炭酸ガスを用いたプラズマ CVD ～シリコン酸・窒化膜への応用～

熊 野 勝 文* 羽 賀 浩 一**

1. は じ め に

1980～90年代に薄膜太陽電池や電子写真感光体、イメージセンサなどへの応用を目指してアモルファスシリコンの研究が盛んに行われ、高抵抗膜や入射光窓材など関連するワイドギャップ半導体薄膜についても様々な材料プロセス技術が開発されている。その中で PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) プロセスを用いた薄膜形成については初期からシリコン炭化物系が先行し、シリコン酸化物系や窒化物系の研究は少ない⁽¹⁾⁽²⁾が、1984年頃から酸素供給源として CO₂ ガスを用いる PECVD プロセスが報告され⁽³⁾⁻⁽⁶⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾、これまでにイメージセンサや太陽電池分野で応用が試みられている⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾⁽²²⁾。CO₂(炭酸)ガスを用いる反応系は SiH₄ ガスや H₂ ガスと安全に混合・輸送でき、グロー放電プラズマ中での解離により生ずる酸素を利用するので反応制御が容易になるメリットがあり、平行平板電極を用いた 13.56 MHz の容量結合型高周波グロー放電という、最も単純な装置構成において 250℃ 程度の基板温度で電気、光学的物性値を制御した薄膜が形成可能である。原料ガスとして水素希釈 10% 程度の SiH₄ と CO₂ を用いた場合にはアモルファスのワイドギャップ半導体(a-Si:O:H)が得られる⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁸⁾⁽¹¹⁾。また、水素希釈無しの SiH₄ ガスと CO₂ ガスを用い、さらに N₂ ガスを混合した場合には成膜後の高温アニール無しに光学的に石英ガラスと同等の特性を有する SiO₂ 膜から Si:O:N 膜まで膜質の制御が可能となる⁽²³⁾⁽²⁴⁾。反応機構など詳細はよく分かっていないが、以下、主として筆者らの過去の研究をもとにプロセス概要を紹介する。

2. 炭酸ガス・水素希釈シランガス系プロセス(半導体性 a-Si:O:H 膜形成)

代表的なプロセス条件は表 1 に示すように SiH₄ に対し CO₂ が過剰に供給される。半導体特性を得るために水素希釈 SiH₄ ガスを用いているので CO₂ 非添加の場合は通常の水素化アモルファスシリコン半導体膜作製プロセスと同一である。図 1⁽¹⁴⁾に CO₂ 添加により得られる a-Si:O:H 膜の光学的バンドギャップ(Eg-opt)と光導電率(σ_p)について O₂ を用いた場合との比較を示す。同じ Eg-opt の膜に対し図 1(b)に示す炭酸ガス系では酸素ガス系(図 1(a))に比べ約一桁大きいガス流量比を必要とするが、Eg-opt 制御範囲は広く、かつ一〜二桁大きな光導電特性を有する膜が得られる。最近の研究では Eg-opt が 3.0 eV 程度の膜までドーピング特性が報告されており⁽²¹⁾、ワイドギャップ半導体として a-Si:C:H 系や a-Si:N:H 系に比べ、制御しやすいプロセス技術である。これは初期過程 CO₂→CO+O, H₂→H+H において O, H が Si:O:H 結合形成に取り込まれるが、安定で電子衝突断面積が大きい⁽¹⁶⁾ CO により放電エネルギーを緩

表 1 成膜条件.

ガス流量比	
CO ₂ /SiH ₄	1.0-25.0
B ₂ H ₆ /(SiH ₄ +CO ₂)	10 ⁻⁵ -10 ⁻³
PH ₃ /(SiH ₄ +CO ₂)	10 ⁻⁴ -10 ⁻²
高周波電力密度	23.7 mW/cm ²
基板温度	523 K
圧力	133 Pa

* 東北大学研究教授；多元物質科学研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

** 仙台電波工業専門学校教授(〒989-3128 仙台市青葉区愛子中央4-16-1)

Plasma Enhanced CVD Process Using a Carbon Dioxide Gas; Its Application to Silicon-Oxide and -Oxynitride Film Depositions; Masafumi Kumano*, Kouichi Haga**(*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai.

