

平成21年 4月30日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560314
 研究課題名（和文） ラジカル源を併用したHW-CVD技術の開発と不純物
 転化ナノ結晶薄膜作成への応用
 研究課題名（英文） Development of HW-CVD technique with a radical source and
 application to preparation of doped nanocrystalline thin films
 研究代表者
 田畑 彰守 (TABATA AKIMORI)
 名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：20227250

研究成果の概要：

シラン・メタンを原料としたホットワイヤー化学気相成長（HW-CVD）法による n 型および p 型ナノ結晶 SiC 薄膜の作製に関する研究を行った。(1)予備実験として、N₂の HW 上での分解を調べ、N₂が HW-CVD 法においても有用な N 源であることを明らかにした。(2)N₂および H₂ ガス流量を制御して膜の結晶性および N 混入量の制御を図ることにより、高い電気伝導度を有する N ドープ n 型膜の作製に成功した。(3)ラジカル源を併用することにより、固体源をドーパントとしても不純物添加ができ、p 型膜の作製の可能性を示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：ホットワイヤー化学気相成長法、ラジカル源、ナノ結晶、炭化シリコン、ドーピング、N₂分解

1. 研究開始当初の背景

ホットワイヤー化学気相成長（HW-CVD、別名：触媒 CVD(Cat-CVD)法は、機能性薄膜の作製法として数多くの研究機関で研究されており、一部実用化されている。無機半導体（シリコン（Si）薄膜）からその研究は始まったが、誘電絶縁性材料や有機材料薄膜を対象とした研究まで応用範囲は広がりを続けている。

炭化シリコン（SiC）はワイドバンドギャップ半導体である。Si とは異なる特徴を有しており、Si 半導体デバイスでは実現できないデバイスへの応用材料として期待されている。結晶 SiC の作製には 1000℃以上のプロセス温度が必要だが、HW-CVD 法を用いるとナノサイズの結晶ではあるが、400℃以下の温度で結晶 SiC（以下、ナノ結晶 SiC）が作製できる。これは、HW-CVD 法の特筆すべき特

徴の一つである。原料分子としてモノメチルシラン (SiH_3CH_3) が主に用いられている。しかし、その価格は、他の製膜法において SiC 薄膜作製に主に用いられているシラン・メタン (SiH_4/CH_4) に比べ数十倍する。価格面や利便性の観点から SiH_4/CH_4 を原料としたナノ結晶 SiC 薄膜の開発は重要である。我々は、 SiH_4/CH_4 や成膜時のガス圧を最適化することによりナノ結晶 SiC 薄膜の低温形成に成功した。また、製膜条件と膜特性との関係を明らかにし、ナノ結晶 SiC 薄膜の低温形成のための指針を得てきた。

2. 研究の目的

HW-CVD 法を用いることにより、 SiH_4/CH_4 を原料としてナノ結晶 SiC 薄膜の低温形成に成功し、その作製に対する指針を明らかにしてきた。ナノ結晶 SiC 薄膜をデバイスに応用するためには、 n 型および p 型のナノ結晶薄膜の開発が必要不可欠である。結晶 SiC において、窒素 (N) が最も浅いドナー準位を作る。 N 源として N_2 が候補の一つに挙げられるが、HW-CVD 法では N 源としてほとんど用いられていない。それは、加熱した金属触媒体 (本研究ではホットワイヤー) 上で N_2 は分解しないと信じられてきたからである。しかし、これに関する詳細な研究は行われていない。 N_2 は無毒性、利便性、豊富さ、低価格などの観点から、 N_2 使用を有益である。本研究では、(1) 予備研究として N_2 ガスのホットワイヤー上での分解に関する知見を得ること、および(2) n 型 (N ドープ) ナノ結晶 SiC 薄膜の開発を目的とした。 p 型に関しては、適切なドーパントガスが無いため、固体源を用いた。そのため、高密度 H ラジカルを生成して、 H ラジカルにより固体源をエッチングして、ドーパントラジカルを生成するラジカル源を併用することは有効な方法である。本研究では、(3) ラジカル源の開発と p 型ナノ結晶薄膜作製への応用を目的とした。

3. 研究の方法

以下に述べる方法により、研究を行った。

(1) ホットワイヤー法による N_2 分解

HW-CVD 法にて微結晶 Si ($\mu\text{c-Si:H}$) 薄膜を作製した後に、 N_2 (あるいは N_2/N_2) 雰囲気中にて W 線を加熱 (ホットワイヤー) し、 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜表面の窒化処理を行い、 X 線電子分光法 (XPS) により膜の窒化状態を調べた。

