四塩化ケイ素を用いたプラズマCVD法によるSiC薄膜の形成

正 員 米 久 保 莊 (信州大学)
 非会員 田 中 裕 之 (信州大学)
 正 員 上 村 喜 一 (信州大学)
 正 員 小 沼 義 治 (信州大学)

Preparation of SiC Thin Films by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Using Silicon Tetrachloride
 So Yonekubo, Member, Hiroyuki Tanaka, Non-member,
 Kiichi Kamimura, Member, Yoshiharu Onuma, Member (Shinsyu University)

The basic properties of silicon carbide thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition using silicon tetrachloride were studied. It was found that the films prepared at the substrate temperature of higher than 700°C were polycrystalline, and the grain size of about 20nm was obtained for the films prepared at the substrate temperature of 800°C. The stoichiometric silicon carbide films showed n type conduction, while the carbon rich silicon carbide films showed p type conduction. Hall mobility and the carrier concentration were about 20cm²/V-sec and 2×10¹⁷cm⁻³, respectively for the stoichiometric films prepared at the substrate temperature of 800°C. Thermoelectromotive force of silicon carbide films was measured and thermoelectric power, the sensitivity as sensor, was about 50μV/deg.

キーワード：プラズマCVD, SiC, 四塩化ケイ素, 多結晶薄膜, 熱起電力

1 はじめに

炭化ケイ素(SiC)は、半導体材料の中でも禁制帯幅が大きいこと、熱的、化学的に安定なこと、高硬度を有することなどのため、耐熱性電子デバイスとして、また青色発光素子として注目され研究されている^{(1)~(6)}。

単結晶SiCはその形成に高温を必要としている^{(7)~(11)}。しかし、SiCの特質を生かした応用を考える場合、例えば、耐熱性センサ、耐熱性TFT、ヘテロ接合デバイスなど、用途によっては必ずしも単結晶を必要とせず、多結晶SiCで十分である。多結晶SiCの特徴は、

- (1) 単結晶SiCの形成に比べ高温プロセスを必要としない。
- (2) アモルファスSiC薄膜と比較して熱的に安定である。
- (3) 特殊な設備を必要とせず容易に形成できる。

などである。多結晶SiCは、プラズマCVD法^{(12)~(14)}、光CVD法⁽¹⁵⁾、電子線蒸着法⁽¹⁶⁾、スパッタリング法^{(17)~(19)}、イオンプレーティング法⁽²⁰⁾等により形成されている。

本研究では、以上のような多結晶SiC薄膜の特徴に着目し、多結晶SiC薄膜を用いた各種電子デバイスへの応用の目的から、薄膜の低温形成が出来るプラズマCVD法により多結晶SiC薄膜を形成し、その電気的、結晶学的特性評価について研究を行った。プラズマCVD法による多結晶SiC薄膜の形成においては、その原料ガスとしてシラン(SiH₄)

とメタン(CH₄)が一般的に用いられているが、SiH₄は、ガスの持つ爆発性および毒性のため、法的にその取り扱いが規制されており、取り扱いのためには大きな設備が必要とされている。そこで本研究では、SiH₄より取り扱いが容易で安全性が高い、四塩化ケイ素(SiCl₄)を用いてプラズマCVD法により初めて多結晶SiC薄膜を形成し、その電気的、結晶学的特性評価について研究を行った。また、多結晶SiC薄膜を、センサ等へ応用する場合に重要な特性のひとつである熱起電力の測定を行った。

2 薄膜の形成方法

多結晶SiC薄膜の形成に用いた平行平板形容量結合形プラズマCVD装置の概略図を図1に示す。高周波電源(13.56MHz)は、直径90mmの上部電極に印加した。上部電極は、ステンレス鋼製で、複数個のガス導出孔があり、原料ガスを吹き出す構造となっている。原料ガスとして、水素(H₂)希釈の1%のSiCl₄および10%のCH₄を用いた。基板加熱は、グラファイトヒータにより行い、基板電極間隔は、約20mmとした。高周波電力は、同じ装置を用いたSiH₄-CH₄系で多結晶SiC薄膜を形成したときに、70Wが最適であったので、70Wとした。表1にプラズマCVD法によるSiC薄膜の形成条件を示す。

多結晶SiC薄膜は、反応容器内をまず1×10⁻³Paまで排気し

図1 プラズマCVD装置の概略図

Fig.1. Schematic diagram of plasma CVD equipment.

