

スパッタ法による SiC:H 薄膜の光学・電気特性における 高周波電力依存性

山脇 翔太¹⁾・齋藤 順雄²⁾・前田 幸治³⁾・西岡 賢祐⁴⁾

R.F. Power Dependence on Optical and Electrical Properties of SiC:H Films Prepared by Magnetron Sputtering

Shota YAMAWAKI, Nobuo SAITO, Kouji MAEDA, Kensuke NISHIOKA

Abstract

SiC:H films have been deposited by reactive r.f. magnetron sputtering of Si target in hydrogen and methane (diluted by argon) gas mixtures. The effects of hydrogen partial pressure ratio R_H and r.f. power P on the structural, optical, and electrical properties of the films were investigated. With increasing R_H above 90%, a weak SiC (110) peak was observed by X-ray diffraction around $2\theta = 60^\circ$. On the basis of this condition, the dependence of r.f. power P was examined. As a result, it was found that microcrystallization was enhanced by increasing r.f. power.

Key Words :

Sputtering, SiC, Amorphous, Microcrystallization

1. はじめに

水素を含んだIV族元素から構成されるテトラヘドラル系アモルファス半導体は基礎物性について幅広

く研究されるとともに、光電変換材料として実用的にも重要な位置を占めている。本研究室では、C源にメタンを用いたスパッタ法によるSiC系薄膜の作製において、通常のスパッタガス(Ar+CH₄)の他にH₂を導入し、その分圧比(R_H)を変化させ実験した場合、 $R_H \geq 90\%$ で微結晶化が認められた。¹⁾そこで R_H を90%に固定し、高周波電力 P を変化させて作製を試みた。その結果、X線回折において、より顕著な薄膜の微結晶化が認められたので報告する。

1) 応用物理学専攻大学院生

2) 材料物理工学科教授

3) 電気電子工学科准教授

4) 材料物理工学科准教授

2. 実験方法

高周波マグネトロンスパッタ装置を用いた。ターゲットに Si (100 φ × 5t, 99.999%) , スパッタガスとして①Ar (50%) + CH₄ (50%) 混合ガス[純度 99.9999%] 及び②H₂ガス[純度 99.99999%]を使用した。実験条件として全ガス中の水素ガス分圧比 R_H を 90%, 基板温度を 300°C, スパッタ圧力を 2.7Pa (2.0 × 10⁻²Torr) とした。基板にはシリコンウェハ 1 枚とガラス板 3 枚 (Corning7059, 9 × 18 × 0.7mm)を用いた。膜厚はシャッターにより制御し, ガラス基板について厚膜, 中膜, 薄膜 (それぞれ概ね 2.4, 1.2, 0.6 μm) の 3 つの膜を得ている。シリコンウェハと厚膜の膜厚は等しくなるよう調節した。

試料評価には膜構造に関しては X 線回折, 赤外吸収スペクトル (FT-IR) , ラマン散乱を, 光学的特性に関しては吸収スペクトルから光学バンドギャップと *B* 値を, 電気的特性に関しては 10⁻²Torr 程度の真空中で直流導電率の温度特性をそれぞれ調べた。

3. 結果と考察

3.1 X 線回折

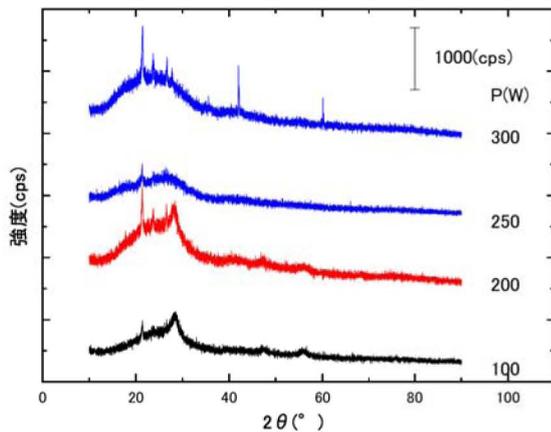


図 3.1 X 線回折の高周波電力 *P* 依存性.

