

a-C:H 膜における光黒化・退色現象とその発生機構

関 孝 則*・大 瀧 哲 也**・飯 田 誠 之*

Mechanisms of Photodarkening and Photobleaching Effects in Amorphous C:H films

Takanori SEKI, Tetsuya OHTAKI and Seishi IDA

Non-reversible photodarkening and photobleaching effects in a-C:H were discussed by measuring excitation spectra and infrared absorptions. From infrared absorption studies, it was found that three absorptions due to C-H_n, C=O and O-H bonds changed with illumination. The C-H_n absorption decreased for photodarkening as well as photobleaching, while C=O and O-H absorptions increased only for photobleaching. From excitation spectra, photodarkening and photobleaching effects were found to be strongly dependent on illuminating photon energy. The knee at about 3.6 eV of the excitation spectrum for photodarkening appeared to correspond to the dissociation energy of the C-H bond. These results seem to indicate that the photon-assisted dissociation of the C-H bond plays an essential role. The estimated quantum efficiency of this dissociation was relatively high, for example about 0.2 for 365 nm illumination.

Key words: amorphous film/hydrogenated carbon/photodarkening/photobleaching/infrared absorption

1. はじめに

近年、非晶質半導体は、結晶に比べ、作製が容易で安価であることから、太陽電池などとして注目をあびている。しかし非晶質半導体は、結晶の代替の利用以外にも非晶質独自の性質である熱力学的非平衡性に伴う性質を積極的に利用するという観点からも重要な材料である。これに属する現象としては、カルコゲナイドガラスにおける光誘起現象が有名である。この現象では、不可逆的なものと可逆的なものの2種類が見つかっている¹⁾。不可逆的な現象は、光分解反応などとして説明されているのに対し可逆的な現象は、分解等を伴わない光構造変化として理解されている。

ところで、我々は、光学ギャップの大きい非晶質半導体材料として a-Si_xC_{1-x}:H 膜に注目し、反応性スパッタリング法によって a-Si_xC_{1-x}:H 膜を作製している。この膜には、光照射することにより可視部の吸収端などが変化する光誘起現象が生ずること、かつ C-rich な組

成の膜では、その現象が著しいことを見出し報告した²⁾。この現象は、カルコゲナイド系の光誘起現象と異なり、真空中で光照射することで可視吸収スペクトルは、低エネルギー側へ移動し(光黒化現象)、空気中での光照射では、高エネルギー側へ移動する(光退色現象)という興味ある性質を持っている。また、この光誘起現象では、わずかな膜厚変化も伴っている。更に、光退色現象では、赤外吸収スペクトルに変化が見られ、空気中の光照射によって C=O 結合が生成されていることを報告した。

今回、我々は、この光誘起現象が最も顕著に生じる a-C:H 膜を用いて、この現象を定量化し、その発生原因を探る目的で、以下の様な幾つかの実験を行った。実験は、光黒化現象を中心に可視吸収スペクトルの移動量の照射光子エネルギー依存性を調べ、また赤外吸収スペクトル変化から組成の変化を観測した。これらの実験結果にもとづいて、光黒化・退色現象の発生機構に関する検討を行った。

