

CURRENT TOPICS

水素化アモルファス・シリコンの表面

仁 田 昌 二

岐阜大学工学部電気工学科 〒501-11 岐阜市柳戸 1-1

(1986年12月11日受理)

Surfaces of Hydrogenated Amorphous Silicon Films

Shoji NITTA

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Gifu University

1-1, Yanai-cho, Gifu 501-11

(Received December 11, 1986)

After a brief explanation of bulk amorphous semiconductors, the surfaces of hydrogenated amorphous silicon $a\text{-Si:H}$ are to be discussed. In $a\text{-Si:H}$, surfaces are usually covered by atomic hydrogens bonded to Si. Therefore oxidization is much slower when compared with crystalline silicon. The surface states and adsorbates that induce the space charge region are about 0.3 to 0.5 μm . The effects of adsorbates such as H_2O , NH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, O_2 and Se are to be discussed.

1. はじめに

良質の結晶半導体は表面状態に敏感であることがよく知られており、実用的にも重要であることもあって、その表面に関して深く調べられている。結晶においてはじめてバンドという概念が存在するという偏見が横行していたが、現在はアモルファスについてもバンドが同じように出来ることが明らかになっている¹⁻³⁾。これと同様に結晶についてのみ表面が重要であるという偏見を現在まだ多くの表面の研究者が持っている様子である。

水素化アモルファス・シリコン $a\text{-Si:H}$ を中心とするテトラヘドラル系アモルファス半導体は欠陥密度の比較的小さい良質の膜が作られ、構造的に乱れた系のバルクの性質を調べる上で恰好の材料となっている。これらは太陽電池、電子写真用感光体、リニア光センサ、画像用（壁掛 TV 用など）薄膜トランジスタなどへ応用されている。これら欠陥の少ないアモルファス半導体は表面の状態に敏感であることが分ってきている。しかしアモルファス半導体の表面に関する情報は結晶半導体と比較して極めて少ない。しかし上記応用上からもアモルファス半導体の表面と界面は極めて重要である。

ここではテトラヘドラル系アモルファス半導体の表面についての現在の理解の状態について述べる。

2. アモルファス半導体のバルクの性質

S, Se, Te を含むカルコゲナイド系アモルファス半導体と Si, Ge を中心とするテトラヘドラル系アモルファス半導体が代表的なアモルファス半導体である。カルコゲナイド系アモルファス半導体はガラス半導体と呼ぶことも出来る。すなわち平均配位数が2と3の間にあってバルクとしても作ることが出来るものである。一方、テトラヘドラル系アモルファス半導体は平均配位数が大きく空間での制約が多いために薄膜の型でのみ作り得る物質である⁴⁻⁶⁾。すなわち膜厚を厚くしようとすると膜のひび割れ、粉末化、はく離等が起こる。

アモルファス半導体のバンドの模型を Fig. 1 に示す。結晶半導体では伝導帯と価電子帯の端が明白であるが、アモルファス半導体ではバンド端近くで状態密度は長距離秩序が無いために裾をひいている。この局在状態をテイル状態あるいは裾状態とよんでいる。さらにバンドの中に入ると欠陥とか不純物にもとづく局在状態が分布し、ギャップ状態と呼ばれている。

カルコゲナイド系アモルファス半導体では一般に電子スピンの観測されず、活性化型の電気伝導を示す。多くのギャップ状態が存在しているが、強い電子-格子相互作用により有効電子相関エネルギー U が負になっており

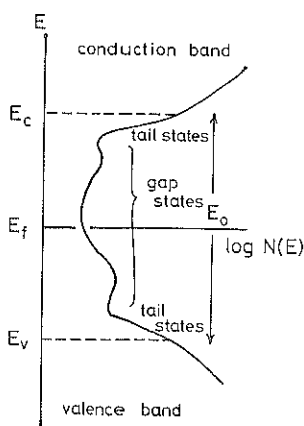


Fig. 1 Schematic picture of electron density of states of amorphous semiconductors.

