

ECR プラズマによる a-Si:H 膜の高速成膜用反応装置 と生成膜の赤外吸収スペクトラムの簡易定量分析法

青 木 彪* 加 藤 静 一*
渡 部 明 美** 武 邦 明**

ECR Plasma Reactor for High Rate Deposition of a-Si:H Films and a Simple Quantitative Analysis of their Infrared Absorption Spectra

Takeshi AOKI, Seiichi KATOH
Akemi WATABE, Kuniaki TAKE

A novel microwave plasma reactor for high rate deposition of a-Si:H films is described with a special attention paid on decreasing plasma maintenance power. The reactor is a coaxial-line type composed of stainless inner conductor and mesh outer conductor covering a quartz tube. Secondary electron emission and ECR effects decrease drastically the plasma maintenance power. Furthermore simple quantitative analysis of infrared absorption spectra of the a-Si:H films is presented also. This is basically the deconvolution of the spectra to two Gaussian functions, using least square method, but it contains analytic solutions, in part, to decrease CPU time.

1. はじめに

マイクロ波プラズマはガスの解離率及びイオン化率が高いこと、電子温度がガス温度に比べ高いこと、比較的高い圧力に於てもグロー放電が維持されることなどの理由のため、モノシラン (SiH₄) ガスのマイクロ波グロー放電は水素化アルモフェス・シリコン (a-Si:H) 膜の高速成膜法の一つとして期待されている¹⁾。Mejia らはすでに Ar 希釈 SiH₄ ガスのマイクロ波グロー放電により、20 Å/s 程度の a-Si:H 膜の成膜速度を得ている²⁾。これは通常の 13.5 MHz の高周波電源を用いた RF

放電による a-Si:H 膜生成の速度 1~5 Å/s に比べれば確かに速いが、工業的に要求されている速度に及ばない。暗導電率に対する光導電率の比で表わされる光電特性も AM-1 (100 mW/cm²) の光照射下で 3 桁程度と良好ではない。一方 RF プラズマを金属メッシュで囲んでプラズマ・ポテンシャルを制御した高速成膜法で得られる 60 Å/s や³⁾、ジシラン (Si₂H₆) を用いた方法に比べても劣っている⁴⁾。我々も 2.45 GHz 矩形導波管のマイクロ波進行方向に石英管を挿入して、H₂ 希釈 SiH₄ ガスのプラズマにより a-Si:H 膜を堆積させたが、Mejia らと同程度の光電特性の微結晶相を含んでいる a-Si:H 膜しか得られなかった⁵⁾。理由はつぎのように考えられる。マイクロ波帯のような高い周波数では電子の質量による慣性の効

* 電子工学科

** 電子工学科 昭和 60 年度 4 年次生
昭和 60 年 9 月 25 日受理

果が無視できなくなり、電子速度の位相がマイクロ波電界に対して遅れることにより、マイクロ波による電子の加速能率が下り、電子エネルギーを上げることが難しくなる⁶⁾。従って放電を維持するにはマイクロ波電力密度の増加を必要とし、プラズマの電子温度だけでなくガス温度を高めてしまい、ガス温度に対して高い電子温度が得られるというマイクロ波プラズマの特徴を損う。また成膜中の a-Si:H に強いマイクロ波電界が加わり試料の加熱をはじめ光電特性に何らかの影響を与える可能性がある。以上のような難点を避けるため我々は同軸線路形マイクロ波反応炉を考案し、ステンレス中心導体による 2 次電子放出と電子サイクロトロン共鳴 (ECR) を利用して、放電維持電力を下げ、最高成長速度 250 \AA/s で 4 桁以上の光電特性を持つ a-Si:H 膜の生成に成功したのでその成膜技術を本論文の 2 で述べる⁷⁾。また a-Si:H 膜の膜質評価法の一つとして赤外分光法がある。a-Si:H ではとくに 2000 cm^{-1} 附近での SiH 結合の伸縮モードによる吸収が顕著である。2090 cm^{-1} 附近に固有振動数を持つ SiH₂ 結合の伸縮モードによる吸収も含んでいる。SiH₂ 結合数/SiH

