プラズマ CVD における発光スペクトルの 放電周波数による変化*

小沼 光晴**・高木 秀雄**・長阪 道雄**

(昭和57年1月4日 受理)

Effects of Discharge Frequency on Emission Spectra
in Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

Mitsuharu KONUMA, Hideo TAKAGI, and Michio NAGASAKA

(ANELVA Corporation, Fuchu-shi, Tokyo)

(Received January 4, 1982)

1. はじめに

プラズマ CVD におけるプラズマの発生には高周波放電が広く使用され、電波法の規制から 13.56 MHz の周波数が一般的である。しかし生成されるプラズマの状態は放電周波数によって著しく異なり、得られる膜の性質も大きく変化する¹⁻³⁾。これまで 13.56 MHz 以外の周波数でなされたプラズマ CVD に関する研究も数多く報告されているが、いずれも異なった装置および実験条件で行われており、装置に与えられた条件内での成膜結果について検討される場合が多く、周波数の違いについてはほとんど言及されていない。著者らは同一の装置を用いて 50 kHz, 400 kHz および 13.56 MHz の周波数でプラズマを発生し、発光分光分析よりプラズマ中の励起種を推定し、振動エネルギーに関する温度を求めて Si-N あるいは a-Si 膜のデポジションの際のプラズマ状態に及ぼす周波数の効果について検討した。

2. 実験方法

プラズマ CVD 装置として外径 300 mm, 高さ 200 mm の反応室内に直径 200 mm のステンレス鋼製電極を平行に配置した日電アネルバ㈱製 PED-301 を使用した。放電条件を Table 1 にまとめて示す。またいずれの場合も電極間隔は 20 mm, サセプター温度は 300°C とした。

発光スペクトルは反応室に設けた石英ガラス窓を通し

て両電極の中心付近からの発光を Jobin-Yvon 社製モノクロメーター H20UV を用いて分光し、浜松テレビ㈱製光電子増倍管 R955 で検出した。モノクロメーターの分解能は 0.25 nm である。

3. 結果と考察

Si-N 膜デポジションの際の $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-N}_2$ プラズマからの発光スペクトルの一例を Fig. 1 に示す。

スペクトルには N_2 分子の電子励起状態間の遷移 ($\text{C}^3\Pi_u\text{-B}^3\Pi_g$) に基づく 2nd positive system, N_2^+ イオンの電子励起状態から基底状態への遷移 ($\text{B}^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$) に基づく 1st negative system, NH 分子の電子励起状態から基底状態への遷移 ($\text{A}^3\Pi\text{-X}^3\Sigma^-$) および H 原子, Si 原子に

Table 1 Discharge condition.

Deposition Product	Si-N	a-Si
Gas Flow Rate (SCCM)		
SiH_4	3.0	4.0
NH_3	15	-
N_2	45	-
Ar	-	20
Pressure (Pa)	67	67
(Torr)	0.5	0.5
R.F. Power (W)	50, 100	5

* 昭和56年11月6日 第22回真空に関する連合講演会で講演 (6Ba-1)

** 日電アネルバ株式会社 (東京都府中市四谷5-8-1)

Fig. 1 Identification for emission spectrum of $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-N}_2$ plasma.

基づく発光⁴⁾が観測された。Fig. 2 に 50 kHz, 400 kHz および 13.56 MHz における $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-N}_2$ プラズマからの発光スペクトルを示す。また Fig. 3 に N_2 , $\text{C}^3\Pi_u\text{-B}^3\Pi_g$, (1-0) 遷移に基づく発光の強度を規格化した場合の主なスペクトルの線強度あるいは帯強度を示す。

13.56 MHz においては N_2 , $\text{C}^3\Pi_u\text{-B}^3\Pi_g$ 遷移に基づく発光が N_2^+ , $\text{B}^2\Sigma_u^+-\text{X}^2\Sigma_u^+$ 遷移に基づく発光よりも強いものに対し、400 kHz においては 392 および 427 nm に見られる N_2^+ , $\text{B}^2\Sigma_u^+-\text{X}^2\Sigma_u^+$, (0-0) および (0-1) 遷移に基づく発光が著しく強くなり、50 kHz においてはさらにこの傾向が顕著となった。