(2) n 型ナノ結晶 SiC 薄膜の開発

N_2 を N 源とした $\text{SiH}_4/\text{CH}_4/\text{H}_2$ を原料に HW-CVD 法にてナノ結晶 SiC 薄膜を作製した。 N_2 および H_2 ガス流量が膜構造および電気的特性に与える影響を調べた。

(3) p 型ナノ結晶 SiC 薄膜の開発

ラジカル源を作製し、既存の HW-CVD 装置に取り付けた (図 1)。固体源としてガリ

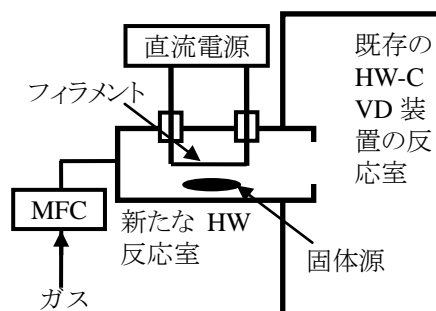


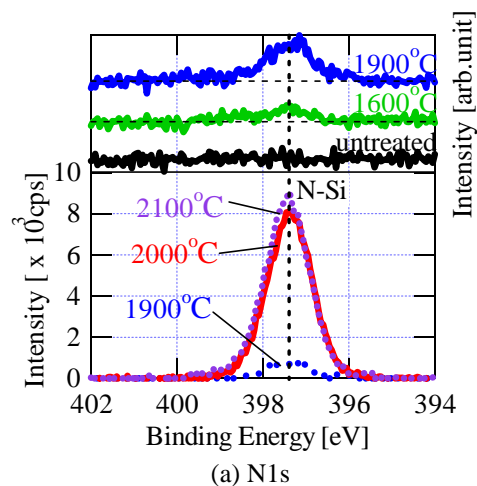
図 1 成膜装置の概略図

ウム (Ga) を用いた。ラジカル源に導入する H_2 ガス流量を変化させて成膜を行い、 H_2 ガス流用が膜構造および電気的特性に与える影響を調べた。

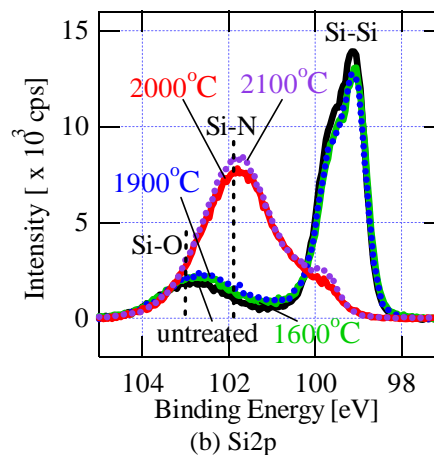
4. 研究成果

(1) ホットワイヤー法による N_2 分解

図 2 に、 N_2 後処理した $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜表面の



(a) N1s



(b) Si2p

図 2 N_2 後処理した膜表面 XPS スペクトル

XPS スペクトルを示す。 N_2 ガス流量は 10sccm、処理ガス圧は 1 Torr とした。図 2 (a) に示す様に、未処理膜表面では N に起因するピーク (N ピーク) は観測されなかったが、フィラメント温度 $T_f=1600^\circ\text{C}$ 後処理膜表面では僅かに N に起因するピークが観測された。 $T_f=1900^\circ\text{C}$ に上げると N に起因するピークは僅かに増加した。 $T_f=2000^\circ\text{C}$ に上げると劇的に増加した。一方、図 2 (b) に示す様に、Si2p エネルギー領域では T_f が 1900°C 以下では Si に結合した Si に起因するピーク (Si-Si ピーク) が支配的であったのに対して、 2000°C 以上では N と結合した Si に起因するピーク (Si-N ピーク) が支配的となり、Si-Si ピークはほとんど観測されなかった。これらの結果は、以下のことを示している。 $T_f=1600^\circ\text{C}$ においてもホットワイヤー上で N_2 が分解するが、その量は僅かである。 T_f を上げるに伴い、 N_2 分解は促進されるが、 1900°C 以下では促進の度合いは僅かで、 2000°C において劇的に N_2 分解が促進される。以上のように、 N_2 は HW-CVD 法において有用な N 源になりえることが明らかとなった。

