二重管式同軸線路形マイクロ波プラズマ CVD 法による a-Si:H 薄膜の基板温度 特性

正 員 加 藤 勇 (早稲田大)

非会員 上 田 哲 也 (早稲田大)

非会員 畑 中 和 久 (早稲田大)

1. ま え が き

耐熱性の低い高分子などの基板上に a-Si:H 膜を成長させるため、電子デバイスの超微細化を更に進めるためなどのプラズマ化学気相堆積(PCVD)法によるプロセスの低温化の研究が進んでいる。

従来、PCVD 装置で作られた膜の性質は、ガス流量、ガスの種類および希釈度、印加電力や基板温度に基づいて議論されてきた。しかしながら、直流(DC)放電や高周波(RF)放電を用いた装置では一般に基板はプラズマ中に置かれているため、基板表面および成長中の膜は高エネルギーのプラズマ粒子による衝撃を受けることになる。プラズマ粒子衝撃は膜損傷を生じ、また膜表面の加熱効果などがあるので、膜質に多大の影響を与える。そこで、プラズマ粒子衝撃効果をより詳しく検討していく必要がある。

従来の DC または RFPCVD 法においても、プラズマ粒子衝撃を避けるために、放電領域の外で膜堆積を行わんとする方式が試みられたり⁽¹⁾、あるいは DC バイアスによりイオンを加速し、イオン衝撃の与える膜への影響などについて検討されている⁽²⁾。しかしながら、DC または RFPCVD 法では、(1)電氣的エネルギーを所定の空間内に閉じ込めること(すなわち、プラズマを所定の空間内に閉じ込めること)が困難で

あること、(2)電極が非対称構造となるため自己バイアスを生じること、(3)使用ガス圧が高く平均自由行程が短いのでラジカル種をそのまま輸送することはできないこと、などにより放電領域と膜堆積領域を分離することはむずかしい。そこでプラズマ粒子衝撃による影響をヒータによる基板加熱のような他の効果と分離し観測、研究した論文は少ない。

我々は波長の短いマイクロ波を用い、空洞構造のマイクロ波放電管により、マイクロ波電力とその放電界領域を空洞内に閉じ込め、放電領域と膜堆積領域との分離を行えるマイクロ波プラズマ CVD (MPCVD) 装置の研究開発を行ってきた^{(3)~(5)}。

本論文では二重管式同軸線路形 MPCVD 装置の特長について述べ、更に、主に基板温度をパラメータとした a-Si:H 膜の作成実験を行い、その膜質評価等に基づき、プラズマ粒子衝撃の与える膜質への影響について検討する。

2. 実験装置および成膜条件

図 1 に、二重管式同軸線路形マイクロ波プラズマ CVD 装置の概略を示す。マイクロ波は方形導波管により導かれ、方形導波管の H 面に垂直につけられた円筒空洞内に入射する。円筒空洞内には熔融石英製の放電管が同心状に挿入されている。石英放電管内にガスを流すとマイクロ波プラズマを生成できる。このとき、円筒空洞と導電率の高いプラズマは同軸線路として機能し、マイクロ波は同軸線路の基本モードでプラズマと結合するように設計されている⁽⁶⁾。また、放電管内には、同軸状に SiH₄ ガス導入用のステンレススチール製の内側管が挿入してあり二重管式となってい

Effect of Substrate Temperature on a-Si:H Thin Films Fabricated by Double Tubed Coaxial Line Type Microwave Plasma CVD. By Isamu Kato. Member, Tetsuya Ueda & Kazuhisa Hatanaka, Nonmembers, Associate (School of Science and Engineering, University of Waseda).

