

氏 名 北 川 雅 俊

学位の種類 学術博士
学位記番号 学博乙第5号
学位授与の日付 平成元年9月30日
学位授与の要件 論文博士(学位規則第5条第2項)
学位授与の題目 プラズマ化学気相成長プロセスによる非晶質薄膜形成と
その応用に関する研究
論文審査委員 (主査) 長谷川 誠 一
(副査) 清 水 立 生
(副査) 畑 朋 延

学位論文要旨

Plasma chemical vapor deposition (CVD) method has been applied to deposition of thin films, such as silicon oxide (SiO_2), silicon nitride (Si_3N_4) and hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H). And these process is used for semiconductor devices and other electronics devices, such as very large scale integrated circuit (VLSI), liquid crystalline display (LCD) or image sensor. Especially, the a-Si:H films deposited by RF plasma CVD method have been widely applied to many kind of devices. In this method, however, substrate must be heated up temperature above 200°C for the formation of high-quality a-Si:H films. This tends limit the application field of this method and a-Si:H films. In this paper, we studied about the fabrication of amorphous thin films mainly a-Si:H and about application to devices.

The section 1 is introduction. In this section, the situation of this study was shown in the field of plasma CVD for application to the fabrication of a-Si:H film.

In the section 2, the difference of between the plasma CVD and other fabrication methods of thin films was shown. The fundamental properties and theory of low temperature plasma and plasma CVD were also shown.

In the section 3, properties of the a-Si:H films deposited by conventional RF plasma CVD method and Penning discharge (PIG) plasma CVD method using SiH_4 gas were studied using electrical, optical and structural measurements. Mechanism of deposition was discussed from these results. It

was shown that one of most important parameter for decide of film properties is substrate temperature, and this conventional process may be not able to realize low temperature deposition in the pressure region between 0.1 and 1 Torr.

In The section 4, it was reported on a-Si : H films prepared by ECR plasma CVD using SiH₄ gas at low substrate temperature below 50°C. The a-Si : H prepared below 4×10^{-4} Torr showed high conductivity of 6×10^{-6} ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ and wider optical gap above 2.0 eV. From observation of optical emission in the SiH₄ plasma, it was shown that the configuration of ECR plasma may be different from that of the conventional RF plasma, because of difference of process pressure.

In the section 5, the a-Si : H films prepared by RF plasma CVD and ICP plasma CVD was applied to solar cells and photosensors.

In the section 6, the a-Si : H prepared by ECR plasma CVD was applied to low temperature fabrication of devices, such as p-i-n junction diode and a-Si : H/c-Si hetero junction diode.

The section 7 is summary of results and conclusion of this study.

低温プラズマを利用した成膜技術は従来の物理的成膜技術に比べ多くの優れた特徴を持つため、その応用は工業的見地からの要求から、研究試作段階はもとより純生産技術としても成されつつある。この技術は、各種工業、とりわけ半導体製造を中心とする電子部品工業において急激に進歩しており、他分野への応用もますます拡大しつつある。その中でも、プラズマ CVD が最も主役として重要な役割を努めている分野としては、非晶質シリコンを中心とする非晶質半導体薄膜の分野を上げることができる。本論文はプラズマ化学的気相成長 (CVD) プロセスによる非晶質薄膜形成とその応用に関するものである。

1. 研究の目的

a-Si : H を中心とするシリコン系非晶質半導体薄膜は他の半導体薄膜に比べ実用化に向けて強く選択されている。この理由は、いろいろ考えられるが、プラズマ CVD 法を用いて a-Si : H を形成する際、基板温度が 200~350°C と比較的低温であったことが大きい。しかしながら、近年では、他の半導体材料、特に多結晶の半導体材料の形成温度の低温化に対する研究が進展し、この点に関する a-Si : H の優位性が失われつつある。元来 a-Si : H に比べ、結晶系の半導体材料はキャリアの移動度が大きく、デバイス性能においては結晶系材料の方が逆に優位に立ってしまうことは明らかである。そのため、最近では、非晶質半導体にも高移動度化が強く要求されている。と同時に、非晶質材料本来の利点である低温形成をいま一步進め、さらに広範囲な基板材料の選択性を与える道も考えなくてはならない。以上を考慮して本論文では、まずプラズマ CVD 法を用いた a-Si : H を中心とする非晶質半導体薄膜の形成過程について考察し、太陽電池、光センサ等の接合型デバイスへの応用に対する成膜上、膜特性上における問題点を明らかにする。さらに、

新規な薄膜形成法を用い非晶質シリコン薄膜を室温付近の基板温度で形成する基礎的検討とその非晶質シリコンを用い、接合デバイスの低温形成の可能性を明らかにすることを目的とする。

