

水素化アモルファス炭化シリコン膜の 構造と電気的特性

名古屋大学図書	
和	1118786

田 畑 彰 守

第一章	序論	
§ 1.1	本研究の背景	1
§ 1.2	アモルファスシリコンおよびその合金系の物性	3
§ 1.3	水素化アモルファス炭化シリコンの応用	5
§ 1.4	本研究の目的と構成	7
	参考文献	9
第二章	試料作製	
§ 2.1	プラズマCVD法	12
§ 2.2	膜堆積率、膜組成および光学ギャップ	12
§ 2.3	まとめ	17
	参考文献	18
第三章	水素化アモルファス炭化シリコン膜のX線光電子分光(XPS)	
§ 3.1	はじめに	19
§ 3.2	X線光電子分光(XPS)法	20
§ 3.3	実験方法	21
§ 3.4	炭素原子およびシリコン原子の結合状態	22
3.4.1	a-Si:HのXPS	23
3.4.2	シリコン組成が大きいa-Si _x C _{1-x} :HのXPS	23
3.4.3	炭素組成が大きいa-Si _x C _{1-x} :HのXPS	25
§ 3.5	希釈ガスの効果	28
§ 3.6	まとめ	30
	参考文献	31
第四章	水素化アモルファス炭化シリコン膜の交流電気伝導	
§ 4.1	はじめに	32
§ 4.2	交流電気伝導モデル	32
4.2.1	ペア近似	32
4.2.2	Correlated Barrier Hopping モデル	34

4.2.3	拡張ペア近似	37
4.2.4	Trap-release モデル	40
§ 4.3	実験方法	42
§ 4.4	実験結果および検討	43
4.4.1	欠陥間のホッピング	43
4.4.2	界面緩和	51
§ 4.5	まとめ	58
	参考文献	60

第五章 水素化アモルファス炭化シリコン膜の熱刺激電流(TSC)

§ 5.1	はじめに	63
§ 5.2	熱刺激電流法(TSC)	63
§ 5.3	two-site hopping モデル	65
§ 5.4	実験方法	68
§ 5.5	実験結果および検討	68
§ 5.6	まとめ	73
	参考文献	73

第六章 総括

謝辞

第一章 序論

§ 1.1 本研究の背景¹⁾²⁾

アモルファスとは構成原子の配列に規則性がない固体を意味しており、規則正しく原子が配列した結晶と対比した言葉である。結晶は規則的な原子配列のため、その構造が長距離秩序性を持っている(図1.1(a))。そのため、その物性を理解する上で、周期的なポテンシャルを持つ場における定常状態の波動関数は同じ周期性を持つ関数を用いて表せるというブロッホの定理を有効な数学的手段として用いることができる。この定理により、結晶に対してはバンド理論が確立され、その電子的性質は定量的に理解することが可能である。しかしながら、アモルファスは長距離秩序性が欠如しているためにブロッホの定理が使えず、結晶の場合に比べ理論的な理解が非常に困難であった。

また、アモルファス材料はネットワーク構造を形成する際に大きな歪ができる。この歪を緩和するために、ある部分に未結合手(ダングリングボンド)が生じる(図1.1(b))。また、緩和しきれずに残った歪が伝導帯や価電子帯付近のギャップ内にバンドテイルと呼ばれる局在状態を作ったり、ダングリングボンドがギャップ内の深い準位に高密度の欠陥状態をつくる¹⁾³⁾。実際に、真空蒸着法やスputtering法により作製されたアモルファスシリコン(a-Si)は、 10^{20}cm^{-3} 程度のダングリングボンドを有し、ギャップ内に高密度の局在準位を作っている(図1.2)。そのため、フェルミ準位はピン止めされ、 10^{18}cm^{-3} から 10^{19}cm^{-3} 程度ボロンやリンを添加してもフェルミ準位を移動させることができず、価電子制御が不可能であった。以上のことから、アモルファス半導体の物性の理論的な理解やデバイスへの応用の面でも結晶材料に比べ研究開発に遅れをとることになった。

しかし、1975年Dundee大学のSpearとLeComberはシラン(SiH_4)のグロー放電(プラズマCVD法)を用いて作製したアモルファスシリコンにおいて価電子制御が可能であることを報告した⁴⁾。後の研究で明らかにされたことだが、グロー放電により作製された膜は10at.%以上の水素を含有している⁵⁾⁶⁾⁷⁾。水素の混入によりネットワーク構造上の歪が緩和されたり、ダングリングボンドが水素により終端され欠陥密度が減少する(図1.1(c)、図1.2)。このため、不純物添加による価電子制御が可能となった。このような水素を含む膜を”水素化”アモルファスシ

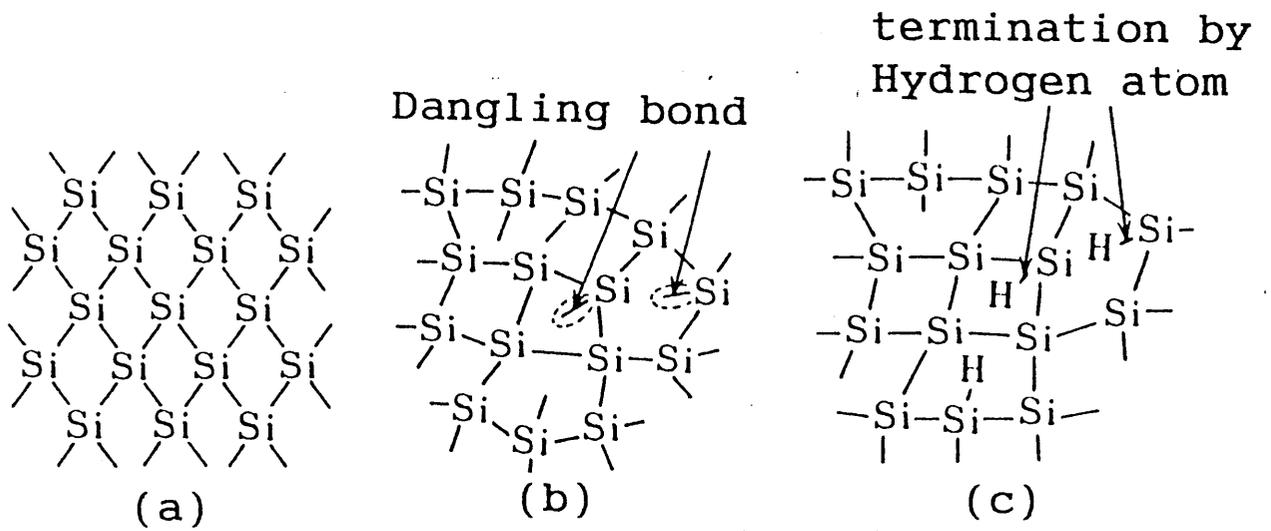


図1.1 結合状態モデル²⁾

- (a) 単結晶シリコン (b) 蒸着法あるいはスパッタリング法によるアモルファスシリコン
 (c) プラズマCVD法による水素化アモルファスシリコン

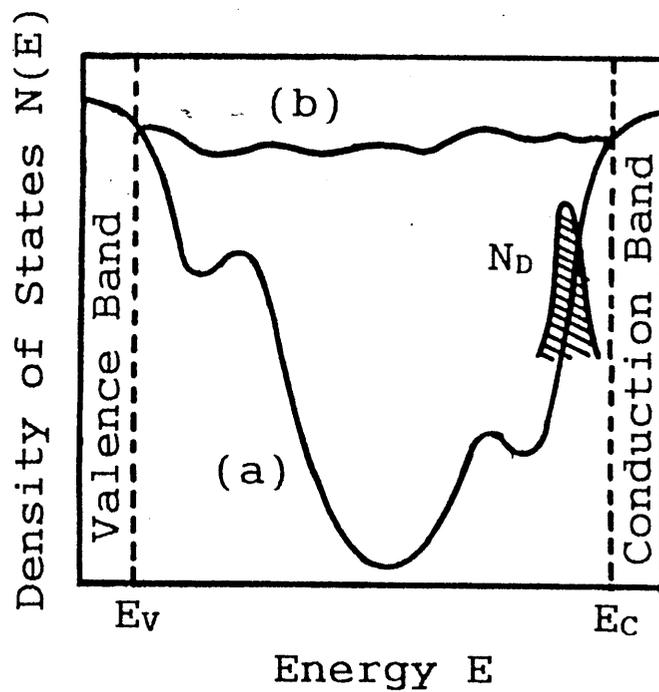


図1.2 局在準位密度²⁾

- (a) 水素化アモルファスシリコン (b) アモルファスシリコン

リコンといい、 $a-Si:H$ と書いて、水素を含まないアモルファスシリコンと区別する。

翌1976年、CarlsonとWronskiが水素化アモルファスシリコンを用いたpin構造の太陽電池を作製した⁸⁾。また、AndersonとSpearは、原料ガスとしてシランとエチレン(C_2H_4)を用いて炭化膜を、シランとアンモニア(NH_3)を用いて窒化膜を作製し、原料ガスの混合ガス圧比を変えることにより様々な組成の膜が作製でき、その物性定数の連続的な制御が可能であることを報告した⁹⁾。以後、アモルファスシリコンを中心とするその合金系は光電特性に優れているため、光エレクトロニクス材料として盛んに研究されるようになった。

§ 1.2 水素化アモルファスシリコンおよびその合金系の特徴

プラズマCVD法を用いて作製した水素化アモルファスシリコンおよびその合金系の特徴を述べると以下のようなになる。

(1) 可視光に対して優れた光学特性を持つ。

表1.1に水素化アモルファスシリコンと単結晶シリコンの物性定数が示してある³⁾。水素化アモルファスシリコンは水素含有により欠陥密度を低減することができたけれども、完全に構造歪を緩和することや欠陥をなくすことはできない。そのため、表1.1からわかるように水素化アモルファスシリコンの移動度などの電気的特性は単結晶シリコンに比べ遙かに劣る。しかし、水素化アモルファスシリコンは可視光における光吸収係数が単結晶シリコンのものより一桁程度大きく、光学ギャップも大きいなどの光学特性が優れている。アモルファスシリコンの光吸収係数が単結晶シリコンのものより大きい理由は、単結晶シリコンが間接遷移型であるのに対し、アモルファスシリコンは長距離秩序が欠如しているために選択則が成立せず直接遷移型であるためである。そのため数 μm の薄膜デバイスの作製が可能である。以上の点から、太陽電池への応用材料として優れている。

(2) 物性定数が連続的に制御できる。

これはアモルファス材料の最大の特徴である。結晶においては化学量論に基づいた組成のみが許される。例えば、炭化シリコンについては SiC 、窒化シリコンについては Si_3N_4 の組成のみが結晶として存在する。一方、アモルファス材料では構成元素配列の不規則性、構造の乱れのために化学量論的組成以外の膜

表1.1 水素化アモルファスシリコンと単結晶シリコンの物性定数³⁾

物性定数 (300K)	a-Si:H	c-Si
局在準位密度 N_s ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	10^{16}	10^{12}
電子移動度 μ_e ($\text{cmV}^{-1}\text{sec}^{-1}$)	1	1500
正孔移動度 μ_p ($\text{cmV}^{-1}\text{sec}^{-1}$)	10^{-2}	500
正孔拡散長 L_p (μm)	1	200
電子寿命時間 τ_e (sec)	10^{-5}	10^{-3}
正孔寿命時間 τ_p (sec)	10^{-5}	10^{-3}
暗伝導度 σ_d (Scm^{-1})	10^{-9}	10^{-6}
光伝導度 σ_d (Scm^{-1}) (AM1:100mWcm ⁻²)	10^{-4}	1
光学バンドギャップ Eg. opt. (eV)	1.8	1.1
光吸収係数 α (cm^{-1}) : (2eV)	10^4	10^3

表1.2 水素化アモルファスシリコンおよびその合金系の物性定数 (undoped)¹⁰⁾

	a-Si:H	a-SiC:H	a-SiN:H	a-SiGe:H
	SiH ₄	SiH ₄ +CH ₄ [C ₂ H ₄ or Si(CH ₃) ₄]	SiH ₄ +NH ₃	SiH ₄ +GeH ₄
Eg. opt. (eV)	1.8	1.8-2.8	1.8-5.5	1.0-1.8
σ_d (Scm^{-1})	10^{-10} - 10^{-8}	$<10^{-9}$	10^{-10} - 10^{-8}	10^{-9} - 10^{-5}
E _a (eV)	0.7-0.9	>0.9	0.6-1.0	0.2-0.9
σ_{ph} (Scm^{-1}) (AM1:100mWcm ⁻²)	10^{-4}	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	$<10^{-3}$
μ_e ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$)	1			$<10^{-1}$
μ_h ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$)	10^{-2}			
τ (sec)	10^{-5}			
N_s (cm^{-3})	10^{15} - 10^{16}	$>10^{16}$	$>10^{17}$	$>10^{16}$

が作製できる。そのため、光学ギャップや電気伝導度などが組成を変化させることによって制御できる。表1.2に水素化されたアモルファスの炭化シリコン、窒化シリコンおよびシリコン-ゲルマニウムに関する物性定数を示した¹⁰⁾。

(3) 価電子制御が可能である。

価電子制御はエレクトロニクス材料にとってデバイスへの応用上最も重要な要素である。不純物(リンやボロン)の添加によるn型およびp型の伝導を示す膜を作製することができる。これは原料ガスにフォスフィン(PH_3)あるいはジボラン(B_2H_6)を混合するだけで容易にできる⁴⁾¹¹⁾。

(4) 均一で大面積の膜の作製が可能

アモルファス材料は構成原子が不規則に配列しているために、結晶における対称性を反映した結晶方位がない。また粒界もない。その結果大面積の均一な膜が作製可能である。

(5) 低温低圧の条件下で膜堆積可能

単結晶シリコンや単結晶炭化シリコン作製には千度以上の高温が必要であるが、プラズマCVD法を用いたアモルファス材料作製においては、グロー放電すなわち非平衡プラズマを利用した化学反応過程より膜を堆積している。そのため、膜作製は基板温度が通常 250°C から 400°C の温度範囲で行われ、低温プロセスが必要とされるデバイスの作製が可能である。

(6) どんな基板上にも膜堆積ができ、多層膜集積化が容易

膜堆積の際に基板との整合性を考慮する必要がなく、また低温にて膜堆積できるので、ガラス、ステンレスや樹脂上にも堆積できる。反応ガスの制御のみで任意の物性の膜(例えば異なる膜組成や膜の価電子制御)が連続的なプロセスで作製が可能で容易に多層膜集積化ができる。

(7) 低コストで量産性に富む。

§ 1.3 水素化アモルファス炭化シリコンの応用

水素化アモルファス炭化シリコン($\text{a-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$)を用いた代表的な応用例として太陽電池が挙げられる。図1.3はpin構造の太陽電池を示す³⁾¹²⁾。CarlsonとWronskiが作製したpin構造の太陽電池においては、窓層のp層にも水素化アモルファスシリコン(ボロンドープ)が用いられていた。この層をワイドギャップ

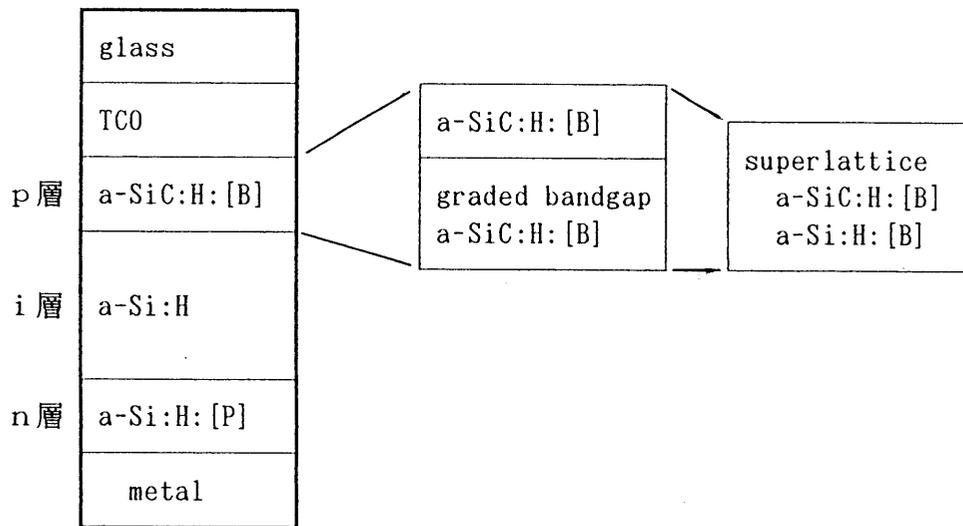


図1.3 水素化アモルファス炭化シリコンを用いた太陽電池の構造³⁾¹²⁾

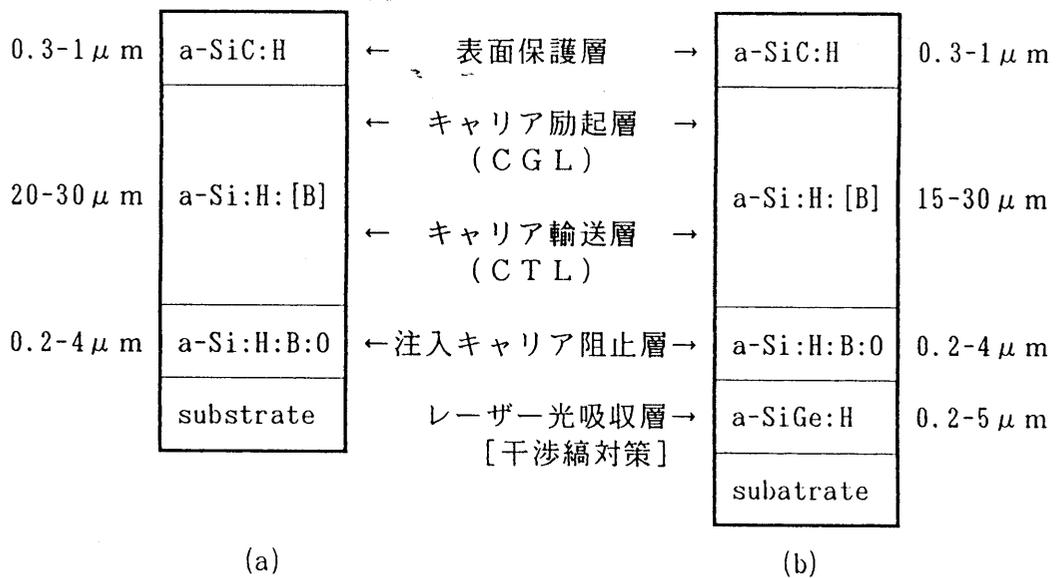


図1.3 水素化アモルファス炭化シリコンを用いた感光体の構造¹³⁾
 (a) 複写機用感光体 (b) レーザープリンター用感光体

材料の水素化アモルファス炭化シリコン(ボロンドープ)に変えることにより、より多くの量の光をキャリア発生層の*i*層に導入することができ、大幅な変換効率の向上が達成された。また $a-Si_xC_{1-x}:H$ の *p* 層と $a-Si:H$ の *i* 層との間に炭素濃度勾配ををつけた $a-Si_xC_{1-x}:H$ の *p* 層を挿入したり、 $a-Si_xC_{1-x}:H$ と $a-Si:H$ とを交互に積層した超格子構造の *p* 層を用いて、短波長領域の収集効率を上げたりして変換効率の向上を計っている。

別の応用例として、複写機やレーザープリンター用の感光体がある。図1.4に示すように保護層(passivation)として用いられている¹³⁾。

$a-Si_xC_{1-x}:H$ は、その光学バンドギャップが1.8eVから2.8eVであり可視光領域に相当することやエレクトロルミネッセンスが観測されていることから、カラーセンサや発光素子などへの応用が期待されている¹⁴⁾。現在有機材料との多層膜による発光素子の開発も行われている¹⁵⁾。

§ 1.4 本研究の目的と構成

水素化アモルファス炭化シリコンは、前節でも述べたように太陽電池の変換効率の向上に重要な役割を担ってきた。しかし、現在でも変換効率は12%程度で、より高い変換効率の太陽電池の開発が望まれている。そのためにはバンドギャップ内の局在準位が少なく高い光伝導度を有する高品質膜を作製することが必要とされている。現在、高品質膜作製の研究として、膜作製時のプラズマ中のラジカルの定量的な評価および選択的な反応促進に関する研究と、バンドギャップ中局在準位の評価およびその起源に関する研究が行われている。特に後者の局在準位に関する研究は、膜の構造や電氣的・光学的特性と密接に関連しており基礎物性の理解に対しても重要である。

現在までに、水素化アモルファス炭化シリコンの膜構造に関しては以下のことが報告されている。

(1) [赤外吸収分光法¹⁶⁾および核磁気共鳴法¹⁷⁾による研究]

膜中に水素が10at.%から50at.%程度含有している。また、水素はシリコン組成が大きい膜中では分散して混入しているが炭素組成が大きい膜中ではかたまって混入している。

(2) [電子スピン共鳴法¹⁶⁾¹⁸⁾による研究]

膜中の欠陥密度が 10^{16}cm^{-3} から 10^{20}cm^{-3} で、シリコン組成が小さくなるにつれて増加している。

(3) [ラマン分光法¹⁹⁾による研究]

シリコン・シリコン結合や炭素・炭素結合に起因するスペクトルが観測され、それらのスペクトル強度は組成比により変化する。シリコン・炭素間結合に起因するスペクトル強度は小さい。また炭素・炭素結合に関してはグラファイトライク結合である。

以上のように膜構造が明らかにされてはきてはいるが、(3)で述べたように結合に関しては定性的な研究報告しかなく、詳細な定量的検討はない。

また、電気的・光学的特性に関しては以下のことが報告されている。

(1) 直流電気伝導はシリコン組成の低下にともない小さくなり、電気伝導度の温度依存性より求めた活性化エネルギーは大きくなる^{9) 20)}。

(2) 光伝導度はシリコン組成の低下に伴い、 10^{-4}Scm^{-1} から 10^{-11}Scm^{-1} 程度まで低下する^{21) 22)}。

(3) フォトルミネッセンスに関してはシリコン組成の低下に伴い、スペクトルのピーク位置は約1.3eVから約2eVへと高エネルギー側へシフトし、そのスペクトル分布は広がる傾向を示し、スペクトル強度は低下する^{23) 24)}。

しかし、電気的・光学的特性から伝導機構や発光機構、特にバンドギャップ内局在準位に関する詳細な検討は、水素化アモルファスシリコンについて数多く報告されているが、水素化アモルファス炭化シリコンについてはほとんどない。本研究において、水素化アモルファス炭化シリコンの構造の解明特にシリコン原子と炭素原子の化学結合の定量的評価、電気的特性の解明特にバンドギャップ内局在準位に関する評価を行った。

第一章は序論であり、水素化アモルファスシリコンを中心としたテトラヘドラル系アモルファス半導体の特徴や応用について述べ、本研究の目的と意義を明らかにした。

第二章において、水素化アモルファス炭化シリコンの代表的な作製法であるプラズマCVD法について説明した。また、作製条件と組成の関係や光学バンドギャップの組成比による変化について述べた。これらは他の文献でも報告されているが、水素化アモルファス炭化シリコンの基本的特性であり、他の研究結果と

の比較・検討する上で重要である。

第三章において、X線光分光法(XPS)を用いて調べた水素化アモルファス炭化シリコン膜中の炭素原子とシリコン原子の化学結合に関して報告する。先にも述べたように膜構造に関しては赤外吸収分光法、ラマン分光法、電子スピン共鳴分析法および核磁気共鳴分析法などにより調べられている。しかし、膜中の炭素原子およびシリコン原子の化学結合に関する詳細な報告はない。特に、炭素原子はダイヤモンドライクなネットワークを作る sp^3 混成軌道の四配位と、グラファイトライクな構造や鎖状構造をとる sp^2 混成軌道の三配位と、二種類の結合を持つため、どちらの結合をとるかによって膜構造が大きく異なってくる。化学結合に関して定量的評価を行い、四配位および三配位の炭素原子の割合を明らかにした。

第四章においては、水素化アモルファス炭化シリコンの交流電気伝導について報告する。アモルファス半導体のバンドギャップ内には多くの局在準位が存在し、この情報を得ることはデバイスへの応用や高品質膜の作製に重要である。交流応答は局在準位間のキャリアの移動を反映しているため、交流電気伝導法は局在準位の評価法として簡単で有用な手法である。そのため、カルコゲナイド系アモルファス半導体や水素化アモルファスシリコンなどに適用している。しかし、水素化アモルファス炭化シリコンに適用した報告はない。水素化アモルファス炭化シリコンの交流電気伝導を測定し、その伝導特性やバンドギャップ内局在準位について検討・評価を行った。

第五章において、水素化アモルファス炭化シリコンの熱刺激電流(TSC)について報告する。熱刺激電流法は従来誘電体・絶縁体中の双極子による誘電分極、可動イオンによる空間電荷分極、電子性トラップ電荷に関する現象の解明のために用いられてきた。この方法を水素化アモルファス炭化シリコンに適用することにより局在準位についての評価を行った。