表1 薄膜の形成条件

Table 1. Preparing conditions for film deposition.

反応ガス励起方式	容量結合型
基板温度	700, 750, 800°C
高周波電力 [13.56MHz]	70W
電力密度	1.1W/cm ²
原料ガス	1% SiCl ₄ /H ₂ 10% CH ₄ /H ₂
原料ガス流量	SiCl ₄ /H ₂ 30sccm CH ₄ /H ₂ 5, 15, 30sccm
反応圧力	約50Pa
基板材料	バイコールガラス

た後、H₂を反応室内に導入して反応圧力にし、基板加熱および予備放電を行った。所定の基板温度になった後、H₂の導入を止め、原料ガスを導入し、反応圧力約50Pa、高周波電力70Wで薄膜の形成を行った。SiCl₄/H₂流量は、30sccm一定とし、CH₄/H₂流量を5, 15, 30sccmと変化させた。薄膜の生成速度は、CH₄/H₂流量が5, 15, 30sccmの時、それぞれ約6, 2, 1nm/minであった。

3 SiC薄膜の特性

<3.1> 組成 SiCl₄/H₂流量は30sccm一定とし、CH₄/H₂流量を5, 15, 30sccmと変化させ、基板温度700, 750, 800°Cで形成した薄膜の炭素とシリコンの組成比を、XPS(島津ESCA-1000)により求めた結果を図2-(a)に示す。CH₄/H₂流量が5sccmの場合の薄膜の組成は、どの基板温度の場合もほぼ化学量論比になっているが、それより流量を増やすと、炭素過剰な薄膜となっている。また、基板温度が高いほど、同じCH₄/H₂流量で形成した薄膜でも、より炭素過剰な薄膜となっている。これは、CH₄の分解がプラズマだけではなく、温度にもよって行われているためと考えられる。また、図2-(a)に示した薄膜には、塩素は含まれないが、数%の酸素の存在がみとめられた。

組成比の反応圧力による変化を求めるためSiCl₄/H₂とCH₄/H₂流量比を一定(6:1)にして、総流量を変化させて、反応圧力を約30~90Paまで変化させた時の炭素とシリコンの

(a) 基板温度及びメタン流量による変化

(b) 反応圧力による組成比と塩素濃度の変化

図2 薄膜の組成

Fig.2. Composition ratio of thin films.

組成比、薄膜中の塩素の割合を図2-(b)に示す。反応圧力が50~80Paの範囲では、ほぼ化学量論比になっている薄膜が形成されているが、それより、反応圧力が低いときと高いときでは、炭素過剰な薄膜で塩素を含んだ薄膜が得られている。これは、反応圧力が低い場合は、プラズマの密度が十分でなくSiCl₄が十分に分解されないため、反応圧力が高い場合は分解できる量以上にSiCl₄が供給されるため、と考えられる。

<3.2> 結晶性 SiCl₄/H₂流量は30sccm一定とし、基板温度700, 750, 800°Cで形成した薄膜のX線回折パターン(マックスサイエンスMXP³)を図3に示す。CH₄/H₂流量は、基板温度800°Cで形成した薄膜は5sccm、基板温度700及び750°Cで形成した薄膜は15sccmで、それぞれの基板温度でCH₄/H₂流量を変化させて最も大きな回折パターンを示したものである。それぞれの薄膜とも、3C-SiCの(111)面に帰属すると考えられる2θ=35.6°のピークが観察され、多結晶SiC薄膜が形成されている。ピークの半値幅より求めた平均結

図3 SiC薄膜のX線回折パターン
Fig.3. Typical X-ray diffraction patterns of SiC films.