このように局在状態が少なく見えている。

アモルファス・シリコン a-Si には多くのギャップ状態が存在し、直流電気伝導は広範囲ホッピング伝導を示し、また 10^{19} cm^{-3} 程度のダングリング結合の存在が ESR で観測されている。グロー放電法（プラズマ CVD 法）や反応性スパッタ法で作ったものは、水素を 5~20 % と多量に含み、欠陥が水素で終端されて局在電子状態がきわめて少なくなる。このような物質を水素化アモルファス・シリコンと呼び、a-Si:H と書かれる。電子スピ密度は 10^{18} cm^{-3} 近くのものを作ることができる。このダングリング結合は、有効電子相関エネルギー U が正であるが、 U が負になる成分の存在と重要性が指摘されている。また、ダングリング結合以外のギャップ状態については存在は明らかであるが種々検討がなされている。くわしくは引用文献^{24), 16)} を参照いただきたい。以上のようにバルク中の欠陥密度を小さくすることが出来るため、表面状態や表面吸着分子等が表面近くの空間電荷分布に大きく影響を与える。太陽電池等に用いられている a-Si:H 等はこのようなグレードの半導体である。

3. a-Si:H の表面と表面状態

グロー放電法などで作った a-Si:H の表面は水素でおおわれていることが光電子分光とガス放出スペクトルで明らかになっている^{7, 8)}。これはグロー放電で SiH_4 を分解して膜を作る際、表面が水素でおおわれていて、グロー放電によって出来たラジカル SiH_3 , SiH_2 の表面 Si-H 結合への挿込反応と水素の脱離によって膜が成長してゆくとする成長モデルを支持している。表面が水素でおおわれているために酸素分子との反応は結晶シリコン c-Si 表面とくらべて著しく小さい。Fig. 2 には光電子分

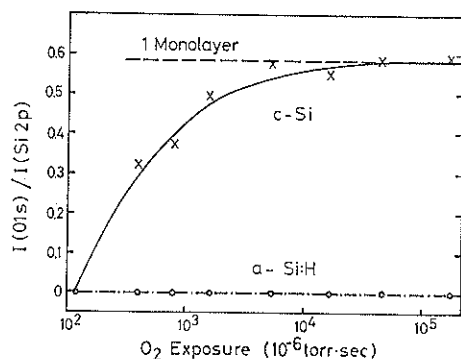


Fig. 2 O_{1s} to Si_{2p} core level intensity ratio of photoemission as function of O_2 exposure in crystalline Si and amorphous Si:H.

光で a-Si:H と c-Si の酸素分子 O_2 による表面酸化を調べた様子を示す⁷⁾。c-Si は、 $5 \times 10^4 \text{ L}$ (1 ラングミュア $\text{L} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$) で表面が 1 原子層でおおわれ、酸素の O_{1s} の光電子分子の信号強度 $I(\text{O}_{1s})$ が Si の信号 $I(\text{Si}_{2p})$ の 0.58 倍となって飽和する様子が示されている。一方 a-Si:H では信号強度比が変らず、酸素分子では酸化が容易には進まないことを示している。しかし酸素ラジカルとは c-Si と同様よく反応する。真空蒸着法や通常のスパッタ法で作った水素化されていないアモルファス・シリコン a-Si は、 $100 \text{ \AA}$ 程のマイクロ・ボイドを多量含み、中に酸素や水が取り込まれて酸化しやすい。しかしグロー放電法などで作った水素化されたアモルファス・シリコン a-Si:H は空気中に取り出しても酸化が進みにくく、オージェ電子分光で調べても酸化層は $50 \text{ \AA}$ 以内である⁹⁾。すなわち a-Si 中には H_2O や O_2 分子が入りこむが、a-Si:H では、このような分子が中に入り込めない状態になっている。また a-Si:H 中には H_2 分子が高圧力でとじ込められていることが分っている¹⁰⁾。すなわち H_2 のような小さな分子でも表面にとび出せない状態になっている。