第六章は総括であり、第二章、第三章、第四章、第五章で得られた結果についてまとめた。また、最後に本研究の工学的意義、今後の課題について述べる。

参考文献

- 1) 田中一宜: "アモルファス半導体の基礎" オーム社(1982)
- 2) 桑野幸徳: "アモルファスシリコン・不可思議な非晶質物質" 講談社
(1985)
- 3) 一ノ瀬昇、平野均、桑野幸徳: "エレクトロニクス素子、物性と応用" 培風館(1987)
- 4) W.E.Spear and P.G.LeComber: Solid State Commun. 17 (1975) 1193
- 5) M.H.Brodsky, M.Cardona and J.J.Cuomo: Phys.Rev.B 16 (1977)
3556-3571
- 6) G.Lucovsky, R.J.Nemanich and J.C.Knights: Phys.Rev.B 19 (1979)
2064-2073
- 7) C.J.Fang, K.J.Gruntz, L.Ley, M.Cardona, F.J.Demond, G.Muller and
S.Kalbitzer: J.Non-Cryst. Solids 35-36 (1980) 255-260
- 8) Carlson and Wronski: Appl.Phys.Lett. 28 (1976) 179
- 9) D.A.Anderson and W.E.Spear: Phil.Mag 35 (1976) 1-16
- 10) 浜川圭弘: アモルファスシリコンの最近の話題(電気学会関西支部)
(1991) 1-4
- 11) Y.Tawada, T.Yamaguchi, S.Nonōmura, S.Hotta, H.Okamoto and Y.Hamakawa
: J.J.Appl.Phys. 20 (1981) 219
- 12) 桑野幸徳、大西三千年: アモルファスシリコンの最近の話題(電気学会関
西支部) (1991) 14-19
- 13) 河村孝夫: アモルファスシリコンの最近の話題(電気学会関西支部)
(1991) 20-24
- 14) J.I.Pankove Ed. "Hydrogenated Amorphous Silicon Part D Device
Applications" (Semiconductors and Semimetals Vol.21: Academic Press
1984)
- 15) 矢島孝博、秋田成司、山中善萬、川村孝夫: 第52回応用物理学会学術講演会
講演予稿集 (1991) 9p-S-7
- 16) A. Morimoto, T.Miura, M.Kumeda and T.Shimizu: J.J.Appl.Phys. 21
(1982) L119-L121

- 17) K.Nakazawa, S.Ueda, M.Kumeda A.Morimoto and T.Shimizu :
J.J.Appl.Phys. 21 (1982) L176-L178
- 18) A.Morimoto, T.Miura, M.Kumeda and T.Shimizu : J.Appl.Phys. 53
(1982) 7299
- 19) Y.Inoue, S.Nakashima, A.Mitsuishi, S.Tabata and S.Tsuboi :
Solid State Commun. 48 (1983) 1071
- 20) J.Bulloc, M.Gauthier, M.Schmidt, Y.Catherine and A.Zamouche
Phil.Mag.B 49 (1984) 489-501
- 21) Y.Tawadam, K.Tsuge, M.Kondo, H.Okamoto and Y.Hamakawa : J.Appi.Phys.
53 (1982) 5273-5281
- 22) A.Matsuda and K.Tanaka : J.Non-Cryst.Solids 97-98 (1987) 1367
- 23) I.Watanabe, Y.Hata, A.Morimoto and T.Shimizu : J.J.Appl.Phys. 21
(1982) L613-L615
- 24) S.Sussmann, and R.Ogden : Phil.Mag.B 44 (1981) 137-158

第二章 試料作製

§ 2.1 プラズマCVD装置

アモルファス半導体の作製法としてはプラズマCVD法、熱CVD法、スパッタリング法および真空蒸着法などがある¹⁾。この中で容易に高品質な膜が得られることから、プラズマCVD法が主に用いられている^{2) 3)}。以下、簡単にプラズマCVD装置について説明する。

図2.1は最も一般的に用いられている平行平板型結合容量型のRF (13.56MHz) プラズマCVD装置を示す。反応ガスは、マスフローコントローラを通してその流量を一定に保って、電極に設けられた小さな穴からシャワー状に反応室に導入される。上部電極は高周波電源とマッチングボックスを通して接続されている。ホルダーにはヒーターと熱電対が備え付けてあり、作製時の基板温度を制御できる。拡散ポンプにより膜作製前に反応室内を高真空 ($10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr) に引くことができるようになっている。

第三章において調べた膜は、自作のプラズマCVD装置を用いて作製している。その電極の直径は50mmφ、ホルダーの直径は60mmφおよび電極間隔は20mmとした。また、反応室側壁はパイレックスガラスからできている。

第四章において調べた膜は、アネルバ製のプラズマCVD装置 (PED-301) を使用して作製している。その電極とホルダーの直径は200mmφ、および電極間隔は27mmである。反応室はすべてステンレス製である。

図2.2は外部リング電極の容量結合型プラズマCVD装置を示す⁴⁾。この装置は本研究において初期に使用していた装置である。第五章において調べた膜は、この型の装置を用いて作製した。40mmφの石英管の外部にリング状の電極が設置してある。アース側はホルダー直上に、もう一方のリングは20mmの間隔においてホルダーより上部に取り付けてある。上部リングはマッチングボックスを介して高周波電源と結合されている。

§ 2.2 膜堆積率、膜組成および光学ギャップ

この節では、膜堆積率および膜組成のシラン・メタンガスの混合ガス圧比に対する変化と、光学バンドギャップの組成比による変化について簡単に述べる。こ

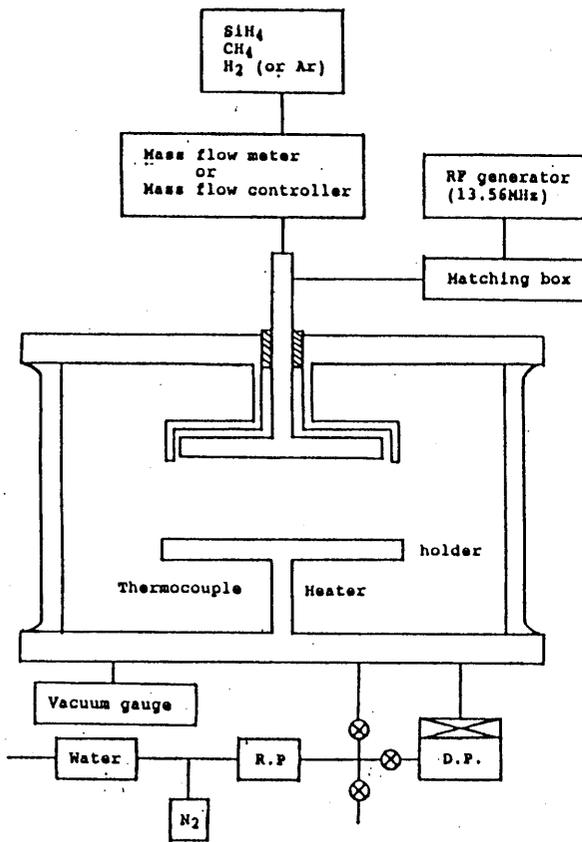


図2.1 平行平板型結合容量型RFプラズマCVD装置

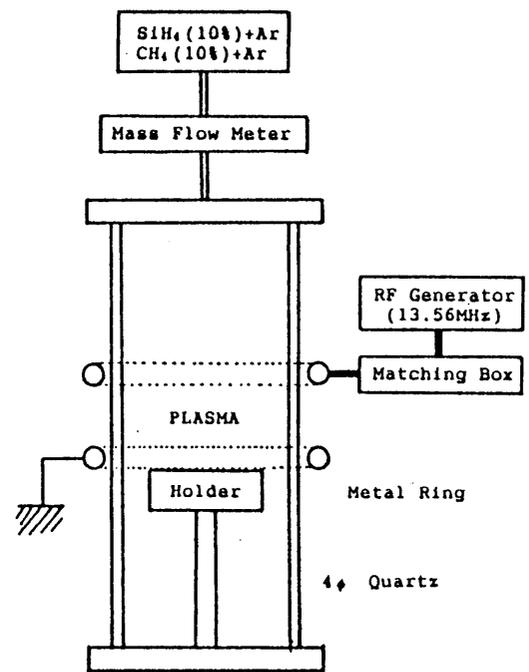


図2.2 外部電極方式容量結合型プラズマCVD装置

表2.1 膜作製条件

自作のプラズマCVD装置で膜作製したときの条件を示す。電極の直径は50mmφ、ホルダーの直径は60mmφ、電極間隔は20mmである。

	A	B	C	D
Reactive Gas	SiH ₄ (10%) CH ₄ (10%)			
Diluted Gas	Ar	H ₂	H ₂	H ₂
Gas Pressure	120mTorr	60mTorr	230mTorr	830mTorr
Gas Flow Rate	10SCCM	10SCCM	10SCCM	20SCCM
RF Power	10W (0.51Wcm ⁻²)	10W	10W	20W (1.02Wcm ⁻²)
Substrate Temp.	250°C			

これらのことについては、他の多くの文献において報告されているが^{4)~8)}、基本的な特性であり、また製膜装置にも依存することがあるため、他の文献との比較・検討を行う上で必要かつ重要なパラメータである。なお、この節で報告する膜の作製は自作のプラズマCVD装置を用いて、表2.1に示す四種類の作製条件において行った。

図2.3はシラン分圧比に対する膜堆積率の変化を示す。シラン分圧比%SiH₄は、

$$\% \text{SiH}_4 = [\text{SiH}_4] \times 100 / \{[\text{SiH}_4] + [\text{CH}_4]\} \quad (2-1)$$

と定義する。ここで[SiH₄]および[CH₄]はそれぞれシランとメタンの分圧を表す。シラン分圧比を小さくすると膜堆積率は低下する。このことはメタンの方がシランに比べ非常に分解されにくいことに起因している⁹⁾。希釈ガスとして水素を用いた時の膜体積率は、同じ様な作製条件(ガス圧、ガス流量、RFパワー)において作製したときでさえも、アルゴン希釈を用いた時の膜堆積率より小さい。これは、アルゴンのPenning効果によるものである。また、水素原子が膜成長表面上においてダングリングボンドを被覆し膜成長表面反応を低減していることや水素によるエッチングなどによる効果もあると考えられる¹⁰⁾。水素希釈法の場合でも、RFパワー、ガス流量やガス圧を上げることにより膜堆積率を向上させることができるが、シラン分圧が小さくなると膜堆積率は急激に低下する。

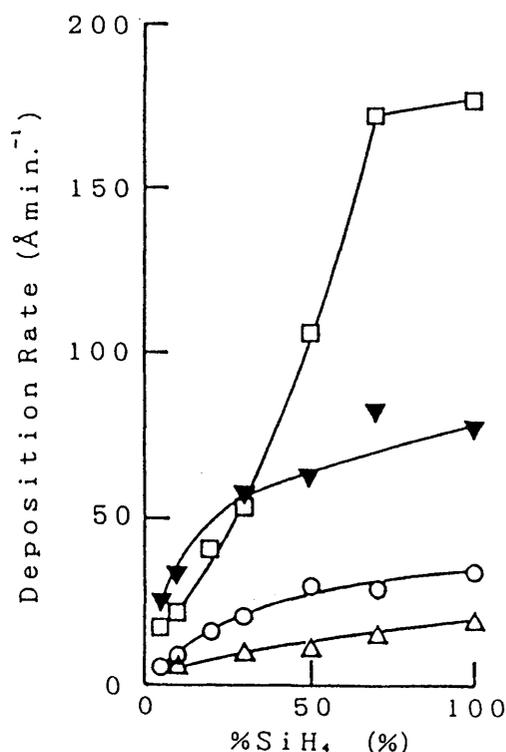


図2.3 シラン分圧比に対する膜堆積率の変化
 $\% \text{SiH}_4 = [\text{SiH}_4] \times 100 / \{[\text{SiH}_4] + [\text{CH}_4]\}$ でシランの分圧比を表す。▼はアルゴン希釈の条件A。△、○、□は水素希釈法でそれぞれ条件B、条件C、条件D。

図2.4はシラン分圧比に対するシリコン組成の変化を示す。シリコン組成はX線光電子分光(XPS)法により求めた。シラン分圧比を小さくするとシリコン組成は単調に小さくなる。すなわち、作製時においてシラン分圧比を変化させることにより、容易にシリコン組成を制御できる。水素希釈ガスを用いた場合には異なる作製条件にて作製しているが、得られた膜のシリコン組成は、ガス圧、ガス流量やRFパワーに対してほとんど依存せず、シラン分圧比のみに依存している。水素希釈ガスを用いて作製した膜のシリコン組成は、アルゴン希釈ガスを用いて作製した膜のシリコン組成に比べ、同じシラン分圧比に対して大きくなっている。この理由として、前にも述べたように水素およびアルゴンによるメタンの分解の割合の違いや、膜成長表面上での CH_3 ラジカルの反応の低減などによるものと考えられる。また、水素希釈系の場合シリコン組成が0.5以下の膜は作製できず、幅広い物性の制御が可能であるという $\text{a-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ の特徴が活かし得ていない。

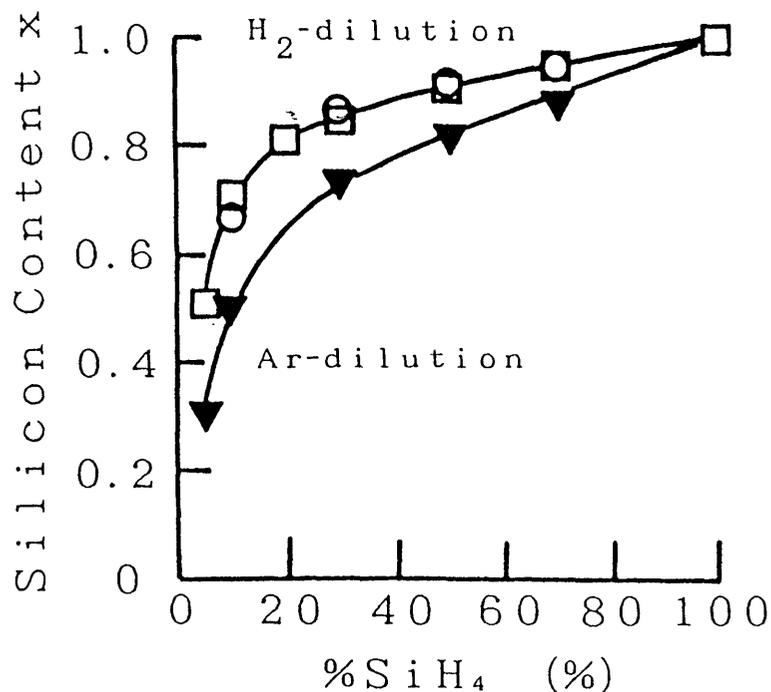


図2.4 シラン分圧比とシリコン組成の関係
 $\% \text{SiH}_4 = [\text{SiH}_4] \times 100 / \{[\text{SiH}_4] + [\text{CH}_4]\}$ でシランの分圧比を表す。
 ▼はアルゴン希釈条件A。○、□は水素希釈の条件Cと条件D。

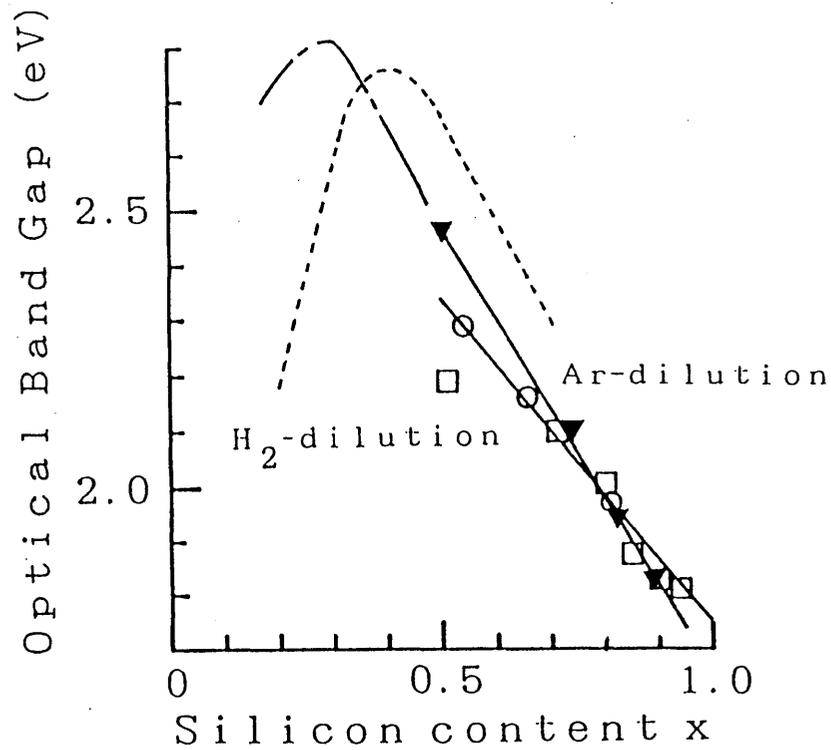


図2.5 シリコン組成と光学バンドギャップの関係
 ▼はアルゴン希釈条件A。○、□は水素希釈の条件Cと条件D。
 一点鎖線は文献5)、点線は文献6)から引用した。

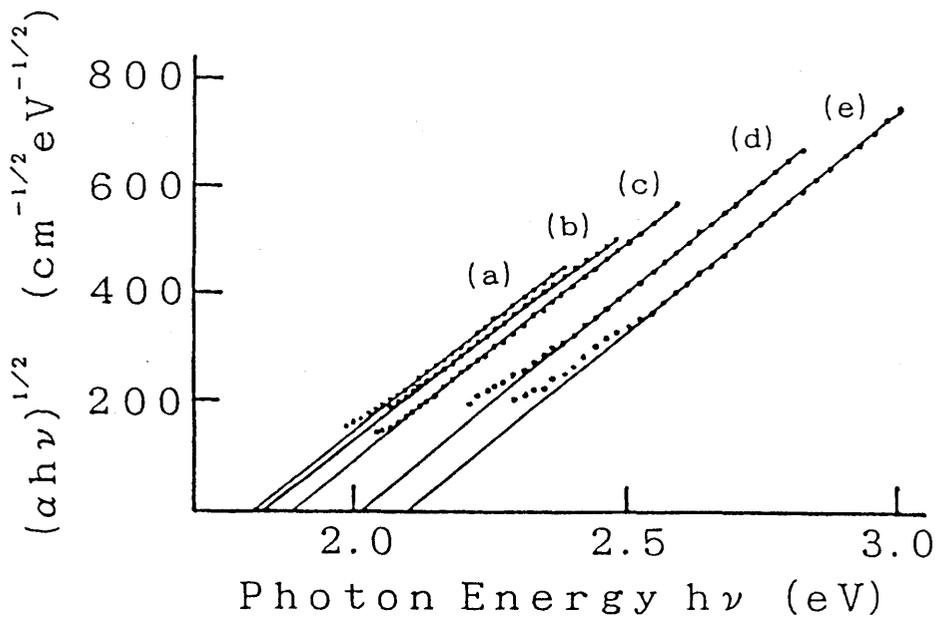


図2.6 Taucプロット ($(\alpha h\nu)^{1/2}$ 対 $h\nu$ プロット)
 水素希釈法の条件Dにて作製した $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ の光吸収係数より求めた。
 (a) $x=0.94$ (b) $x=0.90$ (c) $x=0.85$ (d) $x=0.81$ (e) $x=0.71$

図2.5は光学バンドギャップのシリコン組成比による変化を示す。光学バンドギャップは光吸収係数より求めた。光吸収係数 $\alpha(\omega)$ が 10^3cm^{-1} から 10^5cm^{-1} の領域において、光吸収の起源はバンド間遷移に関連していて、光学バンドギャップ $E_{g,\text{opt.}}$ と

$$\alpha(\omega) = B_0^2 (h\omega - E_{g,\text{opt.}})^2 / h\omega \quad (2-1)$$

の関係がある²⁾。一般にアモルファス半導体のバンドギャップはこの関係から求められている。ここで、 $h\omega$ は入射光エネルギーおよび B_0 は定数でバンドテイルの大きさに関連した量である。図2.6はTaucプロット($(\alpha h\omega)^{1/2}$ 対 $h\omega$ プロット)を示す。プロットした結果の直線部分を横軸に外挿した値が光学バンドギャップである。図2.5に示すように、光学バンドギャップは炭素組成を増加させると、水素化アモルファスシリコンの1.8eVから2.5eV程度まで増加する。作製条件の違いによりシリコン組成が同じ膜に関しても光学バンドギャップに若干の違いがあるが、これは膜中の水素含有量が増加すると光学バンドギャップが増加することから、膜中の水素含有量の違いによる効果と考えている。

一点鎖線はAndersonら⁵⁾、点線はCatherineら⁶⁾の文献から引用した光学バンドギャップの変化を示す。シリコン組成が0.3から0.4付近で最大値2.8eVをとりそれ以上の炭素混入により逆に光学バンドギャップは減少していることが報告されている。

§ 2.3 まとめ

本研究で用いた水素化アモルファス炭化シリコンの製膜装置のプラズマCVD装置を簡単に説明した。

膜堆積率はシラン分圧比が小さくなると低下している。水素希釈ガスを用いた場合メタン分圧比が大きい作製条件では極端に堆積率は小さい。

膜組成はアルゴン希釈ガスを用いた場合幅広く変化させることができるが、水素希釈ガスを用いた場合、シリコン組成が0.5以下の膜を作製することができなかった。

光学バンドギャップについては水素化アモルファスシリコンの1.7eVから炭素組成の増加により2.5eV程度の膜を作製できた。

参考文献

- 1) 堂山昌男・山本良一: "アモルファス材料" 東京大学出版会 (1985)
- 2) 田中一宜: "アモルファス半導体の基礎" オーム社 (1982)
- 3) 松田彰久: 電子技術総合研究所研究報告 第864号
- 4) 小沼光晴: "プラズマと成膜の基礎" 日刊工業新聞社 (1986)
- 5) D.A.Anderson and W.E.Spear: Phil.Mag 35 (1976) 1-16
- 6) Y.Catherine and G.Turban : Thin Solid Films 60 (1979) 193-200
- 7) J.Bullet, M.Gauthier and M.Schmidt : Phil.Mag.B 49 (1984) 480-501
- 8) S.Sussmann, and R.Ogden : Phil.Mag.B 44 (1981) 137-158
- 9) N.M.Johnson, P.V.Santos, J.Walker and S.Stevens : Mat.Res.Soc.Symp.
Proc. 219 (1991) 703
- 10) A.Matsuda and K.Tanaka : J.Non-Crys.Solids 97-98 (1987) 1367-1374

第三章 a-Si_xC_{1-x}:HのX線光電子分光(XPS)

§3.1 はじめに

水素化アモルファス炭化シリコン(a-Si_xC_{1-x}:H)膜は、化学量論的組成以外の様々な組成の膜が作製可能であり、そのため光学バンドギャップを水素化アモルファスシリコンの1.8eVから、炭素組成の増加に伴い連続的に大きくすることができる。しかし、シリコン組成が0.32のとき光学バンドギャップは最大値2.8eVを示し、0.32以下のシリコン組成では逆に光学バンドギャップは小さくなる傾向を示す¹⁾。これはシリコン組成の大きい領域における膜中の炭素原子の結合がダイヤモンドライク四配位の結合であるのに対し、炭素組成の大きい領域における膜中の炭素原子の結合がグラファイトライク三配位の結合をとり、炭素原子を中心としたネットワークが四配位のダイヤモンドライクでないためと考えられている。このことは水素化アモルファス炭化シリコンのラマンスペクトルにおいて、1333cm⁻¹に位置するダイヤモンドライク炭素・炭素間結合を示すスペクトルが観測されず、グラファイトライク炭素・炭素間結合を示す1590cm⁻¹にピークを持つ広がったスペクトルのみが観測されていることから示唆されている²⁾³⁾。しかし、ラマン分光法により定性的な議論はなされてはいるが、定量的な評価はされていない。

X線励起光電子分光法(XPS)は固体表面の構成元素の同定、組成分析および化学結合状態を分析する有用な手段として、a-Si_xC_{1-x}:H膜にも適用されている⁴⁾⁵⁾⁶⁾。しかし、それらの報告においては炭素組成の増加に伴いSi 2pやC 1sスペクトルのピーク位置が高エネルギー側へシフトしていることや半値幅の増減が報告されているのみで、Gruntzらがフッ化アモルファスシリコン(a-Si:F)について行ったXPSスペクトルのピーク分離によるより詳細な評価は行われていない⁷⁾。つまり、得られたa-Si_xC_{1-x}:H膜のXPSスペクトルがいく種類かの異なる結合に対応するXPSスペクトルの重ね合わせから成るといふ観点に立ち、得られたXPSスペクトルをピーク分離して定量的な評価をすることは行われていない。

本研究において、a-Si_xC_{1-x}:H膜から得られたXPSスペクトルを、標準サンプルのXPSスペクトルを基準にしてピーク分離を行い、シリコン原子と

炭素原子の化学結合について評価を行った。特に、炭素原子の三配位結合および四配位結合に関して定量的な評価を行った。また、水素ガスを希釈ガスとして用いて作製した $a - Si_x C_{1-x} : H$ 膜の光伝導度が改善されることが報告されているので⁹⁾、希釈ガスとして水素ガスあるいはアルゴンガスを用いて作製した膜を評価し、希釈ガスの膜構造に与える効果についても調べた。

§ 3.2 X線光電子分光(XPS)法

X線光電子分光法は固体表面の構成元素の同定、組成分析および構成元素の化学結合状態を評価するための有用な方法の一つである^{9) 10) 11)}。その原理は固体表面にX線を照射することにより励起された原子から内殻電子が放出(光電効果)されることを利用しており、この放出された光電子の運動エネルギーの大きさとその量の測定を行う分析法である。光電子の運動エネルギーから内殻電子の束縛エネルギーが間接的に求められる。内殻電子の束縛エネルギーはそれぞれの原子によって異なるエネルギー固有値を有しているため、固体の構成元素の同定を行うことができる。またスペクトルの面積は定量分析すなわち組成比の決定に用いることができる。例えば、炭化シリコンを例にとると、シリコン原子と炭素原子の散乱断面積の比がわかっているならば、シリコン原子と炭素原子に起因するXPSスペクトルの面積比を測定することにより、シリコン・炭素間の組成比を求めることができる。

また、原子の化学結合状態が変わると価電子の電荷分布状態が変化して、それが内殻電子のポテンシャルに影響を与える。そのため、内殻電子のエネルギー固有値がシフトする(化学シフト)。これは電気陰性度に基づいた電荷ポテンシャルモデルにより説明することができ、一般に電気陰性度の高い元素と結合するとピーク位置が高エネルギー側に、電気陰性度の低い元素と結合するとピーク位置が低エネルギー側にシフトする¹⁰⁾。このように化学シフトを観測することにより、固体内の構成元素の結合状態が評価できる。