2. 膜の作製

a-C:H 膜は、以前我々が作製した a-Si_xC_{1-x}:H 膜と同じ装置³⁾で作製した。a-Si_xC_{1-x}:H 膜は、反応性スバ

原稿受付 昭和59年4月28日

*長岡技術科学大学電気系

**同、現在日本アイ・ビー・エム藤沢研究所

昭和59年3月第31回応用物理学関係連合講演会にて一部口頭発表

ッタリング法で、単結晶 シリコン (Si) をターゲットとして、雰囲気としては、アルゴン (Ar) + プロパン (C_3H_8) を用いて高周波スパッタすることを得た。プロパンは入手が容易で安価であることから用いている^{2,3)}。今回は、 $x=0$ の組成を得るために、 C_3H_8 の分圧及び高周波電力を変化させて、Si がほとんどスパッタされず高周波プラズマによる C_3H_8 の分解のみがおこる条件とした。ガス導入前の背圧は、 10^{-5} Torr 以下、 C_3H_8 を導入して 10^{-3} Torr とし Ar+ C_3H_8 で最終的に、約 4×10^{-2} Torr とした。作製した膜は、赤外吸収スペクトルの観測で Si-C ストレッチングモードによる 780cm^{-1} 付近の吸収帯⁴⁾ 及び Si-H ストレッチングモードによる 2100cm^{-1} 付近の吸収帯⁴⁾ は、観測されないで、膜中に Si 原子は、ほとんど含有されていないと考えられる。なお、堆積させた基板は、スライドガラス及び単結晶シリコンウェーハである。スライドガラス上の膜は、透過法による可視吸収スペクトルの観測に、またシリコンウェーハ上の膜は、赤外吸収スペクトルの観測などに用いた。なお製膜中の基板の加熱、冷却は特に行っていない。得られた膜の水素濃度は以前の報告のように³⁾ 赤外吸収から 50~65% 程度と推定している。

3. 実験およびその結果

3.1 可視吸収スペクトル

真空中で生ずる光黒化現象による a-C:H 膜の可視吸収スペクトルの変化を、図 1 に示した。サンプルを、透明デュワー管内に置き、中をロータリーポンプで引くことにより真空にして光照射を行ったものである。照射光は、超高圧水銀灯の 365nm 輝線を分光器で単色化したもので、照射電力密度は、約 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ で、光照射時間は、5 時間である。図 1 で吸収スペクトルは、光照射によって低エネルギー側へ全体的に移動しており、光黒化現象が発生していることが分る。しかし、ただ単なる平行移動ではなく、特に吸収スペクトルのすそ部分が持ち上ってきているのが見られる。従って吸収スペクトルは、全体的に傾斜が緩やかとなり B 値⁵⁾の減少が認められる。以下では、吸収スペクトルの移動量を定量的に扱うために、便宜上 $\sqrt{\alpha h\nu} = 150\text{cm}^{-1/2}\text{eV}^{1/2}$ での変化量 ΔE を用いることにする。この付近では、吸収係数 α は、約 8,000 から 10000cm^{-1} 程度で移動量が比較的正确につか

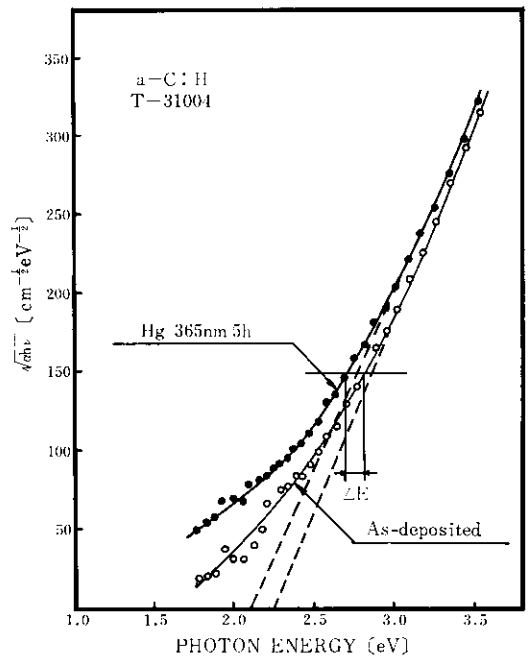


図1 光黒化現象による可視吸収スペクトルの変化

みやすく、またこの量は、光学吸収端の移動にほぼ対応していると思われる。今後、この ΔE を用い移動量の定量的取扱いを行う。図 1 の場合は、 ΔE が約 140 meV となる。

なお、このような吸収スペクトルの移動は、膜厚変化でも生ずるが、以前の報告から²⁾ 図 1 の膜での膜厚変化とそれによる吸収係数変化を概算しても、図 1 の変化の数十分の 1 程度で、図 1 でみられた吸収スペクトルの変化は、膜厚変化によるものではないといえる。