結合数(以下 (SiH₂)/(SiH) と略す)が大きいと光電特性が悪いという相関があるので、この比を調べるのは有意義である。これには高分解能のフーリエ変換分光法によって a-Si:H 膜の 2000 cm^{-1} 附近の吸収スペクトラムをとり、最小自乗法によって SiH, SiH₂ さらに SiH₃ 結合の吸収スペクトラムなどの複数のスペクトラムに deconvolute する方法がある⁸⁾。本論文の 3 ではこのような大がかりな方法によらず、分散形分光光度計で得られた a-Si:H 膜の透過率のデータから小形電子計算機で短時間に (SiH₂)/(SiH) の値を得る方法を述べる。

2. ECR プラズマによる a-Si:H 成膜装置

ECR マイクロ波プラズマを用いた a-Si:H 膜は図 1 のような構造で外導体としては直径 30 mm の石英管の外壁にマイクロ波用金属メッシュ (LASTOMERICS Ltd.) を用い、内導体として直径 3.5 mm のステンレス棒 (SUS 304) を採用して同軸線路を構成している。従来のマイクロ波放電法では反応室が空洞共振器や導波管中にあるため、プラズマの観測や基板加熱が容易でなかつ

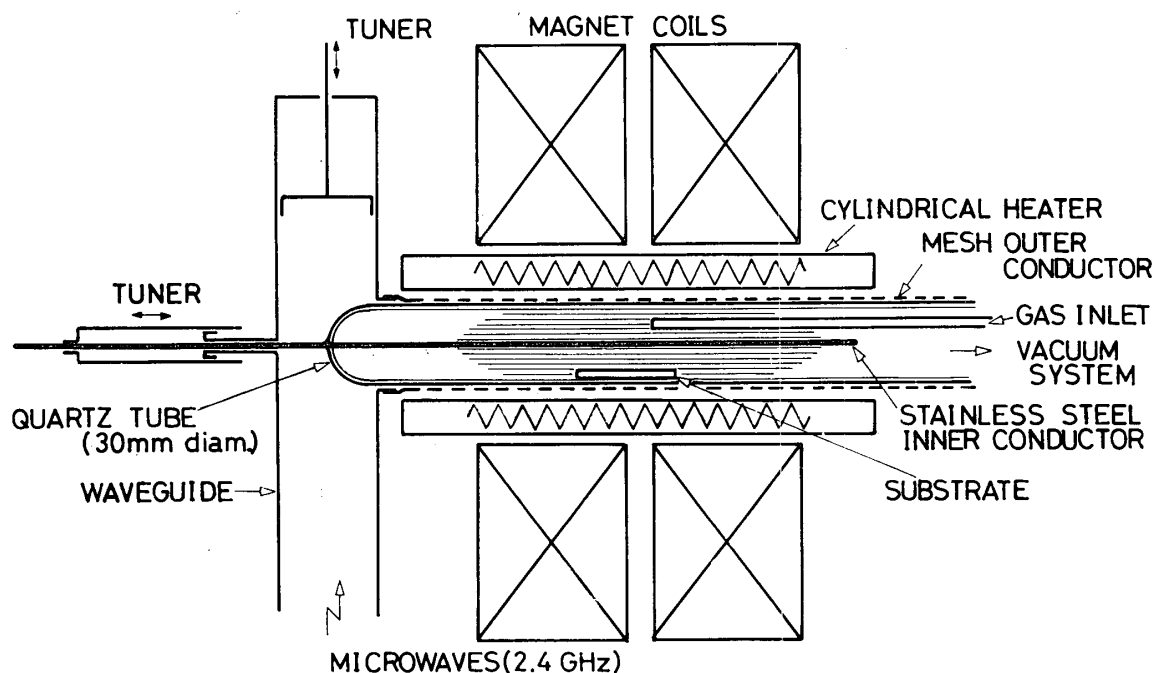


図 1 同軸形 ECR プラズマ反応装置

たが、外導体に金属メッシュを用いることでこの問題が解決された。プラズマすなわち陽光柱の状態を直接観測することで、反射電力測定や光ファイバーなどの間接的な手段によらずその状態が把握でき、整合器や磁界などによって完全な調整が可能になった。外導体としての金属メッシュと石英管を介して、同心の円筒形ヒータにより 400°C までのホット・ウォール基板加熱ができ、マイクロ波の伝搬に影響を及ぼすヒータなどの金属物を反応管内に挿入する必要がなくなった。また構造上基板をプラズマに接近して置くことができ、反応ガスのラジカル種の寿命を考慮するとこの構造は高速成膜に有利である。外導体として金属メッシュを用いたことは軽微な改良と思われがちだが、以上のように極めて重要である。