**Sendai National College of Technology, Sendai)

Keywords: plasma enhanced cvd, carbon dioxide, amorphous silicon oxide, amorphous silicon nitride

2006年5月22日受理

和する機構が働く結果、逐次反応が抑えられていると考えられ、実用面ではプロセス条件範囲が広く、大面積に均一な膜の作製に有利であることを示唆している。

膜堆積速度(図2(a))は基板温度(T_s)によらずほぼ一定であるが、図2(b)に示す一定の T_s における CO_2/SiH_4 比依存性を見ると CO_2 無添加時の値から急速に立ち上がった後単調に増大する。グロー放電中の CO_2 の分解と $\text{Si}:\text{O}$ 結合生成が律速となり同図2(b)に示す膜中酸素比 X は炭酸ガス流量比に対し単調に増加している。図3に膜中酸素比 X と得られた膜の $E_g\text{-opt}$ の関係を示す。これにより X と共に広い範囲にわたって $E_g\text{-opt}$ の制御が可能である。O-1sおよびSi-2p軌道のXPS測定により膜中酸素は順次 SiO_x ($x=1\sim 3$)として取り込まれることが明らかにされているが、炭素についてはC1sの信号が観測されず殆ど取り込まれない事が複数の研究により報告されている⁽⁶⁾⁽¹¹⁾。

$E_g\text{-opt}$ は光吸収測定によりフォトンエネルギー $h\nu$ と $(\alpha h\nu)^{1/2}$ の直線近似から求まるがこの近似直線の傾きの二乗

図1 光導電率と光学ギャップのガス流量比依存性 (a) O_2/SiH_4 系, (b) CO_2/SiH_4 系光導電率はAM1(100 mW)照射時の値⁽¹⁴⁾。

図2 (a) 膜堆積速度の基板温度依存性, (b) CO_2 添加時の膜堆積速度および膜中酸素量⁽¹⁴⁾。

(B 値)はバンド端鋭さに対応し、局在準位密度の目安として用いられる。図3において X が0.8($E_g\text{-opt}$ 2.5 eV)程度まで B 値はほぼ一定であり、a-Si:H膜と同程度のバンド端局在準位密度を有する $\text{Si}:\text{O}:\text{H}$ 膜が生成する。この膜は同じ $E_g\text{-opt}$ のa-Si:C:H膜に比べ桁高い光導電性を示し⁽³⁾⁻⁽⁵⁾⁽¹¹⁾、また通常のシリコン酸化膜のエッチング条件で容易に微細加工ができる⁽⁶⁾ので光デバイスなどの応用に適している。

よく用いられる $E_g\text{-opt}$ が2.0 eV程度の膜についてp型、n型のドーピング特性を図4⁽⁴⁾に示す。 SiH_4 と CO_2 混合ガスに対し $10^{-2}\sim 10^{-4}$ 程度の B_2H_6 , PH_3 添加によりp型、n型の制御が可能であり、またこの時の活性化エネルギー(E_a)はドーピング無しの際の約1 eVから 10^{-2} のドーピングガス添加時の0.5 eVまで変化する⁽⁴⁾。これによりデバイスのバンド設計が可能となり、イメージセンサや太陽電池などに応用されている⁽⁷⁾⁽¹¹⁾⁽¹³⁾。

酸素を含むa-Si膜中のSi-O結合についてはLucovskyらにより O_2 系PECVD膜を用いて赤外スペクトルの詳細が報告され数種類のSi-O結合が帰属されている⁽¹⁾。 CO_2 を用いた場合、膜中酸素比の増加とともに SiH , Si_2O , $(\text{Si}_2\text{O})\text{-SiH}$, $(\text{SiO}_2)\text{-SiH}$, $(\text{O}_3)\text{-SiH}$ などの局部構造が認められ⁽³⁾、 $E_g\text{-opt}$