a-Si:H では局在状態密度の最小のところで $10^{16} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ 程度、ダングリング結合の密度が 10^{18} cm^{-3} 程のものが作られているため、表面の状態によって表面にバンドの曲りが起きる。Fig. 3 には P をドーピングした n 型 a-Si:H の室温での抵抗率 ρ とその活性化エネルギー E_a の膜厚依存性を示す¹¹⁾。この結果は表面 $0.2 \mu\text{m}$ にバルクの 20 倍抵抗率が高く、活性化エネルギーもバルクの 0.22 eV に比較して 0.41 eV と大きい空間電荷層が生じている。すなわちこの膜の $0.2 \mu\text{m}$ 程度が表面による影響をうけてバンドの曲りが生じていることを示している。結晶の場合には P は 100% ドーパントとして c-Si のダイヤモンド格子中に入るが a-Si:H 中では

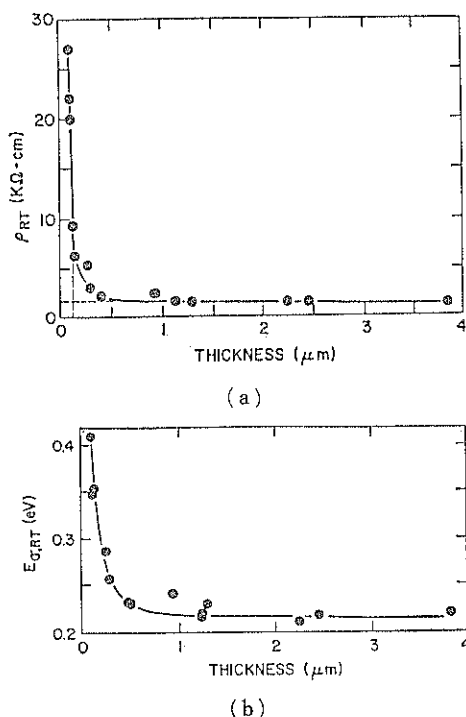


Fig. 3 Dependence of resistivity ρ at room temperature and activation energy E_a for conduction on film thickness of a-Si:H.

多くて 25% 程度がドーパントとして入り、残りは合金の型 (3 配位) で膜に取り込まれる。合金型で入った場合には局在状態を作るため P のドーピングとともに局在電子状態密度も増加し、表面として取り扱うべき膜の厚さはドーピング量、欠陥密度に依存する。カルコゲナイド系アモルファス半導体では欠陥密度が多いため表面として扱うべき空間電荷層の厚さは数 100 Å 程度である¹²⁾。すなわちカルコゲナイド系アモルファス半導体では活性化型伝導を示すなど一見して局在電子状態密度が少ないようにみえるが実際には $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ 程度の局在状態密度が存在するために空間電荷層の厚みは薄く、ほとんど実用上は表面を考慮する必要性は出てこない。

a-Si:H に出来る空間電荷層は表面に分子が吸着したりすることによってバルクと電荷のやりとりをすることによって生じる。a-Si:H への吸着分子の影響についてはシカゴ大学の Fritzsche 教授のグループで精力的に調べられている^{13,14,16)}。Fig. 4 にはその代表的な例としてドーブしない a-Si:H 膜に電子ドナー型の分子を吸着させた場合のコンダクタンス G の時間変化を示す。試料の同じ表面に間隔 0.1 cm で幅 0.8 cm のギャップ型電極を作り、コンダクタンスの測定を行ったものである。