XPS法は表面分析法であるが、アルゴンイオンビームあるいはアルゴンプラズマを用いて試料表面をエッチングして、深さ方向の情報すなわちバルクの情報も得ることが可能である。

§ 3.3 実験方法

X線光電子分光測定は島津製作所のESCA-850を用いて行った。XPS測定には励起放射線としてMg k α 線(1253.6eV)を使用している。Si 2p(94.0-110.0eV)、C 1s(277.0-292.0eV)およびO 1s(526.0-542.0eV)の内殻準位を測定した。最初に表面層の測定を行い、膜深さ方向の情報を得るためにアルゴンプラズマエッチングを三分間を行った後に再度測定を行った。これを四度繰り返して、表面層をいれて5層調べた。束縛エネルギーは、炭化水素のC 1sピーク位置を基準とした。

a-Si_xC_{1-x}: H膜のXPSスペクトルをピーク分離する際の参考試料として、単結晶のシリコン(c-Si)および立方晶炭化シリコン(β -SiC)のXPSスペクトルを測定した。それらのスペクトルは対称なGauss分布を示しており、Lorentz型あるいはGauss・Lorentzの混合型とは一致しなかった。また、得られたピーク位置(E_m)と半値幅(FWHM)を表3.1に示す。表3.1には、Moriらによるグラファイトとダイヤモンドの測定結果もあわせて示す¹²⁾。また、 β -SiCの結果は膜組成の決定の参照試料としても用いた。

ピーク分離の手順は以下のように行った。まず基本スペクトルの波形はGauss型とし、そのピーク位置および半値幅は表3.1に示した値に固定した。ピーク強度のみをパラメータとして、基本スペクトルの重ね合わせを行った。このようにして作ったスペクトルが測定したXPSスペクトルと一致するように基本スペクトルのピーク強度を求めた。

表3.1 単結晶シリコン(c-Si)、立方晶炭化シリコン(β -SiC)、グラファイトおよびダイヤモンドのSi 2pとC 1s内殻準位におけるピーク位置(E_m)および半値幅(FWHM)を示す。これらのスペクトルはGauss型を示す。グラファイトとダイヤモンドの結果は文献12)を参照した。

	Si2p	C1s
Single-crystalline silicon (c-Si)	98.5eV(1.4eV)	
Cubic silicon carbide (β -SiC)	99.5eV(1.5eV)	282.4eV(1.6eV)
Graphite		284.0eV(1.5eV)
Diamond		287.2eV

§ 3.4 炭素原子およびシリコン原子の結合状態

エッチング後に測定した四つの層のXPSスペクトルについては同じ結果が得られた。しかし、最初に測定した表面層のXPSスペクトルはエッチング後に測定したXPSスペクトルと顕著に異なった。表面層のXPSスペクトルは議論の対象から外した。その理由は、表面層が付着分子(酸素、炭素)の影響を受けているためである。例えばSi 2p内殻準位については表面層において約104eV付近に酸化シリコンに対応するスペクトルが観測された。C 1s内殻準位については炭化水素に対応するスペクトルが、O 1s内殻準位については酸素のスペクトルが顕著に観測された。このことは単結晶シリコンや立方晶炭化シリコンにおいても観測された。また、ダイヤモンドのC 1s内殻準位スペクトルが観測される287eV付近のエネルギー範囲には $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜のXPSスペクトルは観測されなかった。つまり、今回測定した $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜に関しては、ダイヤモンドライク炭素・炭素間結合は存在しない。

以下の議論では始めに、幅広く組成を変えることのできるアルゴン希釈ガスにより作製した $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜について検討する。後に水素希釈法により作製した $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜の結果をアルゴン希釈ガスにより作製した膜と比較検討する。

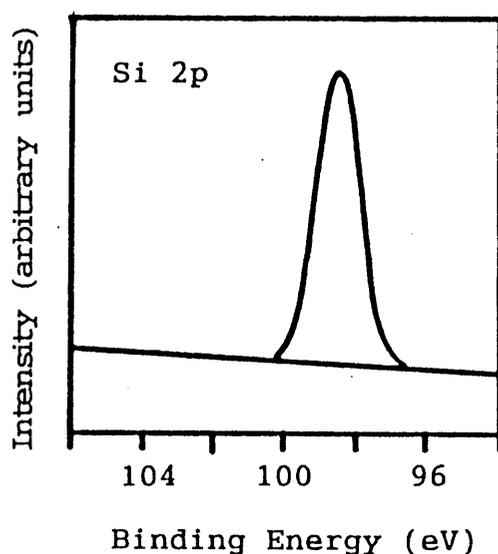


図3.1 $a-Si:H$ 膜のSi 2pスペクトル
作製条件はアルゴン希釈ガス、120mTorr、10SCCM、 $0.51Wcm^{-2}$ 、 $250^{\circ}C$ である。
このスペクトルは $c-Si$ のSi 2pスペクトルと同じである。

§ 3.4.1 a-Si:H膜のXPS

図3.1に a-Si:H膜のXPSスペクトルを示す。これはc-SiのXPSスペクトルと同じ結果を示している。本研究で用いた a-Si:H膜も他の研究者による報告と同様に¹³⁾、 2000cm^{-1} から 2100cm^{-1} におけるSi-H_n (n=1-3)伸縮モードの赤外吸収の強度から十数パーセントの水素量が膜中に取り込まれていることがわかっている¹⁴⁾。Paulingによれば、水素原子およびシリコン原子の電気陰性度はそれぞれ2.1、1.8である¹⁵⁾。水素原子とシリコン原子の電気陰性度が異なっていることから、水素によるSi 2pスペクトルの化学シフトを考慮する必要があると考えられる。また、Katayamaらは a-Si:Hを560°Cの温度まで加熱することによるSi 2pスペクトルの変化を観測し、水素の熱放出が起こる500°C以上の温度において加熱した膜のSi 2pピーク位置が、水素放出が生じない500°C以下の温度において加熱した膜のピーク位置より0.15eVの低エネルギー側にシフトすることを報告している⁵⁾。しかし、先にも述べたように、本研究における測定からは水素付加によるSi 2pスペクトルの化学シフトは観測されなかった。また、Leeらも水素付加による化学シフトは観測していない⁴⁾。従って、以下の議論では水素による化学シフトは無視する。

§ 3.4.2 シリコン組成が大きい a-Si_xC_{1-x}:H膜のXPS

図3.2はシリコン組成0.89、0.82および0.74の三種類の a-Si_xC_{1-x}:H膜のXPSスペクトルを示す。これらのスペクトルはバックグラウンドの大きさにより、C 1s内殻準位およびSi 2p内殻準位のエネルギー領域においてそれぞれ規格化してある。シリコン組成の大きい膜のC 1sスペクトルは、β-SiCのC 1sスペクトルと一致している(図3.2(a))。また、Si 2pスペクトルはc-SiのSi 2pのスペクトルとβ-SiCのSi 2pスペクトルとにピーク分離できる(図3.2(a))。炭素原子はβ-SiC中の炭素原子と同様の結合を持っており、シリコン原子の作るランダムネットワーク中のシリコン原子と置換した形で膜中に取り込まれていると考えられる¹⁶⁾。このシリコン組成の領域では、炭素組成の増加に伴い炭素・シリコン間結合は単調に増加し、シリコン・シリコン間結合は単調に減少する。

シリコン組成0.6以上の a-Si_xC_{1-x}:H膜のSi 2pのスペクトルのピーク

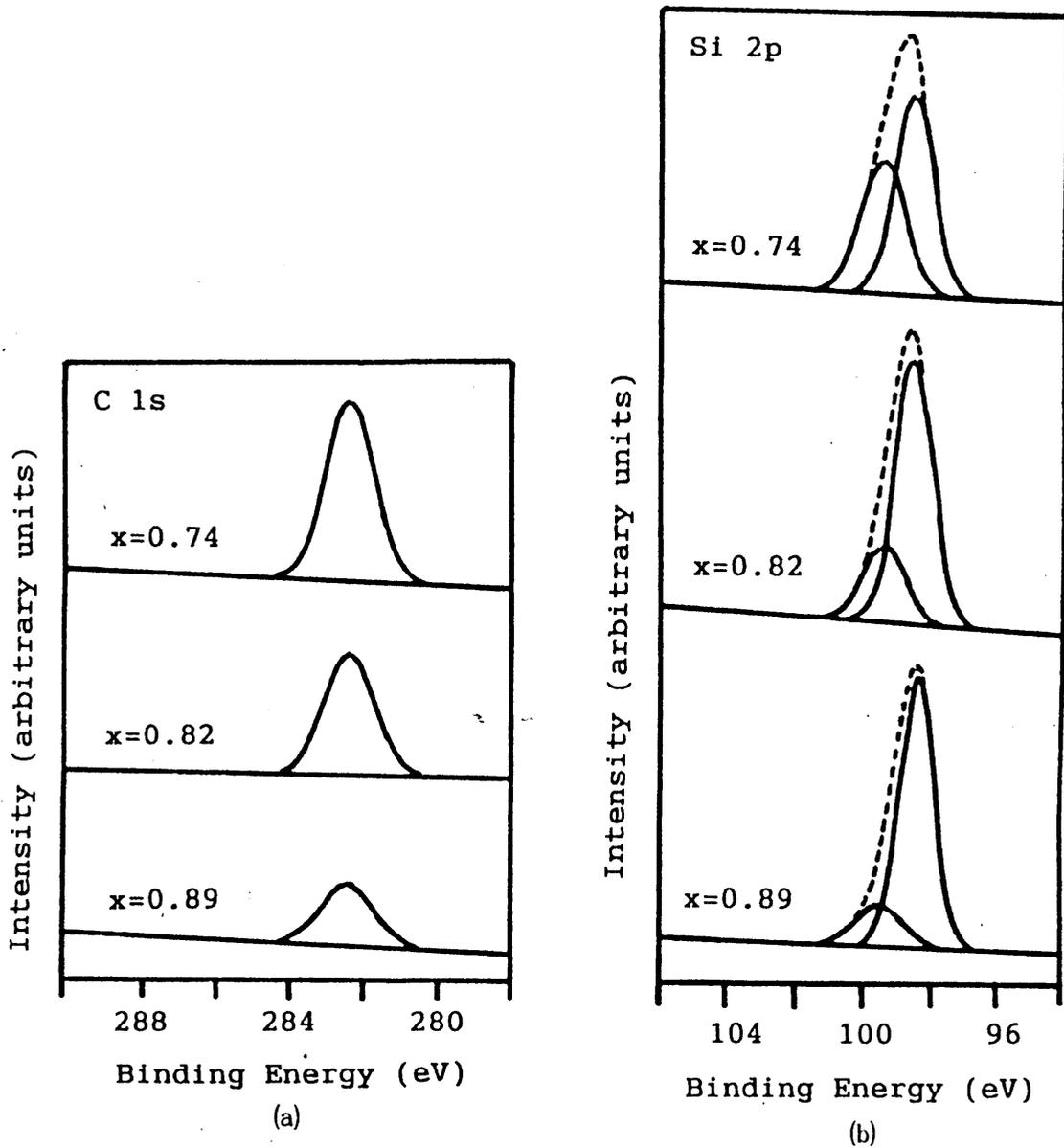


図3.2 シリコン組成が大きい $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 膜のXPSスペクトル
 (a) C 1s内殻準位 (b) Si 2p内殻準位 点線は観測したXPSスペクトルを示す。
 シリコン組成は下からそれぞれ0.89、0.82および0.74である。

位置が高エネルギー側にシフトすることやその半値幅がわずかではあるが増加すること、およびその現象が膜構造の乱れの増加によることが報告されている⁵⁾。しかし、ピーク位置の高エネルギー側へのシフトや半値幅の増加は、膜構造の乱れの増加によるものではなく、ピーク分離法からわかるように膜中の化学結合の変化に起因する。つまり、シリコン組成が大きい膜中の化学結合は主にシリコン・シリコン間結合であるが、シリコン組成が小さくなるにつれてシリコン・シリコン間結合が少なくなっていく、高エネルギー側に位置するスペクトルに対応するシリコン・炭素間結合が増えてくる。このため、 $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜のSi 2pスペクトルのピーク位置が高エネルギー側へシフトする。また、二つのスペクトルの重ね合わせにより、見かけ上の半値幅が増加して見える。C 1sスペクトルに関しては、ピーク位置および半値幅がほとんど増加しないことが報告されている⁵⁾。このことは、このシリコン組成領域の膜のC 1sスペクトルに関して炭素・シリコン間結合のみによるスペクトルが観測されていることにより説明できる。このようにC 1sスペクトルからも $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜のXPSスペクトルのピーク位置や半値幅のシリコン組成による変化は、膜構造の乱れの増加によるものではなく、膜中の化学結合の変化を表していることがわかる。

§ 3.4.3 炭素組成が大きい $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜のXPS

図3.3はシリコン組成0.50および0.31の $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜のXPSを示す。化学量論的組成と同じ組成の $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜($x=0.50$)のXPSスペクトルは $\beta-SiC$ のスペクトルとは異なっている。このシリコン組成領域における膜のC 1sスペクトルのピーク分離を行うと、 $\beta-SiC$ のC 1sスペクトル以外にグラファイトのC 1sスペクトル、およびそれらのいずれとも異なる第三のスペクトル($E_m=283.5\text{eV}$ 、 $FWHM=1.2\text{eV}$)からなっていることがわかる。同様にSi 2pスペクトルは $c-Si$ と $\beta-SiC$ のSi 2pの二つのスペクトルからだけでは合成されず、新しいスペクトル($E_m=100.7\text{eV}$ 、 $FWHM=1.8\text{eV}$)の存在を示している。これに関しては、炭素組成の増加に伴う局所構造のゆらぎの増大により半値幅が大きくなったため、見かけ上新しいスペクトルがでてきたものとも考えられる。しかしながら、シリコン組成が0.7以上の $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜のXPSスペクトルのピーク分離の際、基準スペクトルの半値幅の増加は見られなかったことや(§ 3.4.2)、

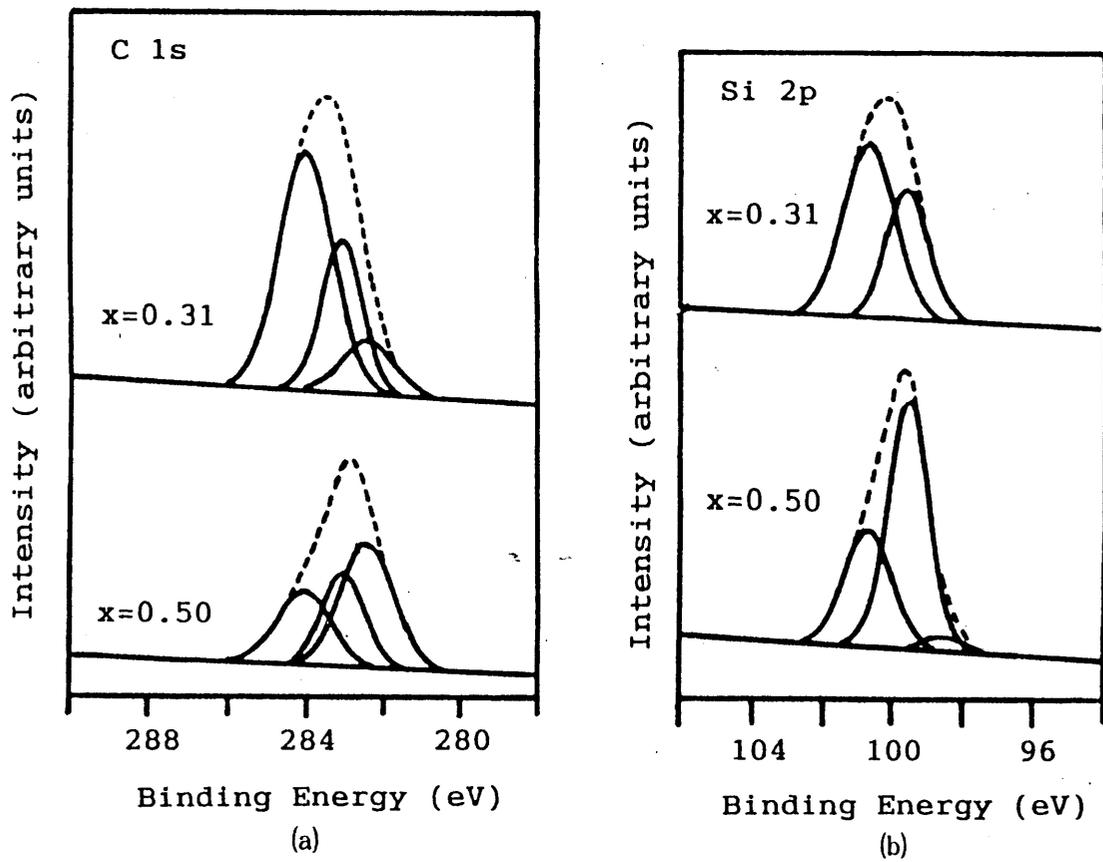


図3.3 炭素組成が大きい $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 膜のXPSスペクトル
 点線は観測したXPSスペクトルを示す。(a) C 1s内殻準位 (b) Si 2p内殻準位
 シリコン組成は下からそれぞれ0.50および0.31である。

半値幅の増加を考慮してピーク分離を行っても $c-Si$ と $\beta-SiC$ で観測される XPS スペクトルだけでは、測定された $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜の XPS スペクトルを再現できず、これらのスペクトル以外にも別のピーク位置を持つスペクトルが存在することから、上記の手続きより得られた新しいスペクトルは半値幅の変化に伴う見かけ上の物ではないと考えられる。

283.5eV にピークを持つスペクトルは 13at.% の炭素原子に、また 100.7eV にピークを持つスペクトルは 17at.% のシリコン原子に対応しており、両者の値はほぼ等しい。このことから新しいスペクトルはシリコン・炭素間結合によるものと考えられる。しかも $\beta-SiC$ の XPS ピーク位置より化学シフトしていることから $\beta-SiC$ 中のシリコン・炭素間結合とは異なる。以上のことから新しいスペクトルは sp^3 の電子状態の炭素原子ではなく、 sp^2 の電子状態すなわち三配位の炭素原子とシリコン原子との結合によるスペクトルと考えられる。また、283.5eV に

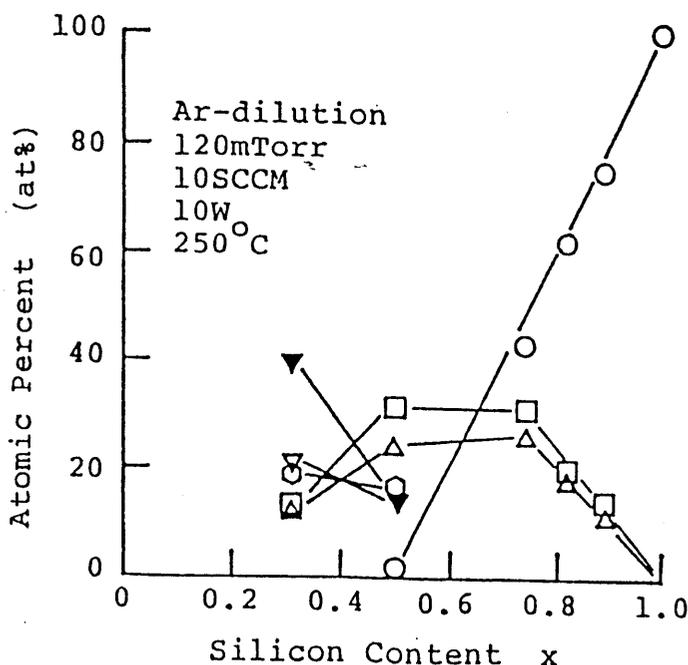


図3.4 アルゴン希釈ガスより作製した膜中の化学結合のシリコン組成による変化
 ○: シリコン原子と結合したシリコン原子、□: 炭素原子(四配位)と結合したシリコン原子、◇: 炭素原子(三配位)と結合したシリコン原子、△: シリコン原子と結合した炭素原子(四配位)、▽: シリコン原子と結合した炭素原子(三配位)、▲: 炭素原子と結合した炭素原子(グラファイト)。

ピークを持つスペクトルは $C-Si_3$ 、 $C-C-Si_2$ 、 C_2-C-Si 、 $C-C_3$ などの様々な最隣接原子状態を持つ炭素原子によるスペクトルの重ね合わせと考えられるが、それら各スペクトルに関するピーク位置や半値幅が明らかでないため、より詳細なピーク分離は行わず、異なった最隣接原子状態を持つ三配位の炭素原子に起因するスペクトルの重ね合わせとして評価した。

炭素組成比が大きくなるにつれて、四配位の炭素原子とシリコン原子との結合は減少し、三配位の炭素原子とシリコン原子との結合が増加する傾向を示している。以上のことから、シリコン組成の大きな領域では炭素原子はシリコン原子を置換する形で四配位の結合状態を保って膜中に取り込まれるが、炭素原子がシリコン原子より過剰 ($x < 0.5$) になると、三配位の結合状態を取りはじめると考えられる。

以上のまとめとして、図3.3にシリコン原子と炭素原子の化学結合のシリコン組成による変化を示す。

§ 3・5 希釈ガスの効果

図3.4に水素希釈法により作製した $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜の化学結合のシリコン組成による変化を示す。シリコン組成の大きい膜中の化学結合には希釈ガスによる相違はほとんど見られない。しかし、炭素組成の大きい膜に関して比べると、水素希釈系の膜の方が四配位の結合様式を持った炭素原子の割合がアルゴン希釈系の膜より多い。また、シリコン組成0.5の膜に関して、アルゴン希釈により作製した膜については、2at.%のシリコン・シリコン間結合と10at.%程度の炭素・炭素間結合が存在するが、水素希釈法により作製した膜についてはシリコン・シリコン間結合と炭素・炭素間結合はみられない。アルゴン希釈により作製した膜中においてはシリコン原子と炭素原子が一樣に分布しているのではなく、シリコン原子または炭素原子が集まった部分が存在するが、一方、水素希釈法により作製した膜については、シリコン原子と炭素原子が均一に分布して膜を形成していると考えられる。

水素希釈法により作製した膜に関して四配位の炭素原子の割合の増加やシリコン原子と炭素原子の均一分布は、膜成長表面における水素原子の被覆による膜表面反応の選択性の向上および水素原子によるエッチングによる効果と考えている。

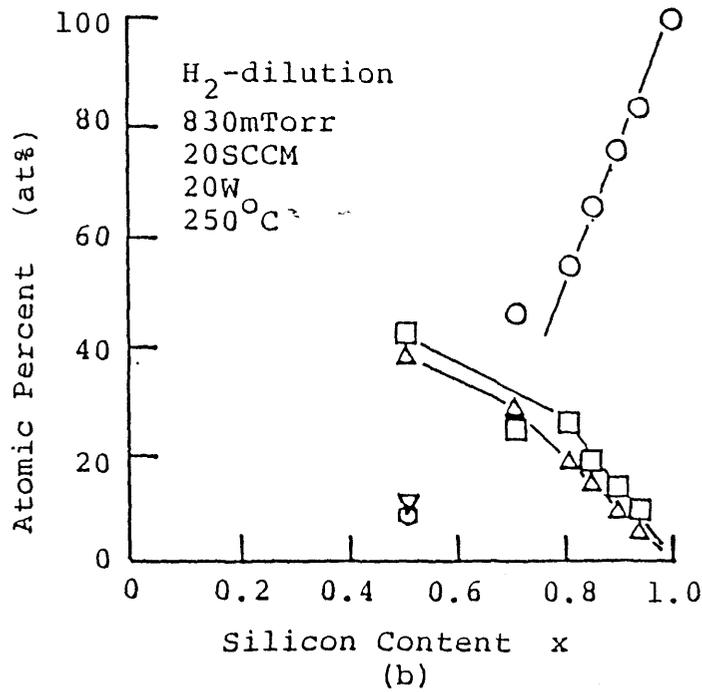
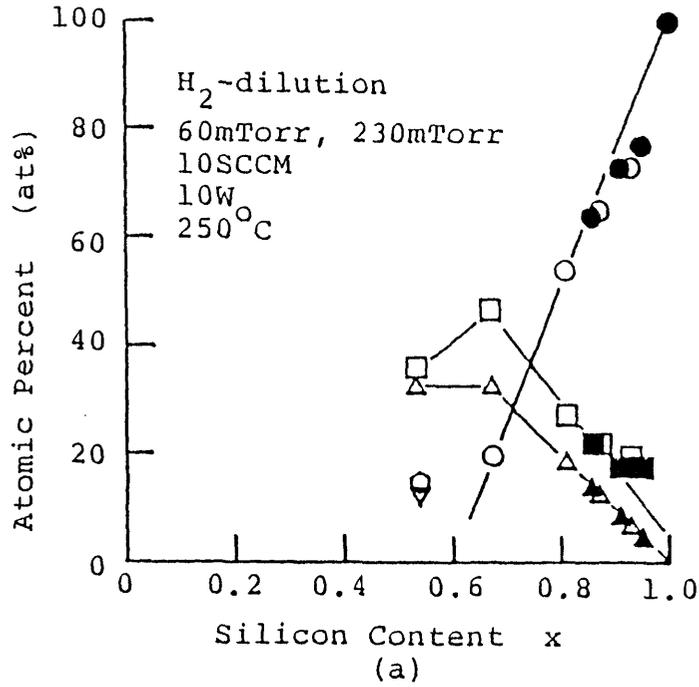


