

RF スパッタ a-Si 膜の光学的評価*

西野 勇**, 安井 寛治**
飯田 誠之**, 一ノ瀬 幸雄**

Optical Characterization of RF Sputtered Amorphous Si Films

Isamu NISHINO, Kanji YASUI
Seishi IIDA, Yukio ICHINOSE

This paper reports effects of gas impurity atoms on the visible and infrared absorption of rf sputtered amorphous Si films.

The results obtained are summarized in three points as follows.

- (1) The absorption coefficient for the visible light in amorphous Si films is about one order of magnitude higher than in crystalline Si.
- (2) The optical band gap of amorphous Si films shifts to higher energies with increasing impurity contents of H, O, and N atoms.
- (3) The infrared absorption at 2250cm^{-1} is presumed to be related to N and H atoms.

1. 緒 言

アモルファス Siにおいて p, n 制御が可能であることが Spear ら¹⁾により指摘されて以来、アモルファス半導体は次世代の有望な電子材料として注目されるようになった。

従来、アモルファス半導体は、その禁制帶中に局在準位が多数形成されるため不純物制御は困難をきわめ、p, n 制御は不可能であった。ところが Spear ら¹⁾は、アモルファス Si 作製時に水素を導入したところ、ダングリングボンドが水素により固定され、容易に p, n 制御ができる事を実証した。この方法は、太陽電池への応用を考えると、それがプロセス的に極めて簡便かつ容易であり大幅なコストメリットが予想されることから重要な研究課題となつた²⁾。このような水素含有アモルファス Si 膜は、水素をドープした Ar ガスによる反応性スパッタ法により作製されるが、このようにして作製されるアモルファス Si 膜には、水素あるいは Ar が閉じ込められるほか³⁾ 器壁からでてくる酸素、窒素なども混入される恐れがあり、アモルファス Si 膜の物性に影響することが考えられる。

本研究では、アモルファス Si 膜の可視および赤外吸収スペクトルの測定から膜作製時に膜中に混入する不純物原子とその膜の物性との関連を究明しようとしたものである。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

まず、アモルファス Si（以下、a-Si と略す）膜の作製手順について述べる。

用いた装置は、日電パリアン社製、RF スパッタ装置（Model, SPF-400）である。これに、4N級 Si 板をターゲット（直径100mmΦ）とし、スライドガラスあるいは場合に応じ、高抵抗 Si 単結晶ウェハを基板として a-Si 膜を作製した。特に、基板の前処理は注意する必要があり、まず、トリクロレン洗浄後、純水、アセトン、メチルアルコールの順で超音波洗浄を行った。Si 単結晶ウェハ基板については、以上の処理後、さらに沸化水素約20%水溶液で表面エッチングを行って、表面の清浄化を図った。スパッタは、予めベルジャ内を約 10^{-7}Torr まで真空排気した後、約 $2 \times 10^{-2}\text{Torr}$ の Ar ガスを導入して放電させ、入射電力を 100~200W の範囲に調整して行った。この際、a-Si 膜中に混入する物質による物性の変化を調べる目的から、意図的に放電ガスとして酸素、水素、窒素を $0.5 \sim 2 \times 10^{-3}\text{Torr}$ (Ar との比は約 1/40~1/10) の範囲で混入することも試みた。また、ターゲット表面の清浄化を図るために、予備スパッタを充分行って後、水冷基板上に Si を堆積させた。堆積速度は、約 $500\text{\AA}/\text{min}$ であった。堆積厚さは、 $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ の範囲である。

膜厚の測定は、 $1\mu\text{m}$ 以上は東京精密製触針式粗さ測定器（Model, CH-10）により、 $1\mu\text{m}$ 以下は日本光学製

