レーザー解説

レーザー分光法によるプラズマCVD診断

田久保 嘉 隆*

(1987年3月31日 受理)

Plasma CVD Diagnostics by Laser Spectroscopy

Yoshitaka TAKUBO*

(Received March 31, 1987)

Plasma-assisted chemical vapor deposition (CVD) is used to deposit solid films for microelectronic applications. Laser spectroscopic methods should facilitate improved understanding of physical and chemical processes occurring in CVD which, in turn, should lead to the process control and the novel deposition methods. In this paper, laser diagnostic techniques appropriate to spatially-resolved concentration measurements of the species which are the key to CVD process will be reviewed. The review will mainly encompass the Raman spectroscopy and the laser-induced fluorescence spectroscopy. The specific examples of the investigation of CVD process using these techniques are also described.

1. まえがき

半導体プロセスの分野では半導体薄膜の形成、あるいはその微細加工に放電プラズマが広く用いられている。しかしながら膜堆積に至る中間の反応過程については未だ説明されていない点が多く残されている。薄膜形成、あるいはエッチングの過程を制御して、さらに高品質のデバイスを開発する上で反応過程の解析は必須の課題である。

放電プラズマによる薄膜形成(Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition, 以後プラズマCVDと略す)の機構は大略次のように考えられている。例えばシリコン薄膜を作るためにはシランガスを、水素ガス、希ガスを共存気体として放電によって解離させる。生じた中間生成物、 SiH_x ($x=0\sim3$) あるいはそれらのイオ

ンが拡散等で輸送されて基板上に堆積して薄膜反応過程(解離, 反応, 輸送)および基板上での表面反応過程の両方ともが重要な役割を果たしていると予想されている。CVD過程の診断についていえば気相反応に関する検討が先行しており、本稿でも主として気相の診断をとりあげる。気相反応過程を理解するためには、中間生成物の密度(空間分布)およびこれらの反応速度についての情報が最も重要である。同時に解離反応を支配するプラズマ自体の性質、すなわちプラズマの電子密度、電子温度に関する計測も必要である。後者の課題は従来のプラズマ計測の対象と基本的には同じものである。

2. 診断に用いられるレーザー分光法

プラズマCVD診断が検討され始めた初期に

* 東京農工大学工学部応用物理学科 (〒184 小金井市中町2-24-16)

* Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology (2-24-16, Koganei, Tokyo 184)

は中間生成物の検出・同定に質量分析法が広く用いられていた。しかし、例えば中性原子、分子とイオン種の区別が難しい、空間分布測定が困難である等の理由から、これに代るものとして種々の分光分析法が検討されてきた。特にレーザー分光法は感度、分解能に関して従来の分光法にない秀れた特徴をもち、その応用が関心を集めてきた。その中でも放電空間内の反応あるいは基板表面とプラズマとの相互作用を検討する上で空間分解測定が重要視され、特にレーザー励起蛍光法(Laser Induced Fluorescence, LIF)法とラマン分光法が注目されている。

LIF法とラマン分光法は測定対象の点から相補的關係にある。LIF法では原子、分子を共鳴励起し、生じた蛍光を観測する。他方ラマン分光法では通常励起は非共鳴である。従ってLIF法はラマン法に比べて感度が著しく高く、微量の中間生成物の検出に特に有効である。ただし、共鳴遷移を用いるために励起光源の波長可変範囲が問題となる。通常色素レーザーとその高調波を光源とするために対象波長域は近赤外～紫外域となる。CVDプロセスで中間生成物は原子あるいは遊離基であり、これらの多くはエネルギーの低い励起準位を持っており、LIF法の対象となる。他方ラマン分光法では光源波長には制約がなく、全ての分子種が対象となり得る。従ってLIF法では測定が困難で、かつ高密度の分子種、主として原料ガス分子の分析に用いられる。ラマン分光法では自然放出ラマンを用いる通常のラマン分光法とともに、各種の非線形ラマン分光法、特にCARS(Coherent Anti-Stokes Raman Scattering)法が診断技術に応用されている。

LIF法で検出困難な分子種に対して吸収法が有効であり、特に振動・回転遷移を対象とした赤外、マイクロ波域の測定が重要である。大部分の分子は赤外域に振動スペクトルを示すことから、広範囲の分子種を対象とすることが可能である。レーザー光源、検出器の性能向上、あるいは各種変調法の開発に伴って高分解能、高

感度の測定が可能になってきた。その結果数多くの遊離基が検出され、分光学的データが蓄積されてきている。吸収法は検出法としては有力である。ただし空間分解測定の点から診断対象(放電空間の形状等)が限定されることが考えられる。

