

プラズマ CVD 技術とその応用

Plasma CVD Technique and its Application

佐賀 操* Misao Saga・内田喜之* Yoshiyuki Uchida・宮城正英* Masahide Miyagi・松崎一夫* Kazuo Matsuzaki
丸山和美* Kazumi Maruyama

I. まえがき

半導体素子の製造プロセス、あるいはアモルファスシリコン (a-Si) のような新しい機能材料の製造に対して、プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 技術の応用がとみに注目されつつある。その特長は 400℃ 以下の低温で、純度、均質性のよい非晶質薄膜を形成できることにある。

したがって、IC などの製造プロセスでは、

- (1) 不純物拡散後でも拡散プロファイルが変わらない
- (2) Al 配線形成後でも薄膜形成が可能である
- (3) レジスト上にも被膜を形成でき、リフトオフ法の適用が可能である

ことから、第 1 表に示すように、表面保護膜、多層配線用絶縁膜、あるいはゲート電極用材料などに対して、プラズマ CVD 技術の適用が検討されている。このうち、窒化シリコン膜の形成は既に富士電機 IC の標準プロセスに組み入れられている。

第 1 表 プラズマ CVD の半導体素子製造プロセスへの応用
Table 1. Applications of plasma CVD to semiconductor fabrication process

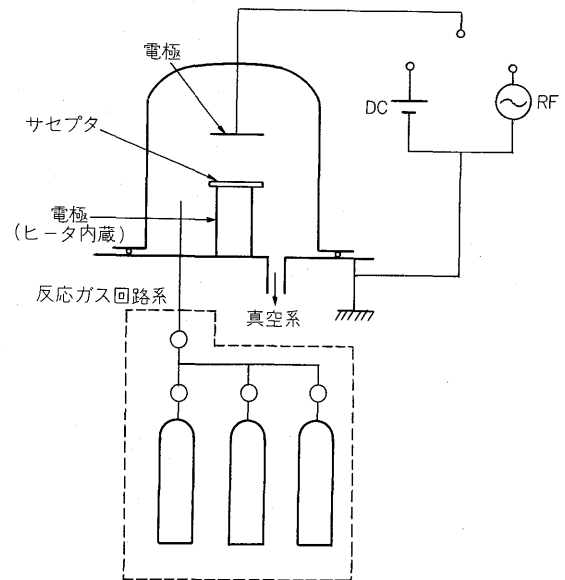
被 膜	反応ガス	主な用途
窒化シリコン	$\text{SiH}_4 + \text{NH}_3(\text{N}_2)$	表面保護膜 多層配線用絶縁膜
窒化酸化シリコン	$\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O}$	
酸化シリコン	$\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$	
りんガラス	$\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O} + \text{PH}_3$	
アルミナ	$\text{AlCl}_3 + \text{O}_2$	
アモルファスシリコン	SiH_4	ゲート電極, FET

一方、a-Si については、光起電力素子、テレビカメラ用撮像管、電子写真、ディスプレイ駆動用アレイなどへの応用が検討され、実用化をめざした研究開発が着々と進められている。

以下には、プラズマ CVD 法の原理の概要を記すとともに、代表的応用例である窒化シリコン膜、並びに光起電力素子に対する a-Si 膜の適用について述べる。

II. プラズマ CVD の原理

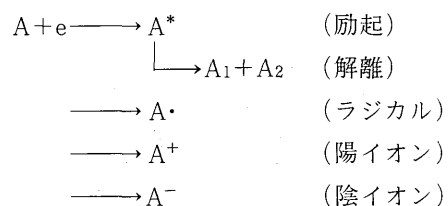
プラズマ CVD とは、第 1 図に示すように、リアクタ内に 0.1~10 Torr 程度の圧力で導入したガスを低温プラ



第 1 図 プラズマ CVD 装置概念図

Fig. 1. Schematic view of plasma CVD apparatus

ズマ中で活性化し、化学反応させ、生じた固体の生成物を基板上に堆積させる技術である。すなわち、プラズマ状態領域に導かれたガス分子 (A) は、加速電子との衝突により電子の運動エネルギーを受け取り、次のような各種の分子または原子種に変わる。



