二重管式同軸線路形マイクロ波プラズマCVDにおける N₂/SiH₄プラズマのパラメータの空間分布

正員 加藤 勇 (早稲田大)
非会員 下田 毅 (早稲田大)
非会員 山岸俊浩 (早稲田大)

Spatial Distribution of Plasma Parameter in N₂/SiH₄ Plasma
in Double Tubed Coaxial Line Type Microwave Plasma CVD System
Isamu Kato, Member, Tsuyosi Shimoda, Non-Member,
Toshihiro Yamagishi, Non-Member (Wasada University)

We have confirmed the new method of probe measurement in N₂/SiH₄ plasma. Using this method, we have measured the spatial distribution of plasma parameters such as electron temperature T_e , electron density n_e , plasma space potential V_s , floating potential V_f and sheath voltage V_s-V_f with varying the gas flow rate of SiH₄ in the chamber of the double tubed coaxial line type microwave plasma CVD (MPCVD) system. In this paper, we report the spatial distribution of these plasma parameters in the chamber of this MPCVD system. And it is cleared that the plasma is very uniform in the chamber.

キーワード: マイクロ波プラズマ、プラズマパラメータ、シングルプローブ法、イオンボンバードメント、空間的アフターグロープラズマ

1. まえがき

プラズマを用いた化学気相堆積 (CVD) 法の研究は現在盛んに行われており、水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) 膜や窒化シリコン (SiN) 膜をはじめ各種の薄膜の作製に用いられている。一般に良く用いられている高周波プラズマCVD法では、電力が供給されているプラズマ (放電プラズマ) 内で膜を作製しているため、膜表面は常にイオン衝撃にさらされているという問題が生じる。そこで筆者らは、イオン衝撃を抑えるために、マイクロ波を円筒キャビティ内に閉じ込めて、堆積室内には電力注入のないプラズマ (空間的アフターグロープラズマ) を生成できる二重管式同軸線路形マイクロ波プラズマCVD装置の研究開発を行ってきた^[1]。また、本装置におけるプラズマは、イオンがマイクロ波の電界に追従できないためにイオン温度の低いコールドプラズマとなる。このような特長を持つ本装置の堆積室内においては、前述の空間的アフターグロープラズマ中で、またコールドプラズマ中で成膜が行われるので、膜表面へのイオンボンバードの少ない良質な a-Si:H 膜や SiN 膜が作製されることが期待できる。また、イオンボンバードがないことで膜表面が加熱されないため、低融点物質上に膜を堆積させることができる^[2]。

また、多くの研究機関で行われているプラズマCVD法に関する研究は、ガス流量、ガス圧、電力などの外部から

単独に直接制御可能な外部的プラズマパラメータを変化させて作製した膜の電子材料としての性質や、その応用上の良否について論じている。しかしながら、このような外部的プラズマパラメータは、装置の寸法や構造によって、その最適値が異なるので、これに基づいて、本質的な成膜機構を議論、解明することはできない。すなわち、電子温度、電子密度、プラズマ空間電位などの、外部から単独に直接制御できない内部的プラズマパラメータを測定し、これに基づいて、成膜機構を検討しなければならない。

このような内部的プラズマパラメータの測定には、ラングミュア・プローブ法が簡便かつ空間的分解能にすぐれた方法として知られている。しかしながら、シラン系ラジカルを含む反応性プラズマ中におけるプローブ測定では、プローブ上に膜が堆積して、その影響がプローブ電流電圧特性 (I_p-V_p 特性) に現れる。そこで、正常な測定を行うためには、新たな工夫を要する。筆者等はこれまでに、導電性膜である、良質な a-Si:H 膜を堆積させることができる Ar/SiH₄ プラズマ中で、正常なプローブ測定を可能とする測定条件とその方法を明らかにしてきた^[3]。その上で、二重管式同軸線路形マイクロ波プラズマCVD装置の堆積室内での Ar/SiH₄ プラズマ中のプラズマパラメータの空間分布を測定により明らかにした^[4]。