図3 膜中酸素量 X に対する光学ギャップ($E_g\text{-opt}$)および B 値⁽¹⁴⁾。

図4 p型, n型ドーピング特性⁽⁴⁾。

opt $\geq$ 2.0 eV の Si : O_x : H (x $\geq$ 0.17) 膜では全体として配位数 3 の (O₃)-SiH 構造と Si-SiH 構造が絡み合って共存する二相分離クラスター構造になると考えられている⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹⁵⁾。

プロセスの詳細は未だ明らかでないが、定性的には以下のように理解される。デバイス設計に必要な Eg-opt=2.0 eV 程度のワイドバンドギャップ特性が得られる時の原料ガス組成は CO₂ : SiH₄ : H₂=5 : 1 : 10 であり炭酸ガスと水素ガスの解離が支配的である。CO₂ の解離エネルギーは 414 kJ/mol と低く、グロー放電により一部の炭酸ガス分子は CO₂→CO + O となる。CO の電子衝突確率が N₂ と同程度に高いことは知られている⁽¹⁶⁾が、結合エネルギーが大きい (1070 kJ/mol) ので、電子エネルギーが 1 から 2 eV 程度のグロー放電条件下では CO→C + O の確率は低く、C 原子は膜中に取り込まれにくい。励起状態の CO は輻射や他の分子、容器壁との衝突により基底状態に戻り、放電エネルギーの一部が緩和する。

CO₂ ガスとはほぼ同量存在する水素ガスの結合エネルギーは 402 kJ/mol で CO₂ と同様、放電プラズマ中で一部解離し、さらに O との衝突によりプラズマ中には CO と同程度の量の O : H 結合が定常的に生成すると考えられる。水素希釈 10% SiH₄ は電子衝突により 4 個の Si-H 結合が逐次解離する可能性があるものの、水素原子数が大過剰の状況にあるので SiH₃ が定常濃度高く、輸送過程で CO₂ 由来の酸素および O : H との衝突で順次 SiO : H 結合ができる。Si-O の結合エネルギーは 802 kJ/mol と高いので再解離しにくく膜中に固定化される。OH 結合に関しては結合エネルギーが 102.4 Kcal/mol と低いので膜に取り込まれることなく再解離すると考えられ、これまで膜中の存在は確認されていない⁽¹⁾⁽²⁰⁾。

一方、CO₂ および H₂ 解離による CO および H 原子の増加によりプラズマ中の SiH₄ 分子の相対密度が下がるので CO₂ ガス過剰の条件においては輸送過程で Si-Si のような結合が生ずる二次的な分子衝突の頻度は低い。CO₂/SiH₄ 流量比 1~20 と大きくなるに従い O : H との逐次衝突により SiO_x : H_{4-x} (x=1~4) 生成が考えられるが、CO₂ とほぼ同量の H₂ が供給される条件では x=4 ができる衝突確率も低い。こうして Si-H 結合が膜中に取り込まれる結果、ダングリングボンド形成が妨げられ Eg-opt 3 eV 程度のワイドバンドギャップ領域においても光導電特性が保たれると考えられる。結果として、膜中酸素比の増加に伴い Si ネットワークの平均配位数は a-SiH の時の 4 に対し 2.7 と理想的ガラスの値である 2.4 に近づく⁽²¹⁾。また、750℃ 程度の加熱による SiH 結合水素離脱後、光導電性を失った膜においても Si2p の XPS スペクトルは変化せず、成膜時の (O₃)-Si 結合環境は殆ど変化しないことが確かめられている⁽¹⁴⁾。

3. 窒素ガス添加効果 1 (半導体性 a-Si : O : N : H 膜)

図 5 に半導体性 SiO : H 膜が得られる条件下で N₂ を添加したときの Eg-opt と導電率変化を示す⁽²³⁾。図 5(b) において N₂ 導入とともに Eg-opt は増大するが N₂/CO₂ 比が約 0.5