* 原稿受付 昭和56年3月31日

** 長岡技術科学大学（長岡市上富岡町字長峰1603-1）

多重干渉顕微鏡 (Model, 105) により測定した。

2.2 光吸収スペクトルの測定

前記条件により作製した a-Si 膜についての可視光 (測定範囲, 0.4~0.74 μm), および赤外光 (測定範囲, 2.5~15 μm) での吸収スペクトルを測定した。可視域の測定には、ナルミ製回折格子分光器 (Model, RM-23) によりガラス基板上に堆積させた試料を用いて、また、赤外域の測定には、日立製作所製赤外分光器 (Model, 260-10) により、Si 単結晶ウェーハ上に堆積させた試料を用いて、それぞれ測定した。これは、可視から赤外域にわたって連続的に測定することができないためである。以下、それぞれの領域での測定について述べる。

可視域の測定は、光源にタングステンランプを用い、レンズで集光して分光器に導き、分光器を通った光を光電子増倍管で検出する。透過率は、試料を上記の光路中に挿入したときと、取り除いたときの光电流出力の比から求める。長波長側の測定には、二次回折光の影響をさけるため、光路中に東芝製フィルタ (O-56) を挿入し短波長側をカットした。一方、赤外域での測定は、赤外でガラスは不透明であり、透明な Si 単結晶ウェーハを基板とする必要がある。ここに用いた日立製赤外分光器による吸収スペクトルの測定は、基板の影響を除くため参考光路中に基板と同じ Si 単結晶ウェーハを置き、透過率を直接記録した。

光吸収係数 α は、次の関係式から透過率 T と膜厚 d を用いて算出される⁴⁾。

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{1}{B} [A + (A^2 + 2BT(1-R_2R_3))^{1/2}] \quad (1)$$

ここで、

$$A = -(1-R_1)(1-R_2)(1+R_3), \\ B = 2T(R_1R_2+R_1R_3-2R_1R_2R_3)$$

であり、 R_1 は空気・薄膜間、 R_2 は薄膜・基板間、 R_3 は基板・空気間のそれぞれの反射率で、これはそれぞれ空気、Si 膜、ガラスの屈折率 n_{air} 、 n_{si} 、 n_{glass} に関係した量であり、次式によって与えられる。

$$R_1 = \left(\frac{n_{si} - n_{air}}{n_{si} + n_{air}} \right)^2, \quad R_2 = \left(\frac{n_{glass} - n_{si}}{n_{glass} + n_{si}} \right)^2 \\ R_3 = \left(\frac{n_{air} - n_{glass}}{n_{air} + n_{glass}} \right)^2$$

可視域では、それぞれ $n_{air}=1$ 、 $n_{si}=4.05$ 、 $n_{glass}=1.56$ を用いて α を算出した。

赤外域での光吸収係数は、Si 単結晶ウェーハ基板の影響は除いてあるので、次式の簡略式

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln T \quad (2)$$

から算出した。

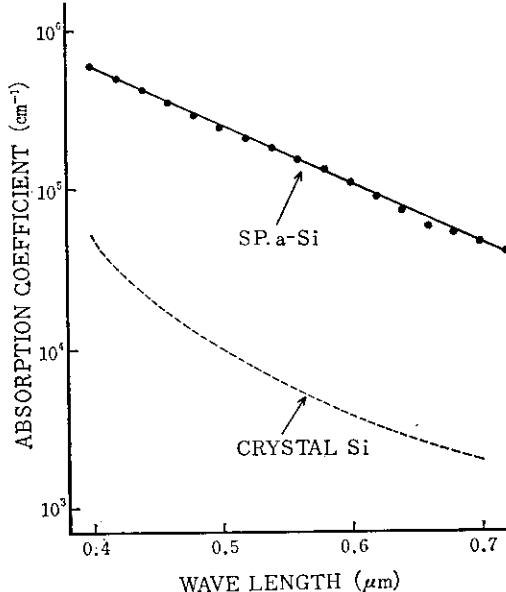


Fig. 1 Absorption coefficient as a function of wave length in the visible region.