このような高いエネルギー状態にある (A), または異種 (A, B, ……) の分子あるいは原子種間で容易に反応が起こり、新しい物質が形成される。このため、熱エネルギーによって反応を促進する通常の CVD 法に比べてずっと低い温度で、シリコン化合物やシリコンなどを得ることが可能である。しかしながら、反応機構が異なるので、通常の CVD 法で得られると同様の物質でも性質を大きく異にすることが多い。a-Si の光起電力素子への応用は、プラズマ CVD 法での特異な性質を利用した代表例である。

プラズマの発生には通常、放電が用いられるが、その方式の違いにより、プラズマ CVD 法は第 2 表のように

* (株)富士電機総合研究所 半導体研究所

第 2 表 プラズマ発生方式
Table 2. Plasma generation methods

1) 直流グロー放電法
2) 高周波グロー放電法
① 誘導結合法
② 容量結合法
3) マイクロ波グロー放電法
4) マグネトロン形グロー放電法 (磁界の効果を利用)

大別できる。このうち、現在では、直流法と高周波法が主に利用されている。

III. 半導体素子への適用

1. 窒化シリコン膜の適用

半導体表面保護膜として、窒化シリコン膜が優れた性質を有することは周知である⁽¹⁾。しかしながら、通常の CVD 技術では、750°C 程度以上の高温が必要なため、Al 配線形成後のファイナルパッシベーションにはその適用が不可能であった。これに対して、プラズマ CVD 法では、

- (1) 適切な生成条件の選定により、400°C 以下の低温で、耐湿性、耐イオン性及び耐クラック性の良好な被膜を形成できる
- (2) 段差部での被覆性が良好である
- (3) プラズマエッチングとの組合せにより、Al 配線を浸

第 3 表 主なファイナルパッシベーション膜の比較
Table 3. Comparison of some passivation films

被 膜	生 成 法	利 点	欠 点
窒化シリコン	プラズマ CVD $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 + \text{Ar}(\text{N}_2)$ $\rightarrow \text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ または $\text{SiH}_4 + \text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 300~400°C	① 欠陥少なく厚膜化可 ② 機械的強度大 ③ 化学的に安定、高耐湿 ④ 段差部被覆性良好 ⑤ 汚染防止効果大	① 被着速度比較的小 ② プロセスコスト高い
酸化シリコン	CVD $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ 350~400°C	量産性良好、低コスト	① 膜厚増によりクラック発生しやすい (Al 上で 0.3 μm 以上) ② 機械的強度小 ③ 汚染防止効果小
	高周波スパッタ (SiO_2 ターゲット) 200~500°C	① 欠陥少なく厚膜化可 ② 機械的強度大 ③ 化学的に安定、高耐湿 ④ 段差部被覆性良好	① スパッタ損傷あり ② 被着速度小 ③ プロセスコスト高い ④ 量産性劣る ⑤ フレーク発生頻度高い
りんガラス	CVD $\text{SiH}_4 + \text{PH}_3 + \text{O}_2$ $\rightarrow \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$	① 量産性良好、低コスト ② 酸化シリコンに比しクラック発生しにくい (Al 上最大 1~1.5 μm 可) ③ 不純物イオンのゲッタ効果あり	① ピンホールなど膜欠陥あり ② 吸湿性あり ③ 吸湿膜の分極不安定性大
ポリイミド樹脂	塗布後硬化 熱処理 約 350°C	① 欠陥少なく厚膜化可 ② 段差部被覆性良好 ③ クラック発生の可能性非常に小さい ④ 低コスト	① ポリイミド/ SiO_2 系で高湿分極あり ② 汚染防止、安定化効果比較的小

食せずに微細加工が可能であることから、富士電機では、自動車電装品用 IC など高信頼度が要求される素子、あるいはモールド素子のファイナルパッシベーション膜に、プラズマ CVD による窒化シリコン膜の適用を既に実施している。

従来用いられている保護膜との比較を第 3 表に示す。表からわかるように、被膜被着コストが高くなるきらいはあるが、従来に比し、素子の信頼度及び被膜形成後の加工性の向上が期待できることから、その普及はますます進展していくと思われる。