加藤 勇: 正員, 早稲田大学理工学部電子通信学科
上田哲也: 非会員, 早稲田大学理工学部電子通信学科
畑中和久: 非会員, 早稲田大学理工学部電子通信学科

いると考えられる。すなわち、ここではプラズマのエネルギーは大きく、電子温度、電子密度ともに高い。このような放電プラズマの後方（下流）には発光強度の弱い、ガスの流れによって空間的に生成されたアフターグロープラズマが続く。放電プラズマの内外で作成した a-Si:H 膜の光学的エネルギーギャップの測定結果より、連続放電で約 3cm、パルス放電で約 9cm のところを境にして、この内側すなわち放電プラズマ内では高エネルギープラズマ粒子による衝撃の影響のあることが観測されている⁽⁹⁾。

本研究では、基板位置 d を放電管端から測って 10 cm の所に設定し、連続とパルスの両放電モードともに放電プラズマの外で膜作成した。従って、高エネルギープラズマ粒子の衝撃による基板加熱効果はほとんどない。このような条件のもとに、カーボンヒータにより基板を加熱し、基板温度を室温から 500°C と変化し、a-Si:H 膜の作成を行った。

なお、基板として、紫外可視分光分析用にはガラス板を、赤外吸収分光分析用には高抵抗 Si ウェハーを使用した。膜厚は触針式膜厚計で測定した。また、膜密度の測定には水晶共振式膜厚計を用い、普通の用法とは逆に、触針式膜厚計による膜厚の実測値より、逆に膜密度を算出した。

3. 実験結果および検討

パルス放電、連続放電で作成した膜について、基板温度に対する堆積速度の依存性を図 2 に示す。堆積速度はパルス放電で 6~10 Å/s、連続放電で 1~3 Å/s である。膜厚分布は中心で厚く、山形の分布となるが、直径 7 cm の基板上で $\pm 5\%$ 以内の変化であり、膜厚の均一性は良い。従来の RFPCVD 装置でプラズマ内で作成した膜の堆積速度は、基板温度の上昇に伴って速くなり、活性化エネルギーで表わされるアレニウムプロットにのる⁽¹⁰⁾、あるいは、基板温度には依存せず一定となる⁽¹¹⁾、などの報告があるが、本 MPCVD 装置で放電プラズマの外で作成した膜は基板温度の上昇に伴って堆積速度は下がる傾向にある。放電プラズマ内で作成した膜は、基板温度が室温から 500°C としてもプラズマ粒子衝撃により膜表面温度は上昇し、かなり高温となる。そこで熱 CVD による堆積効果も増大して化学反応の促進を示すアレニウムプロットにのることにもなる。しかしながら、本研究におけるように放電プラズマの外で成膜すると、プラズマ粒子衝撃による膜表面の加熱効果はほとんどなくなり、膜表面温度は基板温度とほぼ等しくなっていると考えられる。そこで、室温から 500°C 程度の温度変化

図 2 堆積速度の基板温度依存性

Fig. 2. Dependence of the deposition rate on substrate temperature.

図 3 光学的エネルギーギャップの基板温度依存性

Fig. 3. Dependence of the optical energy gap on substrate temperature.

では化学反応の促進による堆積効果の増大は小さく、アレニウムプロットにはのらなくなる。むしろ基板温度の上昇は後述するように水素脱離に寄与し、膜の緻密化を進めることになり堆積速度を低下させると考えられる。図 2 よりパルス放電の場合に 400°C 程度、また連続放電の場合に 200°C 程度で堆積速度の低下は止まることが分かる。

紫外可視分光計により求めた膜の吸収係数が T_{auc} の式に従うとして、光学的エネルギーギャップ E_0 を求め⁽¹²⁾、その基板温度依存性を図 3 に示す。一般に結

図 4 ストレッチングモードの赤外吸収スペクトルパターンの基板温度依存性

Fig. 4. Infrared absorption spectra of films prepared at various substrate temperature. (a): Pulse, (b): CW

図 5 2,090 cm^{-1} と 2,000 cm^{-1} のストレッチングモードの吸収係数の基板温度依存性

Fig. 5. Absorption coefficients of 2090 cm^{-1} and 2000 cm^{-1} stretching mode as a function of substrate temperature. (a): Pulse, (b): CW

合水素量と E_0 とは相関があるといわれているが⁽¹³⁾, 同じ条件で作成した結合水素量の等しい膜でも膜厚の違いにより, E_0 が変わることが指摘されている⁽¹⁴⁾. 本実験ではパルス放電作成膜の膜厚は約 2.0 μm であり, 連続放電作成膜では 0.8 μm であるので, 両者の E_0 より, 両放電条件における膜中の結合水素量を直接比較することはできないが, 各々の放電条件における基板温度依存性については E_0 が結合水素量の目安となると考えてよい. 基板温度上昇とともに E_0 は減少し, 結合水素量の減少を示すが, パルス放電では約 400°C 以上, 連続放電では約 150°C 以上で E_0 の減少率が大きくなり, 結合水素量の急速な減少を示す.