N_2 に H_2 を添加して窒化後処理を行い、 H_2 添加の効果を調べた。ただし、 $T_f=1900^\circ\text{C}$ 、 N_2 ガス流量は 20sccm、処理ガス圧は 1 Torr とし、 H_2 ガス流量を 2~20sccm の範囲で変化させた。 H_2 ガス流量 2sccm では N ピークは僅かに観測されるのみで、Si-Si ピークが支配的であった。 H_2 ガス流量を 2 から 10sccm に増加させると N ピークおよび Si-N ピークは増加し、Si-Si ピークは減少した。特に H_2 ガス流量 10sccm では Si-Si ピークはほとんど観測されなかった。しかし、10sccm から 15sccm に増加させても XPS スペクトルの形状および大きさはほとんど変化しなかった。さらに 20sccm に増加させると、N ピークは僅かになり、Si-Si ピークが支配的なスペクトルになった。これらの結果は、 N_2 に H_2 を適量添加することにより N_2 分解が促進されること、特に窒化後処理時の T_f をより低い温度にすることが可能であることを示している。しかし、 H_2 添加量が多くなると逆に N_2 分解を抑制する可能性があることも示している。

以上の研究成果は、安価、無毒で豊富に存在する N_2 を N 源とした HW 法による、表面安定化処理や窒化層形成への道を切り開いたものである。しかし、HW 法による N_2 分解の制御やその機構についてはまだ不明な点が多く、より詳細な研究を行う必要がある。また、 N_2 -HW 法による表面処理や窒化膜形成のデバイス応用への研究も進めていく必要がある。

(2) n 型ナノ結晶 SiC 薄膜の開発

図 3 に Si-C 伸縮振動モードの赤外吸収ピークの半値全幅の N_2 および H_2 ガス流量依存性を示す。この半値全幅は結晶 SiC の構造秩

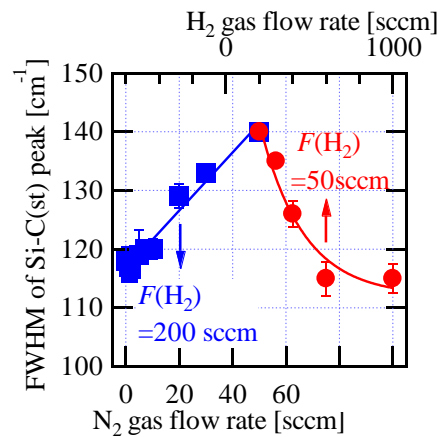


図 3 Si-C 伸縮振動モードの赤外吸収ピークの半値全幅の N_2 および H_2 ガス流量依存性

序性 (結晶性) を反映しており、半値全幅が小さいほど結晶性がよい。 N_2 ガス流量の増加に伴い、半値全幅は増加した。これは構造秩序の乱れが増加したこと意味する。組成分析の結果、 N_2 ガス流量の増加に伴い、Si 組成はほとんど変化しなかったが、C 組成は減少し、N 組成は増加した。結晶 SiC において N は C サイトに置換して入ることが報告されていて、それと一致する。N の混入量の増加がナノ結晶 SiC の構造秩序の低下の要因である。

H_2 ガス流量の増加に伴い、半値全幅は小さくなった。 H_2 ガス流量の増加はナノ結晶 SiC の構造秩序を向上させることが分かっている。 N_2 を添加して作製した場合も同様の効果があることが分かった。 H_2 ガス流量の増加に対して、Si 組成はほとんど変化しなかったが、C 組成は増加し、N 組成は減少した。このことは、構造秩序の向上により N の混入が抑制されたこと示している。

図 4 に、室温での暗電気伝導度の N_2 および H_2 ガス流量依存性を示す。 N_2 ガス流量が 0 から 20sccm に増加に伴い、暗電気伝導度は増加した。しかし、20 から 50sccm の増加に対して暗電気伝導度は低下した。ホール効果測定から、以下のことが明らかになっている (図 5)。 N_2 を添加して作製することにより、移動度は数倍低下する。しかし、 N_2 ガス流量の増加に対してはほとんど変化しなかった。一方、キャリア濃度は N_2 添加に伴い一桁以上増加し、10sccm 程度までの N_2 ガス流量の増加に対して増加するが、それ以上の N_2 ガス流量の増加では僅かに低下した。 N_2 を添加しての作製は、膜中への N の混入を生じ、ナノ結晶 SiC の構造秩序の低下を生む。そのため、キャリアの輸送経路に乱れが生じるため、移動度が低下する。一方、ドーパントの N の混入量が増加するために、キャリア濃度は増加する。キャリア濃度の増加量が移動の低下量より大きいために、暗電気伝導度は増加し