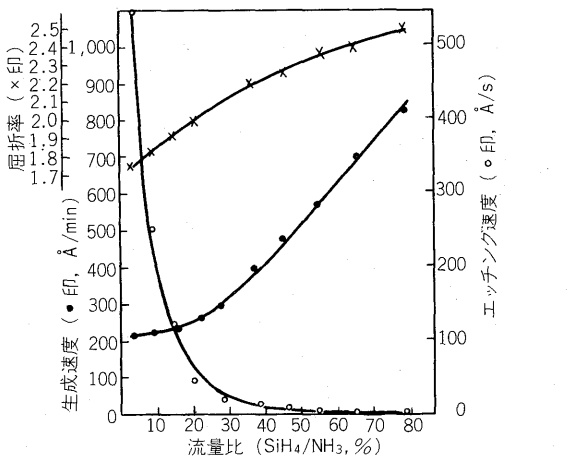
2. プラズマ CVD 窒化シリコン膜の特徴

窒化シリコン膜の生成には、一般に高周波法が用いられている。得られる被膜の性質は、主として SiH_4 と NH_3 の流量比、全ガス流量、高周波出力及び基板温度に依存して広範囲に変化する傾向を有する。

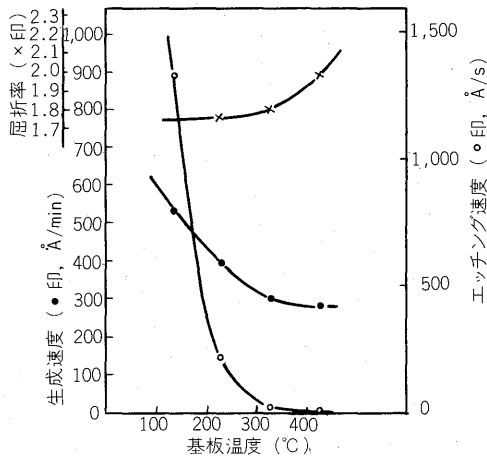
以下、それらのうちの主な性質について二、三の例を記す。

1) 生成速度、エッチング速度、屈折率⁽²⁾

第 2 図に SiH_4 と NH_3 の流量比に対する生成速度、エッチング速度、屈折率の変化を示す。図から、 SiH_4 と NH_3 の流量比が増加するのに伴って、生成速度、屈折率は増加するのに対して、エッチング速度は大きく減少しているのがわかる。また、基板温度の変化に対しても、第 3 図に示すように、生成速度、エッチング速度、屈折率が比較的広い範囲で変化するのがみられる。その他、



第2図 SiH₄/NH₃流量比に対する生成速度, エッチング速度及び屈折率 (RF 0.5kW, 320°C)
Fig. 2. Deposition rate, etch rate and refractive index vs. SiH₄/NH₃ flow ratio



第3図 基板温度に対する生成速度, エッチング速度及び屈折率 (SiH₄/NH₃ = 0.275, RF 0.5kW)
Fig. 3. Deposition rate, etch rate and refractive index vs. substrate temperature

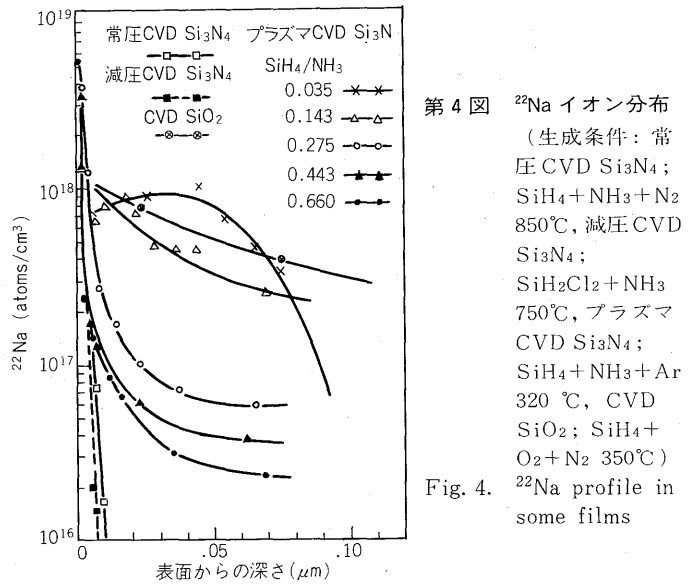
全ガス流量の変化に対しては, 生成速度, エッチング速度が比例する傾向にある。また, 高周波出力の増加に伴い, エッチング速度は減少する。

