

Title	スパッタリング法による a-Si 系薄膜・超格子薄膜の構造と光・電気特性に関する研究
Author(s)	須崎, 嘉文
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3081520">https://doi.org/10.11501/3081520</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

スパッタリング法による a-Si 系薄膜・超格子薄膜の  
構造と光・電気特性に関する研究

平成 6 年 11 月

須 崎 嘉 文

# 目次

1	序 論	1
2	a-Si:H 薄膜の構造および光・電気特性	5
2.1	緒 言	5
2.2	実験方法	6
2.2.1	デュアルイオンビームスパッタリング装置	6
2.2.2	a-Si:H 薄膜試料作製法	8
2.2.3	プラズマ発光分光法	10
2.2.4	赤外線吸収測定法	10
2.2.5	光学吸収端測定法	12
2.2.6	直流電気伝導度測定法	13
2.3	アシスト用 H <sub>2</sub> イオンガンの特性と膜質への影響	14
2.3.1	H <sub>2</sub> イオンガンのイオン電流	14
2.3.2	H <sub>2</sub> イオンビームの発光スペクトル	16
2.3.3	光学吸収端測定結果	17
2.3.4	直流電気伝導機構	18
2.3.5	膜内の水素の結合状態と濃度	23
2.4	基板バイアスの印加による膜質の変化	25
2.4.1	イオン電流	25
2.4.2	光学吸収端測定結果	26
2.4.3	直流電気伝導度と膜内の水素の結合状態	27
2.5	結 言	29
3	a-SiC:H 薄膜内の水素の挙動と光・電気特性	31
3.1	緒 言	31
3.2	実験方法	32
3.2.1	2 元同時励起高周波二極スパッタリング装置	32
3.2.2	a-SiC:H 薄膜試料作製法	34
3.2.3	オージェ電子分光分析法 (AES)	36
3.2.4	微視組織の観察方法	36
3.2.5	反跳粒子法 (ERDA)	37

3.2.6	薄膜試料の熱処理方法	39
3.3	a-SiC:H 薄膜の微視組織	40
3.3.1	薄膜の成長速度	40
3.3.2	AES による組成分析	41
3.3.3	微視組織の観察結果	43
3.4	a-SiC:H 薄膜内の水素濃度	45
3.4.1	赤外線吸収スペクトル測定結果	45
3.4.2	膜内の水素濃度と構造緩和	50
3.4.3	薄膜の成長過程	56
3.5	熱処理による水素の放出過程	59
3.5.1	微視組織の観察結果	59
3.5.2	熱処理に伴う水素濃度変化	61
3.5.3	装置内加熱による ERDA のその場測定結果	65
3.5.4	水素放出過程の速度論による検討および膜内の水素の存在状態	66
3.5.5	赤外線吸収強度と水素濃度の関係	69
3.6	光・電気特性と構造欠陥との関連性	70
3.6.1	光学吸収端測定結果	70
3.6.2	直流電気伝導機構	72
3.6.3	光・電気特性に与える水素の影響	74
3.7	結 言	75
<b>4</b>	<b>a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜の構造</b>	<b>77</b>
4.1	緒 言	77
4.2	実験方法	78
4.2.1	超格子薄膜試料作製法	78
4.2.2	エッチング面の光学顕微鏡観察方法	78
4.2.3	X 線小角散乱法	78
4.3	膜厚方向の組成分析	79
4.4	超格子薄膜に存在する欠陥	79
4.4.1	エッチング面の光学顕微鏡観察	79
4.4.2	超格子薄膜の成長機構と構造欠陥の関係	84
4.5	超格子薄膜の周期構造	85
4.5.1	X 線小角散乱測定結果	85
4.5.2	1 次元ステップモデルによる超格子構造の解析	86
4.6	結 言	92
<b>5</b>	<b>a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜の量子サイズ効果</b>	<b>93</b>
5.1	緒 言	93
5.2	実験方法	94
5.2.1	超格子薄膜試料作製条件	94

5.2.2	真空紫外光電子分光法 (UPS)	94
5.3	UPS 測定結果	95
5.4	光学吸収端測定結果	97
5.5	ヘテロ接合界面のエネルギーバンド図	98
5.6	井戸型ポテンシャル	98
5.7	超格子薄膜における光学ギャップの井戸層幅依存性	99
5.8	超格子薄膜における量子サイズ効果の評価	101
5.9	結 言	104
6	総 括	105
	参考文献	109
	謝 辞	

# 第1章

## 序 論

水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) 系半導体の歴史は、1975年に発表された W. E. Spear と P. G. LeComber の論文 [1] から始まった。彼らは、 $\text{SiH}_4$  ガスのプラズマ分解によって作製した水素を多量に含む a-Si:H 薄膜が pn 制御可能であることを示した。すなわち、a-Si をはじめとする 4 配位系アモルファス半導体において、アモルファス化に伴って発生するダングリングボンド (未結合手) を 1 価元素である水素原子の結合によって終端できることを発見し、半導体デバイスで最も重要な pn 制御ができる程度にバンド内の局在準位を減少できたのである。翌 1976 年に、D. E. Carson ら [2] によって a-Si:H 薄膜の太陽電池への応用が発表され、さらに 1977 年、新田ら [3] が ITO 基板上に作製した p-i-n 接合 a-Si 太陽電池で 4.5 % の効率が得られたことを報告し実用化への一步が踏み出された。

太陽電池材料として、a-Si:H 薄膜はその非晶質構造から以下の優れた点を持っている。

1. 太陽輻射エネルギーのピーク付近で吸収係数が単結晶 Si の吸収係数と比べて約 1 桁大きく、太陽電池としての最低必要厚さは約  $1 \mu\text{m}$  であり、単結晶の  $70 \mu\text{m}$  と比べてきわめて薄い。
2. ドーピングは成膜中にガス導入という形で簡単に行えるので、ドーピングのプロセスを必要としない。
3. 接合形成まですべて  $400^\circ\text{C}$  以下の低温で行えるので、製作に必要なエネルギーが少なくすむ。
4. 基板として、金属、ガラス、高分子フィルムやセラミックスなどあらゆる材料を使用できる。
5. 大面積太陽電池および光センサの連続自動化製造に適しており、量産性に富んでいる。

これらの観点から、単結晶に替わる低価格太陽電池材料として、発電用をめざした変換効率向上のための研究が盛んに行われるようになった。

現在でも基本的に p-i-n 型太陽電池が主流であり、p 層に広バンドギャップの a-SiC:H 薄膜を採用することで高効率化がはかられてきた [4]。更なる高効率化における課題は以下の 3 点である。

1. 発電の源となる高抵抗率 i 層における少数キャリアの拡散長が短く、光励起された正孔、電子が十分に収集されないことから、i 層の物性の向上と薄膜化をはかること。
2. a-Si:H の光学ギャップ  $E_g$  は、1.9 eV 程度であり、太陽光波長域のうち  $\frac{1}{2}$  程度しか利用できないことから、より広い波長域を利用できること。
3. 光発生したキャリアの収集効率向上のため、p 層および p 層-i 層界面における電気的物性を改善すること。

これらの課題達成には、材料成分の検討、成膜方法・成膜条件の検討、太陽電池構造の改善などが必要であり、いずれも材料科学の基本に立ち返る基礎的な見直しが必要であると言える。

その中の一つの方向として、a-Si:H に C、N、Ge などに加え、組成比を変えることによって種々のバンドギャップを持つ材料が作られおり、 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  や  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  についてはバンドギャップ内の欠陥準位および密度などの基礎物性までが明らかに成りつつある [11]。

もう一つの方向は異なるバンドギャップを持つ材料の多層化であり、タンデム型太陽電池として高効率を得られるようになった [5] [6]。この延長線上に超格子がある。1970 年に Esaki らの結晶半導体超格子が生まれて以来、高いキャリア移動度、少ない再結合損失、バンドギャップの良好な制御などが期待され、単結晶を中心に盛んに研究されてきた。その後、アモルファス半導体でも伝導帯の電子の波動関数は十分広がっており、超格子構造を形成できることがわかってきた。現在までに a-Si:H/a-SiC:H [8]、a-Si:H/a-SiN [9]、a-Si:H/a-Ge:H [10] などの組み合わせで、量子井戸効果 [12] や共鳴トンネル効果 [13] などの超格子の特徴的な現象が確認されている。このようなアモルファス半導体超格子を利用した太陽電池としては以下の報告がある。

1. i 層に  $\mu\text{c-Si:H/a-Si:H}$  超格子構造を利用した太陽電池において、キャリアの移動度とライフタイムの積が  $\mu\text{c-Si:H}$  および a-Si:H 単層の時の値を上回る [14]。
2. p 層に a-Si:H/a-SiC:H 超格子構造を用いた太陽電池において、a-Si:H 層のみに B をドーピングした場合セルの短波長域 (500 nm 以下) の収集効率が大幅に向上する。さらに a-SiC:H 層にも B をドーピングした場合 10.5 % の変換効率を得ている [15]。

a-Si 系半導体薄膜の作製法としては大別してプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 法に代表される CVD プロセスと反応性スパッタリング法に代表される PVD (Physical Vapor Deposition) プロセスとが挙げられる。現在太陽電池作製法の主流はプラズマ CVD 法であり、作製した薄膜は下記の長所をもっている。

1. 構造安定性が高い。
2. 光・電気特性が良い。

ところが、超格子薄膜などの多層薄膜の作製においては、原料ガス入れ替えの際生じる残留ガスのため急峻な界面が得られにくい。この点については、反応性スパッタリング法が

プラズマ CVD 法に比べ高真空での成膜が可能なこと、また、原料ターゲットと基板の位置関係を変えるだけで多層膜の作製ができ、ガスの入れ替えが不要なことから有利である。その他にも  $H_2$  ガス分圧により膜内の水素濃度を 0 % から任意にコントロールできる特徴をもち、基礎的研究には利点となる。しかし、反応性スパッタリング法では、高エネルギー粒子による界面特性の低下が問題となり、プラズマダメージのない製法の開発が必要となる。また、膜内に非結合水素が混入すること、および、水素のダングリングボンド終端が不十分であることから、膜内への水素の導入過程を中心とした薄膜の成長様式および組織・構造の基礎的研究が望まれる。

以上の観点から、本研究ではヘテロ界面の特性の良い成膜方法としてスパッタリング法を採用し、 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiC:H}$  超格子薄膜を作製し、その構造と光・電気特性を明らかにすることを目的とした。まず、 $a\text{-Si:H}$  および  $a\text{-SiC:H}$  単層薄膜の成長様式・構造について、水素の挙動および薄膜の成長様式に重点を置いて検討した後、超格子薄膜を作製した。

以下各章の内容を簡単に述べる。

第 2 章では、Si ターゲットのスパッタリング用の Ar イオンガンと別に、膜内の水素の導入用として  $H_2$  イオンガンを備えたデュアルイオンビームスパッタリング装置を設計・試作し  $a\text{-Si:H}$  薄膜を作製した。 $H_2$  イオンガンより活性化した水素を膜成長表面に照射することによって、 $a\text{-Si:H}$  薄膜の構造と光・電気特性の制御を試みた。 $H_2$  イオンビームの特性をプラズマ発光分析等によって調べ、薄膜試料については、赤外線吸収、光学吸収端測定、直流電気伝導度測定を行うことによって、膜内への水素の導入と膜内の水素結合および光・電気特性との関連について検討した。

第 3 章では、高周波二極スパッタリング法によって作製した  $a\text{-SiC:H}$  薄膜について、オージェ電子分光分析 (AES) による組成分析、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた微視組織観察を行った。また、赤外線吸収、反跳粒子法 (ERDA) を用いた膜内の水素濃度の測定および熱処理による膜内水素の放出過程の観察を行うことによって、膜中の水素量と存在状態について調べた。さらに、光・電気特性と構造欠陥の関係について検討した。

第 4 章では、2 元同時励起高周波二極スパッタリング装置によって作製した  $a\text{-Si}/a\text{-SiC}$  超格子薄膜について、オージェ電子分光分析 (AES) による周期性の評価、化学エッチング液を用いた光学顕微鏡による微視組織の観察、また、X 線小角散乱法による各ヘテロ界面の急峻性の評価を行った。さらに、デュアルイオンビームスパッタリング装置によって作製した  $a\text{-Si:H}/a\text{-SiC:H}$  超格子薄膜についても X 線回折法によって超格子構造の評価を行った。

第 5 章では、2 元同時励起高周波二極スパッタリング装置によって作製した  $a\text{-Si}/a\text{-SiC}$  および  $a\text{-Si:H}/a\text{-SiC:H}$  超格子薄膜について、真空紫外光電子分光法 (UPS) および光学吸収端の測定により、バンド構造の測定を行った。また、光学ギャップの井戸層幅依存性を調べることによって量子サイズ効果の測定を行い、さらに、1 次元の箱形ポテンシャル井戸を仮定したモデルによる理論計算を用いて検討することによって井戸層内におけるキャリアの有効質量を求め、超格子薄膜の光・電気特性を評価した。

第 6 章は以上の総括である。



## 第 2 章

# a-Si:H 薄膜の構造および光・電気特性

### 2.1 緒 言

a-Si:H 薄膜の成長に活性化水素が大きな影響を与えることは最近多くの研究者によって報告されている [16] [17]。したがって、光・電気特性の良い薄膜を作製する場合、あるいは、薄膜の特性を制御する場合には膜成長表面への活性化水素の影響を解明する必要が生じてくる。

一般に使用されているプラズマ CVD 法においては  $\text{SiH}_4$  ガス、ないしは、 $\text{SiH}_4$  と  $\text{H}_2$  の混合ガスをプラズマ分解し基板上に堆積することによって薄膜を成長させる。この方法では、膜成長表面への活性化水素の照射量を変えるために  $\text{H}_2$  ガス分圧を増減すると、プラズマの状態が変化し  $\text{SiH}_4$  ガスの分解堆積にも影響が出てくる。すなわち、Si の堆積と薄膜成長表面への活性化水素の照射とを独立して制御することができない。一方従来のスパッタリング法においても、水素は  $\text{H}_2$  ガスの形で成膜室に導入し、Si ターゲットのスパッタリングに用いる Ar ガスとの混合ガスでプラズマを発生するため、水素ガス分圧を変えるとプラズマの状態が変化し、Si ターゲットのスパッタリング現象および基板への堆積に影響を及ぼすことになり、両者を独立して制御することはできない。したがって、薄膜成長表面における活性化水素の役割を調べるためには、Si の堆積と膜成長表面への活性化水素の照射を独立制御することのできる成膜装置による基礎的な研究が必要である。

そこで本研究では、Si ターゲットのスパッタリング用と別に、膜成長表面への活性化水素の照射用に  $\text{H}_2$  イオンガンを装備した、デュアルイオンビームスパッタリング装置を設計・試作した。この  $\text{H}_2$  イオンガンの条件を独立して変化することによって、薄膜成長表面における活性化水素の働きを調べ、薄膜の構造および光・電気特性への影響について検討した。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 デュアルイオンビームスパッタリング装置

本研究における a-Si:H 薄膜は、自家設計・試作したデュアルイオンビームスパッタリング装置を用いて作製した。一般にイオンビームスパッタリング法は、従来の高周波スパッタリング法などに比べて装置の構造が複雑であり工業的にはあまり実用されていない。しかし、成膜室がイオンガンの放電室と分離されていて高真空であることから、高周波スパッタリング法のような放電ガス等の膜への混入がなくなり、高純度の薄膜が得られる特徴がある。さらに高周波スパッタリング法と異なり、ターゲットにかかる負バイアスがなないので、スパッタされた正イオンのターゲットへの逆流、負イオンや電子のターゲット付近での加速が起こらない特徴がある。一方、イオンガンの電流値は通常のスputタリング装置の電流値と比べ小さいので成膜速度は遅いが、超薄膜や超格子多層薄膜の作製において膜厚制御が容易な点が長所と言える。以下、この装置の真空排気系、真空槽内の機構、カウフマン型イオンガンについて述べる。

a) 真空排気系 スパッタリング時に残留ガスが存在すると作製した膜に不純物として混入する恐れがあるため、成膜装置には dry な超高真空が是非とも必要である。また成膜中は、イオンガンから Ar および H<sub>2</sub> ガスを導入するため真空槽内の真空度が低下する。その際に起動圧限界に達しないよう十分大きい排気速度が要求される。図 2.1 にデュアルイオンビームスパッタリング装置の排気系の概略図を示す。油回転ポンプ (D-950DK 型) とターボ分子ポンプ (ULVAC 製、UTM-1500 水冷) の 2 つの排気ポンプを装備した。ターボ分子ポンプの排気速度は 1500 l/s であり、到達真空度とともに上記の条件を十分満たしている。

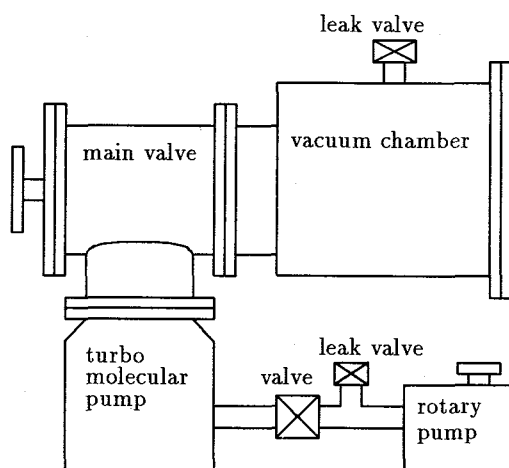


図 2.1 デュアルイオンビームスパッタリング装置の真空排気系

b) 真空槽内の機構 図 2.2 に、デュアルイオンビームスパッタリング装置の真空槽内の機構を示す。スパッタリングを行う真空槽は円筒形で容量は 73 l、また槽および内部装置の

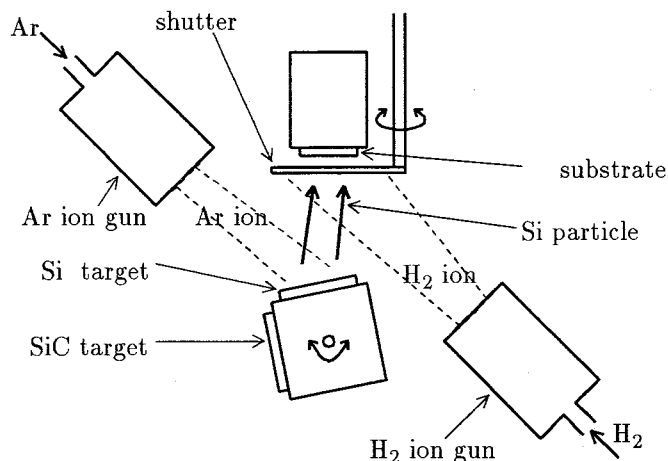


図 2.2 真空槽内の機構

材質にはガス放出の少ない18-8 ステンレス鋼を使用した。図中に示したように本装置には2基のイオンガンを装備している。ターゲット表面と45°の角度をもつ位置に設置したArイオンガンよりイオンビームを照射しターゲット材料をスパッタすると、スパッタ粒子はターゲット上方に水平に設置した基板表面に堆積し薄膜を形成する。また、基板表面と45°の角度に設置したアシスト用のH<sub>2</sub>イオンガンから成膜中の表面に水素のイオンビームを照射できる。ターゲットは水冷式で、焼結SiおよびSiCを装着しており回転式になっているので、最大異種4元素までの多層膜の作製が可能である。シャッターは成膜前のターゲット表面の不純物除去 (pre-sputtering) およびスパッタリングの安定するまでの間、基板表面をシールドするために設けてあり、シャッターの開閉は真空槽上蓋の回転導入端子によって行う。基板ホルダーは面内回転式 (回転速度: 0~10 rpm) で、裏に設けた基板加熱用ヒータによって最高450℃まで基板を昇温できる。

c) カウフマン型イオンガン カウフマン型イオンガンは磁場中を走行する電子による衝撃でガスを電離イオン化してプラズマを作りこのプラズマ中から多孔状のスクリーングリッドでイオンを高真空中に引き出すものである。本装置では、φ3 cm カウフマン型イオンガン (Iontech 製、3.0-1500-100) および同電源 (Iontech 製、MSP-3000FC) を2基装備している。図 2.3にイオンガンの内部構造およびイオンガンの電気系統を示す。

円筒形の放電室内に円筒のアノードと中心軸上にカソードフィラメントを配置し、マグネットにより磁場を軸方向に印加している。スクリーングリッドはフィラメントと同電位であり、負電位のアクセレレーターグリッドによってイオンビームが引き出される。フィラメントから放出された電子はカソード-アノード電位差分のエネルギーを持ち、中心軸に沿った方向の磁場により螺旋軌道を描きながらアノードに達する。ガスの電離イオン化を効率よく行うために電子の平均自由行程が放電室の寸法より充分大きくなるような低ガス圧で放電させる。磁場の強さおよび分布は、電子が必ず原子と衝突しイオン化や励起を行った後アノードに達するように設定されている。したがってイオンガン中のプラズマの状態はフィラメント電流、磁場の強さ、カソード-アノード電位、ガス圧などによって変化する。

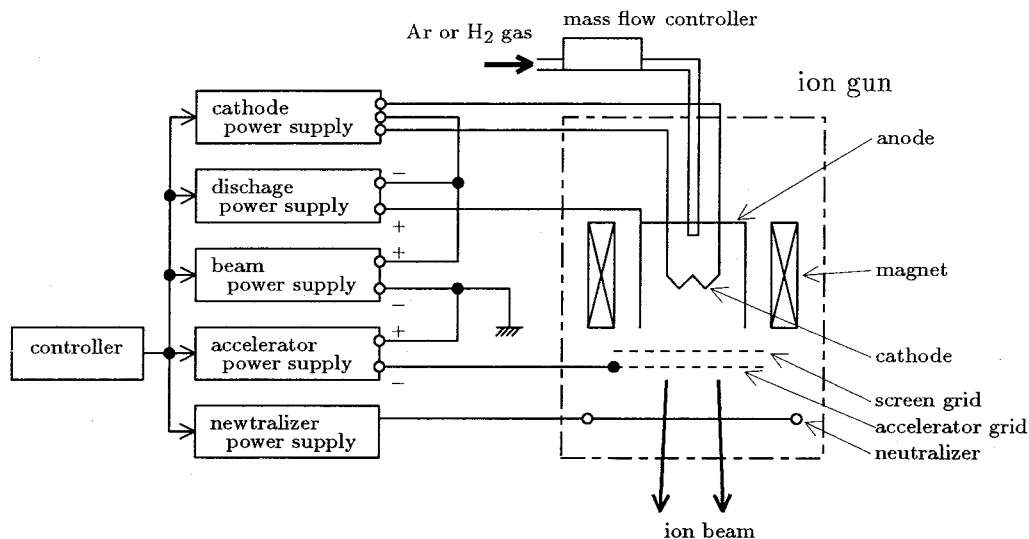


図 2.3 イオンガンの内部構造および電気系統

る。アクセレータグリッドによって引き出されたイオンビームはお互いの正電荷によりビームの径が広がってしまう。また、ターゲットが絶縁体の場合ターゲット表面に正電荷がたまり、スパッタリングが正常に行えなくなる。これを防ぐためにアクセレータグリッド前方にニュートライザを設置している。ニュートライザから熱電子を放出しイオンビームの正電荷を電氣的に中和させる。

Ar ガス用イオンガンのグリッドの設計には、

- ターゲット ( $\phi 75 \text{ mm}$ ) 内にビームが収まること
- イオンガン内部がプラズマを維持できる圧力 (数分の  $1 \text{ Pa}$  (数  $\text{mTorr}$ )) になること

を考慮した。その結果、 $\phi 25 \text{ mm}$  の範囲に  $\phi 1 \text{ mm}$  の穴 409 個を開けたグリッドを作製した。Ar 流量  $4.0 \text{ ccm}$  として、グリッド穴のコンダクタンスおよび成膜室の真空度を考慮してイオンガン内部の放電室の圧力を計算すると  $0.57 \text{ Pa}$  ( $4.3 \text{ mTorr}$ ) となりプラズマを安定維持できる。放電電圧は  $55 \text{ V}$  とした。一方、 $\text{H}_2$  ガス用イオンガンのグリッドは

- 基板全体に均一に照射できること
- イオンガン内部がプラズマを維持できる圧力 (数  $\text{Pa}$  (数十  $\text{mTorr}$ )) になること

を考慮して設計した。その結果、 $\phi 30 \text{ mm}$  の範囲に  $\phi 1 \text{ mm}$  の穴を 123 個持つグリッドにした。 $\text{H}_2$  ガス流量  $100 \text{ ccm}$  として計算すると、放電室の圧力は ( $8.0 \text{ Pa}$  ( $60 \text{ mTorr}$ )) となり、プラズマを安定して維持できる。放電電圧は  $85 \text{ V}$  とした。

### 2.2.2 a-Si:H 薄膜試料作製法

ターゲットには焼結シリコンを用い、基板には (111) Si ウェハ、コーニング#7059 ガラスの 2 種類を観察目的にあわせて使い分けた。これらの基板を、水、アセトン、水、セミ

表 2.1 a-Si:H 薄膜の作製条件

Target material	Si	
Substrate	glass (# 7059), Si wafer	
Substrate temperature	room temperature	
Ultimate pressure	$1.33 \times 10^{-6}$ Pa ( $1.0 \times 10^{-8}$ Torr)	
Ar partial pressure	$6.0 \times 10^{-3}$ Pa ( $4.5 \times 10^{-5}$ Torr)	
H <sub>2</sub> partial pressure	0.071 – 0.23 Pa ( $5.3 \times 10^{-4}$ – $1.73 \times 10^{-3}$ Torr)	
Ar ion gun		
Ar flow rate ( $Q_{Ar}$ )	4.0 ccm	
Beam voltage ( $V_{bs}$ )	1000 V	
Beam current ( $I_{bs}$ )	30 mA	
H <sub>2</sub> assist ion gun		
H <sub>2</sub> flow rete ( $Q_{H_2}$ )	80 – 140 ccm	
Beam voltage ( $V_{ba}$ )	150 V	
Beam current ( $I_{ba}$ )	15 mA	

コクリン、水、水、アセトン中で順に5分間ずつ超音波洗浄を行った後、基板ホルダーにセットし、油回転ポンプとターボ分子ポンプで排気する。槽内の真空度が $6.5 \times 10^{-5}$  Pa以下になった後、イオンガン用のArガス(純度99.999%)およびH<sub>2</sub>ガス(純度99.999%)をマスフローコントローラーを通じて導入する。ガス流量が安定した後、イオンガン暖機運転の後、電源を所望の条件に合わせる。10分間のpre-sputteringの後、可動シャッターを開け成膜を開始する。成膜の終了は可動シャッターを閉めることで行い、イオンガンにおけるビーム電圧および電流と真空槽の圧力を確認した後、電源を停止した。表2.1にa-Si:H薄膜の作製条件を示す。スパッタ用のArイオンガンの条件は一定として、アシスト用H<sub>2</sub>イオンガンにおけるH<sub>2</sub>ガス流量( $Q_{H_2}$ )を変えた。

試料の膜厚は、成膜時に固定治具によりマスクされていた部分と、成膜された部分との間にできた試料表面の段差を触針式粗さ計(Taylor-Hobson社製、Taly-surf IV型)を用いて測定した。さらに、可視光領域における薄膜試料表面の反射率の多重干渉による波長依存性より膜厚を計算し、正確な膜厚を得た。測定には、自記分光光度計(島津製作所製、UV-3100)を用いた。

図2.4に、アシスト用H<sub>2</sub>イオンガンビーム電圧 $V_{ba}=150$  V、ビーム電流 $I_{ba}=15$  mAの条件で作製したa-Si:H薄膜の膜厚と成膜時間の関係を示す。この図からスパッタリング時間と膜厚が比例関係にあることがわかり、この直線の傾きから薄膜成長速度は約0.080 nm/sと算出できた。他の作製条件の薄膜についても同様に膜厚は成膜時間に比例し、したがってそれぞれの成膜速度を求めることができた。また成膜速度には再現性があったので、膜厚の制御は成膜時間によって行った。

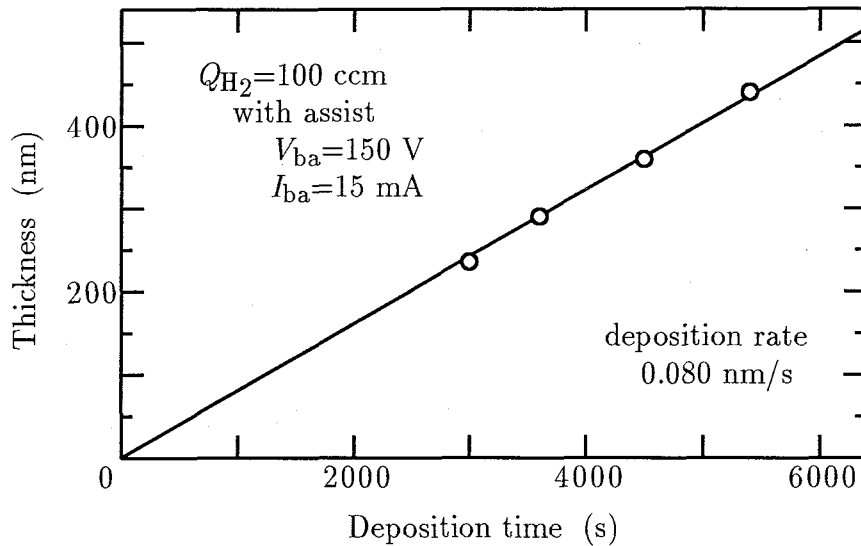


図 2.4 成膜時間と a-Si:H 薄膜の膜厚との関係

### 2.2.3 プラズマ発光分光法

現在、太陽電池用材料などに用いられている Si 系のアモルファス半導体は、一般に各種 CVD 法によって作製されている。これは  $\text{SiH}_4$  などの原料ガスをプラズマ中などで分解することによってラジカルを生成して、基板の上に堆積させるものである。これらのラジカルには発光性のものが多いため、反応ガスの放電プラズマの発光スペクトルを調べることによって、種々のラジカル種の存在の有無や、その相対濃度の変化を調べることができる [18] [19]。したがって、アモルファス半導体の成長機構を明らかにすると共に、工業的にその品質をモニターするという観点からも成膜時のプラズマの発光分析は重要かつ有効な方法と言える。

本研究では、Ar ガスによるイオンビームで Si ターゲットのスパッタリングを行い、 $\text{H}_2$  ガスによるイオンビームで Si 薄膜の水素化を行った。この方法によって作製した a-Si:H 薄膜の作製条件と水素化の機構についての研究例は少なく、その成長過程は明らかにされていない。そこで、水素原子ラジカルおよび水素分子ラジカルはいずれも発光性であるため [20]、イオンビーム中のラジカル量と薄膜作製条件との関連を調べた。測定系のブロック図を図 2.5 に示す。イオンビームからの発光をチャンバー側部に設けた石英窓から取り出し、それをレンズによって集光し、スキャンコントローラ内蔵の分光器 (JOBINYVON 製、H-20) によって分光して、光電子増倍管 (浜松ホトニクス製、R268) により検出した。

### 2.2.4 赤外線吸収測定法

膜内に取り込まれた水素は Si と結合し、 $\text{SiH}$ 、 $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiH}_3$ 、 $(\text{SiH}_2)_n$  チェインなどのグループとしてネットワーク中に組み込まれていることが赤外吸収法によって確かめられている。このような水素結合状態が a-Si:H 薄膜の物性に大きな影響を及ぼす [21] ことから、a-Si:H 薄膜内の水素の結合状態を調べることは、薄膜の構造と物性の関係を知る上で大変

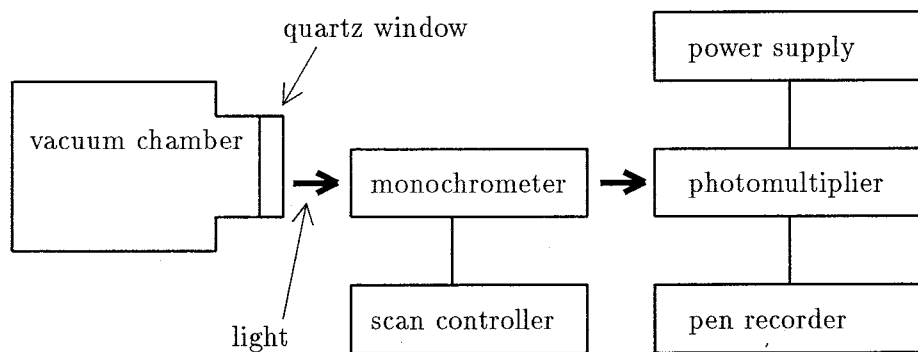


図 2.5 プラズマ発光分光分析系のブロック図

有効な手法である。さらに、膜内の水素含有量を簡便に調べる手段としても赤外線吸収測定は有効である。

赤外線吸収測定における、各  $\text{SiH}_n$  の結合状態に対応する振動型および吸収波数を表 2.2 に示す [20]。a-Si:H 薄膜は非晶質構造のため、実際の吸収スペクトルではそれぞれのピークがブロードで重なり合ったものになる。

表 2.2  $\text{SiH}_n$  結合の振動型と吸収波数 [20]

Configuration	Type	Vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )
SiH	stretch	2000
	bend	630
$\text{SiH}_2$	stretch	2090
	scissors bend	880
	rock	630
$(\text{SiH}_2)_n$	stretch	2090-2100
	scissors bend	890
	wag	845
	rock	630
$\text{SiH}_3$	stretch	2140
	symmetric deformation	907
	degenerate deformation	862
	rock	630

この吸収ピークの積分強度は膜内に含まれる結合水素量と比例関係にあることが  $^{15}\text{N}$  を用いた共鳴核反応法による結果から証明されている [22]。より簡便な水素の定量法として、 $2000\text{ cm}^{-1}$  または  $2090\text{ cm}^{-1}$  に現れる SiH または  $\text{SiH}_2$  ユニットの伸縮 (stretch) モードによる赤外吸収係数の積分強度を用いる方法がある。水素化された Si 薄膜内の水素原子は、SiH 振動子の分極効果を通して赤外誘電率の変化に寄与する。その虚数部分が赤外吸収係

数  $\alpha(\omega)$  を与え、水素濃度 ( $N_H$ ) と次の式で結ばれる [23]。

$$N_H = K \frac{(1 + 2\varepsilon)^2 \sqrt{\varepsilon}}{9\varepsilon} \cdot \frac{N_A}{\frac{\Gamma}{\zeta}} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.1)$$

ここで、 $K$  は補正係数、 $\varepsilon$  は膜の比誘電率 (a-Si:H 薄膜では  $\varepsilon=12$ )、 $N_A$  はアボガドロ数、 $\frac{\Gamma}{\zeta}$  はガス状のシリコンハイドライド (水素化シリコン) の赤外吸収帯に対する積分吸収強度で、 $\text{SiH}_4$  ガス ( $\zeta=4$ ) に対して  $\frac{\Gamma}{\zeta}=3.5$  となり、 $\text{SiH}$ 、 $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiH}_3$  結合に対しても同じ値を仮定する。核反応による水素の絶対定量と (2.1) 式で得られる  $N_H$  の比較から、補正係数  $K$  として 0.5 を用いればよいと考えられている。したがって、a-Si:H 薄膜では伸縮モードに対して (2.1) 式は次のように書ける [22]。

$$N_H = A_s \times \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.2)$$

ただし  $A_s = 1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  の値が用いられている。この (2.2) 式を用いることで、赤外線吸収測定から  $N_H$  を求めることができる。

実際のスペクトル測定には、Si ウェハ基板上に成長させた a-Si:H 薄膜を試料とし、基板と同一の Si ウェハを参照試料として、2 ビーム法により基板からの情報を引き去ることによって薄膜のみのスペクトルを得た。使用した分光器は、日立製 FT-IR、Perkin Elmer 225 Grating Infrared Spectrophotometer であった。

## 2.2.5 光学吸収端測定法

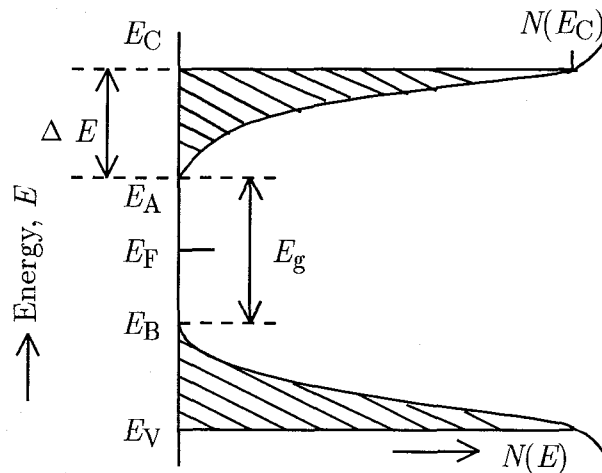


図 2.6 非晶質半導体のバンド構造

非晶質半導体では、構造の不規則性および結合のゆがみのため結晶半導体で定義されるようなバンド構造は厳密には成り立たず、図 2.6 に示すようにバンド端がすそを引いた形になる [24] [25]。図の縦軸はエネルギー  $E$ 、横軸は状態密度  $N(E)$  であり、 $E_V$ 、 $E_C$  はバンド端、 $E_A$ 、 $E_B$  はすそのエネルギー準位を示している。また、 $E_F$  はフェルミレベルである。



このようにすそを引いたバンド構造において、簡単のために放物線型のバンド端を仮定すると、吸収係数  $\alpha(\omega)$  は次の式で与えられる [26]。

$$\alpha(\omega) = \frac{B}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_g)^2 \quad (2.3)$$

ここで、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 、 $h$  はプランク定数である。また、 $E_g$  は光学ギャップの大きさであり、図 2.6 の  $E_A - E_B$  に対応する。 $B$  は比例定数である。

実験結果より得られる光学吸収スペクトルを図 2.7 に示す様に横軸を  $\hbar\omega$ 、縦軸を  $(\alpha\hbar\omega)^{\frac{1}{2}}$  の形としてプロットし、その直線部分に (2.3) 式をあてはめると、 $E_g$  は  $\hbar\omega$  軸と直線の交点から、 $B$  値は傾きの 2 乗から求めることができる。さらに (2.3) 式中の  $B$  値はバンド端  $E_C$  における状態密度  $N(E_C)$ 、バンド端の幅  $\Delta E = E_C - E_A$  との間に次式の関係がある [27]。

$$B \propto \frac{N(E_C)}{n \Delta E} \quad (2.4)$$

ここで、 $n$  は屈折率である。ところが、 $N(E_C)$  ならびに  $n$  の値は構造によらずほぼ一定の値をとるものである。よって、 $B$  値はバンド端の幅  $\Delta E$  におもに依存することになる。この  $\Delta E$  は構造の不規則性およびボンドのゆがみに起因するとされており、非晶質半導体の原子構造を考える上で重要な値である。

本研究における光学吸収スペクトルの測定には自記分光光度計 (島津製作所製、UV-3100) を用い、測定波長範囲は 290~2000 nm とした。

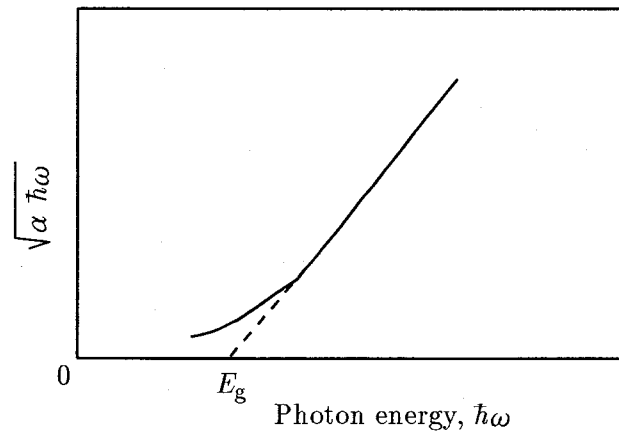


図 2.7 典型的な  $(\alpha\hbar\omega)^{\frac{1}{2}}$  対  $\hbar\omega$  プロット

## 2.2.6 直流電気伝導度測定法

アモルファス半導体や微結晶半導体の直流電気伝導には活性化型伝導や局在準位間のホッピング伝導があることが知られており [28]、伝導機構は薄膜の構造と密接な関係がある。

本研究では、試料としてガラス基板上に作製した a-Si:H 薄膜に Cr を表面電極として蒸着したものをを用いた。伝導度測定を実行する前に試料の  $I-V$  特性を調べ、Cr 電極と薄膜

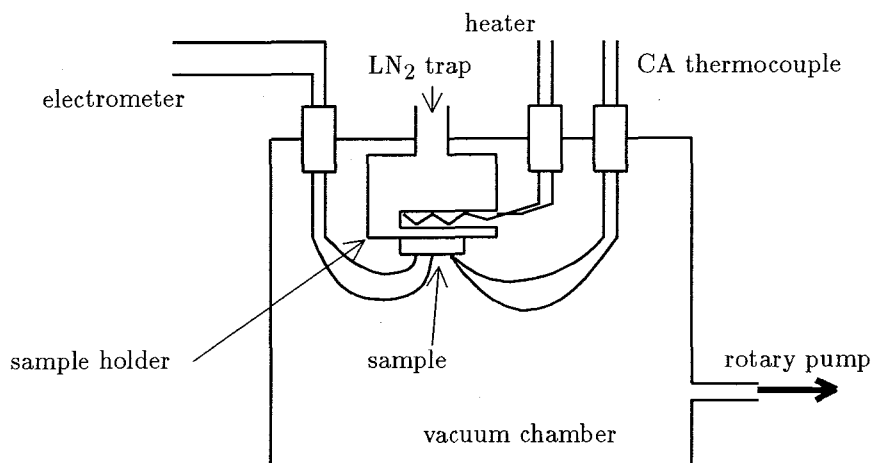


図 2.8 伝導度測定装置の概略

試料とのオーミック接触がとれているのを確認した。伝導度測定は 123~433 K の温度範囲で、試料の酸化および露が付くのを防ぐために真空中で実行した。図 2.8 は測定装置の概略を示したものである。試料をホルダーに固定した後、真空槽を油回転ポンプによって排気しながら測定した。試料温度は、液体窒素によって冷却した後ホルダーに取り付けたヒーターによって徐々に加熱し、試料のすぐ横に設置した CA (クロメル-アルメル) 熱電対によって測定した。伝導度は Cr 電極に取り付けた導線を通じてエレクトロメータ (ADVANTEST 製、TR8652) で 20 V を印加して流れる電流を測定し、次式を用いて伝導度  $\sigma$  を算出した。

$$\sigma = \frac{I \cdot l}{V \cdot d \cdot W} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}) \quad (2.5)$$

ここで、 $l$  は電極間の距離 (0.2 mm)、 $d$  は試料の膜厚、 $W$  は電極の幅 (10 mm)、 $V$  は印加電圧 (20 V)、 $I$  は測定された電流である。

## 2.3 アシスト用 H<sub>2</sub> イオンガンの特性と膜質への影響

本研究では、アシスト用 H<sub>2</sub> イオンガンを用いて活性化した水素を膜成長表面に直接照射することにより、薄膜内に直接水素を導入している。本節では、アシストの有無による膜特性の違いを調べた結果について述べる。

### 2.3.1 H<sub>2</sub> イオンガンのイオン電流

まずイオンガンの特性を知るために基板表面におけるイオン電流を測定した。図 2.9 に水素ガス流量  $Q_{\text{H}_2}$  を変化させたときのイオン電流の測定結果を示す。1 cm<sup>2</sup> の円形穴を持つ電流測定用のプローブを基板の位置に設置して測定した。イオンガン電源の条件は成膜時と同じビーム電圧  $V_{ba} = 150$  V、ビーム電流  $I_{ba} = 15$  mA とした。また、真空槽内の圧力を成膜時と同じにするため、Ar 流量  $Q_{\text{Ar}} = 4.0$  ccm を真空槽内に導入した。イオンガンの

ビーム電流を一定にして測定したが、 $Q_{H_2}$  が 120 ccm 以下の領域でイオン電流が減少している。図 2.10 に  $H_2$  ガス流量を変化させたときの真空槽における総圧力を示す。 $Q_{H_2}$  の増加に伴って真空槽内の圧力も増加することがわかる。真空槽の圧力変化によって、アクセラレータグリッドの引き出し穴におけるプラズマのシース形状が変化し、イオンビームの広がり方が変化したことによって基板表面におけるイオン電流が若干変化したと考えられる。また、 $10^{-1}$  Pa における平均自由行程は 10 cm 程度であり、イオンは基板に到達するまでの間に他の粒子に衝突する。このとき 2 次イオンを生じるので、圧力の増加によって基板におけるイオン電流が若干増加したとも考えられる。

