

報告番号 ※ 甲 第 2640 号

主論文の要旨

題名

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



氏名 田畑彰守

主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	田畑彰守
<p>水素化アモルファス炭化シリコン膜は、光学バンドギャップが1.8eVから2.8eVのワイドギャップを有する光エレクトロニクス材料として注目され、太陽電池、感光体ドラム、発光素子およびカラーセンサへの応用が期待され、一部実用化されている。特に、太陽電池に関して水素化アモルファス炭化シリコン膜は、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%程度であり、より変換効率の高いデバイスが望まれている。そのためには、高品質な膜の作製すなわちバンドギャップ内の局在準位が少なく光伝導度の高い膜を作製することが必要とされている。現在、高品質膜の作製に関する研究として、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、バンドギャップ中の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。</p> <p>現在までに水素化アモルファス炭化シリコン膜の構造に関しては、赤外吸収分光法および核磁気共鳴法により膜中の水素量や水素の取り込まれ方が、また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。また、膜中のシリコン原子および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ある。しかし、化学結合に関する定量的かつ詳細な検討を行った報告はない。特に、炭素原子は三配位と四配位の結合を持ちうるため、膜構造を理解する上で炭素原子の化学結合がどちらであるかを把握することは重要である。</p> <p>また、水素化アモルファス炭化シリコン膜の電氣的・光学的特性に関しては、組成の変化に伴う光学バンドギャップ、直流電気伝導度、光伝導度およびフォトルミネッセンスの変化に関する報告がある。しかし、その伝導機構および発光機構やそれらの機構に関連した局在準位に関する詳細な報告はない。交流電気伝導法は、交流応答が交流印加電界下におけるキャリアの局在準位間の遷移を反映しているため、局在準位の評価に有用な方法である。また熱刺激電流法は、非熱平衡状態から熱平衡状態への緩和の際に生じる電流を測定する手法であり、局在準位にトラップされた電荷に関する現象を研究する方法として用いられている。しかし、交流電気伝導法および熱刺激電流法を水素化アモルファス炭化シリコン膜に適用した例は今までない。</p> <p>本研究において、水素化アモルファス炭化シリコン膜の構造に関する研究とし</p>				

主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	田畑彰守
<p>て、シリコン原子および炭素原子の化学結合についての定量的評価を行った。また、電気的特性に関する研究として、交流電気伝導および熱刺激電流を測定し、その伝導機構や局在準位の性質について検討・評価を行った。</p> <p>以下、本論文の内容を要約する。</p> <p>第一章は序論であり、この章において本研究の背景およびテトラヘドラル系アモルファス半導体の特徴と応用例を述べ、本研究の目的と意義を明らかにしている。</p> <p>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。シリコン組成および光学バンドギャップは基本的な特性であり、他の研究者による報告と比較・検討を行う上で重要なパラメータである。そのため、膜堆積率およびシリコン組成のシラン・メタン混合ガス圧比に対する依存性と、光学バンドギャップのシリコン組成に対する変化について、本研究で得られた結果を報告した。</p> <p>第三章において、水素化アモルファス炭化シリコン膜のX線光電子分光(XPS)について報告した。単結晶シリコン、立方晶炭化シリコン、グラファイトおよびダイヤモンドのXPSスペクトルを基準として、水素化アモルファス炭化シリコン膜のXPSスペクトルのピーク分離を行い、シリコン原子および炭素原子の化学結合に関する定量的評価を行った。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る。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、本研究において用い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ことが分かった。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、単結晶シリコンおよび立方晶炭化シリコンと同じ二つのSi2pスペクトルから成っている。また、C1sスペクトルは立方晶炭化シリコンのC1sスペクトルと同じである。このことから、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、また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ことが分かった。このシリコン組成領域における膜中の炭素原子は、シリコン原子の作るランダムネットワーク中の</p>				

主 論 文 の 要 旨

報告番号	※ 甲 第	号	氏 名	田 畑 彰 守
<p>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。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について、Si 2pスペクトルは単結晶シリコンと立方晶炭化シリコンの二つのSi 2pスペクトルからだけでは合成できない。また、C 1s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C 1sスペクトルからだけでは合成できない。Si 2pおよびC 1s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。シリコン組成が小さい領域の膜において、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ことが分かった。水素ガスおよびアルゴンガスを用いて希釈ガスの効果について調べた。水素希釈法により作製した膜の方がアルゴン希釈ガスにより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く、またアルゴン希釈ガスにより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ことが分かった。このことから、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、均一性の良い膜作製に有効であると結論できる。また、XPS法が構造および膜質の評価法に有用であることを明らかにした。</p> <p>第四章において、水素化アモルファス炭化シリコン膜の交流電気伝導を測定し、その伝導機構やバンドギャップ内局在準位に関して検討・評価を行って得られた結果を報告した。シリコン組成が0.5から0.8の領域における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。特に、シリコン組成が0.5から0.7の領域における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、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。また、シリコン組成が0.7から0.8の領域における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ける交流電気伝導度は、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。この現象は、約300k以上の測定温度領域において、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とによる。シリコン組成が0.5から0.8の領域の膜の交流電気</p>				

主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	田畑彰守
<p>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範囲の測定結果を説明できる。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、容量は同じ測定温度領域において低周波になるにつれて増加し、その増加は容量から計算した比誘電率で示すと、約10から100以上に変化している。この現象はバルク緩和によって説明できず、電極金属と水素化アモルファス炭化シリコン膜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-release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。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、この温度領域における交流応答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モデルおよびQMTモデル(ペア近似を基にしたトンネルモデル)によって説明できない。この組成・温度領域における交流電気伝導機構について、今後更に検討を要する。</p> <p>第五章において、水素化アモルファス炭化シリコン膜の熱刺激電流(TSC)について報告した。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。シリコン組成が0.4以上の膜については、0.1MV/cmから1MV/cmのポーリング電界に対してTSCピークは飽和する傾向を示す。一方、シリコン組成が0.3以下の膜の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する。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、サイト対の密度は$6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$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。</p> <p>第六章は総括であり、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に関して得られた結果をまとめた。また、本研究の工学的意義および今後の課題について述べた。</p>				