2) Na イオン透過性

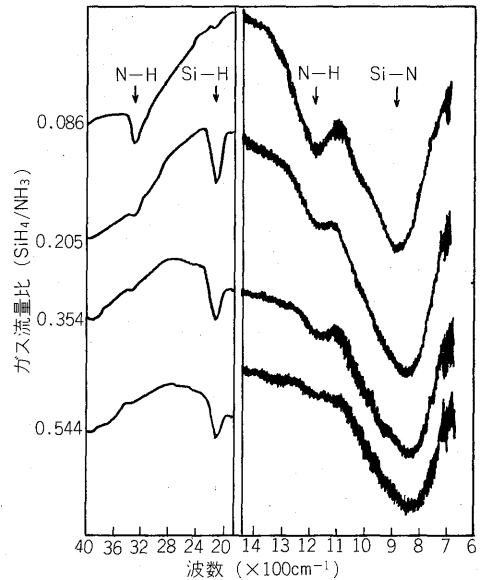
第4図は, 各種条件下で生成した被膜に対して, ²²NaCl 溶液を塗布し, 窒素雰囲気中で 600°C, 30 分の熱処理を行った場合の ²²Na イオン分布を調査した結果である。図から, 次のことがわかる。

- (1) SiH₄ と NH₃ の流量比が大きく膜質が Si リッチなほど, Na イオンに対する障壁効果が大きい。
- (2) プラズマ CVD 窒化シリコン膜の Na イオンに対する障壁効果は, 減圧及び常圧下での高温生成窒化シリコン膜に比して小さいが, 低温生成酸化シリコン膜に対しては, 生成条件を適切に選べば, ずっと良好になり得る。

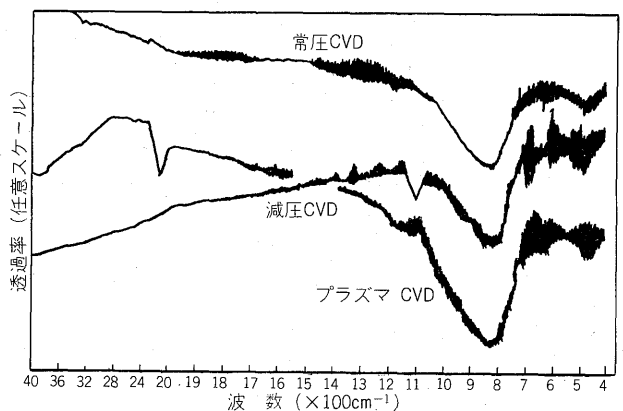
3) 被膜の組成



第4図 ²²Na イオン分布 (生成条件: 常圧 CVD Si₃N₄; SiH₄+NH₃+N₂ 850°C, 減圧 CVD Si₃N₄; SiH₂Cl₂+NH₃ 750°C, プラズマ CVD Si₃N₄; SiH₄+NH₃+Ar 320°C, CVD SiO₂; SiH₄+O₂+N₂ 350°C)
Fig. 4. ²²Na profile in some films



第5図 プラズマ CVD 窒化シリコン膜の赤外吸収スペクトル
Fig. 5. IR absorption spectra of plasma CVD silicon nitride films



第6図 窒化シリコン膜の赤外吸収スペクトル (生成条件は第4図を参照)
Fig. 6. IR absorption spectra of silicon nitride films

第5図に SiH₄ と NH₃ の流量比変化に対するプラズマ CVD 窒化シリコン膜の赤外吸収スペクトルを示す。ま

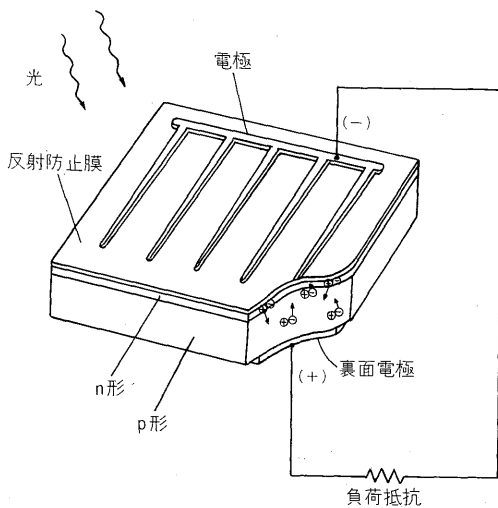
た、第6図は通常の CVD 法により生成した窒化シリコン膜の赤外吸収スペクトルとの相違を示している。これらの結果から、プラズマ CVD 方式の場合には、通常の CVD による窒化シリコン膜 (Si_xN_y) とは異なり、 Si-N に基づく吸収のほか、 N-H 、 Si-H による吸収が観察されることから、化学量論的には水素を含んだ組成 ($\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$) になっていることがわかる。