図 5 半導体性 Si : O : H 成膜における窒素添加効果。(a) CO₂ によるワイドギャップ化への窒素添加の有無の効果。(b) 光学ギャップおよび導電率の N₂/CO₂ 流量比依存性。いずれも SiH₄ は水素希釈 10 %⁽²³⁾。

ではほぼ一定となり N₂/CO₂ $\leq$ 1 の範囲では膜の σ_p , σ_d にも大きな変化は見られない。図 5(a) は CO₂/SiH₄ 比対 Eg-opt 特性に対する窒素添加効果を示す。CO₂/SiH₄ $\leq$ 10 の範囲では N₂ 添加の場合、酸素がより取り込まれやすくなっており、CO₂/SiH₄ 比が小さいほどこの効果は大きい。たとえば CO₂/SiH₄ = 1 に対応する Eg-opt は 1.92 eV から N₂ 添加により 2.15 eV 程度まで上昇する。N₂ は CO と同程度の電子衝突断面積を持ち、グロー放電中電子エネルギーの約 50% が N₂~CO₂ 間の振動エネルギーに緩和することが知られており⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾、N₂ 添加が CO₂ 分解促進に寄与していると思われる。得られた膜の水素放出特性は N₂ 未添加の時、450℃ に見られる水素放出ピーク⁽²⁰⁾が 500℃ に移動し熱的安定性が向上している。N₂/CO₂ 流量比 $\geq$ 1 の領域では赤外吸収スペクトルは明らかに Si : N 結合の存在を示し膜中酸素の一部窒素置換が認められる⁽²³⁾。Eg-opt がわずかな増加を示し明・暗導電率が減少するのはこの窒素取り込みによる効果と思われる。

4. 窒素ガス添加効果 2 (絶縁性 Si : O : N 膜)

水素希釈無しの SiH₄ ガスを用い、Eg-opt 2.5 eV 程度の Si : O : H 膜が得られるガス流量比 (CO₂/SiH₄ = 20, 希釈 H₂ なし) において窒素ガスを添加し、かつ高周波印加電力を半導体性 SiO : N : H 膜成膜条件より一桁高く 260 mW/cm² 程度にすると N₂ 添加量に応じ得られる膜質は半導体性から絶縁性へと大きく変化する⁽²³⁾⁽²⁴⁾。図 6 に N₂ 添加による導電率変化を示す。N₂/CO₂ 比 0.1~1 程度の添加で光導電性は急激に低下、消失し暗導電率と合致する。このときの屈折率 (λ = 632.8 nm) と膜中酸素量の変化を図 7 に示す⁽²⁴⁾。屈折率は N₂/CO₂ = 1 の時最小となり SiO₂ の値 1.45 とほぼ一致し、膜中酸素量も SiO₂ とほぼ一致する。さらに流量比を上げると膜中酸素量はほぼ一定のまま屈折率は緩やかに増大する。

図6 水素非希釈 SiH₄ を用いた場合の膜導電率の N₂/CO₂ 流量比依存性⁽²⁴⁾.

図7 膜中酸素量, 屈折率の N₂/CO₂ 流量比依存性. 屈折率は λ=632.8 nm のときの値⁽²⁴⁾.

この過程で得られた膜の赤外線吸収スペクトルを図8に示す⁽²⁴⁾. N₂ 添加と共に SiH 結合が減少, N₂/CO₂=1 で消失し, 代わって N₂/CO₂=3 では明らかに SiN 結合の存在が見られる. XPS 計測においても N₂/CO₂=1 では N1s のピークは見られず, N₂/CO₂=3 で観測されている⁽²⁴⁾. 図9に加熱分解により離脱する水素放出特性を示す. N₂/CO₂=0 の時 (半導体性 SiO:H 膜の場合) 400~500℃に SiH 分解に伴う大きなピークが現れるがこのピークは N₂/CO₂ 比が 1 および 3 の場合には観測されず, 水素放出特性は熔融石英ガラスと同レベルにある. 明らかに N₂/CO₂=1 は光学的に SiO₂ と同等の膜が得られる特別な組み合わせ条件となっており, また, 膜厚 200 nm の試料について絶縁耐圧特性は N₂/CO₂=1 の場合 9 MV/cm, N₂/CO₂=3 では 12 MV/cm を示し, シリコン基板の高温熱酸化膜と同程度の特性が得られている.