反応管を同軸型とし内導体に金属を用いたことでプラズマが内導体に接触すること、内導体附近は構造上集中電界が生ずることなどにより、イオン及び電子衝撃による二次電子は放電電力の低下に役立つ。一方シース静電容量は電極の表面積に比例するため、RF プラズマでは小面積の電極を使用するとこの容量によるインピーダンスのため、プラズマへの電力伝達効率が悪くなる。しかしマイクロ波帯ではそのインピーダンスは低く、中心導体の表面積が小さくてもプラズマへの電力供給へはさして影響しない。

マイクロ波源は電子レンジ用マグネトロンを使用し、陽極電源として可変安定化定電流源を用いているので、マイクロ波電力を数百 mW から数百 W まで安定に制御できる⁵⁾。導波管から同軸型線路への変換は通常の 2 つのショート・プランジャを用いた同軸導波管変換器の構成で、方向性結合器から取り出された反射電力が最低になるようにこの 2 つのチューナを調整しプラズマとの整合をとる。反応管と同軸の電磁石によりマイクロ波電界と垂直に磁界を印加して、その大きさを ECR の磁界 (2.4 GHz では約 860 Gauss) にすると、電子は他の粒子 (中性粒子, イオン, 電子など) と衝突するまで常にマイクロ波電界によ

て加速される。従って ECR ではプラズマのマイクロ波吸収が強まる。図 2 は横軸を外部磁界、縦軸をプラズマの放電維持電力 (圧力 67 Pa, 総流量 100 sccm の H₂ 希釈 10% SiH₄ ガス・プラズマについて) としているが、磁界が ECR 磁界に達すると、放電維持電力は著しく減少する。反応炉を同軸型にしたこと、ECR を採用したことで、放電維持電力は石英管を導波管に挿入した場合の 15 W⁵⁾ から 0.14 W に下った。以上のごとく放電電力は大幅に減少し、マイクロ波プラズマの特徴である高い解離率とイオン化率を維持したままで、ガス温度及び基板温度の上昇による生成膜の過剰水素放出の問題が解決された。また一般の RF プラズマによる膜と同様に基板温度による表面反応の制御が可能になった。

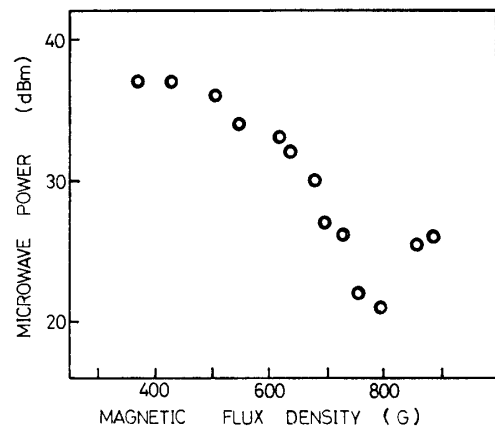


図 2 放電維持電力の磁場依存性
(H₂ 希釈 10% SiH₄ ガス, 67 Pa, 100 sccm, 室温)