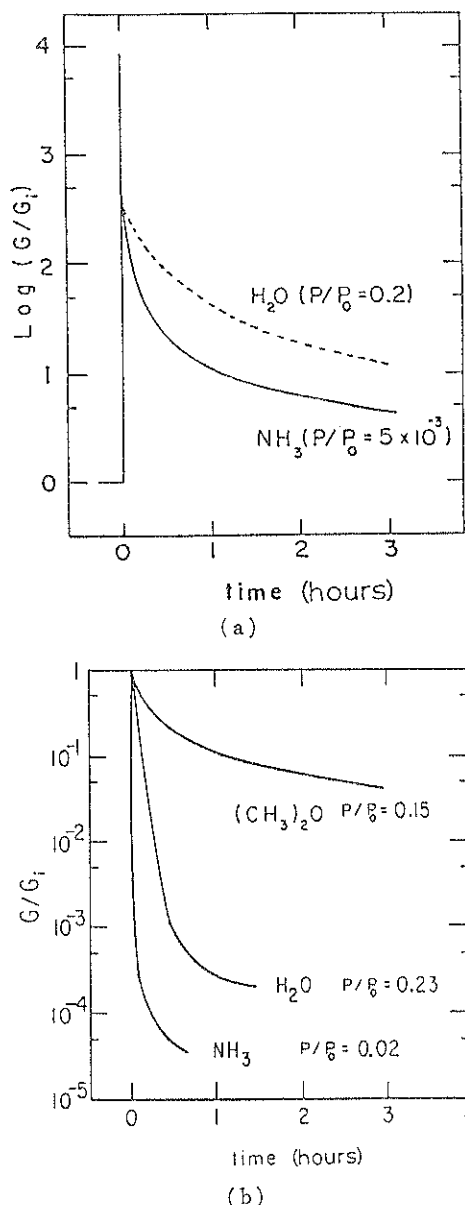


Fig. 4 Examples of adsorbate-induced conductance G changes in a-Si:H. (a) n-type a-Si:H with 1.1 μm in thickness, $E_a = 0.84 \text{ eV}$ and $\sigma_0 = 1.3 \times 10^8 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. (b) p-type a-Si:H with 0.36 μm , $E_a = 0.76 \text{ eV}$ and $\sigma_0 = 1.6 \times 10^9 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

バルクの温度 T における電気伝導率 $\sigma(T)$ は活性化型で $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ で表わされ、使われた試料のプレイクスポンネンシャル係数 σ_0 と活性化エネルギー E_a を各試料について図の説明に示してある。測定前に試料は吸着と光劣化現象¹⁵⁾の影響を除去するために 180°C で 1 時間、 10^{-4} Torr 以上の真空中で熱処理されている。

Fig. 4 (a) は n 型 $a\text{-Si:H}$ に水 (H_2O) またはアンモニア (NH_3) を吸着させた場合のコンダクタンス G の時間変化を最初のコンダクタンス G_i で規格化してプロットしたものである。ドナー型の吸着分子 (H_2O , NH_3) により最初コンダクタンスの急上昇がみられ、その後ゆっくりと減少している。最初の G の急上昇はドナー吸着分子から電荷が $a\text{-Si:H}$ に移って電子の蓄積層を作り伝導性が増加することによる。すなわち $a\text{-Si:H}$ 表面へ弱く結合した水分子などのドナーが伝導帯近くに出て D^+ となって電荷を $a\text{-Si:H}$ 側に移すことによる。ガスの圧力 P が大きい程 G の立ち上りは早い。アンモニアと水の効果は定性的にほぼ同じであるが蒸着圧 P_0 に対する圧力比 P/P_0 で比較するとアンモニアの方が効果が大きい。 $a\text{-Si:H}$ に表面酸化膜が無ければ G は増加したままであるが、多くの試料では Fig. 2(a) のように G が最大値をとったあとゆっくりと減少する。