2. 研究内容

まず、一般的な高周波プラズマ CVD 法により非晶質シリコン薄膜の形成を行い、基本的な膜物性を調べた。これは太陽電池や光センサへの応用と関連させ非晶質シリコンの堆積機構とデバイス作製に関する問題点に対する基礎的知見を得るためである。

次に、上で得た知見を基に、非晶質シリコン薄膜形成温度の低温化を行なうための必要条件の考察を行い、その実現化の具体的方法としてマイクロ波電子サイクロトロン共鳴吸収 (ECR) を利用したプラズマ CVD 法に着目し、基板加熱なしで a-Si:H 薄膜形成を行なった。その基本的膜物性を調べ、低温形成 a-Si:H 薄膜に対する、基礎的知見を得ると同時に、デバイス応用への展開に対する可能性も示した。

これらの研究を通じ、非晶質薄膜のデバイス応用の立場から、プラズマ CVD 法の低温成膜における位置づけと将来方向を明らかにした。

第 1 章は序論であり、プラズマ CVD 法による非晶質半導体薄膜の形成において、本研究の位置づけを述べ、研究の意義を明らかにした。

第 2 章では、プラズマ CVD 法による薄膜形成のプロセスについて、a-Si:H を中心とするシリコン系の非晶質薄膜の形成とそのデバイス応用技術という観点から、プラズマおよびプラズマ CVD 技術の概要について述べた。

まず、薄膜形成法に関する各種一般的手法におけるプラズマ CVD 法の位置付けについて触れた。次に主に低温プラズマの基本的性質や基礎的理論を簡単に述べ、さらにプラズマ CVD 法について、基礎的な事柄を述べた。その中で、特に現在最も一般化している高周波プラズマ CVD 装置による薄膜形成における現状について述べた。

第 3 章では、まず、プラズマ CVD 法による a-Si:H 薄膜の評価と題し、最初に非晶質シリコンの基礎について述べ、次に高周波 (RF) プラズマ CVD と、ペニング放電を利用した PIG プラズマ CVD を用いた非晶質シリコンの形成と基本的特性を述べ、その堆積過程について論じた。

放電圧力領域が 0.01~1 Torr においては成膜の重要ポイントが基板温度や水素希釈のような主に表面反応と気相反応に大きな影響を与える条件にあることを示した。この圧力領域においては、投入電力、電界の変化させた場合に予想されるプラズマ状態の考察から、a-Si:H 堆積時において基板温度は膜質を決定する重要な因子であると考えられた。

第 4 章では、第 3 章の結果及びその考察から、新しいプラズマ CVD として ECR プラズマ CVD 法が登場してきた必然性と両者の基本的な違いについて述べる。

次に非晶質薄膜の低温形成の可能性を検討するため、ECR プラズマ CVD 法による薄膜形成についておもに a-Si:H の形成とその評価に関して述べた。この中で特に低温形成した a-Si:H 膜の基本的膜特性とその堆積基礎過程について考察を行ない、さらに不純物添加による価電子制御や不純物添加のための手法としてのバイアス ECR プラズ

マCVD法についても述べた。

ECRプラズマを用いることによって、 10^{-3} Torr 以下での a-Si:H 膜の形成を行った。 10^{-4} Torr 台の低い SiH_4 圧力領域で堆積すると良好な、光電特性を示し、そのような a-Si:H では E_g^{opt} は 2.0 eV より大きく、RF プラズマ CVD によって成膜された a-Si:H 膜とは異なる傾向を示していた。

プラズマ分光と電子温度測定の結果から、圧力が 10^{-4} Torr 台における ECR プラズマ中の電子温度は、10 eV を越えることが予想され、 SiH_4 の分解によって生成されるラジカル種の組成が通常のプラズマ CVD とは異なる可能性が示された。

バイアス印加の結果からは、絶縁基板上においては DC バイアスは効果がなく、アンドープ a-Si:H、不純物添加 a-Si:H とともに、膜特性に変化を与えることはできなかった。また AC バイアスでは、アンドープ a-Si:H においては、もともと高い光電気伝導度を示す条件ではバイアスによる変化はないが、光電気伝導度の低い条件では大きく改善された。不純物添加 a-Si:H においては、バイアス印加によって価電子制御が行えるようになった。AC バイアス ECR プラズマ CVD において不純物の添加は、膜形成と同時にイオン打ち込みが行なわれるようなプロセスであることが明らかになった。この結果は、AC バイアスの効果は、基板加熱やアニールの効果と良く似ていた。

a-Si:H の膜形成では最表面での局所的な加熱や化学反応で膜質を制御できるが、不純物元素の活性化には、表面ではなく膜バルクにおける格子振動を必要としていると考えられた。イオン照射の効果を考えても、アンドープ a-Si:H の堆積過程においては、堆積中の表面反応を援助するような数 V ~ 数十 V の加速エネルギーで充分であったと思われるが、不純物の活性化においては格子そのものを振動させることを必要としていると考えられた。