ガス系統と排気系は図 3 のようになっており、純 SiH₄ と H₂ はそれぞれ独立のマスフロー・コントローラ (MFC) により総流量、濃度比を制御され混合後直径 6 mm の石英管にて反応炉中に供給される。反応ガス圧力はメカニカル・ブースタ直前の並列のニードル・バルブとストップ・バルブにより排気速度を変化して制御している。反応管は反応前にあらかじめベーキングしながら逆拡散の少ない拡散ポンプにより 7×10^{-4} Pa まで排気している。SiH₄ は空気との接触により自然発火し SiO₂ の微粉体となるため、配管材には安定で強固な SUS 316 ステンレス鋼を用い、リー

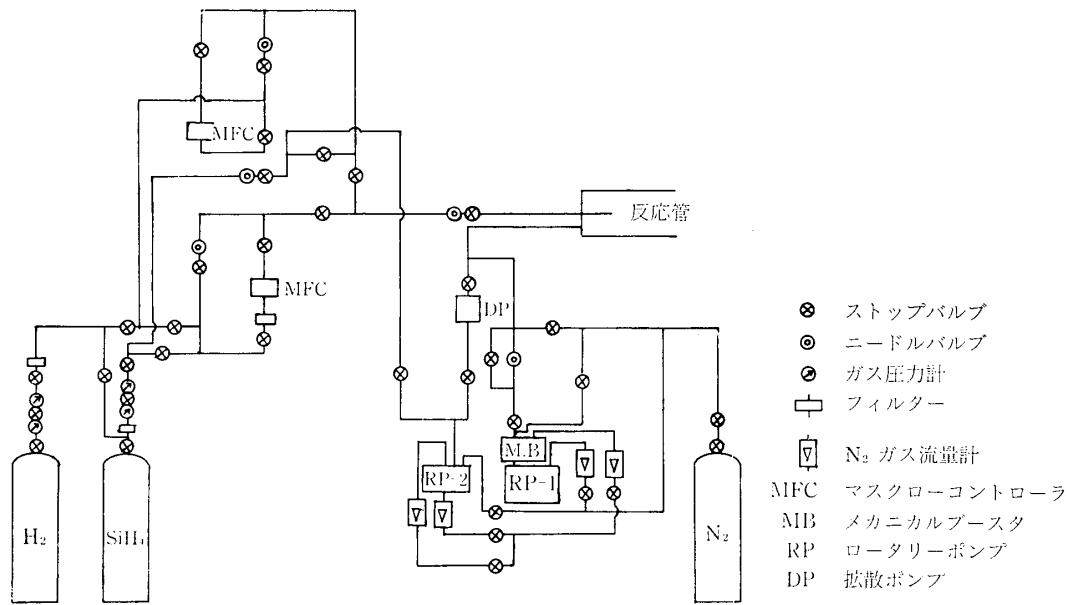


図 3 反応装置のガス系統及び排気系

ク量を $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{l/s}$ 以内とし、 H_2 によるパージをくり返し行い SiH_4 と空気や水蒸気との接触を防止している。 SiH_4 を含む排気ガスは油回転ポンプのガスバラスト及び排気口で N_2 ガスで希釈され、 H_2O シャワーによるスクラバーにより SiO_2 と H_2 に分解し外部に廃棄している。

3. 赤外吸収スペクトラムの定量分析

赤外吸収測定用の試料は比抵抗 $100 \Omega \text{ cm}$ 程度、厚さ 0.5 mm の両面研磨された大きさ $1 \times 2 \text{ cm}^2$ のシリコンを基板とし、2. で述べた反応炉で a-Si:H 膜を堆積する。シリコンを基板とする理由は屈折率が a-Si:H 膜のそれに近くし、2 層の境界での反射が少なく吸収データの解析が複雑になる多重反射が避けられることである。分散形赤外分光光度計 (日本分光 A 202) の試料側にこの試料を、参照側に同じウェーハのシリコン基板だけを設置して、透過率 T を測定する。このデータから a-Si:H 膜の吸収係数 α を式、

$$T = \frac{4 T_0 e^{-\alpha d}}{(1 + T_0)^2 - (1 - T_0)^2 e^{-2\alpha d}} \quad (1)$$

