



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アルゴン-シランと窒素-シラン混合ガスのグロー放電発光スペクトル
Author(s)	下妻, 光夫; Shimozuma, Mitsuo; 長谷川, 英機 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 116, 51-59
Issue Date	1983-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41817
Type	departmental bulletin paper
File Information	116_51-60.pdf



アルゴン-シランと窒素-シラン混合ガスの グロー放電発光スペクトル

下妻光夫* 長谷川英機* 田頭博昭**
(昭和58年6月30日受理)

Emission Spectrum of the Glow Discharge in Argon-Silane and Nitrogen-Silane Mixtures

MITSUO SHIMOZUMA, HIDEKI HASEGAWA and HIROAKI TAGASHIRA
(Received June 30, 1983)

Abstract

Emission spectrum of the A. C. (50 Hz) glow discharge in argon-silane and nitrogen-silane mixtures has been measured with a monochromator in a wave length range from 2000 to 4500 Å. It was confirmed that the emission of emitting excited states only of Si, SiH, H and H₂ with the glow discharge of silane gas can be observed.

The emission intensity of 2840 and 3100 Å lines from argon atoms decreases rapidly with increasing silane concentration while the emission intensity from silicon atoms increases with silane concentration with the glow discharge in argon-silane mixtures. In nitrogen-silane glow discharge, silicon emission intensity against the fractional N₂ partial pressure k has a maximum. Moreover, the emission intensity of 2nd positive band from N₂ excited molecules increases exponentially with increasing k . Experiments of the glow discharge deposition of amorphous silicon and silicon nitride were also performed and it was found that the refractive index and the film thickness was approximately linear to the N₂ partial pressure k with silane and nitrogen mixtures. Silicon nitride (Si₃N₄) thin film from the glow discharge in silane (18%) and nitrogen (82%) mixture has a very high resistivity ($\approx 10^{15} \Omega \text{ cm}$).

1. 緒 言

最近、半導体素子製造において気体放電を利用した技術が盛んに取り入れられ、いわゆるプラズマプロセスによる半導体表面のエッチングや酸化、また窒化などが行なわれている¹⁾。更に太陽電池等で脚光を浴びている水素化アモルファスシリコン ($a\text{-Si:H}$) は、シランガス (SiH₄) の放電による分解生成物の堆積により製造されている²⁾。これらのプラズマプロセスは、気体 (SiH₄, CF₄, O₂, N₂ 等) を直流や交流 (高, 低周波) 電圧印加により、放電分解シラジカル種を生成し、これを半導体表面や素子基板上に反応、また堆積させるものである。工業的には、

* 電気工学科 電気物性工学講座

** 電気工学科 電気応用工学講座

すでにこの方法は利用され製品の製造がなされている。しかし、この手法の基礎となる放電中におけるガス分子・原子・電子・イオン等の衝突過程で発生する反応生成物の種類・量また、半導体や基板表面での挙動などに関するデータが整備されていないようである。この点について、質量分析法や発光分光法により研究が現在なされつつあり、報告が増えつつあるようである³⁾。

筆者らは、これらの半導体プラズマプロセスの基礎データを得る目的で、シランガスのグロー放電を交流 (50 Hz) 電圧印加により発生させ、その放電から発光をモノクロメータにより分光することで、分解生成物を調べ、また放電条件やガス条件を変化させることで発生強度の振舞いを観測した。更に、薄膜を GaAs 面上に堆積させ、その性質をエリプソメータにより測定した。本実験で測定した放電は、 SiH_4 , Ar, N_2 , $\text{SiH}_4 + \text{Ar}$, $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ 混合ガスで得たもので、實際上、半導体製造で使用しているガスについて研究している。

2. 実験装置と測定方法

半導体プラズマプロセスでは、高周波 (13.56 MHz) 電圧を使いガス放電を得ることが多い。しかし、直流や低周波 (例えば、50 Hz) 電圧により行なう場合がある。これらの使用電圧による薄膜の性質や放電反応等の良否については、現在の所明らかではないようである。本研究では、簡単に得られ、直流電圧放電より薄膜の均一なものと考えられる 50 Hz 低周波放電により実験を行なっている。図 1 に主な実験系を示す。使用した放電チェンバは、筆者らがこれまでに多種気体 (H_2 , N_2 , He, SF_6 等、またこれらの混合ガス) の放電基礎パラメータ (電離係数, 電子付着係数, 励起係数等) を測定してきたものである⁴⁾。このチェンバは、直径 40 cm, 高さ 60 cm の円筒形でステンレス鋼製であり、窓材は石英板を使っている。チェンバ内の