赤外吸収分光分析より求めた SiH 結合などに起因

するストレッチングモードによる吸収特性の基板温度に対する変化を図 4 に示す. 図 4 (a) はパルス放電, (b) は連続放電の場合である. 室温で作成した膜の吸収スペクトルはパルス放電と連続放電の場合でほとんど変化はない. しかしながら, 連続放電の場合では, 基板温度が 150°C 程度から急速に結合水素量は減少し始め, 300°C 以上では吸収スペクトルは観測されなくなる. 一方, パルス放電の場合では 400°C 以上の高い基板温度においても吸収スペクトルが観測され, かなりの結合水素が残存していることがわかる.

次に, 図 4 に示した吸収スペクトルを SiH (2,000 cm^{-1}) と SiH₂ (2,090 cm^{-1}) のストレッチングモードにスペクトル分離して, 各々のピーク値より吸収係数

図 6 SiH と SiH₂ のストレッチングモードにおける吸収係数 α の比 X の基板温度依存性

Fig. 6. Ratio X of absorption coefficient α of SiH and SiH₂ stretching mode as a function of substrate temperature.

を求め、それらの基板温度依存性を図 5 に示す。図 5 (a) はパルス放電、(b) は連続放電の場合である。SiH 結合は基板温度の低いとき、ほぼ一定で、パルス放電の場合で約 270°C、連続放電の場合で約 160°C あたりで急速に減少する。一方、SiH₂ 結合はほぼ単調に減少し、連続放電の場合には、300°C では観測されなくなる。また、パルス放電の場合には、SiH 結合、SiH₂ 結合ともに抜けきらない。

図 5 に示した結果より、SiH と SiH₂ 結合の吸収係数 α の比 $X (= \alpha(\text{SiH})/\alpha(\text{SiH}_2))$ を求め、その基板温度依存性を図 6 に示す。基板温度 25°C ~ 150°C までは両放電モードにおける X の値はよく一致しているが、150°C 以上では連続放電作成膜の X の値は急上昇する。

容量結合性の RFPCVD では、電子とイオンの移動度の違いによって極板に自己バイアスがかかり、カソード電極にはイオンが激しく衝突する。そのため、膜表面上の温度は上昇しカソード作成膜の性質はアノード作成膜の性質とは異なっている。基板温度 25°C で作られた膜における X の値はカソード作成膜で 9、アノード作成膜では 0.25 との報告がある⁽¹⁵⁾。また、負バイアスのかかっていない膜でも RF 電力を上げた場合 (15 W 以上) では X の値は 1 より大きくなることがある⁽¹⁶⁾。

本二重管式同軸線路形 MPCVD 装置により、基板温度 25°C で作成した膜の X の値は、パルス放電、連続放電の場合ともに、0.5 以下であり、RFPCVD 法によるアノード作成膜、あるいは低電力で作成した膜に近い。すなわち、本研究における空間的アフターグ