このプロセスの特徴は次のように理解できる. N₂ の結合エネルギーは 941 kJ/mol と大きいので, CO の場合と同様電子衝突による N₂→N+N への解離は起こりにくい. 対称二原子分子の N₂ は振動自由度が 1 であつ CO₂ の非対称伸縮振動エネルギー準位と 18 cm⁻¹ 程度の差しかないので, 振

図8 N₂/CO₂ 流量比変化に対する膜の赤外線透過特性⁽²⁴⁾.

図9 N₂ 添加プロセス膜の水素離脱特性. N₂ 非添加時 750 K に現れるピークは Si-H 結合からの離脱水素による⁽²³⁾⁽²⁴⁾.

動励起 N₂ から CO₂ 振動回転順位へのエネルギー移動が効率良く起こることが知られている⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾. 希釈水素が存在しない場合の N₂/CO₂ 系では数 eV 程度の放電電子エネルギーのほぼ50%が衝突によりこれらの分子振動系に移動し寿命の長い第一振動励起準位の占拠数が増す結果, “熱い” N₂, CO₂ 分子系がプラズマガス中にでき, これが基板表面に堆積中の膜と衝突して振動回転のエネルギーが伝達される. この時, 一部分解生成する CO は N₂ と同程度の電子衝突断面積を持ち電子エネルギーを緩和するので励起状態分子数を上げるために高周波放電電力密度を上げる必要がある. N₂/CO₂=1 の系ではこのようにして生じた “熱い” 分子の衝突によるアニール効果が基板温度250℃程度の条件にもかかわらず熔融石英と同レベルの安定な膜質を生んでいると考えられる.

N₂/CO₂ 比が 1 より大きくなると余剰の励起 N₂ からの電子衝突再励起による解離確率が増し, 赤外線吸収測定で膜中に Si: NH 結合が検出されるが, この結合は750℃程度の高温アニールによっても消失せず安定である. 図10に NH 結合の赤外線吸収波数と屈折率の変化を示す. N₂/CO₂ 比を 3

図10 屈折率変化膜のN-H赤外線吸収波数シフト⁽²⁴⁾.

から40程度に上げ、同時にSiH₄比率を下げて行くと、膜中酸素が順次窒素に置換するのに対応しSi原子に結合したN-H基の吸収波数がSiO₃:N-Hの3400 cm⁻¹からSiN₃:N-Hの3360 cm⁻¹へ波数シフトし、屈折率は1.45から1.76へと直線的に変化する。このようにして得られるSiON系膜は緻密で光導波路材料として利用可能であり、さらに膜厚30 μm程度でも歪による反りや割れは見られず画像用伝送用微小光学素子へも応用可能である。波長632.8 nmにおける透過損失は屈折率1.45(N₂/CO₂=1)のSiO₂単層膜で0.4 db/cmが得られ、これをコア層とし、屈折率1.57(N₂/CO₂=9)のSiON膜をクラッド層とする三層膜では0.1 db/cm以下の低損失が確認されている⁽²⁴⁾。同程度の低損失SiON系光導波路膜を得るには1200℃程度の高温処理を必要としていた⁽²⁵⁾が、N₂/CO₂系では成膜後のアニール無しに300℃以下の基板温度で作成され、耐熱性プラスチックなどの基板上に光機能膜が形成可能である。