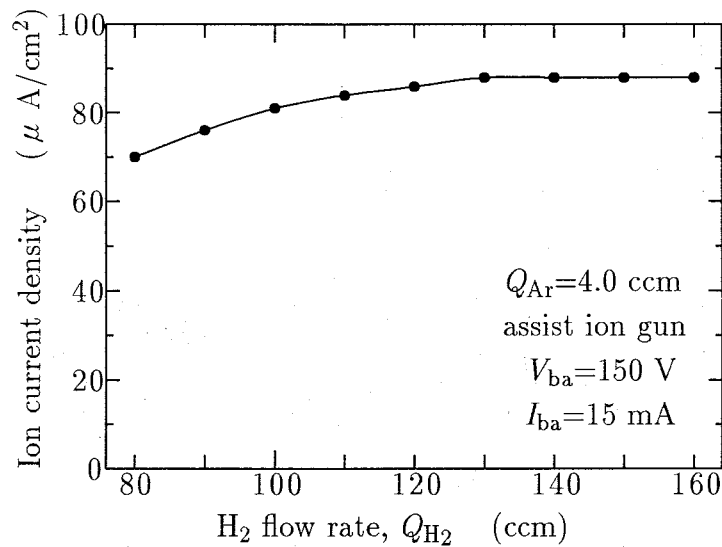


図 2.9 基板表面における  $H_2$  イオン電流

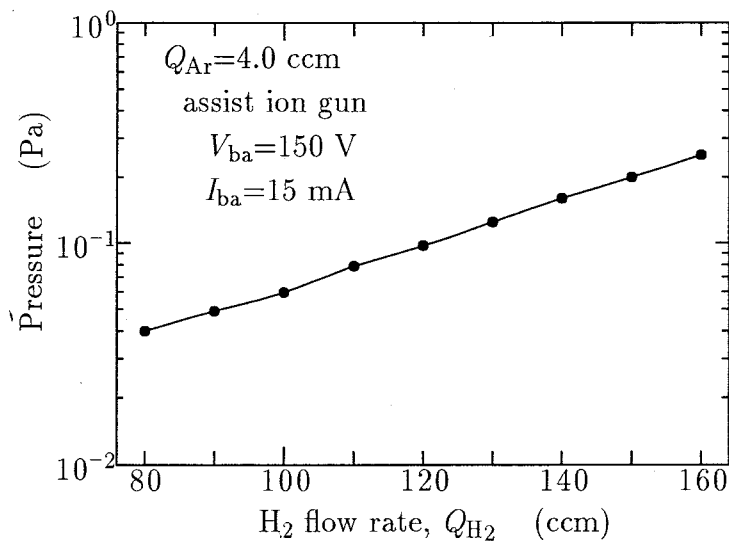


図 2.10  $H_2$  ガス流量を変化した時の真空槽の圧力

### 2.3.2 H<sub>2</sub> イオンビームの発光スペクトル

イオンガンは、アクセレータグリッドを負電位にすることによってイオンを引き出すものであるが、イオンガン内に存在する水素ラジカルも差動排気によって真空槽内に引き出され基板に到達する。また、真空槽内での活性粒子の衝突によって2次的に水素ラジカルの発生が予想される。本項では、H<sub>2</sub> イオンビームの発光スペクトルを測定することによって、ビーム中のラジカル量を調べた結果について述べる。

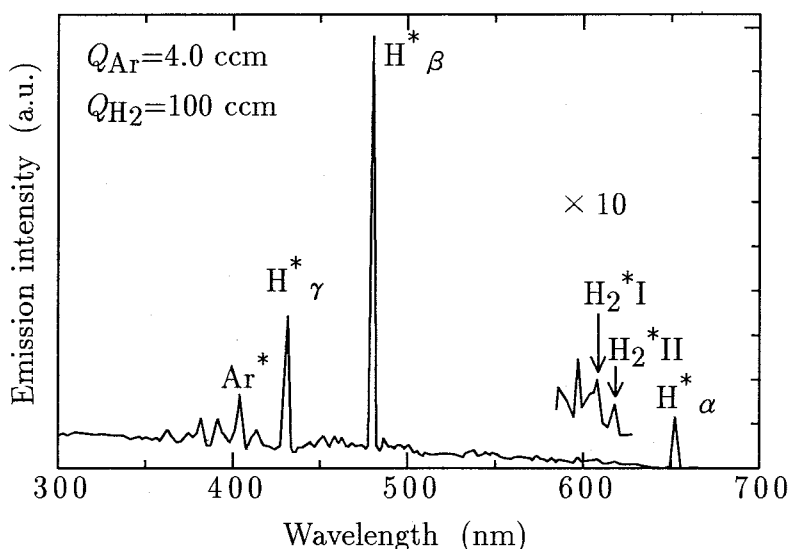


図 2.11 水素イオンビームからの典型的な発光スペクトル

図 2.11 に、 $Q_{H_2}=100$  ccm における典型的な発光スペクトルを示す。なお、 $Q_{Ar}=4.0$  ccm とし、真空槽内の総圧力は  $5.6 \times 10^{-2}$  Pa ( $4.2 \times 10^{-4}$  Torr) であった。図中に水素原子ラジカルからの発光である 3 つのピークが観察できる。これらは、Balmer 系列線 ( $H_\alpha$  線、 $H_\beta$  線、 $H_\gamma$  線) の発光であり、それぞれ  $3d^2D$ 、 $4d^2D$ 、 $5d^2D$  から  $2p^2P^0$  への遷移によるもので、発光波長は 652、486、434 nm である。また、350~650 nm あたりまで水素分子ラジカル ( $H_2^*$ ) のブロードな発光ピーク [21] [34] が観察できる。その中でも 600 nm 付近に特徴のある 2 つのピーク ( $H_2^* I$ 、 $H_2^* II$ ) がある。このことから、アシスト用イオンガンからのビーム中に、水素原子ラジカルおよび水素分子ラジカルが生成されていることがわかる。さらに、415 nm に Ar ラジカル ( $Ar^*$ ) の発光も見られる。これは、真空槽内に存在する Ar 原子に各種活性水素が衝突し、励起してできたものと考えられる。

次に、 $Q_{H_2}$  をパラメータとして発光分光を行い、ビーム中のラジカル量の変化を調べた。図 2.11 中の  $H_\alpha^*$ 、 $H_\beta^*$ 、 $H_\gamma^*$ 、および、 $H_2^* I$ 、 $H_2^* II$  の強度の変化をそれぞれ、図 2.12(a)、(b) にまとめて示す。(a) より、いずれの水素原子ラジカルも  $Q_{H_2}$  の増加に伴い単調に増加することがわかる。a-Si:H 薄膜の成長表面に水素を供給する際、Si 原子と結合させるには  $H_2$  分子の結合を切って H 原子にする必要がある。すなわち、水素原子ラジカルであることが望ましい。水素流量は大きいほど水素原子ラジカルが多いので効率よく Si と結合できると予想できる。一方、(b) の水素分子ラジカルは  $Q_{H_2}$  を増すにつれて一旦減少し 120 ccm で

最小値をとる。水素原子ラジカルと水素分子ラジカルの比率で考えると、水素原子ラジカルは、 $Q_{H_2} = 120$  ccm のときが一番大きくなると言える。

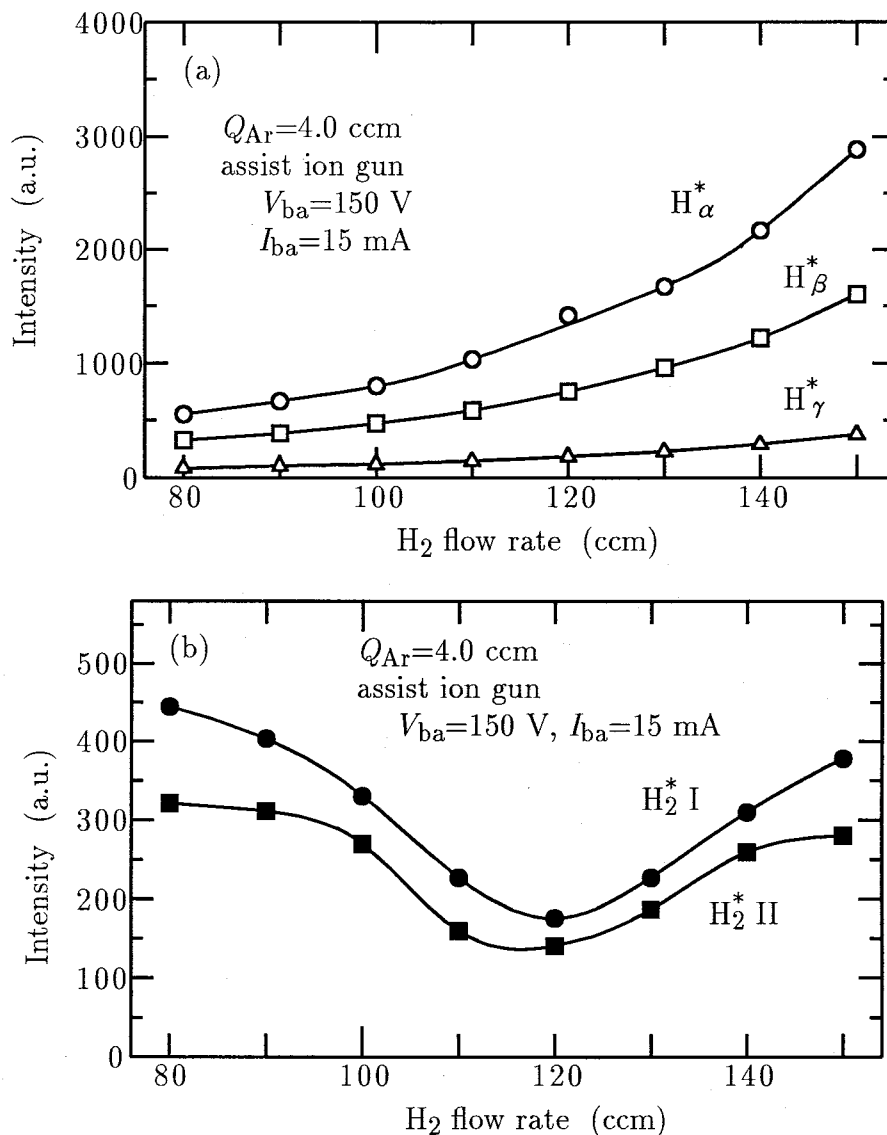


図 2.12 水素ガス流量 ( $Q_{H_2}$ ) に対するラジカルの発光強度の変化

### 2.3.3 光学吸収端測定結果

非晶質半導体の光学ギャップ  $E_g$  は (2.3) 式によって定義される。したがって、図 2.6 に示したバンドモデルにおいてエネルギー  $E_V$  から  $E_C$  までに含まれる欠陥準位は、 $E_g$  に大きく影響する。このうち深い準位としてはダングリングボンドに対応する準位、浅いバンドすそには結合距離・結合角のゆらぎに起因する準位がある。よって薄膜の  $E_g$  は、膜の構造に深い関係があることがわかる。

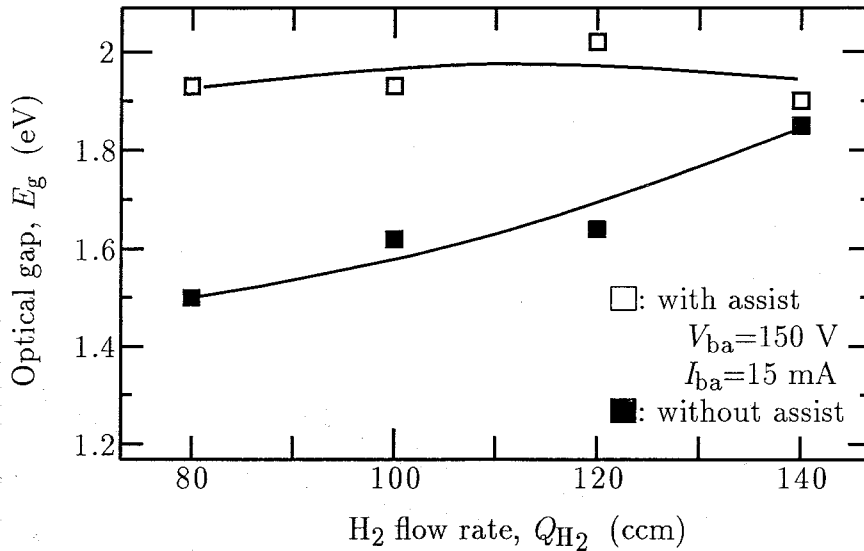


図 2.13 光学ギャップ ( $E_g$ ) と水素ガス流量 ( $Q_{H_2}$ ) の関係

図 2.13に  $E_g$  の測定結果をまとめて示す。横軸は  $H_2$  ガス流量 ( $Q_{H_2}$ ) を示しており、□ は  $H_2$  イオンガンによるアシストを行ったもの、■ は行わなかったものである。アシストを行わずに作製した a-Si:H 薄膜では、 $Q_{H_2}$  を増すにつれて  $E_g$  が単調に増加していることがわかる。一方、アシストを行いながら作製した a-Si:H 薄膜ではどれも 1.9 eV を越えており、水素流量が 120 ccm の時に最大値 2.02 eV をとった。

次に、 $B$  値を図 2.14に示す。アシスト無しの a-Si:H 薄膜では  $Q_{H_2}$  を増すにつれて  $B$  値は増加している。 $B$  値は (2.4) 式に示したように、バンドすその幅 ( $\Delta E = E_C - E_A$ ) の逆数に比例するから、 $B$  値の増大はバンドすその欠陥密度の減少に対応し、 $E_g$  増大の要因となる。これは、図 2.13 の  $E_g$  の変化と矛盾しない。また全般に、アシスト有りの方がアシスト無しに比べて  $E_g$ 、 $B$  値ともに高い値を示している。すなわち、水素イオンガンによるアシストによって、バンドすその欠陥密度が減少しギャップ長が増加したことを表している。前項の結果と合わせると水素原子ラジカルの比率が大きいほどその効果が大きいといえる。

### 2.3.4 直流電気伝導機構

一般にアモルファス半導体の電気伝導過程は活性化型伝導と局在準位間の広範囲ホッピング伝導とがあり、伝導機構は薄膜の構造と密接な関係がある [35]。伝導機構によって伝導度  $\sigma$  の温度依存性は異なり、活性化型の場合次式で表せる。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (2.6)$$

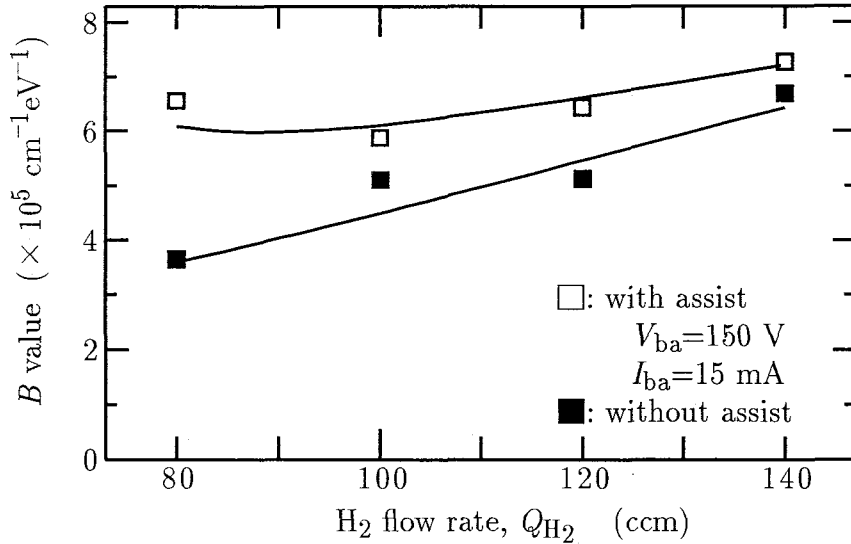


図 2.14  $B$  値と水素ガス流量 ( $Q_{H_2}$ ) の関係

ここで、 $E_0$ : 活性化エネルギー、 $\sigma_0$ : 定数、 $k$ : ボルツマン定数、 $T$ : 絶対温度である。一方、広範囲ホッピング伝導の場合次式で表せる。

$$\sigma = \sigma_h \exp\left(-\frac{S}{T^{\frac{1}{4}}}\right) \quad (2.7)$$

ここで、 $\sigma_h$ 、 $S$  は状態密度などによって決まる定数である。以上より、直流電気伝導度の温度依存性から伝導機構がわかる。

図 2.15 に、本研究で測定した a-Si:H 薄膜の典型的な直流電気伝導度の温度依存性を示す。縦軸を  $\sigma$  の常用対数、横軸を絶対温度の逆数  $\frac{1}{T}$  として示した。アシスト有りの試料の方が全領域において伝導度が小さくなっている。これは、アシスト用イオンガンから水素を供給することによって膜の構造不規則性が緩和されたため局在準位密度が減少したことを意味し、比較的良質な a-Si:H 薄膜が得られたと考えられる。もし、伝導機構が活性化型であるならば (2.6) 式に従い、図中のプロットは一本の直線に乗るはずである。ところが、高温側と低温側の 2 つの領域で傾きの異なる直線が引けることから、伝導機構は活性化型であるが、温度領域によって活性化エネルギーの異なる 2 つの型があることがわかる。(2.6) 式に従ってこの活性化エネルギー ( $E_h$ 、 $E_l$ ) を求め図中に示した。

図 2.16 に示すようなバンド構造 [31] を考えると、活性化型伝導において活性化エネルギーの異なる (a)~(c) のような 3 つの機構が考えられる。ここでは簡単のために正孔による伝導は考えずに電子による伝導のみを考える。

(a) バンド伝導 この伝導は一般の導体で起きているように、熱的に伝導体に励起された少数の電子によるものである。この場合、活性化エネルギー ( $E_{01}$ ) は

$$E_{01} = E_C - E_F \quad (2.8)$$

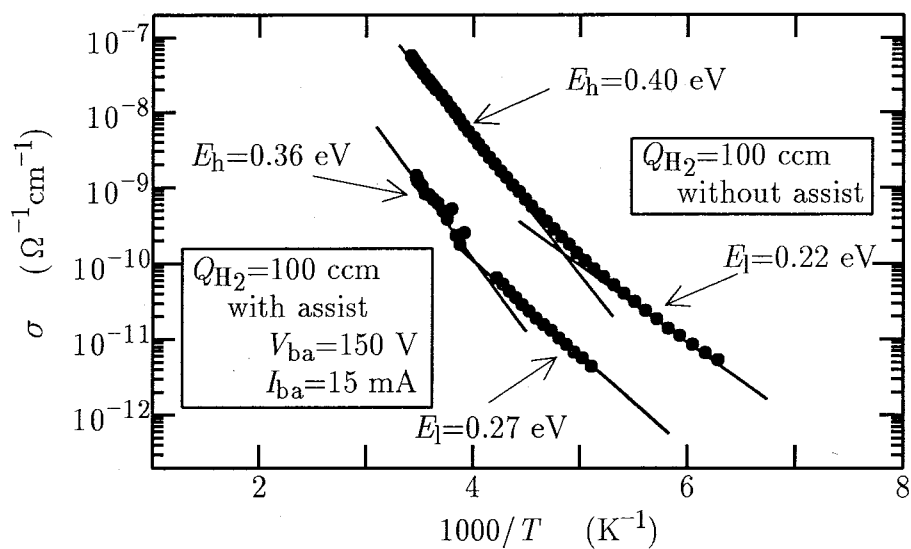


図 2.15 直流電気伝導度の温度依存性

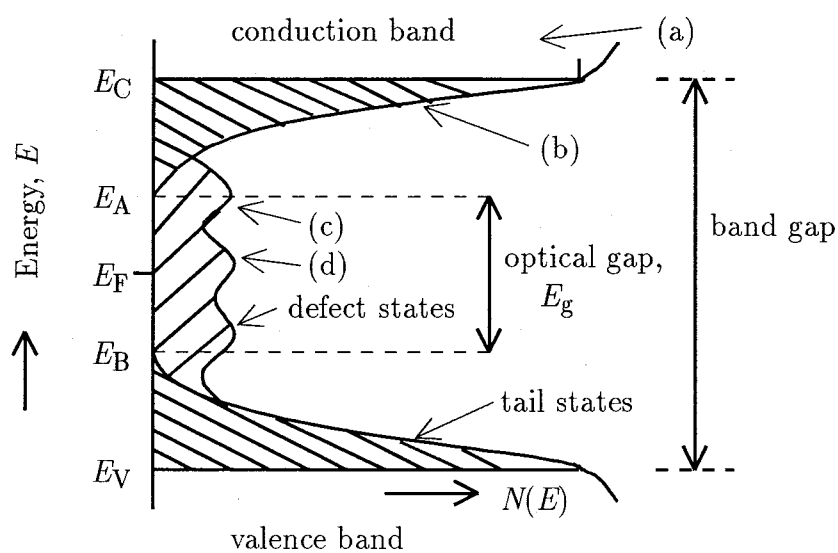


図 2.16 アモルファス半導体のバンド構造



と表されフェルミレベル ( $E_F$ ) から伝導体の底 ( $E_C$ ) へ電子を励起するのに必要なエネルギーである。

(b) バンドすそでの伝導 アモルファス半導体では、図 2.16に示したようにギャップ内に準位が数多く存在している。ダングリングボンドによる欠陥準位はギャップ中央付近に、結合のひずみによる欠陥準位はバンド端付近のすそに作られる。このすそに存在する準位のうちで最も距離の近接した準位の間をフォノンの吸収・放出を伴って移る (ホッピングする) ことで、電気伝導が行われる [32]。この伝導の活性化エネルギー ( $E_{02}$ ) は

$$E_{02} = E_A - E_F + W_1 \quad (2.9)$$

と表せる。 $E_A - E_F$  が電子をフェルミレベル ( $E_F$ ) からすその下端 ( $E_A$ ) へ励起するのに必要なエネルギーであり、 $W_1$  はすそ状態中でホッピングする準位間のエネルギー差である。

(c) フェルミレベル近傍での最近接ホッピング伝導 フェルミレベル近傍でも前述のホッピングによる伝導が起こり、その活性化エネルギー ( $E_{03}$ ) は

$$E_{03} = W_2 \quad (2.10)$$

と表せる。ここで  $W_2$  は欠陥準位中でホッピングする2つの準位間のエネルギー差である。

さらに、広範囲ホッピングはフェルミレベル近傍の欠陥準位間のホッピング ((d)) であるが、距離的に最近接な準位間をホッピングするのではなく、距離的には離れていてもエネルギー差  $W_2$  の小さな離れたサイト間を移動するものであり (2.7) 式に示したように伝導度の温度依存性が異なる。

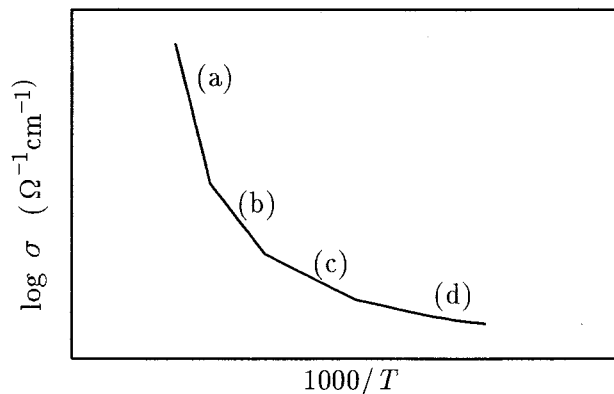


図 2.17 理想的な伝導度の温度依存性

以上のように、伝導度の温度依存性は図 2.17に示すように4つの部分に分かれる。本研究で作製した a-Si:H 薄膜の直流電気伝導は図 2.15で見られたように、活性化型で高温側と低温側の2つの温度領域に分かれた。この2つは (a)~(c) のうちのいずれかにあたる。高温側と低温側の活性化エネルギーはそれぞれ約  $E_h=0.4$  eV、 $E_l=0.2$  eV 程度であった。前項で述べたように  $E_g$  は約 2 eV であったので、バンド伝導の活性化エネルギー  $E_{01}$  は、 $E_h$ 、

$E_l$ と一致しない。また、a-Si:Hにおいてバンドのすそでのホッピング伝導の活性化エネルギー  $E_{02}$  が約 0.5 eV であったという報告がある [33] ことと、(a)(b)(c) の順に高温側で起こるので  $E_h$  が  $E_{01}$  より小さく  $E_{02}$  に近い値をとることから、本研究において測定した伝導は高温側については (b) のバンドすそでの伝導であり、低温側については (c) のフェルミレベル近傍での最近接ホッピング伝導であるとわかる。したがって、

$$E_h = E_{02} = E_A - E_F + W_1 \quad (2.11)$$

$$E_l = E_{03} = W_2 \quad (2.12)$$

となる。

伝導度は、その伝導に寄与したキャリア密度とキャリアの易動度の積に等しい。そのため、伝導度の大小から、キャリア密度やキャリア易動度を評価することができる。低温域に見られるホッピング伝導域では、その伝導メカニズムからキャリア易動度による変化はあまり期待できないため、伝導度は主としてキャリア密度によって左右される。真性の a-Si:H 薄膜に対する測定では試料間での本来持っているキャリア数に違いがないため、ホッピング伝導度の差はホッピングのサイトとなる欠陥準位数の差に比例すると考えられる。つまり、室温におけるホッピング伝導領域での伝導度が小さい試料の方が電氣的に活性な欠陥準位が少ない [29]。それに対して高温域で見られるバンド伝導では、その活性化エネルギーが同じであればキャリア密度も同じとみなせるため、伝導度はキャリア易動度に大きく影響を受け、キャリア易動度の大きいものほど伝導度は大きくなる [30]。本研究で作製した a-Si:H 薄膜が真性半導体であると仮定すると、室温での電気伝導は電氣的に活性な欠陥準位によると考えられる。

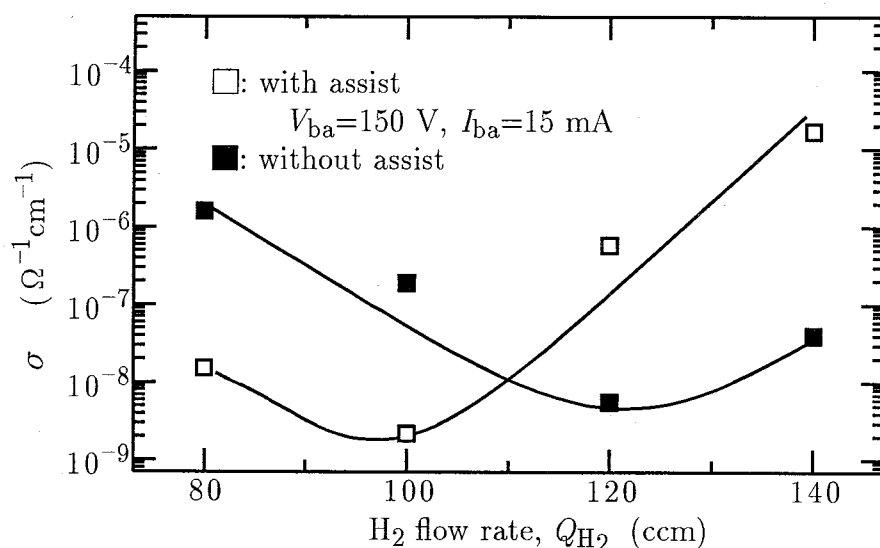


図 2.18 室温における直流電気伝導度と水素ガス流量 ( $Q_{H_2}$ ) の関係

図 2.18 に各  $H_2$  ガス流量 ( $Q_{H_2}$ ) で作製した a-Si:H 薄膜の室温での直流電気伝導度 ( $\sigma$ ) を示した。アシスト無しで作製した試料では、 $Q_{H_2} = 120$  ccm の時が最小値  $5.6 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

をとる。一方アシスト有りで作製した試料では、 $Q_{H_2}=100$  ccm でさらに小さい値  $2.2 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  をとる。したがって、 $Q_{H_2}=100$  ccm でアシストしながら作製した試料が最も伝導に寄与する欠陥準位が少なく電気特性が良いといえる。また、 $Q_{H_2}=80$  および  $100$  ccm で作製した試料では、アシスト有りの方が  $\sigma$  は 2 桁小さい。これは、前項で述べた  $E_g$  および  $B$  値の増加から、バンドすその浅い欠陥準位の減少を推測した結果を支持する。ところが、 $Q_{H_2}=120$  ccm 以上で作製した試料では、アシストによって室温における直流電気伝導度 ( $\sigma$ ) は逆に 2 桁程度増加している。 $E_g$  および  $B$  値の増加からバンドすその欠陥密度は減少していることが確認されているので、この伝導度の増加はバンドすその欠陥準位の増加によるものではないことがわかる。したがって考えられることは、これらの条件で作製した a-Si:H 薄膜が膜内に過剰に存在する水素によって多少 n 型か p 型になっていることである。

### 2.3.5 膜内の水素の結合状態と濃度

赤外線吸収スペクトルには a-Si:H 薄膜内の Si と H の結合に起因するピークが現れる。このうち、 $2000 \text{ cm}^{-1}$  付近の Si-H<sub>n</sub> 結合の伸縮モードに起因したピークに関して調べた結果を述べる。

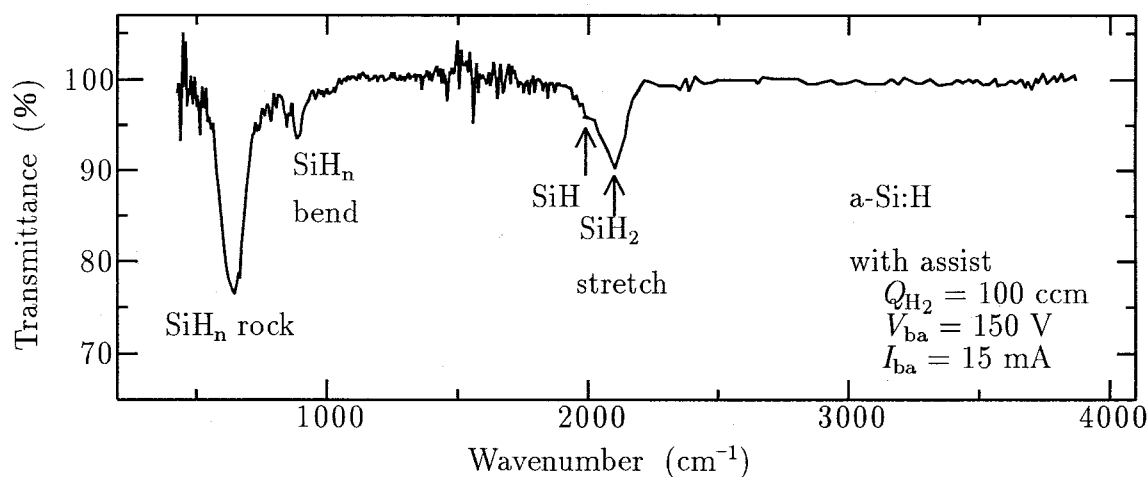


図 2.19 典型的な赤外線吸収スペクトル

図 2.19 に a-Si:H 薄膜から得られた典型的な赤外線吸収スペクトルを示す。これは  $Q_{H_2}=100$  ccm で作製した試料の結果である。 $2090 \text{ cm}^{-1}$  付近にピークがあり Si に H が 2 個結合した  $H_2$  結合が優勢であることがわかる。また  $2000 \text{ cm}^{-1}$  に肩がみられることから SiH 結合の存在が確認できる。(2.2) 式に示したように、a-Si:H 薄膜内における Si と結合した H の濃度 ( $N_H$ ) は、各試料の吸収係数のピークの積分強度から求めることができる。この  $2000 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークの積分強度から求めた  $N_H$  を図 2.20 に示す。アシスト無しの試料では  $Q_{H_2}$  が増すにつれて水素濃度も増加している。これは前に述べた  $E_g$  および  $B$  値の増加に対応している。すなわち、 $Q_{H_2}$  を増すことにより膜内に取り込まれる Si と結合した H が増加し、その結果構造が緩和されることによってバンドすその幅が減少し、 $E_g$  および  $B$

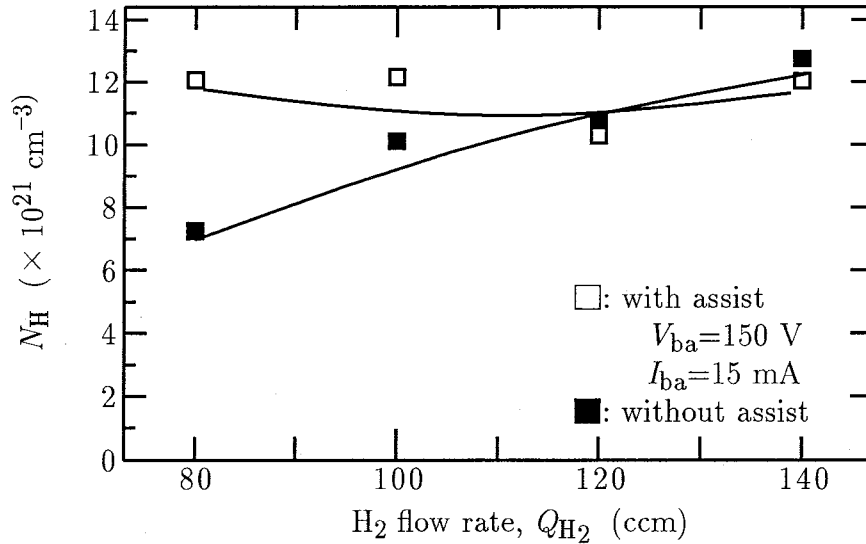


図 2.20 Si と結合した水素の濃度と水素ガス流量 ( $Q_{H_2}$ ) の関係

の増加につながったと考えられる。一方アシスト有りの試料は 80 および 100 ccm では  $N_H$  が増加しているのに対して、120 ccm 以上ではアシストの有無による変化はほとんどない。したがって、Si と結合した水素の濃度のみでは膜の特性が決まらないことがわかる。

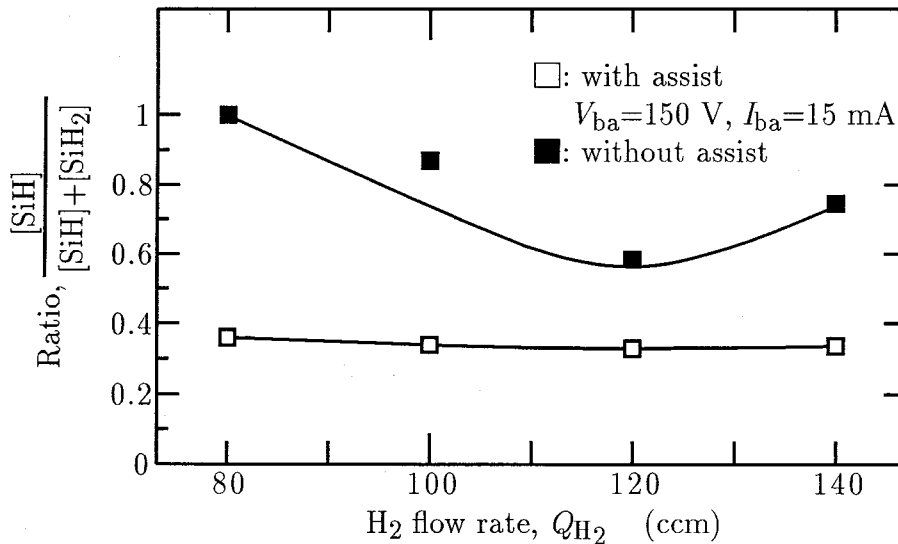


図 2.21 SiH 結合濃度の割合

さらにこの吸収ピークを解析するために、図 2.19に示したように、 $2000\text{ cm}^{-1}$  と  $2090\text{ cm}^{-1}$  にそれぞれ現れる、SiH 結合および SiH<sub>2</sub> 結合の 2つのピークを分離してその割合を求めた。図 2.21に、SiH 結合による吸収強度の SiH、SiH<sub>2</sub> 両結合の合計に対する割合を示す。アシスト無しの試料では水素流量を増すにつれて SiH 結合の割合が減り 120 ccm で最小になっている。これは、Si 原子と結合した水素の濃度の増加が、SiH<sub>2</sub> 結合の増加に対応

していることを示している。一方アシスト有りの試料では水素ガス流量によらず、SiH 結合の割合は小さい。すなわち  $H_2$  イオンガンによるアシストが  $SiH_2$  結合の増加につながる。また、 $E_g$  および  $B$  の増加が  $SiH_2$  結合の増加と対応していることがわかった。

また、120 および 140 ccm で作製した試料においては、膜内の水素濃度はアシストの有無でほとんど変化が無いが、SiH 結合の割合はアシスト有りで約半分に減少した。これらのことから、a-Si:H 薄膜内の  $SiH_2$  結合の割合の増加によってバンド内の欠陥準位は減少したが、過剰な水素がドナーとして働きフェルミ準位が伝導体側にシフトしたため、室温における伝導度が増加したと推測できる。

## 2.4 基板バイアスの印加による膜質の変化

前節で述べたように、成膜中の表面にアシスト用イオンガンから活性化した水素を供給することにより光・電気特性の良い a-Si:H 薄膜が得られた。また、水素イオンビーム中に含まれる水素原子ラジカルが多いほどバンド内の欠陥準位の少ない薄膜が得られた。ところが、水素原子ラジカルの多い  $Q_{H_2}=120$  ccm で作製した a-Si:H 薄膜の直流電気伝導度はアシストにより増加し、電氣的に活性な欠陥準位の増加を示した。本節ではこの  $Q_{H_2}=120$  ccm の条件で、基板にバイアス電圧を印加することを試みた。

### 2.4.1 イオン電流

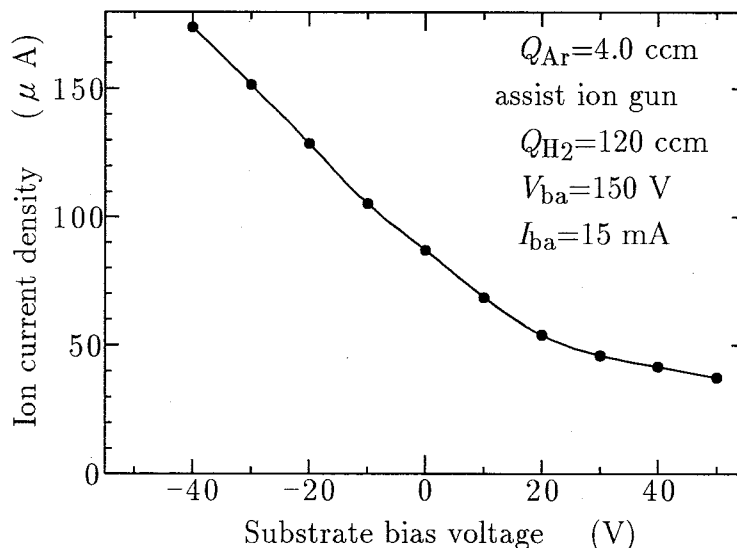


図 2.22 基板バイアス印加時の基板におけるイオン電流の変化

基板バイアスを印加したときの基板表面のイオン電流を測定した。図 2.22 に結果を示す。1 cm<sup>2</sup> の円形穴を持つ電流測定用のプローブを基板の位置に設置して測定した。この図より負のバイアスによってイオン電流は増加し、正のバイアスによってイオン電流は減少す

ることがわかる。すなわち、正の基板バイアスを印加することによって基板表面に到達する水素イオンを抑制することができる。

## 2.4.2 光学吸収端測定結果

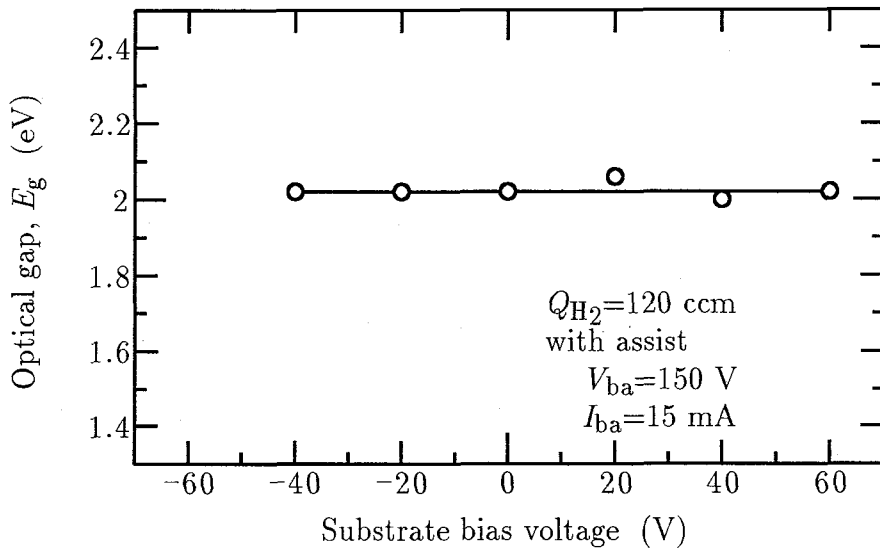


図 2.23 光学ギャップ ( $E_g$ ) と基板バイアスの関係

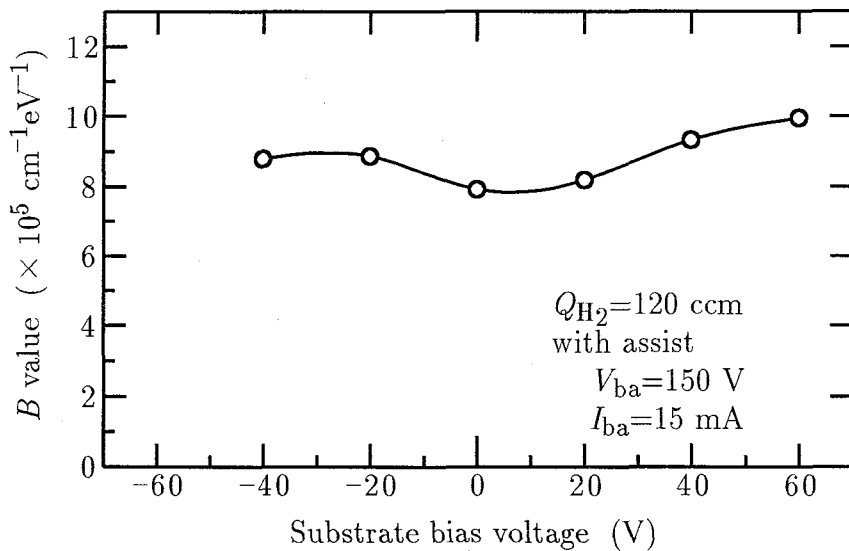


図 2.24 B 値と基板バイアスの関係

図 2.23 および図 2.24 にそれぞれ、光学ギャップ ( $E_g$ ) および B 値と基板バイアスとの関係を示す。図 2.23 の  $E_g$  は基板バイアスの印加にかかわらずどの試料でも 2 eV 程度の高い値をとる。一方図 2.24 の B 値は、基板バイアスの正・負側ともに電圧上昇に伴い増加が

みられる。これは正負の基板バイアスの印加によってバンドその欠陥準位が減少したこと、すなわち、Si 原子の結合角および結合距離のひずみが減少したことを示している。

### 2.4.3 直流電気伝導度と膜内の水素の結合状態

図 2.25 に室温における直流電気伝導度と基板バイアスとの関係を示す。正の基板バイアスを +20 ~ +40 V 印加することによって伝導度を 1 桁以上減少し、+40 V のとき伝導度は最小値をとっている。

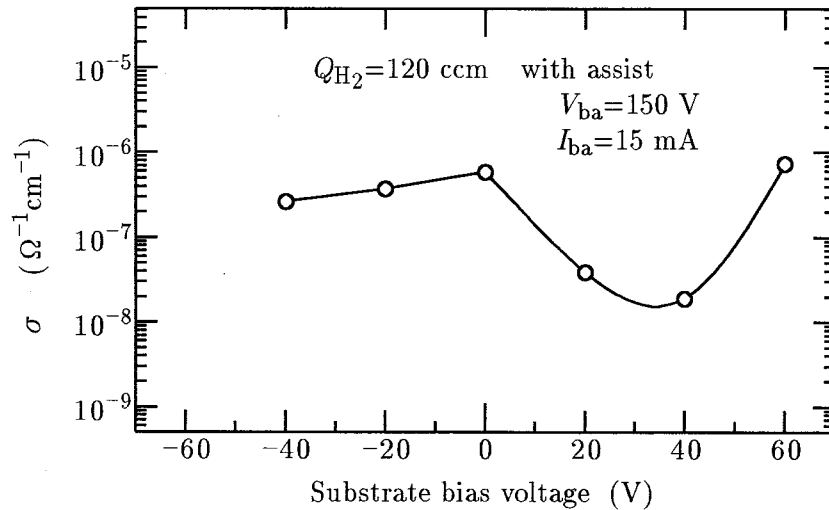


図 2.25 室温における直流電気伝導度と基板バイアスとの関係

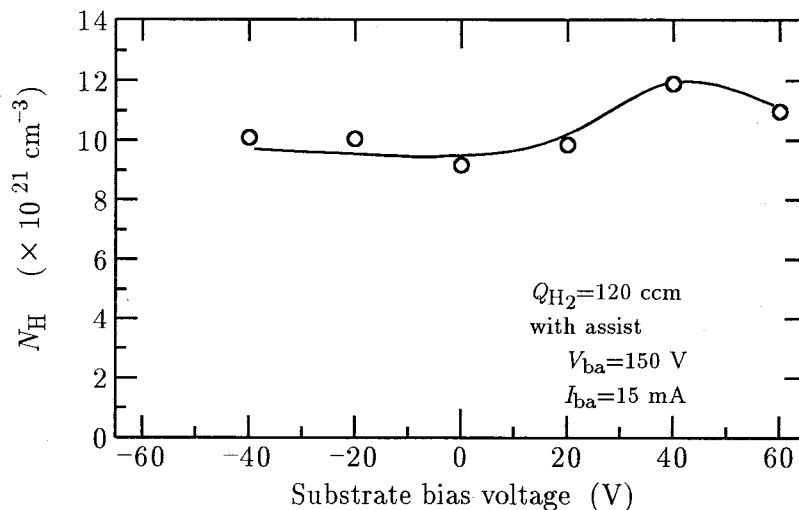


図 2.26 SiH 結合濃度の基板バイアス依存性

次に、図 2.26、2.27 にそれぞれ、基板バイアス電圧に対する  $N_H$  および SiH 結合の割合を示す。 $N_H$  は正の基板バイアスによって増加し、+40 V で最大となっている。一方 SiH 結合の割合は基板バイアスの印加によってほとんど変化が無いことがわかる。

