現場の諸問題

プラズマ CVD 診断における CARS*

コヒーレント反ストークスラマン分光法 (CARS) はよく知られた分光法であるが¹⁾, 筆者らはこれをプラズマ CVD の診断に用いている²⁾. モノシラン (SiH_4) を放電プラズマ中の電子の衝撃で分解して, 基板の上にアモルファスシリコンの薄膜を作成することができるが, このときプラズマ中で何がどう起こり, SiH_4 の流量や放電の電力を変えた時に, プラズマ中の何が変化して作成されるアモルファスシリコンの特性を変えるのか, といったことを調べるために CARS を利用しているのである. このプラズマ CVD 法は, 原料気体分子を分解するために光や熱を用いる方法 (光 CVD, 熱 CVD) などとともに, 重要な材料作成法の一つとして注目されている. そしてその診断は, 目的とする構造・機能をもつ材料を得るための作成法の制御のために不可欠である. ここでは, CARS をどのように診断に用いるか, 実際に関が問題となり, それをどう解決するかについて述べる.

プラズマ CVD に用いる CARS 測定系の一例を Fig. 1 に示す. プラズマ CVD に用いる気体の圧力は通常 100 Pa 以下と低い. そこで測定対象となる分子の濃度は低いので, 光源のレーザーには高いパワーが要求される. Q スイッチ YAG レーザーの第二高調波とその一部で励起した色素レーザーを用いている. また被測定領域の大きさが数 cm 以上で, 空間分布の測定でも特別に高

Fig. 1 CARS によるプラズマ CVD 診断系.

YAG: Q スイッチ YAG レーザー, SH: 第二高調波発生器, DYE: 色素レーザー, CVD: プラズマ CVD 装置, DET: 光検出器, MC: マイクロコンピュータ. 図中の短い線は鏡 (ダイクロイックミラーを含む), レンズを表わす.

* CARS as a diagnostic tool of CVD plasmas

い空間分解能は必要ないので, 高い信号強度を得るために collinear CARS の配置を選ぶ. 測定点へビームを絞り込むためのレンズの焦点距離は装置の大きさで決められてしまう. 弱い信号を積算して測定 of S/N を上げるために, マイクロコンピュータにより YAG レーザーの作動と同期して色素レーザーの波長スキャンと信号の取り込みを行なえるようにする.

測定の対象となる分子は, 原料気体の SiH_4 や反応で生成される H_2 , Si_2H_6 などである³⁻⁴⁾. SiH_2 などの反応中間体は濃度が低いこと, 振動・回転スペクトルがよく知られていないことのために, その測定は困難である⁵⁾.

圧力, 原料気体流量, 放電電力などへの依存性はそのままの測定系で行なえる. しかし, 分布を測定するには測定系と被測定系のどちらか一方を動かすことが必要である. このとき, プラズマ CVD 装置の光学窓の均一性に注意し, 同一濃度の気体に対して信号が測定点によって変化しないか確かめておく.

このようにして測定した H_2 の CARS 信号のピークの高さの電極間での分布の一例を Fig. 2 に示した. 分子の内部状態の間の分布が変わらなければ, ピークの高さは共鳴分子の濃度の二乗に比例することが確かめできるので²⁾, 直ちに濃度分布を知ることができる.

しかし, 実際の系では, 加熱している基板や外から加える高周波の電力のために気体の温度が上がっていて,

Fig. 2 プラズマ CVD 装置内のアノード (ANODE) とカソード (CATHODE) の間の測定点での H_2 からの CARS 信号のピークの高さ. 本文中に詳しい説明.

しかも分布している。このことは次の二つの効果により得られるデータに影響する。一つは温度の上昇に伴う気体の膨張の結果として分子の密度が低下することである。CARS の信号はこの密度の低下を反映するが、それが気相中の分子の反応や電子衝撃による減少によるものでないことに注意を要する。またもう一つは、分子の内部状態間の分布の変化に伴うスペクトルの形状の変化である。一般に温度が上昇すると高い振動・回転状態まで分布が広がり、スペクトルの幅が広がるとともにピークの高さが減少する。CARS は非線型の効果なので、単純に積分強度を測定するわけにはいかない。それでも分子が小さくて対称性の良い場合には、コンピュータシミュレーションで求めた CARS スペクトルの形によく合い、温度と濃度を同時に知ることができる。

