プラズマ CVD 法により形成した a-SiCN : H 膜の電氣的・ 光学的性質*

仲秋 勇**・齋藤 順雄***・乾 靖彦****

(受付1993年11月26日, 掲載決定1994年2月5日)

Electrical and Optical Properties of a-SiCN : H Films Prepared by PE-CVD

Isamu NAKAAKI**, Nobuo SAITO*** and Yasuhiko INUI****

(**Shizuoka Prefectural Industrial Research Institute, Makigaya, Shizuoka 421-12)

(***Takamatsu Technical College, Chokushi, Takamatsu 761)

(****Faculty of Engineering, Shizuoka University, Johoku, Hamamatsu 432)

(Received November 26, 1993, Accepted February 5, 1994)

1. はじめに

プラズマ CVD 法により, メタンとシランの混合ガスを分解し a-SiC : H 膜を形成する時, 窒素を微量添加すると無添加膜より光導電特性が改善されることを報告¹⁾した. このことから, Si, C, N, H の元素より構成される多元系アモルファス膜が物性及び応用的に興味深い内容を含むことが推測される. そこで今回メタンとシランの流量比を一定とし, 窒素流量を変化し, 四元系アモルファス膜 a-SiCN : H を形成し, 膜の電氣的, 光学的, 構造的性質等について調べたのでその結果について報告する.

2. 実験方法

Table 1 に形成条件を示す. メタンとシランの流量比 F_C/F_{Si} は 0.1 又は 0.5 に固定し, 窒素をシランに対し流量比 F_N/F_{Si} (N_2/SiH_4) で 0~10 の範囲で変化して成膜した. 薄膜は合成石英及び高抵抗 Si 基板上に形成した. 膜成形にはアネルバ PED301 型 CVD 装置を用いた. 光

Table 1 Deposition conditions.

SiH ₄	10% in He
CH ₄	5% in He
N ₂	100%
CH ₄ /SiH ₄	0.1, 0.5
N ₂ /SiH ₄	0~10
Substrate temperature	250°C
R.f. power	10 W
Total pressure	100 Pa
Total gas flow rate	100 sccm

伝導度の測定には He-Ne レーザを用い, 光電流と暗電流の差より算出した. 光束密度は, $5.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であった. その他測定等はすでに報告²⁾した方法で行った.

3. 実験結果及び考察

3.1 赤外吸収特性

Fig. 1 はガス流量比 $F_C/F_{Si}=0.5$ における, 窒素添加に伴う赤外吸収係数の変化を示したものである. 窒素無添加膜では, 630 cm^{-1} 近くに Si-H_n 結合 ($n=1\sim3$) の wagging・rocking mode, 780 cm^{-1} 近くに Si-C 結合の stretching mode, 1000 cm^{-1} 近くに C-H 結合の wagging

* 平成5年10月28日 第34回真空に関する連合講演会にて講演 (28Bp-5)

** 静岡県静岡工業技術センター (静岡市牧ヶ谷2078)

*** 高松工業高等専門学校 (高松市勸使町355)

**** 静岡大学工学部 (浜松市城北3-5-1)

Fig. 1 Variation in the IR absorption spectrum with F_N/F_{Si} in the range from 500 to 1200 cm^{-1} for the films deposited at $F_C/F_{Si}=0.5$. F_N/F_{Si} and F_C/F_{Si} show the flow rate ratio of nitrogen to silane and that of methane to silane, respectively.

rocking mode による吸収帯が観測された。窒素微量添加に伴い、840 cm^{-1} 近辺に Si-N 結合の stretching vibration によるなだらかな大きな吸収帯が現れた。そして窒素流量比 F_N/F_{Si} が 2 以上へ増加すると、Si-C 結合の吸収帯に比べ Si-N 結合の吸収帯が支配的となった。

又窒素流量を増すと、Si-H_n 結合の吸収帯は無添加膜の場合とほとんど変化がないのに対し、Si-N 結合の吸収帯の増加と共に Si-C 結合の吸収帯も増加する傾向が見られた。このことから窒素添加によって、シリコン-窒素の結合反応の促進と共にメタンのプラズマ分解反応やシリコン-炭素の結合反応の促進が推察される。

尚、図示していないメタン流量が少ない $F_C/F_{Si}=0.1$ の場合は、膜中に含まれる C 量が減少する為、780 cm^{-1} 近辺の Si-C 結合や 1000 cm^{-1} 近辺の C-H 結合等 C に関連した吸収帯が減少した。又窒素流量に対するスペクトルの変化は、 $F_C/F_{Si}=0.5$ の場合とはほぼ同様の特徴が見られた。