3.2 光黒化現象の照射光光子エネルギー依存性

前述の ΔE は、光黒化現象の大きさの目安を与える。移動量 ΔE は、吸収された光子数に比例すると考えられるので、次式のような関係式が考えられる。

$$\Delta E \propto \frac{I(1-T)}{h\nu} \cdot \eta \quad (1)$$

ここで、 I は照射光強度、 T は膜の透過率、 $h\nu$ は照射光光子エネルギーであり、 $I(1-T)/h\nu$ は単位時間に吸収される光子数を表す。 η は、移動量 ΔE の量子効率に比例した量と考えることができる。この η の光子エネルギー依存性を、以下のように測定した。光子エネルギーの違う照射光は、超高圧水銀灯を分光して得た輝線、313nm 光、334nm 光、365nm 光、405nm 光を用いた。

注) B 値は、吸収係数 α 、光子エネルギー $h\nu$ 、光吸収端 E_0 としたとき

$$\sqrt{\alpha h\nu} = B(h\nu - E_0)$$

の関係での比例定数である。

これらの照射光の光子エネルギーの違いによる強度の差は、7 倍程度あり、(1)式を適用するには、 ΔE の照射光強度に対する直線性が問題となる。この点については、強度が最大である 365nm 光を用いて、この程度の強度変化に対しては、 ΔE が強度に比例することを確認している。しかし ΔE は、光照射時間を延ばすと飽和する傾向が見出されている。この実験では、5 時間の照射時間を選んだが、これは、時間があまり短いと ΔE が小さくなり正確に測定しにくく、比較が困難になるためである。実際、初期の 1~2 時間で発生する ΔE と、実測の 5 時間での ΔE から求めた η では、2 倍近い差が生ずるが、次に示すように、光子エネルギーの違いによる η の差は、これよりはるかに大きい。従って η が $h\nu$ の関係は、相対的な傾向に関しては、十分利用できると思われる。図 2 に測定結果を示す。 η は最大の値を 1.0 と正規化してある。光子エネルギーの増加と共に、 η は増えている。データ数が少ないので、細かい構造は分らないが、光子エネルギーが 3.6eV を超えるあたりから、 η の増加は止まっている。このことについては、後で検討を加える。

3.3 赤外吸収スペクトル

赤外域の吸収スペクトルの測定には、Double beam infrared spectrometer (日立製 Model 260-10) を用い、参照光路中に試料基板と同一の単結晶 Si ウェーハを挿入した。

図 3 に、光黒化現象が生ずる前後の赤外吸収スペクトルを示す。照射光は、超高圧水銀灯の 365 nm 輝線を分光して得たものを用いた。これは、図 1 と同じものである。

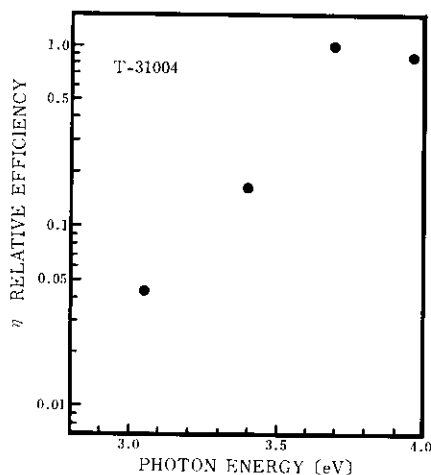


図 2 光黒化現象における η の照射光光子エネルギー依存性

るが、赤外吸収測定には、広い面積が必要のため、照射光を適当な大きさに拡げて用いたので、そのときの照射電力密度は、約 0.4mW/cm² であった。照射時間は、2 時間である。

図 4 には、光退色現象が生ずる前後の赤外吸収スペクトルを示す。この場合の照射光は、便宜上 Ar⁺ レーザーの 488nm 光を用いた。このときの電力密度は、約 18 mW/cm² 照射時間は 2 時間である。