図 3.1 に X 線回折の高周波電力 *P* 依存性を示す。2 θ = 20 ~ 30° 付近に共通してみられるピークはガラス基板のピークである。一般に X 線回折の回折ピークの強度や半値幅から膜の微結晶化の程度を知ることができる。Si, C, および SiC のピークの有無とシェラーの式: $D = k\lambda / \beta \cos \theta$ より求めた微結晶粒径 *D* を表 1 に示す。ここで *k* は比例定数, λ は使用 X 線管球 CuK_α の波長, β は半値幅, θ はピーク位置をそれぞれ表す。

表 1 結晶のピーク位置と組成, 結晶粒径.

<i>P</i> (W)	2θ (°)	composition	<i>D</i> (Å)
100	28	Si (111)	120.3
200	28	Si (111)	174.5
250	n/a	n/a	n/a
	28	Si (111)	529.4
300	42	C (100)	825.9
	60	SiC (110)	16.2

表 1 から明らかなように, 100W, 200W, 300W で作製した膜は微結晶化膜であることが確認できた。しかし微結晶化の程度は強くないので, 微結晶相とアモルファス相が混在した状態であると考えられる。なお非常に特徴的ではあるが, 250W ではピークは確認できなかった。

3.2 成膜速度

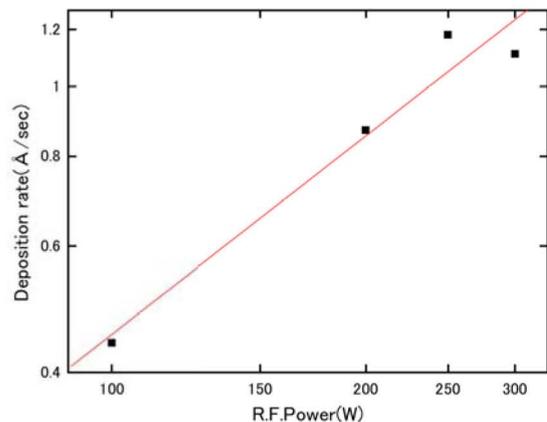


図 3.2 成膜速度の *P* 依存性.

図 3.2 に成膜速度の P 依存性を示す。一般にスパッタ法においては高周波電力 P と成膜速度 r の関係は $r=AP^n$ に従うことが知られている(A は比例定数)²⁾ 図 3.2 においては $n=0.92$ が得られた。

300W では成膜速度が低下している。その一因として、 P の増加に伴い高周波放電時の反射電力が増加することで、真空装置内での放電が不安定になり、膜の堆積速度に影響した事が挙げられる。

3.3 赤外吸収スペクトル

3.3.1 赤外吸収スペクトル (500~1100cm⁻¹)

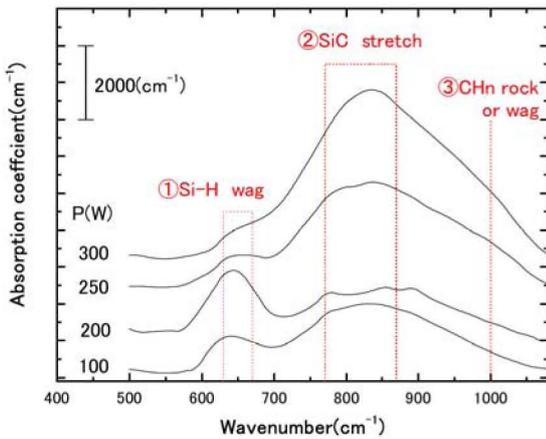


図 3.3 赤外吸収スペクトル (500~1100cm⁻¹) .

図 3.3 に 500~1100cm⁻¹ における赤外吸収スペクトルを示す。①630~670cm⁻¹ に Si-H 縦揺れ, ②700~800cm⁻¹ に SiC 伸縮, ③1000cm⁻¹ に CHn(n=1~3)横揺れ, あるいは縦揺れ振動の各振動による吸収帯がそれぞれ見られる。

吸収帯①は、200W で吸収が最大となっている。

吸収帯②は、 P の増加と共に吸収が増加する傾向があり、そのピークは高波数側にシフトしている。

R_H 依存性の場合、 R_H の増加に伴い減少しているが¹⁾、図 3.3 においては P の増加に伴い増加する傾向がみら

れる。また吸収帯③でも同様に P の増加と共に増加する傾向にある。これは P が増加する事で成膜速度が速くなり、その結果 CH_4 の分解が低下し、 $CH_n(n=1\sim3)$ として膜中に取り込まれる事を示唆している。