3.2 光学的特性

Fig. 2 は窒素添加に対する光学ギャップの変化を調べた図である。光学ギャップは Tauc の関係式³⁾より求めた。 F_C/F_{Si} が 0.1 又は 0.5 のいずれの場合も窒素添加による光学ギャップの大きな変化はないが、 $F_N/F_{Si} > 2$ では若干増加の傾向が見られた。この傾向はメタン流量の少ない場合に顕著となった。メタン流量の多い場合 ($F_C/F_{Si}=0.5$) の光学ギャップは、メタン流量の少ない場合 ($F_C/F_{Si}=0.1$) より大きい値を示した。これは、膜中の C 量の増加がもたらした結果と考えられる。

Fig. 2 Optical band-gap as a function of F_N/F_{Si} for the films prepared at $F_C/F_{Si}=0.1$ (○) or 0.5 (□).

Fig. 3 Temperature dependence of d. c. conductivity on F_N/F_{Si} for the films deposited at $F_C/F_{Si}=0.1$. Closed symbols refer to the dark conductivity and open symbols to the photoconductivity.

3.3 導電率の温度特性

Fig. 3 は、 $F_C/F_{Si}=0.1$ における窒素添加に伴う導電率の温度特性の変化を示した図である。窒素無添加膜の暗導電率は高温側で活性化型伝導を示し、低温側でホッピング型伝導が支配的となる特性を示す¹⁾。窒素を微量添加 ($F_N/F_{Si}=0.1$) すると、低温側のホッピング型伝導は活性化型に移行し、活性化域の暗導電率と光導電率は約一桁増加した。暗導電率増加の要因の一つとして、a-Si-H 膜等で報告されている^{4,5,6)} 様に、添加された窒素の一部がドーパントとして働き、フェルミレベルもシフトしたと思われる。又光導電率の増加に関しては、構造の乱れや欠陥の減少が推察^{1,7)} される。

$F_N/F_{Si}=0.5$ へ窒素添加量を増加すると、光導電率は 0.1 の場合より若干減少した。この間光学ギャップの変化はほぼ見られないことから、窒素添加量が増すと膜構造の乱れや欠陥が増加する^{8,9)} ものと推察される。

Fig. 4 Variation in the dark and photoconductivity with F_N/F_{Si} for the films prepared at $F_C/F_{Si}=0.1$ (circles) or 0.5 (squares).

更に $F_N/F_{Si}=10$ へ窒素量を増すと、暗導電率と光導電率は共に約 2 桁減少した。暗導電率の減少は、膜中の Si-N 結合の増加も寄与していると思われる。しかしこの場合も低温側でホッピング伝導が顕著に現れないことから、窒素添加はこの伝導を減少させる効果が大い。

尚、メタン流量の多い $F_C/F_{Si}=0.5$ の場合も、 $F_C/F_{Si}=0.1$ の場合程顕著でないが、同様の傾向を示した。

3.4 窒素流量に対する導電率の変化

370 K での導電率の値を、窒素流量の変化に対し表した図が Fig. 4 である。尚この温度では全ての試料は活性化型伝導を示す。 $F_C/F_{Si}=0.1$ の場合、窒素を微量添加すると暗導電率と光導電率は無添加膜より増加し、さらに添加量を増すと減少した。しかし暗導電率、光導電率共に、広い窒素添加範囲にわたり、無添加膜より大きい値を示した。ただし光感度（光導電率/暗導電率）は、a-Si:H 膜への窒素添加効果で観測された¹⁰⁾様に減少した。

$F_C/F_{Si}=0.5$ の場合、 $F_C/F_{Si}=0.1$ の場合程顕著でないが同様の傾向が見られた。これは、膜中の C 量が多く構造の乱れや欠陥が多いと考えられる膜では、窒素添加効果が顕著に現れないことを示している。又 $F_C/F_{Si}=0.1$ の場合より光導電率が減少したのは C 量の増加に伴う光学ギャップの増加と、構造の乱れや欠陥の増加を反映していると思われる^{8,9)}。一方暗導電率の減少は、これらの他に Si-C 結合の増加も寄与していると考えられる。

3.5 活性化エネルギー

Fig. 5 は、暗導電率と光導電率の活性化エネルギーを窒素添加量に対し表した図である。一般的に光導電率の

Fig. 5 Activation energy as a function of F_N/F_{Si} for the films deposited at $F_C/F_{Si}=0.1$ (circles) or 0.5 (squares). Open symbols ($\circ$, $\square$) correspond to the energy determined from the photoconductivity.