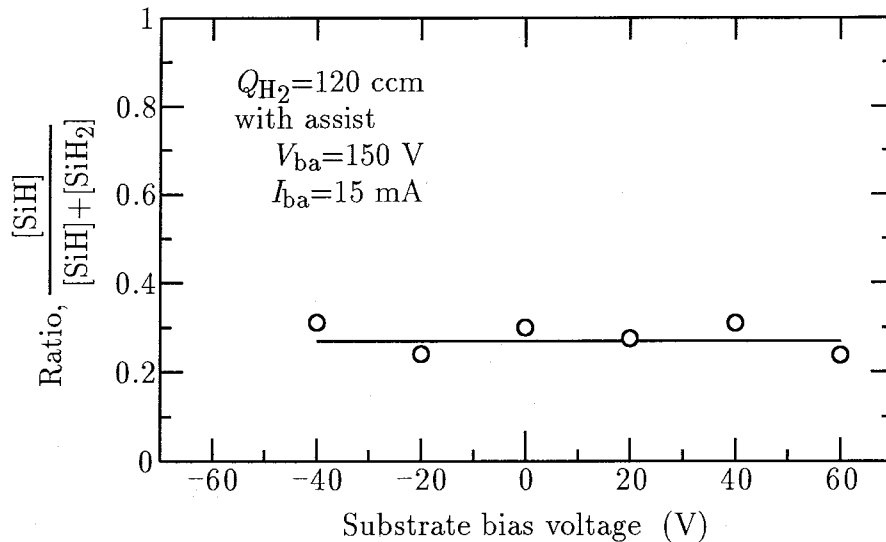


図 2.27 SiH 結合濃度の割合

前節の結果と合わせて、基板バイアス印加の効果について考察する。基板バイアスを印加せずに作製した試料では、光学ギャップ  $E_g$  の値が水素ガス流量を変化した試料の中で最大の  $2.02 \text{ eV}$  をとり、 $B$  値が  $6.4 \times 10^5$  と大きくなった。これは、バンド内の欠陥密度の減少を表している。この要因としては、アシストに使用した  $H_2$  イオンビーム中に含まれる水素原子ラジカルの増加に伴い、膜内に水素が多く取り込まれ Si 原子と結合することにより構造緩和が起こったためと考えられる。ところが、この条件で作製した試料の室温における直流伝導度はアシスト無しの試料よりも 2 桁大きく、 $6.2 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  となり、バンド内の電氣的に活性な準位の増加を示唆した。これは、光学ギャップの測定結果からわかったバンド内準位の減少と矛盾する。IR 吸収スペクトルの測定によって、この条件で作製した a-Si:H 薄膜では Si に H が 2 つ結合した  $SiH_2$  の割合が約 4 割と大きいことがわかった。この  $SiH_2$  結合の増加が原因で、構造緩和が起こり欠陥準位が減少したが、過剰な H がドナーとして働きフェルミ準位が増加したため、室温における直流電気伝導度が増加したと考えられる。一方、基板バイアスを  $+40 \text{ V}$  印加して作製した試料では、室温における直流電気伝導度を  $1.6 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  まで下げることができた。これは、正の基板バイアスを印加することで、基板への正イオンの入射を押さえることができ、中性水素原子ラジカル  $H^*$  照射の効果を増大することで、 $Si-H_2$  結合の割合を増加させずに膜内の水素濃度を増加させることができたためである。

アシスト用の  $H_2$  イオンガンの条件および基板バイアスを変化し、膜成長表面に供給する水素イオン  $H_2^+$ 、水素原子ラジカル  $H^*$ 、水素分子ラジカル  $H_2^*$  の量を制御することによって、膜内に取り込まれる水素の量および Si との結合状態を変化させることができ、a-Si:H 薄膜の光・電気特性を変化させることができた。これらの条件を検討することによって、より光・電気特性の良い薄膜の作製が期待できる。



## 2.5 結 言

Si ターゲットのスパッタリング用の Ar イオンガンと別に、膜成長表面への活性化水素の照射用として H<sub>2</sub> イオンガンを備えたデュアルイオンビームスパッタリング装置を自家設計・試作し a-Si:H 薄膜を作製した。H<sub>2</sub> イオンガンの条件を独立して変化させ、膜成長表面への活性化水素の照射を Si ターゲットのスパッタリング現象と分離することによって、a-Si:H 薄膜の構造と光・電気特性の制御を試みた。H<sub>2</sub> イオンビームの特性をプラズマ発光分析等によって調べ、薄膜試料については、赤外線吸収測定、光学吸収端測定、直流電気伝導度測定を行うことによって、膜成長表面における活性化水素の働き、および、膜内の水素結合、構造欠陥と光・電気特性との関連について検討した。得られた結果を以下に列記する。

1. ビームの発光分析によって、H<sub>2</sub> イオンビームの中に水素原子ラジカルおよび水素分子ラジカルが含まれていることがわかった。ビーム中の水素原子ラジカル (H\*) は、水素流量 ( $Q_{H_2}$ ) とともに増加する。また、水素分子ラジカルは水素流量  $Q_{H_2}=120$  ccm で最小値をとった。
2. アシスト用 H<sub>2</sub> イオンガンから活性化した水素を膜成長表面に照射することによって、膜内の SiH<sub>2</sub> 結合が増加した。これによってバンドすその欠陥密度が減少し、光学ギャップ ( $E_g$ ) および  $B$  値の増加など光・電気特性が改善された。また、水素原子ラジカルの比率が大きいほどその効果が大きいことがわかった。
3. 直流電気伝導度の温度依存性は活性化型で、高温度領域におけるバンドすそでの伝導、低温度領域におけるフェルミレベル近傍での最近接ホッピング伝導に分かれた。
4. アシスト用 H<sub>2</sub> イオンガンから活性化した水素を膜成長表面に照射することにより、室温における直流電気伝導度が減少し、電氣的に活性な欠陥準位の減少を示した。ところが、水素流量の多い  $Q_{H_2}=120, 140$  ccm で作製した膜については室温における直流電気伝導度が増加した。これは、膜内に過剰な水素が存在するためと予想した。
5. 水素流量  $Q_{H_2}=120$  ccm の H<sub>2</sub> イオンビームによるアシストに加えて基板への正のバイアス電圧印加により、H<sub>2</sub> イオンならびにその他の正イオンの膜成長表面への入射を減少させることによって、膜内の SiH<sub>2</sub> 結合の増加を抑制し、電気特性を改善することができた。

## 第 3 章

# a-SiC:H 薄膜内の水素の挙動と光・電気特性

### 3.1 緒 言

a-SiC:H 薄膜は、p-i-n 接合型 a-Si:H 薄膜太陽電池において p 型窓層に使われる [12]。それは、a-SiC:H 薄膜の光学ギャップ ( $E_g$ ) が大きく、B のドーピングによっても光学ギャップが狭くならないことから窓層として有効に働くことによる。また、a-SiC:H 薄膜は B ドーピングによって光伝導度が 2~3 桁増すこと (光増感効果) から、i 層で発生した光励起キャリアの収集効率を大きくできる利点がある。さらにこの a-SiC:H 薄膜 p 型層の収集効率を上げる方法として、a-Si:H 薄膜層と交互に積層し超格子構造にする方法 [36] [37] と C の割合を変化することによってバンドギャップの幅を変える方法 [38] が開発されており、どちらの方法も 10 % を越える変換効率を得ている。さらに a-Si:H 太陽電池の変換効率を上げるには a-SiC:H 薄膜の光・電気特性の向上が必要となる。

この a-SiC:H 薄膜も、a-Si:H 薄膜と同様に成長に水素が大きな影響を与えることが予想できるが、水素に着目した薄膜成長機構と原子構造および光・電気特性の関係について調べた研究はほとんどない。また、この a-SiC:H 薄膜は膜内に Si および C 原子が存在するため、これらそれぞれに結合する水素の量を求めることは材料科学的見地からも興味深い。

そこで本研究では、高周波二極スパッタリング法によって作製した a-SiC:H 薄膜について、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた微視組織観察、赤外線吸収および反跳粒子法 (ERDA) を用いた膜内の水素濃度の測定を行った。また、熱処理による膜内水素の放出過程を調べることによって、膜内の水素量と結合状態を同定することを目的とした。さらに、光学吸収端および直流電気伝導度の測定を行うことによって、光・電気特性との関係も調べた。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 2元同時励起高周波二極スパッタリング装置

本研究における a-SiC:H 薄膜および a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜は、自家設計試作した 2 元同時励起高周波二極スパッタリング装置を用いて作製した。以下、この装置の真空排気系、真空槽内の機構および 2 元同時励起高周波電源について述べる。

a) 真空排気系 a-SiC:H 薄膜は、装置に Ar、H<sub>2</sub>ガスを導入し、それらの混合ガス雰囲気中でスパッタリングを行い作製した。

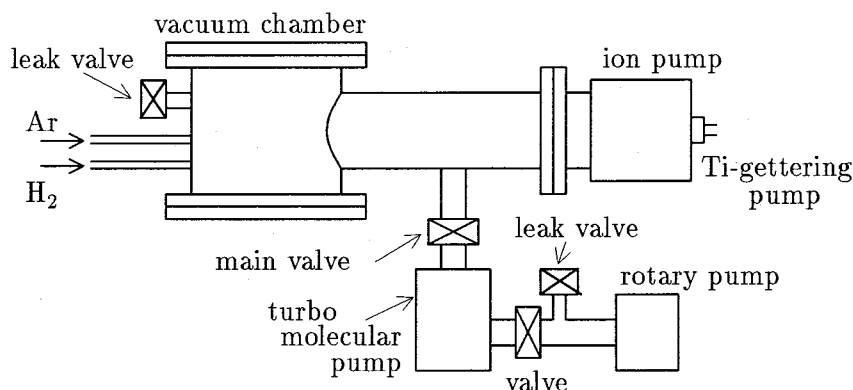


図 3.1 真空排気系の概略

Ar、H<sub>2</sub>ガスはそれぞれバリアブルリークバルブを通じて真空槽内に導入し、スパッタリング時のそれぞれの分圧は、真空排気系の排気量と、導入量の平衡状態を得ることで一定に維持した。さらに、スパッタリング時に残留ガスが存在すると、プラズマ中でスパッタ粒子と反応して作製した膜に混入する恐れがあるため、成膜装置には dry な超高真空が是非とも必要である。よって、これら 2 点を考慮して設計した真空排気系の概略を図 3.1 に示す。本装置では主排気系にイオンポンプを使用し、その補助排気系にチタンゲッターポンプを併用している。イオンポンプの起動圧限界は 1.3 Pa であるが、実際には寿命の観点から  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa 以下で起動させることが望ましい。したがって粗引き用ポンプとして油拡散ポンプおよびターボ分子ポンプを装備した。またスパッタリング時に、Ar、H<sub>2</sub>ガスを排気する必要があるが、イオンポンプおよびチタンゲッターポンプはこれらに対して排気能力を持たないため停止し、Ar ガスはもとより分子量の小さな H<sub>2</sub>ガスに対しても安定した排気速度を持つターボ分子ポンプならびに油回転ポンプで排気を続けた。よってターボ分子ポンプの選定にあたっては、到達真空度に加えてスパッタ時の Ar、H<sub>2</sub>ガスの導入によりチャンバー内の真空度が低下した際に起動圧限界に達しないという 2 点に留意して以下のように行った。

真空排気系によって十分な排気を行った後の定常状態になった時の圧力 (平衡圧力) を

$P_{eq}$ とすると

$$P_{eq} = \frac{Q_l}{S} + \frac{Q_v}{S_v} + P_0 \quad (3.1)$$

が成り立つ。ここで、 $Q_l$ : リーク量、 $S$ : 排気系の空気に対する排気速度、 $Q_v$ : ガス放出量、 $P_0$ : ポンプ自体の到達真空度、 $S_v$ : 放出ガスに対する排気速度である。ここで (3.1) 式において  $S = S_v$ 、 $Q_l \ll Q_v$  より、平衡圧力:  $P_{eq}$  は、

$$P_{eq} = \frac{Q_v}{S} + P_0 \quad (3.2)$$

となる。この式にターボ分子ポンプ (ULVAC UT-5 型) の持つ特性値として  $P_0 = 1.0 \times 10^{-4}$  Pa、 $S = 5.0 \times 10^{-2}$  m<sup>3</sup>/s さらに本装置のガス放出量を  $Q_v = 1.3 \times 10^{-6}$  Pa m<sup>3</sup>/s として代入すると到達真空度として  $P_{eq} = 1.3 \times 10^{-4}$  Pa ( $1.0 \times 10^{-6}$  Torr) が得られ、これはイオンポンプの起動限界圧をはるかに上回る高真空である。また、Ar、H<sub>2</sub> ガスを導入してスパッタリングを行っている時のチャンバー内の真空度:  $P_1$  と排気中のターボ分子ポンプ側の真空度:  $P_t$  の間には次の関係が成り立つ。

$$S\left(\frac{P_1 - P_t}{2}\right) = C(P_1 - P_t) \quad (3.3)$$

ここで  $S$  は排気速度、 $C$  はコンダクタンスである。よってチャンバー内が H<sub>2</sub> ガスで 1.3 Pa ( $1 \times 10^{-2}$  Torr) の真空度の時、(3.3) 式に水素分子に対する  $S$ 、 $C$  の値  $3.0 \times 10^{-2}$  m<sup>3</sup>/s、 $1.5 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s をそれぞれ代入して、 $P_t = 4.4 \times 10^{-1}$  Pa ( $3.3 \times 10^{-3}$  Torr) が得られる。この値はターボ分子ポンプの起動圧限界 1.3 Pa よりも高真空である。ゆえに、このターボ分子ポンプは、スパッタ時にも安定した排気特性を持つことがわかった。

**b) 真空槽内の機構** 一般に陰極に印加する高電圧の種類によって直流スパッタリング装置と高周波二極スパッタリング装置に大別できる。直流電源を用いた場合は絶縁物のターゲットが帯電するため放電を維持できないという欠点がある。一方、高周波電源を用いた場合は、電極間に交番電極が加わるため絶縁物のターゲットでも帯電せずに放電を維持することができる。本研究で用いた SiC ターゲットは比抵抗が非常に大きいので高周波二極スパッタリング装置を用いる必要がある。

図 3.2 に装置の内部構造を示す。スパッタリングを行う真空槽は円筒形で容量は  $2.4 \times 10^{-2}$  m<sup>3</sup> であり、また槽および内部装置の材質にはガス放出の少ない 18-8 ステンレス鋼を使用した。本装置には 2 基の高圧電極を装備した。それぞれプレーナマグネロン型で、ターゲット材料の裏面に配置した磁石によりプラズマ内の電子に複雑な運動を与えガス分子の電離効果を高め薄膜形成速度の増大を図っている。放電シールド板はアース電位に保ち、電極のターゲット以外の部分がスパッタされることを防いだ。また、ターゲット材料は放電中プラズマにさらされ高温になるため水冷できるようになっている。可動シャッターは放電開始時に放電を安定し、ターゲット表面の不純物をスパッタして取り除くまでの間、基板をプラズマからシールドするために設けてあり、シャッターの開閉は真空槽上蓋の回転導入端子によって行う。固定シャッターは一方のターゲットを使用しているときにもう一

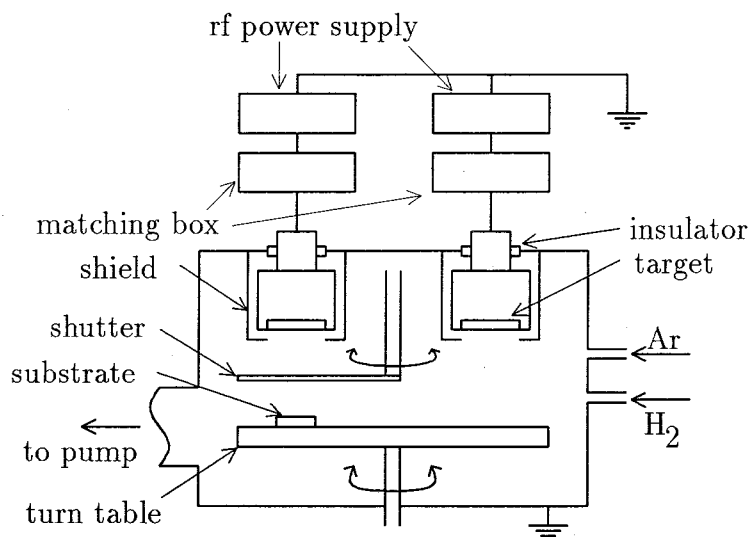


図 3.2 2元同時励起高周波二極スパッタリング装置の内部構造

方のターゲット表面が汚染されるのを防ぐために設けてある。基板ホルダーはアース電位にあたり、これは下部に設けた基板加熱用ヒータによって最高 650 K まで基板を昇温できる。また、この基板ホルダーは真空槽下部に設けた回転導入端子によって回転可能であり、真空を破らずに基板を高圧電極真下から移動でき、一度に 2~3 組の試料を作製することが可能である。

c) 2元同時励起高周波電源 超格子多層膜を作製するためには、2基の高圧電極を同時に発振させると共に、各電極でのマッチングならびに投入電力を独立に制御する必要がある。よって本研究では高周波電源としてパール工業製 RP-500CD を用いた。本電源は単一発信源を用いて同一の出力波形を持つ複数電源として使用できる高周波電源であり、ひとつの真空チャンバー内で複数箇所の同時発振が可能である。発信周波数は 13.56 MHz で、2端子出力である。各端子への出力は最大 500 W であり、各電極への投入電力の ON-OFF ならびに出力調整はマッチングボックスを介して高圧電極に接続した。各ターゲットの発振に際しては、反射波が最小になるように調節した。

### 3.2.2 a-SiC:H 薄膜試料作製法

ターゲットには焼結シリコンカーバイド (99.9 %) を使い、基板には (111) Si ウェハ、コーニング #7059 ガラス、スライドガラスの 3 種類を観察目的にあわせて使い分けた。これらの基板を、水、アセトン、水、セミコクリン、水、水、アセトンの順番で 5 分間ずつ超音波洗浄を行った後、基板ホルダーにセットし、真空槽内を排気する。槽内の真空度が  $6.5 \times 10^{-5}$  Pa 以下になった後、純度 99.999 % の高純度の Ar ガスをバリアブルリークバルブを通じて導入し始める。イオンポンプおよびチタンゲッタポンプは Ar ガスに対してほとんど排気能力を持たないので Ar ガス圧が  $6.7 \times 10^{-3}$  Pa になった時、両方のポンプを

停止し、真空槽内をターボ分子ポンプで排気する状態にする。その後、さらにバリアブルリークバルブを通じて Ar ガスを導入し槽内の圧力を 5 Pa 程度にする。使用する高圧電極下に可動シャッターをセットした後高周波電源を発振する。放電確認後、Ar ガス圧が所望の圧力 (0.33 Pa) になるように Ar ガス用のバリアブルリークバルブを調節する。このガス圧が十分に安定した後、H<sub>2</sub> ガスをバリアブルリークバルブを通じて槽内に導入して混合ガス圧を設定値の 0~1.63 Pa にする。ここでマッチングボックスのバリアブルコンデンサを調節しインピーダンスの整合をとった。シャッターをターゲット直下に置いている時には、放電はターゲットとシャッターの間で起こる。この状態で放電開始より 20 分間保持しターゲット表面に付着している不純物を取り除いた (pre-sputtering)。その後、シャッターを開け基板を放電中にさらし、所望の時間薄膜を成長させた後シャッターを閉めた。放電が続いた状態で H<sub>2</sub> ガス用のバリアブルリークバルブを閉じ、Ar、H<sub>2</sub> ガス圧がそれぞれ設定値からずれていない事を確認した後、高周波電源を切ることによって放電を止めスパッタリングを終了させた。スパッタリング時の高周波電力はパワーメータを用いて入射波と反射波の差から求めた。スパッタリング終了後は、Ar、H<sub>2</sub> ガス用のバリアブルリークバルブをそれぞれ閉じ、ターボ分子ポンプで排気したまま基板を冷却した。

膜厚測定は、試料作製の際にスライドガラス基板上に Si ウェハを重ねて配置し、薄膜作製後ガラス基板上で Si ウェハによってマスクされていた部分と露出していた部分との間にできた段差を触針式粗さ計 (Talor Hobson 社製 Taly-surf IV 型) を用いて測定し試料の膜厚とした。さらに、光波干渉顕微鏡 (OLYMPUS 社製 M II 型) による測定もあわせて行い正確な膜厚を得た。

表 3.1 に a-SiC:H 薄膜試料の作製条件を示す。成膜時の高周波電力、Ar ガス分圧を一定とし、H<sub>2</sub> ガス分圧および基板温度を変えた。図 3.3 に H<sub>2</sub> ガス圧 0.33 Pa、基板温度室温の条件で作製した a-SiC:H 薄膜の膜厚を成膜時間に対してプロットした。この図からスパッタリング時間と膜厚が比例関係にあることがわかり、この直線の傾きから薄膜成長速度は約 0.488 nm/s と算出できた。他の作製条件の薄膜についても図 3.3 と同様に膜厚は成膜時間に比例し、したがってそれぞれの成長速度を求めることができた。また成膜速度には再現性があったので、膜厚の制御は成膜時間によって行った。

表 3.1 a-SiC:H 薄膜の作製条件

Target material	SiC (99.9%)
Substrate	Si wafer, glass (#7059)
Ultimate pressure	$6.5 \times 10^{-5}$ Pa ( $5.0 \times 10^{-7}$ Torr)
Ar gas partial pressure ( $P_{Ar}$ )	0.33 Pa ( $2.5 \times 10^{-3}$ Torr)
H <sub>2</sub> gas partial pressure ( $P_{H_2}$ )	0, 0.065–1.3 Pa (0, $5.0 \times 10^{-4}$ – $1.0 \times 10^{-2}$ Torr)
Target rf power	210 W
Substrate temperature ( $T_s$ )	room temperature, 423 K, 523 K

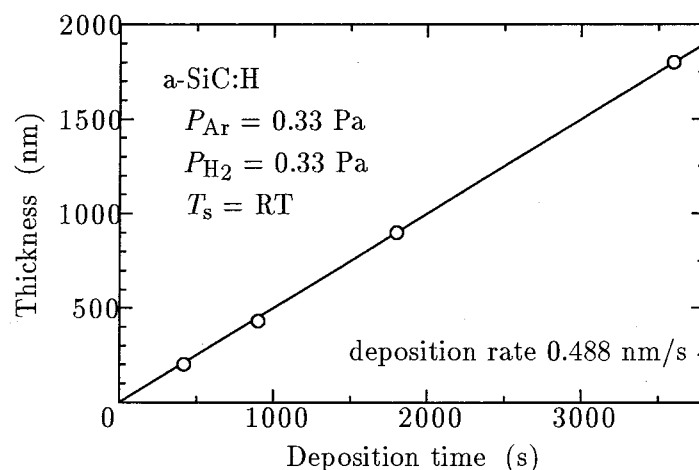


図 3.3 a-SiC:H 薄膜の膜厚と成膜時間との関係 [ $P_{H_2}=0.33$  Pa、 $T_s=RT$ ]

### 3.2.3 オージェ電子分光分析法 (AES)

オージェ電子分光分析法 (Auger Electron Spectroscopy; AES) は、超高真空中で試料に電子線を入射して、試料表面から真空中にオージェ遷移によって放出される2次電子 (オージェ電子) のエネルギー分析から固体表面の微量分析を行う方法である。AES を用いると試料表面数原子層のみの情報を得ることができ、イオンエッチングと組み合わせることによって試料の深さ方向の組成分布を知ることができる。測定には ULVAC-PHI 製、AQM-808 を使用した。測定条件を表 3.2 に示す。

表 3.2 オージェ電子分光分析法 (AES) の測定条件

Accelerating voltage of primary electron	3 kV
Measured energy range	0-1000 eV
Residual gas pressure	$1.0 \times 10^{-8}$ Pa
Ar gas pressure	$1.0 \times 10^{-5}$ Pa
Accelerating voltage of Ar ion beam	4 kV

### 3.2.4 微視組織の観察方法

a) 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) 観察は、薄膜試料の表面形状の情報を得るために行った。本研究では、日本電子製、JSM-25S III を用いた。薄膜試料を基板ごとへき開することによって断面の観察も行った。

b) 透過電子顕微鏡 (TEM) 観察 透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy; TEM) 観察は電子線回折により薄膜試料の原子的構造の情報、またその微視構造や連続性、さらに熱処理による構造の変化等の情報を得るために行った。

基板は厚さ 300  $\mu\text{m}$  の Si ウェハでありその厚さを減少させるためにまず、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  砥粒 (#1000、#2000) を用いて薄膜試料の蒸着されていない面からガラス板上で研磨した。試料の厚さが約 100  $\mu\text{m}$  となった後、へき開によって図 3.4(a) の形状 (1.5 mm $\times$ 1.5 mm $\times$ 100  $\mu\text{m}$ ) にする。この試料をアセトン、トリクロロエチレン、アセトン、純水の順に超音波洗浄し、透明なプラスチックの板にパラフィンで接着する。その後 (b) に示すようにパラフィンに適当な大きさの穴をあけ、試料の中央を露出させ、表 3.3 に示す組成を持つ研磨液中に浸すことにより Si ウェハを溶かし、(c) に示すように完全に膜のみが残る部分を作った。この試料をプラスチック板からはずし、リグロイン、アセトン、エタノールの順に各 2 回ずつ煮沸洗浄した後、I 型メッシュに入れ、さらにエタノール、リグロイン、エタノールの順に 2 回ずつメッシュごと煮沸洗浄し、TEM 観察用試料とした。

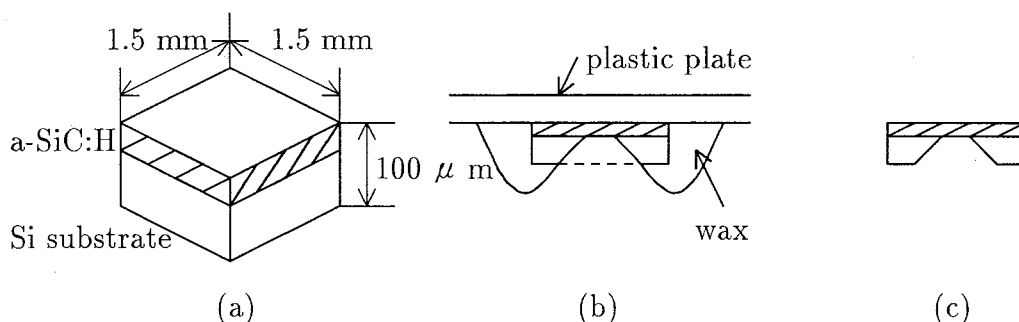


図 3.4 TEM 観察用試料作製法

表 3.3 研磨液の組成

HF	$\text{HNO}_3$	$\text{CH}_3\text{COOH}$
1	3	1

### 3.2.5 反跳粒子法 (ERDA)

薄膜内の水素濃度の深さ方向分布は高速イオンビームを用いた反跳粒子法 (Elastic Recoil Detection Analysis; ERDA) によって検出できる [39] [40]。ここでは、ERDA の原理、測定方法について述べる。

a) ERDA の原理 一般に、入射イオンと標的物質との相互作用により生ずる放射線にはスパッタ粒子、X 線、核反応による  $\alpha$  線、 $\gamma$  線、中性子線さらに後方散乱粒子、反跳粒子などがあげられる。MeV 領域の高速イオンビームを物質に入射すると入射イオンはエネルギーが高いため、飛程が増し物質中のより深い位置に到達する。これに伴い低速のイオンの場合のようなスパッタリング現象はほとんど見られなくなり、かわって入射イオンと物質中の原子との弾性散乱が起こる。ERDA は、高速入射イオンとの弾性衝突により反跳された物質中の軽元素を検出してエネルギー分析することにより、軽元素の濃度や存在深さ (濃度分布) に関する情報を得る測定法である。



ERDA の概念を図 3.5 に示した。図中の粒子 1、2 はそれぞれ入射粒子と反跳粒子を示している。検出器側には軽元素反跳粒子の他に母材料原子によって散乱された入射粒子も検出される。したがって、その入射粒子を阻止するため検出器の前面にフィルタを配置する。入射粒子および反跳粒子の原子番号、質量をそれぞれ、 $Z_1, M_1, Z_2, M_2$  とし、入射粒子のエネルギーを  $E_{in}$ 、物質の阻止能によって減衰した標的核と衝突する直前のエネルギーを  $E_1$  とする。標的原子は試料表面からの深さ  $x$  の位置に有り、衝突前は静止し、衝突直後の反跳粒子のエネルギーを  $E_2$ 、試料表面から抜け出たときのエネルギーを  $E_{out}$ 、さらにフィルタを通過して検出器に入射する反跳粒子のエネルギーを  $E_{det}$  とする。ここで、図 3.5 の配置のような衝突は 1 回のみで多重散乱は無視し、入射粒子と反跳粒子の物質中でのエネルギー損失は、それぞれの試料内での行路長に比例するものとする。

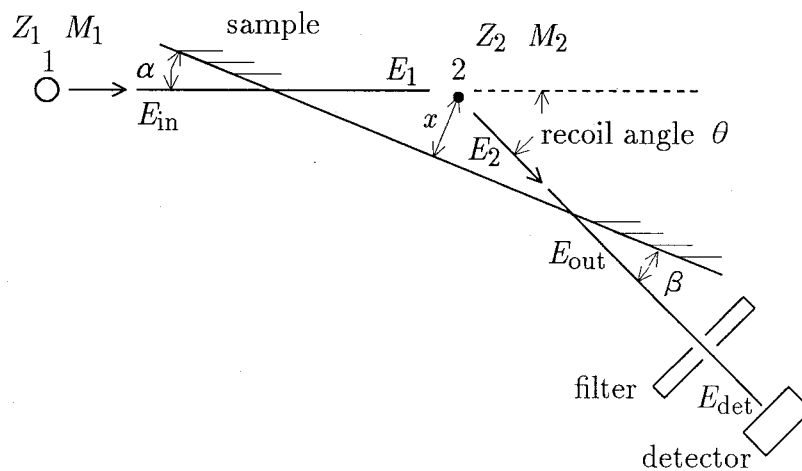


図 3.5 反跳粒子法 (ERDA) の概念図

試料表面から深さ  $x$  の位置で粒子が衝突を起こす場合、入射粒子の試料内における物質阻止能 (単位長さあたりの損失エネルギー) を  $S_{in}$  とすると、衝突前に入射粒子の持つエネルギー  $E_1$  は以下の (3.4) 式で表される。

$$E_1 = E_{in} - \frac{x S_{in}}{\sin \alpha} \quad (3.4)$$

また、弾性散乱の仮定より  $E_1$  と衝突直後の反跳粒子がもつエネルギー  $E_2$  は

$$E_2 = K_r E_1 = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta E_1 \quad (3.5)$$

となる。よって、(3.4)、(3.5) 式より試料表面から出てきた反跳粒子のもつエネルギー  $E_{out}$  は、ERDA における物質阻止能  $S_{out}$  を用いて次式で表せる。

$$E_{out} = E_2 - \frac{x S_{out}}{\sin \beta} \quad (3.6)$$

$$= K_r E_{in} - [S] x \quad (3.7)$$

ここで

$$[S] = \frac{K_r S_{in}}{\sin \alpha} + \frac{S_{out}}{\sin \beta} \quad (3.8)$$

である。さらにフィルターを通過する際に損失するエネルギーを  $\Delta E$  とすると、検出される反跳粒子のエネルギー  $E_{det}$  は、以下の式で求められる。

$$E_{det} = K_r E_{in} - [S]x - \Delta E \quad (3.9)$$

また、深さ  $x$  と  $x + \Delta x$  の間において、弾性衝突により反跳されて検出器に入る粒子の数  $Y$  は、検出される原子の固体中での局所的な濃度  $N(x)$  に比例し

$$Y = QN(x) \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega \Delta x \quad (3.10)$$

で与えられる。ここで、 $Q$ : 入射イオンの総数、 $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ : 反跳微分断面積、 $\Delta\Omega$ : 検出器の立体角、 $\Delta x$ : 各チャンネルのエネルギー幅に対応する深さ方向の広がりである。反跳微分断面積  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  は分析ビームとして重イオンビームを用いた場合、ラザフォード散乱公式が適用され

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)^2}{2M_2 E_1} \right] \frac{1}{\cos^3 \theta} \quad (3.11)$$

で得られる。よって (3.4)~(3.9) 式の関係より、測定された反跳粒子のエネルギースペクトルは深さスケールに変換でき、検出された原子の濃度は (3.10)、(3.11) 式を用いて知ることができる。

**b) 測定方法** 本研究では ERDA の測定にあたり、タンデム型イオン加速器 (GIC 社、タンデトロン 4117 型) を使用した。以下、測定条件について述べる。入射粒子には 6 MeV に加速した  $F^{3+}$  プローブを用い、入射角、反跳角はそれぞれ  $20^\circ$ 、 $40^\circ$  とした。検出器には半導体検知器を用い、フィルターとして厚さ  $6.2 \mu\text{m}$  のポリスチレンフィルムを用いた。なお、本測定系における水素濃度の検出感度は  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であった。また試料には Si ウェハ基板上に作製した膜厚約 200 nm の薄膜試料を用いた。

なお、反跳粒子による深さ方向の濃度分布測定には、イオンが物質中を通過する際のエネルギー損失のゆらぎ (energy straggling) や、多重散乱の影響などによって実測されるエネルギースペクトルには「ぼけ」が生ずる。このため、ERDA における深さ方向分解能には制限がある。本研究における分解能については 3.4.2 項で述べる。

### 3.2.6 薄膜試料の熱処理方法

本研究では、a-SiC:H 薄膜試料に種々の温度で熱処理を施すことによる膜内の水素の放出過程、さらに構造緩和、結晶化についての検討を試みた。以下、熱処理方法について述べる。

熱処理には Si ウェハ基板上に作製した試料を用いた。なお、熱処理時の酸化や残留ガスとの反応を防ぐため、これらの試料を高純度石英管中に  $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  以下の真空度で封入し

た。熱処理は、この封入管をあらかじめ所望の温度に昇温した電気炉（シリコニット炉）に挿入することによって行った。熱処理条件は、加熱温度: 373~1373 K、加熱時間: 1 h 一定とした。また、熱処理終了後は、石英管を炉から取り出しそのまま空冷した。

さらに、ERDA 装置内連続加熱によるその場観察を行った。加熱方法としては、ERDA 測定用真空槽内で試料を 5 分間所望の温度に保持した後放置し、試料の温度を室温まで下げてから ERDA 測定を行った。その後、さらに加熱し同一の測定を 50 K 間隔で室温から 1123 K まで連続して行った。

### 3.3 a-SiC:H 薄膜の微視組織

本研究では、a-SiC:H 薄膜を作製する際、ターゲットに SiC を用い Ar、H<sub>2</sub> 混合ガス中でスパッタすることによって膜内に水素を導入した。この時水素を導入したことにより薄膜の微視組織がどのように影響を受けるかという問題は、a-SiC:H 薄膜の作製において非常に重要である。したがって本節では、種々の条件で作製した試料について膜厚測定、AES 測定、SEM 観察、TEM 観察を行い、微視組織について調べた。以下、それらの結果について述べる。

#### 3.3.1 薄膜の成長速度

水素分圧 ( $P_{H_2}$ ) を 0~1.3 Pa として作製した試料の成膜速度を求めた結果を図 3.6 に示す。なお、基板温度 ( $T_s$ ) は室温 (RT)、Ar 分圧 ( $P_{Ar}$ ) は 0.33 Pa、高周波電力は 210W であり、この条件は以後すべての試料について一定である。この図から水素の導入量を増加するに従い、成膜速度は若干増加した後減少する傾向にあることがわかる。これは水素を導入することによって薄膜の成長が何らかの影響を受けたことを意味している。

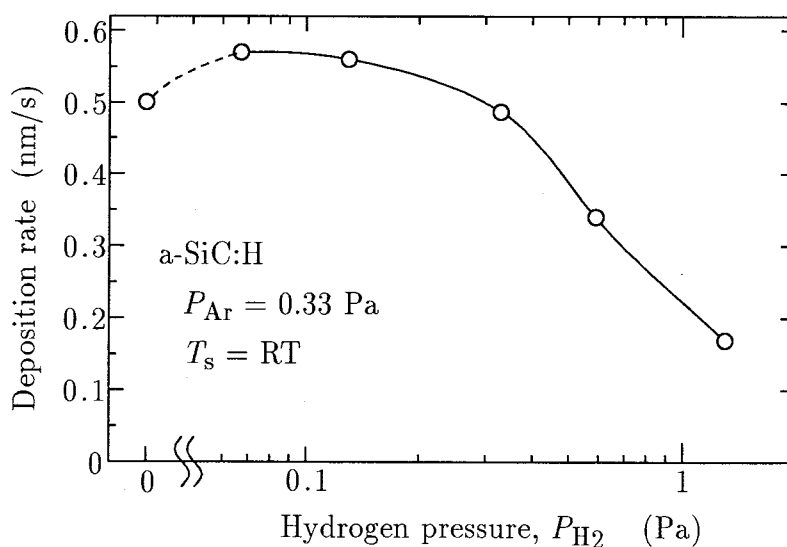


図 3.6 成膜速度の水素分圧依存性

図 3.7に  $P_{H_2}=0.33$  Pa、高周波電力を 210 W 一定にして作製した試料における成膜速度と作製時の  $T_s$  の関係について示した。 $T_s$  の上昇に伴い若干減少している様子がうかがえる。その減少量は室温での成膜速度に対して 6~8 % 程度であった。これは作製時の温度によっても薄膜の成長が影響を受けたことを示している。

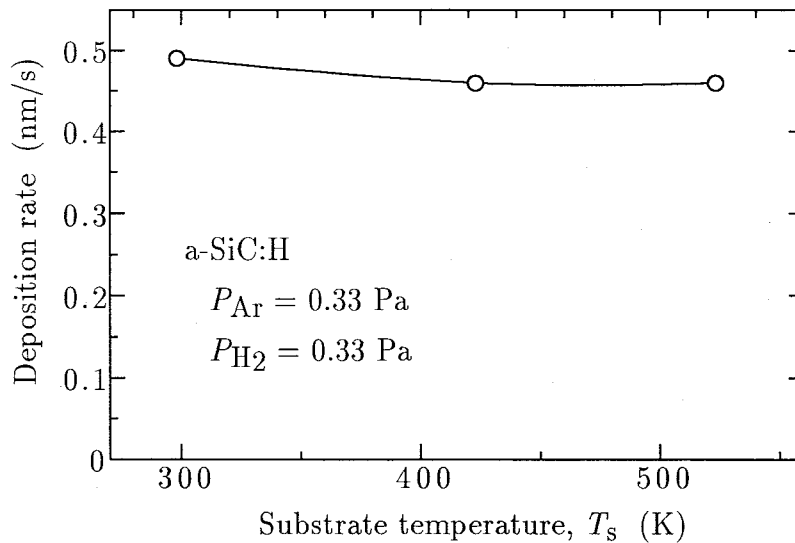


図 3.7 成膜速度の基板温度依存性

### 3.3.2 AES による組成分析

AES は水素に対して検出能を持たないため、ここでは a-SiC:H 薄膜内の Si と C の膜厚方向の組成比について調べた結果について述べる。試料は Si ウェハ上に作製した膜厚約 200 nm のものを使用し、これをイオンエッチングしながらオージェ電子スペクトルを得た。

図 3.8に  $P_{H_2} = 0.33$  Pa、 $T_s = RT$  として作製した試料の各エッチング時間でのオージェ電子スペクトルを示した。ここで、横軸はオージェ電子のもつエネルギー、縦軸はオージェ電子の収量の 1 階微分スペクトル ( $\frac{dN}{dE}$ ) である。スペクトルはノイズの影響を小さくするため 4 回の測定の平均をそれぞれとっている。この図においてスペクトル上には Si の 92 eV (LMM 遷移)、C の 272 eV (KLL 遷移)、O の 503 eV (KLL 遷移) の 3 つのピークが見られる。これらのうち O のピークはごく表面層のみに見られ、180 s エッチング時には消えている。Si と C のピーク強度からそれぞれの感度 0.34 と 0.14 を用いて、それらの組成比を算出した結果を図 3.9に示した。ここで、縦軸は原子分率 (%) で、横軸はエッチング時間であり試料表面からの深さに対応する。この図から、Si、C の組成比は若干のゆらぎがあるものの測定時間が 180~5000 s において、ほぼ一定の値をとり、平均すると Si: 54.6 %、C: 45.4 % の若干 Si リッチな深さ分布のない均一な膜ができていることがわかる。また、5400 s 以降 Si の組成が急激に増加し、一方 C の組成は減少している。これは、イオンエッチングが Si ウェハに達したことを示している。よって基板との界面に達した時間を 6000 s とすると、エッチング速度は約 0.033 nm/s と算出できる。したがって、このエッチ

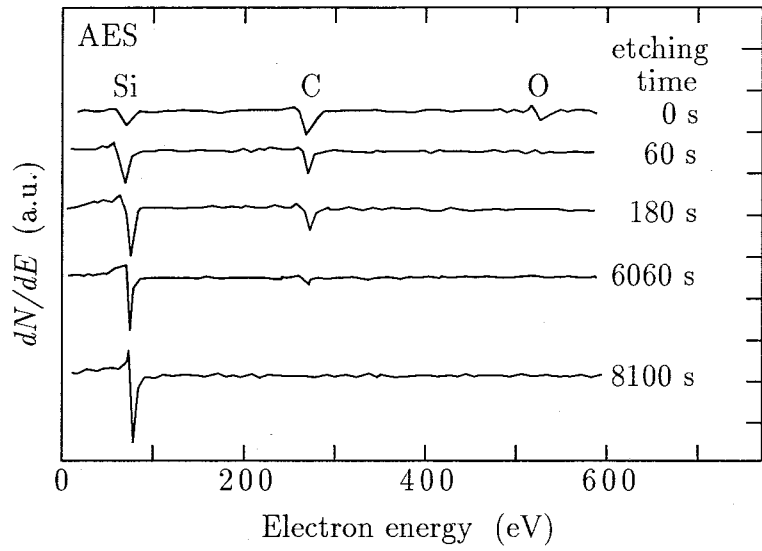


図 3.8 オージェ電子スペクトルのエッチング時間に伴う変化  
 $[P_{H_2}=0.33 \text{ Pa}$ 、 $T_s = \text{RT}]$

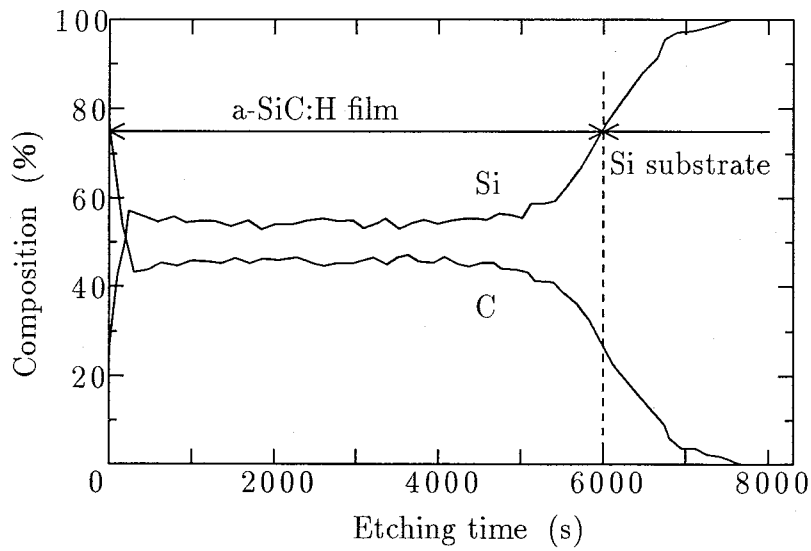


図 3.9 a-SiC:H の組成の深さ方向分布  
 $[P_{H_2}=0.33 \text{ Pa}$ 、 $T_s = \text{RT}]$

ング速度と1つのオージェスペクトル測定に要した時間が約120 sであったことから各オージェスペクトルは約4 nmの深さの平均値であったこと、さらに表面層には約6 nmの酸化層が存在していたと推定できる。