ロープラズマ中で作成した膜には高エネルギーイオン衝撃による効果が表われていないことがわかる。

RFPCVD 法で基板温度 270°C で成膜した場合には、 X の値はカソード膜で 1、アノード膜で 9 との報告がある⁽¹⁵⁾。本研究では、パルス放電を用いて 250°C で作成した膜の X の値は 2 以下で、より高温でも 1 程度になっている。RFPCVD で希釈用ガスに Ar を使った場合にはカソード膜には Ar 原子が多く取り込まれる。そして、膜のネットワークに Ar 原子が取り込まれているとき、この Ar 原子は H 原子の立体障害として働き SiH₂ 結合からの水素放出を阻害すると報告されている⁽¹⁷⁾。すなわち、本研究におけるパルス放電の場合には基板近くまで放電プラズマが広がっているため、Ar イオンの衝突は多少あり、Ar 原子が膜中に取り込まれ、基板温度が高温であるにもかかわらず SiH₂ 結合量が多く X の値が 1 程度になっていると考えられる。なお、Ar 原子の取り込み量は基板温度に依存しないと考えられるにもかかわらず、前述のように基板温度 25°C のとき、 X の値は 0.5 以下となっている。これは図 5 (a), (b) から明らかなように、低温時には Ar 原子の立体障害としての効果がなくとも、SiH₂ 結合が多量に含まれることによる。一方、連続放電作成膜では X の値は 150°C 以上で 1 を越え SiH の優勢な膜となっている。すなわち、連続放電による成膜では、放電プラズマの広がりが小さいので、膜に Ar 原子が取り込まれていないことを示している。基板温度を上げると X が大きくなるという点は、RFPCVD のアノード膜に似ている。しかしながら、図 5 (b) に示したように SiH と SiH₂ 結合の吸収係数は 160°C 程度から急速に減少し、200°C 以上では RFPCVD のアノード膜における吸収係数の値⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ の 2~3 分の 1 となるという点で異なっている。これは RFPCVD 法に比較して膜堆積領域のガス圧が 1/10 程度と低いために、基板温度が比較的低温でも水素放出しやすいことと、放電プラズマ外で成膜しているので Ar 原子の取り込みがほとんどなく、立体障害を生じないことによる。

SiH₂ 結合の構造をより詳しく調べるため、赤外吸収分光分析をベンディングモードとワギングモードについて行い、そのピークにおける吸収係数の基板温度依存性を図 7 に示す。ここで 880 cm⁻¹ の SiH₂ と 890 cm⁻¹ の (SiH₂)_n のベンディングモードのスペクトルは分解できないので、図中 880~890 cm⁻¹ として示した測定値は両者の重ね合わせとなっている。また、845 cm⁻¹ は (SiH₂)_n のワギングモードである。

図 7 (b) に示すように、連続放電の場合では、ベン

図 7 880 cm⁻¹–890 cm⁻¹ のベンディングモードと 845 cm⁻¹ のワギングモードの吸収係数の基板温度依存性

Fig. 7. Absorption coefficients of 880 cm⁻¹–890 cm⁻¹ bending mode and 845 cm⁻¹ wagging mode as a function of substrate temperature. (a): Pulse, (b): CW

ディングモードとワギングモードの吸収係数はほぼ同様の割合で減少し、約 260°C ではほぼ消滅し、図 5(b) の 2,090 cm⁻¹ の SiH₂ のストレッチングモードの消滅温度とよく一致する。図 7(a) のパルス放電の場合では、吸収係数の変化は連続放電の場合より緩慢で、より高温まで SiH₂ および (SiH₂)_n 結合が存在することがわかる。また、約 120°C 以下の低温で 845 cm⁻¹ の吸収係数が 880~890 cm⁻¹ のそれより大きく、(SiH₂)_n 結合が多いことがわかる。これは、パルス放電の場合には放電休止時間があるので、この間にプラズマ中で解離反応を受けない SiH₄ 分子が基板に到達し、表面反応により (SiH₂)_n として取り込まれやすくなるためと考えられる。しかしながら、連続放電の場合では 845 cm⁻¹ の吸収係数は 880~890 cm⁻¹ のそれより小さく、(SiH₂)_n 結合が優勢となることはない。すなわち、連続放電の場合には常に SiH₄ 分子は