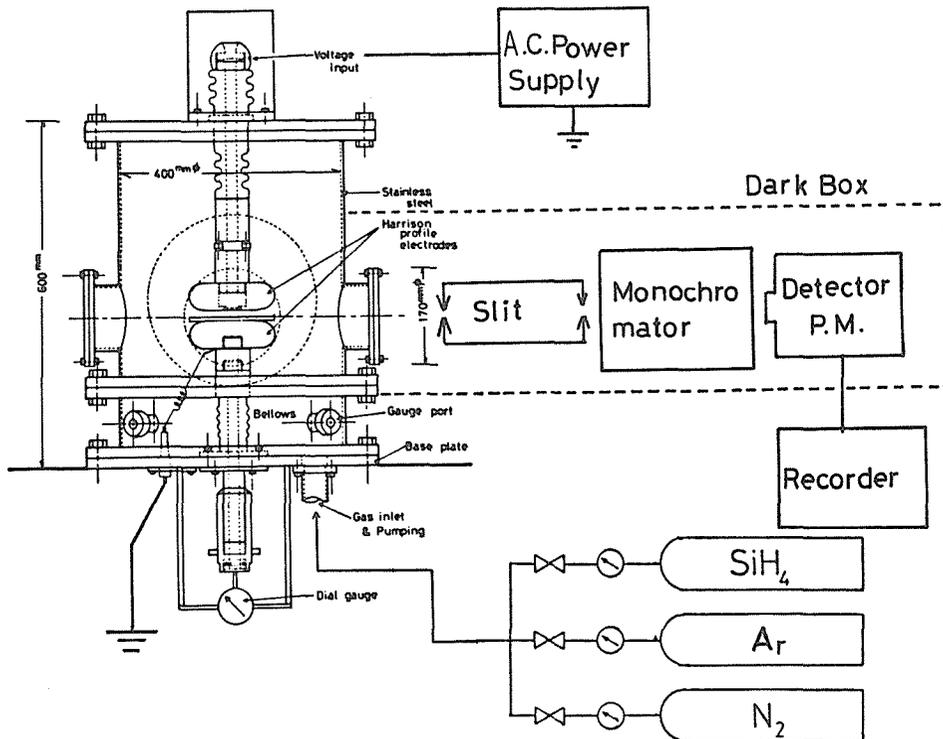


図 1 放電チェンバと光測定系

到達真空度と漏れ率は、それぞれ約 10^{-6} Torr, 約 10^{-5} Torr/min である。従って、一実験に 30 分を用ずるとして約 5×10^{-4} Torr の不純物ガスが混合されるものと考えられる。発光分光は、モノクロメータにより波長分解能約 10 \AA で行ない、光検出は、広帯域感度光電子増倍管 (R 955, 浜松 TV, $2000 \text{ \AA} \sim 8000 \text{ \AA}$) により測定した。使用電極は、上部電極が直径 15 cm ハリソン型電極⁵⁾で、下部が、直径 15 cm ステンレス円板を電極として使っており、放電領域をステンレス円板全面にほぼ一様に得られるように考えられている。気圧の測定は、オイルマンメータにより行なった。使用したガス純度は、 SiH_4 が 99.95% 以上、また Ar, N_2 が 99.999% 以上である。混合ガスの実験を行なう時は、混合割合の小さいガスを先にチェンバに導入し、後他ガスを混合する方法で、ガスの実験条件を設定した。本実験は、ガスを実験条件に設定した状態で密封したまま、ガスの給排気を行なわず行なった。従って、実験の前後でチェンバ内のガス成分が変化することになるものと考えられる。

3. 実験結果

a-Si: H 薄膜作成には、 SiH_4 を Ar か H_2 を希釈ガスとして混合ガス化して使用することが多い。本実験では、 SiH_4 と Ar 混合を試料として、このガスの放電中からの発光を観測し、分解生成物の確認と、また SiH_4 の分解効率を上げる条件を検討した。また、最近、絶縁薄膜としてシリコンの窒化膜 (Si_3N_4) が考えられ製作されつつあるが、この窒化膜が SiH_4 と N_2 のグロー放電法により作られることを考え、この混合ガスの発光スペクトルを測定し、更に薄膜を作製して膜質についても吟味している。これらの混合ガスの実験を行なうに先だち、それぞれの単ガスの発光スペクトルを測定した。