上記と同一の測定を、 $T_s = RT$ 、 $P_{H_2} = 0, 0.33, 1.3$  Paとした試料、および、 $T_s = 523$  K、 $P_{H_2} = 0.33$  Paとした試料について行った。その結果どの試料についてもSiとCの組成はそれぞれ膜厚方向にほぼ一定の組成比をとった。表3.4にそれぞれの組成比をまとめて示す。これより膜内のCの組成比は水素の導入によって減少するが、 $P_{H_2}$ を変えても45.4%と一定で変化がないことがわかる。さらに、 $P_{H_2}$ が同じ0.33 Paで、 $T_s$ がRTと523 Kの異なる試料の組成比を比較すると、作製時の $T_s$ の上昇によってCの組成比が減少していることがわかる。以上の結果と先に述べた薄膜の成長速度の測定結果とをあわせて薄膜の成長過程については3.4.3項で考察する。

表 3.4 AES によって得られた組成比

$P_{H_2}$ (Pa)	$T_s$	Si (%)	C (%)
0	RT	48.9	51.1
0.33	RT	54.6	45.4
1.3	RT	54.6	45.4
0.33	523 K	59.2	40.8

### 3.3.3 微視組織の観察結果

SEM 観察は、 $P_{H_2} = 0.33$  Pa、 $T_s = RT$ においてSi ウェハ上に作製した膜厚約430 nmのa-SiC:H薄膜試料について行った。図3.10(a)、(b)にそれぞれ試料表面ならびに断面の観察結果を示す。(a)より、表面は凹凸のない滑らかな連続膜であることが確認できる。また(b)では、Si ウェハのへき開面が多少ずれていたことにより凹凸を残す基板断面と、非常に滑らかなa-SiC:H薄膜の断面が観察できる。薄膜の断面には柱状組織は見られない。

図3.11に $P_{H_2} = 0.33$  Pa、 $T_s = RT$ 、高周波電力を特に240 WとしてSi ウェハ上に約1.38  $\mu$ m成長したa-SiC:H薄膜の観察結果を示す。なお(a)、(b)はそれぞれ、試料表面ならびに試料断面である。これらの観察像から高周波電力が240 Wで作製したa-SiC:H薄膜には直径数十~百 $\mu$ m程度の無数のクレータ状の凹部ならびに凸部が存在していることがわかる。これは、供給電力が大きすぎたことによる影響と思われる。よって本研究では、薄膜試料にこのような荒れを生じさせることなく作製できる最大の供給電力として高周波電力を210 Wに設定した。

b) TEM 観察 図3.12に典型的なTEM観察を示す。 $P_{H_2} = 0.33$  Pa、 $T_s = RT$ で作製した膜厚約200 nmのa-SiC:H薄膜試料である。明視野像には目立ったコントラストが無く、制限視野回折像には回折スポットのないぼやけたハローリングのみが見られる。したがって、連続なアモルファス薄膜であることがわかる。他の条件で作製した試料についても同

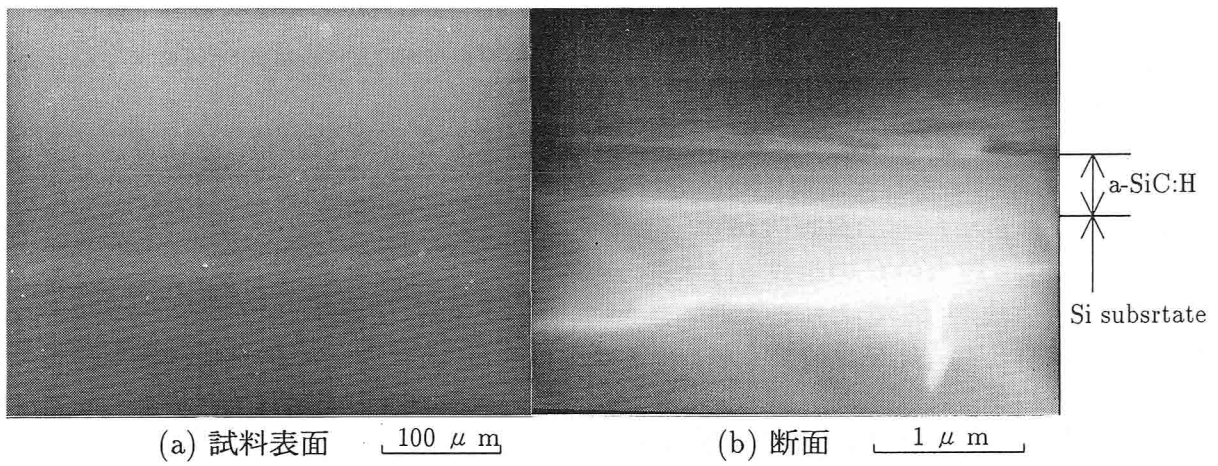


図 3.10 a-SiC:H 薄膜の SEM 観察 [高周波電力: 210 W]

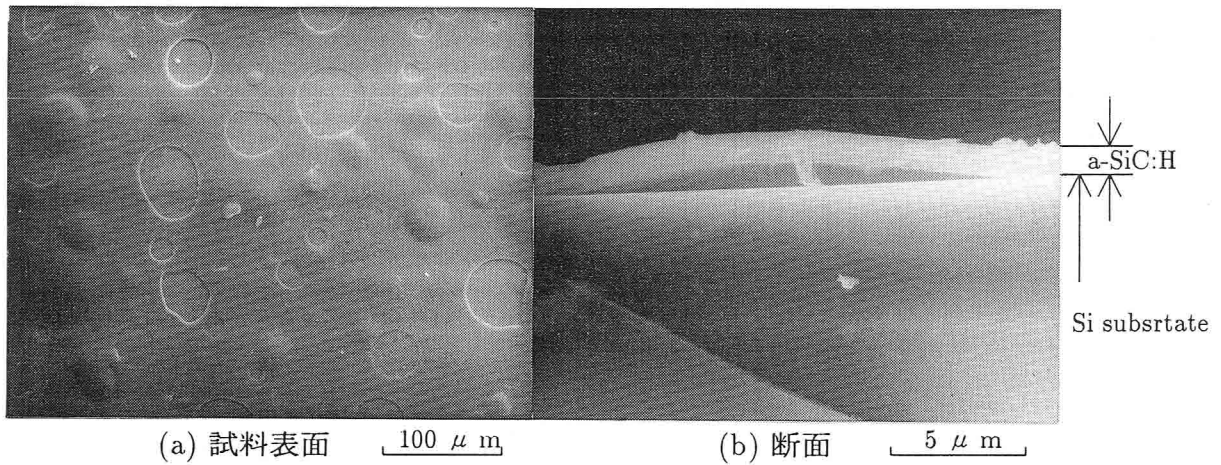


図 3.11 a-SiC:H 薄膜の SEM 観察 [高周波電力: 240 W]

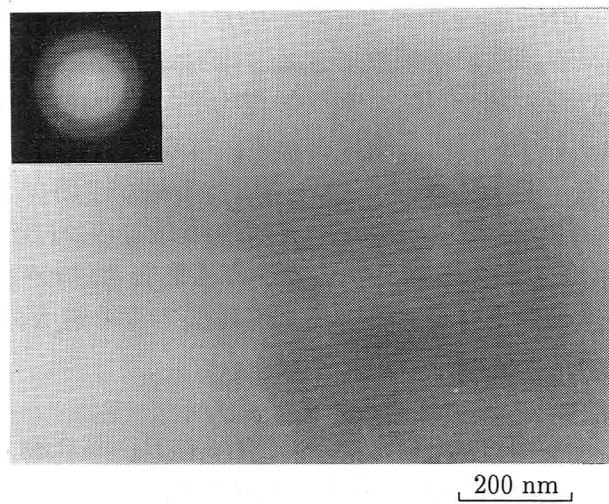


図 3.12 a-SiC:H 薄膜の TEM 観察

様な観察結果が得られており、本研究で作製した a-SiC:H 薄膜試料は全てアモルファスであった。

### 3.4 a-SiC:H 薄膜内の水素濃度

水素化アモルファス半導体中の水素は、膜内のダングリングボンドと結合して終端子として働き、欠陥密度を減少させ、膜の物性に大きな影響を与える。したがって、膜内の水素濃度を知ることは、薄膜試料のもつ種々の特性の推定および制御において役立つ。膜内の水素濃度の測定には、加熱によって膜内から放出された水素量から知る方法はあるが、非破壊測定は一般に困難である。本研究では、非破壊測定として赤外線吸収スペクトル分析および ERDA を用いた。以下これらの実験結果について述べる。

#### 3.4.1 赤外線吸収スペクトル測定結果

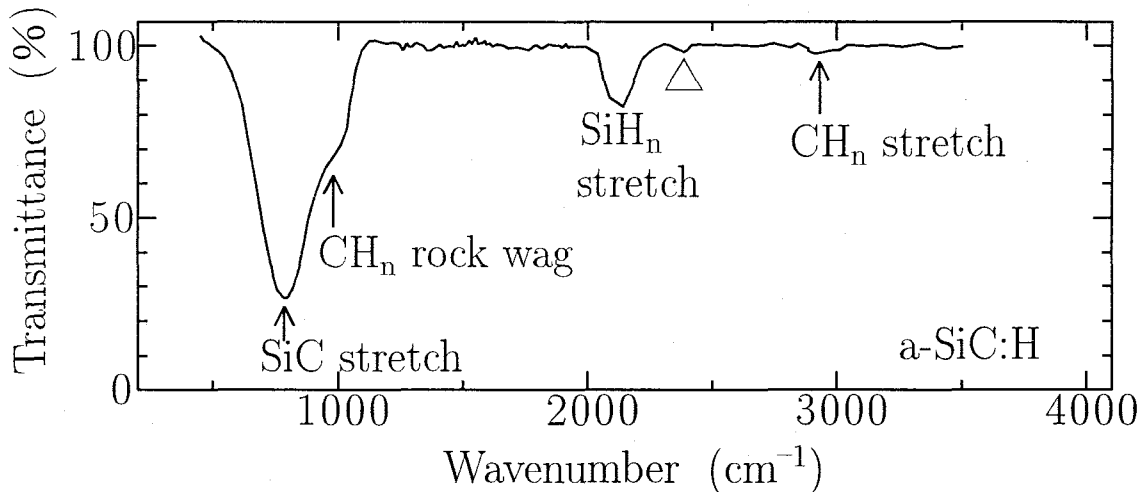


図 3.13 a-SiC:H 薄膜の典型的な赤外線吸収スペクトル  
[ $P_{H_2} = 0.33$  Pa、 $T_s = RT$ 、膜厚:  $1.7 \mu\text{m}$ ]

図 3.13 に、 $P_{H_2} = 0.33$  Pa、 $T_s = RT$  で作製した膜厚約  $1.7 \mu\text{m}$  の a-SiC:H 薄膜試料から得られた典型的な赤外線吸収スペクトルを示す。この図で横軸は入射赤外線の波数 ( $\omega$ )、縦軸は赤外線の透過率である。結晶  $\beta$ -SiC では  $\omega = 800 \text{ cm}^{-1}$  に SiC 結合の伸縮モードに対応する吸収ピークが現れることが知られている [41] [42]。このスペクトルにおいても  $800 \text{ cm}^{-1}$  付近に強い吸収帯が現れ、膜内に SiC 結合が多く存在していることがわかる。一方、この吸収帯の形状は非常にブロードなものになっており、作製した膜がアモルファスであることを表している。 $2100 \text{ cm}^{-1}$  付近には、SiH<sub>n</sub> 結合の伸縮モードに対応するピークが見られる。CH<sub>n</sub> 結合に起因するピークとしては、 $2800 \text{ cm}^{-1}$  付近に伸縮モードに対応するピーク、さらに  $1000 \text{ cm}^{-1}$  付近に、 $800 \text{ cm}^{-1}$  付近の大きな SiC 結合のピークと重なって、CH<sub>n</sub> 結合の変角および横揺れモードに対応するピークが見られる。また、 $2350 \text{ cm}^{-1}$  (図中



△)には炭酸ガスによる微弱なピークが存在している。したがって a-SiC:H 薄膜の各結合濃度は、これらの吸収ピークによって評価すればよい。しかし、CH<sub>n</sub>結合については 2800 cm<sup>-1</sup> 付近に現れる伸縮モードに対応するピークが非常に微弱なため、1000 cm<sup>-1</sup> 付近の変角および横揺れモードに対応するピークによって評価する必要がある。

図 3.14に図 3.13のスペクトルの 800 cm<sup>-1</sup> 付近の SiC 結合のピークと 1000 cm<sup>-1</sup> 付近の CH<sub>n</sub> 結合のピークをガウス分布として仮定して分離した例を示す。一般に吸収ピークの形状は、それらの結合が存在する周囲の環境によって変化し、必ずしも吸収率が最大値を示す波数に対して、左右対称であるとは限らない。したがって、図 3.13に示したような強度の大きなピークと小さなピークが重なった場合、強度の小さなピークについては、ピーク分離の際にかなりの相対的な誤差が生ずることに注意しなければならない。

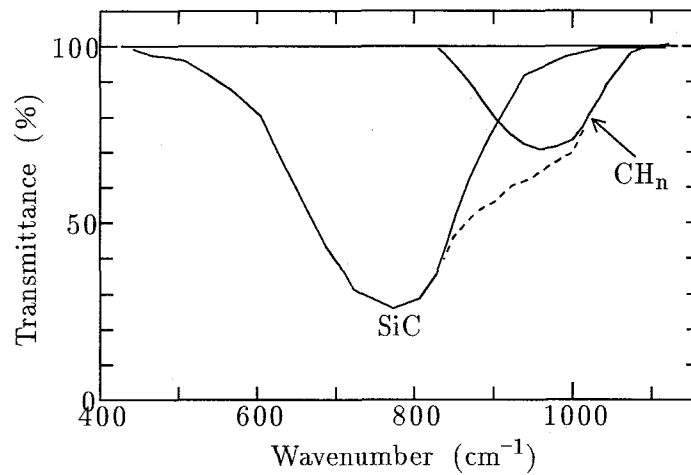


図 3.14 赤外線吸収ピークの分離

図 3.15に、 $T_s = RT$  として種々の水素分圧 ( $P_{H_2} = 0.065 \sim 1.3$  Pa) で作製した膜厚約 200 nm の試料における、SiH<sub>n</sub>結合の伸縮モードに対応する 2100 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収ピークの変化の様子を示す。図において横軸は赤外線の波数、縦軸は (2.1) 式を用いて透過率より算出した吸収係数  $\alpha(\omega)$  である。これより、吸収係数が最大となる波数は各試料について多少ばらつきがあるものの全て 2090~2100 cm<sup>-1</sup> の範囲にある値であることがわかる。また、作製時の  $P_{H_2}$  の増加によって、これらの吸収ピークの大きさは一度増加した後、若干減少している様子がうかがえる。

2.2.4 項で述べたように膜内の各結合濃度は (2.2) 式で表せる。前節の a-Si:H 薄膜においては、赤外線吸収強度に a-Si:H 薄膜における比例定数  $A_s$  をかけることで膜内の SiH<sub>n</sub> 結合濃度を求めた。しかし、a-SiC:H 薄膜についてはこの値は報告されておらず、本研究では後の考察で求めている。したがって、ここでは (2.2) 式における  $\int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$  を吸収強度として求めることによって膜内の結合濃度を比較した。図 3.15に示した各吸収スペクトルについて、その吸収強度 ( $\int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ ) を求め図 3.16に示した。これより、a-SiC:H 薄膜内の SiH<sub>n</sub> 結合濃度、つまり Si と結合して存在する水素量は、 $P_{H_2}$  の増大に伴って増加するが、 $P_{H_2} = 0.13 \sim 0.33$  Pa の間で最大となった後は逆に減少していることがわかる。

同様に CH<sub>n</sub>結合の吸収ピークについて、 $P_{H_2}$  の変化に伴う形状の変化を図 3.17に、また

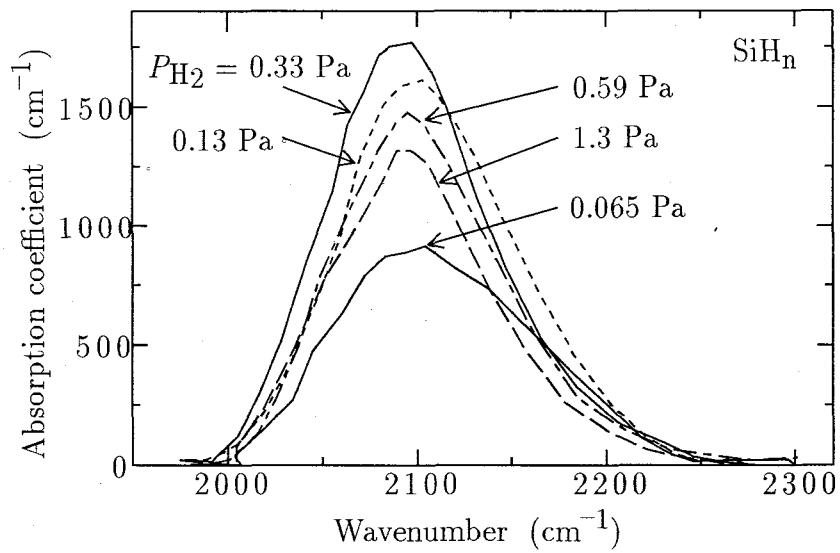


図 3.15  $\text{SiH}_n$  伸縮モードに対応する赤外線吸収スペクトルの水素分圧依存性

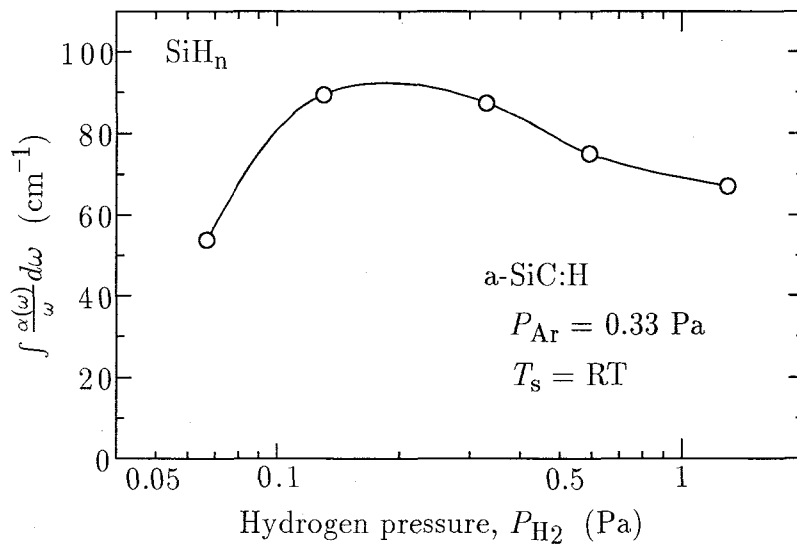


図 3.16  $\text{SiH}_n$ 伸縮モードにおける吸収強度 ( $\int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ ) の水素分圧依存性

吸収強度の変化を図 3.18 に示す。図 3.17 より  $\text{CH}_n$  結合に対応する吸収ピークの形状は、作製時の  $P_{\text{H}_2}$  の変化にあまり影響されず、ほぼ同一の形状を示していることがわかる。さらに、図 3.18 に示したように各ピークの吸収強度 ( $\int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ ) はどれもほぼ一定値をとった。

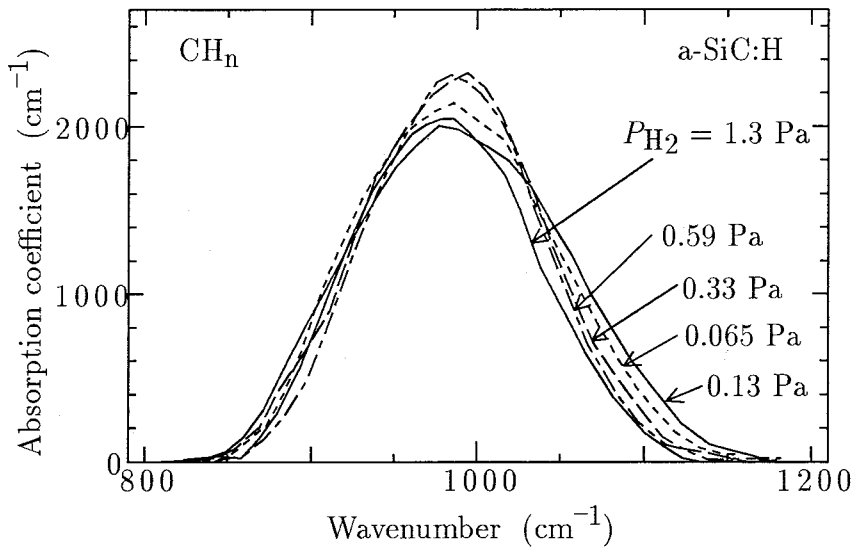


図 3.17  $\text{CH}_n$  変角および横揺れモードにおける赤外線吸収スペクトルの水素分圧依存性

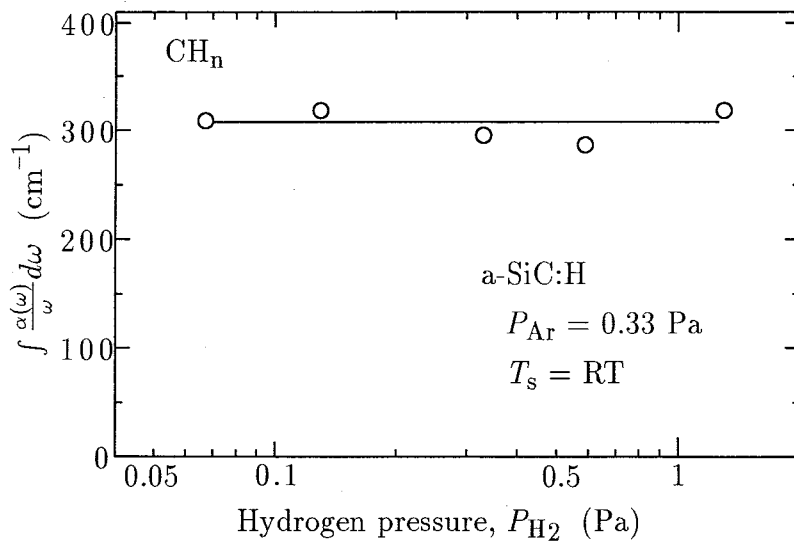


図 3.18  $\text{CH}_n$  変角および横揺れモードにおける吸収強度 ( $\int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ ) の水素分圧依存性

T. Tawada ら [43] はプラズマ CVD 法によって作製した a-SiC:H 薄膜内の SiH 結合の伸縮モードについて、そのピーク位置 (基準振動数) を計算している。彼らは、図 3.19 の (a) ~ (d) に示すような SiH 結合を考え、a-SiC:H 薄膜における SiH 結合の基準振動数がわかっていることから、Si 原子に結合した Si、C 原子の数を変化させることにより、(a) に対する C 原子の存在による影響の変化分を考慮して (b) ~ (d) の基準振動数を求めている。

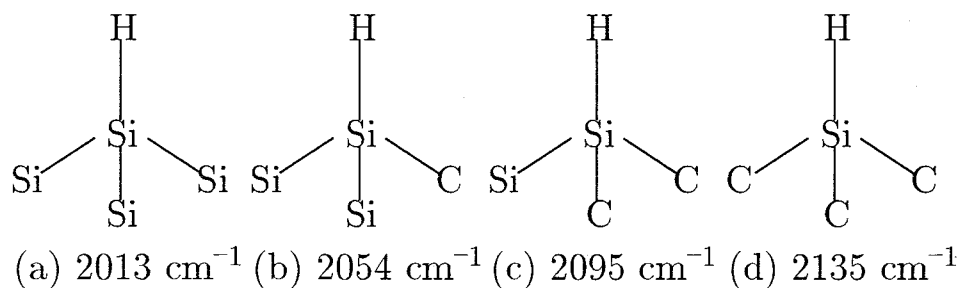


図 3.19 a-SiC:H 薄膜内における SiH 結合の基準振動数 [43]

本研究で作製した a-SiC:H 薄膜からの赤外線吸収スペクトルにおいては、図 3.15 に示したように、 $\text{SiH}_n$  結合の伸縮モードに対応する吸収は全て  $2090 \sim 2100 \text{ cm}^{-1}$  を中心として現れており、C 原子が結合した (c) の  $2095 \text{ cm}^{-1}$  に非常によく一致している。また、a-SiC:H 薄膜内で Si 原子に水素原子が 2 個以上結合した  $\text{SiH}_n$  ( $n=2 \sim 3$ ) 結合の基準振動数は、a-Si:H 薄膜における値  $2090 \text{ cm}^{-1}$  よりも明らかに大きくなり、観測されたピークの値とは異なる。したがって本研究で作製した a-SiC:H 薄膜では、Si と C がほとんど均一に混じり合っており、Si 原子に水素原子が 1 個結合した状態 (SiH) がほとんどであると考えられる。

一方  $\text{CH}_n$  結合については、図 3.13 に示したように  $2800 \text{ cm}^{-1}$  付近の伸縮モードに対応する小さな吸収ピークと、 $1000 \text{ cm}^{-1}$  付近の変角および横揺れに対応するピークが観測され、これらの吸収ピークはいずれも非常にブロードなものとなっている。a-C:H 薄膜における  $\text{CH}_n$  結合の伸縮モードに対応する基準振動数は表 3.5 に示したような値が報告されている [44]。CH、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3$  についてのその基準振動数の値は非常に似かよっていること、また a-Si:H 薄膜による影響のあることから、どの結合状態が最も多く存在しているかは決定できない。

表 3.5 a-C:H 薄膜内の  $\text{CH}_n$  結合の基準振動数 [43]

Configuration	Vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )
CH $\text{sp}^1$	3305-3300
CH $\text{sp}^2$ (aromatic)	3050-3060
$\text{CH}_2$ $\text{sp}^2$ (olefinic)	3020-3025
CH $\text{sp}^2$ (olefinic)	3000
$\text{CH}_3$ $\text{sp}^3$ (asymmetrical)	2960-2970
$\text{CH}_2$ $\text{sp}^2$ (olefinic)	2950-2945
$\text{CH}_2$ $\text{sp}^3$ (asymmetrical)	2925-2920
CH $\text{sp}^3$	2925-2920
$\text{CH}_3$ $\text{sp}^3$ (asymmetrical)	2870-2875
$\text{CH}_2$ $\text{sp}^3$ (asymmetrical)	2855-2850

### 3.4.2 膜内の水素濃度と構造緩和

膜内の水素濃度と構造緩和について調べるため、ERDA 測定は 3.4.1 項で用いた試料の一部について行った。図 3.20 に  $T_s = RT$ 、 $P_{H_2} = 0.33 \text{ Pa}$  で作製した膜厚 200 nm の a-SiC:H 薄膜から得られた反跳粒子エネルギースペクトルを示す。横軸は入射粒子と弾性衝突を起こして膜外に散乱された反跳粒子 (H 原子) のもつエネルギーに対応するチャンネル番号であり、縦軸は反跳粒子の収量である。各チャンネルにおける反跳粒子の収量は、a-SiC:H 薄膜の膜厚に対応したエネルギー幅において明らかに増大しており、膜内に水素が存在しているのがわかる。また、このピークの右端は薄膜表面からの反跳粒子、左端は Si ウェハとの界面に相当している。基板との界面よりもさらに低エネルギー側、つまり Si ウェハ内にも 30 カウント程度の信号が見られるが、これは入射粒子が母材原子によって散乱されフィルターで阻止しきれずに検知されたものであり、Si ウェハ内には水素はほとんど存在していない。また、ピークの両側は傾きをもっておりこれは反跳粒子測定における分解能によるものである。したがって、図中に示したようにピークの高さ ( $H$ ) の半分 ( $\frac{1}{2}H$ ) のところをそれぞれ、膜表面および基板との界面とし、それぞれのエネルギーを  $E_0$ 、 $E_t$  とした。

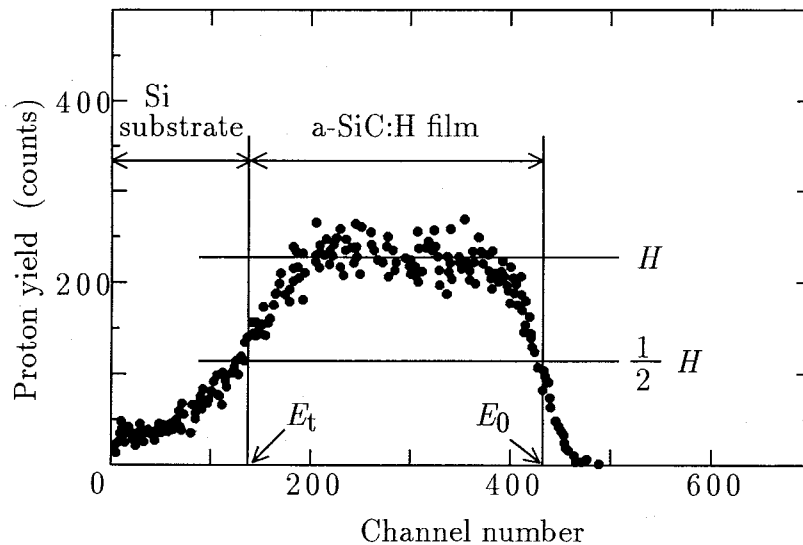


図 3.20 典型的な反跳粒子エネルギースペクトル [ $P_{H_2} = 0.33 \text{ Pa}$ 、 $T_s = RT$ ]

反跳粒子法による深さ方向の濃度分布測定には、イオンが物質中を通過する際のエネルギー損失のゆらぎ (energy straggling) や、多重散乱の影響などによって実測されるエネルギースペクトルには「ぼけ」が生ずる。このため反跳粒子法における深さ分解能  $\delta x$  は次式で表される。

$$\delta x = \frac{\delta E_{det}}{\frac{dE_{det}}{dx}} \quad (3.12)$$

ここで、 $\delta E_{det}$  は反跳粒子の検出器のエネルギー分解能、また、右辺の分母は

$$\frac{dE_{det}}{dx} = \frac{dE_{out}}{dx} \frac{dE_{det}}{dE_{out}} \quad (3.13)$$

で表される。また、(3.9) 式を微分することにより、

$$\frac{dE_{out}}{dx} = [S] \quad (3.14)$$

となり、さらに、 $\frac{dE_{det}}{dE_{out}}$  は  $E_{det}$  と  $E_{out}$  におけるフィルタ膜での阻止能  $S_F(E_{det})$ 、 $S_F(E_{out})$  の比

$$\frac{dE_{det}}{dE_{out}} = \frac{S_F(E_{det})}{S_F(E_{out})} \quad (3.15)$$

で表される。また、(3.12) 式の右辺の分子に当たる  $\delta E_{det}$  は種々の因子による反跳粒子のエネルギーの広がりによって生じ、検出器の分解能:  $\delta E_\alpha$ 、入射ビームの発散角と検出器の受光角の広がりによる項:  $\delta E_g$ 、表面の粗さによる項:  $\delta E_s$ 、エネルギーストラグリング:  $\delta E_{e.s.}$ 、多重散乱による広がり:  $\delta E_m$  を用いて以下の様に示される。

$$\delta E_{det}^2 = \delta E_\alpha^2 + \delta E_g^2 + \delta E_s^2 + \sum_{i=1}^3 \{(\delta E_{e.s.}^i)^2 + (\delta E_m^i)^2\} \quad (3.16)$$

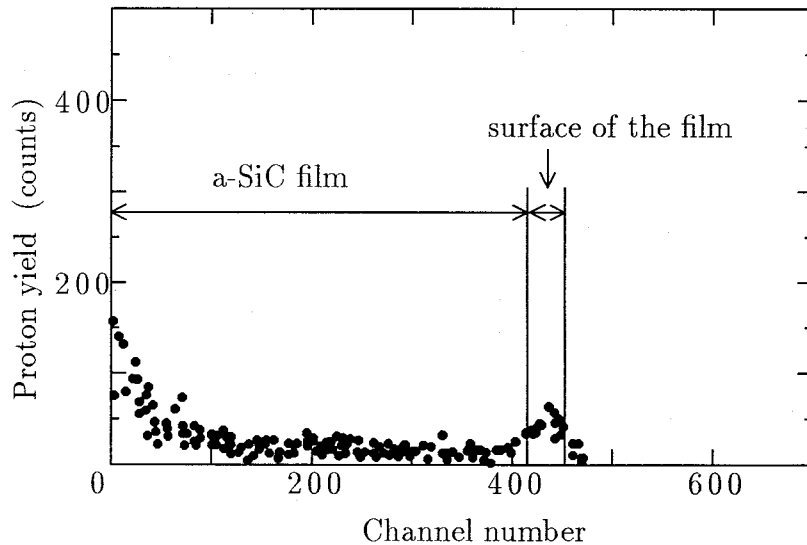


図 3.21 水素化しない a-SiC 薄膜試料表面に吸着した水分子によるスペクトル

図 3.21 に水素を導入していない a-SiC 薄膜より得られた反跳粒子エネルギースペクトルを示す。膜表面に対応する 450 チャンネル付近には微弱であるが水素の存在が確認され、試料表面に吸着した水分子による信号と思われる。したがって試料表面にしか水素が存在していないと仮定すると、このピークの広がり本測定系のもつ分解能によるものであるといえる。ERDA の分解能の実測値  $\delta x_{exp}$  はこのピークの半値幅を  $E_{fwhm}$  とすると (3.13) 式に示した深さ  $x$  に対する検出エネルギーの変化率  $\frac{dE_{det}}{dx}$  を用いて次のように示される。

$$\delta x_{exp} = \frac{E_{fwhm}}{\frac{dE_{det}}{dx}} \quad (3.17)$$

図 3.21より表面吸着水分子による信号の半値幅は 57 keV であり、検出エネルギーの変化率は 1.39 keV/nm であることから (3.17) 式により、本測定系の試料表面における分解能は  $\delta x_{exp}=41$  nm と算出できた。図 3.20で示したような反跳粒子スペクトルより水素濃度の深さ方向プロファイルを得るためには、横軸のエネルギーを (3.4) 式～(3.9) 式を用いて試料表面からの深さに、縦軸の反跳粒子収量を (3.10) 式、(3.11) 式を用いて水素濃度に変換すればよい。その場合、入射粒子および反跳粒子の a-SiC:H 薄膜試料内での物質阻止能を求める必要がある。これらの阻止能は、一般的には試料の密度から算出するが、本研究では試料がアモルファス薄膜であるので密度測定が非常に困難である。よって図 3.20で示した反跳粒子エネルギースペクトルのピークの半値幅 ( $E_0 - E_t$ ) が薄膜試料の膜厚に対応すると考え、各試料についてこれら 2つの測定値 (半値幅、膜厚) のフィッティングを行い a-SiC:H 薄膜の密度および物質阻止能を求めた。以下、算出方法について述べる。

ERDA において、検知器によって検出される反跳粒子のエネルギー  $E_{det}$  とその粒子が存在していた深さ  $x$  を結びつける式は 3.2.6 項の (3.9) 式でも示したように以下の式になる。

$$E_{det} = K_r E_{in} - [S]x - \Delta E \quad (3.18)$$

ここで  $K_r$ 、 $[S]$  はそれぞれ

$$K_r = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta \quad (3.19)$$

$$[S] = \frac{K_r S_{in}}{\sin \alpha} + \frac{S_{out}}{\sin \beta} \quad (3.20)$$

で表せる。これらの式において  $K_r$ 、 $E_{in}$ 、 $\Delta E$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  は本測定に際して既知の定数値であるが、物質阻止能  $S_{in}$ 、 $S_{out}$  は母材物質を通過する粒子のもつエネルギーの関数となるため (3.18) 式に  $E_{det}$  および  $x$  に各測定値を直接代入しても、阻止能を算術的に求めることはできない。しかし、母材物質 (a-SiC:H) の密度をあらかじめ仮定することにより阻止能を一義的に決定することは可能である。(3.18) 式を用いて一定の密度  $\rho$  をもつ母材物質について、 $E_{det}$  と  $x$  の関係をシミュレーションすることにより図 3.22のようなグラフを得ることができる。図の横軸は試料表面からの深さ  $x$ 、縦軸は各深さからの反跳粒子のエネルギーに対応するチャンネル番号である。また各曲線の  $\rho$  は仮定した母材物質の原子密度が結晶 SiC の何 % にあたるかを表している。ここで、各試料から得られた反跳粒子エネルギースペクトルにおいて、Si ウェハとの界面に相当する深さからの反跳粒子エネルギー  $E_{det}$  を求め、試料の膜厚を  $x$  として図 3.22中に  $(x, E_{det})$  をプロットする。そして、この点を挟んでいる曲線の  $\rho$  から比例計算することによって原子密度を決定する。さらに、AES 測定によって求めた各試料の Si および C の組成比を考え合わせるにより、各試料の密度を求めることができる。

図 3.23に上記の手順で求めた各試料の密度を示す。 $P_{H_2}$  の増加に伴い結晶 SiC の 80 % から 60 % 程度まで減少することがわかる。これらの値をもとにして水素濃度を計算した。図 3.24に  $T_s = RT$ 、 $P_{H_2} = 0.065 \sim 1.3$  Pa で作製した厚さ約 200 nm の 3.4.1 項で用いた試料と同一の a-SiC:H 薄膜より得られた膜内の水素濃度深さプロファイルを示す。これより、a-SiC:H 薄膜内の水素濃度は膜厚方向に変化がないことがわかる。また、図 3.21に示した

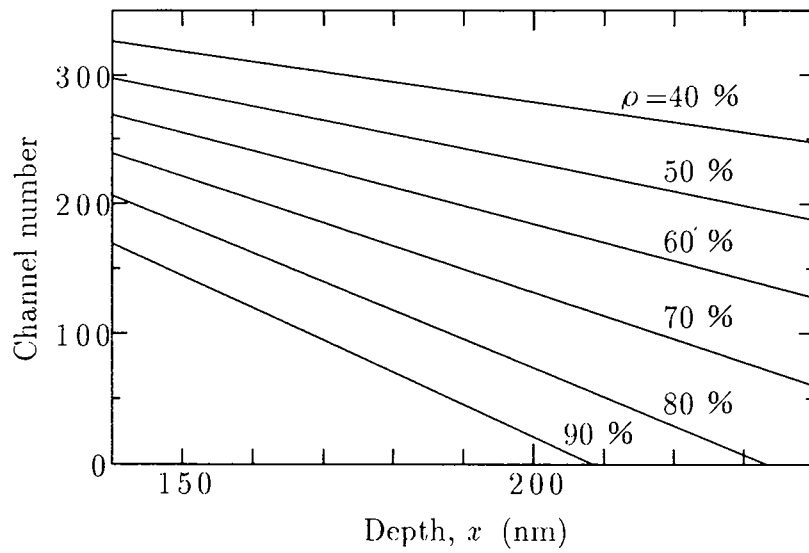


図 3.22 シミュレーションによる  $E_{det}$  と  $x$  の関係

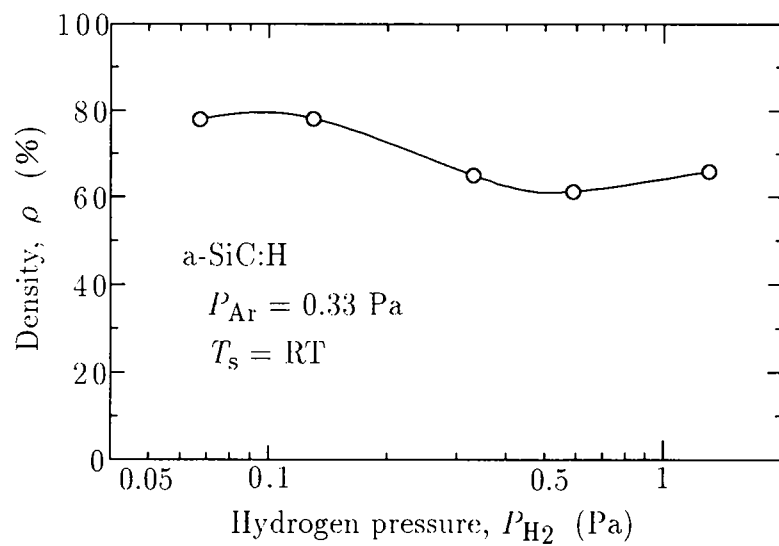


図 3.23 シミュレーションによって求めた a-SiC:H 薄膜の密度



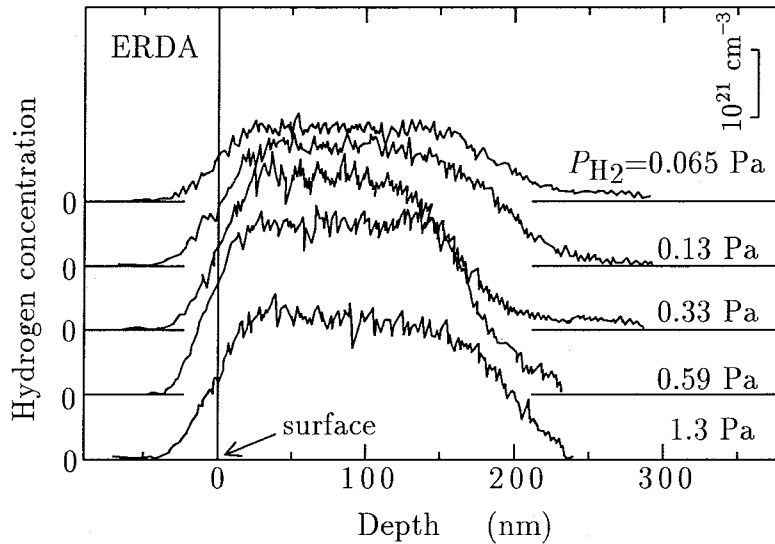


図 3.24 a-SiC:H 薄膜内の水素濃度深さプロファイル

表面に吸着した水分子による信号は図 3.24に示した各プロファイルの信号に比べて十分小さいため、試料表面に吸着した水分子によるピークは図 3.24中では見られない。Si ウェハに相当する深さにも水素の存在を示す信号があるが、先にも述べたように、これは入射粒子が母材原子によって散乱されたことによるノイズであり Si ウェハには水素は存在していない。これらの水素濃度深さプロファイルより膜内の平均水素濃度を求め、作製時の  $P_{H_2}$  との関係を図 3.25に示した。この図より、膜内の水素濃度は  $P_{H_2}$  の増加に伴って増大し、0.13~0.33 Pa において最大値をとった後は逆に減少している様子がうかがえる。また、図中の  $\Delta$  印は基板温度 523 K とした試料の結果を示している。この水素濃度は室温で作製した試料よりも小さい。

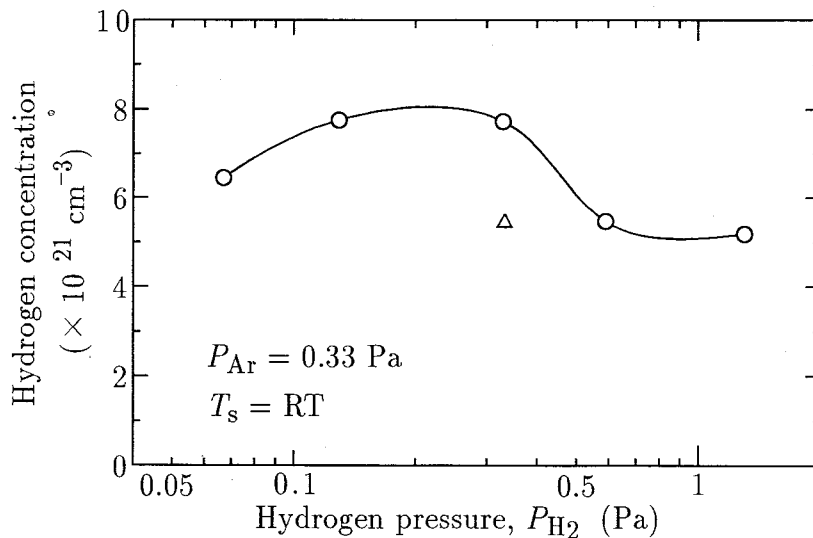


図 3.25 作製時の水素分圧と膜内の水素濃度の関係

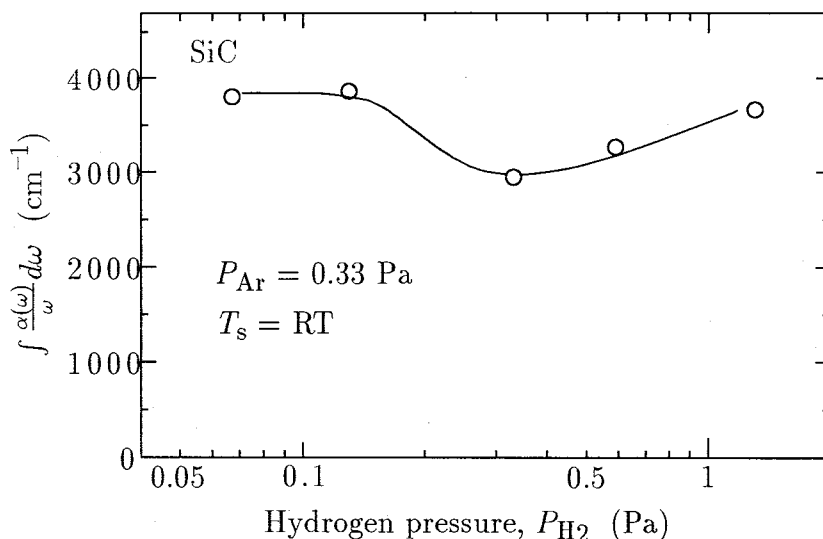


図 3.26 作製時の水素分圧と膜内の SiC 結合に対応する赤外線吸収強度 ( $\int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ ) の関係