プラズマ中を通過し、解離反応を受けるので、(SiH₂)_n 結合が SiH₂ に対して優勢となることはないと考えられる。

基板温度が 100°C 程度以下で、図 7(a), (b) を比較すると、連続放電の場合に吸収係数は大きく、SiH₂ および (SiH₂)_n の量が多いことがわかる。前述のようにパルス放電の場合には基板位置近傍まで放電プラズマがのびているので、基板表面にできるシース電界によりイオンが加速され、イオン衝撃による水素脱離効果を生じているため、SiH₂ および (SiH₂)_n の絶対量は小さくなる⁽²⁰⁾。なお、このような低い基板温度での膜作成時には、基板加熱による水素脱離効果はまだ小さいので、Ar 原子が水素脱離の立体障害として働く効果も顕著には現われない。

基板温度が約 120°C 以上ではパルス放電、連続放電のどちらの場合も (SiH₂)_n 結合は減少し、SiH₂ 結合は優勢となる。しかしながら、パルス放電の場合においては、その減少割合は小さい。これは、前述のように、パルス放電の場合には多少 Ar 原子が取り込まれるので、SiH₂ ストレッチングモードの吸収係数が 300°C 以上でも消滅しないという結果と一致する (図 5(a) 参照)。

図 8 に膜密度の基板温度依存性について示す。パルス放電、連続放電の場合のどちらも基板温度の上昇により膜密度は大きくなる。基板温度が室温のときは、連続放電の場合のほうが膜密度は低く、約 150°C で両者は一致し、より高温では連続放電の場合のほうが密度は高くなり、その値は単結晶 Si の密度 2.33 g/cm³ に近づく。一方、パルス放電の場合における基板温度

図 8 膜密度の基板温度依存性

Fig. 8. Dependence of the film density on substrate temperature.

に対する密度変化は小さいが、これは前述のようにパルス放電の場合のほうが Ar 原子の取り込み量が大きく、基板温度を高くしても SiH₂ 結合を含むボイドが取り除かれにくいためである。連続放電の場合においては、基板位置が十分に放電プラズマから離れているため、膜表面にできるイオンシースによる電界も小さく、イオン密度も小さいのでイオン衝撃はほとんどなく、Ar 原子の取り込みを生ぜず、また、膜表面の加熱効果もない。従って、基板温度の低いとき、SiH₂ 結合が多く、かつ膜構造も疎となっているが、基板温度を上げると急速に結合水素量は減少し、緻密な膜となる。このとき、図5(b)に示されるように SiH 結合の減少割合は SiH₂ の減少割合より小さく、高温作成膜でも SiH 結合は残るので、ダングリングボンドが水素によって終端された良質な a-Si:H の薄膜が得られることになる。

4. 結 言

二重管式同軸線路形マイクロ波プラズマ CVD 装置により、パルス放電と連続放電を用いて、放電プラズマの外、すなわち、空間的アフターグロープラズマ内で a-Si:H 膜が作成できることを示した。

膜質の基板温度依存性について検討し、パルス放電を用いて成膜した場合、放電プラズマの広がりが多いので、Ar イオン衝撃による効果が幾分残り、膜中に取り込まれた Ar 原子により、基板温度が高いときでも水素脱離が抑えられ、SiH₂ 結合が多く存在することを明らかにした。

連続放電を用いて成膜した場合には、放電プラズマの広がり小さいので、Ar イオン衝撃効果は認められず、Ar 原子は膜中に取り込まれていないと考えられる。また、高エネルギープラズマ粒子衝撃による膜表面加熱効果がないので、ヒータによる基板加熱効果が単独に評価できた。

連続放電作成膜では、基板温度の上昇に伴い、SiH₂ 結合は速やかに減少し、基板温度が約 180°C で、SiH と SiH₂ 結合の吸収係数の値は逆転する。200°C 程度以上では SiH 結合の減少率は小さくなる。その結果、200°C~250°C 程度の低温下で、ダングリングボンドが水素によって終端された、SiH₂ 結合の少ない、緻密で良質な a-Si:H 膜を作成できることが示された。

(昭和 60 年 12 月 10 日受付)