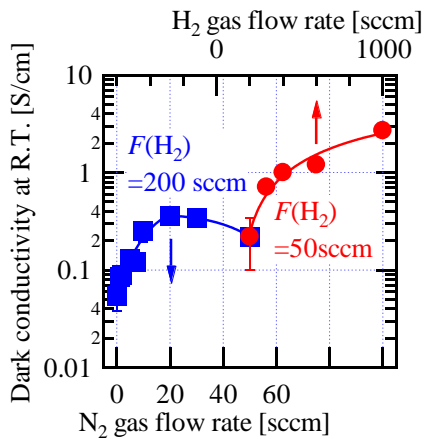


図4 暗電気伝導（室温）の N_2 および H_2 ガス流量依存性

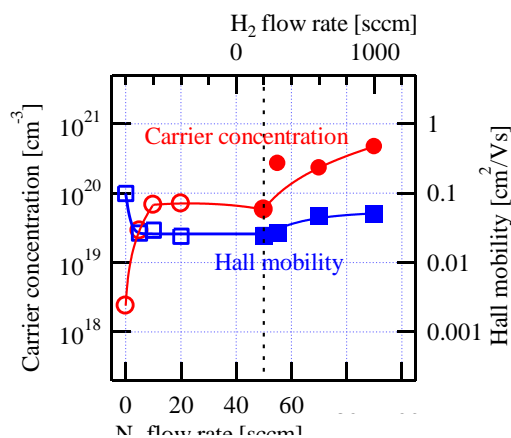


図5 キャリア濃度およびホール移動度の N_2 および H_2 ガス流量依存性

た。 N_2 ガス流量が 10sccm 程度までは、 N の膜中への混入の増加によりキャリア濃度が増加するために、暗電気伝導度は向上した。しかし、それ以上の N_2 ガス流量の増加においては、構造秩序の低下によるキャリア濃度の低下が効いてくる。すなわち、 N_2 ガス流量の増加に伴い N の膜中への混入量は増加するものの、構造秩序の低下により、膜中 N 濃度に対するドーパントとして働く N 濃度の割合（ドーパント効率）が低下する。そのために、キャリア濃度が低下し、その結果、暗電気伝導度は低下した。

H_2 ガス流量の増加に伴い、暗電気伝導度は向上し、約 4 S/cm の高い暗電気伝導を持つ n 型ナノ結晶 SiC 薄膜を作製することができた。ホール効果測定から、移動度およびキャリア濃度ともに増加した。これは、構造秩序の向上によるものである。特に、構造秩序の向上により、 N の膜中取り込み量は低下するが、ドーパントとして働く N 濃度の割合が増加するために、キャリア濃度が増加した。その結果、暗電気伝導度が向上した。

以上のまとめると、以下のようなになる。 N_2

ガスは n 型ナノ結晶 SiC 薄膜作製に対するドーパントガスとして有用である。さらに高い暗電気伝導度を有する n 型ナノ結晶 SiC 薄膜の開発には結晶性を向上させることが重要である。現段階で、約 4S/cm の暗電気伝導度の膜を得ているが、この値は太陽電池などへの応用に十分足り得る特性であり、太陽電池の性能向上に貢献が期待できる。今後、デバイス応用に向けた研究を展開していく必要がある。

(3) p 型ナノ結晶 SiC 薄膜の開発

図6に、ラジカル源の H_2 ガス流量を変化させたときの Si-C 伸縮振動モードの赤外吸収ピークの半値全幅の変化を示す。 H_2 ガス流量を 200 から 500sccm に増加するに伴い、半値全幅は大きくなった。これは、 H_2 ガス流量を増加させると半値全幅が小さくなるという従来の結果と異なる。電子プローブ微小部分分析測定において、 H_2 ガス流量 300sccm 膜では Ga に起因する信号は観測されなかったが、500sccm 膜では観測された。これらの結果は、ラジカル源の H_2 ガス流量を増やすことにより、膜堆積室に導入され、膜中に取り込まれる Ga の量が増加したことを示す。