3.1 SiH_4 放電発光スペクトル

図 2 に SiH_4 ガスの放電発光スペクトルを $2000 \sim 4500 \text{ \AA}$ の波長範囲で示した。 SiH_4 が、Si, SiH, H_2 等に分解していることがわかる。最強発光を示す Si^* 励起原子からの発光が 2880 \AA に⁶⁾、また、 $\text{SiH} (A^2\Delta - X^2\Pi)^7)$ 励起発光も 4140 \AA 近辺に各振動準位間の発光として幅を持って現われている。その他、紫外域に Si^* からのものであると思われる発光も複数個認められる⁹⁾。図 2 では、 H_2 の発光が明らかに見られないが、本実験状態で長時間発光スペクトル観測を行なっていると SiH_4 の分解が進むことによって H_2 分子の増加が起り、 $3000 \sim 1800 \text{ \AA}$ 間に大きな発光が現われ、 H_2 放電管のスペクトルに見られるものと同様なスペクトルが支配的となる。 SiH_4 の分解生成物として、 SiH_2 , SiH_3 等が発生すると思われるが、非発光種であるため本実験では測定できない。これらの確認は、質量分析法によらねばならない。なお、図の実験条件は、A.C. 50 Hz, 電流 $I=3 \text{ mA}$, 気圧 $P=1.2 \text{ Torr}$ である。

3.2 Ar, N_2 放電発光スペクトル

Ar の発光スペクトルを図 3 に示す。 3100 \AA に強い発光が見られ、 2900 , 3500 , 4200 近辺にそれぞれ発光が認められる。

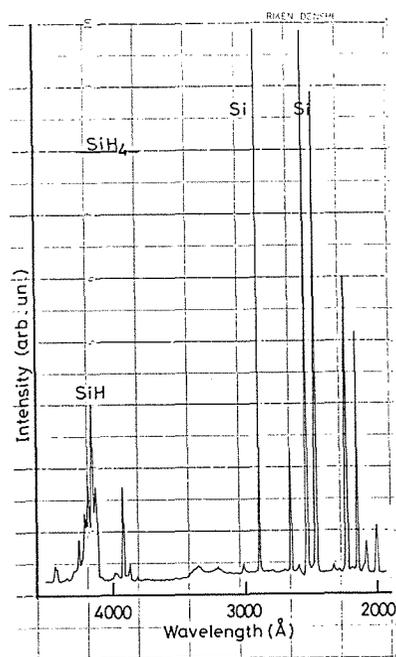


図 2 SiH_4 の発光スペクトル

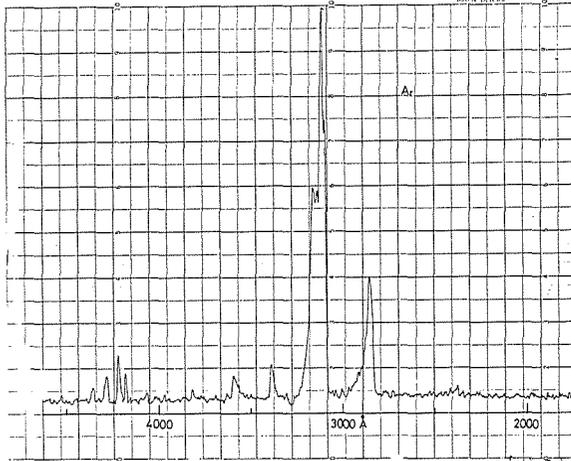


図3 Ar 発光スペクトル

N_2 の発光スペクトルは、1800~4400 Å の範囲で図4に示す。 N_2 の放電発光は、 $C^3\Pi_u - B^3\Sigma_u^+$ 遷移による 2nd positive バンドが最も強いことが知られている。本測定図のように、3000~4000 Å に認められ、 N_2 からの発光と思われるものも現われている。更に、紫外域において検出器感度を上げることで、 $D^5\Sigma_u^+ - B^3\Pi_g$ の 4th positive バンド、また $a\Pi_g - X^1\Sigma_g^-$ の Lyman-Hopfield と思われる発光が⁹⁾、2nd positive バンド観測時の感度のそれぞれ 28 倍、160 倍で図4のように得られた。