以上の結果と前項で述べた赤外線吸収の測定結果から膜の構造について考察する。

図 3.26 に SiC 結合濃度に対応する赤外線吸収強度 ( $\int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ ) と製作時の  $P_{H_2}$  の関係を示す。 $P_{H_2}$  が 0.065~0.33 Pa の領域についてみると、SiC 結合濃度に対応する吸収強度は、図 3.23 の薄膜の密度とともに  $P_{H_2}$  の増加に伴い減少しており、図 3.25 の水素濃度は逆に増加している。この領域におけるそれぞれの値の傾向は次のように説明できる。水素化しない a-SiC 薄膜においては、四配位をとる Si、C (C の場合三配位も取り得る) で歪んだネットワークが構成される。そこに水素が導入された場合、もともと存在するダングリングボンドを終端するだけでなく、歪んだ結合を切ってできたダングリングボンドと結合することによって構造が緩和される。この構造緩和によって Si、C 原子の平均原子間距離が若干増大し、そのため密度が減少する。したがって、水素濃度が増加するにつれて密度および SiC 結合濃度は減少したと説明できる。このような膜内への水素の導入による a-SiC:H 薄膜の密度の減少は A. Guivarc'h ら [45] によっても報告されている。彼らは、その密度を SiC 結晶の 60~80 % としており、本研究で得られた値と良く似ている。

一方、 $P_{H_2}$  が 0.33 Pa 以上の領域においては図 3.23 の密度が 0.46 Pa で最小値をとるのに対し、図 3.25 の水素濃度は単調に減少している。このことから、この  $P_{H_2}$  の大きい領域においては膜内の水素濃度によって密度が一義的に定まらないことがわかり、 $P_{H_2}$  の増加によってスパッタリング現象そのものにも何らかの影響が及んでいることを示唆している。また、図 3.25 中の  $\Delta$  印の  $T_s = 523$  K とした試料の水素濃度は  $T_s = RT$  で作製した試料よりも小さい。これは、 $T_s$  の上昇によって薄膜成長時の Si および C 原子の再配列が促進され、密度の大きな膜になっていることを表し、図 3.7 に示したように基板温度の上昇によって薄膜の成長速度が 6~8 % 減少している原因のひとつにも考えられる。

### 3.4.3 薄膜の成長過程

本研究では a-SiC:H 薄膜の作製にあたり、多結晶 SiC をターゲットとして、Ar、H<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気中でスパッタリングを行い膜内に水素を導入した。スパッタリング時にチャンバー内に導入された水素分子は放電空間中で加速された電子およびイオンとの衝突により、一部が励起状態 (ラジカル) で存在していると考えられる。これらの水素ラジカルが膜内に取り込まれる形式には、Si または C 原子と結合するか、どちらとも結合せずに Si および C 原子によって形成されるネットワーク内に進入するかの 2 通りが考えられる。このうち、Si および C 原子と結合して膜内に存在するためには、膜の形成時に水素ラジカルが Si、C のスパッタ粒子と衝突を起こす必要がある。通常のスパッタリング条件下では、ターゲット面、放電空間いずれでもこの衝突は起こる。しかし、放電空間でのこれらの粒子の衝突は、3次元空間内での衝突であるため、基板面上での移動原子との衝突のような 2次元空間内での衝突に比べて頻度は小さい。またたとえ衝突が起こっても、プラズマ内の温度が高く、化合によって生じた熱エネルギーの逃げ場が無く、結局すぐに分解することになり膜内の水素の導入にはあまり寄与しない [46]。したがって、SiH および CH 結合は主として水素ラジカルと Si、C 原子が基板上、つまり Si、C が基板に到達した直後で結合することによって形成されると言える。

3.4.1 および 3.4.2 項に示したように a-SiC:H 薄膜は、作製条件 ( $P_{H_2}$ 、基板温度) の違いによって、その原子構造が変化した。これらは、明らかにスパッタ時に H<sub>2</sub> ガスを導入したことによる影響であると言える。以下、これらの影響について考察する。

a-SiC:H 薄膜の成膜速度は、反応ガス (H<sub>2</sub> ガス) の導入に伴い若干増加した後は急激に減少している (図 3.6)。前項で、薄膜に水素が導入されるとアモルファス構造内の構造緩和が起こり、薄膜の密度が減少することが確認された。これは見かけ上の成膜速度の増加につながり、図 3.6 で  $P_{H_2}$  が 0.13 Pa までの領域で若干増大していることに対応している。ところが、密度の変化では  $P_{H_2}$  が 0.13 Pa 以上における成膜速度の急激な減少を説明できない。次にこの原因について考察する。

AES 測定の結果、水素の導入によって膜内の C の組成比が減少していること、さらに基板温度を 523 K で作製した試料についても C の組成比が減少していることがわかった。明らかに、スパッタ時の水素の導入により、主として C 原子の再蒸発が促進された。これは、SiH 結合に比べて CH 結合の方が安定であることから、成膜時に基板に到達した C 原子が表面の Si 原子と結合している H を奪い、結合して分子の形で再蒸発しやすくなることによると考えられる。この再蒸発の促進は先に述べた成膜速度の減少の要因の一つに考えられるが、Si、C の組成比は、 $P_{H_2}$  が 0.33 Pa 以上の領域では一定 (表 3.4) であったことから、0.33 Pa 以上での成膜速度の急激な減少を説明できない。

図 3.27(a)(b) にそれぞれ、水素ガス導入前後のプラズマ発光スペクトルを示す。(a) の水素導入前のスペクトルには、Ar イオンやラジカルによる発光ピークが多数確認されている。ここで簡単のために、Ar ラジカルによると思われる 415 nm の発光を Ar\* I、690 nm の発光を Ar\* II とした。(b) の水素ガス導入後のスペクトルでは水素原子ラジカルによる発光ピーク ( $H_\alpha^*$ 、 $H_\beta^*$ ) と水素分子ラジカルによる多数のピーク ( $H_2^*$  I、II、III) が観察できる。また、Ar のラジカルによると思われるピーク (Ar\* I、II) が水素を導入することによ

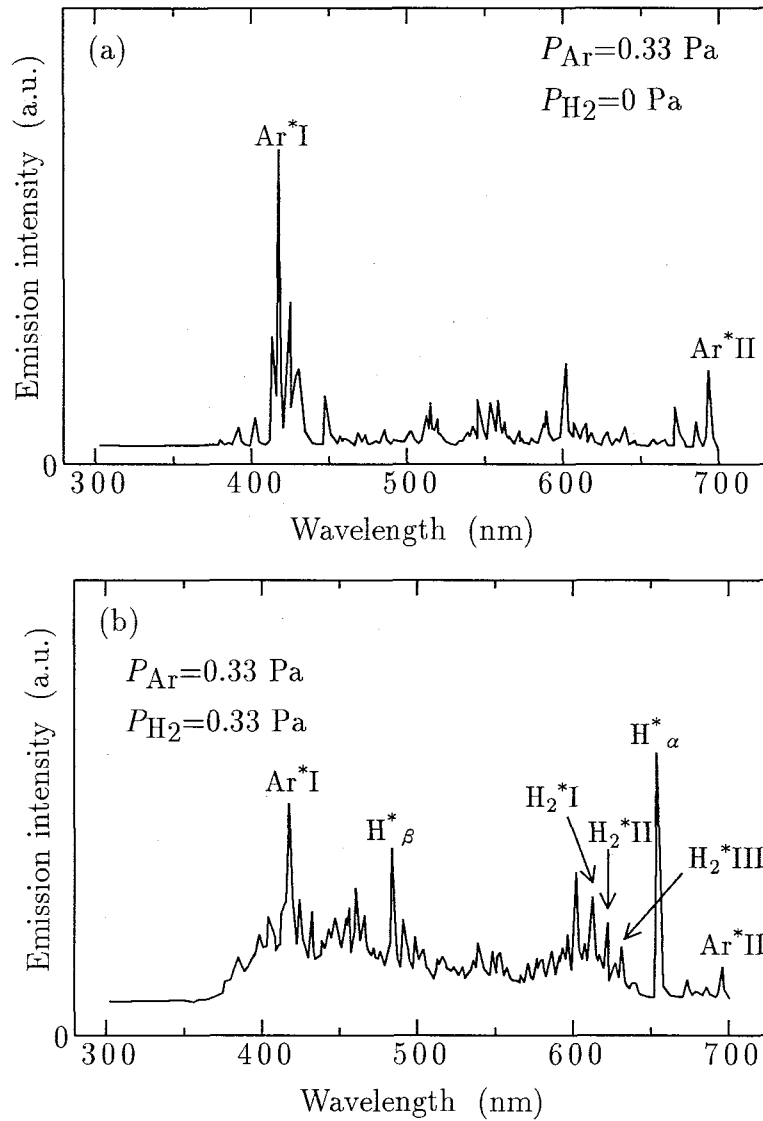


図 3.27 水素ガス導入前後でのプラズマの発光スペクトル  
 (a) 水素導入前、(b) 水素導入後

て減少していることがわかる。

これらのピークの  $P_{H_2}$  依存性を図 3.28(a)、(b) にそれぞれ示す。図の縦軸は各ピークの発光強度である。(a) より水素ガスの導入によって Ar ラジカルの量は急激に減少することがわかる。その後、 $P_{H_2}$  が 0.53 Pa に達するとその減少は緩和される。一方、(b) では Ar ラジカルとは逆に水素ラジカルの量は水素の導入に伴い増加している。

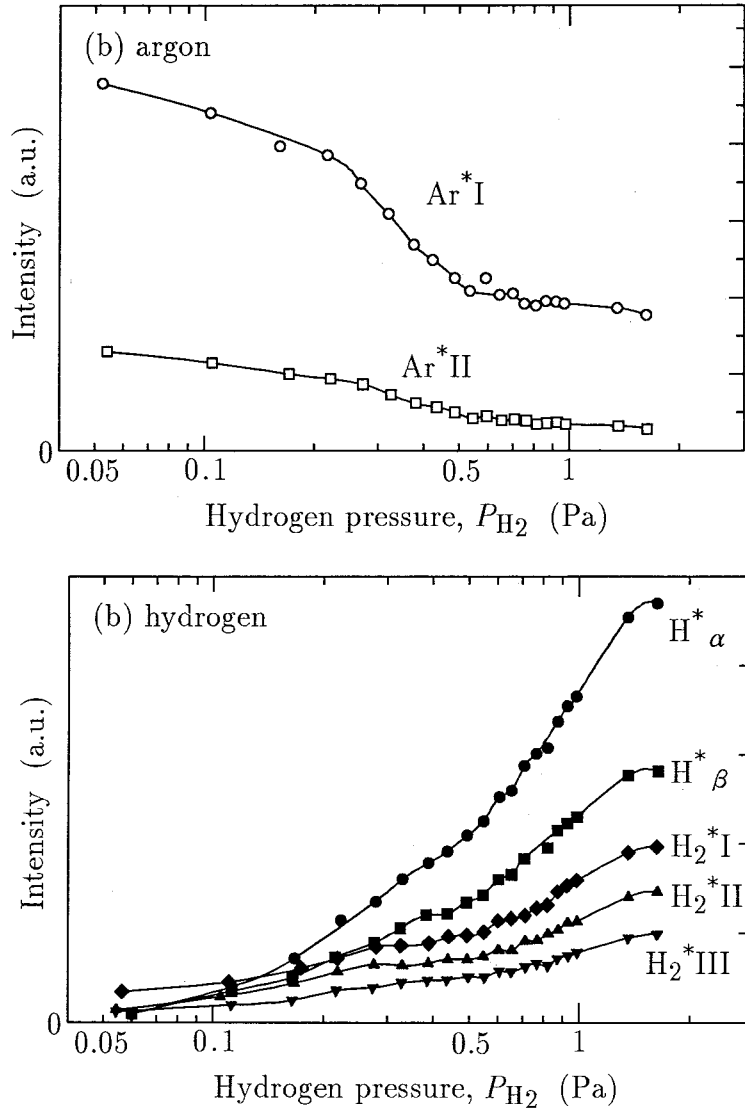


図 3.28 (a) Ar、(b) H<sub>2</sub> ラジカルによる発光強度の水素分圧依存性

$P_{H_2}$  の増大に伴って Ar イオンからの発光が弱まるのはチャンバー内の全ガス圧が増大し、Ar イオン形成のための電力が低下したことによると考えられる。これは成膜速度の減少に直接影響する。一方水素ラジカルについては、水素ガスの導入と共に順調にその数が増大し、発光ピークが強くなっていく。これより 0.33 Pa (2.5 mTorr) 以下での膜内の水素濃

度の増加および SiH 結合濃度の増加はプラズマ内での水素ラジカルの量が増えたことによるといえる。しかし、さらに高い分圧下ではその水素濃度は逆に減少しているが、これは図 3.28の結果だけからは説明できず、成長中の水素の導入機構にさらに複雑な因子が含まれていると考えられる。

### 3.5 熱処理による水素の放出過程

水素化アモルファス半導体は、熱処理により膜内の水素が放出され、さらにアモルファス相が結晶相に相転移を起こすことが知られている。膜内の水素の放出はデバイスの劣化にもつながり実用上大きな問題となり重要である。さらに熱処理による a-SiC:H 薄膜内の水素の放出過程は、膜内に導入された水素の存在状態を検討する上で大変興味深い。本研究では Si ウェハ基板上に  $P_{H_2} = 0.33 \text{ Pa}$ 、 $T_s = \text{RT}$  として作製した膜厚約 200 nm の a-SiC:H 薄膜試料に種々の温度で熱処理を行った。構造緩和および結晶化の様子を SEM 観察ならびに TEM 観察、水素の放出過程については赤外線吸収スペクトル分析ならびに ERDA によって調べた。以下、得られた結果について述べる。

#### 3.5.1 微視組織の観察結果

a) SEM 観察 図 3.29、図 3.30にそれぞれ 823、1273 K で 1 h 熱処理を施した試料の SEM 観察結果を示す。(a)、(b) はそれぞれ、試料表面および断面の観察結果である。

図 3.29の熱処理温度 823 K では、図 3.10に示した熱処理前の試料と同様の非常に滑らかな連続膜である。しかし、図 3.30の熱処理温度 1273 K では試料表面に直径 1~3  $\mu\text{m}$  程度の凹部ならびに凸部が存在している。(b) より、この凹部の深さは薄膜試料の膜厚と一致していること、また、(a) の凸部と (b) の凹部は大きさがほぼ等しいことがわかる。熱処理によって生じたこれらの凹部は、H. Shanks ら [47] によっても報告されており、彼らはこの原因を熱処理時に膜内の水素が放出される際、水素ガスが基板との界面に蓄積された後、爆発的に放出されたことによるとしている。

b) TEM 観察 熱処理による a-SiC:H 薄膜の結晶構造の変化を調べるために TEM 観察を行った。図 3.31に熱処理前後の制限視野回折像を示す。(a) は熱処理前、(b) 1173 K、(c) 1273 K で 1h、(d)、(e) はどちらも 1373 K で 1 h の熱処理を施したものである。(b) では、(a) の熱処理前後と同様にハローリングのみが見られ、1173 K、1 h の熱処理ではアモルファス構造のままであることがわかる。しかし、(c)、(d) においては多結晶の存在を示す鋭いリングが見られる。この回折パターンの解析により、閃亜鉛鉱型構造をもつ  $\beta$ -SiC の存在が確認された。また、(c)、(d) と同一の試料の明視野・暗視野像においてこの結晶粒 (粒径数 nm) が観察された。したがって、a-SiC:H 薄膜は 1273 K 以上の熱処理によって結晶化し、 $\beta$ -SiC の多結晶となることがわかった。一方、(e) は (d) と同一の試料のものであるが、 $\beta$ -SiC の回折リングの他に 6 回対称の回折スポットがあり、電顕観察に用いた試料に Si がわずかに残っていたことを示している。その単結晶 Si のスポットのすぐ外側にあ

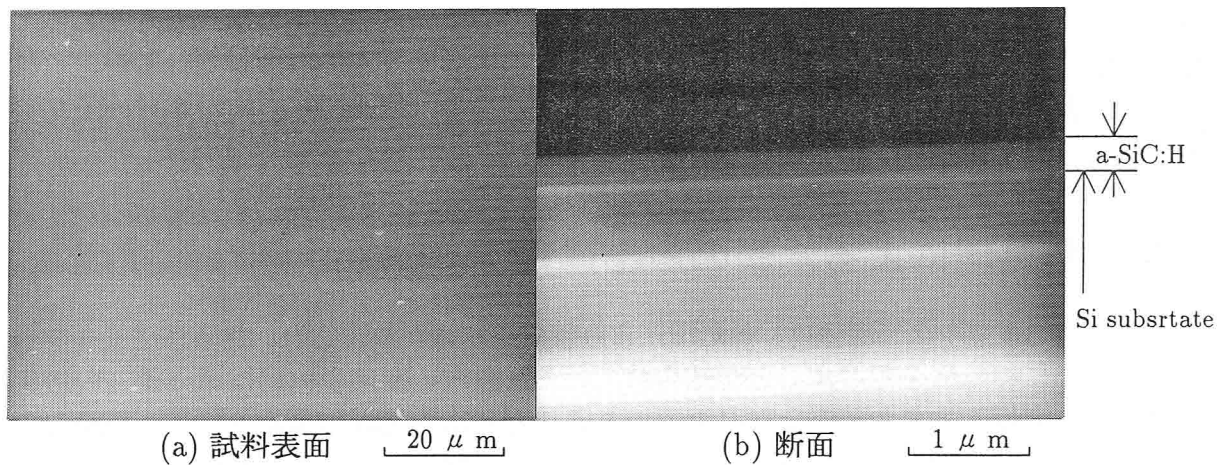


図 3.29 a-SiC:H 薄膜試料に 823 K で 1 h 熱処理を施した後の SEM 観察

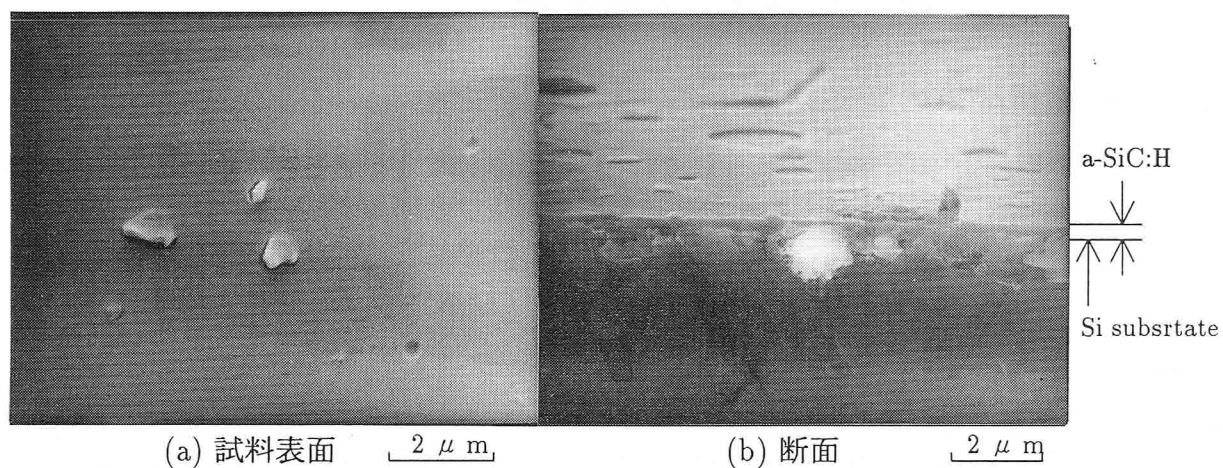


図 3.30 a-SiC:H 薄膜試料に 1273 K で 1 h 熱処理を施した後の SEM 観察

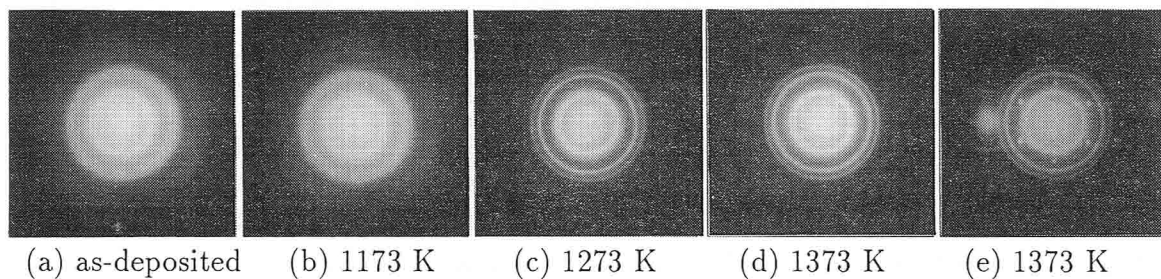


図 3.31 a-SiC:H 薄膜試料に各温度で 1 h 熱処理を施した後の制限視野回折像

る  $\beta$ -SiC の (220) 面の回折リング上にも Si ウェハと同じ方位をもった 6 回対称の明るいスポットが見られる。これは、Si ウェハとの界面付近において、a-SiC:H 薄膜が結晶化する初期の段階で  $\beta$ -SiC が基板の方位にならって核形成し、そのまま方位成長した結晶粒の存在を意味している。(d) の試料については、Si ウェハの化学研磨の際、界面付近の配向した  $\beta$ -SiC も取り除かれたため観察できなかったといえる。

### 3.5.2 熱処理に伴う水素濃度変化

本項では、 $T_s = RT$ 、 $P_{H_2} = 0.33 \text{ Pa}$  として作製した膜厚約 200 nm の a-SiC:H 薄膜に種々の温度で 1 h の熱処理を施した試料について、その水素濃度変化を赤外線吸収スペクトル分析ならびに ERDA によって評価した結果について述べる。

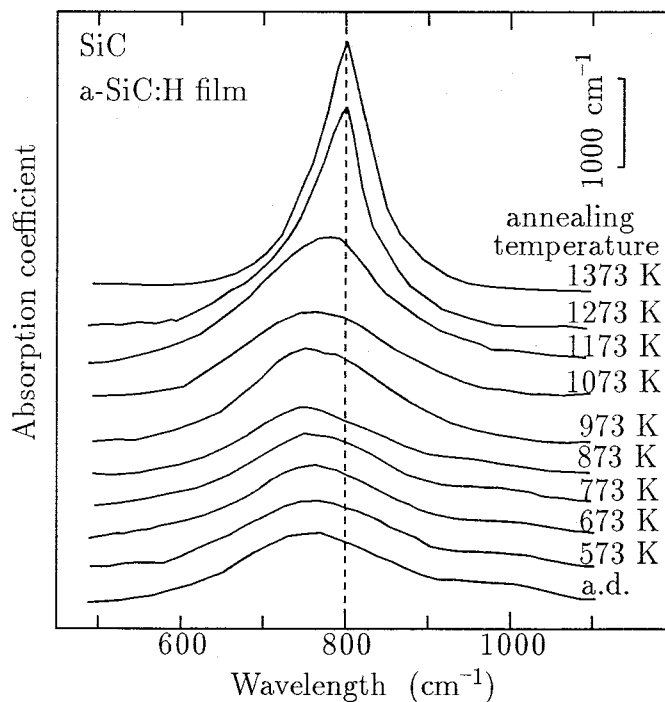


図 3.32 熱処理による赤外線吸収スペクトルの変化

a) 赤外線吸収スペクトル測定結果 図 3.32 に種々の温度で熱処理を施した a-SiC:H 薄膜試料から得られた  $800 \text{ cm}^{-1}$  付近の吸収スペクトルを示す。図において縦軸は吸収係数  $\alpha(\omega)$ 、横軸は赤外線の波数  $\omega$  である。熱処理前の試料 (図中 a.d.) については約  $800 \text{ cm}^{-1}$  に SiC 結合の伸縮モードに対応する強いブロードな吸収ピークが見られ、 $1000 \text{ cm}^{-1}$  付近には  $\text{CH}_n$  結合の変角および横揺れのモードに対応する吸収ピークが肩として現れている。573~773 K で熱処理を施した試料については、ピークの形状にはほとんど変化がないが、873 K で熱処理を施したものでは  $1000 \text{ cm}^{-1}$  付近に見られた肩が小さくなっていることがわかる。これは  $\text{CH}_n$  結合濃度が減少していることを示している。さらに 973 K 以上の熱処理では温



度の上昇に伴い  $800\text{ cm}^{-1}$  付近のピークが高くなり、 $1273\text{ K}$  以上になると形状はブロードなものから、 $800\text{ cm}^{-1}$  を中心とした左右対称な鋭いピークに変化している様子がうかがえる。先に述べた TEM 観察の結果より、 $1273\text{ K}$  以上で熱処理を施した試料は結晶化していたことから、このようなピーク形状の変化は結晶化に対応しているものといえる。

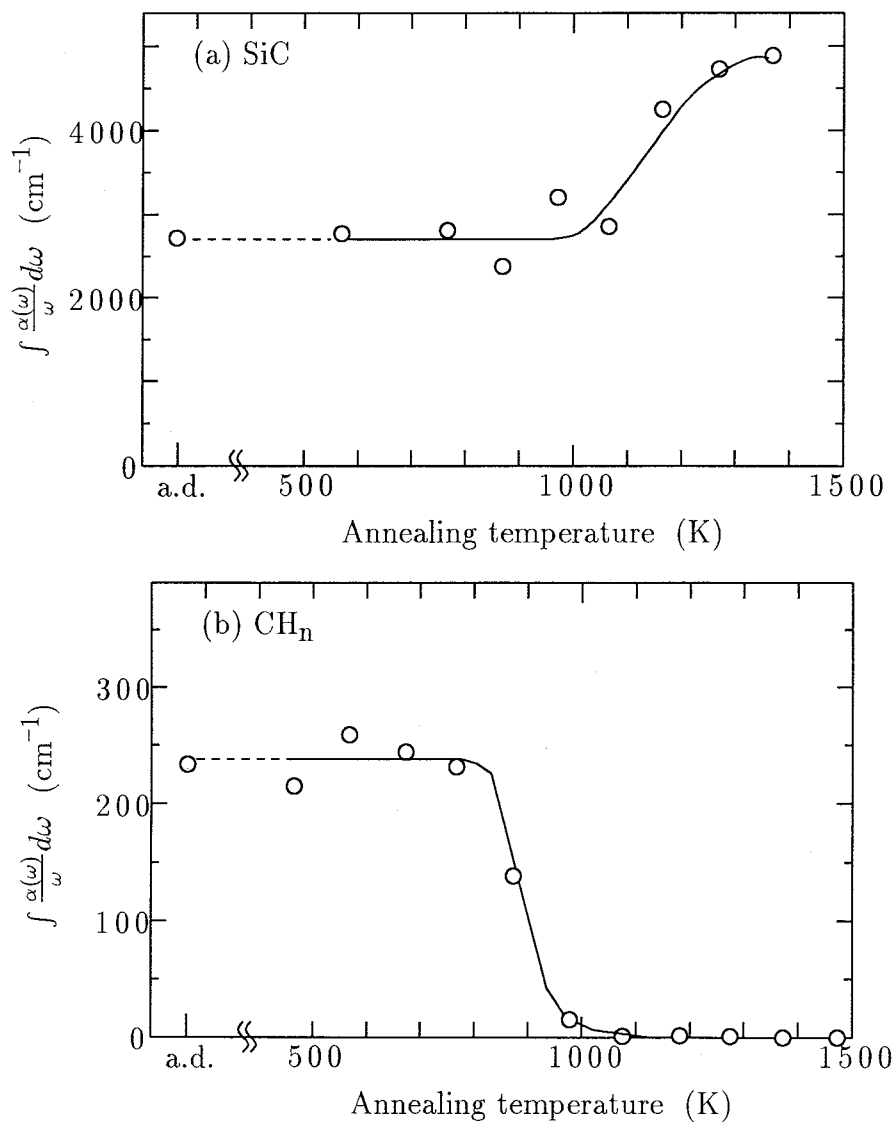


図 3.33 熱処理温度と赤外線吸収強度 ( $\int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ ) の関係  
(a) [SiC 結合]、(b) [CH<sub>n</sub> 結合]

図 3.32 で示した各吸収スペクトルについて、SiC、CH<sub>n</sub> 結合に対応する吸収ピークの分離を行い、これらの各ピークについてその吸収強度 ( $\int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ ) を求め、図 3.33(a)、(b) にそれぞれ示した。(a) より  $1173\text{ K}$  以上の熱処理では、各処理温度の上昇に伴い赤外線吸収強度は明らかに増加しており、膜内の SiC 結合濃度が増えたことがわかる。これは Si、C 原子の再配列が進み結晶化する際に SiC 結合濃度が増加したためである。また (b) より赤

外線吸収強度は 773 K から 973 K にかけて急激に減少しており、これは膜内における  $\text{CH}_n$  結合がこの温度領域で減少したことを示している。

次に  $\text{SiH}_n$  結合の伸縮モードに対応する  $2100 \text{ cm}^{-1}$  付近の吸収ピークについて、各熱処理温度での変化を図 3.34 に示す。さらにこれより求めた吸収強度を熱処理温度に対してプロットし、図 3.35 に示した。図 3.34 より  $\text{SiH}_n$  結合に起因する吸収ピークは熱処理温度によって大きさは異なるが、そのピーク位置には変化が無く、ほぼ一定の値 ( $2100 \text{ cm}^{-1}$ ) をとっていることがわかる。さらに図 3.35 より吸収強度は 573 K から 873 K にかけて減少しており、この温度領域で  $\text{SiH}_n$  結合濃度が減少したことを示している。

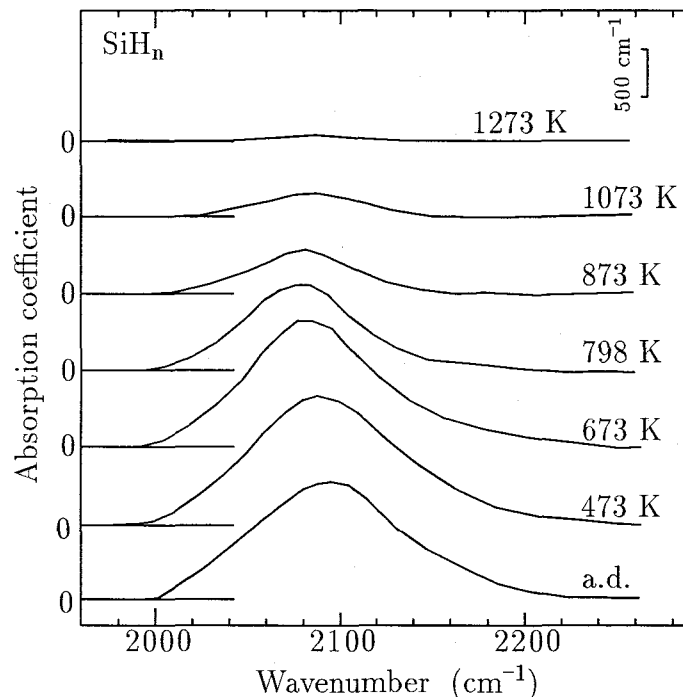


図 3.34 熱処理による赤外線吸収スペクトルの変化 [ $\text{SiH}_n$  結合]

b) ERDA 測定結果 赤外線スペクトル分析に用いた試料と同一のものについて ERDA 測定を行った。各試料より得られた膜内の水素濃度の深さ方向プロファイルより膜内の平均水素濃度を求め、熱処理温度との関係を図 3.36 に示した。膜内の水素濃度は 373 K と低い温度の熱処理でも減少している様子が見える。また、573 K 前後でさらに減少し始め、この傾向は 973 K まで続く。この結果は先に述べた赤外線吸収スペクトル分析による  $\text{SiH}_n$  結合濃度が 573~873 K、 $\text{CH}_n$  結合濃度が 773~973 K で減少しているという結果に一致している。

以上の赤外線吸収スペクトルおよび ERDA 測定の結果はデータにばらつきが多く、それぞれの結果を比較検討するのは困難である。1 つの試料について多数の熱処理を施し、連続して濃度をその場測定する必要がある。その測定については次項で述べる。

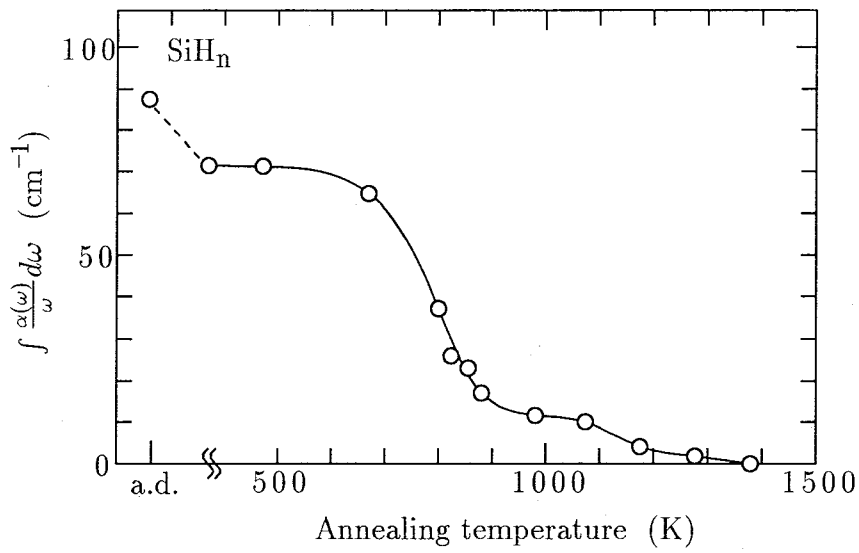


図 3.35 熱処理温度と赤外線吸収強度 ( $\int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ ) の関係 [SiH<sub>n</sub>結合]

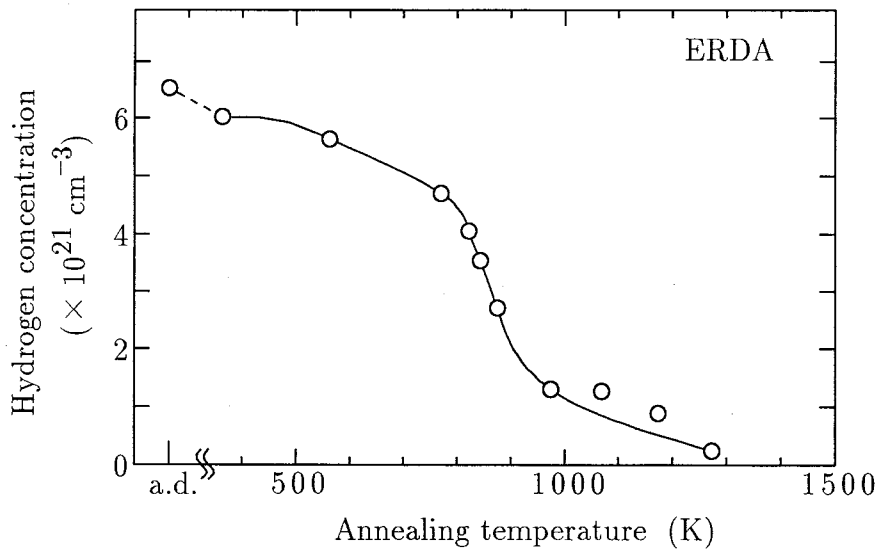


図 3.36 熱処理温度と膜内の水素濃度の関係

### 3.5.3 装置内加熱による ERDA のその場測定結果

装置内加熱による ERDA その場測定には、3.5.2 項で使用したものと同一条件で Si ウェハ上に作製した膜厚 154 nm の a-SiC:H 薄膜を用いた。熱処理は 1 つの試料について、323 K から 1123 K まで 50 K 間隔で 5 分間ずつ連続して行い、各熱処理温度から試料の温度を下げ *in-situ* で水素濃度測定を行った。

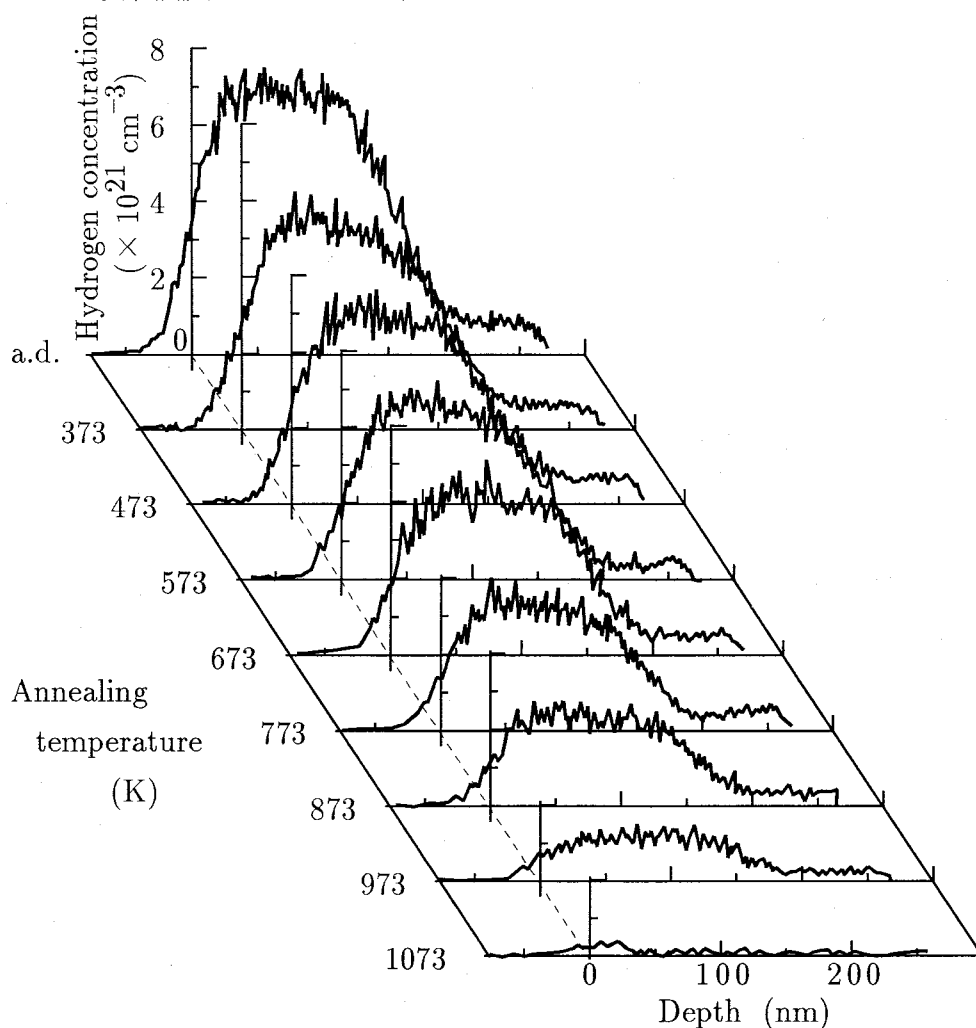


図 3.37 装置内連続加熱による ERDA 測定結果

図 3.37 に各熱処理温度で得られた膜内の水素濃度の深さ方向プロファイルを示す。これより各温度での膜厚方向における水素濃度はほぼ一定であり、また、3.5.2 項で述べた結果と同様に熱処理温度の上昇に伴い水素が減少している様子がうかがえる。さらに、今回測定した 1123 K 以下の温度領域では図 3.37 に示したプロファイルの半値幅が全て同じであり、膜厚および密度の変化は起こっていないといえる。各プロファイルの Si ウェハとの界面にあたる部分は ERDA の分解能が 40 nm 程度であるため傾きをもっており、Si ウェハとの界面付近の水素濃度変化を厳密に決定することはできない。しかしながら、今回得られた各プロファイルについては界面付近で水素濃度の減少している部分の幅は変化してい

ないから水素の Si ウェハへの拡散は、ほとんど起こっていないといえる。

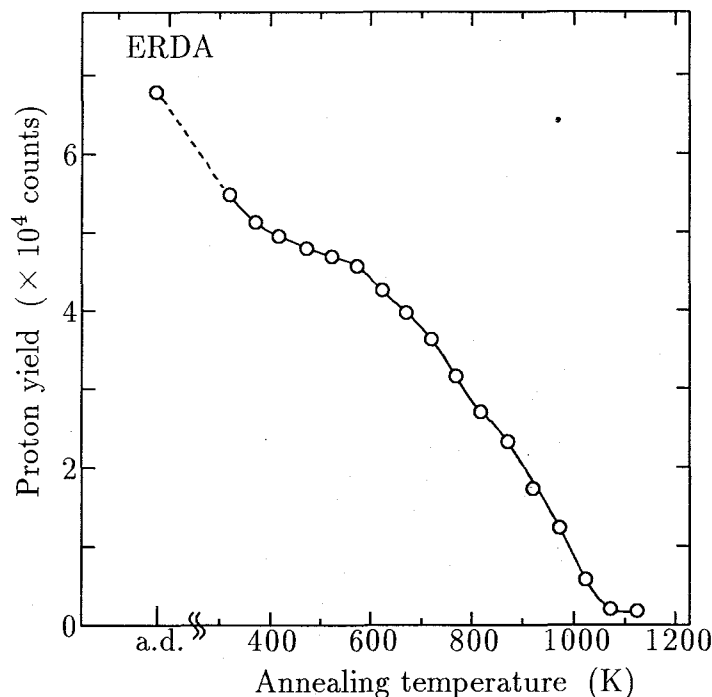


図 3.38 装置内連続加熱による ERDA 測定によって得られた膜内の総水素量と熱処理温度の関係

図 3.37に示した水素濃度の各プロファイルより膜内に存在する総水素量に相当する反跳水素原子の総収量を熱処理温度に対してプロットし図 3.38に示す。本測定は同一試料について所望の温度で熱処理後順次 *in-situ* で行ったものであるため図 3.38の総水素量の変化は図 3.36に示した結果に比べて非常に滑らかな変化をしており、水素の放出過程をより詳細に測定できた。総水素量の変化を詳しく見ると、673 K および 873 K において減少傾向が変化し曲線が折れ曲がっていることがわかる。これらの温度は、3.5.2 項で述べた  $\text{SiH}_n$  結合濃度 (図 3.34) および  $\text{CH}_n$  結合濃度 (図 3.33) の減少し始める温度にそれぞれ良く一致している。したがって、673 K、873 K 以上のそれぞれの温度領域における総水素量の減少は、膜内で Si または C 原子と結合していた水素の放出に対応していると言える。さらに、673 K 以下においても総水素量の減少が見られる。これは低温での放出であることから、Si および C 原子のいずれとも結合せずにそれらの原子の結合によってできるネットワーク内部に存在する水素の放出であると推測できる。これら 3つの存在状態における水素の放出過程については次項で速度論によって検討する。

### 3.5.4 水素放出過程の速度論による検討および膜内の水素の存在状態

a-SiC:H 薄膜内の水素の存在状態には、前項で考察した様に次に挙げる 3種類が推測できた。

- I Si、C 原子のネットワーク内部に存在する
- II Si 原子と結合して存在する
- III C 原子と結合して存在する

したがって本項では、図 3.38 に示した結果を速度論によって検討することにより、3 つの存在状態の水素濃度を明確にし、それぞれの状態の水素の放出過程について活性化エネルギーを求める。

水素の放出過程は、H 原子の解離、膜内での拡散、膜表面からの放出の 3 つに分けることができ、この内の律速段階によって活性化エネルギーが決定される。図 3.37 に示した各熱処理温度での試料膜内の水素濃度における膜厚方向の分布に偏りがなかったことから、膜内での拡散、膜表面からの放出は律速段階ではない。そこで、H 原子の解離が律速段階であると仮定した。また、水素が放出されるにつれ膜内の原子構造が若干変化するが、水素の放出過程は一定で変化しないものとして以下の解析を行った。

J. Chevallier ら [48] は、本研究において行ったのと同様の過程をふむ連続加熱について、その各々の水素の放出反応において、速度論を適用し、次の関係が成り立つことを示した。

$$\frac{N}{N_0} = \exp[-t\nu \exp(-\frac{E_a}{kT})] \quad (3.21)$$

ここで、 $N_0$ 、 $N$ : それぞれの加熱温度での反応前後の水素濃度、 $t$ : 加熱時間、 $\nu$ : 解離頻度 (dissociation attempt frequency)、 $k$ : ボルツマン定数、 $T$ : 絶対温度、 $E_a$ : 活性化エネルギーである。なお、式の導出にあたっては