IV. a-Si 光起電力素子への適用

本章では、富士電機が開発を進めているプラズマ CVD 技術を応用した民生用光起電力素子について概説する。なお電力用太陽電池については、本誌第 53 巻第 7 号 (昭和 55 年) を参照頂きたい⁽⁴⁾。

1. a-Si 光起電力素子の動作原理と構造

光起電力素子は光エネルギーを直接電気に変換する半導体デバイスで、その基本的構造は光が入射しやすいように工夫されたダイオードである。第7図に pn 接合構造光起電力素子の動作模型を示す。すなわち、入射した光エネルギーにより生じた電子-正孔対が pn 接合での内部電界により、電子は n 領域、正孔は p 領域へと分離収集されるため、n 側電極に負、p 側電極に正の起電力が発生する。そこで、適当な負荷抵抗をつないでおけば出力が得られることになる。



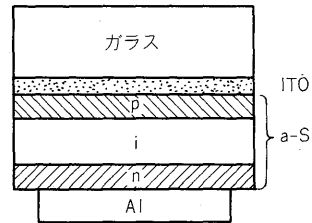
第7図 光起電力素子の動作原理
Fig. 7. Operation principle of a-Si photovoltaic cell

a-Si の場合、単純な pn 接合では光起電力をほとんど示さないため、置換形不純物を添加しない高抵抗の i 層をサンドイッチした pin 接合が使われる。また、富士電機はステンレス、ガラスなど各種の基板材料を検討しているが、比較的低照度のもとで使用されることの多い民生用光起電力素子には、第8図に示すガラス基板を採用している。その利点は、

(1) 機器の所要電源電圧に見合う段数のユニットセルを

基板上に直列接続する場合、ガラスのような絶縁基板が好都合である

(2) ガラス側から光照射する構造をとれば、基板ガラスが機器に実装する場合のカバーとしても使えることにある。



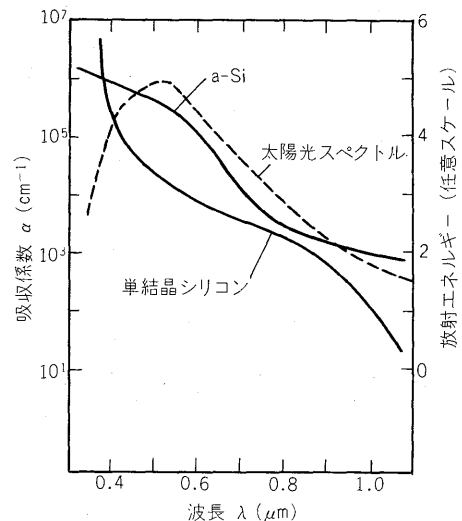
第8図 a-Si 光起電力素子の構造
Fig. 8. Schematic structure of a-Si photovoltaic cell

2. グロー放電 a-Si の特徴

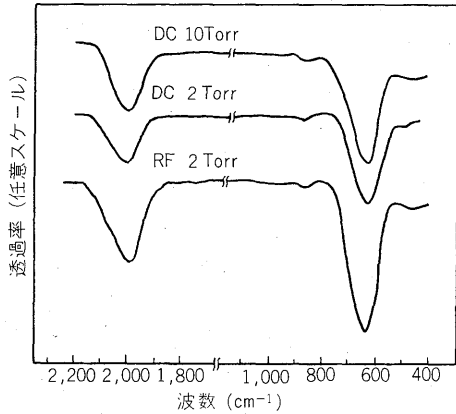
a-Si はスパッタや蒸着などにより形成できることが古くから知られていたが、半導体としての性質が悪いため、その実用的価値はほとんど顧みられなかった。これに対して、放電プラズマにより得られる a-Si は、光電特性に優れ、置換形不純物の添加によって p 形、n 形の制御が可能⁽⁵⁾なことが判明した。このことは、ダングリングボンドと呼ばれる未結合手に水素が結合して、構造欠陥を補償することによるとされている⁽⁶⁾。