晶粒径は、基板温度が700, 750, 800°Cで、それぞれ約10, 15, 20nmであった。基板温度700及び750°Cでは、CH₄/H₂流量が5sccmにおいても3C-SiCの(111)面に帰属すると思われるピークが観察されたが、15sccmに比べてブロードなピークであった。また、CH₄/H₂流量が30sccmでは、どの基板温度の場合もピークは観察されなかった。

以上の結果より、結晶粒径の大きな多結晶SiC薄膜の形成には、分解されたシリコンに対して、CH₄より分解されて供給される炭素がある程度の量が必要であると考えられる。つまり、熱により分解されるCH₄/H₂が少ない基板温度700及び750°Cで形成した薄膜では、CH₄/H₂流量が多い15sccmで結晶粒径の大きな薄膜が形成され、熱によるCH₄の分解が多い基板温度800°Cで形成した薄膜では、CH₄/H₂流量が5sccmで結晶粒径の大きな薄膜が形成されている。

また、薄膜の組成比が化学量論比より大きく外れた薄膜では、多結晶SiC薄膜は形成されていない。このことは、過剰の炭素が結晶粒の成長を抑制していると考えられる。

<3.3> 光学的特性 SiCl₄/H₂流量は30sccm一定とし、CH₄/H₂流量を5, 15, 30sccmと変化させ、基板温度700, 750, 800°Cで形成した薄膜の透過率から $(\alpha d h\nu)^{1/2} - h\nu$ プロットを行い、直線部分を外挿して $h\nu$ 軸を横切るエネルギー値から求めた光学的エネルギーギャップを図4に示す。図3にX線回折結果を示した形成条件で形成した薄膜は、1.9~2.2eVの値を示し、3C-SiCの光学的エネルギーギャップ(2.2eV)に近い値である。2.2eVからのずれは、薄膜中の過剰な炭素及び、薄膜がアモルファスになっているためと考えられる。

<3.4> 電気的特性 SiCl₄/H₂流量は30sccm一定とし、CH₄/H₂流量を5, 15, 30sccmと変化させ、基板温度700, 750, 800°Cで形成した薄膜の、van der Pauw法により求めた抵抗率、キャリア濃度、ホール移動度を図5に示す。一番大きな平均結晶粒径を示した、CH₄/H₂流量5sccm、基板

図4 基板温度及びメタン流量による
光学的エネルギーギャップの変化
Fig.4. Dependence of optical energy gap on the
substrate temperature and flow rate of CH₄/H₂.

温度800°Cで形成した薄膜の抵抗率、キャリア濃度、ホール移動度はそれぞれ、約3Ω·cm, 2×10¹⁷cm⁻³, 20cm²/V·secであった。これらの値は、抵抗率が1桁大きい、SiH₄とCH₄を用いたプラズマCVD法による多結晶SiC薄膜と同程度の値である。

CH₄/H₂流量が5sccmで形成した薄膜と15sccm以上で形成した薄膜では、基板温度に対する抵抗率、キャリア濃度の変化が逆転している。CH₄/H₂流量が5sccmの場合は、基板温度が上昇するほど抵抗率は大きくなりキャリア濃度は小さくなっているが、15sccm以上では、基板温度が上昇するほど抵抗率は小さくなりキャリア濃度は大きくなっている。ホール移動度は基板温度が大きいほど、大きな値を示している。

また、基板温度700°Cで形成した薄膜と750°C以上で形成した薄膜では、CH₄/H₂流量に対する抵抗率、キャリア濃度の変化が逆転している。基板温度が700°Cの場合は、CH₄/H₂流量が大きくなるほど抵抗率は大きくなりキャリア濃度は小さくなっているが、750°C以上では、CH₄/H₂流量が大きくなるほど抵抗率は小さくなりキャリア濃度は大きくなっている。

以上のことは、薄膜に供給される炭素がプラズマによって分解されたものが多いのか、熱によって分解されたものが多いのかによって、SiC薄膜形成のメカニズムが影響を受け、電気的特性の変化に現れていると考えられる。

薄膜の伝導の型は、どの基板温度で形成した場合においても、CH₄/H₂流量が5sccmの場合は、n型を示し、15sccm以上では、p型を示した。このことは、薄膜中に含まれる元素でCH₄/H₂流量により変化するのは炭素だけであるので、SiCl₄とCH₄を原料ガスに用いたプラズマCVD法によるSiC薄膜では、薄膜中の過剰な炭素の一部がアクセプタの準位に入ってp型の電気伝導を示していると考えられる。つまり、膜中の炭素濃度を制御することにより、電気伝導の型

(a) 抵抗率

(b) キャリア濃度

(c) ホール移動度

図5 基板温度及びメタン流量による抵抗率、キャリア濃度、ホール移動度の変化

Fig.5. Dependence of resistivity, carrier concentration and hall mobility on the substrate temperature and flow rate of CH₄/H₂.