から求める。ここで d は a-Si:H の膜厚で表面粗さ計 (Kosaka Lab. SE-3 A) で測定した。また T_0 はシリコンの 2000 cm^{-1} 附近での透過率で 0.54 を

用いた。これより各波数に対して α を求めれば吸収スペクトラムが得られるが、目的の伸縮モード以外に background absorbance があり、これを通常の経験的な base-line method でとり除く⁹⁾。我々はこの方法のうち接線法を採用した⁷⁾。得られた吸収係数 $\alpha(x_i)$ ($i=1, 2, \dots, n$) の n ケのデータを波数 x_i に対してプロットすれば、その概形は $(\text{SiH}_2)/(\text{SiH}) < 1$ の場合は図 4 のようになり、 $x=a$ (2000 cm^{-1}) 附近に SiH 結合伸縮モードのピークを持ち、 $x=b$ (2090 cm^{-1}) 附近に SiH_2 結合伸縮モードによる shoulder を持つ。デ

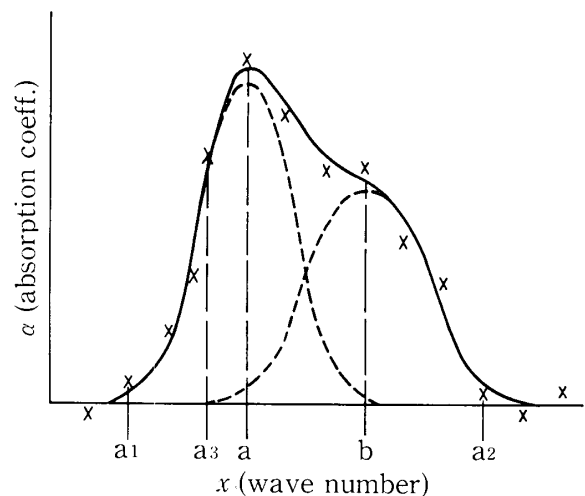


図 4 赤外吸収スペクトラムの概形

一タ $\alpha(x_i)$ が2つのガウス分布関数の1次結合,
 $A \exp\{-\Gamma_A(x-a)^2\} + B \exp\{-\Gamma_B(x-b)^2\}$
 (2)

で表わされるように最小自乗法で A, B, Γ_A, Γ_B を求める. この際次の3つのステップを計算するのであるが, はじめの2つのステップは求める値が解析解として explicit に得られるので, 計算速度が速く, また STEP 3 の逐次近似の回数を減らすことに役立つ.

STEP 1. a_1 を $\alpha(a_1) > 0$ となるような波数 x_i の下限とするととき区間 $[a_1, a]$ で $\alpha(x) \approx A \exp\{-\Gamma_A(x-a)^2\}$ となるような A, Γ_A を求める. 対数をとって,

$$U = \int_{a_1}^a \{\ln \alpha(x) - \ln A + \Gamma_A(x-a)^2\}^2 dx \quad (3)$$

を最小にする A, Γ_A は

$$\begin{aligned} \Gamma_A &= -\frac{45}{4(a-a_1)^5} \int_{a_1}^a (x-a)^2 \ln \alpha(x) dx \\ &+ \frac{15}{4(a-a_1)^3} \int_{a_1}^a \ln \alpha(x) dx, \quad (4) \\ \ln A &= \frac{1}{a-a_1} \int_{a_1}^a \ln \alpha(x) dx + \frac{\Gamma_A}{3} (a-a_1)^3 \end{aligned} \quad (5)$$

で与えられる. ここで $\alpha(x)$ の入った積分は, $\alpha(x)$ が離散的なデータであるので, 数値積分となる.