図3.5 水素希釈ガスより作製した膜中の化学結合のシリコン組成による変化
 (a) 閉印と開印はそれぞれ作製条件 60mTorr あるいは 230mTorr、20SCCM、 $1.02Wcm^{-2}$ 、 $250^\circ C$ の膜による。(b) 作製条件 830mTorr、20SCCM、 $1.02Wcm^{-2}$ 、 $250^\circ C$ の膜による。
 ○：シリコン原子と結合したシリコン原子、□：炭素原子(四配位)と結合したシリコン原子、◇：炭素原子(三配位)と結合したシリコン原子、△：シリコン原子と結合した炭素原子(四配位)、▽：シリコン原子と結合した炭素原子(三配位)。

§ 3・6 まとめ

$a-Si_xC_{1-x}$: H膜のXPSスペクトルを測定した。また得られたXPSスペクトルをc-Siおよび $\beta-SiC$ のXPSスペクトルを基準にしてピーク分離を行い、膜中のシリコン原子と炭素原子の結合について評価を行った。

$a-Si$: H膜のXPSスペクトルは単結晶シリコンと同じXPSスペクトルを得た。このことから、 $a-Si$: H膜中のシリコン・シリコン間結合は、c-Si中のシリコン・シリコン間結合と同じである。

$a-Si_xC_{1-x}$: H膜のC1sスペクトルはダイヤモンドのC1sスペクトルが観測されるエネルギー領域には観測されず、それより低エネルギー側に観測された。このことから、 $a-Si_xC_{1-x}$: H膜中の炭素・炭素間結合にはダイヤモンドライク結合はないと結論される。

シリコン組成の大きい $a-Si_xC_{1-x}$: H膜のSi2pスペクトルはc-Siおよび $\beta-SiC$ と同じ二つのSi2pスペクトルから成っている。また、C1sスペクトルは $\beta-SiC$ のC1sスペクトルと同じである。すなわち、膜中のシリコン・シリコン間結合はc-Siあるいは $\beta-SiC$ 中のシリコン・シリコン間結合と同じである。また、炭素・炭素間結合は $\beta-SiC$ 中の炭素・炭素間結合と同じである。従って、炭素原子はシリコン原子の作るランダムネットワーク中のシリコン原子と置換した形で膜中に取り込まれていると考えられる。

炭素組成の大きい $a-Si_xC_{1-x}$: H膜のSi2pスペクトルはc-Siと $\beta-SiC$ と同じ二つのSi2pスペクトルからだけでは合成できず、第三の新たなスペクトルが存在する。またC1sスペクトルに関しても $\beta-SiC$ およびグラファイトと同じ二つのC1sスペクトルからだけでは合成できず、第三の新たなスペクトルが存在する。この新たなスペクトルは三配位の炭素原子とシリコン原子との結合に対応すると考えられ、膜中の炭素原子は四配位の結合だけでなく三配位の結合を取って膜中に取り込まれている。また、炭素組成の増加にともない三配位の結合状態を持つ炭素原子の割合が増えている。

またアルゴンガスおよび水素ガスを用いて、作製時の希釈ガスが膜構造に与える効果の検討を行った。アルゴン希釈による膜にはシリコン原子と炭素原子の分布に不均一性が見られる。また、水素希釈による膜の方がアルゴン希釈による膜よりも四配位の結合状態をもつ炭素原子の割合が多いことが判明した。

参考文献

- 1) D.A.Anderson and W.E.Spear: Phil.Mag 35 (1976) 1-16
- 2) M.Gorman and S.A.Solin : Solid State Commun. 15 (1974) 1761-
- 3) Y.Inoue, S.Nakashima, A.Mitsuishi, S.Tabata and S.Tsuboi :
Solid State Commun. 48 (1983) 1071
- 4) Wen-Y.Lee : J.Appl.Phys. 51 (1980) 3365
- 5) Y.Katayama, K.Usami and T.Shimada : Phil.Mag.B 43 (1981) 283
- 6) I.Solomon, M.P.Schmidt, C.Senemaud and M.D.Khosja : Phys.Rev.B
38 (1988) 13263
- 7) K.T.Gruntz, L.Ley and R.L.Johson : Phys.Rev.B 24 (1981) 2069-
- 8) A.Matsuda and K.Tanaka : J.Non-Cryst.Solids 97-98 (1987) 1367
- 9) L.C.Feldman and J.W.Mayer; 栗山一男、山本康博訳: "表面と薄膜分析技術の基礎" (1989) (海文堂) 9章 216-234
- 10) "機器分析のてびき③ (増補改訂版)" (1985) (化学同人) 7章 83-94
- 11) 黒田司: "表面電子物性" (1990) (日刊工業新聞社) 第4章
- 12) T.Mori and Y.Namba : J.Appl.Phys. 55 (1984) 3276
- 13) A.Morimoto, T.Miura, M.Kumeda and T.Shimizu : J.Appl.Phys. 53 (1982)
7299
- 14) 近藤祐二: 名古屋大学卒業論文(1989)
- 15) L.Pauling "The Nature of chemical Bonds (3rd ed.)" (1960) (New York
Cornell University Press)
- 16) I.Solomon, M.P.Schmidt and H.Tran-Quoc : Phys.Rev.B 38 (1988) 9895

第四章 a-Si_xC_{1-x}:H膜の交流電気伝導

§ 4.1 はじめに

アモルファス半導体は、結晶半導体に比べバンドギャップ中に非常に多くの局在準位を持っている。この局在準位は、アモルファス半導体の電気的特性に大きな影響を与える。そのため、デバイス素子への応用上バンドギャップ中の局在準位について把握することは重要であり、また高品質膜作製の可能性へ導く鍵となる。水素化アモルファスシリコンのバンドギャップ内の局在準位に関しては多くの研究報告があるが、それに比べ合金系の局在準位の研究は少ない。

交流電気伝導法は、バンドギャップ内の局在準位の評価法として簡単かつ有用な方法である。その理由は、交流印加電界下での応答が主にキャリアの局在準位間の遷移を反映しているからである。今までに交流法は、カルコゲナイド系アモルファス半導体¹⁾²⁾、SiO₂薄膜³⁾⁴⁾⁵⁾、アモルファスゲルマニウム⁶⁾およびアモルファスシリコン⁷⁾⁸⁾に適用され、その結果を基に評価した局在準位に関する報告がされている。

本章において、a-Si_xC_{1-x}:H膜の交流電気伝導を測定し、伝導過程および局在準位について検討・評価を行った。

§ 4.2 交流電気伝導モデル

§ 4.2.1 ペア近似

アモルファス半導体の交流電気伝導度の周波数依存性は一般にベキ則、

$$\sigma_{ac}(\omega) = A \omega^s \quad (4-1)$$

を示すことが報告されている⁹⁾。ここで ω は角周波数、 A と s は温度に依存するパラメータで、 $s \leq 1$ である。このベキ則を説明するモデルがいくつか提案されているが、これらのモデルは一つの重要な仮定を基に導かれている。その仮定は通常「ペア近似」と呼ばれ、交流印加電界の半周期の間にキャリアが二つ以上のサイト間をホップする多重ホッピングはしないと仮定している。つまりキャリアは図4.1に示すように一対のサイト間のみ閉じ込められているとする¹⁰⁾¹²⁾。

この仮定により、サイト1と2に着目してそれぞれのサイトにキャリアが存在する確率(占有確率)を f_1 、 f_2 とすると

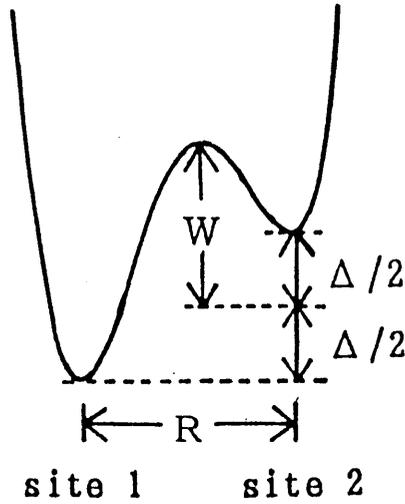


図4.1 障壁によって隔てられている二準位系

$$f_1 + f_2 = 1 \quad (4-2)$$

の関係で結ばれている。また、この時 rate equation は

$$\frac{df_1}{dt} = W_{21} f_2 - W_{12} f_1 = - \frac{df_2}{dt} \quad (4-3)$$

で表される。ここで、 W_{12} と W_{21} はそれぞれサイト1から2への遷移確率および、サイト2から1への遷移確率を表す。また、分極 p および変位電流 j は

$$p = q (f_1 - f_2) \{ (x_1 - x_2) / 2 \} \quad (4-4)$$

$$j = \frac{dp}{dt} = q (x_1 - x_2) \frac{df_1}{dt} \quad (4-5)$$

で表される。ここで、 q はキャリアの電荷、 x_1 と x_2 はそれぞれある基準位置から計ったサイト1およびサイト2の位置を表す。rate equation(4-3)式を解くことにより分極 p (4-4)式および変位電流 j (4-5)式が求められる。特に、分極率 $\alpha(\omega) = p(\omega) / F$ (F は電界)および緩和時間 τ は

$$\alpha(\omega) = \frac{(qR)^2}{12kT} \operatorname{sech}^2(\Delta/2kT) \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (4-6)$$

$$\tau = (W_{21} + W_{12})^{-1} \quad (4-7)$$

となることが導き出される¹⁰⁾¹²⁾。ここで、 R はサイト間の距離、 Δ はサイト間のエネルギー差、 k はBoltzmann定数および T は絶対温度を示す。この(4-6)式からペア近似における交流応答はDebye型であることがわかる。

実際観測される交流電気伝導度は、このような一对のペアにおける応答 $\sigma(\omega) = i\omega\alpha(\omega)$ の総和で表される。すなわち、交流電気伝導度(実部)は

$$\sigma_{ac}(\omega) = N_p \int_{\tau_{min}}^{\tau_{max}} \alpha(\tau) \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} P(\tau) d\tau \quad (4-8)$$

である。ここで、 N_p はキャリア密度、 $P(\tau)d\tau$ は着目しているペアの緩和時間が $(\tau, \tau + d\tau)$ の間ある確率を表す。また分極率 $\alpha(\tau)$ は

$$\alpha(\tau) = \frac{(qR)^2}{12kT} \operatorname{sech}^2(\Delta/2kT) \quad (4-9)$$

である。

§ 4.2.2 Correlated Barrier Hopping モデル

ペア近似に基づいた最初のモデルは、Quantum Mechanical Tunnelling(QMT)モデルであり、このモデルは補償されたn型単結晶シリコンの交流電気伝導度を説明するために提案された¹³⁾。QMTモデルによる交流電気伝導度の導出についての詳細は省略するが、その結果は次式で与えられる。

$$\sigma_{ac}(\omega) = C e^2 a^5 N_F^2 k T \omega \{ \ln(1/\tau_0 \omega) \}^4 \quad (4-10)$$

ここで、 C は定数、 a は局在波動関数の広がり、 N_F はFermi準位近傍の状態密度および τ_0 は特性緩和時間を表す。しかし、QMTモデルによる(4-10)式はアモルファス半導体の交流電気伝導度の実験結果との間に以下に示すような食い違いがみられた。QMTモデルより導き出される指数 s は温度依存性を示さず、また周波数の増加に伴い減少する傾向を示しているのに対して、実験結果における指数は温度および周波数依存性を持ち、温度の上昇にともない減少し周波数の増加とともに増加する傾向を示している。また、QMTモデルにおける交流電気伝導度は温度に比例する結果を与えるが、実験結果においてはそのような温度依存性は示していない。以上のようにQMTモデルは一般にアモルファス半導体の交流電気伝導度の説明には適用できなかった。そのため、新たなモデルとして、Correlated Barrier Hopping(CBH)モデルが提案された¹⁾¹⁴⁾。

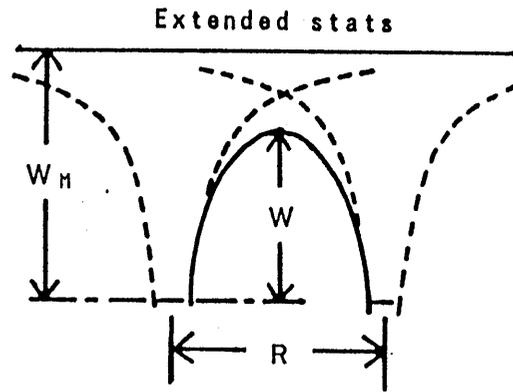


図4.2 CBHモデルにおける二つの荷電欠陥間の障壁
 クーロン相互作用により障壁の高さが低下する。ただし
 二つのサイト間のエネルギー差 Δ は無視した

CBHモデルは、キャリアがポテンシャル障壁をトンネルせず、古典的に越えることを仮定している。また、キャリアが越えなければならない障壁の高さは、図4.2に示すようにサイト間の作るクーロン・ポテンシャルの重なりによって低められる。そのため、障壁の高さ W はサイト間距離 R の関数として

$$W = W_H - \frac{q e}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r R} \quad (4-11)$$

で表される。ここで、 W_H は障壁の最高の高さでイオン化エネルギーに対応し、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は比誘電率および e は電子の電荷を表し、サイト間のエネルギー差 Δ は無視した。また、キャリアの電荷 q は $q = n e$ である。ここで n はホップする電子の数を表し、バイポーラロンでは $n = 2$ 、シングルポーラロンでは $n = 1$ である。緩和時間 τ は

$$\tau = \tau_0 \exp(W/k T) \quad (4-12)$$

である。ホッピングサイトの密度を N とするとランダムな分布に対して、 $P(\tau) d\tau$ は

$$P(\tau) d\tau = P'(R) dR = 4 \pi N R^2 dR \quad (4-13)$$

で与えられる。以上の(4-11)、(4-12)および(4-13)式を用いて(4-8)式を整理すると、

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{n \pi^2 N N_p \epsilon_0 \epsilon_r e^2 \omega}{3 k T} \int_0^\infty R^6 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{d\tau}{\tau} \quad (4-14)$$

となる。被積分関数 $\omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)$ は $\omega \tau = 1$ で鋭いピークを持ち、この近傍のみ積分に寄与するので、 δ 関数的に取り扱うことができる。また、

$$\int_0^{\infty} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{d\tau}{\tau} = \arctan(\omega \tau) \Big|_0^{\infty} = \pi / 2 \quad (4-15)$$

を用いると、(4-14)式から

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{n N^2 \pi^3 \epsilon_0 \epsilon_r}{12} \omega \left(\frac{n e^2}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \right)^6 \times [W_H - k T \ln(1 / \omega \tau_0)]^6 \quad (4-16)$$

が導き出される。ただし、ペア近似ではキャリア密度 N_p とサイトの密度 N とは

$$N_p = N / 2 \quad (4-17)$$

であることを用いた。また $W_H \gg k T$ のとき

$$\sigma(\omega) = A \times \omega^{1 - \beta} \quad (4-18)$$

$$\beta = 6 k T / W_H \quad (4-19)$$

$$A = \frac{n N^2 \pi^3 \epsilon_0 \epsilon_r}{12} \left(\frac{n e^2}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r W_H} \right)^6 \tau_0^\beta \quad (4-20)$$

となり、ベキ則が導出される。この式の指数は温度の上昇に伴い減少する温度依存性を示し、アモルファス半導体の交流電気伝導度を説明できる。

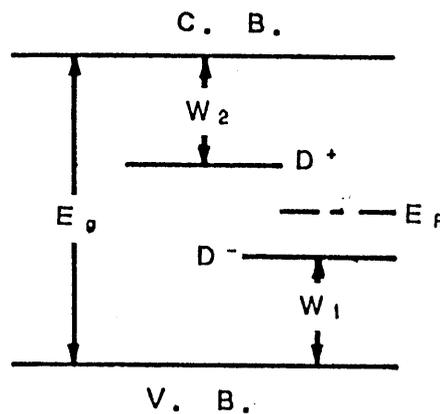


図4.3 荷電欠陥のエネルギー準位

ElliottやAdlerはテトラヘドラル系アモルファス半導体中の欠陥に関して、荷電欠陥 (D^+ , D^-)の方が中性欠陥 (D^0)よりもエネルギー的に安定であることを指摘し、水素化アモルファスシリコンの交流電気伝導もカルコゲナイド系の場合と同様にバイポーラロンのCBHモデルが適用可能であることを示した^{8), 15)}。またMottらによればバイポーラロンにおける最大障壁の高さ W_n は D^- サイトから二電子を開放するために必要なエネルギーで

$$W_n = E_g - W_1 + W_2 \simeq E_g \quad (4-21)$$

で与えられる¹⁶⁾。ただし、 E_g はバンドギャップ値、 W_1 は電子を価電子帯から D^0 に励起して D^- にするために必要なエネルギー、および W_2 は D^0 から伝導帯に電子を励起して D^0 を D^+ するために必要なエネルギーを表す (図4.3)。また、 W_1 と W_2 は一般にほぼ等しいと考えられている。

§ 4.2.3 拡張ペア近似モデル

ペア近似は、アモルファス半導体の交流電気伝導度のベキ則の周波数依存性を説明するために有用なモデルである。しかし、アモルファスシリコンやゲルマニウムの高温低周波領域における交流電気伝導度がベキ則からはずれ、低周波になるにつれて周波数依存性が小さくなり、直流電気伝導度に近づくことが報告されている^{6), 8)}。この振舞いを説明するためには、もはやペア近似は妥当ではない。すなわち、多重ホッピングを考慮することが必要である。多重ホッピングを考慮したモデルとして、連続時間ランダムウォーク (Continuous Time Random Walk ; CTRW)¹⁷⁾⁻²¹⁾ と拡張ペア近似 (Extended Pair Approximation ; EPA)²⁰⁾⁻²³⁾ がある。両モデルとも rate equation

$$\frac{df_m}{dt} = \sum_n [f_n (1 - f_m) R_{nm} - f_m (1 - f_n) R_{mn}] \quad (4-22)$$

を出発点にしている。ここで f_m および f_n はそれぞれサイト m および n における電子の占有確率、 R_{mn} および R_{nm} はそれぞれサイト m から n への遷移確率およびサイト n から m への遷移確率を表す。この式はペア近似における rate equation (4-3) 式とは異なり、全てのサイト間のキャリアの輸送を考慮している。CTRW法ではこの式をグリーン関数法を用いて解いている。EPAモデルでは摂動展開することによりMiller-Abrahamsの等価回路²⁶⁾に置き換え、電気伝導度を求め

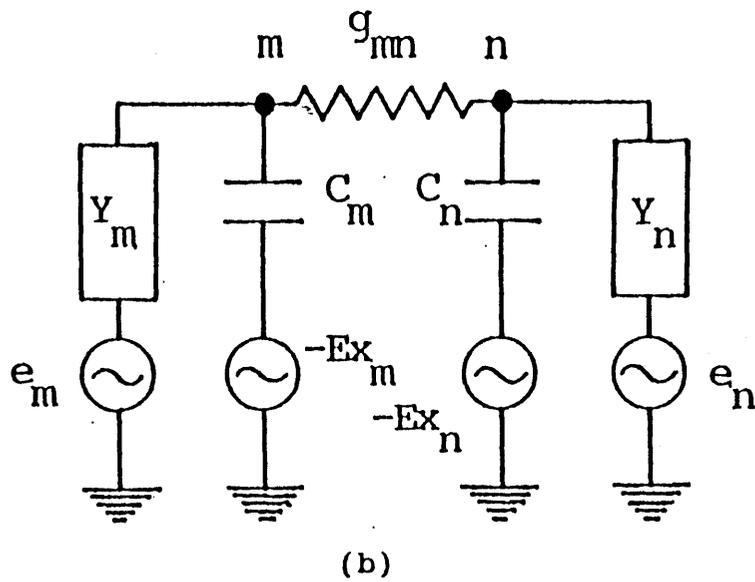
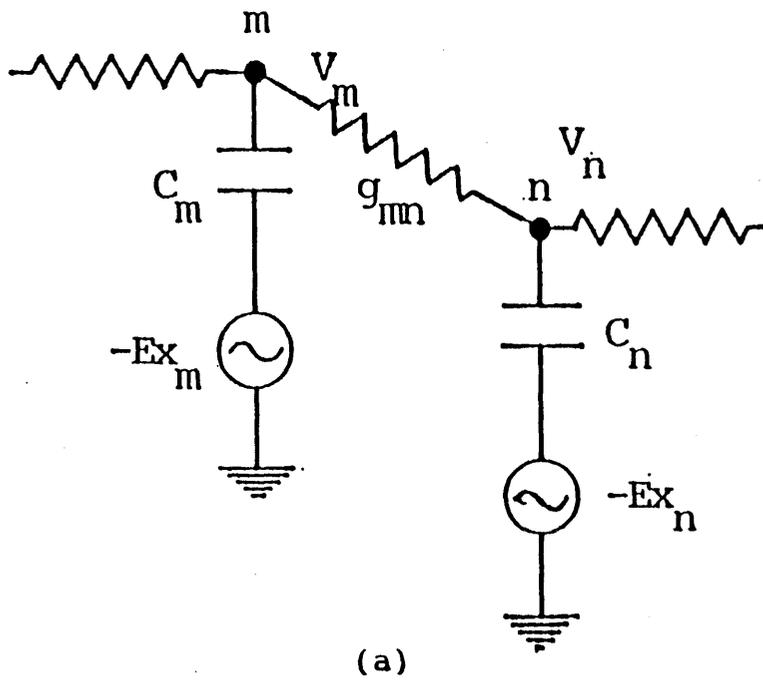


図4.3 (a) サイトmとn間のMiller-Abrahamsの等価回路 (b) 拡張ペア近似
 サイトmとn以外のサイトの影響はアドミッタンス Y_1 と Y_2 で表す。

ている。両モデルとも途中の解法は異なるが、同様な結果すなわちスケーリング則を導いている。以下にEPAについて説明する。

サイトmのエネルギー準位を ε_m 、印加電界Eによるエネルギー ε_m の摂動を U_m とする。遷移確率 R_{mn} は詳細バランスより、

$$R_{mn}/R_{nm} = \exp[(\varepsilon_m + U_m - \varepsilon_n - U_n)/kT] \quad (4-23)$$

の関係にある。電界を印加しないとき($U_m = 0$)、 f_m は熱平衡状態のFermi-Dirac分布関数

$$f_m^0 = [(1/2) \exp\{(\varepsilon_m - \zeta)/kT\} + 1]^{-1} \quad (4-24)$$

で与えられる。電界が印加されたとき($U_m \neq 0$)の占有確率 f_m を

$$f_m = f_m^0 - \frac{df_m^0}{d\varepsilon_m} \phi_m \quad (4-25)$$

とおく。ここで、 ϕ_m は化学ポテンシャル ζ の局所変化を表す。 U_m と ϕ_m を微小量とみなし、これらの一次の量をとると、(4-21)式は線形化されたrate equation

$$C_m \frac{d}{dt} (V_m + U_m e^{-1}) = \sum_n g_{mn} (V_n - V_m) \quad (4-26)$$

となる。ここで C_m は容量、 g_{mn} はサイトmとn間のコンダクタンスおよび V_m はサイトm上の電圧を表し、

$$C_m = -e^2 df_m^0 / d\varepsilon_m = (e^2 / kT) f_m^0 (1 - f_m^0) \quad (4-27)$$

$$g_{mn} = (e^2 / kT) f_m^0 (1 - f_n^0) R_{mn} \quad (4-28)$$

$$V_m = -[U_m + \phi_m] e^{-1} \quad (4-29)$$

で与えられる。(4-25)式の左辺はサイトm上の電荷の時間変化を示しており、サイトmとn間に流れる電流は $g_{mn}(V_m - V_n)$ なので右辺はサイトmから流れ出る電流を表す。すなわち(4-26)式は、図4.4(a)に示すMiller-Abrahamsの等価回路に対するKirchhoffの式を表している。ただし、図4.4(a)中の $-E x_m$ は印加電界Eによる効果を表す電圧源で、 $E x_m = U_m$ である。この回路における伝導度は

$$\sigma = - \sum_m \sum_n g_{mn} V_{mn} x_{mn} / (2 \Omega E) \quad (4-30)$$

である。ここで V_{mn} および x_{mn} はそれぞれサイトmとn間の電圧差およびサイト間距離を表し、和は体積 Ω 中に存在するサイトについて行う。(4-25)式を解くことにより電気伝導度(4-29)が求められる。

しかし、(4-26)式を解くことは難しいため、サイトmとnへの他のサイトから

の影響をアドミッタンス Y_m と Y_n 、また電圧源を e_m および e_n で表すことにより
 図4.4(b)に示す等価回路が得られ簡単化できる。これが拡張ペア近似である。図
 4.4(b)の回路からサイト m と n 間の電圧の差 V_{mn} は

$$V_{mn} = -E x_{mn} / Z g_{mn} \quad (4-31)$$

$$Z = 1/g_{mn} + 1/(Y_m - i\omega C_m) + 1/(Y_n - i\omega C_n) \quad (4-32)$$

である。(4-32)式から明らかなように周波数が零に近づくとつれて多重ホッピングが支配的になり、交流電気伝導度は直流電気伝導度の値に近づいていく。一方周波数が大きくなると他のサイトによる効果を示すアドミッタンスは無視できるようになり、EPAモデルはペア近似と等価になる。SummerfieldはEPAモデルからスケーリング則

$$\sigma(\omega)/\sigma(0) = f(e^2\omega/\sigma(0)kT) \quad (4-33)$$

$$f(x) = 1 + x^n \quad (4-34)$$

を導いている²⁴⁾²⁵⁾。また、指数 n は実験結果より、 $n=0.725$ であると報告されている²⁴⁾。

§ 4.2.4 Trap-release モデル

電極金属と半導体との界面における交流応答として、Schottky障壁を基にした trap-releaseモデルがある²⁷⁾。このモデルは、図4.5に示したようなSchottky障壁領域内の深い準位と伝導帯との間の電子のやりとりによる応答を表している。このモデルにおける応答は一種のペア応答とみなすことができ、Debye型である。緩和時間 τ は電子の伝導帯への熱励起により

$$\tau = \tau_0 \exp([E_r + eV(x)]/kT) \quad (4-35)$$

で与えられる。ここで、 E_r はバルク中の伝導帯の底 E_c から計ったFermi準位 E_F の位置、 $V(x)$ は障壁のポテンシャル分布および τ_0 は特性緩和時間を表す。Fermi準位近傍における状態密度 N_F は空間・エネルギー的に一様とすると

$$V(x) = V_s \exp(-x/L) \quad (4-36)$$

で与えられる。ここで V_s は界面でのポテンシャル、 L はDebye長

$$L = (1/e)(\epsilon_0 \epsilon_r / N_F)^{1/2} \quad (4-37)$$

である。交流電界を印加した時、 V_s が dV_s だけ摂動を受けたとする。摂動 dV_s によって障壁から開放される電荷量、あるいは障壁へ導入される電荷量 dQ を計算す