また、絶縁性膜である SiN 膜を堆積させることができる N₂/SiH₄ プラズマ中において従来のプローブ法によ

図1 二重管式同軸線路形マイクロ波プラズマCVD装置

Fig.1 Double Tubed Coaxial Line Type Microwave Plasma CVD System

り測定を行う場合、 Ar/SiH_4 プラズマ中における測定と同様にプローブ表面に SiN 膜が堆積してしまうため、正常なプローブ I_p-V_p 特性が得られないという問題が生じる。この問題を解決するために当研究室では、 N_2/SiH_4 プラズマ中での新しいプローブ測定法について明らかにしてきた^[6]。本論文では、この方法を用いて、同装置の堆積室内における N_2/SiH_4 プラズマ中の電子温度、電子密度、プラズマ空間電位などのプラズマパラメータの空間分布を、 SiH_4 ガス流量を変化させて測定した結果について報告することを目的とする。

2. 実験

実験には、図1に示す二重管式同軸線路形マイクロ波プラズマCVD装置^{[6][7]}を用いた。プラズマ生成条件として、マイクロ波電力を270[W]一定とした。外側放電管には放電ガスとして N_2 ガスを流し、ガス流量は140[ml/min]と一定とした。内側管には材料ガスとして SiH_4 ガスを流し、ガス流量は0~50[ml/min]まで変化させた。また比較のために、内側管に SiH_4 ガスの代わりに N_2 ガスを流し、ガス流量を0~50[ml/min]まで変化させた。なお、ガス流量の測定時の圧力は1[atm]とした。堆積室内のガス圧は、

図2 N_2/SiH_4 プラズマ中でのプローブ電流の膜堆積時間依存性

Fig.2 Dependence of Probe Current on Film Deposition Time in N_2/SiH_4 Plasma

内側管に流すガス流量によって、3.3~4.3[mTorr]まで直線的に変化した。

本装置の堆積室は、内直径26[cm]の内筒形である。放電管端、すなわち堆積室のフランジの内壁面の位置から堆積室の軸方向への距離を z 、中心軸からの径方向への距離を r と定義した(図1参照)。測定位置は、 z は1.5~25[cm]の範囲で、 r は0~10[cm]の範囲で変化させている。なお、内管端位置はチャンパー内に挿入されておらず、 $z=-1.4$ [cm]の点とした。

3. プローブ測定法

前述のように、 N_2/SiH_4 プラズマのプローブ測定では、プローブ上に SiN 膜が堆積するため、正常な I_p-V_p 特性を得ることは単純にはできない。そこで、筆者等は N_2/SiH_4 プラズマ中では図2のようにプローブ電流が膜堆積時間 t_d とともに直線的に減少する領域があることに着目し、直線外挿をすることにより、膜が堆積していない場合($t_d=0$)に得られる正常な I_p-V_p 特性を得ることができることを明らかにしてきた^[4]。

すなわち、 N_2/SiH_4 プラズマを発生させて、放電開始から一定時間間隔(340[ms])で I_p-V_p 特性を短時間(10[ms])で測定する。取り込んだ I_p-V_p 特性から、あるプローブ電圧におけるプローブ電流の放電時間 t_d 依存性を求める(図2参照)。この図を用いて、放電時間に対するプローブ電流 I_p の減少が直線となる領域より最小自乗法を用いて、放電時間が0秒での、すなわちプローブ上に膜が堆積していないときの正常なプローブ電流値 I_{p0} を算出する。これを異なるプローブ電圧についても行い、正常な $I_{p0}-V_p$ 特性を得る。