STEP 2. STEP 1 で得られた A, Γ_A を用いて $f(x_i) = \alpha(x_i) - A \exp\{-\Gamma_A(x_i-a)^2\} > 0$ となるような x_i の下限 a_3 , 上限 a_2 を求める. 次に $f(x) \approx B \exp\{-\Gamma_B(x-b)^2\}$ となるような B, Γ_B を STEP 1 の場合と同様に上式の対数をとって最小自乗法で求めると,

$$\begin{aligned} \Gamma_B &= \left\{ -\int_{a_3}^a F(x) (x-b)^2 dx \right. \\ &+ \left. \frac{1}{3} \frac{(a_2-b)^3 - (a_3-b)^3}{a_2-a_3} \int_{a_3}^{a_2} F(x) dx \right\} \\ &/ \left[\frac{1}{5} \{(a_2-b)^5 - (a_3-b)^5\} \right. \\ &- \left. \frac{1}{9} \cdot \frac{\{(a_2-b)^3 - (a_3-b)^3\}^2}{a_2-a_3} \right] \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln B &= \frac{1}{a_2-a_3} \int_{a_3}^{a_2} F(x) dx \\ &+ \frac{\Gamma_B}{3} \cdot \frac{(a_2-b)^3 - (a_3-b)^3}{a_2-a_3} \quad (7) \end{aligned}$$

ここで $F(x) = \ln [\alpha(x) - A \exp\{-\Gamma_A(x-a)^2\}]$ である.

STEP 3. STEP 1, 2 で得られた2つのガウス関数の1次結合に於て A を $A + \Delta A$, B を $B + \Delta B$, Γ_A を $\Gamma_A + \Delta \Gamma_A$, Γ_B を $\Gamma_B + \Delta \Gamma$ とおき, 代数方程式に於るニュートンの方法と最小自乗法の組み合わせで近似の精度を上げる. すなわち Δ のついた量は元の量に対して十分小さいとして, 第1近似で (2) 式を展開すると

$$\begin{aligned} \alpha(x) &\approx A \exp\{-\Gamma_A(x-a)^2\} \\ &+ B \exp\{-\Gamma_B(x-b)^2\} + \{\Delta A \\ &- \Delta \Gamma_A(x-a)^2\} \exp\{-\Gamma_A(x-a)^2\} \\ &+ \{\Delta B - \Delta \Gamma_B(x-b)^2\} \exp\{-\Gamma_B(x-b)^2\} \end{aligned} \quad (8)$$

が得られる. さらに最小自乗法で微小量 $\Delta A, \Delta B, \Delta \Gamma_A, \Delta \Gamma_B$ を求め, 次にこれをくり返して逐次近似を行う. ガウス関数の面積より

$$(\text{SiH}_2)/(\text{SiH}) = \frac{B}{A} \sqrt{\frac{\Gamma_A}{\Gamma_B}} \quad (9)$$

また水素含有率 C_H も

$$C_H \propto \frac{A}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\Gamma_A}} + \frac{B}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\Gamma_B}} \quad (10)$$

で与えられる. 図5は $(\text{SiH}_2)/(\text{SiH}) = 0.29$ の場合であって, 近似曲線は33ケのデータ点によく一致する. 計算は VAX 11/730 で行ったが, 表1に STEP 3 を4回くり返した場合と12回の場合について4ケのパラメータの相対誤差, 計算時間を記す. STEP 3 を12回くり返すことによって, 計算時間はわずか5秒の差で, 4回の場合に比べる各パラメータはおおよそ1桁精度が上ることを示している. 図6は $(\text{SiH}_2)/(\text{SiH}) = 0.87$ の場合で近似曲線とデータのずれが 2090 cm^{-1} 附近で大きくなる. 点線は SiH_2 伸縮モードのピーク b を 2075 cm^{-1} にづらした場合で, 近似曲線とデータの一致は著しく良くなる. いず

表 1

	データ数	STEP 3 の回数	$b(\text{cm}^{-1})$	$\frac{\Delta A}{A}$	$\frac{\Delta \Gamma_A}{\Gamma_A}$	$\frac{\Delta B}{B}$	$\frac{\Delta \Gamma_B}{\Gamma_B}$	計算時間(s)	$\frac{(\text{SiH}_2)}{(\text{SiH})}$
図 1	33	4	2090	0.8×10^{-2}	0.5×10^{-2}	0.3×10^{-1}	0.2×10^{-1}	35	0.29
		12	2090	0.5×10^{-3}	0.4×10^{-3}	0.2×10^{-2}	1×10^{-2}	40	0.29
図 2	36	4	2090	0.2×10^{-4}	0.3×10^{-4}	0.3×10^{-4}	1×10^{-4}	35	0.87
		5	2075	0.3×10^{-5}	1×10^{-5}	0.3×10^{-5}	0.4×10^{-5}	35	0.91