図 3、図 4 の光照射前後共、3400cm⁻¹ 付近に O-H のストレッチングモード⁷⁾、2900cm⁻¹ 付近に C-H_n のストレッチングモード⁸⁾ 1700cm⁻¹ 付近に C=O のストレッチングモード⁹⁾ それぞれの吸収帯が見られる。また、1450cm⁻¹ 付近及び 1350cm⁻¹ 付近にそれぞれ CH₂⁹⁾ 及び CH₃¹⁰⁾ ベンディングモードの吸収帯が見られる。光照射前後の吸収帯強度の変化では、図 4 の光退色現象において、C=O (S) 吸収帯の増加、O-H (S) 吸収帯の増加が特に顕著である。図 3 の光黒化現象では、C=O (S)、O-H (S) に関しては、光照射後、若干増加しているようにも見えるが、光退色のような明らかな変化はない。C-H_n (S) の吸収帯については、図 3、図 4 共に光照射後、強度の減少がみられる。

以上 3 つのピークの吸収帯強度の変化について、更に詳しく調べるために、各吸収帯ピークの吸収係数を光照

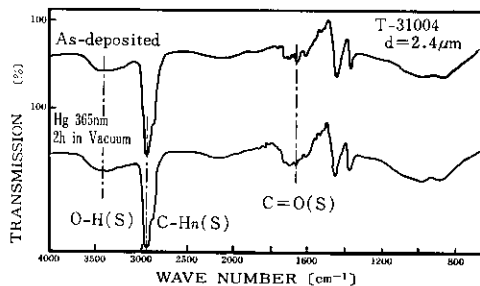


図 3 光黒化現象による赤外吸収スペクトルの変化

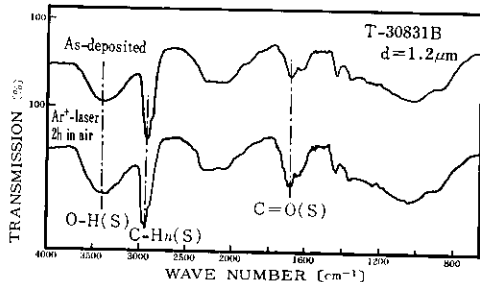


図 4 光退色現象による赤外吸収スペクトルの変化

射時間の関数として測定した。図5および図6は、図3および図4と同じサンプルで、それぞれ光黒化現象、光退色現象についてこのような変化を調べた結果である。照射光の条件は、それぞれ図3、図4と同じである。

C-H_n(S) に関しては、光黒化・光退色現象共に4時間までは、ほぼ直線的に減少している。C=O(S) については、光黒化現象(図5)では変化はほとんどなく、4時間までの範囲では、ほぼ一定とみなすことができる。一方、光退色現象(図6)では、はじめ急に増加したあとは、緩やかな増加をする傾向がみられる。O-H(S) に関しても光黒化現象(図5)では、ほとんど一定であるのに対し、光退色現象(図6)では、明らかな増加がみられる。しかしC=O(S)の増加とは傾向が異なり2時間程度までは、比較的わずかな増加であるがそれ以後は、増加の割合を増している。

これらをまとめると、赤外吸収スペクトルでみられる組成上の変化は、光黒化現象に関しては、C-H_nの解離のみであるが、光退色現象では、C-H_nの解離、C=Oの生成およびO-Hの生成であると解釈できる。

以前、光退色現象時に生ずる赤外吸収スペクトル上の変化は、C=O(S)吸収帯の増加およびO-H(S)吸収帯のわずかな減少のみを報告している²⁾。しかし今回新たにC-H_n(S)吸収帯の減少を見出した。以前報告されたC=O(S)の変化分を、図6の変化分に対応させるとC-H_nの変化は、透過率にして2~3%程度にしかならず、分らなかったとしてもおかしくない。従って、以前報告された膜で、C-H_n(S)の減少が生じていなかったのではなく、変化が小さかったため、明らかな変化として見出されなかったためと考えられる。

4. 検 討

4.1 膜厚方向での光吸収の不均一性の影響

光黒化現象に関する実験で多く用いた365nm光での膜の吸収係数 α は、 17000cm^{-1} 程度、吸収の深さの目安を与える α^{-1} は、約 $0.6\mu\text{m}$ 、膜厚は $2.4\mu\text{m}$ であることから現象は、比較的表面付近で強く生じていると思われる。実測の膜全体の可視吸収スペクトルには、現象がほとんど表面付近で生じているならば、現象があまりおきていない深部の寄与が大きくなると考えられる。このことは、移動量 ΔE の表面近くだけの値は、測定した値よりも大きくなるはずであることを意味する。