第5章においては、プラズマ CVD 法のデバイス形成と題して、デバイスへ応用を想定した際の問題点とその解決指針に対するいくつかの検討実験について述べる。プラズマ CVD 法による a-Si:H の太陽電池や光センサ等の比較的実用に近い分野への応用について、a-Si:H 薄膜形成とデバイス構造に関わる問題点について論じた。

太陽電池への応用から、高い光電特性を示す a-Si:H 膜が必ずしも高効率光電変換特性を示すとは限らず、形成時における諸々の問題によって制限を受けていることを示した。その例として、ITO や SnO_2 の透明導電膜上に形成する場合を想定し、その相互作用について知見を得た。その結果、膜質では 250~300°C の基板温度が優れているが、実際の太陽電池形成においては、200°C の基板温度が最適温度であることが示された。また抵抗率では ITO が優れているが、相互作用の少なさから SnO_2 が基板として優れていた。

a-Si:H のセンサへの応用では、電極材料を Mg とすることや、バイアス光を用いることにより、応答速度の改善が行えたが、実用上での問題点を多く残した。

a-Si:H と SiN の二層構造にすることによって、明暗比が 2 桁半 (約 50 dB) 以上あり、しかも光電流が 100 nA 以上のプレーナ型光センサの実現。光応答速度において従来の a-Si:H プレーナ型光センサと比較して約 5 倍高速化。分光感度については、従来の a-Si:H プレーナ型光センサと同様で a-Si:H の利点は全く損なわれていない。等の良好な結果を得た。

第6章においては、ECRプラズマCVD法のデバイス形成の低温化への応用について述べる。前半では、おもに光センサへの応用を前提に、ショットキータイプとpin接合タイプのダイオードを試作検討を行う。後半では、ECRプラズマCVDによるa-Si:Hの新たなデバイス展開の試みとして、ECR a-Si:H/単結晶Siのヘテロ接合ダイオードを形成しその基本特性からECRプラズマCVDの新たな特徴付けを行なった。

Cr/i/ITOショットキー型のフォトダイオードでは、どの堆積条件で堆積したi層を用いても、ITO形成時のアニール効果により、同様の特性を示した。またCr/i/ITOの分光感度特性では、RFプラズマCVDのものと比較して、短波長領域が目立って感度が低かった。

pinダイオードの形成は、まずバイアス無しで低温でpinダイオードを形成し、その後アニールすることによるフォトダイオード特性の確認を行った。ACバイアスを用いることにより、アニールすることなく整流性を示すダイオード特性を得た。さらに、ITO基板上にpinおよびnipと極性を逆にしたフォトダイオードを形成し、得られる光電特性、電圧-電流特性から、確かに不純物添加による価電子制御が行われていることを確認した。しかしながら、光感度はRFプラズマCVDによって形成されたものと比べ、約1/5程度しか示さなかった。

第7章は結論であり、本研究の成果をまとめるとともに、今後に残された諸問題、および将来の展望を示した。

論文審査の結果の要旨

平成元年7月25日 第1回論文審査会を開催し、さらに8月11日の口頭発表の後、その結果を踏まえて第2回論文審査会を行った。論文審査は表記の3名の審査委員が主に行ったが、他に適宜他講座に属する者も含めて2名の方が審査に参加した。協議の結果次の通り判定した。

本論文は、薄膜半導体材料として注目されているプラズマ化学気相成長(CVD)法を用いたアモルファスSiの形成過程について考察し、太陽電池や光センサ等の接合型電子デバイスへの応用に対する成膜上および膜質における問題点を明らかにしたものである。さらには、この結果を踏まえてアモルファスSi膜を室温付近の低温で作製するための検討を行い、このプロセスの低温化に関して、新規な薄膜堆積方法であるマイクロ波電子サイクロトロン共鳴法の有用性を示した。

従来のアモルファスSiの堆積方法では、最低限200~300°Cの堆積温度が必要であり、本論文は接合型デバイスの作製プロセスのさらに低温化の可能性を示したものであり、今後の薄膜デバイスの製造分野に対して究めて有益な指針を与えるものとなろう。本論文ではさらに、上記の工学的な研究過程において、薄膜の形成過程や原子結合状態および電子状態等物性的な研究も行っており、いくつかの新しい有用なモデルを提案している。従って、学術博士としてふさわしい内容と考える。

以上の観点から、本論文は博士の学位に値すると判定する。