以上述べたようなレーザー分光法を用いて、CVDプロセスに関与する原子、分子が検出されている。以下に代表的な原料であるシランを例にとってシラン分子とその解離物の検出実験を概観し、さらに具体的なプロセスの診断について述べる*。

3. シランおよびシラン解離物の検出

3.1 Si原子

シランプラズマ中のSi原子の検出はRothら²⁾によって最初に報告された。SiH₄(共存気体、Ar)を高周波(13.6MHz)放電によって解離し、生じたSi原子のLIF($4s^3P \rightarrow 3p^2\ ^3P$ 遷移、 $\sim 252\text{ nm}$)を観測した。彼らは電極間のSi原子の密度分布を測定した。同時に測定したSi原子の発光強度空間分布と比較して、LIF法の空間分解能の秀れていること、特に電極近傍に生じるシースの長さの測定に有効であることを指摘している。

Si原子のLIFに関しては後に述べるように筆者らによる絶対密度測定、あるいは具体的な診断への応用が報告されている。

3.2 SiH遊離基

SiHのLIFはSchmittら³⁾によって詳しく調べられている。彼らはSiH₄の直流パルス放電(パルス幅2ms)を行い、放電遮断後のアフターグロー域でSiHのLIFを観測した。Fig. 1にはSiH $A^2\Delta - X^2\Pi(0, 0)$ の特定の回転線を励起して生じる蛍光スペクトルを示した。この図でSiH₄の圧力が高い場合には直接励起した準位の近傍の回転準位にも分布が生じていること、

* CVDの原料ガスにはシラン以外にも数多くの種類があり、それらの解離生成物の検出実験が報告されている¹⁾。

Fig. 1 Emission spectrum (A) of $\text{SiH}(A^2\Delta - X^2\Pi, 0-0)$ during SiH_4 discharge pulse, and laser-induced fluorescence spectra at SiH_4 pressure of 2.3 mTorr (B) and at 290 mTorr (C) for the excitation of the $Q_1(8.5)$ line.

すなわち回転準位間の分布移乗が起こっていることがわかる。さらに蛍光強度の時間分解測定から SiH_4 分子との衝突による消光過程の速度を求め、また拡散、 SiH_4 分子との反応等についても検討を行っている。

3.3 SiH_2 遊離基

SiH_2 の可視域での吸収は以前 Dobois⁴⁾ によって測定されていた。最近色素レーザーを光源としてより高い分解能の測定が行われた⁵⁾。ここでは SiH_4 を直流放電で解離して SiH_2 を作っている。FM変調法を用いて吸収測定の高感度化を図り、検出限界として $\sim 10^{-6}$ 程度を得ている。Fig. 2 にスペクトルの一部を示す。 $Q_{0,J}(5)$ 回転線で吸収係数は $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ と見積られている。この他にも放電管を色素レーザー共振器内に配置した共振器内吸収法を用いて SiH_2 の検出を行った実験も報告されている⁶⁾。

SiH_2 の LIF に関しては ArF レーザーを用いたフェニルシランの光解離によって生じる SiH_2 を対象とした測定が行われ^{7,8)}、その後赤外多光子解離による試料でも同様の実験が行われた^{9,10)}。放電プラズマ内に生成された SiH_2 の検出は松見

Fig. 2 FM absorption signals from two single rotational lines of the 2-0 vibronic band of SiH_2 .

Fig. 3 Excitation spectra of SiH_2 fluorescence at around 580 nm. (a) and (b) show the spectra for integrating the fluorescence in the first 40 ns and the next 260 ns after the pulsed uv-photodissociation of phenylsilane, respectively.

らによって報告されている¹¹⁾。Fig. 3 には $A^1B_1 - X^1A_1(020) - (000)$ 域の蛍光励起スペクトルを示す。励起準位の寿命は回転準位によって大幅に異なり前期解離の影響が示唆されている^{7,10)}。現在までのところ振動子強度の値については確定的な結論が得られておらず、遊離

Fig. 4 ν_1 Q-band CARS spectra of Si_2H_6 (a) and SiH_4 (b) measured in non-discharge disilane gas flow (○), discharge at rf-power density of 30 mW/cm^2 (+) and at 60 mW/cm^2 (●).