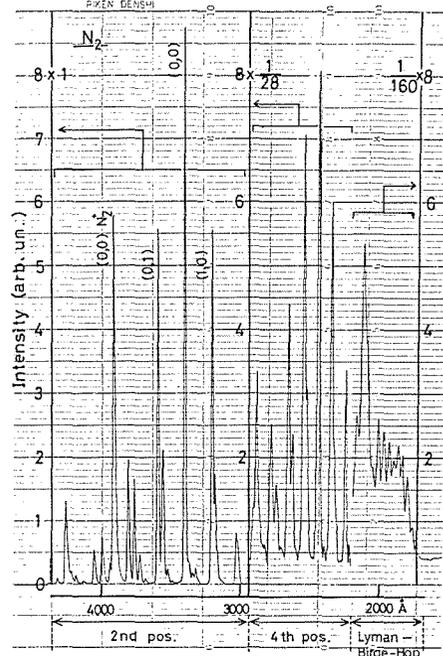


図4 N_2 の発光スペクトル

3.3 SiH_4 と Ar 混合ガスの発光スペクトル

図5に Ar (99%体積比) と SiH_4 (1%) 混合ガスの発光スペクトルを示す。実験条件は、 $I=3mA$ 、 $P=1.2 Torr$ である。 SiH_4 が1%であるにもかかわらず、Si, SiH の発光強度が、Ar の発光に比べ強いことが見られる。また、図3に見られた 2900~3100 Å の Ar の発光が非常に弱く、4200 Å の発光は、一部 SiH の発光に重なってはいるが、大きな減少ではないことが認められる。これらの発光スペクトルの Ar と SiH_4 の混合割合 k% に対する変化を測定した結果

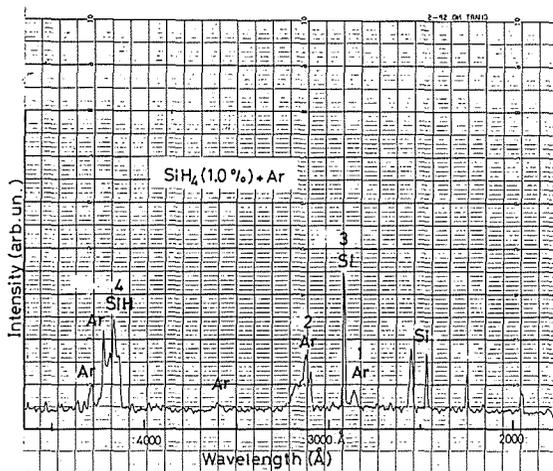


図5 SiH_4 (1.0%) + Ar 発光スペクトル

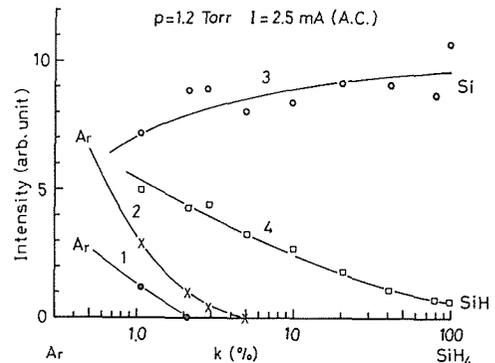


図6 $SiH_4 + Ar$ 発光強度の混合割合 k に対する変化

を図6に示す。 $I=2.5\text{ mA}$, $P=1.2\text{ Torr}$ 一定として k を変化させ、 $\text{Si}(2880\text{ \AA})$, $\text{SiH}(4140\text{ \AA})$, $\text{Ar}(2840, 3100\text{ \AA})$ の強度を測定した。2つのAr発光(図6の番号1, 2)は, k の変化で急激に減少し、これに相対してSiの発光(3)は、急激に上昇し飽和の傾向を見せている。この SiH_4 少量の混合によるAr発光の減衰は、Kampas(1983)によっても報告されている¹⁰⁾。しかし、Kampasの研究によるとSiの発光もわずかではあるが、減少しており、本研究と違いがある。筆者らは、この原因について Ar^* 励起原子エネルギーが SiH_4 分子の解離に変換され、非発光励起解消(Ar^*)することによるものと考え、この説明の吟味の実験を行なった。放電二次作用の係数であるタウンゼント二次電離係数 γ_T は、一般に正イオンと光子、準安定励起原子(分子) $\gamma_i, \gamma_p, \gamma_m$ の和として考えられ¹¹⁾、陰極面からの電子放出係数である。従って、混合割合 k に対して電離係数が大きく変化しなければ、 γ_T の変化は励起分子による影響と見ることができると考えられる。図7において、Arに SiH_4 を数%混合することで2桁の γ_T 減少が見られ、上記の説明の可能性を示唆している。なお、電離係数の SiH_4 混合による変化は、 $k=5\%$ で約10%減少していることを確認している。図6のSiHの発光の k に対する減少傾向の理由については明らかではなく今後の研究課題である。