また、図2の照射光光子エネルギー依存性では、光子エネルギー3.97eVで α^{-1} が約 $0.2\mu\text{m}$ 、3.06eVで α^{-1} が約 $1.2\mu\text{m}$ で吸収の深さにも差が生じている。従って、実測値の ΔE と実際に現象が生じている領域だけの ΔE

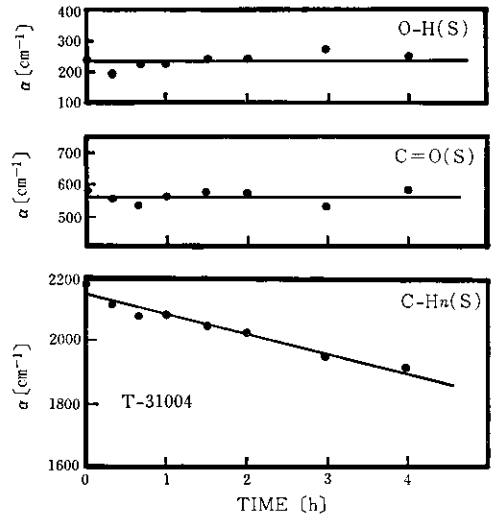


図5 光黒化現象での3つの吸収帯変化

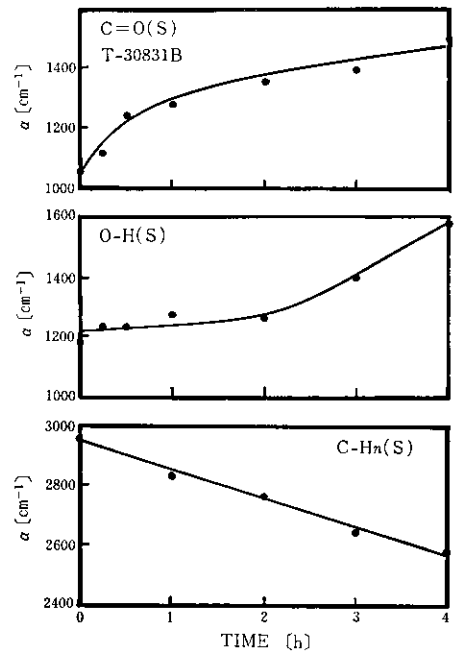


図6 光退色現象での3つの吸収帯変化

とは、この吸収深さの差のために、高エネルギー域の方が、低エネルギー域より大きくなっているはずである。これは、現象が生じている領域だけの ΔE での照射光光子エネルギー依存性は、実測のそれ(図2)よりも、さらに傾斜の大きいものであることを意味し、図2の傾向を変えるものではないといえる。

4.2 光誘起効果における組成上の変化

図3から図6で得られた赤外吸収スペクトル及び各分子振動吸収強度の光照射による変化から、光誘起現象に支配的な組成変化を検討してみる。図5及び図6から、光黒化、退色現象に共通な変化は、C-H結合の解離であることが分る。a-C:H膜のこれらの現象が熱的な励起によるものではないことは、報告されている²⁾。

炭化水素は、紫外領域の光照射で、光分解反応をおこして水素の脱離を生ずることが報告されている¹¹⁾。また、C-H結合の解離エネルギーは、3.77eV¹²⁾ 3.51eV¹³⁾、などの値が報告されている。この値を踏まえて図2の照射光光子エネルギー依存性を見ると、 γ の増加がなくなっていると思われる値、約3.6eVがこのC-H結合の解離エネルギーに近い。このことは、逆に言えば、光誘起現象では、C-H結合の光による解離が、最初におこる反応であることを示していると考えられる。しかし光子エネルギーが3.6eV以下でもさほど急激な減少はしていない。このことから、光子エネルギー3.6eV以下でのC-H解離には、熱エネルギーの関与が考えられる。これに関しては、異なる温度での照射光光子エネルギー依存性の測定を行ってみる必要がある。