この G の減少は $a\text{-Si:H}$ 表面に出来た SiO と水などの反応によって表面に出来る強く結合した化合物がギャップ中央近くにアクセプタ的な状態 A^- を作るゆっくりした過程として説明されている。この状態は結晶表面での Si-OH や Ge-OH に類似している。ちなみに $a\text{-Si:H}$ の表面は酸素プラズマ、水蒸気の混ざった酸素や大気中で酸化物が出来ることが知られている。 G の減少は $a\text{-Si:H}$ の膜厚が薄い方が大きいという実験結果も上記モデルと一致している。これらは 180°C 近くでのアニールによって消失できる。

p 型 $a\text{-Si:H}$ にドナー型の分子である水 H_2O 、アンモニア、ジメチル・エーテル ($(\text{CH}_3)_2\text{O}$) を吸着させた例を Fig. 4 (b) に示す。吸着ドナー分子によって正孔空乏層が出来てコンダクタンス G が下がる。したがって試料が空間電荷層の厚み前後であれば薄い方がその効果が大きい。フェルミ単位 E_f がアクセプタ的な状態 A より

も低ければ、遅い過程はみられないが、 A はギャップの中央近くにあるので実際にはこのような場合が多い。

ドナー型の吸着分子として H_2O , NH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 以外に CO がある。アクセプタ型吸着分子として O_2 や Se ($1000 \text{ \AA}$ 以下の薄い蒸着膜) が調べられている。 N_2 , CO_2 , プロパン, C_2H_6 , SF_6 はほとんど影響を示さない。

$a\text{-Si:H}$ をグロー放電法などで作った場合の表面の欠陥の存在については最初 Knights らによって ESR によって調べられた¹⁷⁾。Fig. 5 にはシランガス SiH_4 中に B_2H_6 を少量混合してグロー放電法で作った B -ドープ $a\text{-Si:H}$ 膜の電子スピン数 N_d の膜厚依存性を示す。図中で数字の 1 は単層の膜についての結果を示している。この図で膜厚 d を零に外挿したところで N_d は零にならず表面または基板との界面に g 値が約 2.0055 の多量のダングリング結合が存在していることを示している。膜を反応室から取り出して測定後さらに $a\text{-Si:H}$ を重ねて付着させると図中の 2, 3 の数字の点が表示するように同じ膜厚の単層膜と比較してダングリング結合が増加する様子がわかる。この図からの表面または界面ダングリング結合密度は 10^{13} cm^{-2} 程度である。Jackson らの光熱偏光分光法 (PDS) を使った研究でも同様に $5 \times 10^{10} \sim 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 程度の表面または界面欠陥密度を示している¹⁸⁾。Siefert らの最近行ったケルビン法による界面単位密度 $1.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ も同じ程度の値を示している²⁰⁾。

表面光起電力を使った Goldstein らの実験では価電子帯より下のエネルギーのところにさらに表面状態が存在していることを示している¹⁹⁾。

これら $a\text{-Si:H}$ と金属とのショットキー障壁は結晶 Si とよりも大きな値を示すことが知られている。これらについては引用文献 21, 22) を参照いただきたい。また、文献 23) はシカゴ大学の Fritzsche が $a\text{-Si:H}$ の表面についてまとめたものである。

4. おわりに

水素化アモルファス・シリコン $a\text{-Si:H}$ はランダムな原子配置をしているにもかかわらず、水素の働きで欠陥を少なくおさえることができていたために、上に述べた例が示すように、バルクと表面を明白に分離して理解することが必要である。すなわちバルクの局在電子密度が少ないために表面状態、吸着分子が存在するとその電荷のやりとりのために表面近くの空間電荷が大きな変化を示す。このように $a\text{-Si:H}$ は表面に敏感な物質である。この空間電荷層の厚みはたとえば代表的なアモルファス太陽電池の $a\text{-Si:H}$ 膜の厚さ $0.5 \mu\text{m}$ と同程度である。 $a\text{-Si:H}$ 関連物質は表面近くでの水素の存在や Si 以外の元素との合金により結晶と比較してより多様