3. 結果と考察

3.1 可視吸収スペクトル

まず、可視域における a-Si 膜の波長による光吸収係数の変化を調べた。不純物ガスを入れていない条件で製作した膜についての結果の一例を Fig. 1 に示す。図中点線は、Dash らにより単結晶 Si について測定された結果である。これより明らかのように、スパッタ a-Si 膜の光吸収係数は単結晶 Si に比較して全域でほぼ一桁以上大きな値を示した。

次に、ここに得られた a-Si 膜のバンドギャップを先の光吸収係数の波長依存性から次の手順に従って求めた。光吸収係数 α (単位, cm⁻¹) と光子エネルギー $h\nu$ (ここに、 h はプランクの定数、 ν は振動数; 単位, eV) の間には、次式で示される関係がある⁵⁾。

$$\alpha = B^2(h\nu - Eg)^2/h\nu \quad (3)$$

ここに、 Eg は光学的バンドギャップ (単位, eV)、 B は比例定数である。すなわち、 $h\nu$ に対して $(\alpha h\nu)^{1/2}$ をプロットすれば、Fig. 2 に示すようになり、その直線部が横軸を切る値から光学的バンドギャップが求められる。このようにして求めた値は、1.5eV であった。この値は、すでに報告されている⁴⁾ a-Si 膜のバンドギャップと比べて、0.2~0.3eV 程度大きい。

3.2 赤外吸収スペクトルと不純物

前節でのべたように、われわれの作製した a-Si 膜の

RF スパッタ a-Si 膜の光学的評価

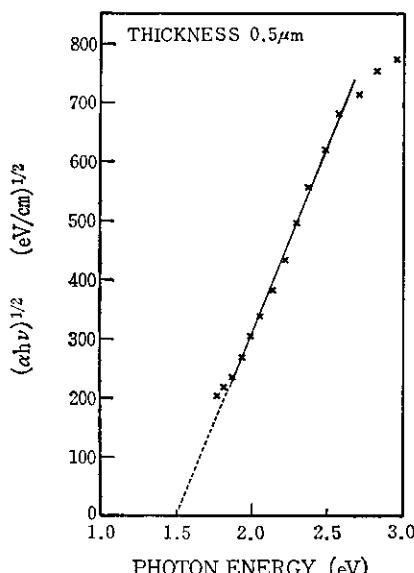


Fig. 2 Plots of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$

バンドギャップは従来の報告に比してかなり大きいといふ結果が得られた。その原因として膜への不純物の混入が考えられる。そこで、a-Si 膜の赤外吸収スペクトルを測定することにより、混入不純物の種類と混入量について検討してみた。

Fig. 3 には不純物を加えていない a-Si 膜の赤外吸収スペクトルを示した。3400cm⁻¹, 2100cm⁻¹付近、および 1100cm⁻¹より 650cm⁻¹にかけて幾つかの吸収が存在する。他の文献と比較するためにすでに報告されてい

Table 1. Reported frequencies of infrared absorption in a-Si film.

Wave Number (cm ⁻¹)	Mode Description	Ref.
650	Si-H wag	(4, 8, 11)
850	(Si-H ₂) _n bend or Si-H ₃	(4, 8, 11)
890	Si-H ₂ bend	(4, 8, 11)
2000	Si-H stretch	(4, 8, 11)
2090	Si-H ₂ stretch	(4, 8, 11)
840	Si-N	(10, 18)
1050	Si-O stretch	(4, 11)

る吸収について Table 1. にまとめた。水素による吸収は 2000cm⁻¹ のものが Si-H, 2090~2100cm⁻¹ のものが Si-H₂ の伸縮振動によるとする幾つかの報告がある⁽⁴⁾⁽⁸⁾⁽¹¹⁾ ことからまづ確かと思われる。さらに Si に 2つ以上の水素が付いた場合には 850~900cm⁻¹ にハサミ振動による吸収が生ずる⁽¹⁸⁾。

しかし、この吸収は伸縮振動よりも強度が弱い。Fig. 3 にみられるように我々の試料でも 2000cm⁻¹~2100cm⁻¹ に吸収が存在することから水素の混入が考えられる。しかも 2100cm⁻¹ にピークを示すことから Si-H₂ 結合が主体をなすと思われる。この吸収は後述(3.3 節)するように熱処理により消失することから水素によるものであることはまちがいない。Jeffery ら⁽⁹⁾によれば反応性スパッタ法により作製した a-Si-H においては Si-H 結合と Si-H₂ 結合の比はターゲットへの入力パワーにより変り、7.8w/cm² 以下では Si-H₂ が Si-H より多いと報告している。我々の作製条件下では、3w/cm² 以下

