とともに σ_d は単調に減少している。但し、 $R \geq 50\%$ では室温付近のホッピング伝導成分が増

Fig. 5 Temperature dependence of dark conductivity (closed symbols) and photoconductivity (open symbols) for several samples.

Fig. 6 Dark conductivity (●) and photoconductivity (○) at room temperature (294 K).

加するのでほぼ一定になっている。 σ_p は $R=10\%$ で最大となり、光感度 σ_p/σ_d も 1 桁程度向上している。一般に光導電率は量子効率 η 、移動度 μ 、及び寿命時間 τ の積、即ち $\eta\mu\tau$ 積に比例する。 η はほぼ一定であると見做されるので、 $\mu\tau$ 積が増加していると考えられる。その理由としては、 $R \leq 30\%$ において $N_{\text{Si-H}}$ が $R=0\%$ よりも増加する結果を考慮すると、 $R \sim 10\%$ では未結合手の減少に関連して不規則構造が緩和されることが示唆される。 $R \geq 30\%$ では、 σ_p は急激に減少し、 $N_{\text{Si-H}}$ 及び B 値の結果とよく対応している。

Fig. 7 は導電率の温度依存性における高温部分の活性化形伝導領域から得られた活性化エネルギー E_d , E_p の R 依存性である。 R の変化に拘わらず、 $E_d \sim 0.8 \text{ eV}$ 及び $E_p \sim 0.2 \text{ eV}$ とほぼ一定の値が得られた。この結果は、我々がこれまでに得た一連の結果における傾向 (一般に

Fig. 7 Activation energies of conductivities.

二元系の薄膜へN, Oなどを添加すると, その増加に伴って E_d 及び E_p は増加する)とは異なっている. 組成分析等を含めた詳細な検討が今後の課題である.

4. ま と め

メタンと二酸化炭素を反応ガスとしたスパッタ法を用いて酸素を添加したa-SiC:O:H薄膜の形成を試みた. 二酸化炭素分圧比 R の増加とともに, Si-C及びSi-O結合が顕著になり, 光学バンドギャップが増加する. Siへの結合水素量は $R \sim 20\%$ で, また, 光導電率は $R=10\%$ で最大となった. この付近の R では, $R=0\%$ に比較して未結合手の減少に関連する不規則構造の緩和が示唆され, 光感度が向上する. 従って, センサー等への応用面でも酸素の添加が有効であることが明らかになった.

本研究における三元系薄膜で得られた光感度の値は, PCVD法による二元系材料に比べると一〜二桁低いが, スパッタ法による二元系薄膜の場合には, 高周波電力, スパッタ圧力及び基板温度などのスパッタ条件を最適化することによってPCVD法よりも高い光感度が得られるので¹⁸⁾, 今回の三元系薄膜においてもこれらのパラメ

ータの制御によって光感度を向上できる可能性がある.

〔文 献〕

- 1) 例えば, C. Yang, M. Rahman and G. Harris (Eds.): *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide IV* (Springer Verlag, 1992).
- 2) N. Saito, Y. Tomioka, H. Senda, T. Yamaguchi and K. Kawamura: *Philos. Mag. B*, **62** (1990) 527.
- 3) N. Saito, Y. Inui, T. Yamaguchi and I. Nakaaki: *Thin Solid Films*, **281-282** (1996) 302.
- 4) N. Saito, Y. Inui, T. Yamaguchi and I. Nakaaki: *J. Appl. Phys.*, **83** (1998) 2067.
- 5) N. Saito, T. Goto, Y. Tomioka, T. Yamaguchi and M. Shibayama: *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 1518.
- 6) 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.
- 7) 斎藤順雄, 仲秋 勇, 山口十六夫, 吉岡捷爾, 中村茂昭: *真空*, **41** (1998) 171.
- 8) B. Schroder A. Annen, T. Drusedau, H. Freistedt, P. Deak and H. Oechsner: *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 1961.
- 9) D. Alford and L. G. Meiners: *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 979.
- 10) K. Haga and H. Watanabe: *J. Non-Cryst. Solids* **195** (1996) 72.
- 11) G. Lucovsky, R. Nemanich and J. Knights: *Phys. Rev. B* **19** (1979) 2064.
- 12) E. Ech-chamikh, E. Ameziane, A. Bennouna, M. Azizan, T. A. Nguyen Tan, T. Lopez-Rios: *Thin Solid Films* **259** (1995) 18.
- 13) G. Lucovsky, J. Yang, S. Chao, J. Tyler and W. Czubytyj: *Phys. Rev. B* **29** (1983) 3225.
- 14) D. R. McKenzie: *J. Phys. D*, **18** (1985) 1935.
- 15) H. Shanks, C. Fang, L. Ley, M. Cardona, E. J. Demond, and S. Kalbitzer: *Phys. Stat. Sol. (b)*, **100** (1980) 43.
- 16) W. Beyer, *J. Non-Cryst. Solids*, **266-269** (2000) 845.
- 17) N. F. Mott and E. A. Davis: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979), p. 289.
- 18) 斎藤順雄: *真空*, **30** (1987) 69.