さらに、プローブ上に堆積した厚さ45 [nm] の SiN 膜が、プローブに -200 [V] の負バイアスを印加して、電子温度が13,000 [K]、電子密度が 5.0×10^9 [cm⁻³] の純 N₂ プラズマ中で約220秒間イオン bombard を行えば除去できることを明らかにしている^[3]。そこで、一連のプローブ測定ごとに、この条件でプローブ上に堆積した SiN 膜の除去を行うことにより、同じプローブを繰り返し用いている。

図3 電子温度の z 依存性

Fig. 3 Dependence of Electron Temperature on z

4. 測定結果および考察

4.1 電子温度 T_e の空間分布

図3に中心軸上 ($r = 0$ [cm]) の電子温度 T_e の軸方向距離 z 依存性を示す。SiH₄ ガス流量がいずれの場合も、 T_e は z の増加に対して、放電管端 ($z = 0$ [cm]) 付近で急激に減少した後、 $z > 5$ [cm] でほぼ一定となる。 T_e の高い放電管端付近では、内側管を通して流した SiH₄ 分子または外側放電管を通して流出する N₂ 分子と電子との、電離や解離をともし非弾性衝突周波数が高く、 T_e の減少割合が大きい。放電管端から離れ T_e が低下すると、非弾性衝突断面積が小さくなるので、非弾性衝突周波数が減少し、 T_e の減少割合は小さくなる。従って、SiH₄ ガス流量を大きくすると高温部 ($z < 5$ [cm]) で T_e の減少は、よりすみやかに起こることになる。また低温部 ($z > 5$ [cm]) では、SiH₄ ガス流量を大きくしても T_e はほとんど変化しない。

図4に T_e の径方向距離 r 依存性を示す。 T_e は r の増加に対して、 $z = 3$ [cm] では少し減少するが、 $z = 10$ [cm] ではほぼ一定となる。また、SiH₄ ガスを増加させてもこ

図4 電子温度の r 依存性

Fig. 4 Dependence of Electron Temperature on r

図5 電子温度の内側管ガス流量依存性

Fig. 5 Dependence of Electron Temperature on Gas Flow Rate of Inner Tube

の傾向はほとんど変化しない。図3、4より、 $z > 10$ [cm] の空間では、 z 、 r 方向に T_e は均一であることが分かる。

図5に T_e の SiH₄ ガス流量依存性を $\circ$ ($z = 1.5$ [cm])、 $\triangle$ ($z = 5$ [cm])、 $\square$ ($z = 10$ [cm]) プロットで示す。 T_e は、前述のように放電管端付近の $z = 1.5$ [cm] (T_e の高い領域) では SiH₄ ガス流量の増加にともない減少するが、 $z > 5$ [cm] (T_e の低い領域) では SiH₄ ガス流量を増加してもほぼ一定となっている。このことより、図3において $z < 5$ [cm] では2本の曲線とし、 $z > 5$ [cm] では1本の曲線としてある。したがって、SiH₄ 分子の解離のほとんどは、 $z < 5$ [cm] の T_e の高い領域で行われていること

図6 電子密度の z 依存性

Fig. 6 Dependence of Electron Density on z

図7 電子密度の r 依存性

Fig. 7 Dependence of Electron Density on r

が分かる。また、内側管に N_2 ガス(●($z=1.5$ [cm])、▲($z=5$ [cm])、■($z=10$ [cm])プロット)を流して同様の測定を行った。図5から明らかなように両ガスにおいてほとんど変化がないことから、堆積室内において電子を冷却する効果は SiH_4 と N_2 では大きな違いはないことが分かる。

4.2 電子密度 n_e の空間分布

図6に電子密度 n_e の z 依存性を示す。 SiH_4 ガス流量がいずれの場合も、 n_e は z の増加に対して、放電管端付近で急激に減少した後、 $z > 5$ [cm]では、指数関数的に減少する。また SiH_4 ガス流量を変化させても n_e はほとんど変化しないことがわかる。