図6 SiC薄膜の熱起電力

Fig.6. Thermoelectromotive force of SiC thin films.

を制御できる可能性があることを示している。

<3.5> 熱起電力 SiC薄膜のセンサへの応用のための特性のひとつである熱起電力を測定した。基板温度800°C、CH₄/H₂流量5sccm及び、基板温度750°C、CH₄/H₂流量15sccmで形成した薄膜の熱起電力の、オーミック電極(旭硝子 セラソルザ#246)を用いた測定結果を図6に示す。熱電能はそれぞれ約50、-5μV/Kであった。

4 まとめ

SiCl₄とCH₄を原料ガスに用いたプラズマCVD法により多結晶SiC薄膜を形成し、その結晶学的及び電気的特性の評価を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) 基板温度700°C以上で、平均結晶粒径10~20nmの多結晶SiC薄膜が形成できた。

(2) 形成した多結晶SiC薄膜の光学的エネルギーギャップは、1.9から2.2eVで、3C-SiCに近い値を示した。

(3) SiCl₄/H₂流量は30sccm、CH₄/H₂流量5sccm、基板温度800°Cで形成した多結晶SiC薄膜は結晶性が良く、その抵抗率、キャリア濃度、ホール移動度はそれぞれ、約3Ω·cm、 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、 $20 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ であった。

(4) 形成した多結晶SiC薄膜は、薄膜中の炭素濃度を制御することにより、導電の型をn型からp型へ制御できる可能性がある。

(5) SiCl₄/H₂流量は30sccm、CH₄/H₂流量5sccm、基板温度800°Cで形成した多結晶SiC薄膜の熱電能は、約50μV/Kであった。

以上の結果から、本研究で得られた多結晶SiC薄膜は、SiH₄を用いた多結晶SiC薄膜と同程度の電気的特性を示すので、高温環境におけるセンサ素子、ヘテロ接合デバイス等への応用が期待される。

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金の援助を受けて行われた。

(平成6年9月19日受付、同7年1月10日再受付)

