



反応性スパッタにより生成される Si H_x 微結晶の物性とその応用

井村 健* 平木 昭夫**

放電気体（低温プラズマ）を利用して半導体薄膜を形成させる反応には励起状態が関与するために、特異な組成、構造、物性を持った物質が得られることがある。非晶質半導体太陽電池に使用されるグロー放電アモルファス・シリコン（水素を含んでいるため a-Si:H と略記される。）もその一例であろう。固体シリコンを水素を含む希ガス中でスパッタする過程もプラズマ反応の一種と見なせるが、これによっても a-Si:H が得られる¹⁾。この方法によって得られる a-Si:H はシラン (SiH₄) のグロー放電重合によるものより光電特性が劣り、この膜から作られた太陽電池の特性も後者の半分程度（効率にして3%位）である。我々はこのスパッタ法による a-Si:H の膜質を向上させる目的でヘリウムと水素の混合ガス中で放電させているうちに、従来の a-Si:H とは全く構造と物性の異なる結晶性のシリコン水素化物 (c-Si:H) が得られることがわかった²⁾。この物質は大きさが100~300Å位の微結晶からなり、かつ多量の（数十原子%にも及ぶ）遊離水素と若干の共有結合性水素を含んでいる。一般に結晶シリコン中への水素の固溶度は1%程度で、これ以上の水素の溶解は結晶を破壊するから、この特異な微結晶の生成過程には上で述べた励起状態の関与していることが予想される。

c-Si:H 薄膜の生成方法はスパッタ中の雰囲気ガスとして水素（またはヘリウムで薄めた水素）を用いることのみで、他の条件は通常の a-Si:H を得るときと全く同じである。製膜速度は約80 Å/min で投入電力などのスパッタ

条件にはそれほど依存しない。他の希ガス中での放電（スパッタ）による a-Si:H の製膜速度が投入電力にほぼ比例すること、またヘリウムの質量が水素分子の2倍であるのに純ヘリウム中での速度が20~30 Å/min にしかすぎないことから、プラズマ中の水素起源の活性種による化学的過程が物質の生成と膜の成長に影響していることが予想される。

この c-Si:H 膜のX線回折パターンは結晶的な特徴を示すが、線幅は高指数面ほど大きく、膜中に残留応力があることを示している。ラマン散乱スペクトルには518 cm⁻¹に TO フォノンのピークが見られるが、これは結晶シリコンのものより若干低波数側にシフトしており、線幅も広く非対称である。このような結晶的特徴は他の光学的性質にも現れる。紫外可視部の吸収スペクトルは a-Si:H のものとは全く異なり、むしろ結晶シリコンのスペクトルに近い。また Si-H の結合振動に基づく赤外吸収には鋭い吸収線が多数生じており、a-Si:H のそれとは趣を異にする（図1）。

図2に示す100KV 透過型電子顕微鏡写真はイオン結晶、KBr のへき開面上に100Å位の膜厚でこの物質を成長させて、水面上に浮かべメッシュにすくい取った試料のものである。一様な灰色の膜上に100—300Å位の白い粒状構造が見られるが、この製膜の段階ではまだ非晶質であると思われる。電子線回折のパターンにも diffuse なハローが見られるだけであった。結晶性はもっと膜を厚く成長させたときにあらわれてくるらしく、現在さらに詳しい実験を行なっているところである。なお特に成膜時の基板温度を水冷で下げ、かつ低い投入電力で作成したときには、たとえ分厚い膜を作っても、X線回折をはじめ全ての物性に非晶質的な特徴を示した。