基の絶対密度の測定法が確立していない。

SiH_2 は後述のように密度が高い場合にはラマン分光法でも検出されている¹²⁾。

3.4 SiH_3 遊離基

気相を対象とした分光研究は皆無に近かったが、ごく最近赤外半導体レーザーを光源とした吸収測定で ν_2 -バンドのスペクトルが観測された¹³⁾。電子遷移に関しては CH_3 遊離基との対比から紫外域($\sim 250\text{ nm}$)に遷移が予想されているが、LIF等の観測は報告されていない¹⁴⁾。

3.5 SiH_4 分子, Si_2H_6 分子

原料のシラン分子の検出にはラマン分光法が用いられている。Hataら^{15,16)}はCARS法を用いて SiH_4 , Si_2H_6 のラマンスペクトルを観測した。Fig. 4には Si_2H_6 ガスの高周波放電中の Si_2H_6 , および Si_2H_6 の分解で生じた SiH_4 のスペクトルを示した。分子密度は密度の既知の試料を用いて比較法で求めることができる。後に述べるように、彼らは放電中の Si_2H_6 の分解反応過程を調べている¹⁶⁾。またスペクトル形状から振動・回転準位分布を求めガス温度を決定している¹⁷⁾。

高周波放電電力が大きな場合(1 W/cm^2), SiH_4 の解離で生じた SiH_2 のCARS信号(ν_1 Q-バンド)が観測されている¹²⁾。 SiH_4 のCARS信号強度との比較から、散乱断面積が両者で同じと仮定して、 SiH_2 の密度は SiH_4 のその約 $1/30$ ($1.7 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$)になると推定している。

3.6 Si原子の絶対密度測定

プラズマCVD過程について定量的な議論を行う上では中間生成物の絶対密度の情報は不可欠である。筆者らはSi原子を対象にLIFによる絶対密度測定を行ってきた^{18,19)}。Si原子は膜堆積の主要な前駆物質ではないと予想されている。しかしながら基本的な分光データが豊富であり、診断のためのプローブとしては重要な中間生成物である。

絶対密度はLIFの絶対強度より決定できる。絶対強度の測定には蛍光検出系の絶対感度を知ることがあり、ここでは散乱断面積が既知のガスのレーリー散乱を利用する²⁰⁾。また共存気体との衝突による蛍光の消光過程、および偏光解消の効果を考慮する必要がある。本実験では直流グロー放電で SiH_4 (共存気体, Ar, He)を解離して、生じたSi原子のLIF強度を測定した。また消光過程の速度を求めるために時間相関単一光子計数法を用いて蛍光寿命を測定した。蛍光寿命(4.3 ns)は共存気体圧力を約1桁変化させても変わらないことから、共存原子、分子との衝突による消光過程は無視できることを確認した。蛍光は、一般には励起光の偏光状態、観測方向に依存して固有の偏光特性を示す。共鳴蛍光に関する理論²¹⁾に基づいて具体的に偏光度を計算することができる。本実験で測定された偏光度は偏光解消過程を無視できるとした計算結果と一致することが確かめられた。

以上述べた蛍光寿命、偏光度、および蛍光強度の測定より原子密度を決定した。Fig. 5には電極間の中心軸方向の密度分布を示した。この図ではSi原子の発光強度の絶対測定から求めた励起準位Si原子の分布も示されている。基底、励起原子の密度はともに負グロー領域で極大と

Fig. 5 Density distribution of Si atom in the ground state $3p^2\ ^3P_2$ and in the excited state $4s\ ^3P_1$ in the SiH_4 dc-discharge.

なり、ファラデー暗部で減少する。励起原子は陰極降下部で減少する（他の希ガス原子、イオンの発光と同様）。他方基底準位 Si 原子は陰極近傍にも存在する。後者の陰極近傍での分布は、現在のところ堆積膜からのスパッタリング、あるいは放電空間に固有の要因によることが示唆されているが¹⁹⁾、さらに詳しい検討が必要である。

4. プラズマ CVD 診断

前節までにレーザー分光法によるシラン、あるいはシラン解離物の検出について述べてきた。ここではこれらの検出法を用いた CVD 過程の解析について紹介する。

前節に述べたようにラマン分光法によって Si_2H_6 、あるいは SiH_4 の密度を測定することができる。Hata ら¹⁶⁾は密閉容器中の Si_2H_6 を放電解離して、放電開始後の Si_2H_6 、 SiH_4 の密度の時間変化を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。 Si_2H_6 の減少に伴って SiH_4 が生成していくことがわかる。種々の放電電力のもとで SiH_4 の生成

Fig. 6 Time evolution of disilane (a) and silane (b) CARS-signal intensity in a closed disilane discharge. The pressure before discharge is 120 m Torr, and the rf-power density is 4.7 mW/cm².