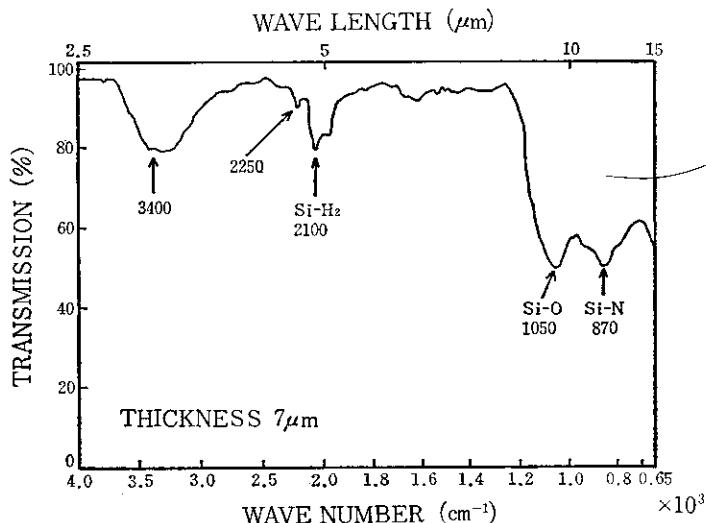


Fig. 3 Infrared absorption of an as-deposited a-Si film.

の入力であり Si-H₂ 結合が多いことはこの報告と矛盾しない。

さらに, 1050cm⁻¹ に現われる Si-O の伸縮振動による吸収は、結晶 Si においてもしばしば観測され酸素存在の証拠とされている。Fig. 3 にみられる 1050cm⁻¹ の吸収が、これに対応すると考えるのは自然と思われる。さらに、Fig. 3 にみられる 870cm⁻¹ の吸収は Table 1 のピーク 840cm⁻¹ には完全には一致しないが、後述するように窒素の添加により強調されること、スペクトル幅の広い Si-O 吸収とのかさなり等を考慮すると Si-N によると考えるのが妥当と思われる。前述の Si-H₂ のハサミ振動は Si-H₂ の伸縮振動より強度が弱いので、Fig. 3 の場合この寄与はほとんどないと考えてよいであろう。

Fig. 3 にはこの他に 3400cm⁻¹, 2250cm⁻¹ に吸収が存在するが、これらについては後で検討することにして、まず膜中に存在する水素、酸素、窒素の濃度を推定してみる。これらの不純物は、いずれも大気中に存在するので残留ガスとして、あるいは Ar ガス中に混入する不純物ガスとして、作製時に膜中にとりこまれたものであろう。Freeman ら¹⁴ によると膜中の水素含有量 C_H は、2000cm⁻¹ 付近の Si-H, Si-H₂ 等の全ての伸縮振動にわたる吸収係数 α と次式の関係にあるとしている。

$$C_H(\text{at. \%}) = 1.06 \int_{\omega_1} \alpha \cdot d(\hbar\omega) \quad (4)$$

また、酸素含有量 C_O は、同様に Si-O の伸縮振動から求められる。

$$C_O(\text{at. \%}) = 6.04 \times 10^{-2} \int_{\omega_2} \alpha \cdot d(\hbar\omega) \quad (5)$$

これらの式における \int_{ω_1} は、吸収の存在する波長間で積分することを意味する。Si-H による 2000~2100cm⁻¹, および Si-O による 1050cm⁻¹ の吸収について膜厚の知れた試料の透過率から(2)式を用い吸収係数 α の値を求める。さらに α を(4)および(5)式に代入して、水素および酸素不純物の含有量を推定できる。この方法によれば Fig. 3 の場合、水素は 4 at. %, 酸素は 2 at. % 程度混入していることがわかった。ただし、(4)および(5)式の積分は曲線に沿って行わなければならないが、ここでは吸収係数のピークと半価幅の積で近似した。また、窒素の混入量については、870cm⁻¹ 付近にみられる Si-N の振動による吸収係数を完全なシリコン窒化膜¹⁰の吸収係数（これを 100 at. % とすると）と比較して、1.9 at. % 程度と推定した。