3.3.2 赤外吸収スペクトル (1800~2350cm⁻¹)

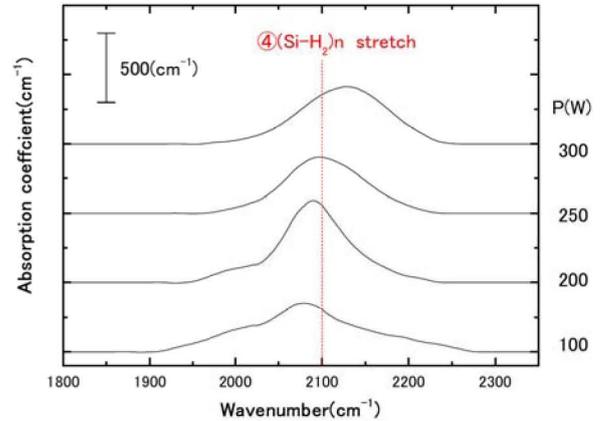


図 3.4 赤外吸収スペクトル (1800~2350cm⁻¹) .

図 3.4 に 1800~2350cm⁻¹ における赤外吸収スペクトルを示す。④2100cm⁻¹ に (Si-H₂)_n 伸縮振動による吸収帯が明確にみられ、 P の増加に伴いそのピークは高波数側にシフトしている。これは、Si-C 結合の急激な増加に伴う Si の次近接原子(Si ; 1.4, C ; 2.5)の電気陰性度の増加によるものと考えられる³⁾。

図 3.3 と同様に、200W で Si-H による吸収が最大となっており、前述①の結果によく一致している。

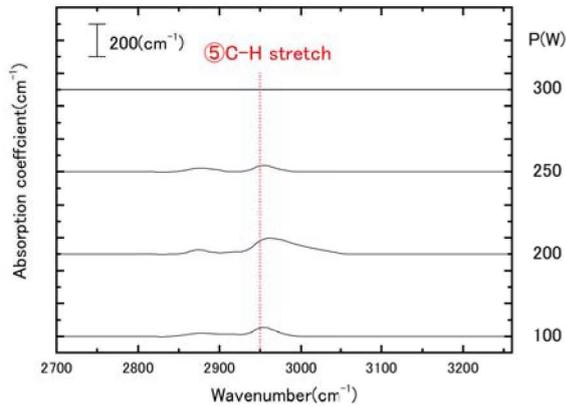
3.3.3 赤外吸収スペクトル (2700~3250cm⁻¹)図 3.5 赤外吸収スペクトル (2700~3250cm⁻¹) .

図 3.5 に 2700~3250cm⁻¹ における赤外吸収スペクトルを示す。P=100~250W では、⑤C-H 伸縮振動による吸収帯がみられ、P の増加とともに徐々にその強度は低下しており、P=300W において吸収は認められない。

3.3.4 結合水素量

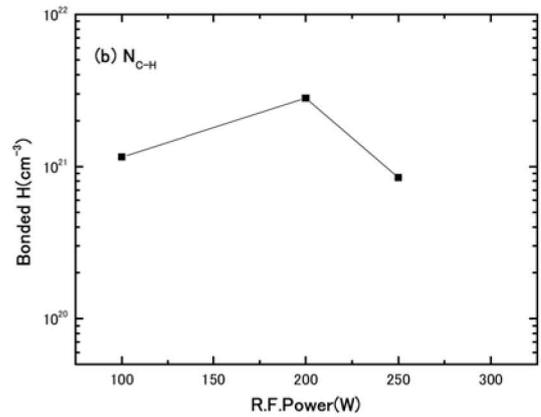
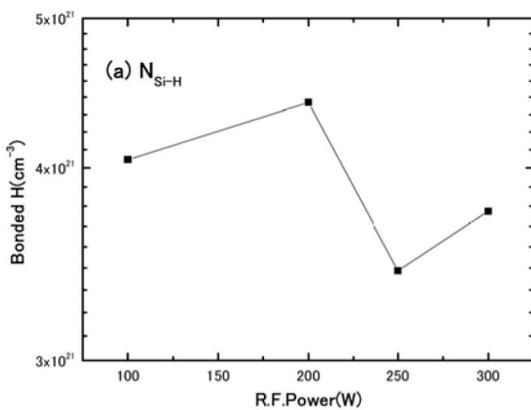
図 3.6 結合水素量(a) $N_{\text{Si-H}}$, (b) $N_{\text{C-H}}$ の P 依存性.