速度 v_1 と Si_2H_6 の分解速度 v_2 を測定した結果、 v_1 は v_2 の 2 乗に比例することを見出した。この結果は SiH_4 の生成には電子衝突による Si_2H_6 の解離で直接 SiH_4 が生成する過程以外の過程が寄与していることを示している。

Matsumi ら²²⁾は LIF 法を用いて SiH_4 高周波放電中の SiH 遊離基を検出して、その密度の放電電力、 SiH_4 ガス圧力、流量に対する依存性を調べた。 SiH 密度（相対値）は発光強度から求められた励起準位 SiH^* と同様に放電電力に比例していることから、いずれも一電子解離反応過程で生じていることが確かめられた。 SiH 密度は SiH_4 ガス圧力とともに減少し、他方 SiH^* 密度はほとんど変化しない。従って SiH に関し

ては SiH_4 との反応でその密度が減少する、他方 SiH^* の寿命(放射寿命)が短いために SiH^* の密度には反応がほとんど影響していないと推測されている。

プラズマCVD過程について、その気相反応過程に限定しても、未だ総合的なモデルは発表されていない。励起源としての放電プラズマ自体に関して不明な点が多い、また電子衝突過程(解離、反応過程)に関するデータが少いことが理論的解析を困難にしている。一方従来から用いられている熱励起によるCVDについてはシミュレーションによる検討が活発に行われてきた。多くの場合熱化学論に基づいて反応過程、中間生成物の輸送過程が解析されている。ごく最近 Breiland ら^{23,24)}によってCVD過程を対象にしてレーザー分光による診断と、その結果に基づくモデルの検討が行われた。CVD過程の気相反応にのみ対象を限定しているが、総合的なモデルを中間生成物の検出実験によってテストする点で注目値する。彼らは加熱基板温度600～1000℃の領域で各種共存気体のもとで SiH_4 の分解を調べた。自然放出ラマンを用いたラマン分光法によって SiH_4 分子密度を、またLIFによって Si 、 Si_2 の密度、空間分布を測定した。Fig. 7には SiH_4 の密度分布を示した。分布形状はColtrinらのモデル²⁵⁾に基づく理論値によく一致している。加熱基板からの距離に依存して密度は大きく変化している。このような形状の特徴はガス圧力が高いために生じる温度勾配を反映したものである。(～数Torrの低圧域ではほぼ一様の分布が得られている。) Fig. 8には Si 密度(相対値)の実測値、理論値を示した。 SiH_4 の場合と同様に温度勾配に起因して高さ方向に大きな密度変化がみられる。また温度の上昇に伴って極大を示す位置が高くなる特徴も理論で説明されている。 Si_2 についても同様に実験と理論の比較がなされている。さらに H_2 添加効果等を検討して全体としてモデルはかなり信頼性のあるものとしている。

豊島ら^{26,27)}はLIF法を用いて励起種CVDの反応過程を検討した。励起種CVD法では原料

Fig. 7. SiH_4 density vs height above the susceptor during silicon deposition from SiH_4 in He (total pressure, 625 Torr) for a series of susceptor temperature.

Fig. 8. Si atom density vs. height above the susceptor for a series of susceptor temperature (0.71 Torr SiH_4 in 625 Torr He). The experimental data give the relative density only.

ガス分子の解離に放電で生成した活性種、例えばH原子、準安定状態 Ar^* 原子等を用いる。放

Fig. 9 Schematic diagram of reaction cells.

Fig. 10 Laser-induced fluorescence intensity of Si atom (a) and deposition rate of silicon film (b) vs. distance from the reaction chamber.

電プラズマ中の反応に比較して励起源を限定し、反応過程を単純化できることを想定している。

Fig. 9のように放電部で活性種を作り反応室へ導く。反応室では原料ガスとの混合、反応を行う。混合後に起きる反応を追跡するために混合部から離れた位置でSi原子、SiH、Si₂遊離基のLIFを観測した。

Fig. 10には一例としてSi原子のLIF信号強

度と混合部からの距離dの関係を示した。図には比較のためにシリコン膜の堆積速度についても示した。距離の増加に伴って信号強度、堆積速度ともに減少する。ただしSi密度の減少の割合は速度のそれに比較して大きい。このような傾向はSiH、Si₂でも共通に認められた。彼らはこの結果から、仮りに混合部に近い位置でこれらの中間生成物が膜堆積に寄与していても、通常製膜を行う距離(～8 cm)ではその寄与は小さいことを示唆している。Si原子については前節に述べた方法で絶対密度を求めることができる。彼らは信号強度の大きな領域で～10¹⁰ cm⁻³と見積もっている。膜堆積速度は1 Å/sであり、このような堆積速度に必要な中間生成物の密度は10¹² cm⁻³程度であり、従ってSi原子は膜堆積にはほとんど関与していないと結論づけている。