こうした不純物の混入が膜物性に影響していることは明らかである。そこで混入した不純物の種類と量が、ど

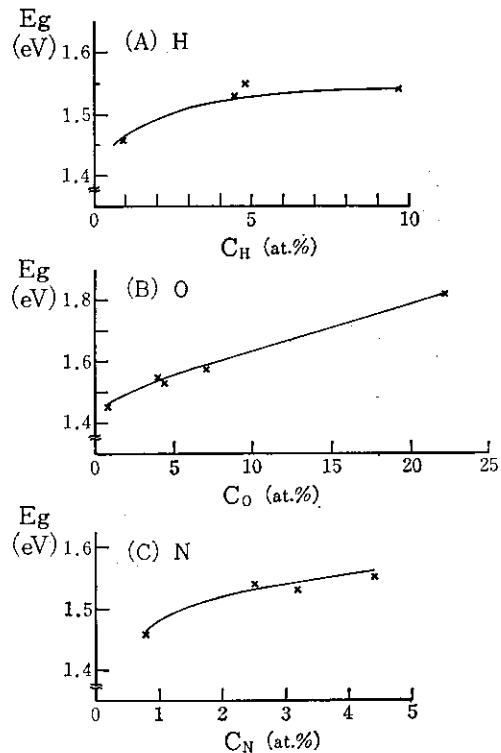


Fig. 4 Changes of band gap with concentrations of gas impurity atoms.

のようにバンドギャップに影響をおよぼすかを a-Si 膜作製時に不純物ガスを導入することにより調べた。Fig. 4 にはその結果を示した。図中(A)は水素、(B)は酸素、(C)は窒素である。水素、酸素、窒素の混入量の増加にともないバンドギャップは広がる傾向にあることがわかった。

一般に a-Si に不純物を添加することの効果は 3 つある。第 1 はダンギングボンドを固定し、バンドギャップ内に存在する局在準位密度を減少させる効果である。第 2 は添加濃度に対応して a-Si のバンドギャップエネルギーが変化するという効果である。さらに第 3 の効果として新しい不純物局在準位をバンド内に形成することがある。Fig. 4 にみられるように水素、酸素、窒素の添加に対してバンドギャップが増加するのは、上述の第 2 の効果によるものと思われる。

3.3 3400cm⁻¹ および 2250cm⁻¹ の吸収

前節で述べた吸収以外に Fig. 3 には 3400cm⁻¹ および 2250cm⁻¹ に起因の明確でない吸収が存在する。ここでは、これらの吸収について検討する。

まず、2250cm⁻¹ の吸収が何によるものかを検討する。Fig. 3 の試料について、(A)作製直後のもの、(B)大気中に

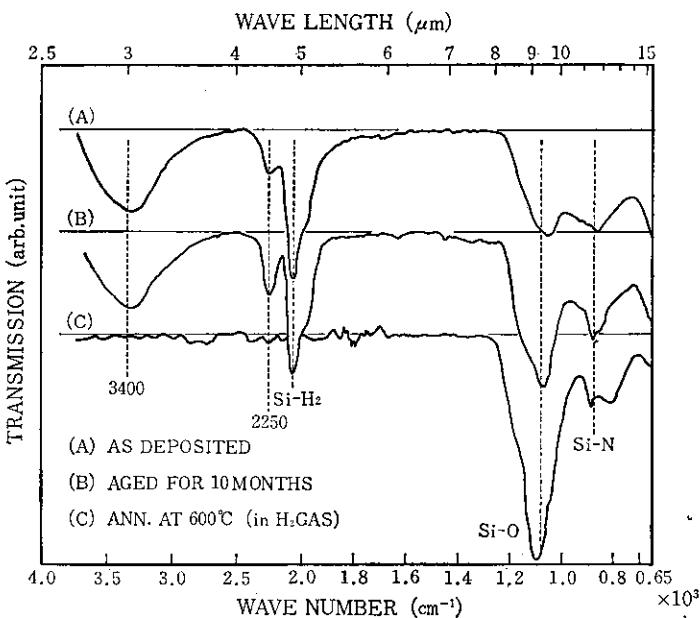


Fig. 5 Changes of infrared absorption with aging treatments of a-Si films.