光黒化現象でC-H解離発生の、吸収光子数に対する割合 γ を図5の赤外における吸収強度の変化(260cm⁻¹)、実際の入射電力密度(0.39mW/cm²)、膜の吸収係数(365nmで約17000cm⁻¹)から算出し、365nmにおいて $\gamma \sim 0.2$ という値を得た¹⁴⁾。前述した炭化水素の光化学反応では、メタン(CH₄)の水素脱離で、 $\gamma \sim 0.41$ ¹¹⁾という値があり、 $\gamma \sim 0.2$ という値は、光化学反応の効率としておかしな値ではない。

光黒化現象つまり真空中の光照射では、図3の赤外吸収スペクトル変化から、C-Hの解離以外は、組成上の変化はない。このことから、解離後、C原子はダングリングボンドを1つ増やし、また切れたH原子は他の原子と結合せず水素放出という形で膜から離脱してしまうと考えられる。可視吸収スペクトルの、図1にみられる低エネルギー側への移動は、B値の減少を伴っていた。C-Hの解離によって生じたC原子ダングリングボンドがバンドテイル付近に局在準位をつくるならば、バンドテイルの拡がりの目安を与えるB値¹⁴⁾の減少を生じている可能性もある。

光退色現象においては、図4の赤外吸収スペクトル変化にみられるように、C=O、O-Hの生成がみつまっている。これは、空気中の酸素により膜が酸化されたと考えられる。

光黒化現象でも光退色現象でもC-H_n(S)の吸収係数

は、図5、6で見られるように、直線的に減少しているが、C=O(S)、O-H(S)の吸収係数の時間的変化の様子は異なっている。一般に、吸収係数は、各結合の数に比例したものと考えてよいから、C-Hは図5及び図6の範囲では、一定速度で解離しているとしてよい。光退色現象におけるC=Oの生成は、図6から、1時間以内は、急激に増え、1時間以降では、飽和の傾向が現われている。このことは、光照射によりC-H結合から切れたC原子が急激に膜の表面で酸化し、そして充分表面でC=Oが生成されると、内部ではダングリングボンドをもつC原子が存在しても空気中の酸素にふれることができず反応は進まずに、その速度は、飽和の傾向を帯びてくると解釈される。

これらの現象が原料ガスによるかどうか大変興味のあるところで今後検討してみたいが、現在C₃H₈に特有と思われる性質はなくa-C:Hに一般的に認められるものと考えている。

4.3 組成変化と光学吸収端の移動

光黒化現象では、組成上は、C-H結合の解離しかおきていない。従って、光学吸収端が低エネルギー側へ移動することは、水素含有率の減少に対応していると考えられる。Watanabeら¹⁵⁾は、エチレンのグロー放電分解で作製したa-C:H膜で、成長温度の違いから水素含有量が変化したとき、光学吸収端が水素含有率の減少と共に低エネルギー側へ移動したことを報告している。図5のC-H_n吸収係数変化では、対応する ΔE が分らないので照射光強度に対し ΔE が比例しているとして図1の ΔE から求めると、約10meVとなる。また、Watanabeらのデータ¹⁵⁾から、同じC-H_n吸収係数変化での光学吸収端の移動量を求めると約40meVとなる。これらの値は、光学吸収端の位置は少し異なるが、(Watanabeらの膜で約2.5eV付近、ここで用いた膜で約2.2eV)、我々の膜の光学吸収端の移動が、水素含有量変化でおきている可能性を示唆するものであろう。

光退色現象では、組成上の変化は、C-Hの解離と、酸化が生じている。C-Hの解離は、前述の様に光学吸収端を低エネルギー側へ移動させるであろうから、現在のところ、光学吸収端を高エネルギー側へ移動させる原因として膜の酸化が考えられる。

4.4 カルコゲナイドガラスの光誘起現象との比較

カルコゲナイドガラスの光誘起現象については、光構造変化の可逆的なもの、詳細な発生機構が分っていない不可逆的な光黒化現象、及び光分解反応として説明されている不可逆的な光退色現象がある¹⁾。

可逆的なものについては、a-C:H膜の光誘起現象が

本質的に C-H 結合の解離による不可逆的な過程であることから、基本的に異なると結論できる。しかし a-C:H 膜についても構造上の変化が生じている可能性は完全には否定できず、今後、X線回折などによる解析が必要であろう。