5. まとめ

プラズマCVD診断へのレーザー分光法の応用について述べた。現在までにCVD過程において重要視されている各種中間生成物の検出実験が行われて分光学的データが蓄積されつつある。本稿ではふれなかったが、これら生成物の反応素過程、特にその速度に関してもレーザー分光法によって信頼性のあるデータが得られてきている。CVDの具体的診断はごく初歩的段階にある。先述のようにプラズマ過程については総合的なモデルを議論する段階には至っていないと考えられる。このような現状では対象を限定した個別の解析を積み重ねていく必要がある。レーザー分光法がプロセス解析の上で今後ますます応用されていくことを期待したい。

参考文献

- 1) 例えば、橘 邦英: 応用物理 **53** (1984) 606.
- 2) R.M. Roth, K.G. Spears, and G. Wong: Appl. Phys. Lett. **45** (1984) 28.
- 3) P.M. Schmitt, P. Gressier, M. Krishnan, G. de Rosny, and J. Perrin: Chem. Phys. **84** (1984) 281.
- 4) I. Dubois: Can. J. Phys. **46** (1968) 2485.
- 5) J.M. Jasinski, E.A. Wittaker, G.C. Bjorklund, R.W. Dreyfus, R.D. Estes, and R.E. Walkup:

- Appl. Phys. Lett. **44** (1984) 1155.
- 6) J.J. O'Brien and G.H. Atkinson: Chem. Phys. Lett. **130** (1986) 321.
- 7) G. Inoue and M. Suzuki: Chem. Phys. Lett. **105** (1984) 641.
- 8) G. Inoue and M. Suzuki: Chem. Phys. Lett. **122** (1985) 361.
- 9) D.M. Rayner, R.P. Steer, P.A. Hackett, C.L. Wilson, and P. John: Chem. Phys. Lett. **123** (1986) 449.
- 10) J.W. Thoman Jr. and J.I. Steinfeld: Chem. Phys. Lett. **124** (1986) 53.
- 11) 松見, 吉川, 林, 小宮: 第46回応用物理学会講演会予稿集, (1985年10月) P. 10.
- 12) N. Hata, A. Matsuda, and K. Tanaka: J. Non-Cryst. Solids **59-60** (1983) 667.
- 13) C. Yamada and E. Hirota: Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 923.
- 14) 井上: 私信.
- 15) N. Hata, A. Matsuda, K. Tanaka, K. Kajiyama, N. Moro, and K. Sajiki: Jpn. J. Appl. Phys. **22** (1983) L1.
- 16) N. Hata, A. Matsuda, and K. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) 108.
- 17) N. Hata, A. Matsuda, and K. Tanaka: Proc. Int. Ion Engin. Con. ISLAT '83 and IPAT '83, Kyoto, 1983, p. 1457.
- 18) 田久保, 臼井, 山本: 第32回応用物理学連合講演会予稿集, (1985年, 3月) P. 453.
- 19) 田久保, 山本: 第4回プラズマプロセッシング研究会資料 (1987年1月) P. 197.
- 20) M. Hamamoto, M. Maeda, K. Muraoka, and M. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) 1909.
- 21) 例えば, A. Corney: *Atomic and Laser Spectroscopy* (Clarendon Press, Oxford, 1977) Chp. 15.
- 22) Y. Matsumi, T. Hayashi, H. Yoshikawa, and S. Komiya: J. Vac. Sci. Technol. **A4** (1986) 1786.
- 23) W.G. Breiland, M.E. Coltrin, and P. Ho: J. Appl. Phys. **59** (1986) 3267.
- 24) W.G. Breiland, M.E. Coltrin, and P. Ho: J. Appl. Phys. **60** (1986) 1505.
- 25) M.E. Coltrin, R.J. Kee, and J.M. Miller: J. Electrochem. Soc. **131** (1984) 425.
- 26) 豊島, 伊藤, 松見, 小宮: 第46回応用物理学会予稿集 (1985年10月) P. 754.
- 27) 豊島, 荒井, 松田: 第4回プラズマプロセッシング研究会資料 (1987年1月) P. 255.