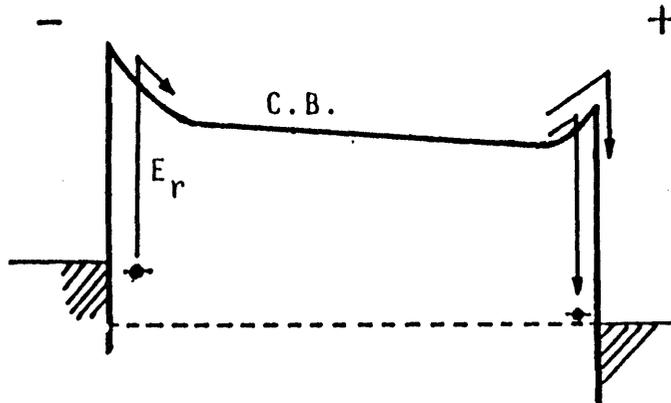


図4.5 Trap-release モデル

ることによりコンダクタンスが求められる。

$$\begin{aligned}
 G_s(\omega) &= \omega \cdot \text{Im} \left\{ \frac{dQ}{dV_s} \right\} = e^2 N_F S \int_0^{\infty} \exp(-x/L) \frac{\omega^2 \tau(x)}{1 + \omega^2 \tau^2(x)} dx \\
 &= e^2 N_F (kT / eV_s) \omega S \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{\tau d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \\
 &= \omega e N_F k T S [\tan^{-1}(\omega \tau_2) - \tan^{-1}(\omega \tau_1)] \quad (4-38)
 \end{aligned}$$

ここで、 Im は虚数部をとることを表し、 S は電極面積で、 τ_1 および τ_2 はそれぞれ、

$$\tau_1 = \tau_p \exp(E_r / kT) \quad (4-38)$$

$$\tau_2 = \tau_p \exp([E_r - eV_s] / kT) \quad (4-40)$$

である。ここで $eV_s \ll kT$ のとき

$$G(\omega) = e^2 N_F L \omega \frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \quad (4-41)$$

となる。Shimakawaらは緩和時間 τ が分布していることを考慮して、

$$\begin{aligned}
 &G(\omega) / \omega \\
 &= (e/2) \cdot (\epsilon_r \epsilon_0 N_f)^{1/2} S \frac{\sin(\beta \pi / 2)}{\cos(\beta \pi / 2) + \cosh(\beta \ln \omega \tau)} \quad (4-42)
 \end{aligned}$$

を導き、 $a-Si:H$ 膜の交流特性を説明している⁷⁾。ここで β は0から1との間の定数を示すCole-Coleパラメータで緩和時間の分布の程度を表す。

§ 4.3 実験方法

試料はANELBA製のプラズマCVD装置(PED-301)を用いて作製した。膜作製条件は表4.1に示す。膜厚は約 $1\mu\text{m}$ である。試料形状は、下部電極、上部電極とも真空蒸着したマグネシウム電極を有するサンドウィッチ型である。

交流電気伝導の測定には、交流ブリッジ(General Radio 1616)を用いて周波数 $10-10^4\text{Hz}$ の範囲における容量とコンダクタンスを、LCRメータ(YHP製4274A)を用いて 10^2-10^5Hz の範囲における容量と誘電正接($\tan\delta$)を測定し、交流電気伝導度を算出した。また振動容量型電位計(VRE)(Takeda-Riken TM-84M)を用いて直流電気伝導を測定した。印加電圧は電界が 10^3V/cm 程度になるように設定した。その理由はこの電界領域において電流がオーム則を満たしているからである。測定温度範囲は 80K から 380K である。また、測定はすべて暗中、 10^{-3}Torr 程度の真空中において行った。

表4.1 膜作製条件

Gas Flow Rate : $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$	10SCCM
H_2	90SCCM
Gas Pressure	800mTorr
RF Power	90W(0.29Wcm^{-2})
Substrate Temperature	300°C

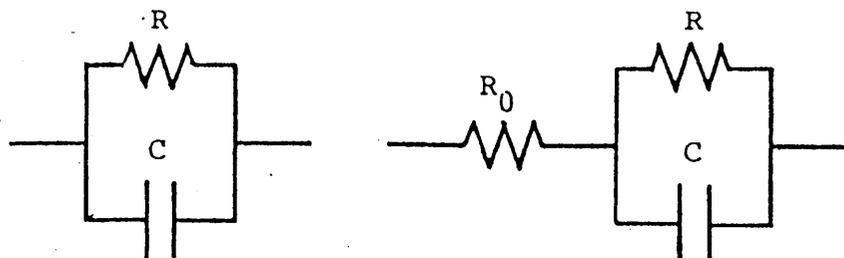


図4.6 試料の等価回路 (a)電極抵抗がない場合 (b)電極抵抗がある場合

測定された交流電気伝導度の実部と虚部は、図4.6(a)に示したように試料を抵抗とコンデンサーの並列接続とみなして算出される。実際には図4.6(b)に示すように電極やリード線の抵抗の影響を受ける場合がある。この場合、測定される容量 C_{app} 、コンダクタンス G_{app} および誘電正接 $(\tan \delta)_{app}$ は

$$C_{app} = \frac{R^2 C}{(R_0 + R)^2 + (\omega C R)^2 R_0^2} \simeq C \quad (4-43)$$

$$G_{app} = \frac{(R_0 + R) + (\omega C R)^2 R_0}{(R_0 + R)^2 + (\omega C R)^2 R_0^2} \simeq G + \omega^2 C^2 R_0 \quad (4-44)$$

$$(\tan \delta)_{app} = \frac{(R_0 + R) + (\omega C R)^2 R_0}{\omega R^2 C} \simeq \tan \delta + \omega C R_0 \quad (4-45)$$

となる。ここで、 R_0 は電極抵抗値、 R は試料の抵抗値および C は試料の容量を表す。電極抵抗 R_0 は試料抵抗 R と比べると非常に小さいので、上記のように近似される。ここで G は試料のコンダクタンスを表す。例えば $R_0 \sim 10 \Omega$ 、 $C \sim 1 \text{ nF}$ 、 $\omega \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ とすると、 $\omega C R_0$ は 10^{-4} 程度になり、試料の誘電正接と同じオーダーを示し電極抵抗の影響は無視できなくなる。このように高周波数領域において測定が電極抵抗の影響を受けている場合がありうるので、誘電正接が周波数に比例あるいはコンダクタンスが周波数の二乗に比例している結果は考察から除外した。

§ 4.4 実験結果および検討

§ 4.4.1 欠陥準位間ホッピング

図4.7はシリコン組成0.49の $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_{x-1-x}$: H 膜の交流電気伝導度の周波数依存性を示す。85Kから356Kの全ての測定温度範囲において、多くのアモルファス半導体と同様にベキ則で表される周波数依存性を示している。このことはペア近似に基づくモデルによる説明が可能なことを示唆している。さらに曲線の傾き(指数)は高温になるにつれて小さくなっている。また周波数が高くなるにつれて大きくなっている。このことから、このシリコン組成の膜の交流電気伝導機構はQMTモデルでは説明できない。そのため、CBHモデルによる説明を試みた。

図4.8は図4.7をプロットしなおした図で、交流電気伝導の温度依存性を示す。実線はサイトの密度 $N = 8.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、最大障壁の高さ $W_n = 0.77 \text{ eV}$ および特性緩和時間 $\tau_0 = 2.0 \times 10^{-9} \text{ sec}$ のときのCBHモデルの理論式((4-16)式)を表す。またキャリアは二電子ホッピングのバイポーラロン ($n=2$) とした。比誘電率は $\epsilon_r = 6$ 。

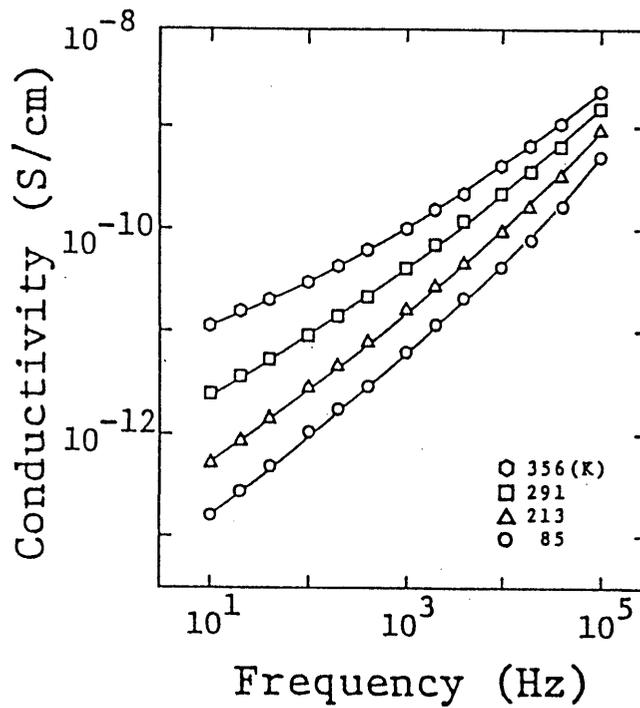


図4.7 a-Si_xC_{1-x}:H (x=0.49)膜の交流電気伝導度

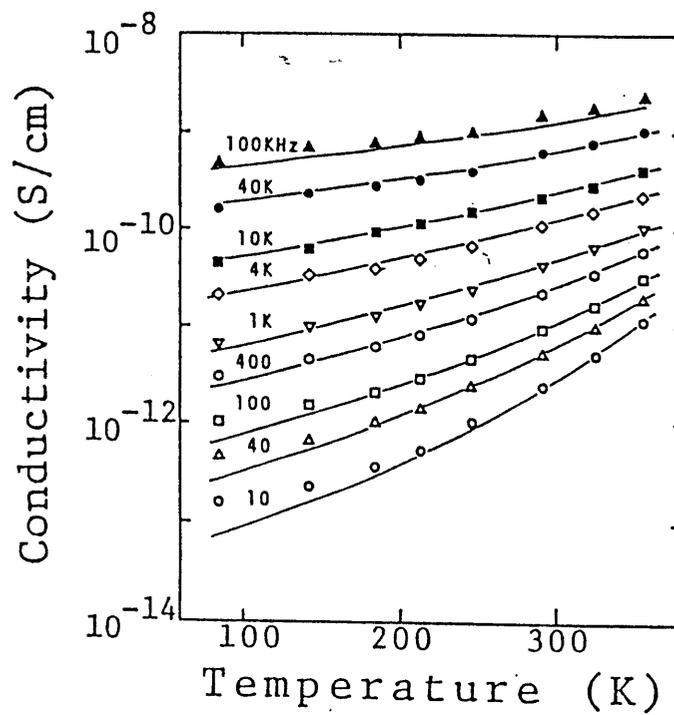


図4.8 a-Si_xC_{1-x}:H (x=0.49)膜の交流電気伝導度の温度依存性
実線はCBHモデルによる理論曲線を表す。

1を用いた。これは交流電気伝導測定の際に同時に得られた容量Cより、

$$\epsilon_r = C d / \epsilon_0 S \quad (4-46)$$

の関係を用いて求めた。ここでdは膜厚、Sは電極面積および ϵ_0 は真空の誘電率である。図4.8からわかるように、ほぼ全測定温度範囲において実験値と理論曲線とが一致しており、シリコン組成0.49の膜の交流電気伝導はCBHモデルにより説明できる。

図4.9はシリコン組成0.63の $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜の交流電気伝導度の周波数依存性を示す。この膜の交流電気伝導度もベキ則で表される周波数依存性を示す。周波数が 10^4 Hz付近以上で傾きが急激に大きくなり、傾きはほぼ2となる。これに関しては電極抵抗の影響を受けていると考えられるために考察から除外した。図4.10は図4.9をプロットしなおした図で、交流電気伝導度の温度依存性を示す。図4.10中の実線は $N=9.4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、 $W_H=0.93 \text{eV}$ 、 $\tau_0=1.4 \times 10^{-9} \text{sec}$ および $\epsilon_r=6.3$ のときのCBHモデルの理論曲線を示す。この膜に関しても全測定温度範囲において測定値とモデルとの一致がみられ、CBHモデルにより説明できる。

図4.11はシリコン組成0.72の $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜の交流電気伝導度の周波数依存性を示す。291K以下の温度領域において、ベキ則に従う周波数依存性を示している。図4.12は図4.11をプロットしなおした図で、交流電気伝導度の温度依存性を示す。図4.11中の実線は $N=2.4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、 $W_H=1.33 \text{eV}$ 、 $\tau_0=3.9 \times 10^{-9} \text{sec}$ および $\epsilon_r=7.3$ のときの理論曲線を示す。291K以下の温度領域において測定値と理論曲線値と一致しており、この温度領域における交流電気伝導はCBHモデルによる説明が可能である。しかし、326K以上の温度領域において測定値は理論曲線からはずれている。また、図4.10から明らかなように、326K以上の高温領域において周波数が低くなるにつれてベキ則からはずれいき、周波数依存性が小さくなっている。このことからCBHモデルと一致しないことが予測される。しかし、交流電気伝導度がベキ則の周波数依存性からはずれる高温低周波領域においても、局在準位間の電子のホッピングによる伝導が支配的であると考えられる。そのため、多重ホッピングを考慮している拡張ペア近似を適用した。

図4.13はシリコン組成0.72の $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜の規格化された電気伝導度 $\sigma(\omega)/\sigma(0)$ を還元周波数 $e^2\omega/\sigma(0)kT$ に対してプロットした図である。測定結果は一つの曲線上に乗っており、スケーリング則(4-33)式を満たしている。以上

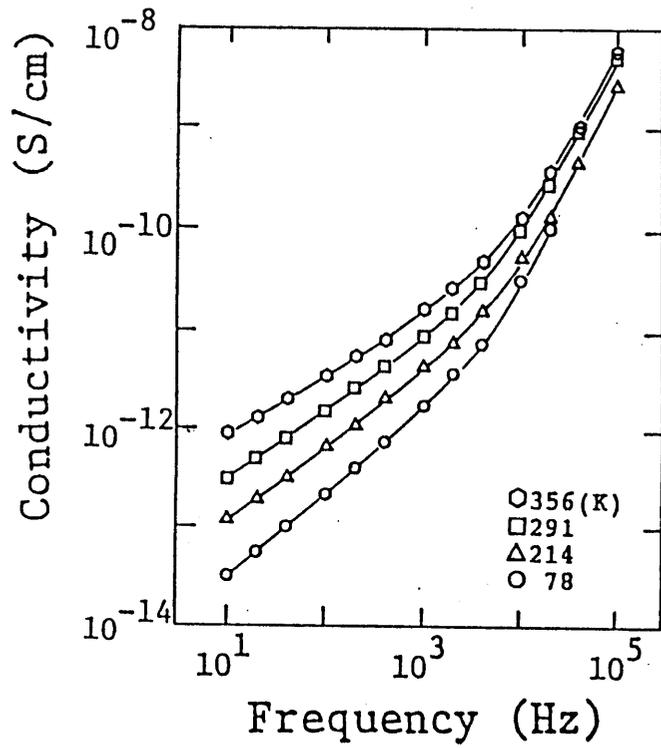


図4.9 a-Si_xC_{1-x}:H (x=0.63)膜の交流電気伝導度

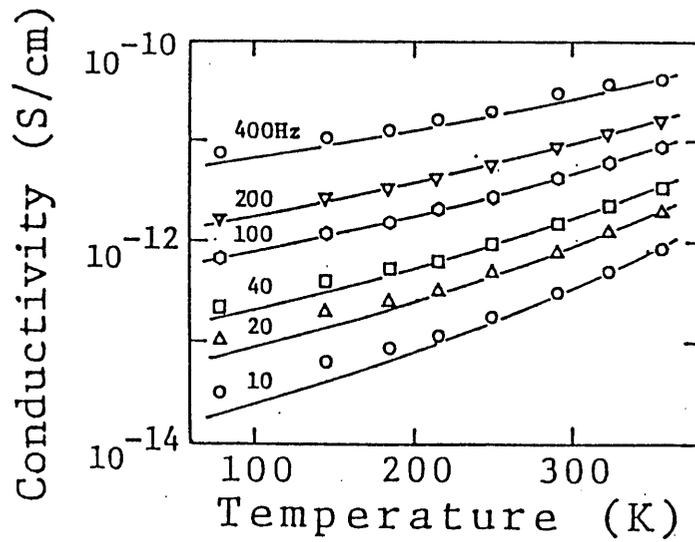


図4.10 a-Si_xC_{1-x}:H (x=0.63)膜の交流電気伝導度の温度依存性
実線はCBHモデルによる理論曲線を表す。

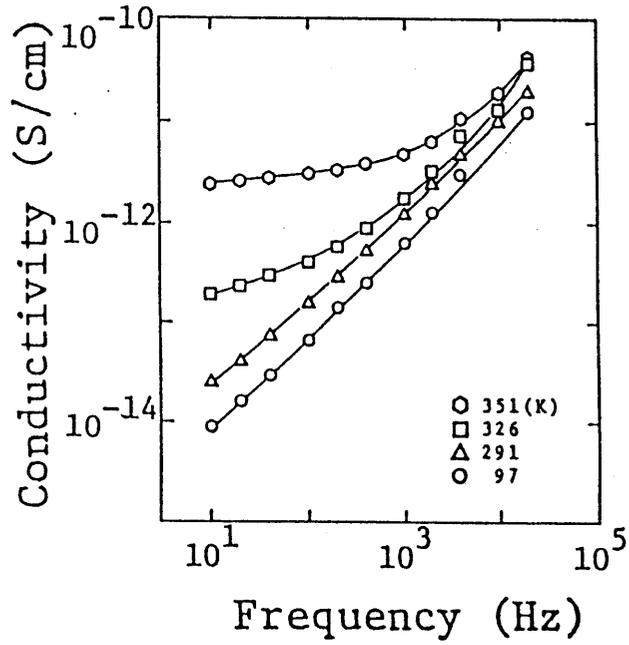


図4.11 a-Si_xC_{1-x}:H (x=0.72)膜の交流電気伝導度

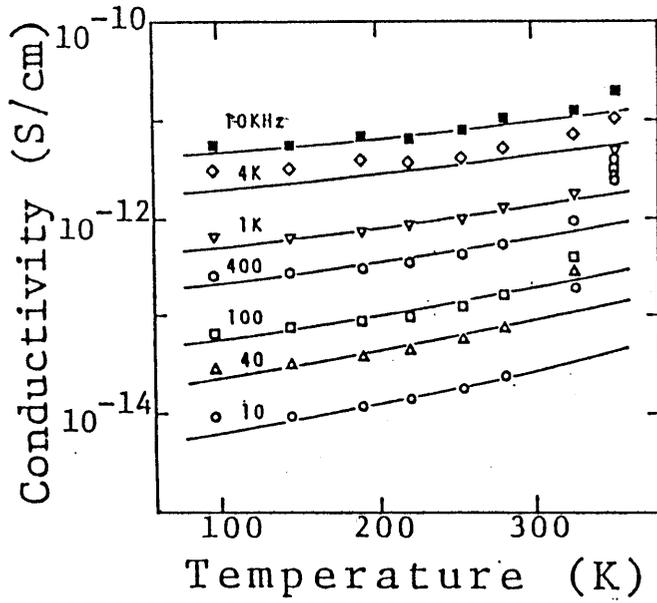


図4.12 a-Si_xC_{1-x}:H (x=0.72)膜の交流電気伝導度の温度依存性
実線はCBHモデルによる理論曲線を表す。

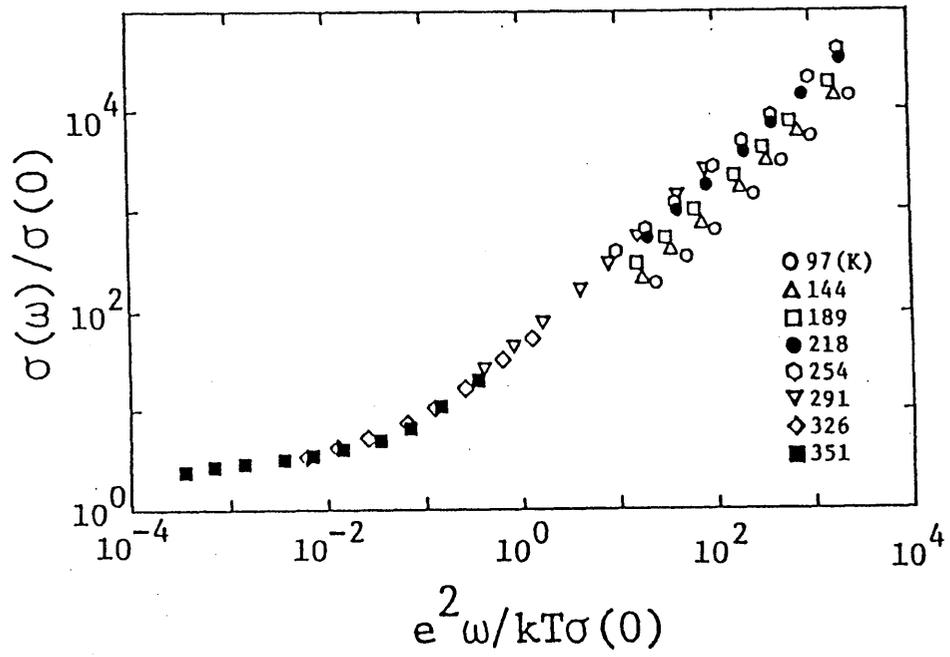


図4.13 a-Si_xC_{1-x}:H (x=0.72)膜の規格化伝導度の還元周波数依存性

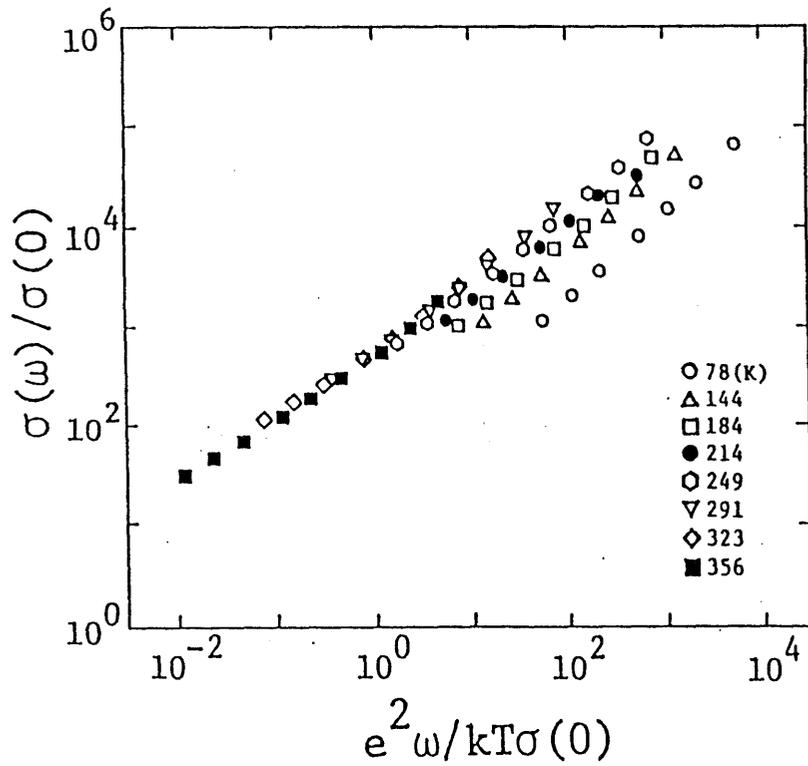


図4.14 a-Si_xC_{1-x}:H (x=0.63)膜の規格化伝導度の還元周波数依存性

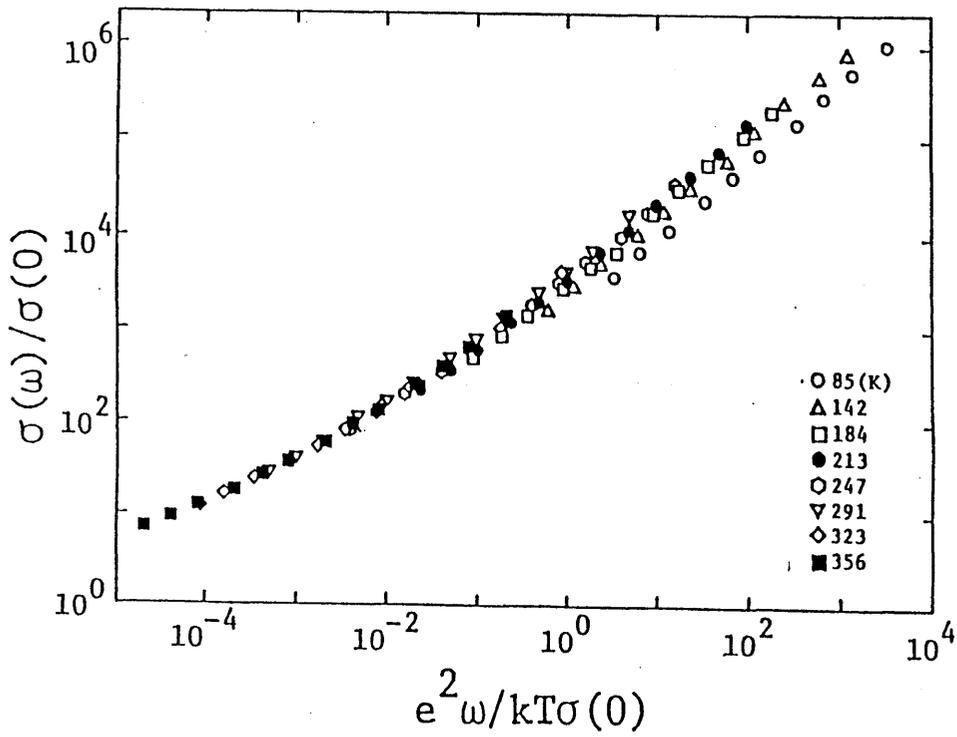


図4.15 a-Si_xC_{1-x}:H (x=0.49)膜の規格化伝導度の還元周波数依存性

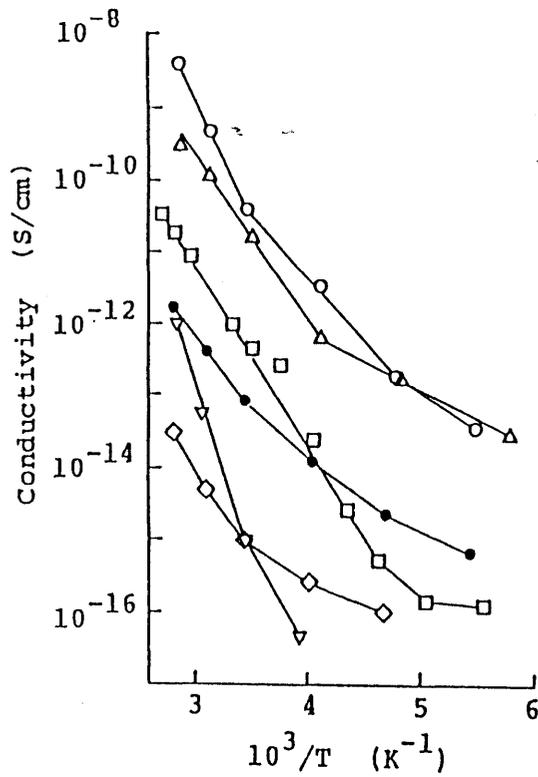


図4.16 a-Si_xC_{1-x}:H膜の直流電気伝導度の温度依存性
 ○: x=1.00 △: x=0.93 □: x=0.82 ▽: x=0.72 ◇: x=0.63 ●: x=0.49