図8 電子密度の内側管ガス流量依存性

Fig. 8 Dependence of Electron Density on Gas Flow Rate of Inner Tube

図7に n_e の r 依存性を示す。 SiH_4 ガス流量がいずれの場合も n_e は r の増加に対して、 $z=3$ [cm]では減少するが、 z が増加するほど r 方向の均一性は良くなり、 $z=10$ [cm]ではほぼ均一となる。

図8に n_e の内側管ガス流量依存性を示す。内側管に放電ガスと同じ N_2 を流したときは、 z がいずれの場合にも n_e は N_2 ガス流量の増加に対してわずかに増加するが大きな変化はない(黒プロット)。内側管に SiH_4 ガスを流すと、 z がいずれの場合にも n_e はいったん減少するが、その後 SiH_4 ガス流量を増加させるとわずかに増加する(白プロット)。しかしながら図6で述べたのと同様に、 SiH_4 ガス流量を変化させても n_e は全体としては大きな変化はない。

4.3 空間電位 V_o および浮動電位 V_f の空間分布

図9にプラズマ空間電位 V_o および浮動電位 V_f の z 依存性を示す。 V_o は、 z の増加に対して放電管端付近で急激に減少した後、 $z > 5$ [cm]で緩やかに減少する。 V_f は z の増加に対して、全領域で緩やかに減少する。

図10に V_o および V_f の $z=10$ [cm]における r 依存性を示す。 V_o および V_f は r 方向にほぼ均一となることがわかる。

図11(a)、(b)にそれぞれ $z=1.5$ [cm]、 10 [cm]のときのプラズマ空間電位 V_o 及び浮動電位 V_f の内側管ガス流量依存性を示す。 V_o および V_f は、 SiH_4 ガスを加えることによって減少するが、 SiH_4 ガス流量を 10 [ml/min]以上に増加させても、ほとんど変化しない。また、内側管に N_2 ガスを流した場合には、全領域でほとんど変化しない。

プラズマ中で成膜を行う際、基板を絶縁したときに基板とプラズマの間でできるシース電圧は、空間電位と浮動電位の差 $V_o - V_f$ で与えられる。なお、 SiN 膜のような絶

図9 空間電位・浮動電位の z 依存性Fig. 9 Dependence of Space Potential and Floating Potential on z 図10 空間電位・浮動電位の r 依存性Fig. 10 Dependence of Space Potential and Floating Potential on r (a) $z=1.5$ [cm] 図11 空間電位・浮動電位の内側管ガス流量依存性 (b) $z=10$ [cm]

Fig. 11 Dependence of Space Potential and Floating Potential on Gas Flow Rate of Inner Tube

緑性の膜の場合には基板をアースしておいても成膜中の膜表面は絶縁状態にあることになる。従って、イオンは、このシース電圧によって加速され、膜に衝撃を与える。

図12に $V_s - V_f$ の z 依存性を示す。 $V_s - V_f$ は z の増加に対して放電管端付近で急激に減少した後、 $z > 5$ [cm] ではほぼ一定となる。また、 SiH_4 ガス流量を変化させても、ほとんど変化しない。さらに、 $z \geq 10$ [cm] においては、 $V_s - V_f$ は r 方向に均一であることも確認している。これらの結果から、 $V_s - V_f$ は SiH_4 ガス流量にかかわらず、 $z > 10$ [cm] の空間で z 、 r 方向に均一であることが分かる。すなわち、この空間では、膜に与えられるイオン衝撃エネルギーは全膜面上で均一であることが分かる。また、

$z > 10$ [cm] の空間では、図4、7の結果も合わせて考えると、内部的プラズマパラメータが r 方向に均一となるので、均一な SiN 膜が作製できると考えられる。さらに、図6の結果を考慮すると、基板位置を z 方向に変化することにより、イオン衝撃エネルギーは変化させずに、電子密度のみを変化させて、すなわち衝撃を与えるイオンの数のみを変化させて成膜することが可能といえる。