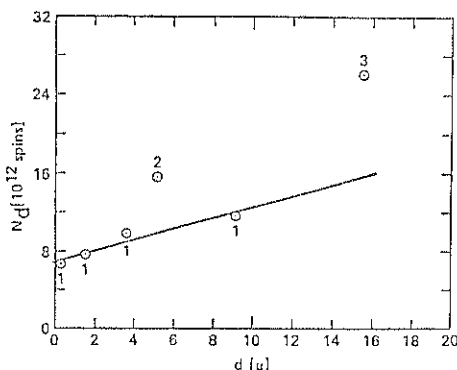


Fig. 5 Electron spin densities N_d of $a\text{-Si:H}$ doped with $10^{-3} \text{ B}_2\text{H}_6$ plotted as a function of sample thickness d .

な物質群を作っている。 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$, $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ などは現在太陽電池, 電子写真材料, 薄膜トランジスタ材料としてその重要度が日々増加している。これら実用上からも新素材として重要なアモルファス半導体の表面と界面を調べることは科学としても大変重要な分野になってきている。

文 献

- 1) E. Mooser and W.B. Pearson: "Progress in Semiconductors" Vol. 5, ed. A.F. Gibson (Heywood & Co. LTD., 1960) p. 104.
- 2) M. Kastner: Phys. Rev. Letters **28**, 355 (1972).
- 3) D. Weaire and M.F. Thorpe: Phys. Rev. **B 4**, 2508 (1971).
- 4) J.C. Phillips: J. Non-Cryst. Solids **34**, 153 (1979).
- 5) M.F. Thorpe: J. Non-Cryst. Solids **57**, 355 (1983).
- 6) J.C. Phillips and M.F. Thorpe: Solid State Commun. **53**, 699 (1983).
- 7) L. Ley, H. Richter, R. Karcher, R.L. Johnson and J. Reichardt: J. de Phys. **42**, C 4-753 (1981).
- 8) S. Nitta and A. Hatano: Technical Digest of 1st International Photovoltaic S. & E. Conf. 715 (1984).
- 9) C.C. Tsai: Phys. Rev. **B 19**, 2941 (1979).
- 10) Y. J. Chabal and C. K. Patel: Phys. Rev. Letters **53**, 1771 (1984).
- 11) D. G. Ast and M. H. Brodsky: J. Non-Cryst. Solids: **35 & 36**, 611 (1980).
- 12) H. Y. Wey: Phys. Rev. **13**, 3495 (1976).
- 13) M. Tanielian, M. Chatani, H. Fritzsche, V. Smid and P. D. Persans: J. Non-Cryst. Solids **35 & 36**, 575 (1980).
- 14) M. Tanielian: Phil. Mag. **B45**, 435 (1982).
- 15) 仁田昌二: 応用物理 **55**, 126 (1986).
- 16) M. Yamaguchi and H. Fritzsche, preprint.
- 17) J. C. Knights, D. K. Biegelsen and I. Solomon: Solid State Commun. **22**, 133 (1977).
- 18) W. B. Jackson, D. K. Biegelsen, R. J. Nemanich and J. C. Knights: Appl. Phys. Letters **42**, 105 (1983).
- 19) B. Goldstein and D. J. Szostak: Surface Science **99**, 235 (1980).
- 20) J. M. Siefert and G. de Rosny: Phil. Mag. **B 54**, L 57 (1986).
- 21) C. W. Wronski, D. E. Carlson and R. E. Daniel: Appl. Phys. Letters **29**, 602 (1976).
- 22) R. J. Nemanich: "Hydrogenated Amorphous Silicon" Part C, ed. J. I. Pankove (Academic Press, 1984) p. 375.
- 23) H. Fritzsche: "Hydrogenated Amorphous Silicon" Part C, ed. J. I. Pankove (Academic press, 1984) p. 309.
- 24) K. Morigaki: "Hydrogenated Amorphous Silicon" Part C, ed. J. I. Pankove (Academic Press, 1984) p. 155.