不純物をドーピングしていない a-Si (i a-Si) の室温での電気伝導度は $10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ と低いが、例えば AM1 ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) の光を照射したときの光伝導度は $10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 台で、暗時の場合に比し約 5 けたも変化する。

a-Si の吸収係数の波長依存性を第9図に示す。図には太陽光スペクトルも同時に示したが、そのピーク付近 ($0.5 \sim 0.6 \mu\text{m}$) における a-Si の吸収係数は単結晶 Si に比べて 1 けた以上大きくなっている。このため、太陽電池を構成する場合の変換効率からみた最適厚さは、単結



第9図 吸収係数の波長依存性
Fig. 9. Wavelength dependence of absorption coefficient



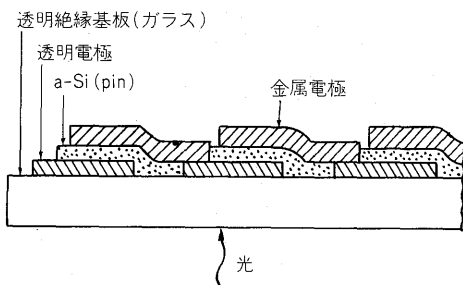
第 10 図 a-Si の赤外吸収スペクトル
Fig. 10. IR absorption spectra of a-Si films

晶シリコンの 70 μm に対して、約 1 μm と見積られる。⁽⁷⁾
第 10 図は直流及び高周波法によって形成した a-Si の代表的赤外吸収スペクトルで、2,000 cm^{-1} 及び 630 cm^{-1} に Si-H 結合の振動に起因する吸収を有する。赤外吸収スペクトルから水素量を推定すると、主に基板温度に依存し、全原子数に対して 10~30% の水素原子が含まれている。

3. 民生用光起電力素子への応用

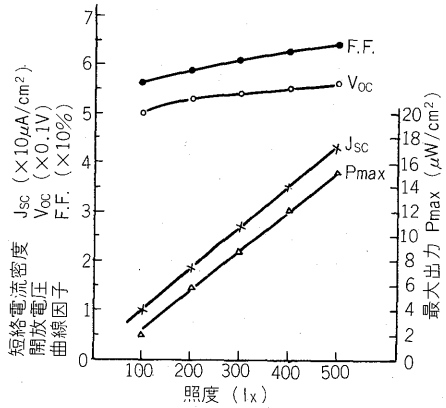
光起電力素子の民生用機器への応用は、電卓のような用途には単独で使用可能であるが、時計などの場合は、酸化銀電池などと併用され、これら電池の寿命を延ばす働きをする。これらの用途の場合、小面積の基板上に機器の駆動電圧 (1.5~3.0 V) に見合う段数のセルを直列接続する必要がある。これに対し、a-Si の場合、従来の結晶シリコン素子のようなワイヤリング工程を通さずに容易に直列接続可能な利点を有する。a-Si 光起電力素子の直列方法を第 11 図に示す。すなわち、ガラス上に透明電極をあらかじめ分割形成しておき、その上に pin 構造の a-Si を形成する。更に、金属電極をその一部が次段の透明電極と重ね合わさるようなパターンで形成すると、セルの直列接続が 1 枚の基板上に一挙にできる。