図 12 シース電圧の z 依存性

Fig. 12 Dependence of Sheath Voltage on z

5. まとめ

二重管式同軸線路形マイクロ波プラズマCVD装置の堆積室内における N_2/SiH_4 プラズマのプラズマパラメータを SiH_4 ガス流量を変化させて、シングルプローブ法により測定した。その結果、以下のことを明らかにした。

1. 電子温度は、 z の増加に対して放電管端付近で急激に減少した後、 $z > 5$ [cm] でほぼ一定となる。また、 r の増加に対しては、 $z = 3$ [cm] で緩やかに減少し、 $z = 10$ [cm] では一定となる。すなわち、 $z > 10$ [cm] では電子温度は空間的に均一であると考えてよいことが明らかとなった。

2. 電子温度は、 SiH_4 ガス流量の増加に対して、放電管端付近では減少するが、 $z > 5$ [cm] の空間では、ほとんど変化しない。これは、電子温度の高い放電管端付近では、 SiH_4 が解離されて電子の冷却効果が大いだが、電子温度の低い $z > 5$ [cm] の空間では、非弾性衝突周波数が減少し電子がほとんど冷却されなくなるためである。

3. 電子密度は、 z の増加に対して放電管端付近で急激に減少した後、 $z > 5$ [cm] で指数関数的に減少する。また、電子密度は r の増加に対して減少するが、 z が増加するにしたがい、 r 方向の均一性はよくなり、 $z > 10$ [cm] では r 方向にほぼ均一となる。

4. 基板を絶縁したときのシース電圧 $V_s - V_f$ は、 $z > 10$ [cm] で空間的に一定となる。また、 SiH_4 ガス流量を変化させてもほとんど変化しない。すなわち、成膜中に膜に与えられるイオン衝撃エネルギーは、 $z > 10$ [cm]

では、 SiH_4 流量によらず、かつ、空間的に一定であることが明らかになった。また、この時衝撃エネルギーは約 7.5 [eV] であることを明らかにした。

謝辞 本研究の一部は、文部省科学研究費補助金の助成を受けて行われた。ここに改めて謝意を表する。

(平成7年8月23日受付、平成8年2月5日再受付)

文献

- [1]加藤、加藤、阪本：電気学会放電研究会資料 ED-91-60 (1991)
- [2]加藤、若菜：真空 26 7 (1983) 35
- [3]加藤、臼居、阪本：電気学会論文誌A 112 (1992) 355
- [4]阪本、加藤：電気学会プラズマ研究会資料 EP-91-59 (1991) p. 11
- [5]I. Kato, T. Sakamoto and T. Shimoda: Jpn. J. Appl. Phys., 33 (1994) 307
- [6]加藤、上田、畑中：電気学会論文誌A 106 (1986) 391
- [7]I. Kato, K. Hatanaka and T. Tatsumi: Bull. Sci. Engin. Res. Lab., Waseda Univ., 123 (1989) 1

加藤 勇

(正員) 1944年7月26日生。1973年早稲田大学大学院博士課程修了。同大学助手、専任講師、助教授、1979～81年マニトバ大客員教授、1983年早稲田大学教授、現在に至る。マイクロ波プラズマCVD、光子光学、光子材料等に関する研究に従事。電子情報通信学会、応用物理学会、テレビジョン学会、IEEE会員。

下田 毅

(非会員) 1970年1月9日生。1994年3月早稲田大学大学院理工学研究科電気工学専攻修士課程修了。マイクロ波プラズマに関する研究に従事。現在、日本電気中央研究所勤務。応用物理学会会員。

山岸 俊浩

(非会員) 1970年3月28日生。1994年3月早稲田大学理工学部電子通信学科卒業。同年4月同大学院理工学研究科電気工学専攻修士課程入学、現在に至る。マイクロ波プラズマに関する研究に従事。応用物理学会会員。