1. 膜内の水素は基板へは拡散せず、すべて薄膜表面からぬける
2. 水素の拡散係数は、膜内の水素濃度により変化しない

という 2 点を仮定した。本研究においては、前者は、反跳粒子分析法によって求めた水素濃度が膜厚方向に一定で偏りがなかったことから、後者は、膜内の水素が比較的低濃度であったことからそれぞれ成立している。(3.21) 式は次式の様に変形できる。

$$\ln\{-\ln(\frac{N}{N_0})\} = \ln t\nu - \frac{E_a}{kT} \quad (3.22)$$

(3.22) 式より、 $\frac{1}{T}$  対  $\ln\{-\ln(\frac{N}{N_0})\}$  のプロットは直線にのる。そこで図 3.38 の曲線に、低温側から最小 2 乗近似により (3.22) 式をフィッティングすることによって、膜内の各存在状態 I ~ III に対応する水素濃度  $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_3$  を順に決定した。上述の方法によって求めた 3 つの放出過程の総和を図 3.38 の中に実線で示した。実験値と理論計算値が極めてよく一致している。また、3 つの放出過程を図 3.39 に示した。I の放出過程は低温から始まり 673 K 付近でほとんど終わり、II および III の放出過程はそれぞれ 573、873 K 付近から始まり 1173 K 付近まで続いている。II および III の放出過程はそれぞれ、図 3.33、図 3.35 に示した  $\text{SiH}_n$ 、 $\text{CH}_n$  結合濃度の減少の様子と良く一致している。このことから、Si または C 原子と結合して存在した水素の放出過程にそれぞれ対応していると結論できる。また I は、低温で

水素の放出がみられることから、Si、C 原子とも結合せずこれら原子のネットワーク内部に存在した水素の放出過程と推定できる。これら3つの存在状態における水素濃度  $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_3$  はそれぞれ、 $2.4 \times 10^{21}$ 、 $2.8 \times 10^{21}$ 、 $1.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  であった。また、図 3.40 に I~III の放出過程のアレニウスプロットを示す。図の横軸は熱処理温度の逆数  $\frac{1}{T}$ 、縦軸は  $\ln(-\ln(\frac{N}{N_0}))$  である。活性化エネルギーはこれらの直線の傾きより求まり、I: 0.079 eV ( $1.27 \times 10^{-20}$  J)、II: 0.44 eV ( $7.05 \times 10^{-20}$  J)、III: 1.3 eV ( $2.08 \times 10^{-19}$  J) であった。

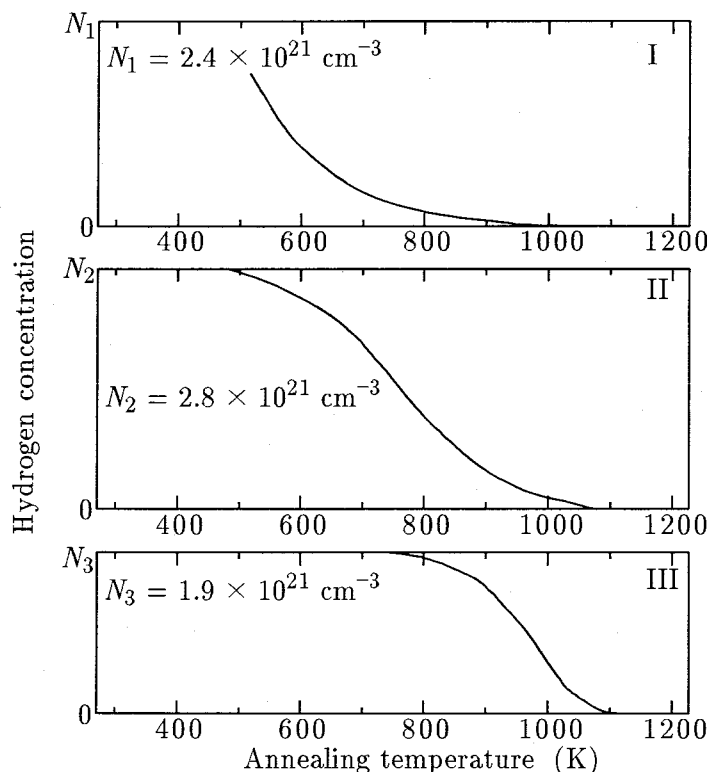


図 3.39 各反応の放出率と熱処理温度の関係

K. Umezawa ら [50] は、4 keV ( $6.41 \times 10^{-16}$  J) で H 原子を注入した単結晶 Si および多結晶 Si 試料について、本研究と同じ反跳粒子分析法測定装置内での加熱により、水素濃度のその場測定を行っている。その結果、単結晶 Si および多結晶 Si における水素の放出過程の活性化エネルギーはそれぞれ、0.31 eV ( $4.97 \times 10^{-20}$  J) および 0.42 eV ( $6.73 \times 10^{-20}$  J) であった。これらの値は、本研究の II より若干小さいが近い値を示している。

水素の放出に対する活性化エネルギーは水素が置かれている局所的な環境によって変化する値であり、今回の結果からはこれらのうち何が中心的な役割を果たしているのか知ることとはできない。Si、C 原子のネットワークの構造の基礎的な研究とともに検討する必要がある。

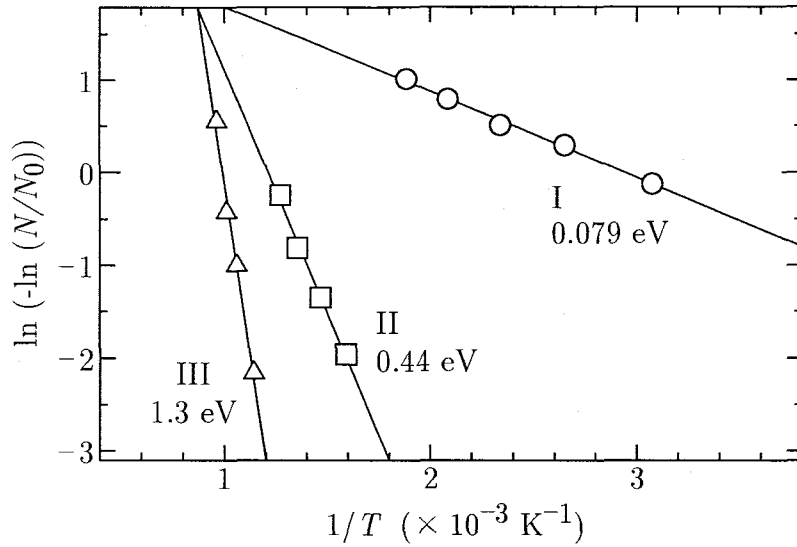


図 3.40  $\ln(-\ln(\frac{N}{N_0}))$  対  $\frac{1}{T}$  プロット

### 3.5.5 赤外線吸収強度と水素濃度の関係

Si あるいは C と結合した水素の濃度は一般に赤外線吸収測定から (2.2) 式を用いて推定できる。実際の水素濃度を計算するには (2.2) 式に示した比例定数  $A_s$  を知る必要がある。そこで、前項で  $P_{H_2} = 0.33$  Pa で作製した a-SiC:H 薄膜内における Si および C 原子と結合した水素の濃度を ERDA 法により求めることができたことから、これらの値と 3.4.1 項に述べた  $SiH_n$  および  $CH_n$  結合に対応する吸収強度とを比較することにより  $A_s$  を求めた。計算結果を表 3.6 に示す。

表 3.6 実験結果から求めた赤外線吸収強度の比例定数  $A_s$

	Absorption intensity	Hydrogen concentration	$A_s$
$SiH_n$	$87.4 \text{ cm}^{-1}$	$2.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	$3.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$
$CH_n$	$295.5 \text{ cm}^{-1}$	$1.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	$6.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$

さらに、これらの  $A_s$  を図 3.16、3.18 で示した作製時の  $P_{H_2}$  を変化した試料から得られた  $SiH_n$ 、 $CH_n$  結合に対応する赤外線吸収強度にあてはめることによって、Si および C と結合した水素濃度を推定できる。計算結果を図 3.41 にまとめて示す。図中最上部に示したのが ERDA によって求めた総水素濃度  $N_s$ 、そのうち  $SiH_n$ 、 $CH_n$  で示したのが計算によって求めたそれぞれの水素濃度である。C と結合して存在している水素は全ての試料について  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  前後で変化が無いが、Si と結合している水素の量は、 $P_{H_2}$  の変化に影響を受けていることがわかる。また、 $P_{H_2} = 0.33$  Pa 以上で作製した試料においては、Si、C 原子のネットワーク内部に存在する水素の濃度が減少していることがわかる。

$P_{H_2}$  を 0.33 Pa 以上にするとプラズマ中のアルゴンラジカル ( $Ar^*$ ) の減少により成膜速度



が低下する。膜成長表面においてH原子どうしが結合してH<sub>2</sub>分子を形成した際、成膜速度が速いと膜内に取り込まれるが、成膜速度が遅くなることによって再蒸発が繰り返し取り込まれにくくなったと考えられる。また、この水素分圧の領域では水素原子ラジカル(H<sup>\*</sup>)の量が多くなっている。この水素ラジカルが膜成長表面における結合の弱い水素(非結合水素)と結合し最蒸発したことも要因の一つであると考えられる。

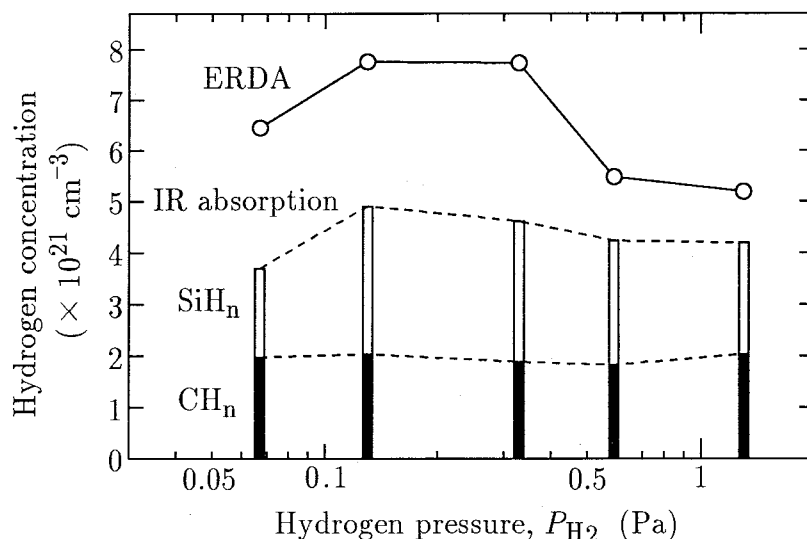


図 3.41 実験結果より推測した  $A_s$  を用いて算出した水素濃度と ERDA による実測値の関係

## 3.6 光・電気特性と構造欠陥との関連性

### 3.6.1 光学吸収端測定結果

a-SiC:H 薄膜は、C の組成比ならびに膜内の水素量を変化させることで、光学ギャップ  $E_g$  が制御できることから注目されてきた。非晶質半導体の光学ギャップ  $E_g$  は (2.3) 式によって定義される。したがって、図 2.15 に示したバンドモデルにおいてエネルギー  $E_V$  から  $E_C$  までに含まれる欠陥準位は、光学ギャップ  $E_g$  に大きく関係している。このうち深い準位としてはダングリングボンドに対応する準位、さらに深いバンドテイル内には結合距離、結合角のゆらぎに起因する準位がある。よって薄膜の光学ギャップ  $E_g$  は膜の構造とも密接な関係があることがわかる。

本研究における a-SiC:H 薄膜試料は、3.3.2 項で述べたように作製時の  $P_{H_2}$  を変化しても膜内の Si と C の組成比に大きな変化は無かった。したがって、本項では種々の  $P_{H_2}$  下で作製した水素濃度の異なる試料について、その光学吸収端の測定を行い、膜内に導入した水素の影響を調べた。

図 3.42 は  $T_s = RT$ 、 $P_{H_2} = 0.065 \sim 1.3$  Pa で作製した試料について得られた光学吸収スペクトルを (2.3) 式の関係に従って  $(\alpha \hbar \omega)^{\frac{1}{2}}$  対  $\hbar \omega$  の形でプロットしたものである。これら

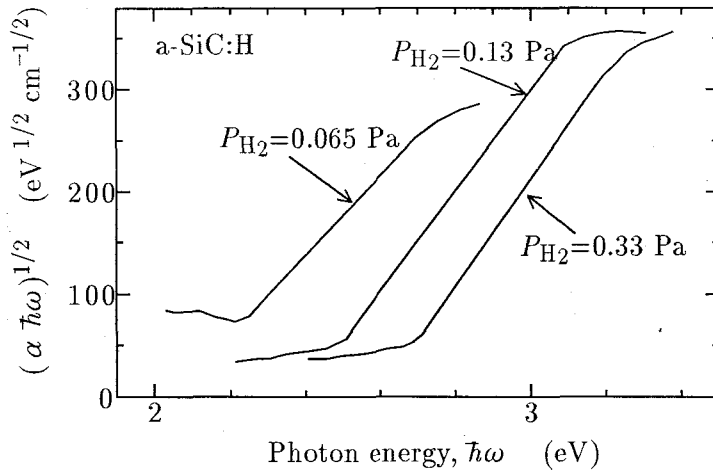


図 3.42  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$  対  $\hbar\omega$  プロット

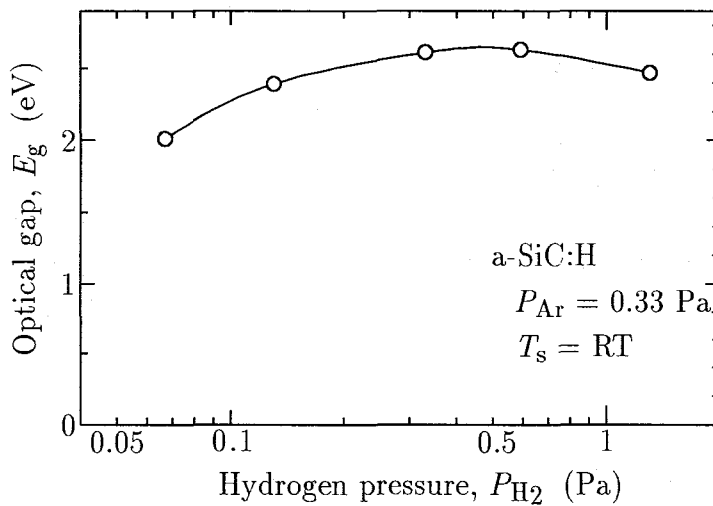


図 3.43 光学ギャップ  $E_g$  と  $P_{H_2}$  の関係

の吸収スペクトルには直線部が存在しており、横軸との切片と傾きより  $E_g$  および  $B$  の値が求まる。

図 3.43 は  $E_g$  を作製時の  $P_{H_2}$  に対してプロットしたものである。 $E_g$  は  $P_{H_2}$  が 0.46 Pa 以下の領域では、 $P_{H_2}$  の増加に伴い増加しているがそれ以上の領域では逆に若干減少している。また図 3.44 に  $B$  値を作製時の  $P_{H_2}$  に対してプロットして示す。 $B$  値は (2.4) 式のようにバンド端の幅:  $\Delta E (= E_C - E_A)$  の逆数に比例するから、 $B$  の増大はバンドテイル内の欠陥密度の減少に対応し、光学ギャップ増大の要因となり図 3.43 の  $E_g$  の変化と矛盾しない。

これら  $E_g$  および  $B$  値の変化は 3.4 節で述べた膜内の水素量および構造緩和の様子とよい相関があり、薄膜内に導入され水素がダングリングボンドと結合して終端子として働き深い準位の密度を減少させたこと、さらに含有水素により膜内の構造に柔軟性が与えられ、バンドテイル内の浅い準位も減少したことを強く示唆している。

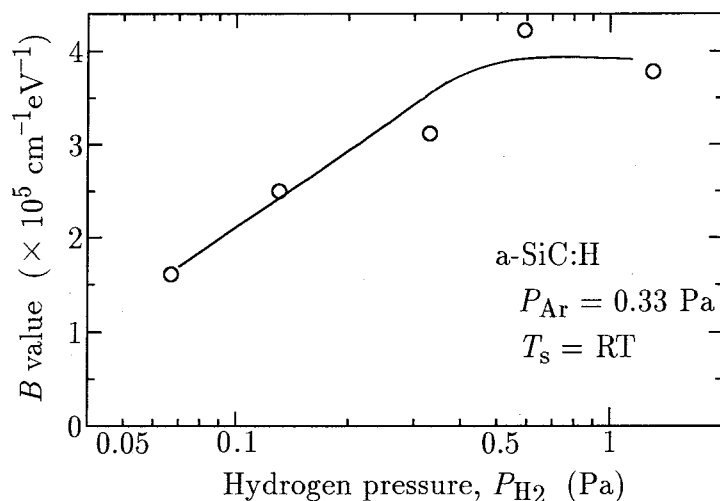


図 3.44  $B$  値と  $P_{H_2}$  の関係

### 3.6.2 直流電気伝導機構

図 3.45に、種々の条件で作製した a-SiC:H 薄膜試料の直流電気伝導度の温度依存性を示す。縦軸を  $\sigma$  の常用対数、横軸を絶対温度  $T$  の逆数として示した。第 2 章で述べた a-Si:H 薄膜と同様に、高温側と低温側の 2 つの領域でそれぞれ 1 本ずつ直線が引けることがわかる。したがって、伝導機構は活性化型であるが温度領域によって活性化エネルギーの異なる 2 つの型があることがわかる。また、 $P_{H_2} = 0.33 \text{ Pa}$  の試料が全温度領域で伝導度が小さいことから、伝導に寄与する局在準位密度が小さいことがわかる。(2.6) 式に従ってこれらの活性化エネルギーを求め、図 3.46 にまとめて示した。(a)  $E_h$ 、(b)  $E_l$  はそれぞれ高温側、低温側の値である。

これらの伝導は、2.3.4 項で述べた (a)~(c) の伝導機構のどれかにあたる。a-SiC:H においてバンド伝導の活性化エネルギー ( $E_{01}$ ) は光学ギャップ ( $E_g$ ) の約半分であることが報告されている [51]。本研究の場合、 $E_g$  は約 2 eV と 3.6.1 項で求めたので、 $E_{01}$  は約 1 eV と見積もられ、 $E_h$ 、 $E_l$  と一致しない。(a)(b)(c) の順に高温側で起こるので  $E_h$  が  $E_{01}$  より小さいことから、本研究において測定した伝導は高温側については (b) のバンドすそでの伝導であり、低温側については (c) のフェルミレベル近傍での最近接ホッピング伝導であるとわかる。したがって、

$$E_h = E_{02} = E_A - E_F + W_1 \quad (3.23)$$

$$E_l = E_{03} = W_2 \quad (3.24)$$

となる。

これらの a-SiC:H 薄膜試料の電子スピン共鳴 (ESR) 法による測定の結果、膜内のダングリングボンド密度は  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  程度であることがわかった。電気伝導度が 473 K 以下の温度領域でバンド伝導とならなかったのは、このダングリングボンド密度が比較的大きいことによる。

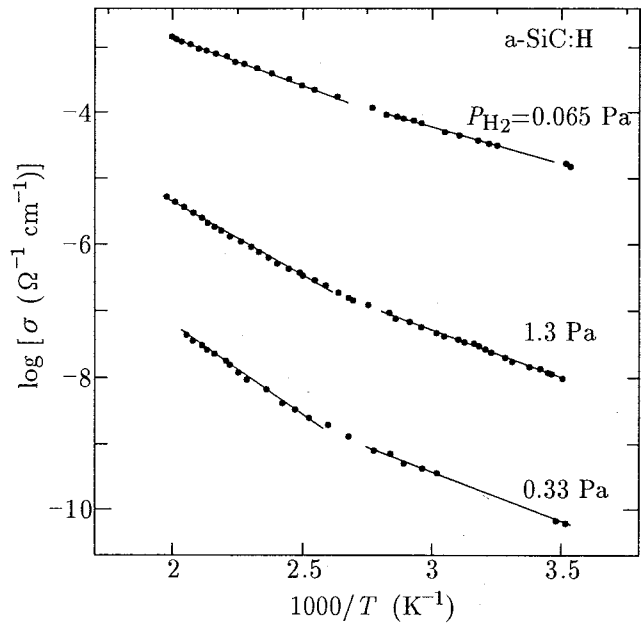


図 3.45 直流電気伝導度の温度依存性

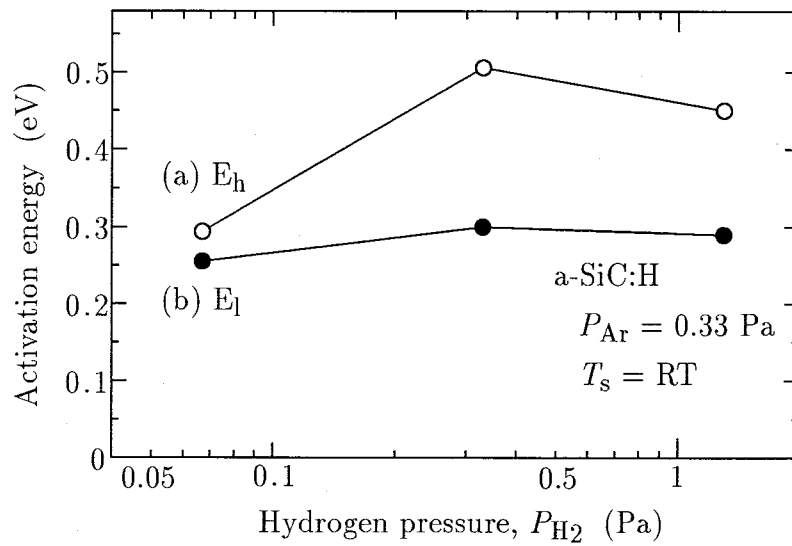


図 3.46 活性化エネルギーの水素分圧依存性

### 3.6.3 光・電気特性に与える水素の影響

前項で述べたように、本研究で作製した a-SiC:H 薄膜の室温から 473 K 付近までの直流電気伝導度は高温側はバンドすそでの伝導、低温側ではフェルミレベル近傍での最近接ホッピング伝導であることがわかった。フェルミレベル近傍の欠陥準位はダングリングボンドによるものであり、その平均的な 2 つの準位間の差 ( $E_l$ ) が 0.2~0.3 eV であるから、ダングリングボンドによる準位のエネルギー幅が 0.2 eV 以上であることがわかる。また高温側での伝導の活性化エネルギー ( $E_h$ ) について (2.8)、(2.12) 式より

$$\begin{aligned} E_{01} - E_h &= E_C - E_A - W_1 \\ &= \Delta E - W_1 \end{aligned} \quad (3.25)$$

となる。ここで  $\Delta E$  はバンドすその広がりである。さらに、a-SiC:H 薄膜について  $E_{01} \approx \frac{E_g}{2}$  であったから

$$\begin{aligned} \Delta E - W_1 &= E_{01} - E_h \\ &\approx \frac{E_g}{2} - E_h \end{aligned} \quad (3.26)$$

となる。 $W_1$  は不明であるから正しい値はわからないが、(3.26) 式の値を求めることでバンドすそに関する情報が得られる。図 3.47 に (3.26) 式の値を  $P_{H_2}$  に対してプロットして示した。 $P_{H_2}$  が 0.33 から 1.3 Pa ですそが小さく、それ以下にすると広がる傾向を示している。

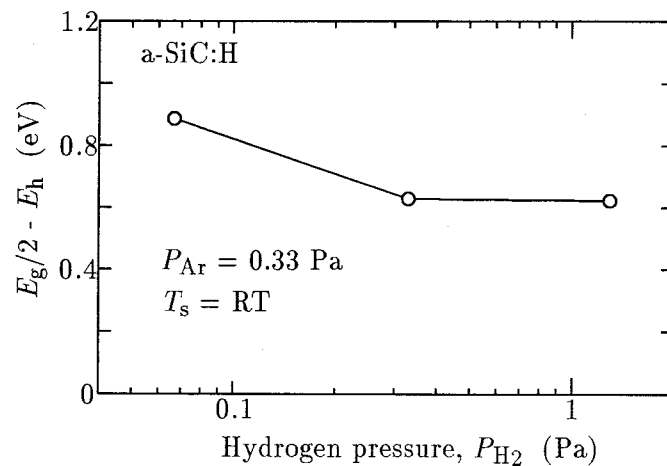


図 3.47 バンドすそ幅の水素分圧依存性

すそは総合距離の伸縮、結合角のゆらぎといった結合のひずみによるものである。この図より結合のひずみが少ない膜は  $P_{H_2} = 0.33 \sim 1.3$  Pa で作製すれば得られることがわかる。さらに前節で述べたように、この領域では Si、C 原子のどちらとも結合せずこれら原子のネットワーク内に存在する非結合水素の量が少ない特徴がある。したがってまとめると、作製条件としてはプラズマ中の Ar ラジカルの量を少なくすることで成膜速度を遅くし、かつ、水素ラジカルの量を増すことで膜成長表面における結合の弱い水素のエッチン

グ効果を上げることによって、膜内の非結合水素を減少し、結合角のひずみの少ない薄膜が作製でき、a-SiC:H 薄膜の光・電気特性を向上することができたと結論できる。

### 3.7 結 言

高周波二極スパッタリング法によって作製した a-SiC:H 薄膜について、オージェ電子分光分析 (AES) による組成分析、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた微視組織観察を行った。また、赤外線吸収、反跳粒子法 (ERDA) を用いた膜内の水素濃度の測定および熱処理による膜内水素の放出過程の観察を行うことによって、膜内の水素の存在状態を検討した。さらに、光・電気特性と構造欠陥の関係について調べた。以下、得られた結果を列挙する。

1. AES 測定によって、膜内に O、N などの不純物質の混入はないことがわかった。また、膜内の水素導入量の増加および基板温度 ( $T_s$ ) の上昇によって、C の組成比が減少することがわかった。これは、膜成長表面において H 原子が C 原子と結合し再蒸発を促進することを示している。
2. ERDA 測定により、膜厚方向の水素濃度変化がないことがわかった。
3. 赤外線吸収スペクトルにおける、 $\text{SiH}_n$  結合のピーク位置の解析によって SiH 結合が優勢であることがわかった。
4. 成膜時の  $\text{H}_2$  分圧の増大に伴いプラズマ中の水素ラジカル数は増大し、それに伴い膜内の水素濃度は増加した。ところが、0.33 Pa 以上の高  $\text{H}_2$  分圧下においては水素ラジカルが多いにも関わらず膜内の水素濃度は減少した。この減少のほとんどが Si および C 原子のどちらとも結合していない水素であった。
5. 熱処理を施した試料の赤外線吸収スペクトルの測定結果より、Si 原子および C 原子と結合した水素はそれぞれ、673、773 K 付近より高い温度で放出した。一方 Si、C 原子とも結合せず、それら原子のネットワーク内部に存在する水素は低温度より放出した。
6.  $\text{H}_2$  分圧 0.33 Pa で作製した a-SiC:H 薄膜内の水素濃度は  $7.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  であった。そのうち、

Si、C 原子のネットワーク内部に存在した水素：	$2.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
Si 原子と結合した水素：	$2.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
C 原子と結合した水素：	$1.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

の濃度であることがわかった。また 3 つの存在状態の水素の放出における活性化エネルギーは、それぞれ、0.079 eV ( $1.27 \times 10^{-20} \text{ J}$ )、0.44 eV ( $7.05 \times 10^{-20} \text{ J}$ )、1.3 eV ( $2.08 \times 10^{-19} \text{ J}$ ) であった。

7. 直流電気伝導度の温度依存性は活性化型で、高温領域におけるバンドすそでの伝導、低温領域におけるフェルミレベル近傍での最近接ホッピング伝導に分かれた。 $H_2$  分圧を増すことでプラズマ中の H ラジカルを増し、成膜速度を遅くすることによって、Si および C のネットワーク内部に存在する水素を減らした薄膜において、バンドすその準位が減少した。それに伴い光学ギャップ ( $E_g$ )、 $B$  値、ならびに、直流電気伝導度の温度依存性における活性化エネルギーが増加した。すなわち、光・電気特性の良い a-SiC:H 薄膜が作製できた。

## 第 4 章

# a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜の構造

### 4.1 緒 言

アモルファス半導体超格子薄膜は、結晶超格子に比べ原子配列の不規則性が存在するため、各層間の超格子整合の条件が大幅に緩和され、任意の組合せの超格子薄膜を作製することができることが最大の利点となる。しかし、超格子構造中のヘテロ界面には各層の構成元素の結合距離の違いに起因して、他の部分よりも多くの構造欠陥が存在していると予想される。これらの界面欠陥は、物性に大きな影響を及ぼすため、その界面構造と物性との関係を明らかにすることは、アモルファス半導体の基礎物性を知るためだけでなく高性能デバイスを実現する観点からも非常に重要である。また膜中の構造欠陥は、薄膜の成長様式に関係が深く、成長様式に着眼した研究が必要である。ところが、スパッタリングによって作製した金属薄膜の成長様式と微視組織に関する研究 [53] や金属超格子薄膜の成長様式と微視組織に関する研究 [54] はあるが、アモルファス半導体超格子薄膜における研究はその非結晶構造に起因して観察方法が制限されることから立ち遅れているのが現状である。さらに、良好な超格子構造を得るには、以上に加えて成膜方法に関する基礎的な要因として、各層の膜厚制御の精度を高めること、急峻なヘテロ界面を形成することが上げられる。

そこで以上の見地から、本研究では 2 元同時励起高周波二極スパッタリング装置によって作製した a-Si/a-SiC 超格子薄膜について、オージェ電子分光分析 (AES) により周期性の評価を行うこと、化学エッチング液を用いた光学顕微鏡による微視組織の観察により超格子薄膜成長様式を明らかにすること、X 線小角散乱法により各ヘテロ界面の急峻性の評価を行うことを目的とした。さらに、第 2 章で述べたデュアルイオンビームスパッタリング装置によって作製した a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜の X 線回折測定も行った。



## 4.2 実験方法

### 4.2.1 超格子薄膜試料作製法

a-Si/a-SiC 超格子薄膜試料は、第3章で述べた2元同時励起高周波二極スパッタリング装置によって作製した。a-Si および a-SiC 薄膜の作製にはそれぞれ、多結晶 Si (純度; 99.999 %) および焼結 SiC (純度; 99.9 %) のターゲットを用いた。スパッタリング時の Ar ガス圧力は 0.33 Pa ( $2.5 \times 10^{-3}$  Torr)、高周波電力はそれぞれ 40 W および 50 W とした。また、基板には Si (001) ウェハを用い、基板温度は室温とした。なお、以上の薄膜試料作製条件下における a-Si および a-SiC 薄膜の成膜速度はそれぞれ 0.235 および 0.125 nm/s であり、各層の膜厚は、シャッターの開閉時間と各高圧電極下に基板を置く時間によって制御した。

### 4.2.2 エッチング面の光学顕微鏡観察方法

これまで超格子構造の直接的な観察は透過電子顕微鏡による断面観察が主なものであった。しかし、その観察には手間がかかる。そこで本研究では簡便な観察方法として、a-Si と a-SiC の化学的安定性の違いに着目し、化学エッチング後の超格子薄膜表面を光学顕微鏡で観察する方法を開発した。エッチング液には、HF、HNO<sub>3</sub> および CH<sub>3</sub>COOH を 1:10:1 の割合で混合したものをを用いた。このエッチング液によるエッチング速度は膜によって異なり、a-Si、a-SiC でそれぞれ、200 nm/s および 0.08 nm/s であった。なお、観察には、反射型微分干渉顕微鏡 (日本光学工業製、NR シリーズ) を用いた。

### 4.2.3 X 線小角散乱法

基板に対して垂直方向に人工的な長周期をもつ超格子構造は、X 線回折によって評価できる。一般の結晶系の超格子薄膜においては、その長周期に起因して以下の2種類のピークが観測される。

1. 基本格子によるブラッグピークを中心としたサテライトピーク [56]
2. 人工周期に基づく回折ピーク [57] [58]

このうち、前者は中角域に現れることから一般のゴニオメータを用いた測定により可能であり、ピークの解析から周期長と界面の急峻性を知ることができる。しかし、アモルファス半導体超格子薄膜においてはこの中角域のサテライトピークは観測できないため、小角域に見られる後者により調べる必要がある。また、一般に薄膜試料からの回折 X 線は試料が薄いことから非常に微弱であるため、強力な X 線源が必要である。

よって本研究では、超格子薄膜の周期性と各ヘテロ界面の急峻性を評価するために反射型光学系を用い、X 線小角散乱法による測定を行った。本研究で用いた光学系 (理学製、Cat.No.2203E1 形) を図 4.1 に示す。3 スリット法を採用し、測角範囲は $\sim 20^\circ$ 、角度分解能は約  $5'$  であった。また、強力 X 線源として理学電機製 RINT1500 を用い、CuK $\alpha$  (40 kV、200 mA) とした。検出器はシンチレーションカウンターを用いた。

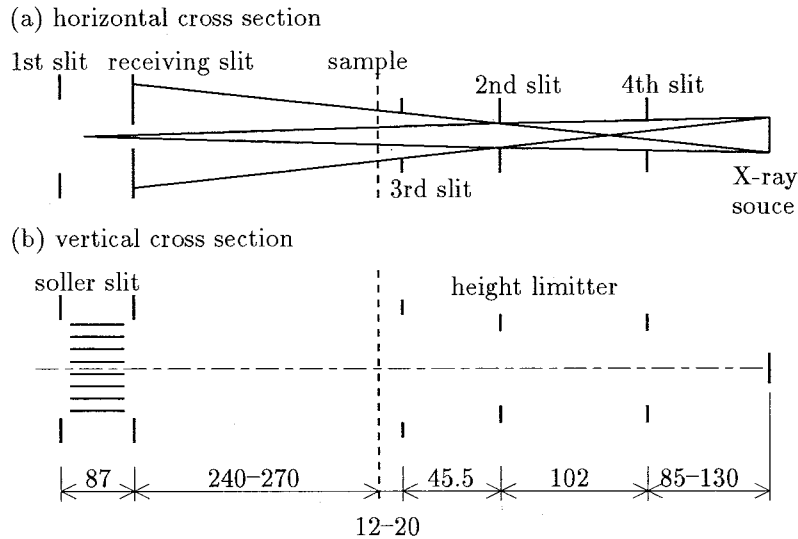


図 4.1 小角散乱測定に用いた光学系

### 4.3 膜厚方向の組成分析

図 4.2に、 $[\text{a-Si}(21 \text{ nm})/\text{a-SiC}(18 \text{ nm})]_5$  (厚さ 21 nm の a-Si と厚さ 18 nm の a-SiC 膜を 1 周期とし、計 5 周期積層) 超格子薄膜試料の AES による深さ方向の組成分析結果を示す。縦軸は各元素の濃度、横軸は Ar イオンによるエッチング時間で試料表面からの深さに対応している。Si および C の濃度はそれぞれ、a-Si および a-SiC 層に対応するエッチング時間で極大をとり、超格子構造に由来した周期的な振動が観測される。エッチング時間が、a-SiC 層の方が a-Si 層より長くなっているのは両層のエッチング速度の違いからである。また、エッチング時間が 2500 s 以降において、急激に Si 濃度が増加しているが、これはエッチングが Si 基板に到達したことを示している。

以上の組成分析より、作製した超格子薄膜試料において組成が膜厚方向に変調していることがわかる。しかし本測定では、界面およびその周期性に関する十分な情報は得られない。

### 4.4 超格子薄膜に存在する欠陥

#### 4.4.1 エッチング面の光学顕微鏡観察

図 4.3 (a) に、a-SiC 薄膜試料 (膜厚 90 nm) を 180 s エッチングした後の膜表面の光学顕微鏡観察を示す。(a) には、角のとれた正方形の領域の表面が波打っており、また、半透明な a-SiC 薄膜を通して、エッチピットが見える。この平面図と断面図を模式的に表したのが (b) である。(b) に示したようにホール状の微小な欠陥を通じてエッチング液が浸透して Si 基板に達し、そこでピットを形成したものである。また、用いたエッチング液は Si(111) 面に対して若干選択エッチングが起こるためにピラミッド状のピットができている。さら

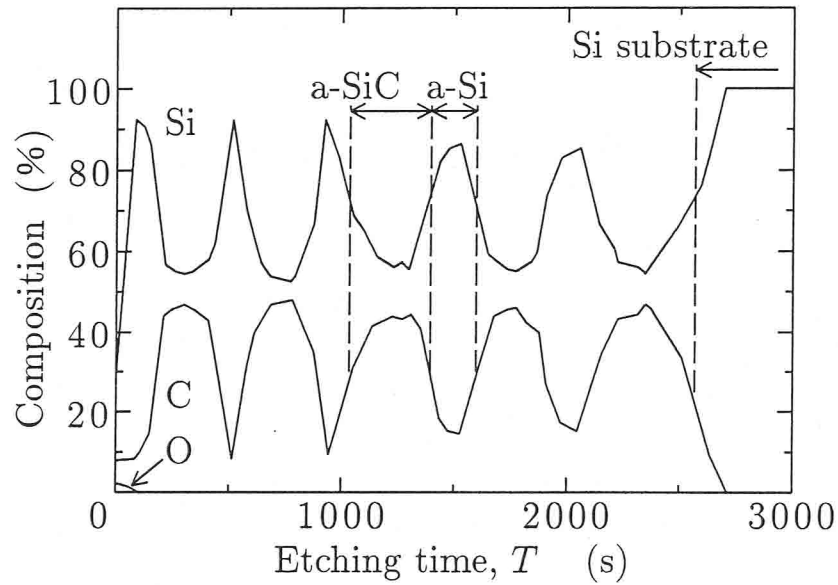


図 4.2  $[\text{a-Si}(21 \text{ nm})/\text{a-SiC}(18 \text{ nm})]_5$  (厚さ 21 nm の a-Si と厚さ 18 nm の a-SiC 膜を 1 周期とし、計 5 周期積層) 超格子薄膜試料の AES による深さ方向の組成分析結果

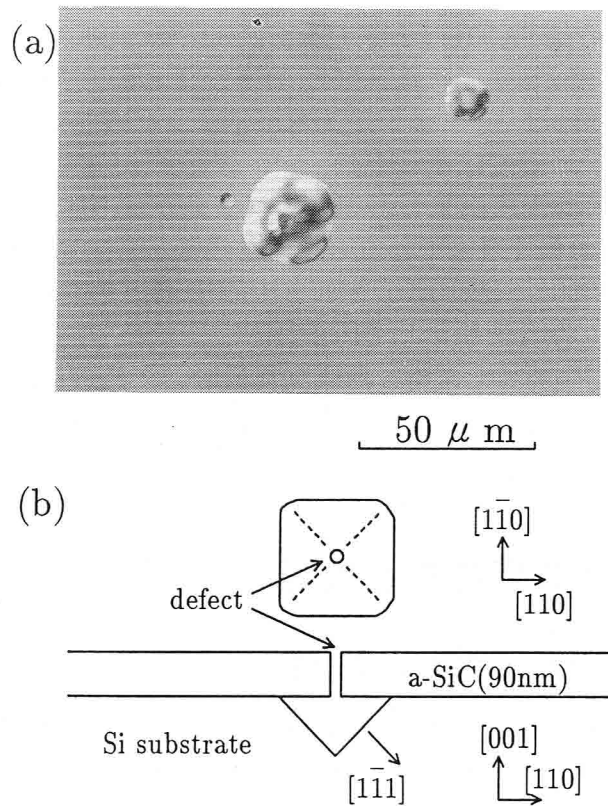


図 4.3 エッチング後の a-SiC 薄膜試料の顕微鏡観察 (膜厚; 90 nm、エッチング時間; 180 s) および平面・断面の模式図

に、ピット上に残った a-SiC 薄膜の波打ちは膜内の圧縮の残留応力が解放されたことによるものである。

図 4.4に、 $[\text{a-Si}(50 \text{ nm})/\text{a-SiC}(9 \text{ nm})]_5$  超格子薄膜試料をそれぞれ、(a) 10 s、(b) 20 s、(c) 40 s エッチングした後の光学顕微鏡観察を示す。どの写真にもいくつかの同心円状のコントラストがみられる。これは (d) に示す様に、超格子薄膜中に存在するホール状の欠陥を通じて、エッチング液が基板の方へ浸透し、この欠陥を中心としてエッチング速度の速い a-Si 層が取り除かれたものであると考えられる。すなわち同心円状のコントラストの境は、エッチングによって除去された a-Si 層と残りの a-SiC 層との境界に対応している。写真は半透明な a-SiC 薄膜層を通して上からの観察だから、深い層が濃くなり、(a) は表面から第 2 周期目、(b) については第 4 周期目までが確認できていることになる。さらに (c) については、エッチングが Si 基板に到達し、観察写真には積層数に一致したコントラストが見られる。またこれらの写真において、エッチングされずに残った各 a-SiC 層には直径方向に多数の亀裂が生じている。これは膜中の残留応力が解放されたことによる。

図 4.5に、 $[\text{a-Si}(12 \text{ nm})/\text{a-SiC}(2 \text{ nm})]_{30}$  超格子薄膜試料をそれぞれ、(a) 4 s、(b) 6 s、(c) 8 s エッチングした後の光学顕微鏡観察を示す。各写真には図 4.4 と異なる同心円状のラインがみられる。これは超格子薄膜中の a-SiC 層の膜厚が薄いために、エッチングまたはエッチング停止の操作の際に a-SiC 層が除去されたため、断面が (d) の様になったものと考えられる。すなわち、各写真中の同心円状のラインは a-Si 層の膜厚に相当する 12 nm の段差によるものである。本研究に用いた反射型微分干渉顕微鏡の場合、高低差の分解能の限界は 3.5 nm 前後であることから、本実験は光学顕微鏡の能力を十分に引き出した手段であるといえる。

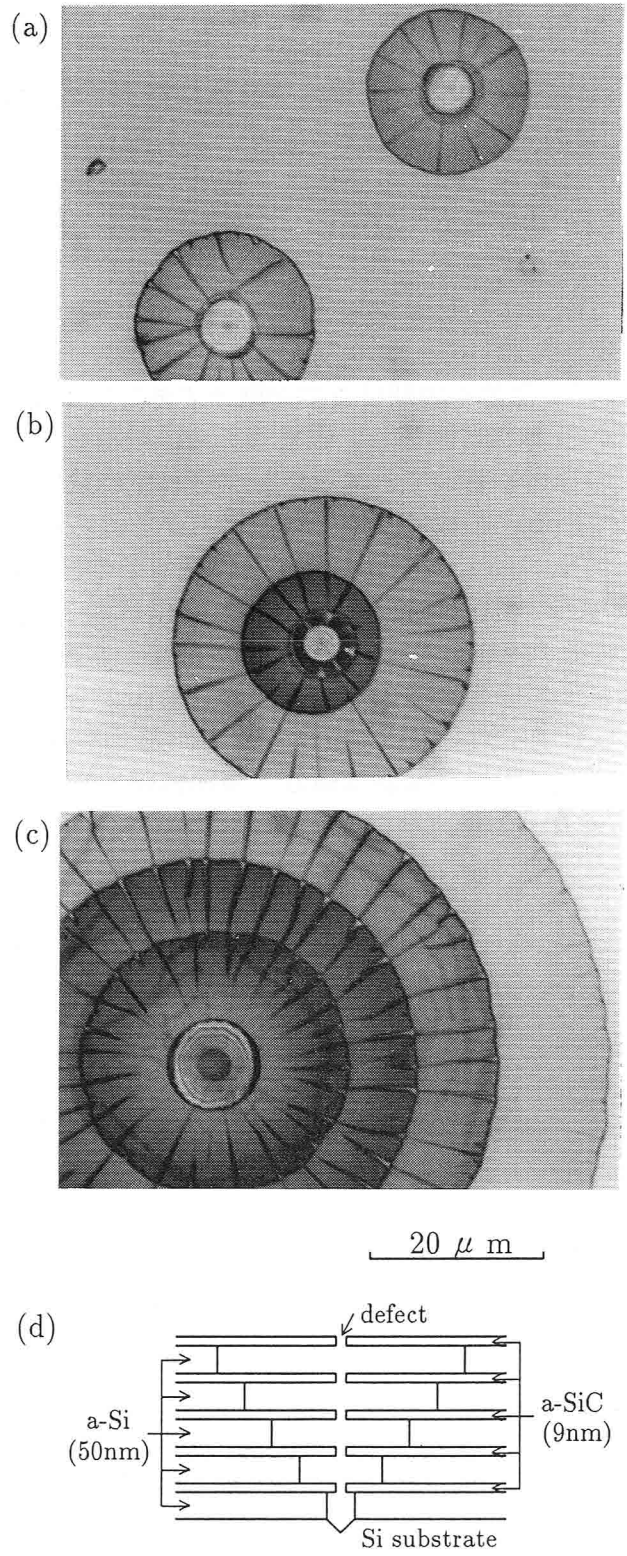


図 4.4 [a-Si (50 nm)/a-SiC (9 nm)]<sub>5</sub> 超格子薄膜のエッチング後の光顕観察  
 エッチング時間; (a) 10 s、(b) 20 s、(c) 40 s  
 (d) 断面模式図