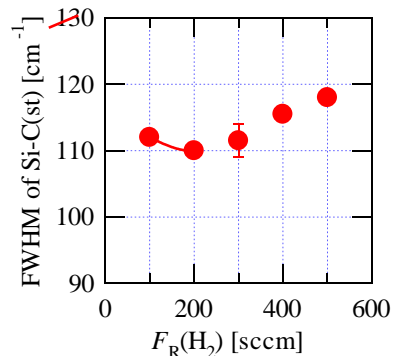


図6 Si-C 伸縮振動モードの赤外吸収ピークの半値全幅のラジカル源の H_2 ガス流量依存性

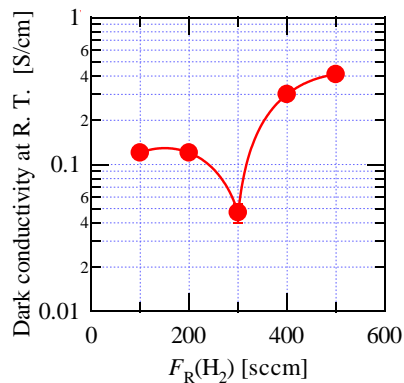


図7 暗電気伝導度のラジカル源の H_2 ガス流量依存性

図7に、暗電気伝導度のラジカル源の H₂ ガス流量依存性を示す。H₂ ガス流量を 100 から 300sccm に増加させると暗電気伝導度は低下し、300 から 500sccm に増加させると暗電気伝導度は増加した。未ドーパ膜はもともと n 型を示しており、H₂ ガス流量 100 から 300sccm への増加に伴う暗電気伝導度の低下は補償効果による可能性がある。しかしながら、400 および 500sccm で作製した膜が p 型である確証はまだ得られておらず、今後より詳細に調べていく必要がある。

以上をまとめると、以下のようになる。ラジカル源を用いることにより、固体源からドーパントラジカルを生成し、膜中に取り込ませることが可能であることを示した。この方法は、ナノ結晶薄膜のドーパ膜を作製する容易にする可能性を持っている。より詳細な制御法を今後確立していく必要がある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Y. Hoshide, A. Tabata, A. Kitagawa, A. Kondo, Preparation of N-type nanocrystalline 3C-SiC films by hot-wire CVD using N₂ as doping gas, Thin Solid Films, 査読有り, 517 (2009) 3524
- ② M. Koji, A. Tabata, A. Kitagawa, A. Kondo, H₂ decomposition by hot wire and N₂ post-deposition treatment on hydrogenated microcrystalline silicon thin films, Thin Solid Films, 査読有り, 517 (2009) 3452

[学会発表] (計 6 件)

- ① 星出純希, 田畑彰守, 北川明彦, 近藤明弘, ガラス基板上への n 型ナノ結晶 3C-SiC 薄膜の低温堆積とその高品質化、SiC 及び関連ワイドギャップ半導体研究会第 17 回講演会予稿集, pp. 35-36, 2008.12.8,

大田区産業プラザ

- ② Y. Hoshide, A. Tabata, Improvement of electrical properties of n-type nanocrystalline 3C-SiC thin films prepared by hot-wire CVD at high H₂-dilution, 30th International Symposium on Dry Process, 2008.11.26, Tokyo (Japan)
- ③ Y. Hoshide, A. Tabata, A. Kitagawa, A. Kondo, Preparation of n-type nanocrystalline 3C-SiC films by hot-wire CVD using N₂ as doping gas, 5th International Conference on Hot-Wire CVD (Cat-CVD) process, 2008 年 8 月 23 日, Massachusetts (USA)
- ④ M. Koji, A. Tabata, A. Kitagawa, A. Kondo, H₂ decomposition by hot wire and N₂ post-deposition treatment on hydrogenated microcrystalline silicon thin films, 5th International Conference on Hot-Wire CVD (Cat-CVD) process, 2008 年 8 月 23 日, Massachusetts (USA)
- ⑤ N₂ ガスをドーピング原料とした n 型ナノ結晶 3C-SiC 薄膜の開発, 星出純希, 田畑彰守, 北川明彦, 近藤明弘, 第 5 回 Cat-CVD 研究会講演予稿集, pp. 33-36, 2008.6.20, 神奈川工科大学メディアホール
- ⑥ ホットワイヤーによる N₂ ガス分解, 間崎耕司, 田畑彰守, 北川明彦, 近藤明弘, 第 5 回 Cat-CVD 研究会講演予稿集, pp. 33-36, 2008.6.20, 神奈川工科大学メディアホール

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田畑 彰守 (TABATA AKIMORI)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：20227250