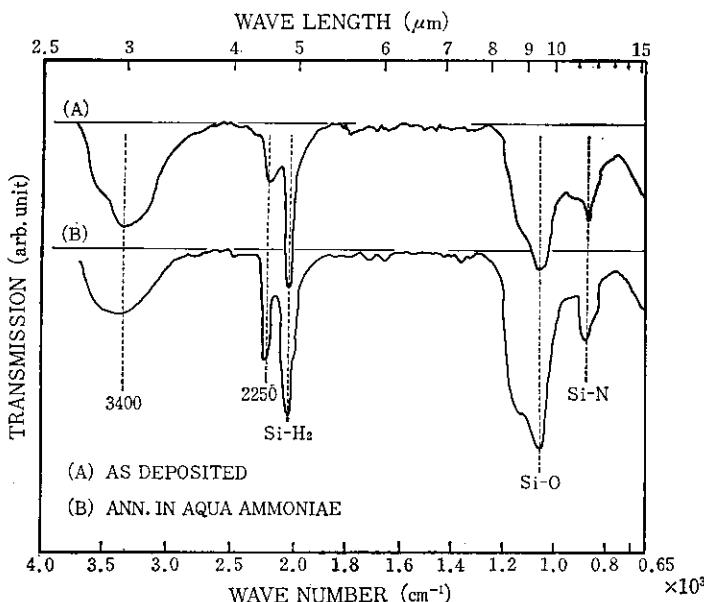


Fig. 6 Changes of infrared absorption in a-Si films with aqua ammonia treatment.

て10ヶ月放置したもの、(C)さらに熱処理(600°C 2 h., 水素雰囲気)したもの、それぞれについて赤外吸収スペクトルを調べた。その結果を Fig. 5 に示す。これより a-Si 膜の 2250cm^{-1} の吸収は10ヶ月経過では増大するが 600°C 加熱では全く消失している。これまでの報

告²⁾では 450°C 以上の熱処理により水素が離脱することが知られており、 2100cm^{-1} の水素による吸収とともに消失したことから、 2250cm^{-1} の吸収は水素に関係したものであると推定される。

一方、同様にして作製した a-Si 膜に窒素を混入させ

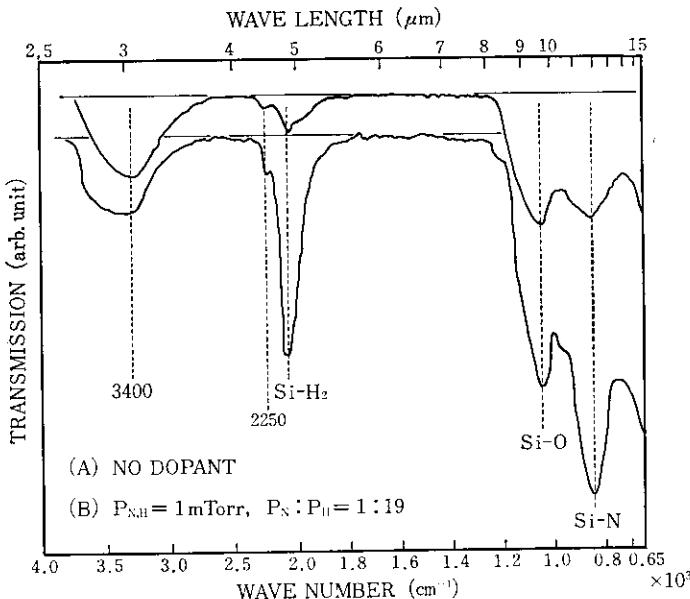


Fig. 7 changes of infrared absorption in a-Si films produced with H₂ and N₂ in the sputtering gas.