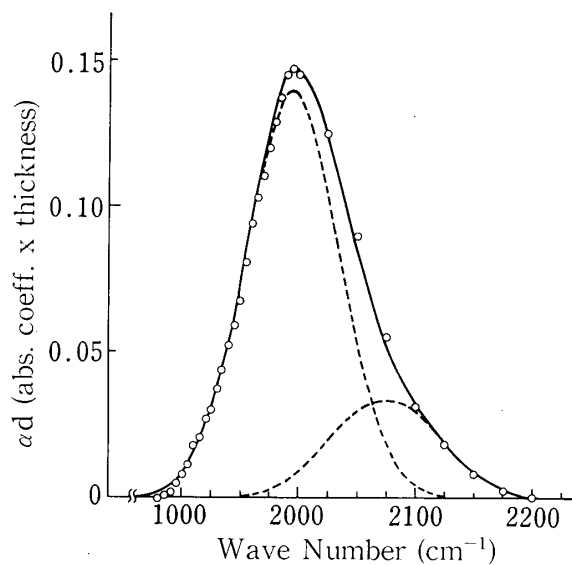


図 5 赤外吸収スペクトラム, $(\text{SiH}_2)/(\text{SiH}) = 0.29$ の場合, 実線は近似曲線, 点線は 2 つに分解されたガウス曲線

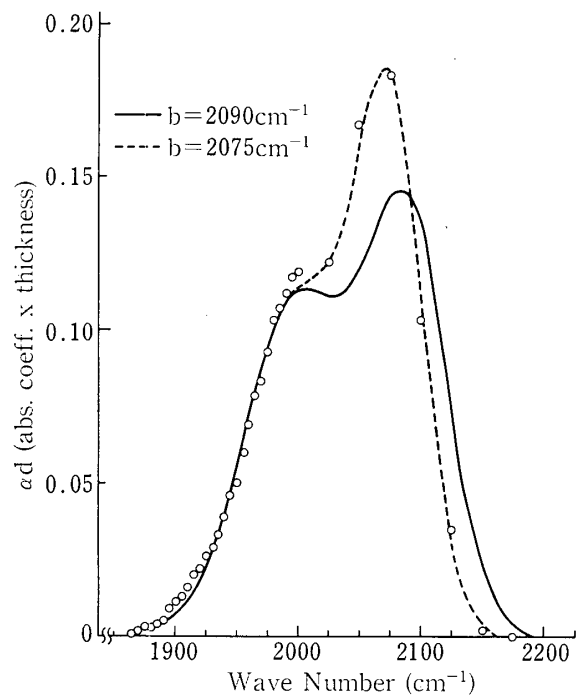


図 6 赤外吸収スペクトラム, $(\text{SiH}_2)/(\text{SiH}) = 0.87$ の場合. 実線は $b=2090 \text{ cm}^{-1}$ としたときの近似曲線, 点線は $b=2075 \text{ cm}^{-1}$ としたときの近似曲線で, この場合は $(\text{SiH}_2)/(\text{SiH}) = 0.91$ となる.