のことから、シリコン組成0.72の $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜の交流応答は局在準位間の電子のホッピング過程によるものであり、低温領域における伝導過程は電子の一对のサイト間のみの移動によるものであるが、高温領域においては多重ホッピング過程が支配的になっている。

図4.14および図4.15はシリコン組成がそれぞれ0.63および0.49の $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜の規格化された電気伝導度の還元周波数依存性を示す。両図ともスケリング則を満たしている。このことから、シリコン組成0.63および0.49の $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜の交流電気伝導は欠陥準位間の電子のホッピングによるものであることを示唆している。ただし、図4.13と図4.14において還元周波数が大きい領域における測定値がユニバーサルカーブから右の方にずれている。しかしながら、この領域でも $\sigma(\omega)/\sigma(0)$ 対 $e^2\omega/\sigma(0)kT$ 曲線の傾きはほぼ一致している。従って、低温領域において直流電流が非常に小さく、 $10^{16}S/cm$ 以下の直流電気伝導度が正確に測定できなかったため、見かけ上カーブが右にずれていると考えられる(図4.16)。

表4.2 CBHモデルにより評価したホッピングサイトの密度 N 、最大障壁の高さ W_H 、特性緩和時間 τ_0 。比誘電率 ϵ_r は容量から、光学バンドギャップ $E_{g,opt.}$ は光吸収から求めた。

x	$N(cm^{-3})$	$W_H(eV)$	$\tau_0(sec)$	ϵ_r	$E_{g,opt.}(eV)$
0.72	2.4×10^{18}	1.33	3.9×10^{-9}	7.3	2.09
0.63	9.4×10^{17}	0.93	1.4×10^{-9}	6.3	2.22
0.49	8.4×10^{17}	0.77	2.0×10^{-9}	6.1	2.44

表4.2はシリコン組成が0.72、0.63および0.49の $a-Si_xC_{1-x}$:H膜の交流電気伝導度をCBHモデルによって評価した際のパラメータを示す。交流伝導から求めた欠陥密度 N はESRから求めた $a-Si_xC_{1-x}$:H ($0.5 < X < 0.7$)膜のスピン密度 $N_s = 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (26)と同程度の値であることから、妥当な値を示していると考えられる。最大障壁の高さ W_H については(4-21)式よりバンドギャップにほぼ等しいと考えられているが、光吸収係数の T_{auc} プロットから求めた光学バンドギャップ $E_{g, opt.}$ が2.44eV ($x=0.49$)、2.22eV ($x=0.63$)および2.09eV ($x=0.72$)であるのに対して、カーブフィッティングにより求めた W_H の値はそれぞれ0.77eV、0.93eVおよび1.33eVであり、 W_H と光学バンドギャップの値とかなりの差がある。 W_H に関しては検討の余地が残されている。

§ 4.4.2 界面緩和

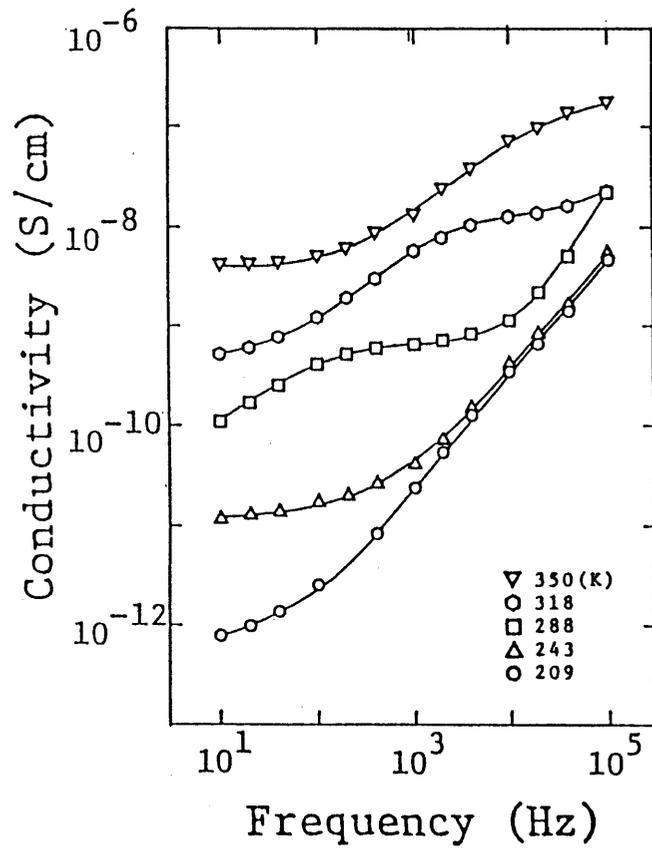
図4.17は $a-Si$:H膜の交流電気伝導度および容量の周波数依存性を示す。280Kの温度領域において交流電気伝導度に分散がみられる。また容量は250K以下の温度領域において周波数に依存せず一定の値であるのに対して、280K以上の温度領域において、低周波になるにつれ容量が増加している。350Kにおける容量から求めた比誘電率は10から100以上の値を示し、このことからバルクの効果を表しているとは考えられず、界面緩和によるものと考えられる。この結果をtrap-releaseモデルにより説明を試みた。

図4.18は図4.17で示した $a-Si$:H膜の G/ω 対 f プロットを示す。また実線はFermi準位近傍の状態密度 $N_r = 4.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ 、伝導帯の底から計ったFermi準位の位置 $E_r = 0.82 \text{ eV}$ および特性緩和時間 $\tau_0 = 1.2 \times 10^{-16} \text{ sec}$ のときの理論式(4-37)の計算結果を示す。また、Cole-Coleパラメータ β の値は、

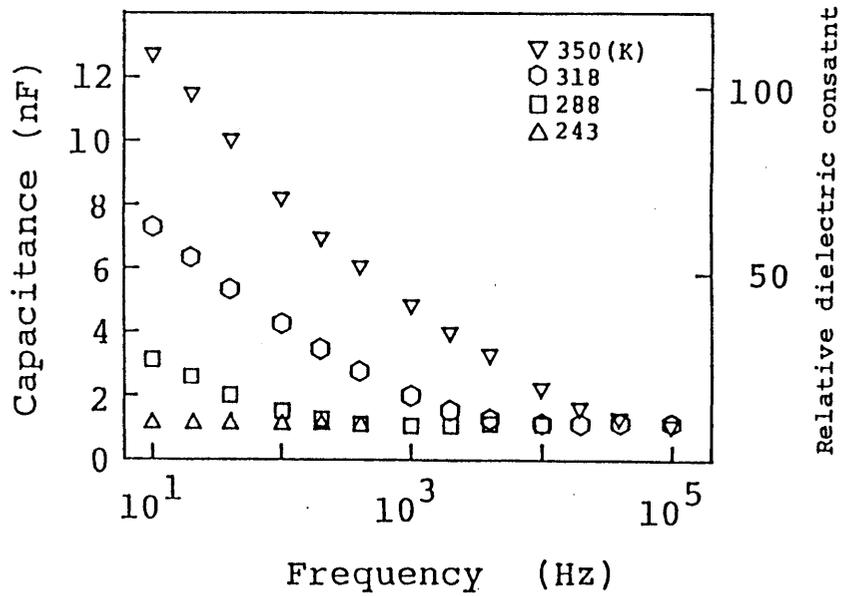
$$\epsilon_r' = dC / \epsilon_0 S \quad (4-47)$$

$$\epsilon_r'' = dG / \epsilon_0 S \omega = dC \tan \delta / \epsilon_0 S \quad (4-48)$$

をCole-Coleプロットすることにより求めた値 $\beta = 0.74$ (図4.19)を、比誘電率 ϵ_r は高周波または低温領域における容量から求めた値 $\epsilon_r = 9.2$ を用いた。図4.18に示すように280K以上の温度領域における分散ピーク部分については、理論値と実験値が一致しており、trap-releaseモデルにより説明できる。低周波側領域において測定値が理論曲線からずれて大きくなっているのは、直流電気伝導による影響



(a)



(b)

図4.17 a-Si:H膜の交流電気伝導度(a)および容量(b)の周波数依存性

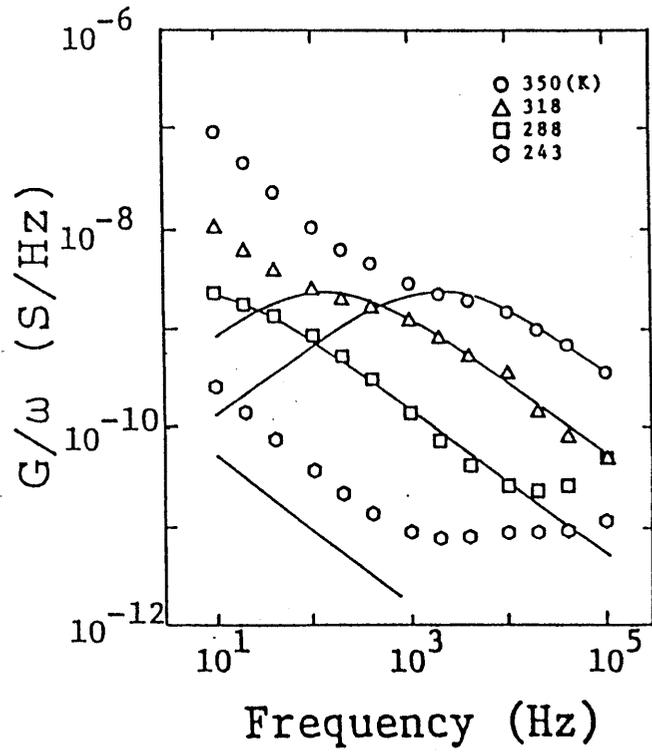


図4.18 a-Si:H膜の G/ω - f プロット
 実線はtrap-releaseモデルに基づく理論曲線を表す。

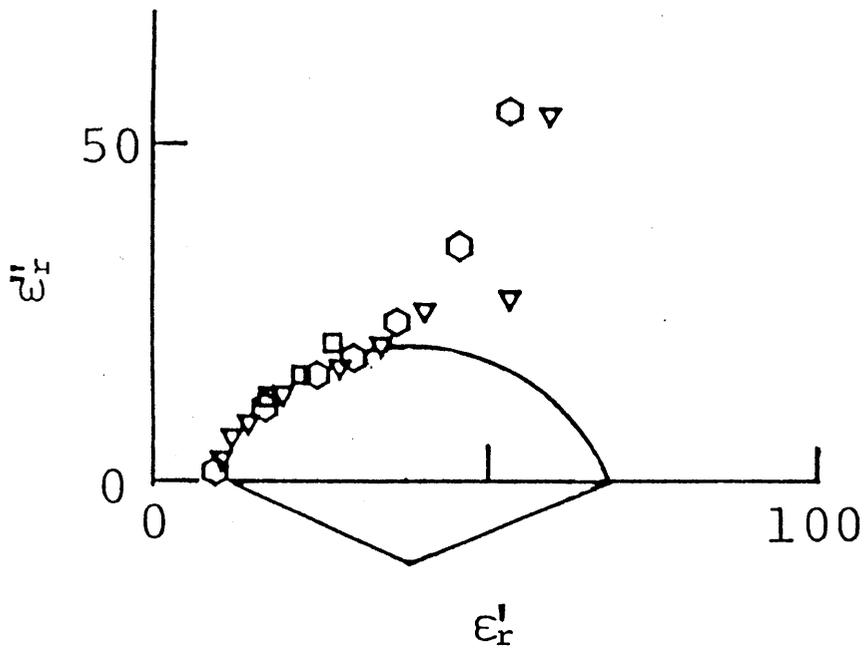
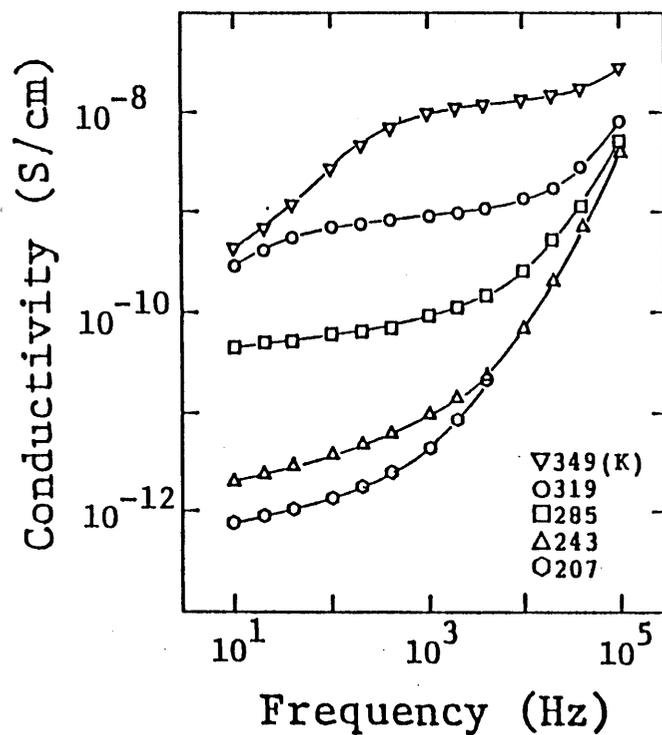
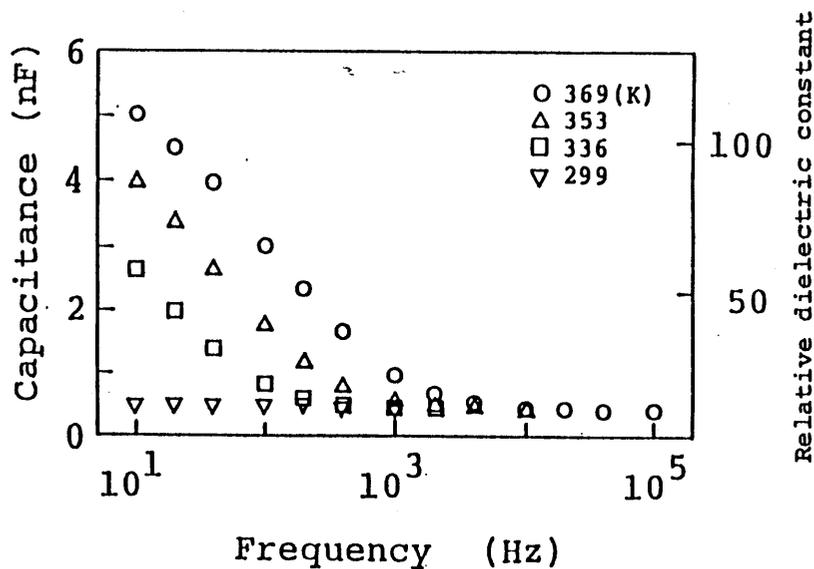


図4.19 a-Si:H膜のCole-Cole(ϵ_r'' - ϵ_r')プロット

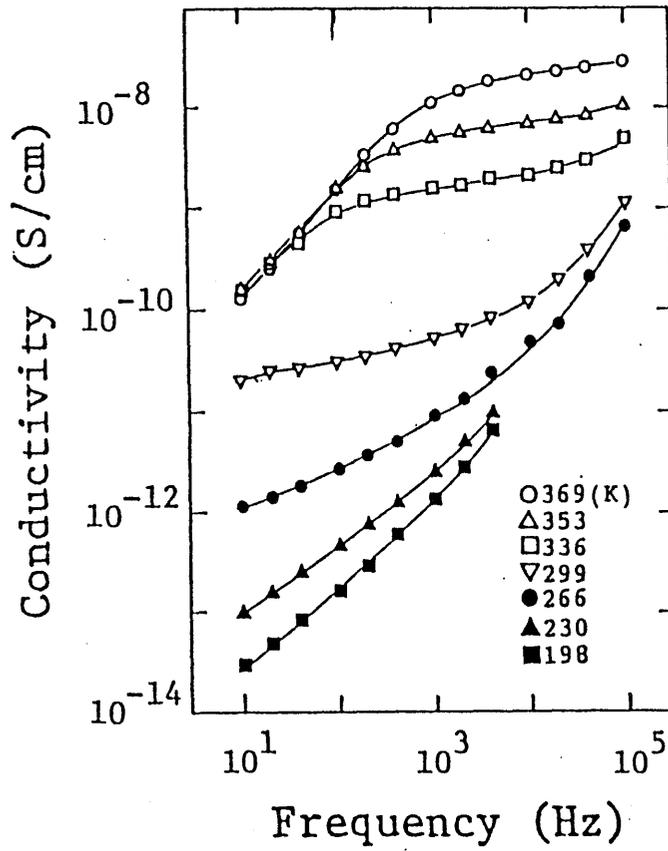


(a)

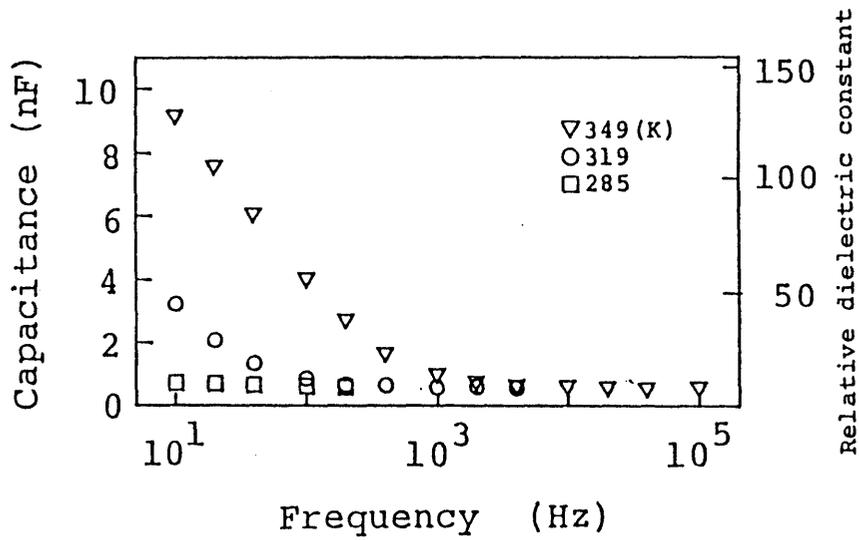


(b)

図4.20 a-Si_xC_{1-x}:H (x=0.93)膜の交流電気伝導度(a)および容量(b)の周波数依存性



(a)



(b)

図4.21 a-Si_xC_{1-x}:H (x=0.82)膜の交流電気伝導度(a)および容量(b)の周波数依存性

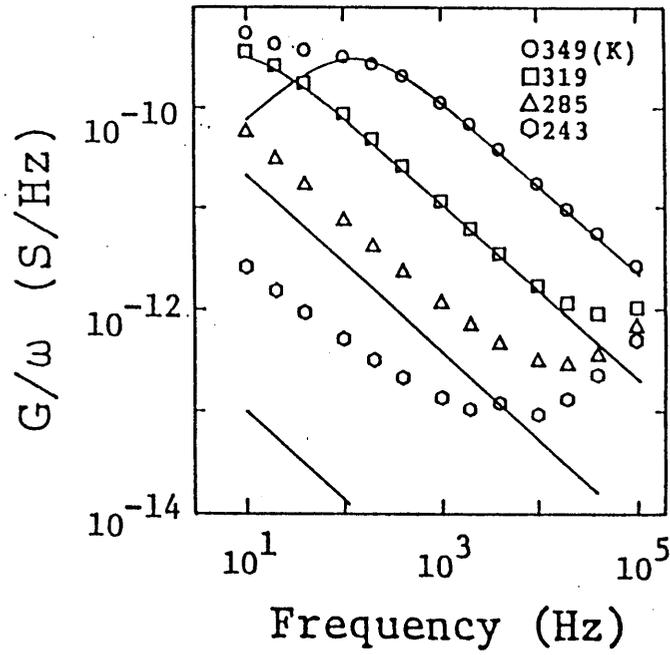


図4.22 a-Si_xC_{1-x}:H (x=0.93)膜のG/ω-fプロット
実線はtrap-releaseモデルに基づく理論曲線を表す。

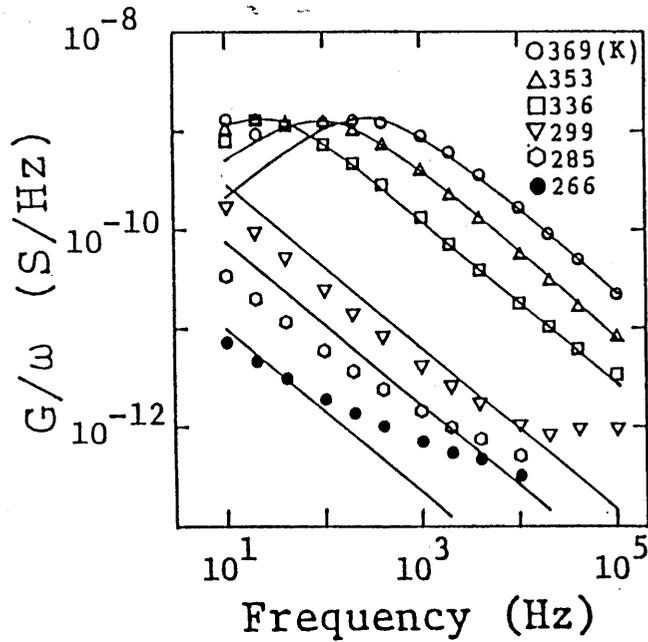


図4.23 a-Si_xC_{1-x}:H (x=0.82)膜のG/ω-fプロット
実線はtrap-releaseモデルに基づく理論曲線を表す。

を表している。また、250K以下の温度領域において理論値は測定値よりも小さくなっているため、この温度領域における交流電気伝導は界面の効果によるものではなく、バルクの緩和を表していると考えられる。

図4.20および図4.21はそれぞれシリコン組成0.93および0.82の $a-Si_xC_{1-x}$:H膜の交流電気伝導度と容量の周波数依存性を示す。この二種類の膜についても高温領域において交流電気伝導度に分散がみられた。また、容量は低周波になるにつれて増大し、容量から計算した比誘電率は100以上の値を示している。これらの結果を $a-Si$:H膜の結果と同様にtrap-releaseモデルにより評価した。この結果を図4.22と図4.23に示す。実線は(4-37)式より求めた理論曲線を示す。このときのパラメータを表4.3に示す。二種類の膜とも高温領域において測定値と理論曲線は一致しており、trap-releaseモデルにより説明できる。

表4.3において示してある E_r と $E_{g,opt.}$ との比較から、シリコン組成が0.8以上の膜のFermi準位はほぼバンドギャップ中央にあると結論される。 $a-Si$:H膜のFermi準位が約0.8eVであり、またFermi準位近傍の状態密度が $10^{16}cm^{-3}eV^{-1}$ のオーダーであることが報告されている²⁸⁾。このことから、trap-releaseモデルから求めた表4.3中のパラメータは妥当な値であると考えられる。

表4.3 trap-release モデルにより評価したホッピングサイトの密度 N_t 、最大障壁の高さ W_H 、特性緩和時間 τ_p 。 β はCole-Coleプロットから、比誘電率 ϵ_r は低温あるいは高周波における容量から、光学バンドギャップ $E_{g,opt.}$ は光吸収から求めた。

x	$N_t (cm^{-3}eV^{-1})$	$E_r (eV)$	$\tau_p (sec)$	ϵ_r	β	$E_{g,opt.} (eV)$
1.00	4.2×10^{16}	0.82	1.2×10^{-16}	9.2	0.74	1.73
0.93	5.0×10^{16}	0.88	2.4×10^{-16}	8.1	0.88	1.83
0.82	5.9×10^{16}	0.89	3.4×10^{-16}	8.9	0.86	1.88