る目的で窒素処理（沸騰アンモニア水中、17時間アーナー）を行ったところ、Fig. 6 (B)に示すように、2100cm⁻¹の吸収については増加は認められなかったが、2250cm⁻¹の吸収は約2倍に増大した。このとき、同様に1050cm⁻¹のSi-Oの吸収にもかなり増加が認められた。一方、870cm⁻¹のSi-Nの吸収は深さの変化はないが幅が増加しており、これまた窒素の増加を意味する。さらに、放電ガス(Ar)に窒素および水素を混合してa-Si膜を作製し赤外吸収スペクトルを観察したところ、Fig. 7 (B)に示すように2250cm⁻¹の吸収は、2100cm⁻¹のSi-H₂および870cm⁻¹のSi-Nの大幅な増加、さらに1050cm⁻¹のSi-Oの増加とともに約4倍に増大した。以上の実験事実をまとめれば、2250cm⁻¹の吸収は窒素および酸素、水素に関係した吸収であると考えられる。すなわち、Si-H₂にNまたはOが結合し、H₂-Si-NあるいはH₂-Si-Oを作り、2100cm⁻¹のSi-H₂の吸収が2250cm⁻¹に変位したと考えられる。そこで、このうちいずれであるかの区別が可能かどうかをFigs. 5, 6, 7から推定した吸収係数をもとに、次のような比較から検討を行ってみた。すなわち、2100cm⁻¹の吸収係数 $\alpha_{\text{Si}-\text{H}_2}$ および1050cm⁻¹の吸収係数 $\alpha_{\text{Si}-\text{O}}$ 、さらに2250cm⁻¹の吸収係数 α_{2250} から、 $\alpha_{\text{Si}-\text{H}_2} \times \alpha_{\text{Si}-\text{O}} / \alpha_{2250}$ の値を求め、一方、870cm⁻¹の吸収係数 $\alpha_{\text{Si}-\text{N}}$ から同様に $\alpha_{\text{Si}-\text{H}_2} \times \alpha_{\text{Si}-\text{N}} / \alpha_{2250}$ の値を求めた。しかし結果はどちらも一定な値とは言いかたく、このような検討からは

判断することはできなかった。

Lucovskyら^{8,12)}は、酸素を含むSi-H₄のグロー放電分解により作製したa-Si膜について、酸素がおよぼす影響を検討している。それによれば、酸素を添加しないものでは2000cm⁻¹のSi-Hの吸収が主体をなし、これに酸素を添加すると2000cm⁻¹から2240cm⁻¹にわたり幾つかのピークを生ずるとしている。たとえば、Si-Hの2000cm⁻¹の吸収は酸素の増加とともに2100cm⁻¹に変位し、これはHSi₃Oによる吸収であるとしている。さらには、その吸収は2240cm⁻¹にまで変位し、これはHSiO₃による吸収であるとしている。一方、Freemanら^{13,15)}は水素および酸素を同時に添加して、スパッタ法により作製したa-Si膜について、2100cm⁻¹にSi-H₂による吸収を認めたが、我々が吸収を見出した2250cm⁻¹には特に吸収を認めていない。

我々が観測した2250cm⁻¹の吸収は、上述のLucovskyら¹⁷⁾の同定による2240cm⁻¹のHSiO₃の吸収にきわめて近いが、彼らの試料は酸素を含むSiH₄のグロー放電分解により作製したものであるのに対し、我々の試料は窒素および酸素、水素を含む条件でのスパッタであることで、窒素の存在が重要な相違点となっている。この点はFreemanら^{13,15)}の実験とも異なるところである。

以上のことから、我々の観測した2250cm⁻¹の吸収は、LucovskyおよびFreemanらの実験とも矛盾しない解釈として、窒素と水素に起因するもの、すなわち先

に検討した $H_2\text{-Si-N}$ の存在によるものとする説を提出しておきたい。なお、我々の実験からは酸素の関与も否定できないので、 $H_2\text{-Si}\begin{array}{c} N \\ \diagdown \\ O \end{array}$ による吸収の可能性も考えられる。これを明らかにするためにも酸素と窒素を完全に分離できる条件下での検討が今後の課題である。