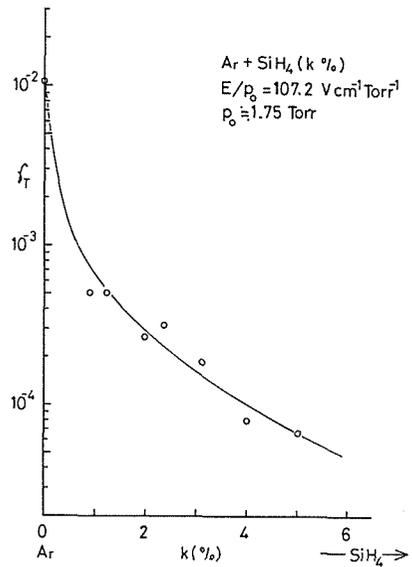


図7 Ar+SiH₄の二次電離係数 γ_T の変化

3.4 SiH₄とN₂混合ガスの発光スペクトル

SiH_4 と N_2 混合ガスのスペクトルの一例を図8に示す。 N_2 の2nd positiveバンドが $3000\sim 4000\text{ \AA}$ に集中しており図4に示した4th positiveバンドやLayman-Birge-Hopfieldからの発光と思われるスペクトルは、Si発光に埋もれて明らかには認められない、 $\text{Ar}+\text{SiH}_4$ 混合ガスの発光スペクトルと異なり、 N_2 発光スペクトルが大きく減衰している部分がないようである。しかし、混合割合 k に比例した発光強度になっていず、 SiH_4 からの分解生成物Si, SiH発光が強いようである。図8に記した番号は、○印のものが N_2^+ からの発光で、○印のない番号は、 SiH_4 分解生成物からの発光であり、この番号は、図9, 10中の番号と対応している。これらの発光スペクトルの k

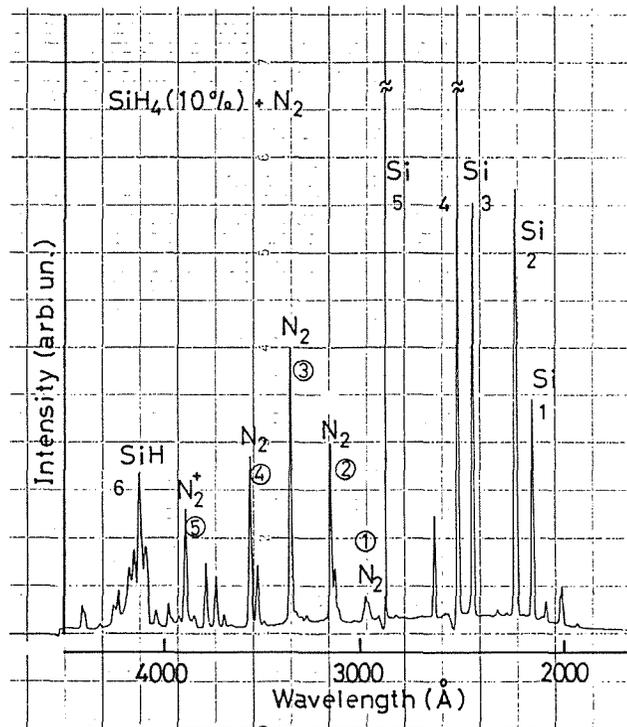


図8 SiH₄(10%)+N₂の発光スペクトル

に対する強度の振舞いを図9, 10に示す。
 SiH_4 に N_2 を混合することにより (k% の増加) SiH_4 分解生成物 Si の発光は、極大値を持つ特性となっている。また、 N_2 励起分子からの発光は、k の増加で指数関数的に上昇している。この実験結果から、 N_2 励起分子 ($C^3\Pi_u, B^3\Pi_g, A^3\Sigma_u^+$) のエネルギーが SiH_4 の解離エネルギーに変換されるため、 Si の発光が増加し、 SiH_4 の減少との相互作用のため減少し極大値を持つ傾向になるものと思われる。
 N_2 の発光は、2nd positive バンドの発光に対する SiH_4 のクエンチング力の強さから説明が可能ではないかと思われる。
 SiH_4 のクエンチング気圧¹¹⁾に関するデータは無いようであるが、 CH_4 の 2nd positive バンドに対するクエンチング気圧 p_q は、1.4 Torr とされている¹²⁾ ことから考え、 SiH_4 の p_q も近い値を持つものと思われる。このクエンチングと k に対する N_2 分子の変化との相乗により図10のような指数的な変化となると考えることができる。図9の極大値を持つ特性から、 N_2 が効果的に SiH_4 を分解するものと考えられるが、これを確認するため、分解生成物が増加することによる分子量の上昇で気圧の上昇が期待される。このガス圧上昇の確認実験を行なった結果 100% SiH_4