文 献

- (1) K. Wasa, T. Tohda, Y. Kasahara and S. Hayakawa: "Highly reliable temperature sensor using rf-sputtered SiC thin film", *Rev. Sci. Instrum.*, **50**, 1084-1088 (1979-9)
- (2) G. Ziegler, P. Lanig, D. Theis and C. Weyrich: "Single Crystal Growth of SiC Substrate Material for Blue Light Emitting Diodes", *IEEE Trans. ED.*, **ED-30**, 277-281(1983-4)
- (3) T. Sugii, T. Ito, Y. Furumura, M. Doki, F. Mieno and M. Maeda: "Si Heterojunction Bipolar Transistors with Single-Crystalline β -SiC Emitters", *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2545-2549(1987-10)
- (4) T. Sugii, T. Aoyama and T. Ito: "Polycrystalline SiC for a Wide-Bandgap Emitter of Si-HBTs", *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3111-3115(1989-10)
- (5) Y. Onuma, K. Kamimura, Y. Nagura, H. Cai and M. Kiuchi: "Polycrystalline Silicon Carbide Films for Piezoresistive Elements", *Sens. and Materials* **2**, 207-216(1991)
- (6) A. Solangi and M. I. Chaudhry: "Fabrication and Electrical Properties of β -SiC/Si and Poly-SiC/Si Solar Cells", *Springer Proc. in Phys. (ACSCIV)*, **71**, 362-367(1992)
- (7) S. Minagawa and H. C. Gatos: "Epitaxial Growth of α -SiC from the Vapor Phase", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 1680-1690(1971-12)
- (8) H. Matsunami, S. Nishino and T. Tanaka: "HETERO-EPITAXIAL GROWTH OF β -SiC ON SILICON SUBSTRATE USING $\text{SiCl}_4\text{-C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$ SYSTEM", *J. Cryst. Growth*, **45**, 138-143(1978)
- (9) 古村雄二・土岐雅彦・三重野文健・前田守: 「 $\text{SiHCl}_3\text{-C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$ 系から成長させた β -SiC膜の特性」, 電通学論C, **J69-C**, 705-714(昭61-6)
- (10) M. I. Chaudhry and R. L. Wright: "Epitaxial growth of β -SiC on Si by low-temperature chemical vapor deposition", *J. Mater. Res.*, **5**, 1595-1598(1990-8)
- (11) T. Yoshinobu, H. Mitsui, Y. Tarui, T. Fuyuki and H. Matsunami: "Heteroepitaxial growth of single crystalline 3C-SiC on Si substrates by gas source molecular beam epitaxy", *J. Appl. Phys.*, **72**, 2006-2013(1992-9)
- (12) A. Chayahara, A. Masuda, T. Imura and Y. Osaka: "Formation of Polycrystalline SiC in ESR Plasma", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L564-L566(1986-7)
- (13) 小沼義治・上村喜一・長畦文男・関広之・手塚恭一: 「プラズマCVD法による多結晶SiC薄膜」, 電学論A, **109**, 219-226(平1-5)
- (14) G. Ganguly, S. C. De, S. Ray and K. Barua: "Polycrystalline silicon carbide films deposited by low-power radio-frequency plasma decomposition of $\text{SiF}_4\text{-CF}_4\text{-H}_2$ gas mixtures", *J. Appl. Phys.*, **69**, 3915-3923(1991-4)
- (15) T. Noda, H. Suzuki, H. Araki, F. Abe and M. Okada: "Formation of polycrystalline SiC film by excimer-laser chemical vapour deposition", *J. Mater. Sci. Letters*, **11**, 477-481(1992)
- (16) Y. Onuma: "Silicon Carbide Films Evaporated in Vacuum on Synthetic Micas", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 401(1969)
- (17) K. Wasa, T. Nagai and S. Hayakawa: "STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF R.F. SPUTTERED SiC FILMS", *Thin Solid Films*, **31**, 235-241(1976)
- (18) T. Tohda, K. Wasa and S. Hayakawa: "Effects of Target Materials on the Structural Properties of Sputtered SiC Films", *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 44-47(1980-1)
- (19) 中村祐一・笹川悟・上村喜一・中尾真人・小沼義治・米久保荘: 「スパッタリング法によるSiC薄膜の生成」信学技報, **SDM93-159**, 43-48(1993-12)
- (20) Y. Murayama and T. Takao: "STRUCTURE OF A SILICON CARBIDE FILM SYNTHESIZED BY R.F. REACTIVE ION PLATING", *Thin Solid Films*, **40**, 309-317(1977)

米久保 荘 (正員) 1959年6月18日生まれ。82年3月信州大学理学部物理学科卒業。86年4月長野県精密工業試験場入所。92年4月信州大学大学院工学系研究科博士後期課程社会人特別選抜入学。現在、同3年在学中。応用物理学会, 日本物理学会, 電子情報通信学会, 日本表面科学会, 日本材料科学会会員。

田中 裕之 (非会員) 1969年12月22日生まれ。92年3月信州大学工学部電気工学科卒業。94年3月同大学大学院工学系研究科電気電子工学専攻博士前期課程修了。同年4月富士電機(株)入社。

上村 喜一 (正員) 1950年2月20日生まれ。72年3月新潟大学工学部電子工学科卒業。77年3月東京工業大学大学院博士課程修了。同年4月東京工芸大学工学部講師。83年4月信州大学工学部助教授。工学博士。応用物理学会, 電子情報通信学会, IEEE, MRS会員。

小沼 義治 (正員) 1937年1月25日生まれ。59年3月信州大学工学部電気工学科卒業。同年4月同大学工学部助手。82年4月同教授。工学博士。応用物理学会, 電子情報通信学会, 日本表面科学会, 日本材料科学会, 日本セラミックス協会, IEEE, MRS会員。