*井村 健 (Takeshi IMURA), 大阪大学, 工学部, 電気工学科, 助手, 工学博士, 半導体材料化学

**平木昭夫 (Akio HIRAKI), 大阪大学, 工学部, 電気工学科, 助教授, 理学博士, 半導体物理学

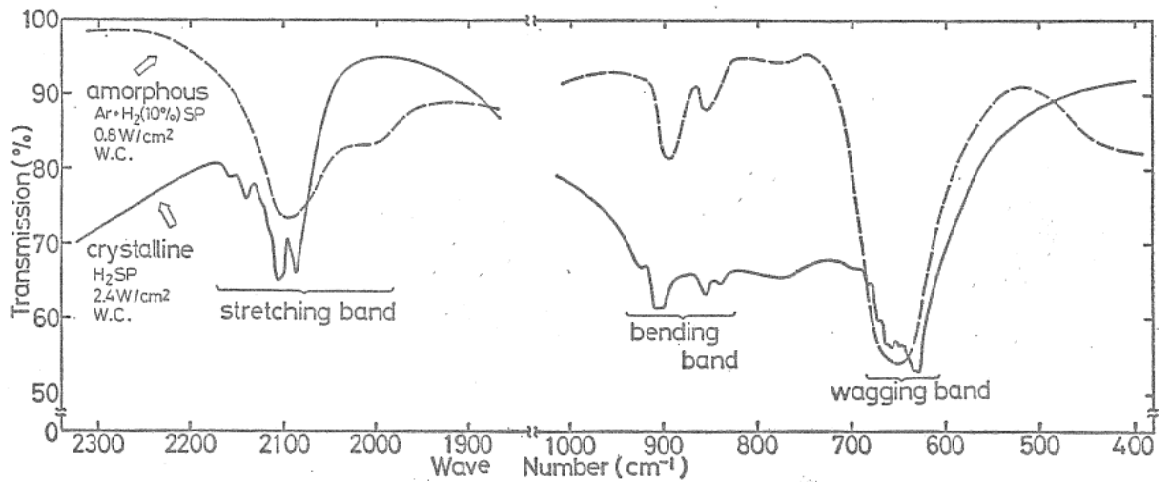


図1 C-Si:H 膜の Si-H 結合振動による IR スペクトル。ただし、多重反射による干渉縞は差し引いていない。

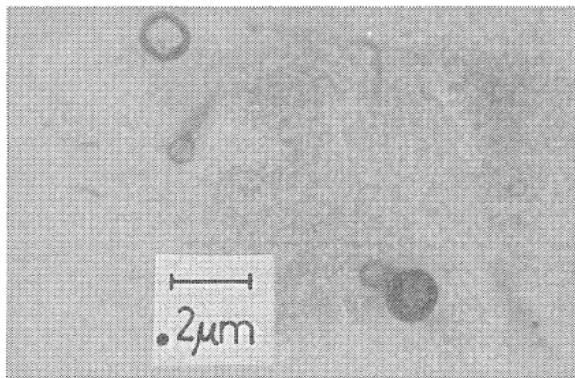


図2 C-Si:H 膜の透過電子顕微鏡像。黒い球状物は KBr の結晶。

c-Si:H 中の Si-H 結合の振動による赤外吸収スペクトルは通常の a-Si:H とは異って鋭い多数のピークが分離して観測される。伸縮振動領域を拡大した例を図3(a)に示す。都合のよいことに、この物質には孤立した一水素化物構造、 $\equiv \text{Si-H}$ 、に相当する $2,000\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収が全く存在しない。したがって膜中に存在する Si-H 結合形態として考慮しなければならないのは二水素化物と三水素化物 ($=\text{Si}=\text{H}_2$ と $-\text{Si}=\text{H}_3$) 構造 およびそれらの組合せだけになる。これらの構造と伸縮振動との対応に関しては置換基の電気陰性度の尺度 (SR: Stability Ratio Electronegativity) を用いて吸収の位置 $\nu_{\text{Si-H}}$ が次式から算出される。