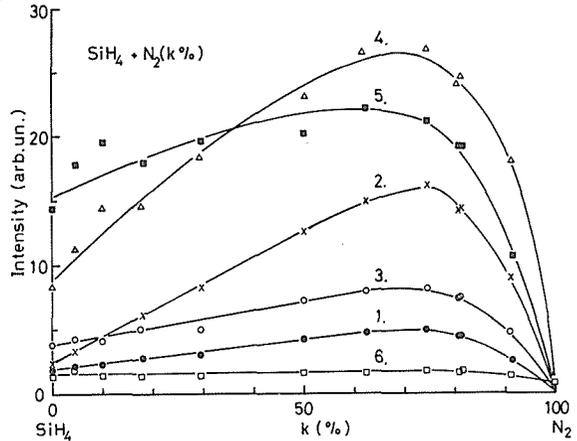


図9 $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ (k%) 放電中の Si , SiH_4 からの発光強度

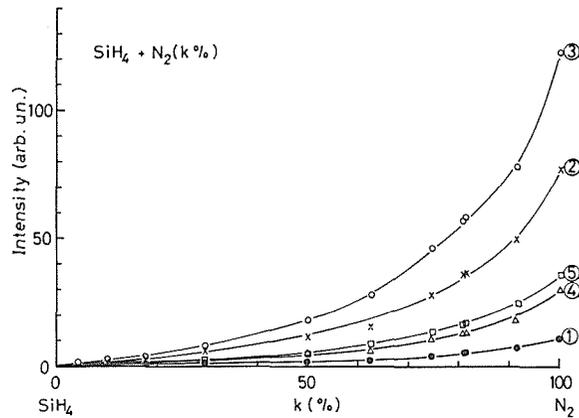


図10 $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ (k%) 放電中の N_2 からの発光強度

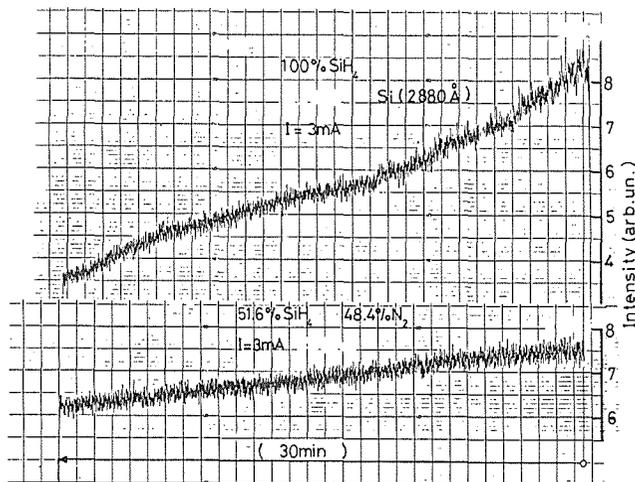


図11 Si (2880 Å) 発光強度の時間変化

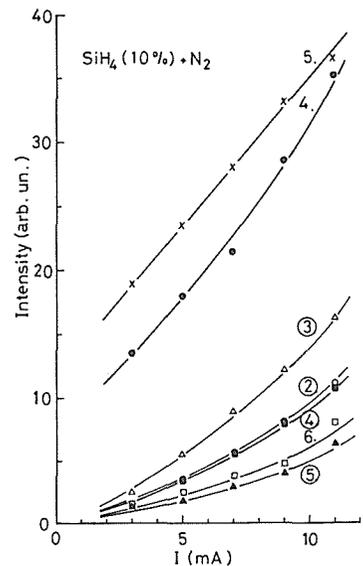


図12 SiH_4 (10%) + N_2 放電 発光強度の電流変化

の30分間ガス放電 ($I=3\text{ mA}$) の結果25%の上昇が見られ、 SiH_4 (51.6%) + N_2 (48.4%) 混合ガスによる同様な実験では、14%の増加であった。これは、ほぼ SiH_4 の分圧比に相当するものであるため、特に SiH_4 の分解生成物を N_2 が多く発生させているとは考えられない。また、発光強度の時間変化 (密封状態の実験のため、放電によるチェンバ内の SiH_4 の減少) を測定した結果図11のような特性が得られた。 SiH_4 100%では、発光強度が30分58%減少し、 SiH_4 (51.6%) + N_2 (48.6%) 混合ガスでは18%の減少であった。なお、この発光は、 Si^* からの 2880 \AA を観測した。これらの結果から、先に述べた N_2 の SiH_4 分解効果向上は疑問が生じる。むしろ、極大値を持つ特性 (図9) は、 SiH_4 が分解し Si が生成し、これが N_2^+ 励起分子との衝突で、 $\text{Si} + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{Si}^* + \text{N}_2$ 、 $\text{Si}^* \rightarrow \text{hv} + \text{Si}$ の過程を通る確率が N_2 分子の増加で増え、更に N_2 が増加すると SiH_4 分子が減少し、 Si 発生が抑えられることで Si^* からの発光が減少していくものと考えの方がよいものと思われる。このように、発光スペクトルの強度を測定しても、放電分解生成物の量や種類の情報を正しく把握することができない場合があるようで、放電プラズマ診断に発光分光法を使う時は、十分吟味した上で行なわなければならないと思われる。

図12に、図8の発光スペクトルの放電電流 I の変化に対する発光強度の振舞いを示す。各発光とも 11 mA 以内では電流 I の増加で単純上昇しているようである。