活性化エネルギー E_p は、膜構造の乱れが増すと増加するもの¹¹⁾と考えられている。構造の乱れについては、より直接的な測定が必要であるが、ここでは E_p の変化から検討を加えた。

$F_C/F_{Si}=0.1$ における E_p の変化より、窒素の微量添加により構造の乱れが減少し、添加量が多くなると増加すると推察される。 $F_C/F_{Si}=0.5$ における E_p の値は、 $F_C/F_{Si}=0.1$ の場合より大きい。これは膜中の C 量の増加に伴う構造の乱れの増加を示唆している⁸⁾。又窒素流量に対する E_p の変化は、 $F_C/F_{Si}=0.1$ の場合より顕著でない。このことから C 量の多い構造の乱れの大きい膜では、窒素添加が構造の乱れに及ぼす効果が小さいことが推察される⁸⁾。

$F_C/F_{Si}=0.1$ の場合、暗導電率の活性化エネルギー E_d は、窒素微量添加により減少し、添加量が増すと増加した。 E_d の変化は窒素添加によるフェルミレベルの変化を示す¹¹⁾。このことと窒素添加に対する暗導電率の変化 (Fig. 4) を考慮すると、添加された窒素の一部がドープメントとして機能しているのは、 $F_N/F_{Si}<1$ の範囲であると考えられる。尚、フェルミレベルのシフトの要因として、構造の乱れ等の変化に伴う、ギャップ中の状態密度の変化も考えられるのでドープ効果のみを分離して言及することは困難である。又 $F_N/F_{Si}>2$ の窒素添加で見られる E_d の増加は、光学ギャップの増加を反映している。

$F_C/F_{Si}=0.5$ における E_d は、 $F_C/F_{Si}=0.1$ の場合より大きい。これは膜中の C 量の増加に伴う光学ギャップの増加と関連している。又窒素流量に対する E_d の変化は、 $F_C/F_{Si}=0.1$ の場合より顕著でない。これは C 量が

多く含まれ、構造の乱れや欠陥の多い膜では、窒素添加効果が顕著に現れないことを示唆している^{8),9)}。

4. ま と め

F_C/F_{Si} を固定し、 F_N/F_{Si} を変化してプラズマ CVD 法により四元系 a-SiCN:H 膜を形成し、膜の性質について調べ以下の結果を得た。

1) 窒素添加による光学ギャップの大きな変化はないが、添加量が多くなると若干増加する。

2) 光導電率と暗導電率は、広い窒素添加範囲にわたり無添加膜より増加し、添加量が多量になると減少する。

3) 窒素の微量添加は膜構造の乱れや欠陥を減少させ、添加量が増すとこれらの増加が推察される。 $F_N/F_{Si} < 1$ では窒素の一部はドーパントとして機能していると考えられるが a-Si:H 等^{4),5),6)} 程顕著でない。

4) C 量が多い膜では窒素添加効果が顕著に現れない。

〔文 献〕

- 1) I. Nakaaki, N. Saito, Y. Inui, S. Yoshioka, and S. Nakamura: *Philos. Mag.* **B68** (1993) 55.
- 2) 仲秋, 齋藤, 田中, 吉田: *真空* **32** (1989) 839.
- 3) J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu: *Phys. stat. sol.* **15** (1966) 627.
- 4) T. Noguchi, S. Usui, A. Sawada, Y. Kanoh, and M. Kikuchi: *Japan. J. Appl. Phys.* **21** (1982) L485.
- 5) J. Singh and R. C. Budhani: *Solid St. Commun.* **64** (1987) 349.
- 6) T. Drüsedau, B. Schröder, and H. Oechsner: *Solid St. Commun.* **79** (1991) 799.
- 7) G. Sasaki, M. Kondo, S. Fujita, and A. Sasaki: *Japan. J. Appl. Phys.* **21** (1982) L377.
- 8) 清水: *固体物理* **20** (1985) 542.
- 9) 清水, 久米田, 森本: *応用物理* **56** (1987) 900.
- 10) J. H. Zhou, K. Yamaguchi, Y. Yamamoto, and T. Shimizu: *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 5086.
- 11) 菊地誠監修: *アモルファス半導体の基礎* (オーム, 1982) 103.