19a-PA4-3

四フッ化ケイ素凝縮層の低速電子照射により極低温合成した a-Si:H:F の物性評価

Characterization of a-Si:H:F Thin Films Fabricated by Low-energy Electron Beam Irradiation on Solid Thin Films of Silicon Tetrafluoride Formed at Cryogenic Temperature

山梨大学 大学院医学工学総合研究部

○坂巻　直, 山田竜太郎, 佐藤哲也, 中川清和

Univ. of Yamanashi, Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering

°N. Sakamaki, R. Yamada, T. Sato, K. Nakagawa

E-mail: tetsu-sato@yamanashi.ac.jp

1. Introduction: 我々は水素原子のトンネル反応と、電子線誘起化学気相堆積法を組み合わせた薄膜合成法「EBICVD-LTTR 法」を開発した。この成膜法による、水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)薄膜のデバイスへの応用を目指しナノレベルで構造制御するための薄膜合成プロセスに関する研究を行っている。原料ガスにモノシラン(SiH_4)を用いた場合、極低温にて a-Si:H および微結晶 Si (nc-Si:H)が合成可能であることが分かった [1)]。今回、特定高圧ガス以外の原料ガスとして四フッ化ケイ素(SiF_4)を選び、極低温合成を試みた。

2. Experimental: He 希釈 SiF_4(5%)を極低温（30K）に冷却した石英もしくは Si 基板上に蒸着しながら、He や H_2 ガスの直流放電(DC)放電により生成した低速電子を、He*もしくは H 原子と同時照射することにより a-Si:F および a-Si:H:F 薄膜を堆積した。薄膜の成長は、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)および分光エリプソメトリー(SE)によりその場・実時間観察を行った。薄膜の組成および X 線光電子分光法(XPS)により化学結合状態や組成比を、電子スピン共鳴法(ESR)により欠陥密度を、レーザーラマン散乱分光法 (Raman)、により結晶性を評価した。

3. Results and discussion: H_2-DC 放電により製膜した a-Si:H:F のラマン散乱分スペクトルの原料ガス流量依存性を Fig. 1 に示す。SiF_4 ガス流量を 12 分子層(monolayer)/min から 60 ML/min に増大することにより、a-Si 由来のピーク(～480 cm^{-1})強度が増大した。H_2-DC 放電の場合 SiF_4 の流量に依らず F 含有濃度は約 3%と低かった。これは、膜の成長表面近傍において蒸着される SiF_4 に対する定常水素濃度が充分高く、H による F 引き抜き反応により HF が生成され、薄膜が形成されるためと考えられる。一方、He-DC 放電製膜した場合、F 含有濃度は SiF_4 流量に依存し、12ML/min の場合の約 10%であるのに対し、60ML/min の場合には約 3%にまで減少した。これは SiF_4 の流量が増大すると、薄膜成長表面にて F_2 が形成されやすくなり、真空に脱離するために F 濃度が低くなると推測される。物性を比較すると（Table 1）、製膜速度や光学バンドギャップ（Eg）および g-値は放電ガス種にはあまり依存性しないが、欠陥密度は He 放電の場合に比べ H_2 放電の場合には約 1 桁減少した。これは、水素原子による欠陥の終端が極低温においても有効であることを示唆している。

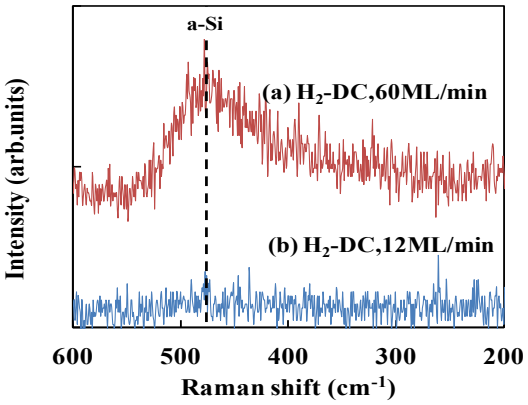

Fig.1 Raman spectra from sample (a) and (b) formed at the SiF_4 flow rate of 60ML/min and 12ML/min, respectively.

Table 1. Properties of a-Si films fabricated by EBICVD-LTTR at 30K. The flow rates of SiF_4 were 60 monolayer/min.

Discharge gas	Sample gas	Growth rate (nm/min)	E_g (eV)	Ns (spins/cm³)	g-value
He-DC	SiF_4	0.60	1.7	1.5×10^{19}	2.0059
H_2-DC		0.77	1.8	1.9×10^{18}	2.0060

[Reference] [1]T. Sato et. al., Thin solid film,**508**, pp.61-64 (2006).

© 2014 年　応用物理学会