図 3.6 に結合水素量(a) $N_{\text{Si-H}}$ 及び(b) $N_{\text{C-H}}$ を示す(※厚膜の結合水素量)。なお、結合水素量は FT-IR で求めた吸収スペクトルの面積を積分し導出した。

$N_{\text{Si-H}}$ においては、P=200W で最大となっているが、P > 200W では P の増加に伴い緩やかに減少する傾向がみられる。これは図 3.3 の Si-C 結合の増加を考慮すると、水素への結合が炭素への結合に置き換わったことを示唆している。

$N_{\text{C-H}}$ も P=200W で最大となり 250W では減少している。また P=300W では図 3.5 から明らかなように、測定装置の感度限界以下となり水素量が同定出来なかった。図 3.1 及び図 3.3 の結果から、この減少は Si-C、C-C の結合の増加を反映していると考えられる。

3.4 ラマン測定

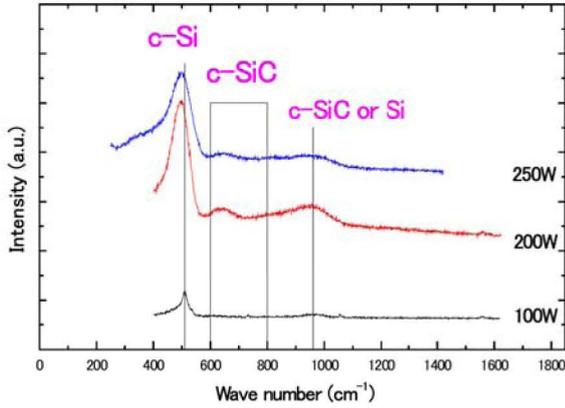


図 3.7 100~250W におけるラマン散乱.

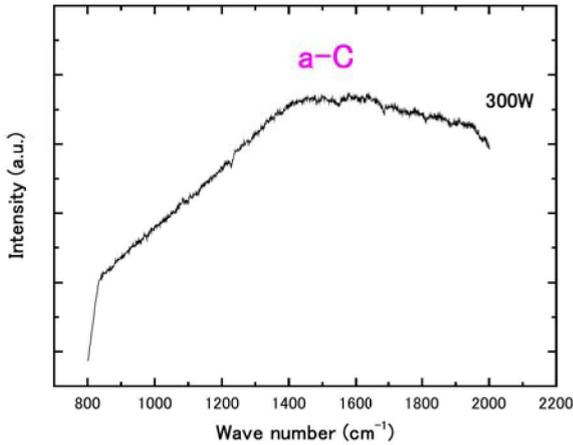


図 3.8 300W におけるラマン散乱.

図 3.7, 3.8 にラマン散乱の測定結果を示す。200W, 250W において X 線回折では確認できなかった SiC のピークが確認できた。一方 300W では高強度の a-C ブロードピークが表れた為, SiC 結晶に関して他の膜との比較が困難であった。300W 以上では C の成長が支配的になることが予想され, SiC の結晶成長を促進させるためには, $P \geq 300$ で炭素量の増加を抑制する必要がある。

3.5 吸収スペクトルとバンドギャップ及び B 値

3.5.1 Tauc プロット

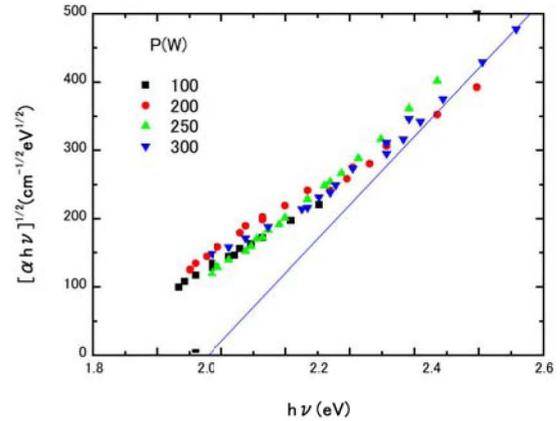


図 3.9 Tauc プロットの P 依存性.