民生用機器の電源として応用する場合、室内灯下での

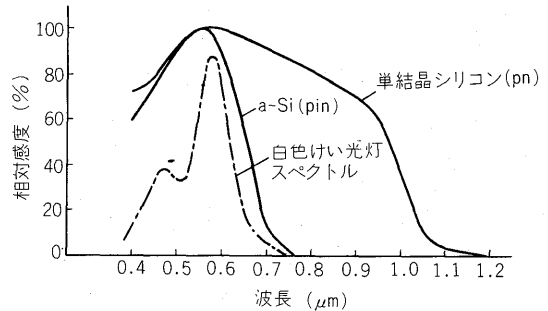


第 11 図 ユニットセルの直列接続
Fig. 11. Cascade type a-Si photovoltaic cell

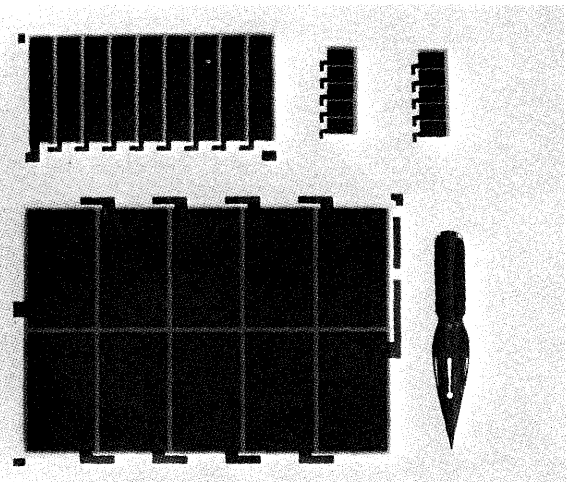
発電能力が問題になる。白色けい光灯下における照度と a-Si 光起電力素子の諸特性の関係を第 12 図に示す。⁽⁸⁾ 200 lx の照度下で、開放電圧 0.50~0.65 V、短絡電流 13~18 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、最適負荷条件での出力 3~6 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ が得られている。この結果はけい光灯用単結晶シリコン起電力素子に匹敵する。それは収集効率の波長依存性から説明できる。



第 12 図 けい光灯下での光起電力素子の特性
Fig. 12. Photovoltaic characteristics under fluorescent lamp



第 13 図 収集効率
Fig. 13. Collection efficiency



第 14 図 a-Si 光起電力素子
Fig. 14. a-Si photovoltaic cells

第 13 図に入射光強度 $150 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の定エネルギー分光器を用いた場合の、収集効率の測定結果を示す。すなわち、a-Si の収集効率の波長感度は結晶シリコンに比べて短波長側にあり、しかもけい光灯のスペクトルにほぼ一致していることによる。

以上のようにグロー放電プラズマによる a-Si は、コストパフォーマンスの優れた光起電力素子を実現する材料として種々の適合性を備えている。低照度での性能が重要な電卓用の a-Si 光起電力素子は既に実用化段階に至っており、今後多方面への応用が進展すると思われる。第 14 図に a-Si 光起電力素子の写真を示す。

V. あとがき

以上、プラズマ CVD 技術とその代表的応用例について記してきたが、当技術の特徴は、低温で被膜を得られ、しかも広い範囲にわたって化学量論的組成を制御できることにある。

が、その一方では、関連するパラメータが多いこともあり、被膜の生成機構などまだまだ不明な点も多い。しかし、これらの点での解明が進むにつれ、プラズマ CVD

技術自体が更に進展するとともに、新しい応用分野もますます開けていくものと思われる。

参考文献

- (1) 佐賀・角野：シリコン保護膜のナトリウムイオンに対する保護性, 富士時報 **45**, No.8 (昭 47)
- (2) 松崎ほか：プラズマ CVD 窒化シリコン膜の Na イオンに対する保護性, 第 26 回応用物理学関係連合講演会 29a-C-4 (昭 54)
- (3) 松崎ほか：プラズマ CVD 窒化シリコン膜の吸収スペクトル, 第 27 回応用物理学関係連合講演会 3a-B-2 (昭 55)
- (4) 内田ほか：アモルファスシリコン太陽電池, 富士時報 **53**, No.7 (昭 55)
- (5) W.E.Spear, P.G.Lecomber: Electric Properties of Substitutionally Doped Amorphous Si and Ge, Phil. Mag., **33** 935 (1976)
- (6) J.C.Knights: Characterization of Plasma-Deposited Amorphous Si: H Thin Films, Japan J. Appl. Phys., **18** Supplement 18-1 101 (1979)
- (7) H.Okamoto *et al.*: Grow Discharge Produced Amorphous Silicon Solar Cells, Surf. Sci., **86** 486 (1979)
- (8) 丸山ほか：RF グロー放電法による低照度用 a-Si: H 光電池, 第 41 回応用物理学学会学術講演会 (昭 55)



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。