このようにシリコン組成が0.8以上の $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜の高温領域における交流特性は trap-release モデルにより説明できる。しかしながら、この組成領域の $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜の低温領域における実験結果は理論曲線と比較すると大きな値を示しており、trap-release モデルによる説明はできない。この低温領域の交流電気伝導は界面緩和によるものではなく、バルク内の緩和過程であると考えている。しかし、低温領域の交流電気伝導度はベキ則の周波数依存性を示しているが、以下の理由から CBH モデルでは説明できない。すなわち、測定結果から求めたベキ則の指数が1あるいは1より僅かに大きい値を示しており、CBH モデルから予想される値が1より小さいという結果と一致しない。また低温領域における交流電気伝導がほとんど温度に依存しないこともCBH モデルでは説明できない。QMT モデルにおける交流電気伝導度は温度に比例する依存性を示すので、このシリコン組成および温度領域の交流電気伝導はQMT モデルでも説明できず、今後検討する必要がある。

§ 4.5 まとめ

水素化アモルファス炭化シリコンの交流電気伝導を測定し、その結果を用いて局在準位について評価を行った。

シリコン組成が0.5から0.8の $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜の交流電気伝導は電子の局在準位間のホッピングによる応答であることが分かった。特に、シリコン組成が0.5から0.7の領域の膜の交流電気伝導度は全測定温度領域においてベキ則に従う周波数依存性を示し、この結果はペア近似を基にした Correlated Barrier Hopping モデルによって説明できる。CBH モデルにより評価した局在準位密度は $10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。しかし、ペアサイト間の最大の障壁の高さ W_H に関しては理論との食い違いがみられ、今後さらに検討を要する。また、シリコン組成が0.7から0.8の領域の膜の交流電気伝導度は約300K以下の温度領域において、ベキ則に従う周波数依存性を示し、CBH モデルにより説明できる。しかし、約300K以上の温度領域において低周波になるにつれてベキ則からはずれ、周波数依存性が小さくなる。この高温低周波領域において、もはやペア近似は妥当ではなく、電子の多重ホッピングが支配的になっている。この結果は多重ホッピングを考慮しており、ペア近似を包括している拡張ペア近似により説明できる。

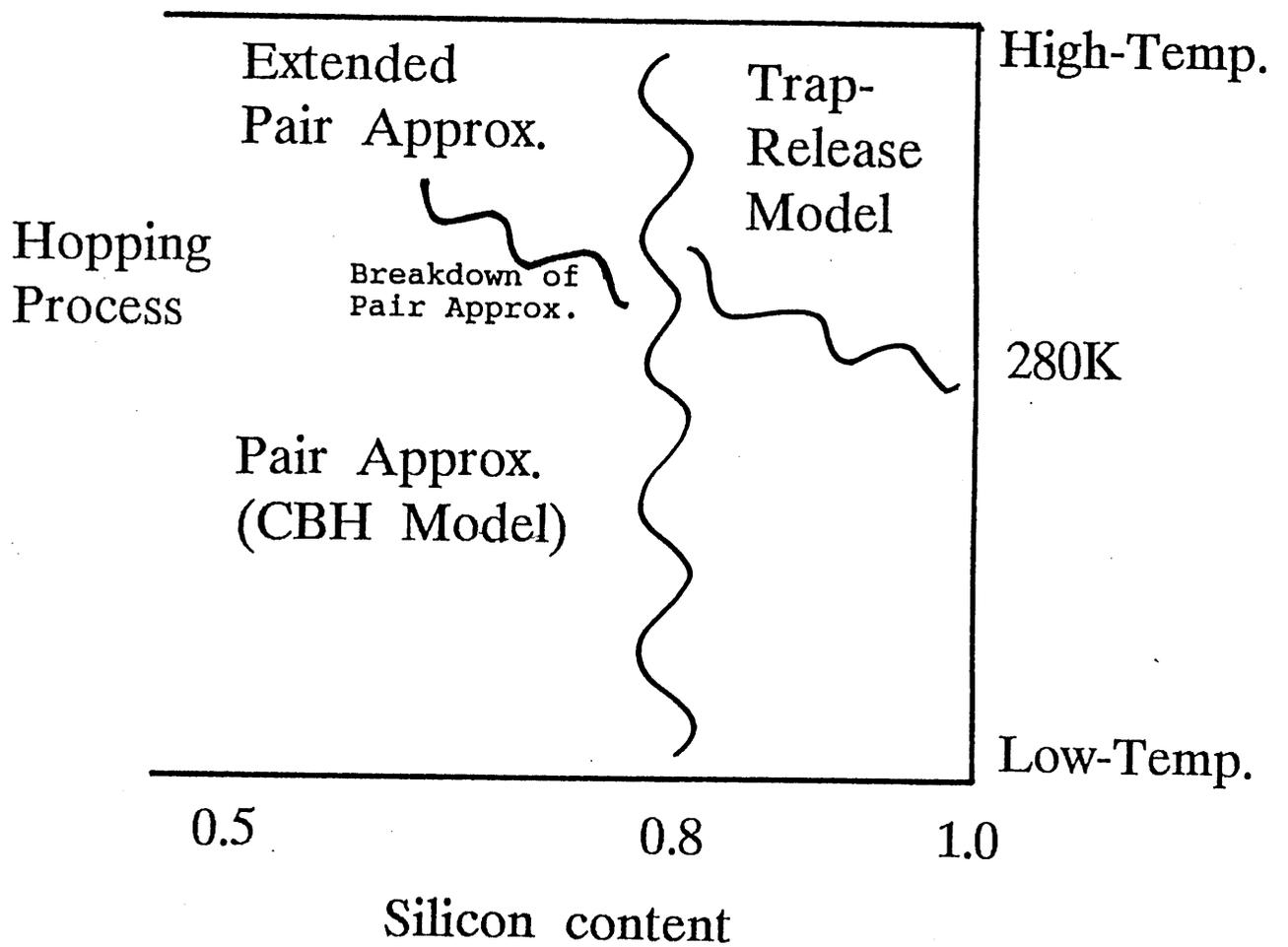


図4.24 水素化アモルファス炭化シリコン膜の交流電気伝導を説明するモデルが成り立つ温度・シリコン組成の範囲

シリコン組成が0.8以上の $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜の交流電気伝導度は約300K以上の高温領域において分散が観測された。また容量は同じ温度領域において低周波になるにつれ増加し、その増加量は容量から計算した比誘電率で示せば約10から100以上に変化している。この現象は $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜のバルク緩和では説明できず、電極金属と $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜との界面の効果であると考えられる。この結果を説明するために、界面領域におけるSchottky障壁に基づいたtrap-releaseモデルを適応した。trap-releaseモデルにより評価したFermi準位はほぼバンドギャップ中央上にあり、Fermi準位近傍の局在準位密度は $10^{16} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ のオーダーである。

シリコン組成が0.8以上の $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜の低温領域での交流電気伝導はtrap-releaseモデルより予測される数値より大きく、この温度領域における交流電気伝導は、界面緩和ではなくバルク緩和を表していると考えられる。しかし低温領域の交流電気伝導度はベキ則の周波数依存性を示すが、その指数は1あるいは1より僅かに大きい値を示し、CBHモデルによつては説明できない。

図4.24に $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜の交流電気伝導を説明するモデルが成り立つ温度・シリコン組成の範囲を示す。

参考文献

- 1) S.R.Elliott : Phil.Mag. 36 (1977) 1291; Phil.Mag.B 37 (1978) 153;
ibid. 37 (1978) 553; ibid. 40 (1979) 507
- 2) K.Shimakawa : Phil.Mag.B 46 (1982) 123
- 3) R.Meaudre and M.Meaudre : Phil.Mag.B 40 (1979) 401; ibid. 46 (1982)
647
- 4) K.Shimalawa and A.Kondo : Phys.Rev.B 27 (1983) 1136; ibid. 29
(1984) 7020

- 5) A.Kondo, K.Shimalawa and Y.Inagaki : J.Phys.C Solid State Phys. 16
(1983) 5222
- 6) A.R.Long and N.Balkan : Phil.Mag.B 41 (1980) 287
- 7) K.Shimakawa, K.Waranabe and k.Hattori : Phil.Mag.B 54 (1986) 391
- 8) S.R.Elliott : Phil.Mag.B 38 (1978) 315
- 9) N.F.Mott and E.A.Daves : 'Electronic Processes in Non-Crystalline
Materials (2nd ed.)' (1979) Clarendon Press: Oxford
- 10) A.R.Long : Adv.Phys. 31 (1982) 553-637
- 11) 嶋川晃一 : 固体物理 17 (1982) 179
- 12) S.R.Elliott : Adv.Phys. 36 (1987) 135-218
- 13) M.Pollak and T.H.Geballe : Phys.Rev. 122 (1961) 1742
- 14) G.E.Pike : Phys.Rev.B 6 (1972) 1572
- 15) D.Adler : Phys.Rev.Lett. 41 (1978) 1755
- 16) N.F.Mott, E.A.Davis and R.A.Streer : Phil.Mag. 32 (1975) 961
- 17) H.Scher and M.Lax : Phys.Rev.B 7 (1973) 4491-4519
- 18) B.Movaghar and W.Schirmacher : J.Phys.C:Solid State Phys 14 (1981)
859-881
- 19) B.Movaghar, B.Pohlmann and G.W.Sauer : Phys.Stat.Sol. (b) 97 (1980)
533-540
- 20) B.Movaghar, B.Pohlmann and W.Schirmacher : Phil.Mag.B 41 (1980)
49-63 ; Solid State Comm. 34 (1980) 451-454
- 21) J.C.Dyre : J.Phys. (Paris) 46 (1985) C8-343-C8-347; Phys.Lett.A 108A
(1985) 457-461
- 22) P.N.Butcher and S.Summerfield : J.Phys.C Solid State Phys. 14 (1981)
L1099-L1102
- 23) S.Summerfield and P.N.Butcher : J.Phys.C Solid State Phys. 15 (1982)
7003-7016; ibid. 16 (1983) 295-307; Phil.Mag.B 49 (1984) L36-L65
- 24) S.Summerfield : Phil.Mag.B 52 (1985) 9-22
- 25) A.R.Long, J.McMillan, N.Balkan and S.Summerfield : Phil.Mag.B 58
(1988) 153-169

- 26) A. Miller and E. Abrahams : Phys. Rev. 120 (1960) 734-755
- 27) I. G. Gibb and A. R. Long : Phil. Mag. B 49 (1984) 565
- 28) A. Morimoto, T. Miura, M. Kumeda and T. Shimizu : J. Appl. Phys. 53
(1982) 7299
- 29) J. Robertson : Phil. Mag. B 51 (1985) 183

第五章 水素化アモルファス炭化シリコン膜の熱刺激電流 (TSC)

§ 5.1 はじめに

熱刺激緩和 (Thermally Stimulated Relaxation) 法¹⁾は、測定試料の温度上昇 (熱刺激) によって生じる緩和現象を測定する手法である。つまり等温の条件の下で行われる他の多くの測定と異なり、非熱平衡状態から熱平衡状態への緩和過程を観測する非等温測定である。その手法の一つに熱刺激電流 (Thermally Stimulated Current : TSC) 法がある。高温においてバイアス電界を印加後急冷したり、低温において光や X 線を照射したりして、あらかじめ試料中の双極子を配向させたりあるいはキャリアをトラップ準位に捕獲させておく。その後試料を昇温することにより、脱分極あるいは脱トラップが生じる。その現象を電流として測定する方法である。この方法を利用して、古くから誘電体 (絶縁体) 中の分極、トラップ電荷および空間電荷を調べるために用いられてきた^{2) 3)}。

水素化アモルファスシリコンに関しても低温光照射による熱刺激電流が測定され、バンドギャップ内の局在準位についての考察が報告されている^{4) 5) 6)}。

本研究において、水素化アモルファス炭化シリコン膜のバンドギャップ内の局在準位を調べるために熱刺激電流を測定し、その結果を two-site hopping モデルを用いて検討した。

§ 5.2 熱刺激電流 (TSC) 法

図 5.1 に熱刺激電流法の手順を示す。

- I) 所定の高温 T_0 で直流電界 F_0 を一定時間 t_0 の間印加する。
- II) 直流電圧印加の状態の下で急冷する。
- III) ある低温 T_1 になったら電圧を切り、試料を短絡する。
- IV) その後、一定の昇温速度 β で加熱する。その間に流れる短絡電流を温度の関数として測定する。

上記の手順の原理を説明する。試料を高温状態におくことにより、双極子の方向やキャリアが容易に動ける状態にする。その状態で電界を印加し、双極子を配向させたりあるいはキャリアをトラップ準位に捕獲させる。この間のプロセスをポーリングと言う。温度が低いと分極の緩和時間やキャリアのトラップ時間が長

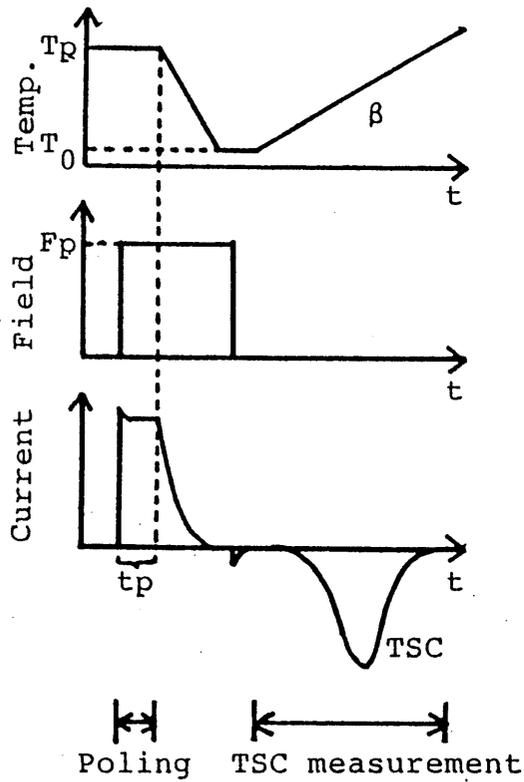


図5.1 熱刺激電流法の手順

I) 所定の高温 T_p で直流電圧 V_p を一定時間 t_p の間印加する。II) 直流電圧印加の状態の下で急冷する。III) ある低温 T_0 になったら電圧を切り短絡する。IV) その後一定の昇温速度 β で加熱する。その間に流れる短絡電流を温度の関数として測定する。

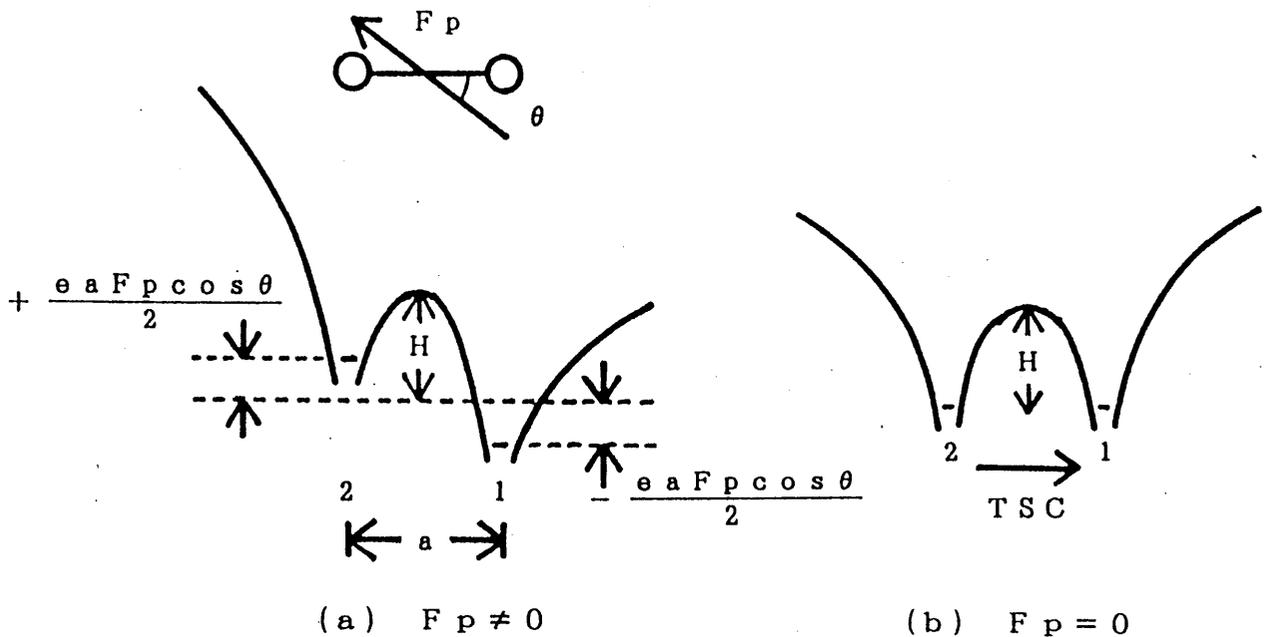


図5.2 Two-Site Hopping モデル

(a) ポーリング時 ($F_p \neq 0$) ; サイトのエネルギー準位はそれぞれ電位ポテンシャル $\pm eaF_p \cos \theta / 2$ だけずれる。 (b) TSC測定時 ($F_p = 0$)

くなる。このことを利用して、試料を急冷することにより双極子が配向されたままの状態あるいはキャリアがトラップされたままの状態、すなわち非熱平衡状態に凍結した状態を作り出す。その後、試料を昇温することにより緩和時間が短くなり、脱分極や脱トラップが生じて熱平衡状態にもどる。その際、外部回路に電流が観測される。

§ 5.3 two-site hopping モデル

酸化シリコンなどの T S C の結果を説明するモデルとして two-site hopping モデルが用いられている⁷⁾。このモデルは図 5.2 に示したような障壁 H および距離 a だけ隔てられている二つのサイト間を電子が移動するモデルである。単位体積当たり N 個のサイトが存在し、それが三次元空間に一様分布しているとする。最初に、一对のサイトの方向が印加電界 F_0 と θ だけなす角を持つサイトを考える。このようなサイト対の数 δn は

$$\begin{aligned}\delta n &= N \sin \theta d\theta \quad (0 \leq \theta \leq \pi/2) \\ &= N dz \quad (z = \cos \theta: 0 \leq z \leq 1)\end{aligned}\quad (5-1)$$

である。

電界 F_0 が印加されているとき、二つのサイトのエネルギー準位はそれぞれ電位ポテンシャル $\pm e a F_0 z / 2$ だけ変化する。サイト 1 およびサイト 2 に電子が存在する確率をそれぞれ f_1 および f_2 と、また $u = e a F_0 / 2 k T$ とすると、 $f_1 \propto \exp(+uz)$ 、 $f_2 \propto \exp(-uz)$ および $f_1 + f_2 = 1$ より、 f_1 および f_2 は

$$\begin{aligned}f_1 &= \exp(+uz) / \cosh(uz) \\ f_2 &= \exp(-uz) / \cosh(uz)\end{aligned}\quad (5-2)$$

で与えられ、サイト 1 あるいはサイト 2 に存在する電子の数 $n_1^{(0)}$ と $n_2^{(0)}$ は

$$\begin{aligned}n_1^{(0)} &= \delta n f_1 = (Ndz) \exp(+uz) / \cosh(uz) \\ n_2^{(0)} &= \delta n f_2 = (Ndz) \exp(-uz) / \cosh(uz)\end{aligned}\quad (5-3)$$

である。これらが、ポーリングの際にそれぞれのサイトに凍結された電子の数である。

次に、低温で電界を切り短絡した状態を考える。サイト 1 からサイト 2 へ、サイト 2 からサイト 1 への遷移確率をそれぞれ W_{12} および W_{21} とする。これは、電子振動数 ν とボルツマン因子 $\exp(-H/kT)$ との積で与えられる。

$$W_{12} = W_{21} = \nu \exp(-H/kT) \quad (5-4)$$

それぞれのサイトに存在する電子の数の時間変化を表す式 (rate equation) は

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -\frac{dn_2}{dt} = W_{21}n_2 - W_{12}n_1 \\ &= (n_1 - n_2) \nu \exp(-H/kT) \end{aligned} \quad (5-5)$$

となる。これより $(n_1 - n_2)$ についての方程式は

$$\frac{d}{dt} (n_1 - n_2) = 2(n_1 - n_2) \nu \exp(-H/kT) \quad (5-6)$$

が導かれ、これを解くと、

$$(n_1 - n_2) = \Delta n_0 \exp\left[-2\nu \int_0^t \exp(-H/kT) dt\right] \quad (5-7)$$

となる。ただし、初期値 Δn_0 は

$$\Delta n_0 = n_1^{(0)} - n_2^{(0)} = N \cdot \tanh(uz) dz \quad (5-8)$$

である。時間 t と温度 T は

$$T = T_0 + \beta t \quad (5-9)$$

の関係で結ばれているので、(5-8)式は

$$(n_1 - n_2) = \Delta n_0 \exp\left[-2\nu \int_{T_0}^T \exp(-H/kT) dT\right] \quad (5-10)$$

となる。このサイト間の電子の移動によって流れる電流 δJ は、

$$\begin{aligned} \delta J &= (ea/2) \frac{d}{dt} (n_1 - n_2) \\ &= (ea/2) N \tanh(uz) dz \\ &\quad \times 2\nu \exp\left\{-H/kT - (2\nu/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-H/kT) dT\right\} \end{aligned} \quad (5-11)$$

である。実際に測定にかかる電流 J は、電界印加方向成分 $\delta J \cos \theta$ における、あらゆる方向を向いたサイト対による電流の総和で表される。

$$\begin{aligned} J_{TSC} &= \int \delta J \cos \theta \\ &= P_0 \times 2\nu \exp\left\{-H/kT - (2\nu/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-H/kT) dT\right\} \end{aligned} \quad (5-12)$$

ここで、初期の分極 P_0 は

$$P_0 = (ea/2) N \int_0^1 \tanh(uz) z dz \quad (5-13)$$

である。ポーリング電界が高電界 ($F_p > 2kT_p/ea$) のとき、

$$P_0 = (ea/2) N / 2 \quad (5-14)$$

となり、ポーリング電界に依存しない。また、低電界 ($F_p < 2kT/ea$) の場合、

$$P_0 = [(ea/2)^2 N / 3 k T_p] F_p \quad (5-15)$$

となり、ポーリング電界に比例する。

以上の考察は、ポーリングの際に作られた分極 P_0 が緩和過程

$$dP / dt = -P / \tau \quad (5-16)$$

$$\tau = \tau_0 \exp(H / kT) \quad (5-17)$$

をもって変化する際に観測される電流である。

昇温の際に解放される総電荷量 Q は、

$$Q = \int_{t_0}^{\infty} J dt = \int_{T_0}^{\infty} J dT / \beta = P_0 \quad (5-18)$$

となり、ポーリングの際に凍結された分極の量を表す。

表5.1 膜作製条件

Gas	SiH ₄ (10%)+Ar CH ₄ (10%)+Ar
Gas Pressure	1Torr
Gas Flow Rate	4SCCM
RF Power	10W
Substrate Temp.	250°C

表5.2 本章で用いた a-Si_xC_{1-x}:H 膜の光学バンドギャップ $E_{g,opt.}$ および室温における暗伝導度 σ_d

%SiH ₄	x	$E_{g,opt.}$ (eV)	σ_d (Scm ⁻¹)
70	0.80	2.1	4×10^{-14}
30	0.41	2.7	1×10^{-15}
10	0.26	2.6	2×10^{-17}

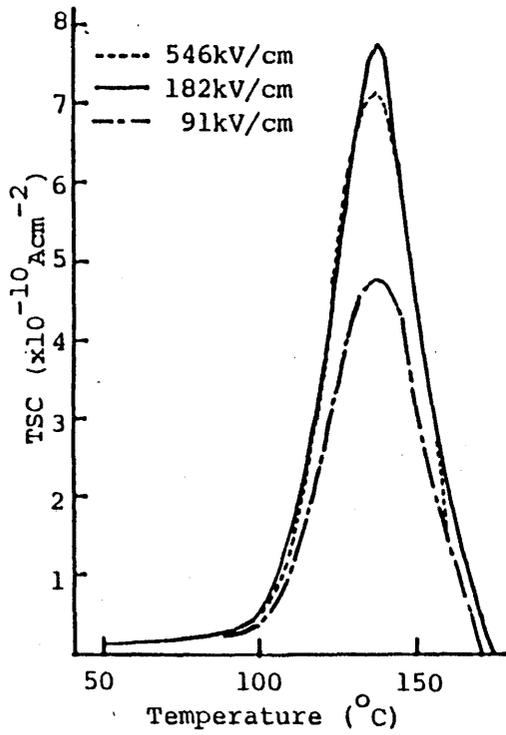
§ 5.4 実験方法

この章で調べた膜は、第二章において述べたように外部電極方式容量結合型プラズマCVD装置により作製した。膜厚は約1 μm である。作製条件は表5.1に示した。試料形状はサンドウィッチ型で、下部電極はガラス基板上に真空蒸着したステンレススチール(SUS304)、および上部電極は真空蒸着したアルミニウムである。表5.2に膜の基本特性を示しておいた。シリコン組成はラザフォード後方散乱(RBS)法により決定した。

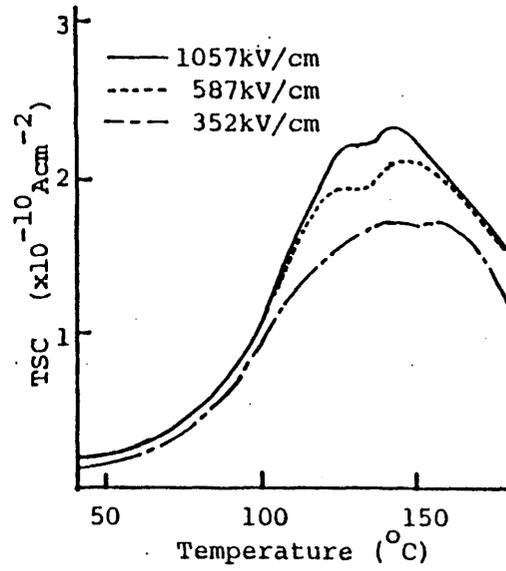
ポーリング温度 T_p は160°C、およびポーリング時間 t_p は5分と一定とし、ポーリング電界 F_p はパラメータとして変化させた。また、昇温率 β は6°C/minである。電流は振動容量型電位計(VRE)を用いて測定し、ペンレコーダーにて記録した。測定はすべて真空中(10^{-3} Torr程度)において行った。