れの場合も STEP 3 のくり返しは 4 回で, 表 1 から分かるように 4 ケのパラメータの相対誤差は著しく小さい. $b=2075 \text{ cm}^{-1}$ の場合 $(\text{SiH}_2)/(\text{SiH}) = 0.91$ となり $b=2090 \text{ cm}^{-1}$ の場合の 0.87 とさして変りない. $(\text{SiH}_2)/(\text{SiH})$ の値のみが必要な場合は b の補正はあまり必要はないが, さらに精度を上げようとするならば, a や b も最小自乗法で求まるようにすればよい. さらに SiH_3 結合による吸収を含ませるため, 新たなガウス関数を (2) 式に第 3 項として加えることも可能であるが, 一般の分散形分光光度計を用いて, 透過率約 80% という低い吸収に於てデータ処理法だけ精密にするのは疑問である. a, b のづれについては, 通常の方法で得られた a-Si:H 膜の SiH

結合伸縮モードのピークがアニールによって 2000 cm^{-1} から 1970 cm^{-1} に, SiH_2 結合のそれが 2090 cm^{-1} から 2060 cm^{-1} に下がること報告されている¹⁰⁾. また $(\text{SiH}_2)_n$ を多く含む膜では SiH_2 結合の伸縮モードが 2090 cm^{-1} から 2100 cm^{-1} に上がる¹¹⁾. SiH 結合や SiH_2 結合の伸縮モードの固有振動数 a, b がシフトする理由はそれらの結合附近の H 原子などによる影響であると言われている¹²⁾.

4. ま と め

解離率とイオン比率の高い、またガス温度に対して電子温度の高いマイクロ波プラズマを SiH_4 ガスについて、低い電力で発生・維持するための装置について述べた。本装置は2次電子発生を積極的に利用するためにステンレスを内導体とする同軸形であること、外導体は金属メッシュを用いており、外部からプラズマの観測及び加熱が可能であることに特徴を持っている。さらに放電電力を下げるため同軸の軸方向に直流磁界を加えた結果、放電電力は ECR 磁界で著しく低下している。

また吸収スペクトラムを2つのガウス形スペクトラムに分離する簡易法について述べ、本装置により生成された a-Si:H 膜の SiH_2 結合数/ SiH 結合数の値が、通常の分散形赤外分光光度計によるデータからも短い計算時間で得られることを述べた。

謝 辞

本研究を行うに当って分散形赤外分光光度計及び表面粗さ計を使用させて頂いた本学工学部工業化学科黒崎寿一教授、同写真工学科白井靖男講師に感謝致します。また計算は全て本学工学部電算機室 VAX 11/730 で行われたことを記します。

参 考 文 献

- 1) R. G. Bosisio, M. R. Wertheimer and C. F. Weis-sfloch, *J. Sci. Instrum. (J. Phys. E.)* **6** (1973) 628.
- 2) S. R. Mejia, R. D. McLeod, K. C. Kao and H. C. Card, *J. Non-Cryst. Sol.* **59** & **60** (1983) 727.
- 3) T. Hamasaki, M. Ueda, A. Chayahara, M. Hirose and Y. Osaka, *Appl. Phys. Lett.* **44** (1984) 600.
- 4) B. A. Scott, M. H. Brodsky, D. C. Green, P. B. Krirby, R. M. Piecenik, and E. E. Simonyi, *Appl. Phys. Lett.* **37** (1980) 725.
- 5) 加藤静一, 青木 彪, 安田佳之, 北村光芳, 宮島雅彦, 芳野孝志, 東京工芸大学工学部紀要 Vol. 7 (1984) 78.
- 6) 玉川元編, “実験物理講座 **19**, 放電” 共立出版 (1975) 83.
- 7) S. Kato and T. Aoki, to be published in *J. Non-Cryst. Sol.*
- 8) D. E. Soule, G. T. Reedy, E. M. Peterson and J. A. McMillan, *AIP Conference proceedings No. 73* (Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors, ed. by R. A. Street, D. K. Biegelsen & J. C. Knights) Amer. Inst. of Phys. (1981) 89.
- 9) W. J. Potts, JR. “Chemical Infrared Spectroscopy Vol. I” John Wiley & Sons, Inc., (1963) 165.
- 10) T. Hamasaki, M. Ueda, A. Chayahara, M. Hirose and Y. Osaka, *Japan. J. appl. Phys.* **23** (1984) L 81.
- 11) J. C. Knights, *J. Non-Cryst. Sol.* **35** & **36** (1980) 159.
- 12) C. Y. Fong, Private Communication.