次に 3400cm^{-1} の吸収について検討する。この吸収は、Fig. 5(C) に示したように熱処理により、 2100cm^{-1} の水素による吸収とともに消失したことから、水素に関係した吸収であることは間違いない。一方、この領域に吸収を生じるものとして 3700cm^{-1} に OH が¹⁸⁾、また 3330cm^{-1} に NH が¹⁰⁾¹⁶⁾ それぞれ存在するという報告がある。そこで上述した 2 つの原因のいずれかを明らかにするために、Fig. 7(B) にみられるように水素および窒素の添加を試みた。その他にも酸素および水素の添加も試みたが、いずれの場合も不純物原子の添加により 3400cm^{-1} の吸収が特に強められるなどの明確な確認はえられなかった。

吉見ら¹⁰⁾ は Si-N-H 系において、 3330cm^{-1} に NH による吸収を観測している。また、Imura ら¹⁴⁾ はスパッタ法により作製した a-Si において 3400cm^{-1} に観測された吸収を OH によるものとしている。一方、Freeman ら¹⁵⁾ は、水素および酸素を同時に添加してスパッタ法により作製した a-Si において、OH の吸収は生じないと報告している。前に述べたように、我々の試料では酸素、本素、窒素という三種類の不純物原子が存在するため NH および OH いずれもが吸収の候補となりうる。このような理由より、我々は 3400cm^{-1} の吸収は NH と OH の吸収が重なったものである可能性もあると考えている。以上検討したように、この吸収の起因についてはなお多くの問題が残っていると思われる。今後さらに詳細な検討が必要であろう。

4. 結 言

RF スパッタ法により作製した非晶質シリコン膜について作製過程で混入する不純物ガス原子と膜の物性との関連を可視および赤外吸収スペクトルの測定より検討した。その結果、次の事柄が明らかとなつた。

- (1) 可視域における吸収係数は、結晶シリコンに比べ約 1 衡高い値をもつ。
- (2) バンドギャップは水素、酸素、窒素などの不純物原子の混入により変化し、水素の場合、10at. % 以下で約 1.45eV より 1.55eV まで、酸素の場合、20at. % 以下で約 1.45eV より 1.8eV まで、窒素の場合、4at. % 以下で約 1.45eV より 1.55eV までそれぞれ変化する。
- (3) 2250cm^{-1} にみられる吸収は、次のような実験事

実より窒素と水素に関係していると推定された。①沸騰アンモニア水溶液による窒素処理、および窒素と水素を含むアルゴンガスによるスパッタにより吸収が著しく増加する。② 600°C 加熱処理により、水素に関係した吸収とともに消失する。

参 考 文 献

- 1) W. E. Spear : Advance in Phys. 26 (1977), 811.
- 2) たとえば、岡本博明、浜川圭弘：応用物理 47 (1978), 872.
- 3) 田中一宜：電子材料研究会資料、EFM-79-2 (1979).
- 4) E. C. Freeman et al. : Phys. Rev. 18 (1978), 4288.
- 5) E. C. Freeman et al. : Phys. Rev. 20 (1979), 716.
- 6) 山本美喜雄編：結晶工学ハンドブック、共立出版(1975) 1294.
- 7) W. C. Dash et al. : Phys. Rev. 99 (1955), 1151.
- 8) G. Lucovsky et al. : Phys. Rev. B 19 (1979), 2064.
- 9) F. R. Jeffrey et al. : J. non-crystalline Solids 35 & 36 (1980), 261.
- 10) 吉見武夫：応用物理 49 (1980), 197.
- 11) M. H. Brodsky et al. : Phys. Rev. B 16 (1977), 3556.
- 12) P. G. Le Combe et al. : Proc. 5th Intern. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors (ed. J. Stuke and W. Breinig, Taylor & Francis London 1974) 245.
- 13) D. A. Anderson and W. E. Spear : Phil. Mag. 35 (1978), 1.
- 14) T. Imura et al. : Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980), 65.
- 15) M. A. Paesla et al. : Phys. Rev. Lett. 41 (1978), 1492.
- 16) 水島三一郎：赤外吸収とラマン効果、共立出版、(1978), 239.
- 17) J. C. Knights et al. : J. non-crystalline Solids 35 & 36 (1980), 279.
- 18) S. M. Pietruszko et al. : Phil. Mag. B 43 (1981), 357.