不可逆的過程のカルコゲナイドガラス光退色現象は、As 過剰の組成で光照射することで As が光分解し拡散、局所的な結晶核を形成することで説明されている。また、空気中では、 As_2O_3 結晶の生成も確認されている。最初の反応として As を光分解する点については、a-C:H 膜における C-H の光分解と共通点を見出すことができる。しかし a-C:H 膜では、分解した H 原子が水素放出という形で膜中にとどまらない。また、現象発生後、可視吸収スペクトルについてカルコゲナイドでは、As 離脱した As_2S_3 組成に近い母体ネットワークにより決定され、 As_2O_3 結晶は、直接的に関与していないのに対し a-C:H 膜では、母体に O 原子が結合し可視吸収スペクトルに変化が生じている。このことから、光分解反応としてのカルコゲナイド光退色現象は、a-C:H 膜のそれと、最初の反応が光分解反応であるという点のみで、共通しているといえる。

5. ま と め

a-C:H 膜においておきる、光黒化・退色現象に関する実験を行い、その発生機構に関する検討を行った。

光誘起現象による組成変化を赤外吸収スペクトルから観測し、光黒化現象では、C-H 結合の解離、光退色現象ではその他に C=O 結合及び O-H 結合の生成が生じていることを明らかにした。その中で C-H 結合の解離は光黒化現象、光退色現象に共通で、最初に生ずる反応であり、光黒化現象のデータより求めると、入射光に対して比較的大きな割合 (365nm において $\gamma \sim 0.2$) で発生していることが明らかとなった。また光黒化現象について、吸収端移動量の吸収光子数に対する割合 (効率) の光子エネルギー依存性は、光子エネルギーの増加と共に大きく変化することが見出された。しかしこの光黒化

現象では、光子エネルギー依存性の測定からは間接的に、また、赤外吸収スペクトルの測定からは、直接的に光による C-H 結合の解離が生じていることが示された。効率は、光子エネルギー 3.6eV 以上で増加が止まっていると思われ、これは C-H の解離エネルギー約 3.6eV 程度に対応していると考えられる。また、光黒化現象における光学吸収端の移動の大きさは、C-H の光解離による水素の喪失、すなわち水素含有量の減少が原因らしいことを示した。

今後は、水素含有量、酸素含有量などの光学吸収端に対する影響の定量的な把握、ESR によるダングリングボンドの把握などによって、更に詳細な情報を得ることが必要と思われる。光照射による膜の特性変化は光記録材料としての応用の可能性を秘めていることを指摘しておきたい。

参 考 文 献

- 1) 田中一宜: 応用物理 **47** (1978) 2.
- 2) S. Iida and S. Ohki: Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L62.
- 3) 大瀧哲也ほか: 長岡技科大報告 **5** (1983) 31.
- 4) A. Guivarh et al.: J. Appl. Phys. **51** (1980) 2167.
- 5) H. Wieder et al.: Phys. Stat. Sol. b **92** (1979) 79.
- 6) Y. Catherine and G. Turban: Thin Solid Films **70** (1980) 101.
- 7) T. Imura et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L 65.
- 8) R. S. Sussmann and R. Ogden: Philos. Mag. **B 44** (1981) 137.
- 9) H. Kobayashi et al.: J. Appl. Polym. Sci. **17** (1973) 885.
- 10) G. Lucovsky et al.: Phys. Rev. **B 19** (1979) 2084.
- 11) 日本化学会: 化学便覧 基礎編 II, 丸善 (1979) 1101.
- 12) 灰佐雅夫: 現代物理化学講座 13. 高分子, 東京化学同人 (1977) 86.
- 13) 日本化学会: 化学便覧 基礎編 II, 丸善 (1979) 977.
- 14) E. A. Davis and N. F. Mott: Philos. Mag. **B 22** (1970) 803.
- 15) I. Watanabe et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) 856.
- 16) C-H の解離数は、赤外吸収の積分強度に比例するので、その比例定数 $A_s = 8.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ [T. Shimizu. et al. AIP conf. Proc. **73** (1981) 171] として求めた。