吸収スペクトルの Tauc プロットを図 3.9 に示す。ここで縦軸はアモルファス半導体に有効な Tauc の式

$$\alpha h \nu = B (h \nu - E_{opt})^2$$

を適用してプロットしている。 E_{opt} は光学バンドギャップ, B 値は膜構造の乱れに関する定数で, B 値の増加はアモルファス半導体の膜構造の乱れや欠陥の減少を表す。縦軸の値が 400~500 付近のデータのフィッティングにより得られる直線の傾きから B 値, 横軸と直線の交点から光学的バンドギャップ E_{opt} を求めることができる。図中の直線は一例として 300W のデータをフィッティングしたものである。

3.5.2 光学バンドギャップ E_{opt} と B 値

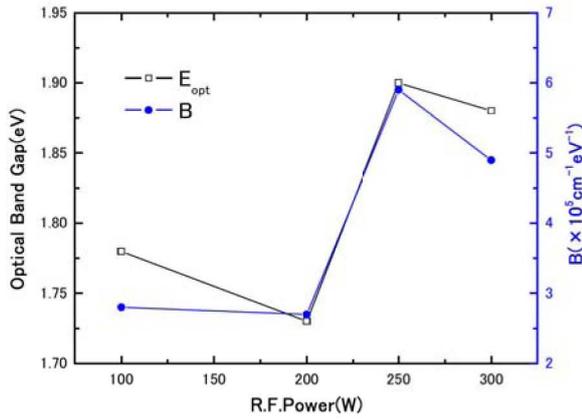


図 3.10 E_{opt} と B 値の P 依存性.

図 3.10 に Tauc の式を適用して求めた E_{opt} と B 値の P 依存性を示す。

Tauc の式はアモルファス半導体に関する式である為、微結晶化した膜に適用した場合、 E_{opt} と B 値の妥当性は低下するが、今回の膜は微結晶相を含んだアモルファス膜であることを考慮すると、有効であるとみなされる。図 3.10 では $P \geq 250\text{W}$ で E_{opt} が大きく増加している。図 3.3 の赤外スペクトルの結果では②の SiC 吸収が顕著に増加している。一般に結晶 SiC のバンドギャップは結晶構造によって異なるが、2.2~3.1eV 程度と広いので、SiC 結合の増加が E_{opt} の増加に寄与していると考えられる。また、一般に結合水素量と E_{opt} の間には相関があり、結合水素量の増加と共に E_{opt} も増加するが、図 3.6 では結合水素量との相関は見られないので、SiC による影響が大きいものと考えられる。

3.6 導電率

3.6.1 導電率の温度特性と室温における光導電率 σ_p 、暗導電率 σ_d

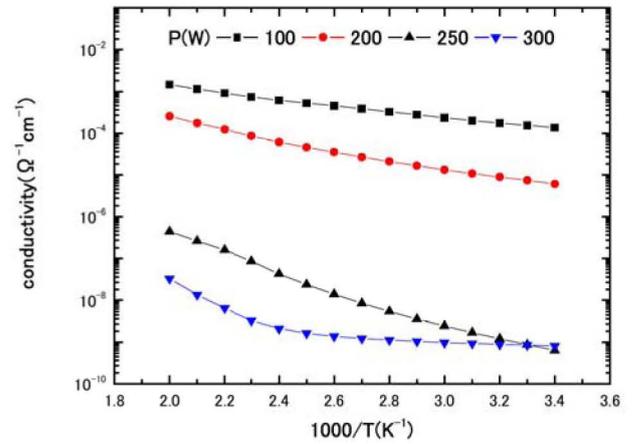


図 3.11 暗導電率の温度特性.