5. ま と め

CO₂を酸素供給源として用いるPECVDプロセスによりアモルファス半導体性から絶縁体性まで膜質を制御でき、図11領域A(太線)に示すSi(H)~SiO₂~SiNの領域の膜が得られる。

水素希釈SiH₄とCO₂を用いると、ワイドギャップ半導体a-SiO:H膜が得られ、太陽電池やイメージセンサなどに応用が見出されている。また、水素希釈無しの条件でCO₂と同量のN₂を添加すると光学的に石英と同等の膜が得られ、さらにN₂比を上げると光導波路として利用可能な高屈折率・低損失膜が形成できる。N₂とCO₂はそれぞれの分子振動準位が殆ど一致し、電子エネルギーの過半が分子振動系に緩和することが炭酸ガスレーザプラズマの分野で知られており⁽¹⁶⁾、少量のSiH₄を含むプロセスプラズマにおいても同様の効果がCVDプロセスの低温化に寄与していると思われる。

CO₂ガスを酸素供給源とするPECVDの新しい展開として酸化亜鉛膜のエピ成長への試みがあり、Zn(C₂H₅)₂を用い基板温度400℃でサファイヤ基板上に均一な高配向エピ膜が得られている⁽²⁶⁾。この膜は室温で380 nmにおけるバンド

図11 領域AがCO₂系PECVDで得られる。(B)はSiH₄/N₂O/NH₃系を用いた場合でSiO₂と同等の膜は得られず、N₂O系はCO₂系におけるような分子振動エネルギー授受は考えられない。図中Rx=N₂O/(N₂O+NH₃)⁽²⁴⁾。

端発光が観測され、光学的に高品質であることが確かめられている。また、CO₂/SiH₄系PECVDの新たな応用として細胞の定着など生物分野に必要な基板の親水・疎水性表面制御がある。アモルファスSiO:H膜中Si:Hの存在がH₂Oの濡れ性を決めており、これを用いてペプチド結合が固定化できる⁽²⁷⁾。同一の薄膜材料で半導体から表面化学修飾まで適用できる反応系として今後の展開が期待される。

本稿で紹介したプロセスは主として企業内実用化研究として行われたもので反応過程の解析など未解決の課題を残しているが、プラズマ中の反応場ではじめて酸素供給される特徴を活かし様々な応用が考えられる。今後、プロセスプラズマの詳細などが明らかにされ、分子レベルで気相反応を制御する方法として確立が望まれる。

本稿技術の多くは(旧)リコー応用電子研究所(現リコー東北研究所)所員の方々と渡辺英夫氏(仙台電波工業専門学校前校長)のご協力を得たものであり、諸氏に感謝いたします。

文 献

- (1) G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler and W. Czubytyj: Phys. Rev., **B28**(1983), 3225-3233.
- (2) 研究代表者 渡辺英夫: 昭和60年度科学研究費補助金研究成果報告書, 研究課題番号57850096, 研究課題番号59850054.
- (3) 羽賀浩一, 村上明繁, 山本健司, 熊野勝文, 渡辺英夫: 電子通信学会, CPM85-122(1986), 55-61.
- (4) K. Haga, K. Yamamoto, M. Kumano and H. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys., **25**(1986), L39-L41.
- (5) K. Haga and H. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys., **29**(1990), 636-639.
- (6) K. Haga, A. Murakami, K. Yamamoto, M. Kumano and H. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys., **30**(1991) 3331-3334.
- (7) K. Haga, A. Murakami, K. Adachi, M. Kumano and H. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys., **31**(1992), 925-931.
- (8) D. Das, S. M. Iftiqar and A. K. Barua: J. Non-Crystalline Solids, **210**(1997), 148-154.
- (9) 藤掛伸二, 大田洋充, 大沢道夫, 市川幸美, 酒井 博: 第39回応用物理学関係連合講演会予稿集, ZT-5(1992), 29.
- (10) 大田洋充, 藤掛伸二, 高山時夫, 斎藤清雄, 市川幸美, 酒井