$$\nu_{\text{Si-H}} = a + b \sum \text{SR} \quad (a, b \text{ は定数})$$

各構造に対するこの式による計算値と実測値は良く対応している。詳細については参考文献の

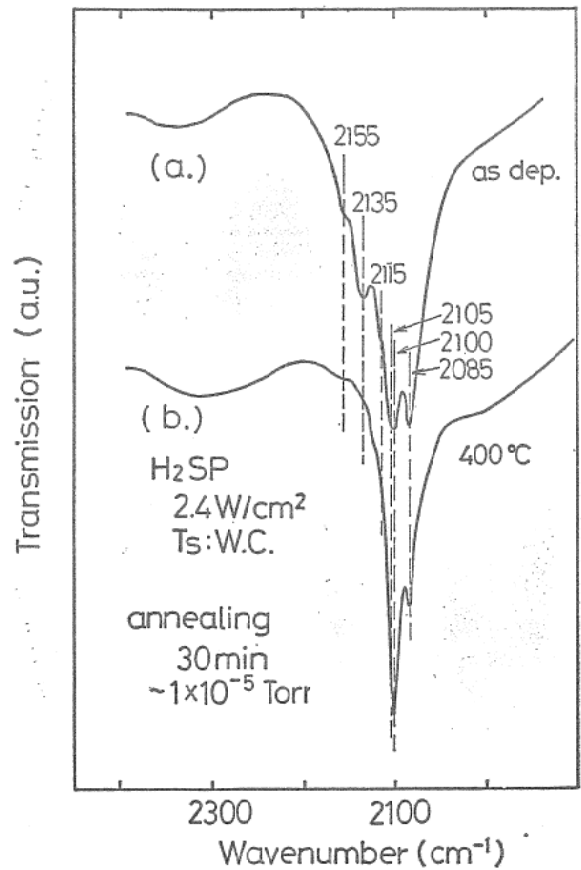


図3 アニールによる IR スペクトルの変化。

3) を参照していただきたいが、主な結果としては $2,085\text{cm}^{-1}$ が孤立 $=\text{Si}=\text{H}_2$ に、 $2,100\text{cm}^{-1}$ が $-(\text{Si}=\text{H}_2)_2-$ に対応することがわかった。図3(b)のスペクトルはアニールによる変化を示し、 $-\text{Si}=\text{H}_2$ 構造に関連する 2, 3 の吸収 ($2,155, 2,135\text{cm}^{-1}$ など) が 400°C , 真空中で

の加熱によってまず始めに、しかも同時に失われていくことがわかる。その後この試料を室温に下げて空気中に放置すると $2,100\text{cm}^{-1}$ に対応する $-(\text{Si}=\text{H}_2)_2-$ 構造は時間経過とともに減少し、それに伴って空気酸化が進行して $2,260\text{cm}^{-1}$ 付近に $\text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ などの構造に帰因する吸収が生じる。一方 $2,085\text{cm}^{-1}$ の孤立 $=\text{Si}=\text{H}_2$ 構造は経時変化を起さない。この酸素取り込み現象⁴⁾(自働酸化)の構造による区別は一般の a-Si:H でも起っていることがこの数年間の大量のデータを再調査することによって明らかになってきた。すなわち上記の対応が a-Si:H にも適用できるだけでなく、 a-Si:H の製造条件と膜中での構造の出現との対応がつくようになった。

ところでこの c-Si:H 中の水素含有量を赤外吸収法、ラザフォード後方散乱法 (RBS)⁵⁾、元素分析法により測定して比較すると多量の遊離水素を含んでいることがわかった。赤外法から求まる結合水素量は約5原子%であるのに対して、後二者の方法による水素量は35~65%にも達する。これらの値は分析法の性格からして試料中の全水素量を与えるから、赤外法の値との差から30~60原子%もの遊離水素が c-Si:H 中に貯わえられていることがわかる。

良く知られている水素貯蔵物質に希土類またはチタンなどを主成分とする金属水素化物がある。これらは現在のところ最も有望とされているが、重量が大きくなる、資源量が少ない、価格が高い、微粉化を起すなどいくつかの難点を持っている。この c-Si:H は水素の貯蔵物質

としては従来の金属性のものとは異り共有結合性(半導体)であるところに特徴がある。しかも上に列挙した金属水素化物のいくつかの欠点を全て克服するものである。ただしこれが実用化されるためには遊離水素を70原子%含むとしても、製造コストを現在の百分の一近くにまで下げるなどいくつかの問題点がある。このため今後さらにこの c-Si:H の基礎物性の研究、大量生産方法の開発、システムの検討をはじめとして幅広い研究が必要であり、現在明電舎、近藤直樹氏らとの共同研究が進行中である。

水素は海水を原料とみなせば無尽蔵であり、現在の石油(または原子力)/電力というエネルギーシステムの一部代替策としてこの水素/電力システムは有力候補の一つであると考えられる。水素エネルギーシステムの利点として、夜間における、また季節的、地域的な余剰電力を発電の現場で水素の化学的エネルギーに変換して、送電損失その他のコストの軽減をはかることができるともいわれており、今後広い領域からの協力的な研究開発が待たれよう。

参考文献

- 1) T. Imura et al. Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) Suppl. 20-2, P. 171.
- 2) T. Imura et al. Sol. St. Comm. (1981). in press.
- 3) A. Hiraki, T. Imura et al. Proc. 9th Int. Conf. on Amorphous and Liquid semiconductors. (1981), in press.
- 4) T. Imura et al. Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L 65.
- 5) T. Imura, A. Hiraki et al. Nucl. Instr. Methods, 168 (1980) 211.