§ 5.5 実験結果および検討

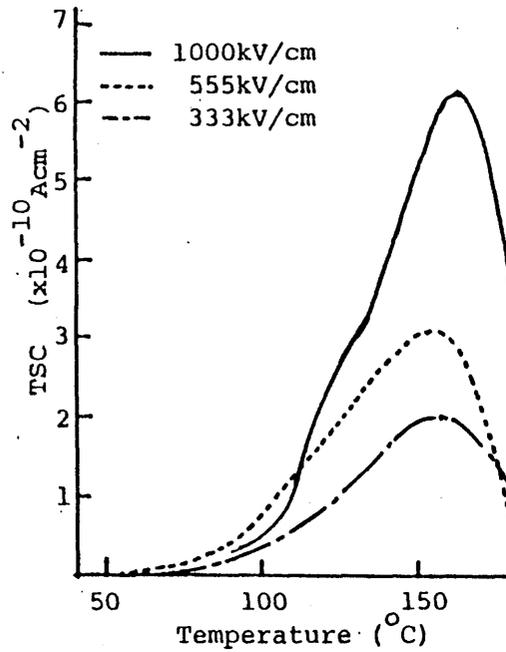
図5.3はシリコン組成が0.80、0.41および0.26の $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜の熱刺激電流(TSC)を示す。測定は液体窒素温度付近から始めているが、室温以下の温度領域においてTSC信号は微小であり、またほとんど変化しなかったため、この温度領域におけるTSCは議論の対象から外した。130°Cから160°Cの温度領域において顕著なピークが観測された。これらのピークはポーリング電界のみならず、シリコン組成の違いにも大きく依存している。シリコン組成0.80および0.41の $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜については、TSCピークはポーリング電界の増加に対して飽和の傾向を示している。一方、シリコン組成0.26の $a-Si_xC_{1-x}:H$ 膜については、TSCピークはポーリング電界が1MV/cmに対しても飽和の傾向を示さず、ポーリング電界にほぼ比例して増加している。1MV/cm以上の電界をポーリングの際に印加すれば飽和の傾向を示すかもしれないが、1MV/cm以上の電界を印加すると試料が破壊して、測定が不可能であった。TSCピークがポーリング電界に対して飽和あるいは比例する傾向は、*tow-site hopping*モデルによって説明できる。(5-12)式によれば、TSCピークはポーリングの際に凍結された分極 P_0 に比例しており、 $F_p < 2kT/ea$ の条件を満たす低電界ではポーリング電界に比例し、また $F_p > 2kT_p/ea$ の条件を満たす高電界では $P_0 = eaN/2$ の一定値に近づく。より詳細な議論をするためにTSCスペクトルから解放電荷量を算出した。こ



(a) $x=0.80$



(b) $x=0.41$



(c) $x=0.26$

図5.3 a-Si_xC_{1-x}:H膜の熱刺激電流 (TSC)
 (a) シリコン組成 $x=0.80$ 、(b) $x=0.41$ 、(c) $x=0.26$

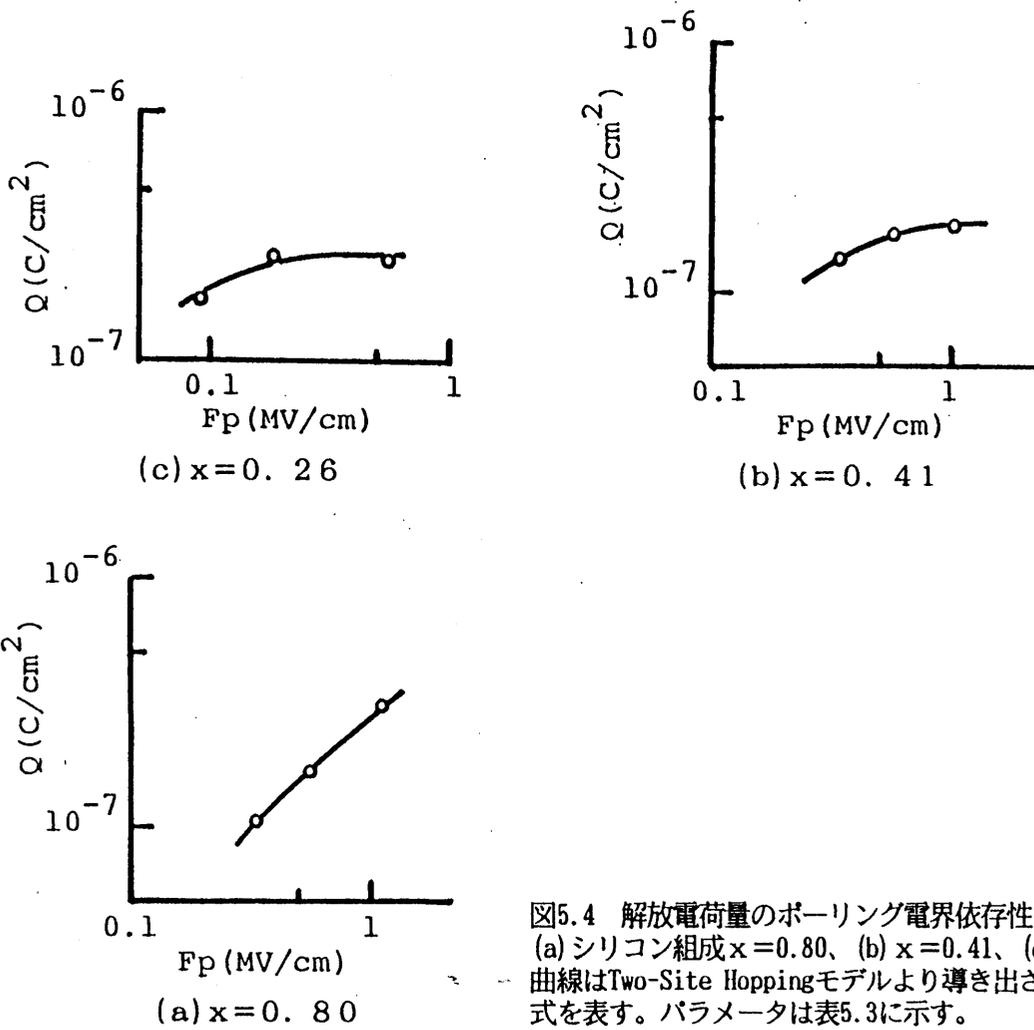


図5.4 解放電荷量のポーリング電界依存性
 (a)シリコン組成 $x=0.80$ 、(b) $x=0.41$ 、(c) $x=0.26$
 曲線はTwo-Site Hoppingモデルより導き出された(5-13)式を表す。パラメータは表5.3に示す。

表5.3 サイト間距離 a およびサイト対の密度 N

x	$a(\text{\AA})$	$N(\text{cm}^{-3})$
0.80	116	3×10^{18}
0.41	32	7×10^{18}
0.26	7	1×10^{20}

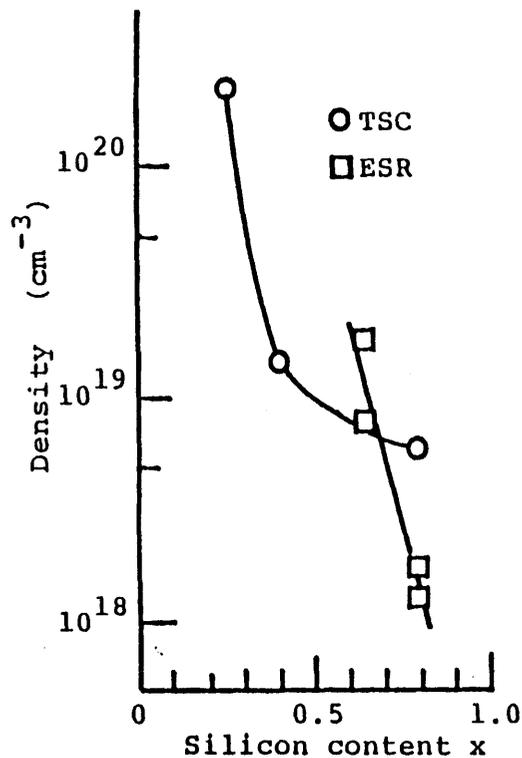


図5.5 サイト対密度のシリコン組成による変化
 ○: TSCより求めたサイト対の密度
 □: ESRより求めたスピン密度^{①)}

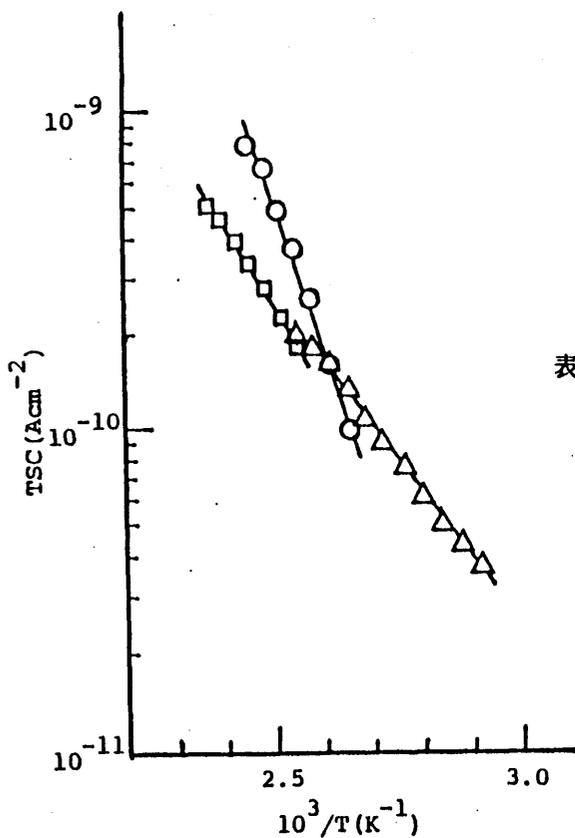


図5.6 $\log(TSC) - 1/T$ プロット
 ○: シリコン組成 $x=0.80$, Δ : $x=0.41$, \square : $x=0.26$

表5.4 イニシャルライズ法により求めた障壁の高さH

x	H(eV)
0.80	0.9
0.41	0.4
0.26	0.5

の解放電荷量 Q は (5-19) 式からわかるように分極 P_0 に等しい。図 5.4 に解放電荷量のポーリング電界依存性を示す。曲線は two-site hopping モデル (5-13) 式に基づいて行ったカーブフィッティングの結果を示す。カーブフィッティングはサイト距離 a およびサイト対の密度 N をパラメータとして行った。それらの値を表 5.3 に示す。シリコン組成 0.26 の $a-Si_xC_{1-x}$: H 膜の TSC ピークが飽和を示さない理由はサイト間距離が短く、ポーリング電界が 1MV/cm の高電界にもかかわらず、

$$u = e a F_p / 2 k T > 1 \quad (5-21)$$

の条件を満たしていないためである。

表 5.3 からわかるようにシリコン組成が小さくなるにつれてサイト間距離は短くなり、サイト対の密度は増加している。図 5.5 はシリコン組成に対するサイト対の密度を、ESR より求めたスピン密度と併せてプロットした⁸⁾。スピン密度は同じプラズマ CVD 装置を用いて作製した $a-Si_xC_{1-x}$: H 膜についての結果であるが、作製条件が異なるため正確な比較にならないが、参考として示した。スピン密度とサイト対の密度はほぼ対応しており、TSC は欠陥の情報を与えていると考えられる。第四章の交流電気伝導度の考察から評価したホッピングサイトの密度と比べると、TSC より評価したサイト対の密度は一桁以上大きな値を示している。第四章で調べた膜と第五章で調べた膜の作製装置が異なるために断言できないが、この差は希釈ガスをアルゴンガスから水素ガスに切り替えたことにより、膜中の欠陥密度が減少したためと考えられる。

障壁の高さを評価するためにイニシャルライズ法を用いた。(5-13) 式から TSC ピークの初期立ち上がり部分は

$$J(T) \propto \exp(-H/kT) \quad (5-20)$$

と近似される。図 5.5 は $\log(TSC)$ 対 $1/T$ プロットを示す。その傾きから障壁の高さを計算した。その結果を表 5.4 に示す。障壁の高さは、シリコン組成が大きい膜に対して大きく、一方炭素組成の大きい膜に対しては小さい。この結果は次のように考えられる。すなわちホッピングサイトを作る欠陥が、シリコン組成の大きい膜についてはシリコン原子に関連する欠陥に起因しているが、シリコン組成の小さい膜については炭素原子に関連する欠陥に起因しているためである。

§ 5・6 まとめ

a-Si_xC_{1-x}:H膜の熱刺激電流(TSC)を測定し、局在準位を評価した。130℃から160℃の測定温度範囲において顕著なTSCピークが観測された。シリコン組成の大きい膜におけるTSCピークは、0.1MV/cmから1MV/cmのポーリング電界に対して飽和の傾向を示した。一方、炭素組成の大きい膜におけるTSCピークはポーリング電界に対して飽和の傾向を示さず、1MV/cmのポーリング電界においてもほぼ比例して増加している。これらの現象はtwo-site hoppingモデルにより説明ができる。two-site hoppingモデルにより評価したサイト間距離は7Åから116Å、サイト対密度は $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ から $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、および障壁の高さは0.4eVから0.9eVである。このサイト対は欠陥に起因しているものと考えられるが、欠陥の実体は今後検討する必要がある。

参考文献

- 1) P.Braunlich: 'Thermally Stimulated Relaxation in Solids'
- 2) "電気絶縁材料の熱刺激電流"; 電気学会技術報告(II部)(1985)
- 3) 山下建: 東京工業大学学位論文(1976)
- 4) H.Fritzsche and N.Ibaraki: Phil.Mag.B 52 (1985) 299-311
- 5) M.Zhu and H.Fritzsche: Phil.Mag.B 53 (1986) 41-54
- 6) J.Dijon: Solid State Commun. 48 (1983) 79-83
- 7) H.Adachi and Y.Shibata: J.Phys.D: Appl.Phys. 8 (1975) 1120-1132
- 8) 石子雅康: 名古屋大学修士学位論文(1983)

第六章 総括

水素化アモルファス炭化シリコンはワイドギャップを有する光エレクトロニクスデバイスに応用しうる材料として注目され、基礎および応用研究が行われている。しかし、水素化アモルファス炭化シリコンの膜構造や電気的特性、特にバンドギャップ中の局在準位は十分に解明されていない。第一章において、そのような本研究の背景およびアモルファス半導体の特徴や応用例を述べ、本研究の目的と意義を明らかにした。

第二章において、本研究で用いたプラズマCVD装置を簡単に説明した。また膜堆積率、膜組成のシラン・メタンの混合ガス圧比に対する依存性および光学バンドギャップの組成による変化について、本研究で得られた結果を報告した。これらは基本的な事項であり、他の文献との比較・検討を行う上で重要なパラメータである。

膜構造に関しては赤外吸収分光法や磁気核共鳴法により膜中の水素量や取り込まれ方が、電子スピン共鳴法により膜中の欠陥密度が報告されている。シリコン原子や炭素原子の結合に関しては、ラマン分光法やX線光電子分光法による簡単な報告がされているが、詳細な検討は行われていない。本研究において、水素化アモルファス炭化シリコン膜のX線光電子スペクトルを測定し、単結晶シリコンおよび立方晶炭化シリコンのXPSスペクトルを基準としてピーク分離を行い、シリコン原子と炭素原子の化学結合に関して定量的な評価を行った。その結果を第三章において報告した。

電氣的・光学的特性に関しては直流電気伝導度、光伝導度およびフォトルミネッセンスについて組成比の変化に伴う変化が報告されているが、伝導機構やバンドギャップ内の局在準位に関する報告はほとんどない。しかも、局在準位の簡単で有効な評価法である交流電気伝導や熱刺激電流に関する報告はない。そのため、水素化アモルファス炭化シリコン膜の交流電気伝導度および熱刺激電流を測定し、その伝導機構を検討し、バンドギャップ内の局在準位について評価を行った。その結果をそれぞれ第四章、第五章において報告した。

以下に各章で得られた主な結果を列記する。

第二章 試料作製

- (1) 膜堆積率はシランガス分圧比が小さくなると低下する。水素希釈ガスを用いた場合メタンガス分圧比が大きい作製条件では極端に堆積率は小さい。
- (2) 膜組成はアルゴン希釈ガスを用いた場合幅広く変化させることができるが、水素希釈ガスを用いた場合、シリコン組成が0.5以下の膜を作製することができなかつた。
- (3) 光学バンドギャップについては、水素化アモルファスシリコンの1.7eVから炭素組成の増加により2.5eV程度の膜を作製できた。

第三章 水素化アモルファス炭化シリコン膜のX線光電子分光(XPS)

- (1) 水素化アモルファスシリコン膜のXPSスペクトルは単結晶シリコンのXPSスペクトルと同じであった。
- (2) 水素化アモルファス炭化シリコン膜のC1sスペクトルはダイヤモンドのC1sスペクトルが観測されるエネルギー領域には観測されず、それより低エネルギー側に観測された。すなわち、本研究で調べた水素化アモルファス炭化シリコン膜中の炭素・炭素間結合にはダイヤモンドライク結合はない。
- (3) シリコン組成が0.6以上の水素化アモルファス炭化シリコン膜のSi2pスペクトルは、単結晶シリコンと立方晶炭化シリコンと同じである二つのSi2pスペクトルから成っている。また、C1sスペクトルは立方晶炭化シリコンのC1sスペクトルと同じである。この結果より、膜中のシリコン原子の結合は単結晶シリコンあるいは立方晶炭化シリコン中のシリコン原子と同様の結合であり、炭素原子の結合は立方晶炭化シリコン中の炭素原子と同様の結合である。従って、炭素原子はシリコン原子の作るランダムネットワーク中のシリコン原子と置換した形で膜中に取り込まれていると結論できる。
- (4) シリコン組成が0.3から0.5の水素化アモルファス炭化シリコン膜のSi2pスペクトルは単結晶シリコンと立方晶炭化シリコンと同じである二つのSi2pスペクトルのみによって合成できない。また、C1sスペクトルは立方晶炭化シリコンおよびグラファイトの二つのC1sスペクトルからだけでは合成できない。Si2pおよびC1sスペクトルとも第三の新たなスペクトルが存在する。この新たなスペクトルはシリコン原子と三配位の炭素原子との結合に対応す

ると考えられる。炭素組成の増加にともない四配位の炭素原子の割合は減少し、三配位の炭素原子の割合が増えている。

- (5) 水素希釈によって作製した膜の方がアルゴン希釈によって作製した膜よりも四配位の結合をもつ炭素原子の割合が多い。また、アルゴン希釈によって作製した膜にはシリコン原子と炭素原子の分布に不均一性が見られる。以上のことから、水素希釈法の方が四配位結合を持つ原子の割合が大きく、均一性の良い膜の作製に有効であることが分かった。

第四章 水素化アモルファス炭化シリコン膜の交流電気伝導

- (1) シリコン組成が0.5から0.8の水素化アモルファス炭化シリコン膜の交流電気伝導は電子の局在準位間のホッピングによる応答であることが分かった。
- (2) シリコン組成が0.5から0.7の領域の膜の交流電気伝導度は、全測定温度領域においてベキ則に従う周波数依存性を示す。この結果はペア近似を基にした Correlated Barrier Hoppingモデルによって説明できる。CBHモデルにより評価された局在準位密度は $10^{17}\text{cm}^{-3}\sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$ である。しかし、サイト間の最大の障壁の高さ W_H に関しては理論と食い違いがみられ、今後さらに検討を要する。
- (3) シリコン組成が0.7から0.8の領域の膜の交流電気伝導度は約300K以下の温度領域においてベキ則に従う周波数依存性を示し、CBHモデルにより説明できる。一方、約300K以上の温度領域において低周波になるにつれベキ則からはずれ、周波数依存性が小さくなる。この温度領域においては、もはやペア近似は妥当ではなく、電子の多重ホッピングが支配的になってきている。シリコン組成がこの領域の膜の交流電気伝導は、多重ホッピングを考慮しペア近似を包括している拡張ペア近似により、全温度領域において説明できる。
- (4) シリコン組成が0.8以上の水素化アモルファス炭化シリコンの交流電気伝導度は約300K以上の高温領域において分散が観測された。また容量は同じ温度領域において低周波になるにつれて増加し、その増加量は容量から計算した比誘電率で示せば約10から100程度に変化している。この現象はバルク緩和では説明できず、電極金属と水素化アモルファス炭化シリコンとの界面の効果であると考えられ、界面領域におけるSchottky障壁に基づいたtrap-relea

seモデルにより説明できる。 trap-releaseモデルにより評価したFermi準位はほぼバンドギャップ中央にあり、Fermi準位近傍の局在準位密度は $10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ のオーダーである。

- (5) シリコン組成が0.8以上の水素化アモルファス炭化シリコンH膜の300K以下の低温領域における交流電気伝導度はtrap-releaseモデルより予測される値より大きく、この温度領域では界面緩和ではなくバルク緩和を表していると考えられる。しかし、低温領域の交流電気伝導度はベキ則の周波数依存性を示すが、その指数は1あるいは1より僅かに大きい値を示し、CBHモデルやQMTモデルによって説明できない。

第五章 水素化アモルファス炭化シリコン膜の熱刺激電流(TSC)

- (1) 130°Cから160°Cの温度範囲において顕著なTSCピークが観測された。
- (2) シリコン組成が大きい膜におけるTSCピークは0.1MV/cmから1MV/cmのポーリング電界に対して飽和の傾向を示した。一方、シリコン組成が小さな膜におけるTSCピークはポーリング電界に対し飽和の傾向を示さず、1MV/cmのポーリング電界においてもほぼ比例して増加している。これらの現象は、two-site Hoppingモデルにより説明ができる。
- (3) two-site hoppingモデルを基に評価したサイト間距離は7Åから116Å、サイト対密度は $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、およびサイト間の障壁の高さは0.4eVから0.9eVである。ホッピングサイトは欠陥に起因しているものと考えられる。

最後に本論文の工学的意義と今後の課題について簡単に述べる。

本論文の工学的意義として以下の点が挙げられる。

水素化アモルファス炭化シリコン膜の構造を明らかにした。特に、炭素原子の化学結合が三配位か四配位かのいずれをとるかは、膜構造を理解する上で非常に重要であり、その点を定量的に明らかにできた。また、X線光電子分光法を水素化アモルファス炭化シリコンの膜質の評価法として確立した。

交流電気伝導法および熱刺激電流法が、水素化アモルファスシリコンと同様に

水素化アモルファス炭化シリコンに対しても、その電気的特性の解明に有用な方法であることを明らかにした。また、交流電気伝導法により組成および温度の各領域で成立する伝導モデルを明らかにした。これらの結果から得られた情報よりバンドギャップ内局在準位の詳細な検討を行うことは、デバイスへの応用に適した膜質の改善を行う上で重要である。

また本研究に関する今後の課題は以下のものである。

本研究において得られたバンドギャップ内の局在準位の情報は完全ではない。光伝導過程やフォトルミネッセンスの発光機構は局在準位と密接に関係しているため、光伝導やフォトルミネッセンスに関する詳細な研究を行なう必要がある。また、膜構造との関係すなわち局在準位が何に起因しているかを解明していかなければならない。これに関しては他の研究者らがESRを用いて現在調べているが、詳細は解明されておらず、このことを推進していくことが重要である。

水素希釈法ではシリコン組成が0.5以下の膜の作製が不可能であった。そのため光学バンドギャップが1.8eVから2.5eVの膜しか作製できず、バンドギャップが可視光領域全体に変化できるワイドギャップ材料としての特色が生かされていない。また、シリコン組成が大きい膜の局在準位の密度が $10^{16} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-3}$ 程度であるが炭素組成が大きい膜では局在準位の密度が 10^{18}cm^{-3} と大きくデバイスへの応用に適さない。今後、より大きなバンドギャップを持ち局在準位密度の少ない膜の作製に関する研究を行っていく必要がある。そのためにはシランおよびメタンの分解反応の違いやそれぞれの分子からできるラジカルの寿命の違いなどを利用して、シランとメタンのプラズマをそれぞれ異なる条件で制御し製膜することが必要である。

謝辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり厳格かつ暖かな御指導御鞭撻を賜りました名古屋大学教授水谷照吉博士に心から感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり有益な御教示をいただきました名古屋大学教授安田幸夫博士に深く感謝致します。

本研究の遂行および本論文の作成にあたり御指導御教示いただきました名古屋大学助教授鈴置保雄博士にお礼申し上げます。鈴置保雄先生には日頃から本研究ばかりではなく研究全般に関して御指導いただき改めて感謝致します。

本研究の遂行の機会および御激励をいただきました愛知工業大学教授家田正之博士に深く感謝致します。

本研究を始めるに際しプラズマCVD装置の取扱を御指導賜りました豊橋技術科学大学教授吉田明博士に心からお礼申し上げます。

X線光電子分光スペクトル測定に際し御尽力いただいた岐阜大学助教授近藤明弘博士に深く感謝致します。また、近藤明弘先生には膜作製や電気的特性測定に関する御助言をいただき改めてお礼申し上げます。

ラザフォード後方散乱測定に関し御便宜いただいた名古屋大学教授森田健治博士に心から深く感謝致します。

なお、本研究の第四章の交流電気伝導については富板健治氏（名古屋大学大学院生）の協力を得て行われたのものであり、感謝致します。

最後に旧家田研究室および水谷研究室の関係者、諸先輩や後輩の皆様に感謝致します。