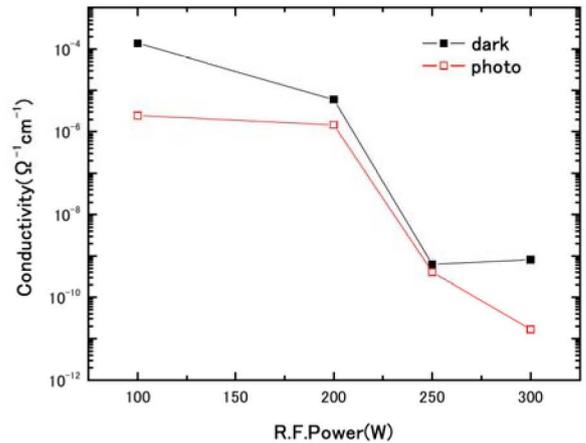


図 3.12 室温における導電率の P 依存性.

図 3.11 に導電率の温度依存性、図 3.12 に室温における光導電率と暗導電率を示す。(※薄膜の導電率)

図 3.11 において、暗導電率は $P=200\sim 250\text{W}$ 間で 10^{-2} 程度の变化があり、 $P=300\text{W}$ では低温領域での導電率が一定となっている。300W における試料は厚膜ではあるが、表面部分にグラファイトと思われる黒い粒が

析出しており、図 3.11 における低温領域での特性に影響を与えたことが示唆される。このことは前述したラマン測定の結果から、a-C の粒が膜中のショートパスとして作用したことが考えられる。⁴⁾

図 3.12 においては、 P の増加に伴う光導電率 σ_p 、暗導電率 σ_d の顕著な減少がみられる。これは $P \geq 250W$ での Si-C 結合の増加を反映していると考えられる。

ところで、一般にアモルファス Si-H 膜においては結合水素量が増加するほど局在準位が減少し、導電率が減少する。図 3.11, 3.12 における導電率の減少が結合水素量にのみ依存すると仮定すると、 P の増加とともに結合水素量は増加する事が期待される。しかし図 3.6 の結合水素量は厚膜のデータではあるが、これとは逆の傾向を示す。このことから P の増加による Si-C 結合の増加が要因であると判断される。

3.6.2 活性化エネルギー

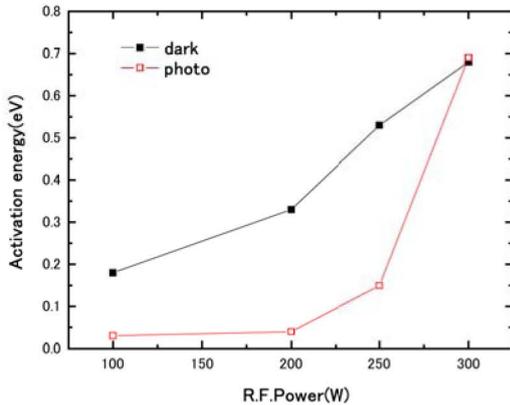


図 3.13 活性化エネルギーの P 依存性.

図 3.13 に暗導電率、及び光導電率の活性化エネルギー E_d, E_p を示す。 P の増加に伴い、いずれの活性化エネルギーも増加する傾向がある。また $P=300W$ において光導電率の活性化エネルギー E_p が約 7 倍近く増加している。キャリアが電子の場合、つまり n 型の場合、 E_p は伝導帯裾の局在状態 E_A にいる電子が伝導帯中の移動度が大きい領域、すなわち移動度端 E_C に励起する

のに必要なエネルギー $E_C - E_A$ を意味している(図 3.14)⁵⁾。従って $P=300W$ での E_p の増加は伝導帯裾の局在状態の幅の拡大、即ち構造の乱れの増加を意味している。

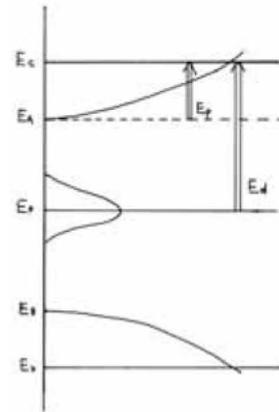


図 3.14 アモルファス半導体の状態密度モデル.⁵⁾

3.6.3 バンド間エネルギー E_{opt}, E_d, E_p

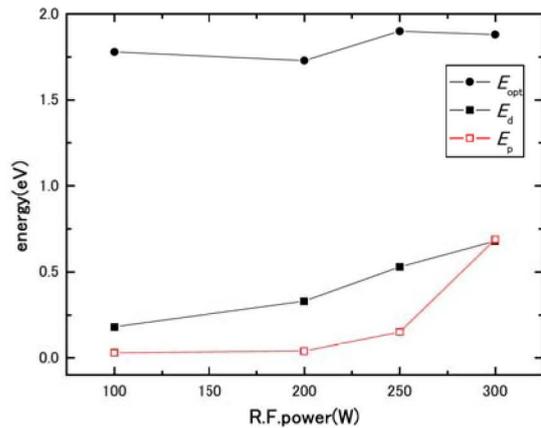


図 3.15 E_{opt}, E_d, E_p の P 依存性.

