

高温域での a-Si:H 成長速度増大に対するプロトンの関与 Proton-Mediated Increase of a-Si:H Growth Rate at High Temperature

産総研省エネ ○豊島 安健

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, °Yasutake Toyoshima

E-mail: y.toyoshima@aist.go.jp

PECVD による a-Si:H 薄膜成長の高温域 (>300°C) における成長速度の増加は、表面被覆水素の熱脱離による成長表面の活性化が原因と考えられてきた。しかし、その速度増分の活性化エネルギー (ΔE) を求めると約 0.8 eV となり、Si 表面からの水素脱離現象によるものとしては低すぎる。その一方で、重水素化物 (SiD_4) を原料ガスに、あるいは三電極方式を用いると、 ΔE は 1.6 eV 程度となり、低めではあるが水素脱離として妥当な値となる。これらの成長手法を詳細に比較検討した結果、 ΔE 低下には両極性拡散により成長表面へ飛来するプロトン (H^+) が関与していること、ならびに飛来したプロトンは Si-Si 結合に挿入され、正電荷を保持した三中心結合 (positively-charged three-center bond, PTC) を形成することが示された[1,2]。今回は、 ΔE を低下させている具体的な反応経路についてクラスタモデルを用いた分子軌道計算による検討を行った。

検討結果として得られた一連の反応経路の概要を Fig.1 に示す。モノハイドライド終端の表面モデルとして、 Si_8H_{12} (図中 *Initial*) を用いた。プロトンの挿入によるエネルギーの利得は大きく、成長温度に関係なくこの挿入反応が進行し、圧縮性ストレスを生じていると想定される。この PTC 構造は、熱的な励起により、あるいは飛来する電子の確保により (この PTC は中性では不安定) 解離し、準安定構造 (図中 *Metastable*) に移行する。この準安定構造はエネルギー的に不利であるが、正電荷が局在化した Si 原子側にモノシランが付加することで最終的にエネルギーが低下するため、この一連の反応が進行するものと想定される。なお、PTC が解裂する途中の中間状態 (鞍点、図中 *Intermediate*) が、観測された低い ΔE を生じている原因と判断される。

[1] Y. Toyoshima ISSS-8 6PN-117 (2017). [2] 豊島 2017 年秋応物 8a-C24-4.