3.5 SiH_4 と N_2 混合ガス放電による薄膜の性質

$\text{SiH}_4 + \text{Ar}$ 混合ガスを用いて $\alpha\text{-Si:H}$ (水素化アモルファスシリコン) を作製するが、 $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ 混合ガスでは、シリコン窒化薄膜を作製することを最近多く行なっている。従来 N_2 の替りに NH_3 を用いることが多かったが、純度等の問題があり、膜の性質がより良いものとして $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ ガスが使われ始めている。本研究でも、放電チェンバ内の電極表面上に $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ 放電を行なうと薄膜が生成する。従ってこの膜の性質を試験した結果図13, 14のようになった。この薄膜は、下部電極面上に GaAs を置きこの上に膜生成を行なわせたものである。図からわかるように、屈折率は、混合割合 k に対して直線的に変化しており、 SiH_4 100%では、 $\alpha\text{-Si:H}$ の値を示し、 N_2 が多くなるに従い Si_3N_4 チツ化膜の値に近づいてゆく¹³⁾。また、薄膜の厚さは、 SiH_4 100%で約 $11,700\text{ \AA}$ であり、 N_2 に近づくに従い直線的に減少している。これらの結果から見ても図9の極大値は、 SiH_4 の分解効率が急激に上昇したものではないことがわかる。図13, 14の実験条件は、 $I=3\text{ mA}$ 、 $P=1.2\text{ Torr}$ 、A. C. 50 Hz 、放電時間25分であり、屈折率と膜厚測定は、エリプソメータにより行なったものである。また、こ

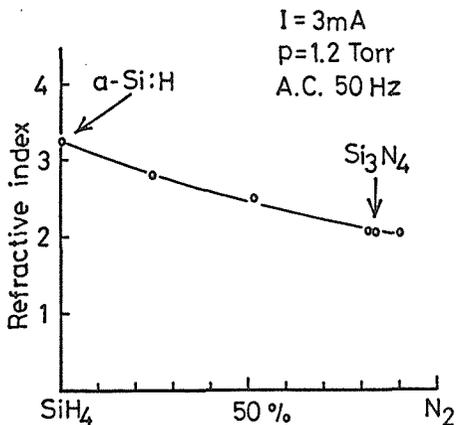


図13 $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ 放電による薄膜の屈折率

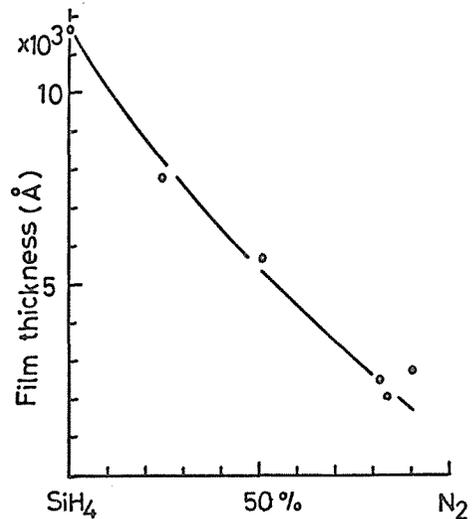


図14 $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ 放電による薄膜の膜厚

の膜の抵抗率 ρ は, SiH_4 100%の条件で生成した膜が (α -Si: H) 約 $10^{13} \Omega \text{cm}$, N_2 82% 近辺での膜 (Si_3N_4 とと思われる) は, 約 $10^{15} \Omega \text{cm}$ であった。