図 3.15 にバンド間での各エネルギー E_{opt}, E_d, E_p を示す。 P の増加に対し E_{opt} は緩やかに増加しており、変化量は約 0.15eV である。一方 E_d はほぼ直線的に増加しており、変化量は約 0.5eV に達している。 E_d は伝導帯の移動度端 E_C からフェルミレベル E_F までの差 $E_C - E_F$ であるので(図 3.14)、この結果は E_F が相対的にギャップ中央寄りにシフトしていることを示唆している。

4. 結論

Si ターゲットと CH₄ を用いた反応性スパッタ法によって作製した SiC:H 薄膜について、スパッタ時に H₂ を分圧比 90%として導入した場合の薄膜の微結晶化条件を検討した。P \geq 200W では特性に大きな変化が見られた。すなわち P \geq 250W では、

- (1) Si-C 結合が増加
- (2) 光学ギャップ E_{opt} は B 値の増加を伴って増加
- (3) 導電率が減少、活性化エネルギーが増加

した。これらはいずれも Si-C 結合の急激な増加を反映している。特に P=300W では X 線回折において SiC(110)のピークが確認できた。また SiC の結晶成長と共に a-C 粒の成長が促進され、膜の特性に大きな影響を与えることが予想される。今後は P \geq 300W での C 量の抑制と併せて SiC の更なる微結晶化条件を模索すると共に、薄膜の X 線回折を行い厚膜、中膜において導電率測定が不可能だった理由の解明を行う必要がある。

参考文献

- 1) 山口直昭「スパッタ法による a-SiC:H 薄膜の光学・電気特性における水素分圧依存性」
平成 18 年度宮崎大学卒業論文 平成 19 年 3 月
- 2) N. saito; J.Appl.Phys.,**58**,p.3504-3507,(1985)
- 3) G.Lucovsky; Solid state Commun.,**29**,p.571(1979)
- 4) N. F. Mott and E. A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials (Clarendon, Oxford, 1979)p.421
- 5) 菊池誠 監修「アモルファス半導体の基礎」
オーム社 p.88,1982

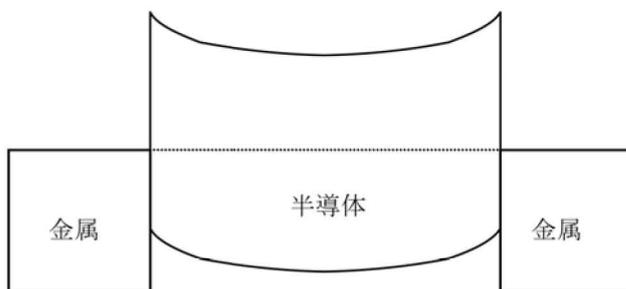
※付記

本研究室では従来、導電率の測定には中膜を用いてきたが、今回の試料では厚膜、中膜共に測定が困難であった為薄膜を用いて測定を行った。

厚膜、中膜において測定が困難(注)であった原因として、①試料が微結晶化したことにより、アルミと半導体膜の接合がオーミック接触にならない事、②蒸着したアルミ、あるいはリード線 (Cu) 表面が酸化していた事、などが考えられる。②については、薄膜のみ測定できた理由の説明がつかないため原因である可能性は低い。

①については厚膜、中膜は堆積時間が長いため、微結晶化の程度が高い事を反映して金属 (アルミ) -半導体接合が整流性接合(下図)となったことが挙げられる。

(注) 試料を測定装置にセットし、スイッチを ON にすると抵抗がすぐに over range となった。測定時には、(1) 試料ホルダーを傾けると抵抗が減少する、(2) 抵抗が over range となる試料でも、電圧印加により基板温度が上昇する (21℃以上) と測定が可能になる、等の現象が見られた。



整流性接合のエネルギーバンド図。