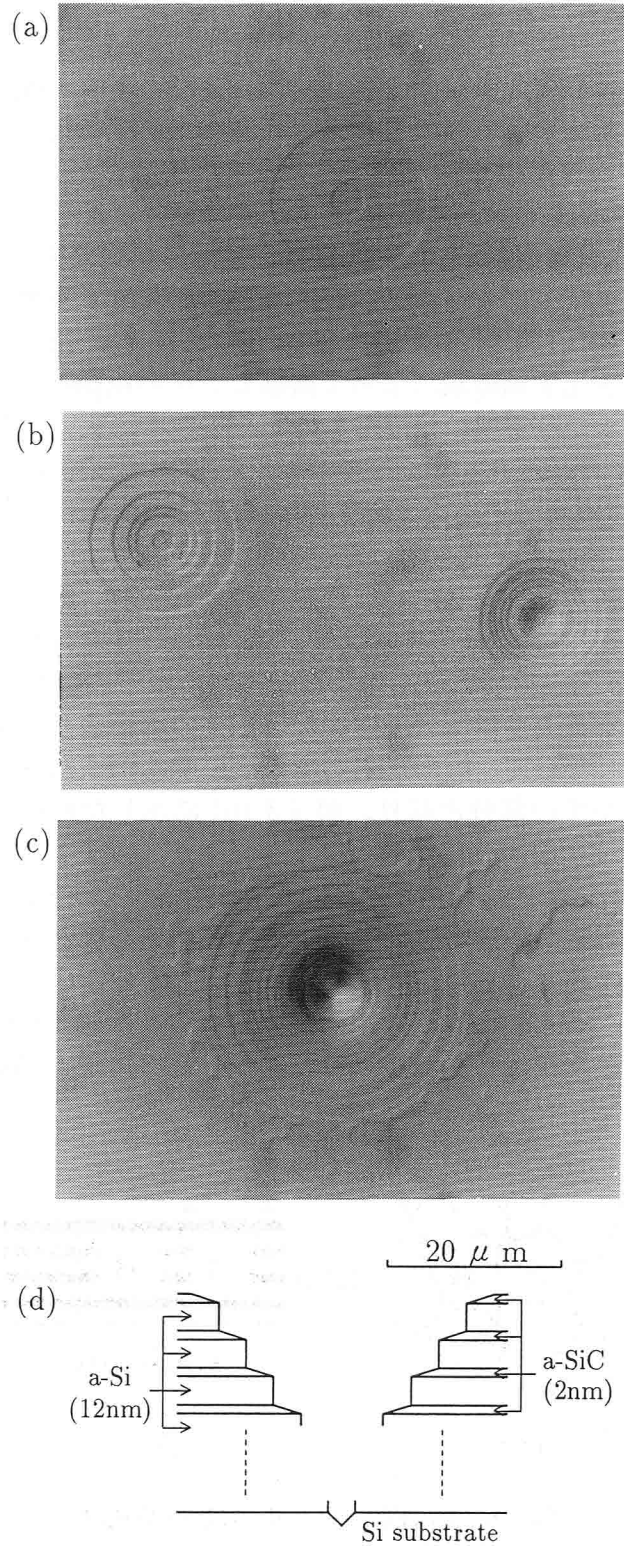


図 4.5 [a-Si (12 nm)/a-SiC (2 nm)]<sub>30</sub> 超格子薄膜のエッチング後の光顕観察  
 エッチング時間; (a) 4 s、(b) 6 s、(c) 8 s  
 (d) 断面模式図

#### 4.4.2 超格子薄膜の成長機構と構造欠陥の関係

スパッタリング法によって作製した a-Si、a-Ge、a-SiC 等の 4 配位系非晶質半導体薄膜の成長過程に関する研究は金属薄膜の成長過程を調べた研究に比べて非常に少ない。その中で井上 [52] は、スパッタリング法で作製した a-SiC および a-SiC:H 薄膜の成長過程が、走査電顕・透過電顕等の観察によって、zone model に従うことを報告している。この zone model は J. A. Thornton [53] が種々の金属薄膜を金属やガラス基板上にスパッタ法によって作製し、基板温度およびスパッタガス圧が成長過程に及ぼす影響を系統的にまとめたもので、種々の基板温度  $\frac{T}{T_M}$  ( $T_M$ ; 材料の融点) とスパッタガス圧で作製した膜厚 25~250  $\mu\text{m}$  の金属薄膜試料の破面を光学顕微鏡によって観察し、その組織状態を  $\frac{T}{T_M}$  とスパッタガス圧をパラメータとして 4 つの領域に分けたものである。本研究で作製した a-Si/a-SiC 超格子薄膜の成膜条件は Ar ガス圧 0.33 Pa (2.5 mTorr)、基板温度室温 ( $\frac{T}{T_M} = 0.1$ ) であり、成長様式が zone model に従っているとすると柱状あるいは繊維状の組織をとっていることになる。図 4.6 は薄膜が柱状の組織をとっている様子を模式的に示したもので、(a)、(b) はそれぞれ平面図、断面図である。この様な構造では、図中 A、B で示した柱の内部は比較的高い密度で原子が詰まった状態になっているが、柱 A、B が接している界面では柱の内部に比べて結合が不安定で結合の密度も低くなっていると考えられる。さらに、(a) 中に C で示した 3 つの柱が接するような部分では、柱 A、B の界面よりも不安定な構造になっていると考えられる。したがって、膜面に対して垂直に並んだこれらの欠陥はエッチング液に対して非常に侵されやすい部分となり、図 4.3 (b) に示した様なホール状の欠陥として働く。さらに、図 4.4、4.5 の同心円状のコントラストがエッチングによって形成されるためには、図 4.4 (d) に示した様に超格子薄膜における各層のホール状の欠陥が膜厚方向に連なって存在し、柱状組織が各超薄膜層を貫いて存在する必要がある。これは超格子薄膜において、各層は下地の超薄膜層の構造にならって成長するというを示している。Y. Endoh ら [54] は、Fe/V 超格子薄膜の X 線回折測定から、金属多層薄膜の結晶粒が各層界面を越えて存在することを報告している。これは本研究の結果と類似している。

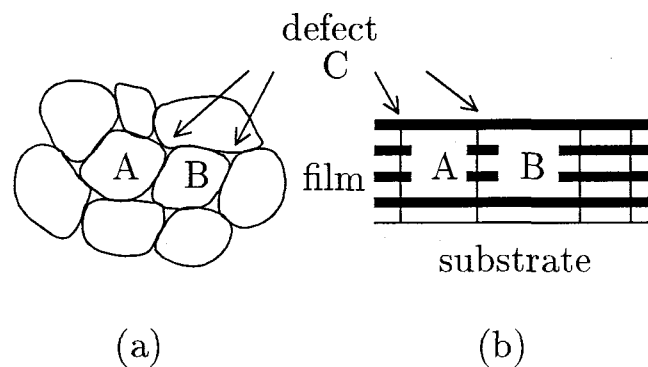


図 4.6 柱状構造をとる薄膜の模式図

## 4.5 超格子薄膜の周期構造

### 4.5.1 X線小角散乱測定結果

超格子薄膜の周期性と各ヘテロ界面の急峻性を評価するために、X線小角散乱法による測定を行った。図 4.7に、 $[\text{a-Si}(14.1 \text{ nm})/\text{a-SiC}(7.5 \text{ nm})]_{30}$ 超格子薄膜試料における測定結果を示す。本測定には高い分解能と強力な線源を持つ装置を用いたので、直接光の影響を受けることなく、 $2\theta$  が非常に小さな範囲から測定を行うことができた。その結果、図中の回折スペクトルには、超周期構造に由来した1次の回折ピークが $0.58^\circ$ 付近に見られるのをはじめ、 $10^\circ$ までの範囲に23次までの回折ピークが見られる。さらに、低次の回折ピークにおける半値幅が $0.1^\circ$ 以下ときわめて狭いことから、この超格子薄膜試料の各ヘテロ接合界面は非常に急峻であると考えられる。図 4.8に他者のプラズマCVDによって作製したa-Si:H/a-SiN:H超格子薄膜(周期長; 7.4 nm)におけるX線回折測定結果を示す[55]。これは本研究と同様に井戸層にa-Si:H薄膜を用いた超格子試料であるが、図中に鋭い1次の回折ピークが見られるものの、2、3次のピーク強度は非常に小さいことがわかる。薄膜材料の組み合わせおよび周期長が異なるので厳密には比較できないが、本研究に比べて高次のピーク強度は非常に小さいことから本研究で作製した超格子薄膜では急峻なヘテロ界面が得られたと言える。

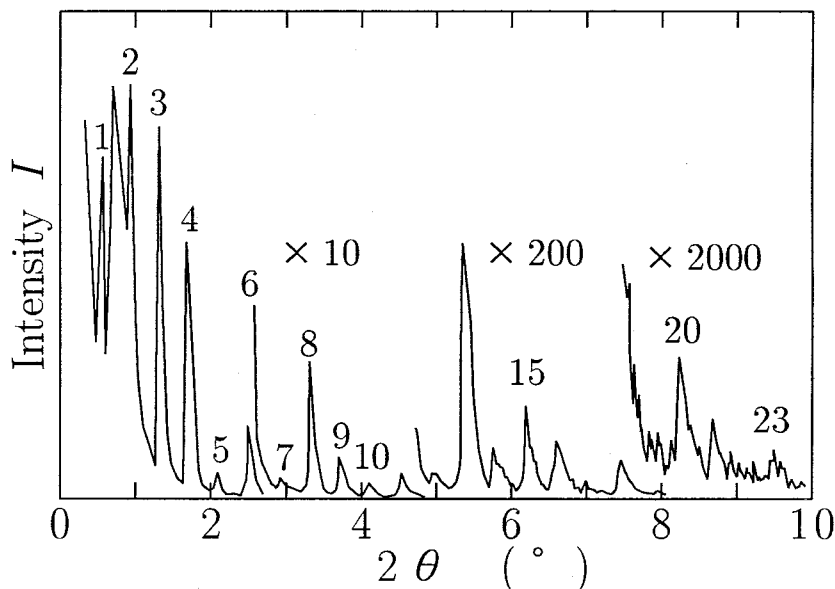


図 4.7  $[\text{a-Si}(14.1 \text{ nm})/\text{a-SiC}(7.5 \text{ nm})]_{30}$ 超格子薄膜の小角散乱測定結果

これらの回折角を $\theta$ 、X線の波長を $\lambda_{\text{X-ray}}$ 、超格子構造の長周期を $\Lambda$ とするとブラッグの条件式は次式で表せる。

$$2\Lambda \sin \theta = n\lambda_{\text{X-ray}} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (4.1)$$

この式で回折ピークの位置から、 $\Lambda$ を求めることができる。図 4.9 に各ピークから求めた $\Lambda$ を $n$ に対してプロットして示す。 $n$ が6以上で $\Lambda$ が一定の値をとっており、平均して



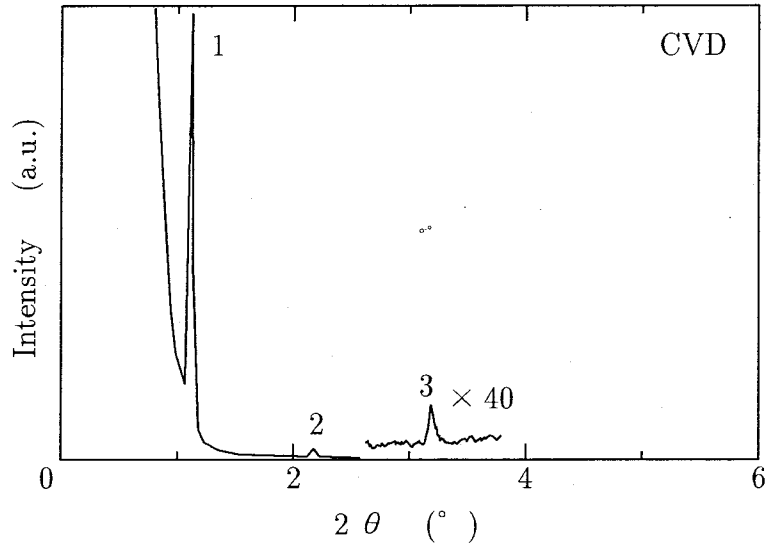


図 4.8 プラズマ CVD 法によって作製した a-Si:H/a-SiN:H 超格子薄膜 (周期長; 7.4 nm) の X 線回折結果 [55]

21.3 nm と求まった。この値は成膜時の設定値である 21.6 nm と非常に良く一致しており、本研究に用いた装置で制御性良く超格子構造が作製できた。ところが  $n$  が 1 から 5 の低次の回折ピークでは、 $\Lambda$  が小さく求まっている。これは、X 線が物質に対して 1 よりわずかに小さな屈折率 ( $n = 1 - \sigma - i\beta$  ( $\sigma, \beta$  は材料の定数)) をもつことから、観測される回折角  $2\theta$  と試料内での値  $2\theta_B$  の間には屈折効果のため次式で表される  $\Delta\theta$  の違いが生ずるためである [57]。

$$\Delta\theta = \theta - \theta_B = \frac{2\sigma}{\sin \theta_B} = \frac{2\sigma}{\sin \theta} \quad (4.2)$$

したがって、超格子構造の周期長  $\Lambda$  を X 線回折によって決定する際に、低次の回折ピーク位置から算出することは危険である。しかし高次の回折ピークについては、補正量は無視できる程小さくなり正しい周期長を与えている。

#### 4.5.2 1次元ステップモデルによる超格子構造の解析

図 4.7の結果からさらに詳しく周期構造を検討するために、超格子構造中の組成変調をモデル化する。膜面方向の組成が一樣で積層方向にのみ組成変調をもつものとし、また、急峻な界面をもつと仮定すると、積層方向の組成変調は階段関数的に近似でき、表面からの距離  $z$  における電子密度  $\rho(z)$  は図 4.10の様な 1次元のステップモデルで表すことができる。各層を成す材料の平均電子密度を  $\rho_A, \rho_B$  とし、A、B 層をそれぞれ厚さ  $\lambda_A, \lambda_B$  ずつ交互に  $N$  層積み重ねたもので、超格子構造の周期長は  $\Lambda = \lambda_A + \lambda_B$  となる。このモデルにおける運動学的な X 線の回折強度  $I(Q)$  は次式で与えられる [59]。

$$I(Q) = L_N(Q)|F(Q)|^2 \quad (4.3)$$

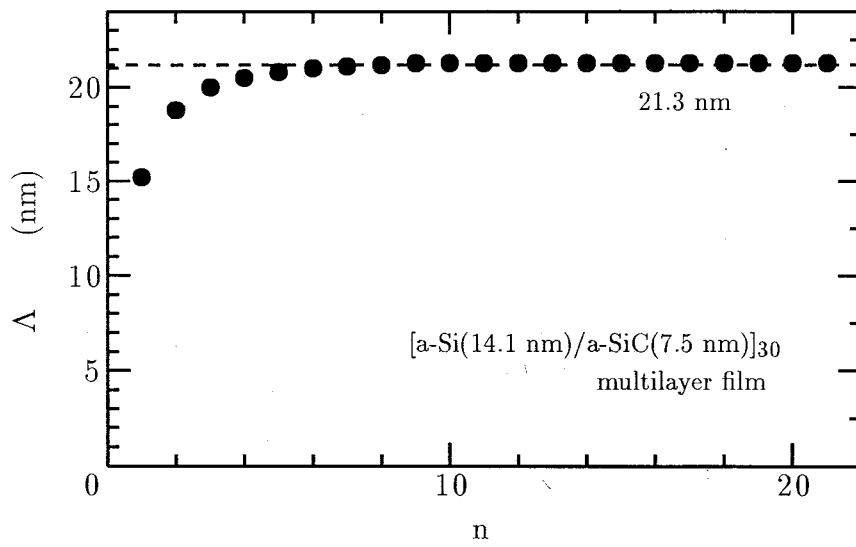


図 4.9 X 線小角散乱結果の回折ピークから求めた周期長  $\Lambda$

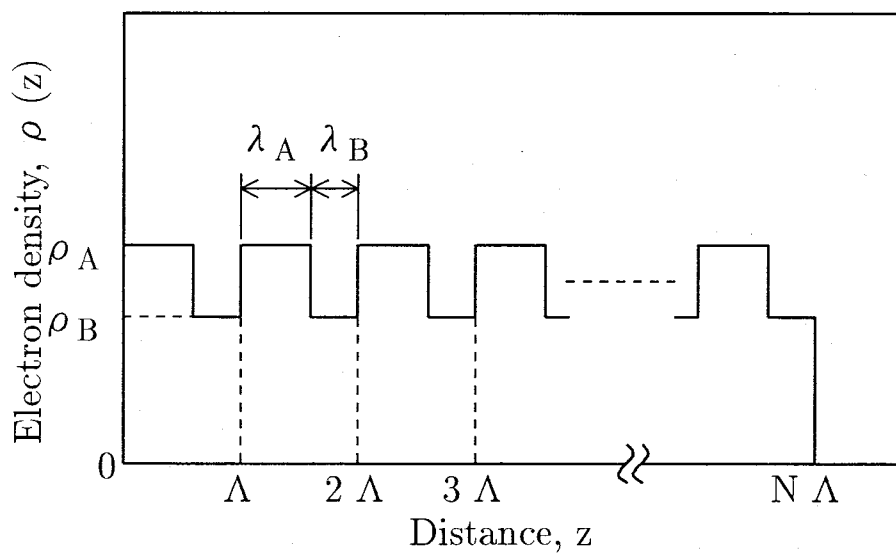


図 4.10 超格子の組成変調の 1 次元モデル

$$L_N(Q) = \left\{ \frac{\sin \frac{NAQ}{2}}{\sin \frac{\Lambda Q}{2}} \right\}^2 \quad (4.4)$$

$$F(Q) = \int_0^\Lambda \rho(z) \exp(iQz) dz \quad (4.5)$$

ここで、 $Q = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda_{X\text{-ray}}}$  は散乱ベクトルの大きさ、 $L_N$  はラウエ関数、 $F(Q)$  は層構造因子である。また、 $\theta$  は X 線の散乱角度、 $\lambda_{X\text{-ray}}$  は X 線の波長である。さらに各層が非晶質の場合 (4.5) 式は次のようになる。

$$|F(Q)|^2 = f_A^2 L_A(Q) + f_B^2 L_B(Q) + 2f_A f_B \{L_A(Q)L_B(Q)\}^{\frac{1}{2}} \cos\left(\frac{\Lambda Q}{2}\right) \quad (4.6)$$

$$L_\nu(Q) = \left\{ \frac{\sin\left(\frac{\lambda_\nu Q}{2}\right)}{\frac{\lambda_\nu Q}{2}} \right\}^2 \quad (\nu; A, B) \quad (4.7)$$

ここで  $f_\nu$  は  $\nu$  原子の X 線に対する原子散乱因子である。さらに、周期長に次式で表せるガウス分布のゆらぎを考える。

$$\exp\left\{-\frac{(\Lambda - \Lambda_0)^2}{\sigma^2}\right\} \quad (4.8)$$

ここで、 $\Lambda_0$  は平均周期長、 $\sigma$  は標準偏差である。このゆらぎがある場合、(4.4) 式のラウエ関数は次式に変形できる [60]。

$$L_N(Q) = \frac{1 + \exp\left(-\frac{N\sigma^2 Q^2}{2}\right) - 2 \exp\left(-\frac{N\sigma^2 Q^2}{4}\right) \cos(N\Lambda_0 Q)}{1 + \exp\left(-\frac{\sigma^2 Q^2}{2}\right) - 2 \exp\left(-\frac{\sigma^2 Q^2}{4}\right) \cos(\Lambda_0 Q)} \quad (4.9)$$

本研究では a-Si および a-SiC における原子散乱因子をそれぞれ  $f_{Si}$  および  $(f_{Si} + f_C)/2$  (ここで、 $f_{Si}$ 、 $f_C$  はそれぞれ Si、C 原子の散乱因子) として計算した。図 4.11 に小角域の回折スペクトルの計算結果を示す。(a)~(e) はそれぞれ、標準偏差  $\sigma$  の値を 0~1.275 nm と変化したときの結果である。また、合わせて  $\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda}$  の値を示した。ここで、 $\Delta\Lambda$  はガウス分布の半値幅であり  $\sigma$  と次式の関係にある。

$$\begin{aligned} \Delta\Lambda &= 2\sqrt{\ln 2} \sigma \\ &= 1.67 \sigma \end{aligned} \quad (4.10)$$

各結果を比較すると、(b)~(e) のゆらぎを与えた結果では高次のピークほどその強度が減少すると共に半値幅が増大している。また、 $\sigma$  の値が大きくなるにしたがってこの傾向は顕著になり、(e)  $\sigma = 1.275$  nm ( $\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda} = 1.0\%$ ) については高次の回折ピークは層構造因子の振動に隠れてもはや確認できない。図 4.7 に示した小角散乱測定結果には超周期構造に由来した 23 次までの回折ピークがみられたことから、本研究における 2 元同時励起高周波二極スパッタリング装置によって作製した a-Si/a-SiC 超格子薄膜においては  $\sigma = 0.6375$  nm ( $\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda} = 0.5\%$ ) 以下であると考えられる。さらに、 $\sigma = 0.3827$  nm ( $\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda} = 0.3\%$ ) の場合の各次数の回折ピークの減衰傾向は、実験結果と良い一致を示したことから、この超格子構造

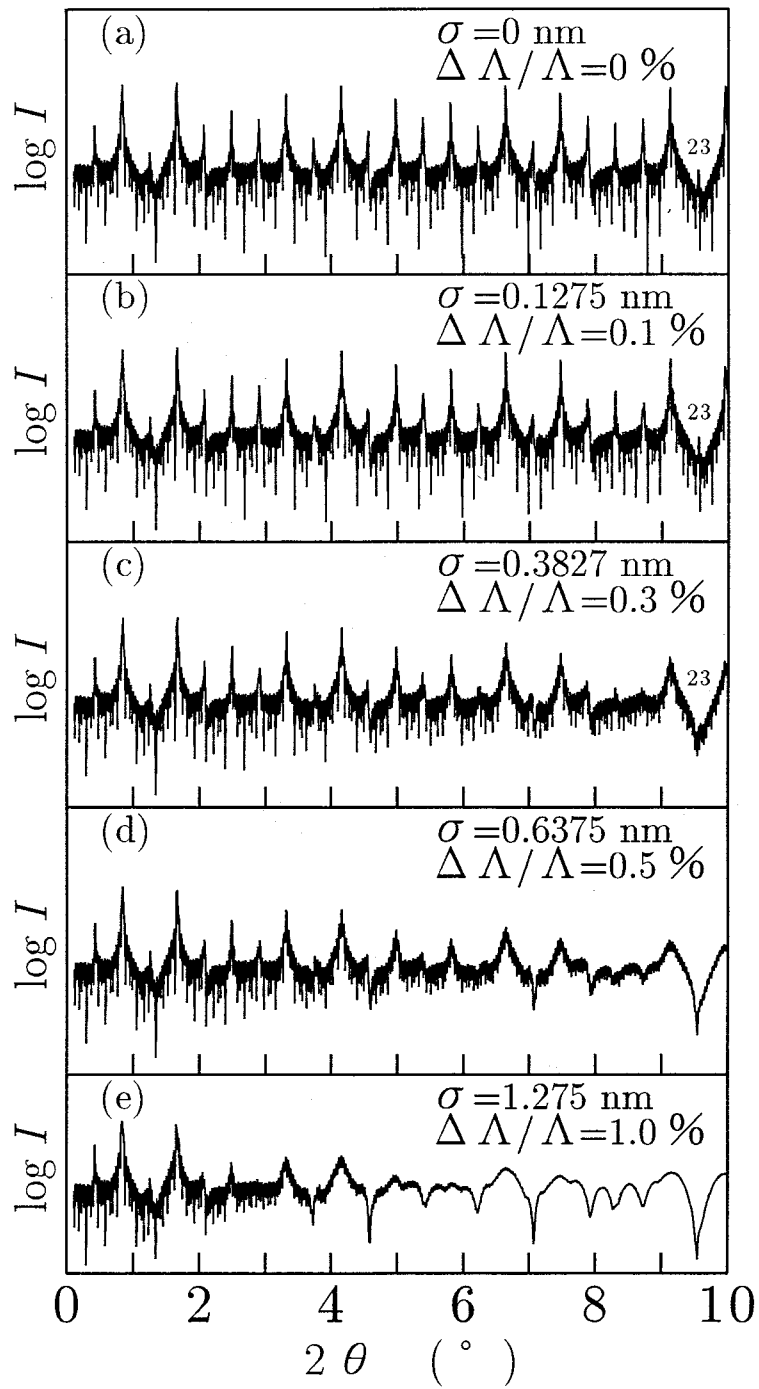


図 4.11 周期長の乱れに伴う回折スペクトルの変化

における周期長のゆらぎは、 $\Lambda = 21.3 \text{ nm}$  より  $\Delta\Lambda = 0.064 \text{ nm}$  と求まり、非常に高精度で周期長の制御が実現できていると結論できる。

最後に、第2章で用いたデュアルイオンビームスパッタリング装置によって作製した a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜について X 線回折測定を行った結果について述べる。図 4.12 に、 $\text{H}_2$  イオンガンの条件を  $Q_{\text{H}_2} = 100 \text{ ccm}$  として作製した  $[\text{a-Si:H}(24 \text{ nm})/\text{a-SiC:H}(24 \text{ nm})]_5$  超格子薄膜試料における X 線回折の測定結果を示す。3.5°までの間に 19 次までの回折ピークが見られる。この結果は、小角散乱用の光学系を用いずに測定したものであり、また、図 4.7 に示した試料とは周期長が異なるため厳密な比較はできない。しかし、高次の回折ピークが得られたことから、図 4.7 に示した試料と同様に界面の急峻な超格子構造が得られたと推測できる。図 4.13 に周期長にゆらぎを考慮した 1 次元モデルによる計算結果を示す。19 次までのピーク強度の減衰傾向から判断して  $\sigma = 0.207 \text{ nm}$  ( $\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda} = 0.7\%$ ) 程度であると考えられる。したがって、超格子構造における周期長のゆらぎは、 $\Lambda = 48 \text{ nm}$  より  $\Delta\Lambda = 0.35 \text{ nm}$  と求まり、本研究におけるデュアルイオンビームスパッタリング装置で作製した超格子薄膜においても非常に高精度で周期長の制御が実現できていることがわかった。

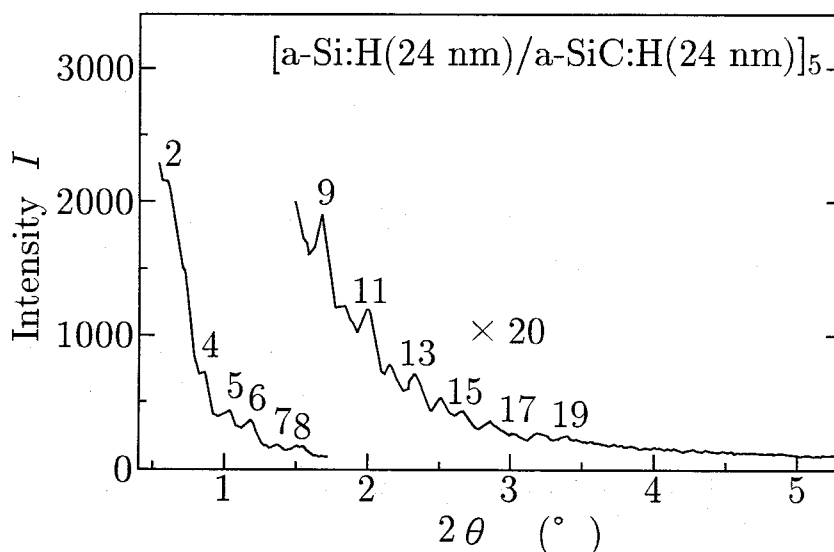


図 4.12 デュアルイオンビームスパッタリング装置によって作製した  $[\text{a-Si:H}(24 \text{ nm})/\text{a-SiC:H}(24 \text{ nm})]_5$  超格子薄膜試料における X 線回折測定結果

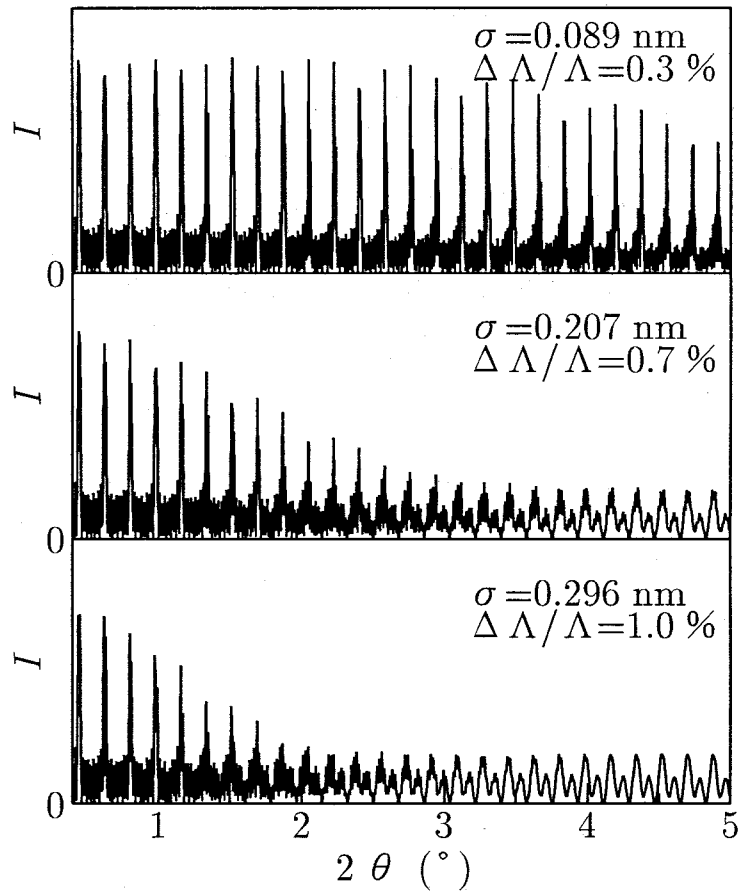


図 4.13 周期長の乱れに伴う回折スペクトルの変化

## 4.6 結 言

2元同時励起高周波二極スパッタリング装置によって作製した a-Si/a-SiC 超格子薄膜について、オージェ電子分光分析 (AES) による周期性の評価、化学エッチング液を用いた光学顕微鏡による微視組織の観察、さらに、X 線小角散乱法による各ヘテロ界面の急峻性の評価を行い、さらに、デュアルイオンビームスパッタリング装置によって作製した a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜の X 線回折測定も行った。

得られた結果は以下の通りである。

1. オージェ電子分光分析による超格子薄膜の深さ方向の組成分析によって超格子の周期に起因した組成の変動が観測できた。
2. 超格子構造を簡単に評価する方法として化学エッチングを用いた観察を開発した。化学エッチングの後の試料表面の光学顕微鏡観察において、同心円状のコントラストが見られた。周期長 14 nm の超格子構造が確認できたことから、本観察は光学顕微鏡の能力を十分に引き出した手段であるといえる。また同心円状のコントラストが得られたことから、a-Si/a-SiC 超格子薄膜の構造は緻密な繊維状組織になっていること、ならびに、各層は下地の超薄膜の構造にならって成長することがわかった。
3. [a-Si(14.1 nm)/a-SiC(7.5 nm)]<sub>30</sub> 超格子薄膜の X 線小角散乱測定による回折スペクトルには、超格子の周期に起因した鋭い回折ピークが 23 次まで観測された。1 次元ステップモデルによる理論計算と比較検討した結果、その周期長のばらつきは 0.064 nm と求まった。したがって、2 元同時励起高周波二極スパッタリング装置によって作製した a-Si/a-SiC 超格子薄膜における各ヘテロ界面は非常に急峻で、高精度に周期長の制御が実現できていると結論できた。
4. デュアルイオンビームスパッタリング装置によって作製した [a-Si:H(24 nm)/a-SiC:H(24 nm)]<sub>5</sub> 超格子薄膜の X 線回折測定により、超格子の周期に起因した鋭い回折ピークが 19 次まで観測された。1 次元ステップモデルによる理論計算と比較検討した結果、その周期長のばらつきは 0.35 nm と求まった。したがって、デュアルイオンビームスパッタリング装置によって作製した a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜についても各ヘテロ界面は非常に急峻で、高精度に周期長の制御が実現できていると結論できた。

## 第5章

# a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜の量子サイズ効果

### 5.1 緒言

周期的なポテンシャル形状を持つ超格子構造では、バルク材料と異なった電子構造を持つため特異な性質を示す。近年 Abeles ら [61] [62] により、アモルファス半導体超薄膜を積層した構造も超格子と見なすことができ、結晶半導体と同様にバルク材料にない特異な性質を示すことが確認された。アモルファス半導体超格子薄膜はその非結晶構造ゆえに、結晶超格子薄膜と異なり格子整合の条件が大幅に緩和されることが予想され、比較的容易に超格子構造が得られることが期待できる。しかし成膜方法の問題により、超格子構造において急峻なヘテロ界面が得にくいこと、また、各層の構成元素の結合距離の違いに起因して、ヘテロ界面において他の部分よりも多くの構造欠陥が存在することから思い通りの性質を得ることは難しい。また、超格子薄膜の物性を設計するに際して、バンド構造を知ることは大変重要であるにもかかわらず、その研究例はまだ少なく、作製法ならびに作製条件の違いを含めて、実験値はまちまちである。さらに、水素化しないアモルファス半導体についての研究例はない。

本研究では第4章に、スパッタリング法によって作製した a-Si(:H)/a-SiC(:H) 超格子薄膜において

- 急峻な界面が得られること
- 高精度で周期長の制御ができること

を述べた。したがって、良好な量子サイズ効果が期待できる。本章では、まず a-Si(:H)/a-SiC(:H) 2 層膜を作製し、真空紫外光電子分光法 (UPS; Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) を用いて価電子帯側のバンド構造を評価した。続いて a-Si(:H)/a-SiC(:H) 超格子薄膜における光学吸収端の測定を行い、量子サイズ効果の評価を行った。さらに一次元箱型ポテンシャル井戸を仮定した理論計算を行い、実験結果と比較検討することによりキャリアの有効質量 [27] を求めた結果について述べる。



## 5.2 実験方法

### 5.2.1 超格子薄膜試料作製条件

a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜試料は、第3章で述べた2元同時励起高周波二極スパッタリング装置によって作製した。a-Si:H および a-SiC:H 薄膜の作製にはそれぞれ、多結晶 Si (純度; 99.999 %) および焼結 SiC (純度; 99.9 %) のターゲットを用いた。スパッタリング時の Ar 分圧および H<sub>2</sub> 分圧はどちらも 0.33 Pa ( $2.5 \times 10^{-3}$  Torr) とし、混合ガス中で成膜した。ただし、水素化しない a-Si および a-SiC 作製時は、Ar のみ (圧力; 0.33 Pa) でスパッタリングを行った。基板温度は室温、ターゲットの rf 電力は Si; 40 W、SiC; 50 W とした。以上の条件下での成膜速度は a-Si:H、a-SiC:H でそれぞれ 0.235、0.125 nm/s であり、膜厚の制御は成膜時間によって行った。

### 5.2.2 真空紫外光電子分光法 (UPS)

X線や紫外線を固体表面に照射すると、光電効果によって光電子が発生する。この際得られる光電子のエネルギーを分析して物質の情報を得る方法が光電子分光法である [63] [64]。現在、光電子分光法として実用化されている方法としては、X線を励起光源として用いる場合と紫外線を用いる場合とに分かれ、それぞれ、X線光電子分光法 (XPS; X-ray Photoelectron Spectroscopy) と真空紫外光電子分光法 (UPS; Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) と呼ばれる。前者では内殻電子および価電子軌道の測定が可能であるのに対して、後者では価電子軌道の光電子のみが測定される。本研究では、ヘテロ接合界面における価電子帯の不連続量 (バンドオフセット) を評価するために、価電子帯付近のバンド構造に敏感である UPS 測定を行った。

測定には ESCA/AES 複合分析装置 (ULVAC-PHI 製、MODEL-255) を用いた。励起光源には HeII 共鳴線 (波長; 30.4 nm)、光電子のエネルギー分析には円筒鏡型分析器 (CMA; Cylindrical mirror analyzer) を用い、スペクトルは5回の測定結果の平均とした。試料表面のエッチングには Ar イオンビームを用いた。さらに、AES 測定を用いた試料の組成分析からエッチング速度を計算し、各測定の際のエッチング膜厚を求めた。エッチング速度は約  $6.7 \times 10^{-3}$  nm/s であった。表 5.1 に UPS 測定条件を示す。

表 5.1 UPS 測定条件

Light source	HeII resonance line (40.81 eV)
Residual gas pressure	$1.3 \times 10^{-8}$ Pa ( $1.0 \times 10^{-10}$ Torr)
Accelerating voltage of ion beam	3 keV
Ar gas pressure	$1.3 \times 10^{-5}$ Pa ( $1.0 \times 10^{-7}$ Torr)

### 5.3 UPS 測定結果

本項では、超格子作製と同じ条件で作製した a-Si/a-SiC および a-Si:H/a-SiC:H ヘテロ接合 2 層薄膜における、UPS 測定結果および価電子帯側のバンド構造を評価した結果について述べる。

図 5.1 に a-Si(12 nm)/a-SiC(200 nm) ヘテロ接合 2 層薄膜の UPS 測定結果を示す。図中の横軸は結合エネルギーであり、縦軸は光電子の収量を示している。横軸の単位からもわかるように、(a)~(c) の UPS スペクトルは、各材料の価電子帯付近から放出された光電子によるものである。(a) のスペクトルは試料表面の UPS スペクトルであり、表面酸化膜 (a-SiO<sub>x</sub>) からの信号である。(b) はイオンエッチングによって表面酸化膜を除去して、a-Si 上層の膜厚を約 7 nm にした時の a-Si からのスペクトルである。また (c) は a-Si 層をエッチングし終わった時点のスペクトルであり、a-SiC 層からのスペクトルである。これら a-SiO<sub>x</sub>、a-Si、a-SiC の価電子帯の頂上は、図に破線で示すように価電子帯ピークとベースラインとの延長線の交点によってそれぞれ求めることができる。

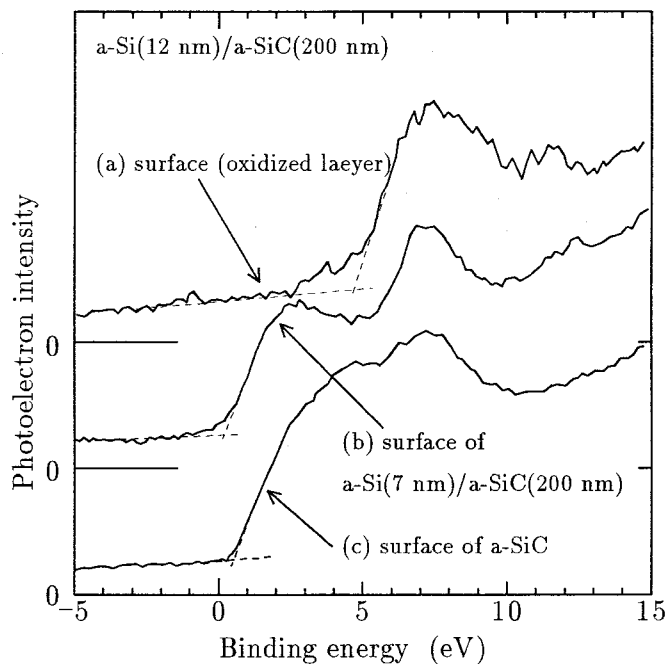


図 5.1 a-Si (12 nm)/ a-SiC (200 nm) ヘテロ接合 2 層薄膜の UPS スペクトル  
(a) 表面酸化層、(b) a-Si 層表面、(c) a-SiC 層表面

図 5.2(a)~(c) の UPS スペクトルは、a-Si:H(12 nm)/a-SiC:H(200 nm) ヘテロ接合 2 層薄膜において同様の測定を行った結果であり、同じ手順によって a-SiO<sub>x</sub>:H、a-Si:H、a-SiC:H の価電子帯の頂上をそれぞれ求めることができた。表 5.2 に、図 5.1、5.2 から得られた価電子帯の頂上の測定結果を、また、その結果より計算した各ヘテロ接合における価電子帯のオフセットを表 5.3 にまとめて示す。a-Si/a-SiC ヘテロ接合については不連続量が大きく、a-Si:H/a-SiC:H ヘテロ接合については非常に小さいことがわかる。Eberhardt ら [65]

は a-Si:H/a-SiO<sub>x</sub>:H ヘテロ接合における価電子帯のオフセットを 4.0 eV と報告しており本研究の値と一致している。

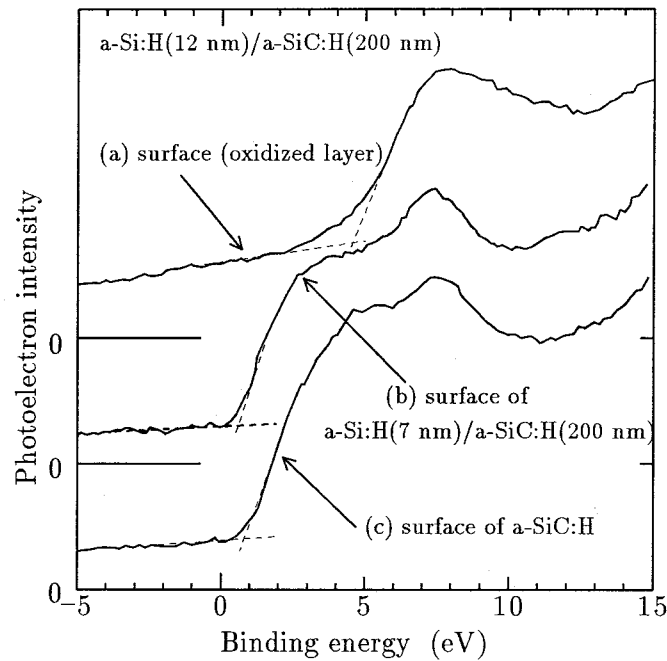


図 5.2 a-Si:H (12 nm)/ a-SiC:H (200 nm) ヘテロ接合 2 層薄膜の UPS スペクトル  
(a) 表面酸化層、(b) a-Si:H 層表面、(c) a-SiC:H 層表面

表 5.2 UPS 測定より求めた価電子帯の頂上

Film	Valence band (eV)
a-SiO <sub>x</sub>	-4.70
a-Si	-0.20
a-SiC	-0.50
a-SiO <sub>x</sub> :H	-4.25
a-Si:H	-0.30
a-SiC:H	-0.35

表 5.3 各ヘテロ接合における価電子帯のバンド不連続量

Heterojunction	Valence band offset (eV)
a-Si/a-SiC	0.3
a-Si/a-SiO <sub>x</sub>	4.5
a-Si:H/a-SiC:H	0.05
a-Si:H/a-SiO <sub>x</sub> :H	3.95

## 5.4 光学吸収端測定結果

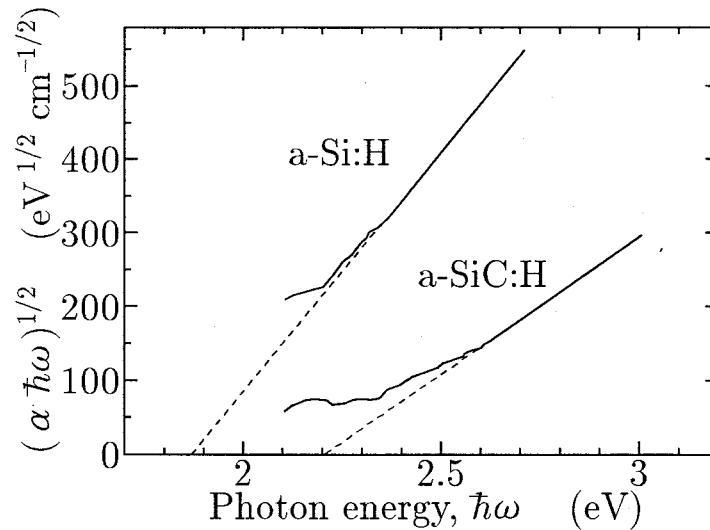


図 5.3  $\hbar\omega$  対  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$  プロット

a-Si(:H)/a-SiC(:H) 超格子薄膜作製と同じ条件で a-Si(:H) および a-SiC(:H) 単層薄膜を作製しそれぞれの光学ギャップを求めた。図 5.3 に a-Si(:H) および a-SiC(:H) 単層薄膜の光学吸収スペクトルを (2.3) 式の関係に従って  $\hbar\omega$  対  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$  の形でプロットしたものである。ここで、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 、 $h$  はプランク定数、 $\omega$  は透過光の波数、 $\alpha$  は吸収係数である。図の形のプロットにおける直線部と横軸の交点を光学ギャップ  $E_g$ 、傾きの 2 乗を  $B$  値として求めることができる。結果を表 5.4 にまとめて示す。各薄膜試料について、水素を導入することによって光学ギャップ  $E_g$  および  $B$  値が増大している。 $B$  値はバンド端の状態密度のすその幅に依存しており、すその幅が小さいほど  $B$  値は大きくなる。したがって測定結果より、水素を導入することでアモルファスネットワーク構造に柔軟性ができ、結合角のゆがみが緩和され、バンド端の状態密度が減少し、さらに、光学ギャップも増大した。