4. 結 言

最近, 半導体素子製造において重要な位置を占めつつある放電プラズマプロセスに使用されることの多い SiH_4 ガスを中心に, Ar, N_2 との混合ガスの放電発光分光分析を行ない, またプラズマプロセスによる薄膜の作製も行ない, 次のことを得た。

1. SiH_4 発光スペクトルの測定により, 2000~4500 Å の範囲で, Si^* からの発光が複数確認され, SiH^* からの発光も 4140 Å 近辺に認められた。
2. Ar, N_2 の発光スペクトルの測定より, 3100 Å に非常に強い Ar^* からの発光と思われるものが認められた。 N_2^* からの発光スペクトルは, 2nd positive バンドの発光だけでなく, 検出器の感度を上げることにより, 4th positive バンド, Layman-Birge-Hopfield からのものと思われる発光も確認された。
3. SiH_4 と Ar 混合ガスの発光スペクトル測定により, Ar の発光が SiH_4 により非常に効率よく減衰させられることを認めた。この事実は, SiH_4 を Ar が効率よく分解することになるとと思われる。 SiH^* からの発光が Ar の混合割合 k に対して減少することも観測した。
4. SiH_4 と N_2 混合ガスの発光スペクトル測定により, SiH_4 に N_2 を混合することで, SiH_4 からの分解生成物である Si の Si^* からの発光強度が極大値を持つ特性となった。これは, N_2 分子の増加により N_2^* 励起分子 (多くは $A^3\Sigma_u^+$ とと思われる) の増加となることで Si の N_2^* との衝突確率が上昇し, SiH_4 分子が少量になることで発光が減衰することになると説明することができると思われる。また, N_2^* からの発光は, N_2 の増加で指数関数的に上昇する。これは, N_2^* からの 2nd positive バンドの発光に対する SiH_4 のクエンチング力と, N_2 分子の k に従う増加の相乗として指数的な変化を示すものと説明することが可能と思われる。
5. SiH_4 と N_2 混合ガスの放電プラズマによる薄膜作製により, 屈折率と膜厚が SiH_4 と N_2 の混合割合に直線的な関係が認められ, SiH_4 100%で α -Si: H の屈折率を, N_2 82%近辺で Si_3N_4 の屈折率を示した。抵抗率は, N_2 82%で約 $10^{15} \Omega \text{cm}$ と高い絶縁性を示した。

参 考 文 献

- 1) 菅野卓雄, 「半導体プラズマドライプロセス技術」, 1980, 産業図書, など。
- 2) 桜井良文, 浜川圭弘 監修, 「アモルファス電子材料利用技術集成」, (株)サイエンスフォーラム。
- 3) 松田彰久, 1980, 電子技術総合研究所彙報, **44**, 139-152。
広瀬全孝, 1981, 電子材料, **20**, 112-117。
橘 邦英, 1982, 電子材料, **21**, 166-173。
- 4) Shimozuma M., Sakai Y., Tagashira H. and Sakamoto S., 1977, J. Phys. D: Appl. Phys., **10**, 1671-1682。
Shimozuma M., Itoh H. and Tagashira H., 1982, J. Phys. D: Appl. Phys., **15**, 2443-2449。
- 5) Pearson JS. and Harrison JA., 1969, Br. J. Appl. Phys., **2**, 77-84。
- 6) Kampas FJ. and Griffith RW., 1981, J. Appl. Phys., **52**, 1285-1288。
- 7) Perrin J. and Delafoss E., 1980, J. Phys. D: Appl. Phys., **13**, 759-765。
- 8) Tachibana K., Tadokoro H., Harima H. and Urano Y., 1982, J. Phys. D: Appl. Phys., **15**, 177-184。

- 9) Lofthus A. and Krupenie PH., 1977, J. Phys. Chem. Ref. Data, **6**, 113-307.
- 10) Kampas FJ., 1983, J. Appl. Phys., **54**, 2276-2280.
- 11) 坂本三郎, 田頭博昭, 「新高電圧工学」, 1978, 朝倉書店.
- 12) Wagner KH., 1966, Z. Phys., **189**, 465-515.
- 13) Feizman F. and Gelder WV., 1967, Solid-State Elec., **10**, 625-632.