Q スイッチ YAG レーザーの繰り返しが毎秒 10 パルスなので秒オーダー以上の時間変化を測定することができる。閉じた放電の系で中性分子濃度の時間変化を追跡することなどに応用できる⁶⁾。

安定で再現性の良い信号が得られない場合は先ずレーザーを疑う。パワーが安定しているか、色素レーザーの波長掃引の再現性は良いかなど、初歩的なことではあるがよく起こる問題である。

各種の CVD 診断に特有の問題として光学窓への成膜がある。CARS の場合にはこれは相当深刻な問題である。というのは、ある程度まで成膜が進み強いレーザー光を吸収するようになると、その後の成膜が急速に進み窓に焼き付いた様になってしまう。当然測定はできない。解決策はいくつかある。状況に応じてこれらのうちいくつかを組み合わせるとよい。

先ずは、光学窓を反応領域から遠ざけること。また窓と反応領域の間にアパーチャーを置くこと。窓に不活性ガスを吹き付けること。窓に低蒸気圧オイルを塗ること。そして最後に、レーザー光を一旦払って、窓の近くに置いた径の大きなレンズで、焦点を結ばせることである。

最初の三つはどれも成膜に寄与する活性種の窓への到達を抑える方法である。次は、光 CVD 法で窓の曇りを防ぐために用いる方法である⁷⁾。そして最後はレーザー光パワーの面密度を下けている。

この最後の方法はもう一つの問題の解決にも役立つ。それは非共鳴バックグラウンドである。なにしろ低圧気体の CARS 信号を取るためにレーザーのパワーを上げているので、レーザーを絞り込んでいないプラズマ CVD 装置の外部の光学部品や装置の窓からも非共鳴のバックグラウンドが発生し、特に弱い信号を測定する場合に問題になる。

これを防ぐには入射側に CARS 光を除去するフィルターを、出射側にレーザー光を除去するフィルターを入れるとよい。窓で発生する非共鳴 CARS 光の除去には、レーザー光を一旦払う方法も有効である。また、窓からの非共鳴 CARS 光を最も強くするような 2 本のレーザービームの間の位相整合角は、CVD プラズマ中の気体分子からの共鳴信号を最大にするような完全に col-linear な配置からずれていることに注意して、精確な光路調整を行なうことが有効である。

CARS をプラズマ CVD の診断に用いる場合のさまざまな問題点について述べてきた。これらを克服することにより、各種の CVD 過程に最も多く含まれ重要な中性分子種を測定する実際的な手法として活用できる。

- 1) 前田史朗, 足立幸男, 五十嵐良作: 分光研究 **28**, 353 (1979).
- 2) 秦 信宏, 松田彰久, 田中一宜: 応用物理 **54**, 208 (1979).
- 3) N. Hata, A. Matsuda, K. Tanaka, K. Kajiyama, N. Moro and K. Sajiki: Jap. J. Appl. Phys. **22**, L1 (1983).
- 4) N. Hata, A. Matsuda and K. Tanaka: Proc. Int. Ion Engineering Congress, Kyoto, 1983, p. 1457.
- 5) N. Hata, A. Matsuda and K. Tanaka: J. Non-Cryst. Solids; **59-60**, 667 (1983).
- 6) K. Tanaka, H. Hata and A. Matsuda: Proc. 7th Int. Symp. Organosilicon Chemistry, Kyoto, 1984.
- 7) M. Konagai, T. Tanaka, K.W. Yeol and K. Takahashi: Proc. Materials Research Society-Europe Meeting, Strasbourg, 1984.

(電総研 秦 信宏*)

* Nobuhiro HATA, Electrotechnical Laboratory

34巻2号の「現場の諸問題(パソコンを計測コントローラとして利用する上での問題点, 井上康則)」に誤りがありました。ここに訂正してお詫び申し上げます。

p. 111 下から2行目	インドラ→ <u>ハンド</u> ラ
p. 112 9行目	変提なしで→ <u>変換</u> なしで
" 10行目	信号に <u>周期</u> →信号に <u>同期</u>
" 下から6行目	<u>人</u> 出力速度→ <u>入</u> 出力速度