与えられた帯群における振動エネルギー準位 $v'-v''$ 間の遷移に伴う発光の強度 ($I_{em}^{v'v''}$) は次式で示される。

$$I_{em}^{v'v''} = A_{v'v''} \nu_{v'v''}^4 \exp(-E_{v'}/hc/kT_v)$$

ここで $A_{v'v''}$ は Franck-Condon Factor, $\nu_{v'v''}$ は Transition Frequency, $E_{v'}$ は v' におけるエネルギーである。従って $E_{v'}$ に対して $\ln(I_{em}^{v'v''}/A_{v'v''}\nu_{v'v''}^4)$ をプロットすると、ある電子状態における振動エネルギー準位への粒子の分布が Maxwell 分布であれば直線となり、その傾き $-hc/kT_v$ から振動エネルギーに関する温度 (T_v) を求めることができる^{5,6)}。 N_2 , $\text{C}^3\Pi_u\text{-B}^3\Pi_g$, $\Delta v = -2, +1$ sequence について得られた結果はほぼ直線となった。 N_2 分子の $\text{C}^3\Pi_u$ 準位における振動エネルギーに関する温度を Table 2 に示す。

振動エネルギーに関する温度は高周波電力の変化にはよらずほぼ一定の値を示したが放電周波数によって変化し、13.56 MHz よりも 400 kHz あるいは 50 kHz において高くなった。

Fig. 2 Emission spectra of $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-N}_2$ plasma at various frequency.

これらの発光強度および振動エネルギーに関する温度の変化から、13.56 MHz の高周波によって発生したプラズマよりも 400 kHz あるいは 50 kHz の周波数を用いて発生したプラズマ中において、より高い内部エネルギー状態にある N_2 分子が生成しているものと思われる。

a-Si 膜デポジションの際の $\text{SiH}_4\text{-Ar}$ プラズマからの発光スペクトルを Fig. 4 に示す。

スペクトルには SiH 分子の励起状態から基底状態への遷移 ($\text{A}^2\Delta\text{-X}^2\Pi$), H_2 分子, H および Si 原子に基づく発光が認められた。Fig. 5 に $\text{SiH}_4\text{-Ar}$ プラズマからの発光スペクトルの周波数による変化を示す。また Fig. 6 に SiH , $\text{A}^2\Delta\text{-X}^2\Pi$, (0-0) 遷移に基づく Q_1 枝の強度を規格化した場合の主なスペクトルの帯強度あるいは線強度の周波数変化を示す。

Si 原子に基づく線スペクトル (UV43: 288 nm, UV83: 263 nm, UV1: 251~253 nm, UV45: 244 nm, 3: 391 nm) の強度はいずれも周波数が低くなるにつれて増大し、 SiH , $\text{A}^2\Delta\text{-X}^2\Pi$ 遷移に基づく発光の強度はこれとは逆の傾向を示した。また 434 nm に見られる $\text{H}\alpha$ は Si 原子

Fig. 3 Relative intensities on emission spectra of $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-N}_2$ plasma.

Fig. 4 Identification for emission spectrum of $\text{SiH}_4\text{-Ar}$ plasma.

Table 2 Vibrational temperature.

R.F.Power(W)	T_v (K)		
	Frequency (Hz)		
	13.56M	400k	50k
50	2600	3000	3200
100	2700	3000	3000

同様周波数の低下に伴って発光強度が増大した。

これらのことから $\text{SiH}_4\text{-Ar}$ プラズマにおいても 13.56 MHz よりも 400 kHz あるいは 50 kHz の周波数を用いて発生したプラズマ中において SiH_4 の分解が進んでいる様に思われる。

4. ま と め

Si-N および a-Si のプラズマ CVD におけるプラズマ

Fig. 5 Emission spectra of SiH_4 -Ar plasma at various frequency.

状態に及ぼす周波数の効果について発光スペクトルから検討した。その結果 Si-N 膜デポジションの場合 13.56 MHz においては N_2 , $\text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+$ 遷移に基づく発光よりも N_2 , $\text{C}^3\Pi_u - \text{B}^3\Pi_g$ 遷移に基づく発光が強いのにに対し、400 kHz, 50 kHz においては N_2 からの発光が著しく強くなった。また N_2 の振動エネルギーに関する温度は 13.56 MHz, 400 kHz, 50 kHz において各々 2700, 3000, 3000 K であった。a-Si 膜デポジションの場合、13.56 MHz よりも 400 kHz および 50 kHz において Si に基づく発光強度の増大が認められた。

〔文 献〕

- 1) K. Koyama, K. Takasaki, M. Maeda and M. Takagi: *Extended Abstracts of the 160th Meeting of the Electrochemical Society*, Oct. 11 (1981), Denver, p. 738.
- 2) R. H. Bruce and A. R. Reinberg: *Proc. Second Symp. Dry Process*, Oct. 29 (1980), Tokyo, p. 131.
- 3) M.J. Rand: *J. Vac. Sci. Tech.*, **16** (1979) 420.
- 4) R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon: *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman (1976).
- 5) F. Cramarossa, G. Ferraro and E. Molinari: *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **14** (1974) 419.
- 6) R. Bleekrode and W. van Benthem: *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 5274.

Fig. 6 Relative intensities on emission spectra of SiH_4 -Ar plasma.