表 5.4 光学吸収端測定より求めた光学ギャップ ( $E_g$ ) と  $B$  値

Sample	Optical gap $E_g$ (eV)	$B$ ( $\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$ )
a-Si	1.22	$4.24 \times 10^5$
a-SiC	1.52	$1.37 \times 10^5$
a-Si:H	1.87	$6.08 \times 10^5$
a-SiC:H	2.20	$1.57 \times 10^5$

## 5.5 ヘテロ接合界面のエネルギーバンド図

以上の UPS 測定によって求めた価電子帯のオフセットおよび光学吸収端測定によって求めた光学ギャップを基にして、ヘテロ接合界面におけるエネルギーバンド図が決定できる。図 5.4 にその結果を示す。(a) の a-Si/a-SiC についてはそのバンド不連続がすべて価電子帯側で起きているのに対し、(b) の a-Si:H/a-SiC:H についてはバンドの不連続量が価電子帯側よりも伝導帯側で大きくなっている。これは水素化によって各材料のフェルミレベルが移動し、その変化量は a-Si:H 層に比べて a-SiC:H 層のフェルミレベルが相対的に 0.15 eV 程度下がったことに対応している。

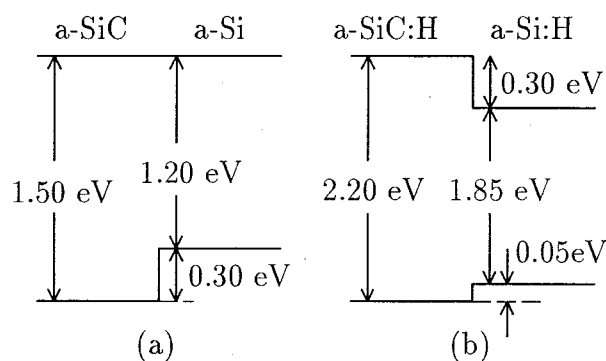


図 5.4 ヘテロ接合界面におけるエネルギーバンド図

## 5.6 井戸型ポテンシャル

周期的なポテンシャル形状を持つ超格子構造では、バルク材料と異なる電子構造を持つため、光学的にも天然に存在しない構造を持つ。しかしながら、今日盛んに進められている結晶超格子に比べて、原子的に大きな乱れを持つアモルファス半導体超格子においてははっきりした井戸が形成されず量子サイズ効果は得難い。したがって、結晶系で用いられている理論がどの段階まで適用できるかは疑問であるが、近年アモルファス系についても確認されている量子サイズ効果は、次のように説明できる。

図 5.5(a) に典型的な超格子半導体のエネルギーバンド形状を示す。バンドギャップの広い障壁層 ( $L_B$ ) によって挟まれたギャップの狭い井戸層  $L_W$  内のキャリア、すなわち、伝導体の電子あるいは価電子帯の正孔はこの中に束縛された状態になる。図 5.5(b) は単一の井戸型ポテンシャルを示したものである。ここで、井戸層の幅は  $L_w$  にあたり、 $V_0$  はポテンシャル障壁の高さを表す。この様な井戸型ポテンシャルにおいて、井戸層内の電子および正孔は井戸に垂直な面内では自由電子として振る舞うが、井戸に沿う方向には高さ  $V_0$  のポテンシャル障壁があり、キャリアは井戸付近に局在し、波動関数は障壁層を境として指数関数的に減少する。図 5.5(b) 中に、井戸層の幅  $L_w$  がドブロイ波に対して十分に小さいときの、各量子数 ( $n=1, 2, 3$ ) のエネルギー準位 ( $E_1, E_2, E_3$ ) を示した [67]。この様に井戸層内に閉じ込められたキャリアは離散的な準位 (量子化準位) しかとらず、エネルギー準位は

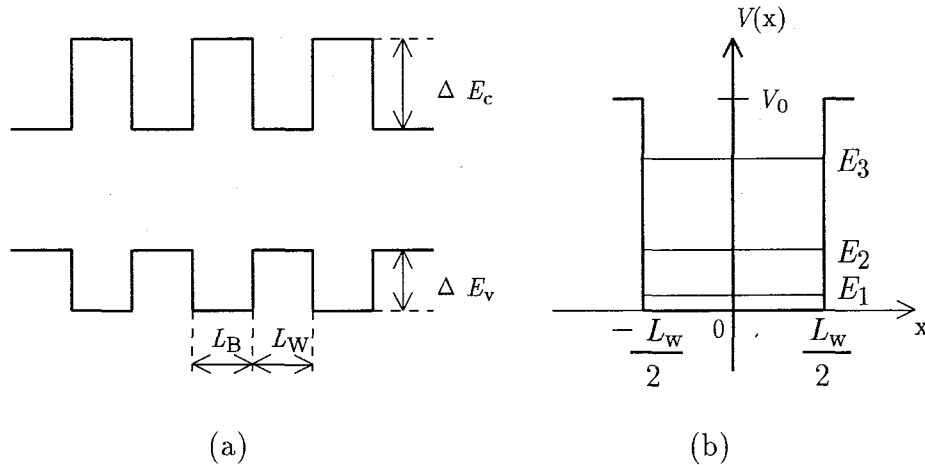


図 5.5 典型的な超格子のエネルギーバンド形状および単一井戸型ポテンシャルにおける波動関数

量子数が大きくなるに従って基底状態から  $E_n$  だけ上昇することがわかる。このような量子化準位の出現はバンドギャップの増大を招く。すなわち、超格子薄膜の光・電気特性としては、光学ギャップの増大として測定することができる。

## 5.7 超格子薄膜における光学ギャップの井戸層幅依存性

本研究では、種々の井戸層 (a-Si(:H)) 幅で作製した、a-Si/a-SiC および a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜試料について量子サイズ効果の評価を行うために、光学ギャップの測定を行った。

まず、図 5.6 に水素化しない [a-Si( $L_w$ )/a-SiC(34 nm)]<sub>10</sub> 超格子薄膜における光学ギャップの井戸層幅 (a-Si 層、 $L_w$ ) 依存性を示す。試料の障壁層 (a-SiC) の膜厚は 34 nm で一定としており、横軸に井戸層 (a-Si) の膜厚をとっている。図中の横軸の  $L_w = \infty$  として a-Si 単層薄膜の光学ギャップを示し、 $L_w = 0$  に a-SiC 単層薄膜の光学ギャップを示している。どの井戸層幅  $L_w$  についても光学ギャップは a-Si 単層薄膜の値とほぼ等しく一定であることがわかる。このことから水素化しない a-Si/a-SiC 超格子薄膜については量子サイズ効果が見られないことがわかる。

次に、図 5.7 に [a-Si:H( $L_w$ )/a-SiC:H(34 nm)]<sub>10</sub> 超格子薄膜における光学ギャップの井戸層幅 (a-Si:H 層、 $L_w$ ) 依存性を示す。図 5.6 と同様に各試料の障壁層 (a-SiC:H) の幅は 34 nm で一定とした。図中の横軸の  $L_w = \infty$  として a-Si:H 単層薄膜の光学ギャップを示し、 $L_w = 0$  に a-SiC:H 単層薄膜の光学ギャップを示している。図 5.6 の結果と異なり、井戸層幅が減少するのに従って光学ギャップが単調に増加している。これは前項で述べたように、井戸層内にキャリアが閉じ込められたことによって、量子化準位が形成されたことによる。また、a-Si:H 層の膜厚が約 1 nm と非常に薄い超格子薄膜においても量子サイズ効果が現れていることから、界面が非常に急峻で光・電気特性の良い超格子構造が得られたことがわかる。図 5.8 にプラズマ CVD 法によって作製した a-Si:H/a-SiN:H 超格子薄膜における

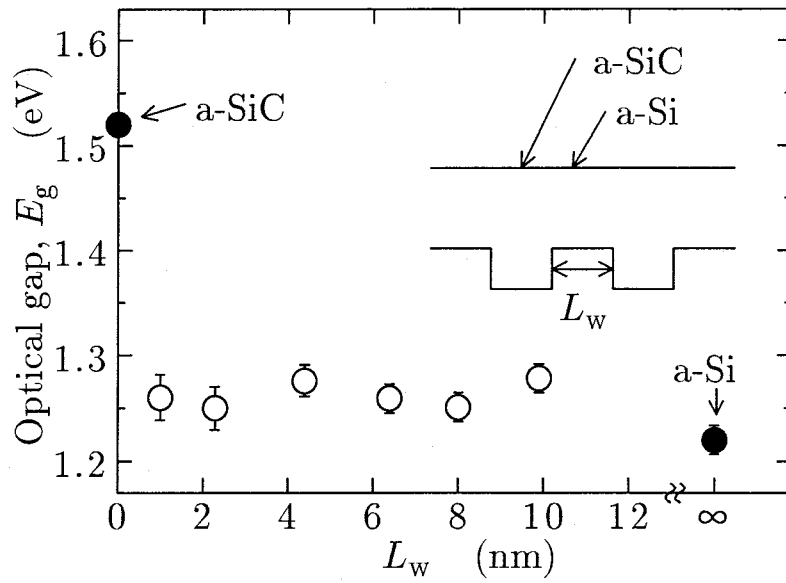


図 5.6  $[a\text{-Si}(L_w)/a\text{-SiC}(34\text{ nm})]_{10}$  超格子薄膜における光学ギャップの井戸層幅 (a-Si 層、 $L_w$ ) 依存性

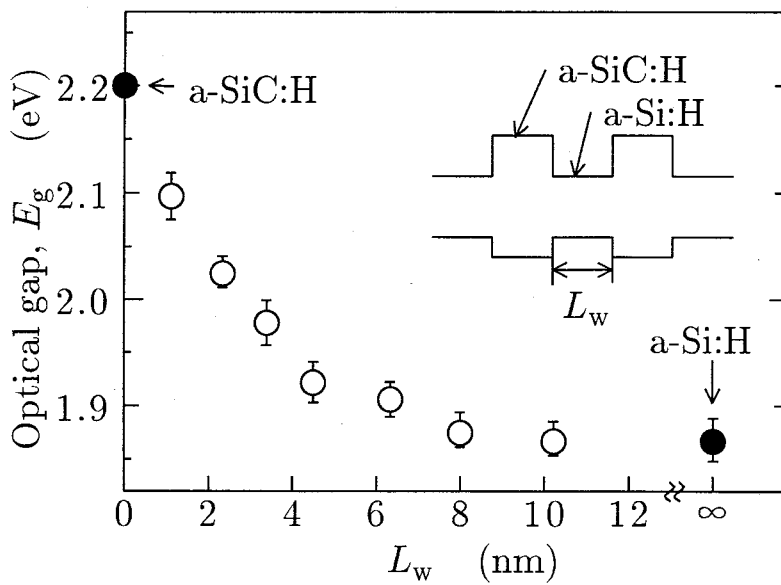


図 5.7  $[a\text{-Si:H}(L_w)/a\text{-SiC:H}(34\text{ nm})]_{10}$  超格子薄膜における光学ギャップの井戸層幅 (a-Si:H 層、 $L_w$ ) 依存性

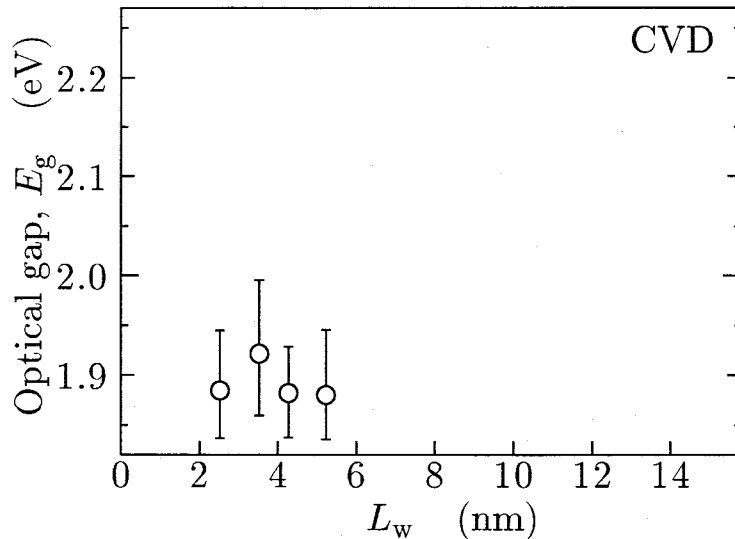


図 5.8 プラズマ CVD 法によって作製した a-Si:H/a-SiN:H 超格子薄膜における光学ギャップの井戸層幅 (a-Si:H 層、 $L_w$ ) 依存性 [55]

光学ギャップの井戸層幅 (a-Si:H 層、 $L_w$ ) 依存性を示す [55]。薄膜材料の組み合わせは異なるが井戸層には本研究と同じ a-Si:H 薄膜を用いていることから比較できる。図中の光学ギャップの値は  $L_w = 3.5$  nm 付近で若干増加するが  $L_w = 2.5$  nm 付近ではすでに a-Si:H 薄膜と同じになっており、量子サイズ効果が得られているとは言い難い。この結果からも本研究で作製した超格子薄膜の光・電気特性が良好であることがわかる。この量子サイズ効果については事項で考察する。

## 5.8 超格子薄膜における量子サイズ効果の評価

本項では、前に述べたような単一の井戸型ポテンシャルを仮定して量子化準位を計算し、光学ギャップの井戸層幅依存性について検討する。

最初に a-Si/a-SiC 超格子薄膜の計算結果について述べる。図 5.4 に示したようにバンド不連続はすべて価電子帯側で生じるため、井戸層の価電子帯において正孔の閉じ込めが起きていると考えられる。そこで、価電子帯側において単一の井戸型ポテンシャルを仮定し、キャリアとして正孔の閉じ込めを考え、量子力学の問題として量子化準位を計算した。計算には、井戸層幅として a-Si 層の膜厚 ( $L_w$ )、ポテンシャル障壁の高さ ( $V_0$ ) として価電子帯側のバンド不連続量 (0.30 eV) を用いた。さらに、キャリアである正孔の有効質量 ( $m$ ) を仮定して計算した [68]。図 5.9 に正孔の有効質量を  $m_0$ 、 $10m_0$ 、 $100m_0$  (自由電子の質量;  $m_0$ ) としたときの結果を示す。ただし、縦軸の値はすべて量子数  $n$  が 1 のときのもので、基底状態からのシフト量  $E_1$  である。 $m = m_0$  では井戸層幅が狭いほど  $E_1$  が増加しており量子井戸効果が顕著に現れている。一方  $m = 100m_0$  では、その効果はほとんど現れていない。光学ギャップが一定であったという測定結果から正孔の有効質量が  $m_0$  の 100 倍より大きいことがわかる。



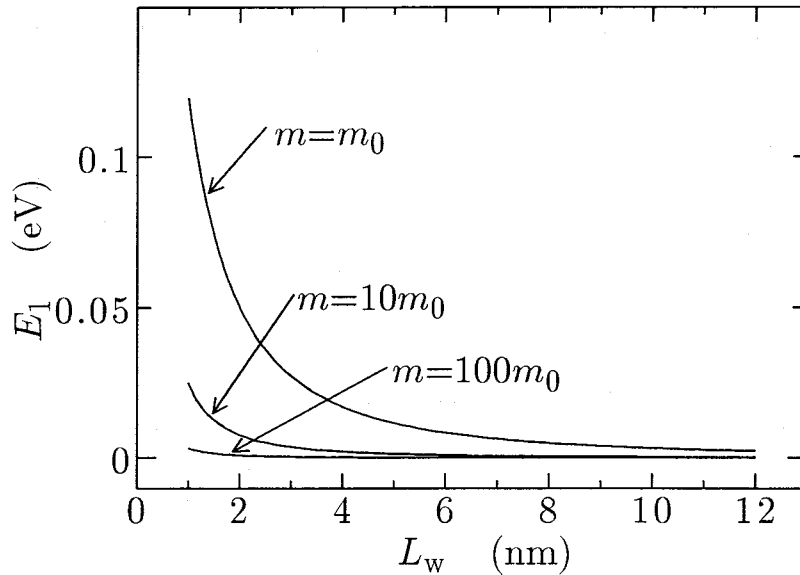


図 5.9 井戸層 (a-Si) の価電子帯において正孔の閉じ込めを考慮して計算した量子化準位

次に、a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜の計算結果について述べる。図 5.4 に示したようにバンド不連続は主に伝導帯側で起こっていることから、井戸層の伝導帯側における電子の閉じ込めを仮定して理論計算を行った。ポテンシャル障壁の高さ ( $V_0$ ) として伝導帯側のバンド不連続量 (0.30 eV) を用いた。図 5.10 に種々の有効質量を仮定したときの電子の量子化準位  $E_1$  の計算結果を示す。図中の●は図 5.7 の光学ギャップの測定結果である。有効質量  $m$  が小さいほど量子サイズ効果が顕著に現れることがわかる。光学ギャップの測定結果と比較すると、電子の有効質量を  $m = 0.15m_0$ 、すなわち、自由電子の質量の 0.15 倍としたときの計算結果とよく一致している。続いてこの有効質量について検討する。

アモルファス半導体中のキャリアの有効質量を直接的に求めた例はなく、本研究のように間接的に求めた例はいくつか報告されている。井戸層に a-Si:H 薄膜を用いた超格子薄膜において求められた電子・正孔の有効質量について列記する。

1. Hirose ら [69] は a-Si:H/a-SiN:H 超格子薄膜について光熱変調分光法によって評価した結果、電子については  $0.8m_0$ 、正孔については  $m_0$  程度であると報告している。
2. Hattori ら [12] は a-Si:H/a-SiC:H 超格子について光熱変調分光法によって評価した結果、電子については  $0.3m_0$ 、正孔については  $m_0$  程度であると報告している。
3. Yang ら [70] はシンクロトロン放射光を用いた *in-situ* の光電子分光測定によって、a-Si:H/a-SiO<sub>x</sub>:H 接合についての a-Si:H 層における正孔の有効質量は、自由電子の質量に比べて数倍大きくなっていることを報告している。

以上の報告から、正孔の有効質量が電子に比べて大きいことがわかる。Tiedje ら [71] は a-Si:H 中での電子および正孔の易動度を、タイムオブフライト法によって測定した結果、自由電子については正孔の約 20 倍程度大きいことを報告している。これは正孔の有効質量

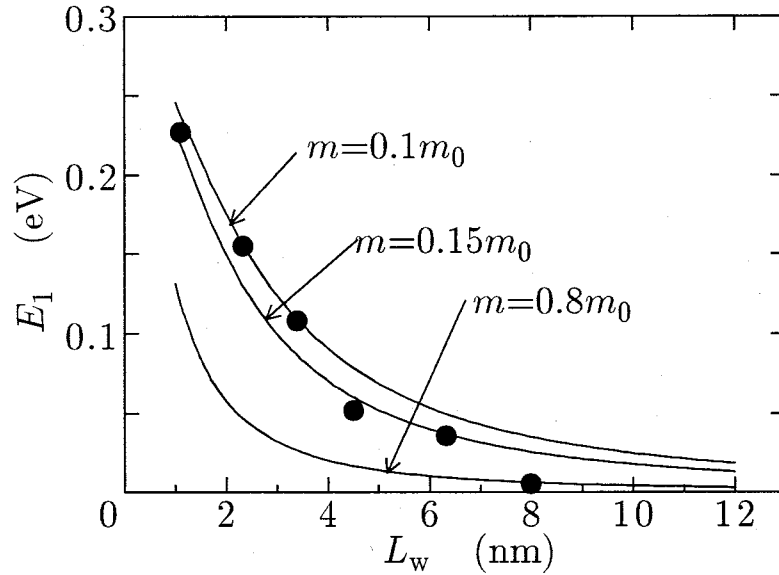


図 5.10 井戸層 (a-Si:H) の価電子帯において電子の閉じ込めを考慮して計算した量子化準位

が相対的に大きいことに対応している。また、Zdetsis ら [72] は a-Si:H 中の状態密度について、価電子帯の頂上付近では伝導帯の底付近に比べてその密度が 1 桁程度高いことを計算によって得ている。これは、伝導帯の電子よりも、価電子帯の正孔の方が浅い局在化した準位の影響を受けやすいということの意味しており、a-Si:H 薄膜における正孔の有効質量が大きくなるのは、価電子帯の正孔がこれらの局在準位がランダムに並んだ中に存在するためであると考えられる。本研究の a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜の様に価電子帯側におけるバンド不連続が小さい場合、このように正孔の有効質量が大きいと量子サイズ効果は現れないので、図 5.9 における伝導体側の電子の閉じ込めを考えた計算結果が実験結果と良く一致したと言える。

一方、電子の有効質量についてみると  $0.3m_0$  ならびに  $0.8m_0$  であり、本研究で求めた値 ( $0.15m_0$ ) が非常に小さいことがわかる。この有効質量が小さいほど量子サイズ効果が大きく現れることから、良好な光・電気特性をもつ超格子薄膜を作製できたと言える。

最後に、前節までの結果を考え合わせると、本研究においてはスパッタリング法を用いることによって、

- 各層のバンドギャップ内の欠陥準位の低減
- ヘテロ界面の急峻性の向上
- ヘテロ界面における欠陥密度の低減

を実現することにより、a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜において良好な光・電気特性が得られ、良好な量子サイズ効果を得ることができたと結論できる。

## 5.9 結 言

2元同時励起高周波二極スパッタリング法によって作製した a-Si/a-SiC および a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜について、真空紫外光電子分光法の測定および光学吸収端の測定を用い以下の結果を得た。

1. a-Si/a-SiC および a-Si:H/a-SiC:H ヘテロ接合界面における価電子帯のバンドオフセットはそれぞれ 0.30 eV および 0.05 eV であった。
2. a-Si および a-SiC 薄膜の光学ギャップはそれぞれ 1.20 eV および 1.50 eV、また、a-Si:H および a-SiC:H 薄膜についてはそれぞれ 1.85 eV および 2.20 eV と求まった。
3. ヘテロ接合におけるエネルギーバンド図を求めた結果 a-Si/a-SiC ではバンド不連続がすべて価電子帯側で起きているのに対して、a-Si:H/a-SiC:H では主に伝導帯側に不連続が生じる。
4. a-Si/a-SiC 超格子薄膜については井戸層幅の減少に伴う光学ギャップの増加は見られなかった。キャリアとして正孔の閉じ込めを考え計算した結果より、a-Si 中の正孔の有効質量は自由電子の質量の 100 倍以上であることがわかった。
5. a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜について、光学ギャップの井戸層幅依存性から量子サイズ効果が確認できた。1次元の箱形ポテンシャル井戸を仮定し、キャリアとして電子の閉じ込めを考えたモデルにより量子サイズ効果について計算した結果は実験結果と良く一致し、a-Si:H 中の電子の有効質量は自由電子の 0.15 倍であることがわかった。この値は他者の報告と比較して小さい値であることから、光・電気特性の良好な超格子が得られたと言える。
6. 前節までの結果を考え合わせると、本研究においてはスパッタリング法を用いることによって、
  - 各層のバンドギャップ内の欠陥準位の低減
  - ヘテロ界面の急峻性の向上
  - ヘテロ界面における欠陥密度の低減

を実現することにより、a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜において良好な光・電気特性が得られ、良好な量子サイズ効果を得ることができたと結論できる。

## 第 6 章

### 総 括

本研究では、ヘテロ界面の特性の良い成膜方法としてスパッタリング法を採用し、a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜の構造とその物性を明らかにすることを目的とした。まず、a-Si:H および a-SiC:H 単層薄膜の成長様式・構造について、水素の挙動に重点を置いて検討した後、超格子薄膜を作製した。以下に得られた主な結果を要約する。

第 1 章では、a-Si:H 系半導体薄膜の太陽電池への応用に関する従来の研究の方向について略述すると共に、a-SiC:H 薄膜の特徴および a-Si:H 薄膜との組み合わせによる多層構造ならびに超格子構造の位置づけをし、さらに、一般に用いられる成膜法 (プラズマ CVD 法) およびスパッタリング法のそれぞれの利点・問題点をまとめ、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、Si ターゲットのスパッタリング用の Ar イオンガンと別に、膜成長表面への活性化水素の照射用として H<sub>2</sub> イオンガンを備えたデュアルイオンビームスパッタリング装置を自家設計・試作し a-Si:H 薄膜を作製した。H<sub>2</sub> イオンガンの条件を独立して変化させ、膜成長表面への活性化水素の照射を Si ターゲットのスパッタリング現象と分離することによって、a-Si:H 薄膜の構造と光・電気特性の制御を試みた。H<sub>2</sub> イオンビームの特性をプラズマ発光分析等によって調べ、薄膜試料については、赤外線吸収測定、光学吸収端測定、直流電気伝導度測定を行うことによって、膜成長表面における活性化水素の働き、および、膜内の水素結合・構造欠陥と光・電気特性との関連について検討した。得られた結果を以下に列記する。

1. ビームの発光分析によって、H<sub>2</sub> イオンビームの中に水素原子ラジカルおよび水素分子ラジカルが含まれていることがわかった。ビーム中の水素原子ラジカル (H\*) は、水素流量 ( $Q_{H_2}$ ) とともに増加する。また、水素分子ラジカルは水素流量  $Q_{H_2}=120$  ccm で最小値をとった。
2. アシスト用 H<sub>2</sub> イオンガンから活性化した水素を膜成長表面に照射することによって、膜内の SiH<sub>2</sub> 結合が増加した。これによってバンドすその欠陥密度が減少し、光学ギャップ ( $E_g$ ) および  $B$  値の増加など光・電気特性が改善された。また、水素原子ラジカルの比率が大きいほどその効果が大きいことがわかった。

3. 直流電気伝導度の温度依存性は活性化型で、高温度領域におけるバンドすそでの伝導、低温度領域におけるフェルミレベル近傍での最近接ホッピング伝導に分かれた。
4. アシスト用 H<sub>2</sub> イオンガンから活性化した水素を膜成長表面に照射することにより、室温における直流電気伝導度が減少し、電氣的に活性な欠陥準位の減少を示した。ところが、水素流量の多い Q<sub>H<sub>2</sub></sub>=120、140 ccm で作製した膜については室温における直流電気伝導度が増加した。これは、膜内に過剰な水素が存在するためと予想した。
5. 水素流量 Q<sub>H<sub>2</sub></sub>=120 ccm の H<sub>2</sub> イオンビームによるアシストに加えて基板への正のバイアス電圧印加により、H<sub>2</sub> イオンならびにその他の正イオンの膜成長表面への入射を減少させることによって、膜内の SiH<sub>2</sub> 結合の増加を抑制し、電気特性を改善することができた。

第3章では、高周波二極スパッタリング法によって作製した a-SiC:H 薄膜について、オージェ電子分光分析 (AES) による組成分析、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた微視組織観察を行った。また、赤外線吸収、反跳粒子法 (ERDA) を用いた膜内の水素濃度の測定および熱処理による膜内水素の放出過程の観察を行うことによって、膜中の水素の存在状態を検討した。さらに、光・電気特性と構造欠陥の関係について調べた。以下、得られた結果を列挙する。

1. AES 測定によって、膜内に O、N などの不純物質の混入はないことがわかった。また、膜内の水素導入量の増加および基板温度 ( $T_s$ ) の上昇によって、C の組成比が減少することがわかった。これは、膜成長表面において H 原子が C 原子と結合し再蒸発を促進することを示している。
2. ERDA 測定により、膜厚方向の水素濃度変化がないことがわかった。
3. 赤外線吸収スペクトルにおける、SiH<sub>n</sub> 結合のピーク位置の解析によって SiH 結合が優勢であることがわかった。
4. 成膜時の H<sub>2</sub> 分圧の増大に伴いプラズマ中の水素ラジカル数は増大し、それに伴い膜内の水素濃度は増加した。ところが、0.33 Pa 以上の高 H<sub>2</sub> 分圧下においては水素ラジカルが多いにも関わらず膜中の水素濃度は減少した。この減少のほとんどが Si および C 原子のどちらとも結合していない水素であった。
5. 熱処理を施した試料の赤外線吸収スペクトルの測定結果より、Si 原子および C 原子と結合した水素はそれぞれ、673、773 K 付近より高い温度で放出した。一方 Si、C 原子とも結合せず、それら原子のネットワーク内部に存在する水素は低温度より放出した。
6. H<sub>2</sub> 分圧 0.33 Pa で作製した a-SiC:H 薄膜内の水素濃度は  $7.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  であった。そのうち、

Si、C 原子のネットワーク内部に存在した水素：	$2.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
Si 原子と結合した水素：	$2.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
C 原子と結合した水素：	$1.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

の濃度であることがわかった。また 3 つの存在状態の水素の放出における活性化エネルギーは、それぞれ、0.079 eV ( $1.27 \times 10^{-20}$  J)、0.44 eV ( $7.05 \times 10^{-20}$  J)、1.3 eV ( $2.08 \times 10^{-19}$  J) であった。

7. 直流電気伝導度の温度依存性は活性化型で、高温領域におけるバンドすそでの伝導、低温領域におけるフェルミレベル近傍での最近接ホッピング伝導に分かれた。 $\text{H}_2$  分圧を増すことでプラズマ中の H ラジカルを増し、成膜速度を遅くすることによって、格子間に存在する水素を減らした薄膜において、バンドすその準位が減少した。それに伴い光学ギャップ ( $E_g$ )、 $B$  値、ならびに、直流電気伝導度の温度依存性における活性化エネルギーが増加した。すなわち、光・電気特性の良い a-SiC:H 薄膜が作製できた。

第 4 章では、2 元同時励起高周波二極スパッタリング装置によって作製した a-Si/a-SiC 超格子薄膜について、オージェ電子分光分析 (AES) による周期性の評価、化学エッチング液を用いた光学顕微鏡による微視組織の観察、さらに、X 線小角散乱法による各ヘテロ界面の急峻性の評価を行い、さらに、デュアルイオンビームスパッタリング装置によって作製した a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜の X 線回折測定も行った。

得られた結果は以下の通りである。

1. オージェ電子分光分析による超格子薄膜の深さ方向の組成分析によって超格子の周期に起因した組成の変動が観測できた。
2. 超格子構造を簡単に評価する方法として化学エッチングを用いた観察を開発した。化学エッチングの後の試料表面の光学顕微鏡観察において、同心円状のコントラストが見られた。周期長 14 nm の超格子構造が確認できたことから、本観察は光学顕微鏡の能力を十分に引き出した手段であるといえる。また同心円状のコントラストが得られたことから、a-Si/a-SiC 超格子薄膜の構造は緻密な繊維状組織になっていること、ならびに、各層は下地の超薄膜の構造にならって成長することがわかった。
3.  $[\text{a-Si}(14.1 \text{ nm})/\text{a-SiC}(7.5 \text{ nm})]_{30}$  超格子薄膜の X 線小角散乱測定による回折スペクトルには、超格子の周期に起因した鋭い回折ピークが 23 次まで観測された。1 次元ステップモデルによる理論計算と比較検討した結果、その周期長のばらつきは 0.064 nm と求まった。したがって、2 元同時励起高周波二極スパッタリング装置によって作製した a-Si/a-SiC 超格子薄膜における各ヘテロ界面は非常に急峻で、高精度に周期長の制御が実現できていると結論できた。
4. デュアルイオンビームスパッタリング装置によって作製した  $[\text{a-Si:H}(24 \text{ nm})/\text{a-SiC:H}(24 \text{ nm})]_5$  超格子薄膜の X 線回折測定により、超格子の周期に起因した鋭い回折ピーク

クが19次まで観測された。1次元ステップモデルによる理論計算と比較検討した結果、その周期長のばらつきは0.35 nmと求まった。したがって、デュアルイオンビームスパッタリング装置によって作製した a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜についても各ヘテロ界面は非常に急峻で、高精度に周期長の制御が実現できていると結論できた。

第5章では、2元同時励起高周波二極スパッタリング法によって作製した a-Si/a-SiC および a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜について、真空紫外光電子分光法の測定および光学吸収端の測定を用い以下の結果を得た。

1. a-Si/a-SiC および a-Si:H/a-SiC:H ヘテロ接合界面における価電子帯のバンドオフセットはそれぞれ 0.30 eV および 0.05 eV であった。
2. a-Si および a-SiC 薄膜の光学ギャップはそれぞれ 1.20 eV および 1.50 eV、また、a-Si:H および a-SiC:H 薄膜についてはそれぞれ 1.85 eV および 2.20 eV と求まった。
3. ヘテロ接合におけるエネルギーバンド図を求めた結果 a-Si/a-SiC ではバンド不連続がすべて価電子帯側で起きているのに対して、a-Si:H/a-SiC:H では主に伝導帯側に不連続が生じる。
4. a-Si/a-SiC 超格子薄膜については井戸層幅の減少に伴う光学ギャップの増加は見られなかった。キャリアとして正孔の閉じ込めを考え計算した結果より、a-Si 中の正孔の有効質量は自由電子の質量の 100 倍以上であることがわかった。
5. a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜について、光学ギャップの井戸層幅依存性から量子サイズ効果が確認できた。1次元の箱形ポテンシャル井戸を仮定し、キャリアとして電子の閉じ込めを考えたモデルにより量子サイズ効果について計算した結果は実験結果と良く一致し、a-Si:H 中の電子の有効質量は自由電子の 0.15 倍であることがわかった。この値は他者の報告と比較して小さい値であることから、光・電気特性の良好な超格子が得られたと言える。
6. 前節までの結果を考え合わせると、本研究においてはスパッタリング法を用いることによって、
  - 各層のバンドギャップ内の欠陥準位の低減
  - ヘテロ界面の急峻性の向上
  - ヘテロ界面における欠陥密度の低減

を実現することにより、a-Si:H/a-SiC:H 超格子薄膜において良好な光・電気特性が得られ、良好な量子サイズ効果を得ることができたと結論できる。

## 参考文献

- [1] W. E. Spear, P. G. LeComber: *Solid State Commun.*, **17** (1975) 1193.
- [2] D. E. Carson, and C.R.Wronski: *Appl. Phys. Lett.*, **28** (1976) 671.
- [3] 新田佳照, 岡本博明, 浜川圭弘: 第 38 回応用物理学学会学術講演会予稿集, (1977) 391.
- [4] H. Tarui *et al*: *Tech. Dig. 3rd Int. PVSEC*, (1987) 41.
- [5] G. A. Hirata, T. Nishimoto, H. Okamoto and Y. Hamakawa: *IEEE Electron Devices*, (1991) 562.
- [6] 堀内利一 他: 電気学会論文集 B, **113** (1993) 1046.
- [7] M. Yoshimoto *et al*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25** (1986) L922.
- [8] S. Miyazaki, Y. Ihara and M. Hirose: *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 125.
- [9] M. Hundhausen, P. Santos and L. Lay: *J. Appl. Phys.*, **61** (1987) 556.
- [10] 出木秀典, 大村昌伸, 宮崎誠一, 広瀬全孝: 電子情報通信学会技術研究報告, **SDM93-161** (1993) 55.
- [11] Y. Hamakawa and H. Okamoto: *Proc. Int. Conf. on Stability of a-Si Alloy and Devices, held at Palo Alto*, (1987) 95.
- [12] K. Hattori, T. Mori, H. Okamoto and Y. Hamakawa: *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 825.
- [13] R. Hattori and J. Shirafuji: *J. Non-Cryst. Solids*, **128** (1991) 91.
- [14] D. Kuruangam, K. Hanaki, S. Nonomura, H. Okamoto and Y. Hamakawa: *Technical Digest 1st Int. Photovol. and Eng. Conf., Kobe* (1984) 437.
- [15] 樽井久樹 他: 第 33 回応用物理学関係連合講演会予稿集, (1986) 794.
- [16] G. Ganguly and A. Matsuda: *Mater. Res. Soc. Proc.*, **258** (1992) 39.
- [17] H. Shirai, D. Das, J. Hanna and I. Shimizu: *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 1096.



- [18] A. Matsuda, M. Matsumura, S. Yamasaki, H. Yamamoto, T. Imura, H. Okushi, S. Iizima and K. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20** (1981) L183.
- [19] 田中一宣: 応用物理, **51** (1982) 959.
- [20] 田中一宣他: "アモルファス半導体の基礎", (オーム社, 1982).
- [21] M. Matsuda: *J. Non-Cryst. Solids*, **59&60** (1983) 767.
- [22] C. J. Fang, K. J. Grunz, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, G. Muller and Kalbitzer: *J. Non-Cryst. Solids*, **35&36** (1980) 255.
- [23] S. A. Keneman: *Appl. Phys. Lett.*, **19** (1971) 205.
- [24] A. Christou, P. Tzanetakis, Z. Hatzopoulos and G. Kyrakidis: *Appl. Phys. Lett.*, **48** (1986) 408.
- [25] J. Kakalios, H. Fritzsche, N. Ibaraki and S. R. Ovshinsky: *J. Non-Cryst. Solids*, **66** (1984) 339.
- [26] M. Yamaguchi, K. Yatabe, H. Ohta and K. Morigaki: *Phil. Mag. Lett.* **58** (1988) 213.
- [27] 広瀬全孝, 宮崎誠一: 応用物理, **56** (1987) 186.
- [28] M. H. Brodsky: "Amorphous Semiconductors", (Sprinter-Verlag, Berlin, 1979).
- [29] D. A. Anderson and W. Paul: *Phil. Mag.*, **B44** (1981) 187.
- [30] N. McGruer and D. K. Reinhard: *Solar Energy Materials*, **11** (1985) 447.
- [31] A. Madan and M.P. Shaw: "The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors", (Academic Press, Inc, 1988).
- [32] N. F. Mott and E. A. Davis: "Electronic Process in Non-Crystalline Solids, 2nd ed", (Clarendon Press, Oxford, 1979).
- [33] P. G. LeComber and W. E. Spear: *Phys. Rev. Lett.*, **25** (1975) 509.
- [34] 田中一宣 : 応用物理, **51** (1982) 959.
- [35] N. H. Mott: *Phil. Mag.*, **19** (1969) 835.
- [36] S. Tsuda et al: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987) 28.
- [37] S. Tsuda, T. Takahama, H. Tarui, K. Watanabe, N. Nakamura, H. Shibuya, S. Nakano, M. Ohnishi, Y. Kishi and Y. Kuwano: *18th IEEE Photovol. Specialists Conf., Las Vegas*, (1985) 11-A-7.

- [38] R. R. Arya, A. Catalano, J. Morris and G. Wood: *18th IEEE Photovol. Specialists Conf. Las Vegas, Late News*, No.1 (1985).
- [39] P. M. Read and C. J. Sofield: *Thin Solid Films*, **110** (1983) 251.
- [40] A. Turos and O. Meyer: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Research*, **b4** (1984) 92.
- [41] H. S. Saidov, K. A. Shamuratov and M. A. Kadyrov: *Phys. Stat. Sol.*, **a97** (1986) 347.
- [42] J. A. Borders, S. T. Picraux and W. Beezhold: *Appl. Phys. Lett.*, **18** (1971) 509.
- [43] T. Tawada, K. Suge, M. Kondo, H. Okamoto and Y. Hamakawa: *J. Appl. Phys.*, **53** (1982) 5273.
- [44] P. Couderc and Y. Catherine: *Thin Solid Films*, **146** (1987) 93.
- [45] 松波紀明: 応用物理, **54** (1985) 471.
- [46] 金原繁: "スパッタリング現象", (東京大学出版会, 1984).
- [47] H. Shanks, C. J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond and S. Kalbitzer: *Phys. Stat. Sol.*, **b100** (1980) 43.
- [48] J. Chevallier, W. C. Dautremont-Smith, C. W. Tu and S. S. Pearton: *Appl. Phys. Lett.*, **47** (1985) 108.
- [49] N. A. Blum and C. Feldman: *J. Non-Cryst. Solids*, **11** (1972) 242.
- [50] R. Bisaro, N. Proust, J. Magarino and K. Zellama: *Thin Solid Films*, **124** (1985) 171.
- [51] J. Bullo, M. Gauthier, M. Schmidt, Y. Catherine and A. Zamouche: *Phil. Mag.*, **b49** (1984) 489.
- [52] 井上尚三: 大阪大学工学部 博士論文, (1986).
- [53] J. A. Thornton: *Annu. Rev. Mat. Sci.*, **7** (1977) 239.
- [54] Y. Endoh, K. Kawaguchi, N. Hosoi, T. Shinjo, T. Takada, Y. Fujii and T. Ohnishi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53** 10 (1984) 3481.
- [55] 服部励治: 大阪大学基礎工学部 博士論文, (1992).
- [56] R. M. Fleming et al.: *J. Appl. Phys.*, **51** (1988).
- [57] 藤井保彦: 日本金属学会報, **27** (1988) 173.
- [58] B. Abeles, T. Tiedje, K. S. Liang, H. W. Deckman, H. C. Stasiewski, I. C. Scanlon and P. M. Eisenberger: *J. Non-Cryst. Solids*, **66** (1984) 351.

- [59] T. Shinjo and T. Takada (ed): "*Metallic Superlattices*", (Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, 1987).
- [60] Y. Fujii, T. Ohnishi, T. Ishihara, Y. Yamada, K. Kawaguchi, N. Nakayama and T. Shinjo: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55** (1986) 251.
- [61] B. Abeles and T. Tiedje: *Phys. Rev. Lett.*, **51** (1983) 2003.
- [62] B. Abeles, T. Tiedje, K. S. Liang, H. W. Deckman, H. C. Stasiewski, I. C. Scanlon and P. M. Eisenberger: *J. Non-Cryst. Solids*, **66** (1984) 351.
- [63] 井口洋夫 編: 電子の分光, (共立出版, 1978).
- [64] John H. D. Eland 著, 木村克美, 勝又春次 訳: 光電子分光法, (学会出版, 1982).
- [65] W. Eberhardt, B. Abeles, Z. Fu, H. Stasiewski and L. Yang: *J. Vac. Sci. Technol.*, **a6** (1988) 1376.
- [66] S. Ishihara, D. He, M. Nakata and I. Shimizu,: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 1539.
- [67] 日本物理学会編: 半導体超格子の物理と応用, (培風館, 1984).
- [68] L. I. Schiff 著 (井上 健訳): 量子力学 (上), (吉岡書店, 1970).
- [69] M. Hirose and S. Miyazaki: *J. Non-Cryst. Solids*, **66** (1984) 327.
- [70] L. Yang, B. Abeles, W. Eberhardt and H. Stasiewski: *Phys. Rev.*, **b39** (1989) 3801.
- [71] T. Tiedje, J. M. Cebulka, D. L. Morel and B. Abeles: *Phys. Rev. Lett.*, **46** (1981) 1425.
- [72] A. D. Zdetsis, E. N. Economou, D. A. Papaconstantopoulos and N. Flyzanis: *Phys. Rev.*, **b31** (1985) 2410.

# 謝 辞

本論文を結ぶにあたり終始懇切なご指導とご鞭撻を賜りました大阪大学工学部川邊秀昭教授に心から感謝の意を表しますとともに、終始適切なご指導とご討論を頂いた大阪大学工学部芳井熊安教授に深甚なる感謝の意を表します。更に、本論文の内容についてご検討頂き懇切丁寧なご教示を賜りました大阪大学工学部梅野正隆教授、並びに、森勇藏教授に対して深く感謝の意を表します。

又、有益なご助言とご教示を賜った大阪大学工学部井川直哉教授、片岡俊彦教授、岸田敬三教授、安武潔助教授、遠藤勝義助教授、山内和人助教授、垣内弘章先生、竹内昭博氏をはじめとする精密工学科の諸先生方に深く感謝致します。

そして、高速イオンビームを用いた反跳粒子法の測定にあたり、ご便宜、ご教示を賜った大阪大学工学部尾浦憲治郎教授に厚くお礼申し上げます。

度重なるご便宜ご鞭撻を頂きました、高松工業高等専門学校山本清校長、河西三省前校長(現香川短期大学学長)に深く感謝致します。又、本研究を遂行するにあたり、デュアルイオンビームスパッタリング装置の設計試作、薄膜の作製および物性測定を共同で行って頂いた高松工業高等専門学校吹田義一教授、並びに、鹿間共一助教授に厚く感謝致します。更に、有益なご指導、ご討論を頂いた高松工業高等専門学校高機能化技術教育研究センターの中村茂明教授、山本斌曠教授、吉岡捷爾教授、樋口弘志教授、明神教久教授、齋藤順雄助教授、並びに、故平野俊雄教授に深く感謝致しますとともに、終始ご鞭撻を頂いた機械工学科、制御情報工学科の諸先生方に対し改めて感謝の意を表します。

又、有益なご討論を頂き、膜厚測定にもご便宜を賜ったトーヨーオプトデバイス(株)の草薙一正氏に心より感謝致します。

更に、本研究遂行にあたりご援助頂いた高松工業高等専門学校教育研究助成会、並びに、財団法人南海育英会に感謝するとともに、実験遂行にご協力を賜った高松工業高等専門学校川部新一氏、古川満信氏、寺嶋昇氏をはじめとする技官の方々に謝意を表します。又、川邊研究室在籍中にご指導頂きました現姫路工業大学工学部井上尚三先生に感謝致しますとともに、実験遂行に協力頂いた長谷川勲氏、渡部平司氏、葛原剛氏、薮田哲史氏をはじめとする川邊研究室の卒業生、並びに、高松工業高等専門学校の卒業生のみなさんに感謝します。

最後に本研究の完成には両親並びに妻真理子の援助があったことを記し感謝します。