文 献

- (1) Y. Toyoshima, K. Kumata, U. Itoh, K. Arai, A. Matsuda, N. Washida, G. Inoue & K. Katsumi: "Ar induced chemical vapor deposition of hydrogenated amorphous silicon", *Appl. Phys. Lett.*, **46**(6), 584 (1985)
- (2) B. Drevillon, J. Huc & N. Boussarssar: "Ion bombardment effect on the growth of a-Si:H films deposited from a pure silane plasma", *J. Non-Cryst. Solids*, **59 & 60**, 735 (1983)
- (3) I. Kato, S. Wakana, S. Hara & H. Kezuka: "Microwave plasma CVD system for the fabrication of thin solid films", *J. J. Appl. Phys.*, **21**, L470 (1982)
- (4) I. Kato, S. Wakana & S. Hara: "Microwave plasma CVD system to fabricate a-Si thin films out of plasma", *J. J. Appl. Phys.*, **22**, L40 (1983)
- (5) 加藤・幸山・野口:「同軸線路形マイクロ波プラズマ CVD 装置による SiN 膜の作成」信学論 (C), **J68-C**, 10, 788 (昭 60)
- (6) I. Kato, S. Hara & S. Wakana: "Analysis of radial distribution of plasma parameters in a coaxial-line microwave discharge tube", *J. Appl. Phys.*, **54**, 4883 (1983).
- (7) 加藤・若菜:「新しいマイクロ波プラズマ化学気相堆積装置」真空, **26**, 628 (昭 58)
- (8) I. Kato, H. Tsuchida & M. Nagai: "Radial distribution of excited atoms in a new coaxial line type microwave cw discharge tube", *J. Appl. Phys.*, **51**, 5312 (1980)
- (9) 加藤・矢野・幸山:「二重管式同軸線路形マイクロ波プラズマ CVD 装置による a-Si:H 薄膜作成」真空, **28**, 763 (昭 60)
- (10) M. Hirose: "Growth and characterization of amorphous hydrogenated silicon", *J. J. Appl. Phys.*, **21**, 275 (1982) Supplement.
- (11) 松田:「アモルファスシリコン成膜技術」電気化学, **52**(7), 398 (昭 59)
- (12) H. Fritzsche: "Characterization of glow-discharge deposited a-Si:H", *Sol. Energy Mater.*, **3**, 447 (1980)
- (13) T. Hama, H. Okamoto, Y. Hamakawa & T. Matsubara: "Hydrogen content dependence of the optical energy gap in a-Si:H", *J. Non-Cryst. Solids*, **59 & 60**, 333 (1983)
- (14) G.D. Cody, B.G. Brooks & B. Abeles: "Optical absorption above the optical gap of amorphous silicon hydride", *Sol. Energy Mater.*, **8**, 231 (1982)
- (15) H. Fritzsche, M. Tanielian, C.C. Tsai & P.J. Gaczi: "Hydrogen content and density of plasma-deposited amorphous silicon-hydrogen", *J. Appl. Phys.*, **50**(5), 3366 (1979)
- (16) J.E. Potts, E.M. Peterson & J.A. McMillan: "Effects of rf power and reactant gas pressure on plasma deposited amorphous hydrogenated silicon", *J. Appl. Phys.*, **52**(11), 6665 (1981)
- (17) K. Tanaka, S. Yamasaki, K. Nakagawa, A. Matsuda, H. Okushi, M. Matsumura & S. Iizima: "The role of argon involved in plasma-deposited amorphous Si:H films", *J. Non-Cryst. Solids*, **35 & 36**, 475 (1980)
- (18) C.C. Tsai & H. Fritzsche: "Effect of annealing on the optical properties of plasma deposited amorphous hydrogenated silicon", *Sol. Energy Mater.*, **1**, 29 (1979)
- (19) J.C. Knights: "Characterization of Plasma-deposited amorphous Si:H thin films", *J. J. Appl. Phys.*, **18**, 101 (1979) Supplement
- (20) J.C. Knights, R.A. Lujan, M.P. Resenblum, R.A. Street, D.K. Biegleson & J.A. Rermer: "Effects of inert gas dilution of silane on plasma-deposited a-Si:H films", *Appl. Phys. Lett.*, **38**(5), 331 (1981)