

解説

赤外半導体レーザー吸収分光法によるラジカルの計測

後藤 俊夫

名古屋大学工学部電子工学科 〒464-01 名古屋市千種区不老町

(1990年8月23日受理)

Measurements of Radicals Using Infrared Diode Laser Absorption Spectroscopy

Toshio GOTO

Department of Electronics, Faculty of Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01

1. はじめに

薄膜プロセス用プラズマの定量的研究を行うには、薄膜加工に重要な寄与をするプラズマ内の中性非発光ラジカル(電子基底状態にあるラジカル)に関する情報が必要である。この計測は従来かなりむずかしかったが、レーザー分光法の発展によってしだいに可能になってきた。

レーザー分光計測法としてはレーザー誘起蛍光法(LIF)が最も広く用いられ、たとえばアモルファスシリコン膜作製用シランプラズマ内のSiラジカル^{1,2)}やSiHラジカル^{3,4)}の密度測定、エッチング系のCF₄プラズマ内のCFおよびCF₂ラジカルの密度(相対値)測定^{5,6)}等が行われている。このLIFは高感度で、空間分解能もよいが、密度の絶対値を決定するためには蛍光強度の絶対値較正が必要であり、また可視スペクトルをもたないSiH₃やCF₃ラジカルには適用できない。

一方、レーザー分光計測法の一つである赤外レーザー吸収法は非発光ラジカル密度の絶対値を直接決定するのに適しているが、CholletらによるSiHラジカル測定⁷⁾を除いて、最近までプロセスプラズマの計測にはほとんど利用されてこなかった。これは吸収光源として信頼できる波長可変な赤外半導体レーザーが得られなかったことや、感度がLIFより若干低いことによると思われる。

しかし最近筆者らは赤外半導体レーザー吸収法(IRLAS)と放電変調法を組み合わせたラジカル計測法を開

発して、初めて直流パルスシランプラズマ内のSiH₃ラジカルの密度、拡散係数および反応速度定数を測定することに成功し^{8,9)}、アモルファスシリコン膜成長速度との相関も明らかにした¹⁰⁾。次いでオンオフ変調したRF(13.56MHz)シランプラズマ内のSiH₃ラジカル密度を薄膜作製条件下で測定した¹¹⁾。このSiH₃ラジカルはシリコン膜形成の最も重要な前駆物質であると考えられてきたが、可視スペクトルを持たないのでLIF測定は不可能であり、その測定が長く望まれていたものである。このIRLASはSiH₂およびSiHラジカル¹²⁾にも適用できるので、SiH₃~SiHラジカル密度を同時に測定することが可能になった。

さらにIRLASを用いてエッチング系CF₄プラズマ内のCFラジカルの密度および拡散係数も測定した¹³⁾。

現在までの研究によってこのIRLASは多くのプロセスプラズマ内のラジカル計測に適用できる有用な分光計測法であることが明らかになってきた。本解説では、2節でIRLASの特徴とラジカル計測の現状を概観した後、3節で測定装置および測定原理について説明する。4節では具体的な測定例として、シランプラズマ内のSiH₃ラジカル計測およびCF₄プラズマ内のCFラジカル計測の結果を紹介する。

2. IRLASの特徴およびラジカル計測の概要

IRLASは次のような長所をもち、プラズマ内のラジカル密度計測法として優れている。

(1) LIFよりずっと弱いレーザー光を用いて非接触

でラジカルを測定できるので、被測定系の擾乱が少ない。

(2) 吸収があるときとないときのレーザー強度 (相対値) の比から直接プラズマ内の非発光ラジカル密度 (絶対値) を決定することができる。

(3) 測定可能なラジカルの種類が多い。

(1)と(2)の特徴はレーザー吸収法一般の特徴であるが、(3)はとくに赤外レーザー吸収法の優れた点である。2個以上の原子で構成されているラジカルは通常赤外スペクトルをもつが、必ずしも可視スペクトルをもたない。その代表的な例がプラズマプロセスにおいて重要な SiH₃, CF₃, CH₃ 等のラジカルであり、その密度測定が可能な唯一の分光計測法は赤外レーザー吸収法である。

IRLAS は赤外スペクトルと遷移確率が既知ならば、どのラジカルにも適用できるので、赤外スペクトルの研究の進展とともに、今後測定可能なラジカル種は増えていくと思われる。

IRLAS の発展にとって必要なもう一つの要素は吸収光源として用いられる波長可変赤外半導体レーザーである。現在利用できる赤外半導体レーザーとそれらの発振波長領域は図1のようにになっている。PbCdS, PbSnTe等の鉛系赤外半導体レーザーによって3μmから20μmの波長領域で発振が得られている。これらのレーザーはヘリウムで冷却して、数十Kの温度領域で発振させる。レーザーの発振波数は冷却温度を変化させることによって100 cm⁻¹以上(ただしモードホッピングがあるため完全に連続ではない)、励起電流を変化させることによって数 cm⁻¹変化させることができる。なお波長領域は4~6μmに限られているが、液体窒素温度で発振する比較的安定な波長可変半導体レーザーも製作されるようになってきている。

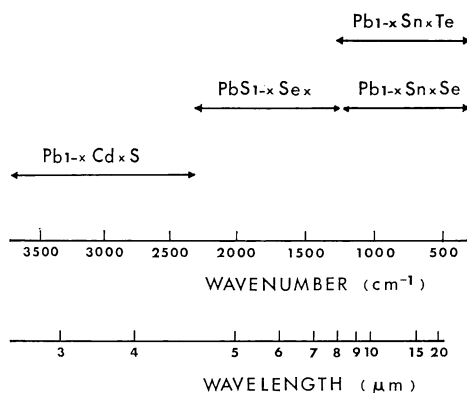


図1 赤外半導体レーザーの種類と発振波長領域

表1 赤外半導体レーザー吸収法によるプラズマ内のラジカル計測の概要

分子	ラジカル	吸収測定に用いられた線		プラズマ内の計測
		バンド	波長帯 (μm)	
SiH ₄	SiH ₃	ν ₂	15	◎
	SiH ₂	ν ₂	10	○
	SiH	ν=0-1	5	◎
CF ₄	CF ₂	ν ₃	9	○
	CF	ν=0-1	8	◎
CH ₄	CH ₃	ν ₃	16	○

◎ : 密度あるいは回転温度が測定されたラジカル,
○ : 現在測定が進行中のラジカル

表1はIRLASによるプロセスプラズマ内のラジカル計測の現状をまとめたものである。◎印は現在までにプラズマ内の密度あるいは回転温度が測定されたラジカル、○印は現在測定中のラジカルを表している。表のようにシランプラズマ内のSiH₃, SiHラジカル密度法は確立され、すでに測定が行われている。SiH₂ラジカルもほぼ測定できるようになっているが、シランプラズマ内では密度が低いので、正確な値を得るために、現在さらに測定感度の改善およびより吸収の大きいν₃バンドの研究が行われている。

CF₄およびCH₄プラズマに関しては、IRLASによるCFラジカルの密度測定が報告されている¹³⁾。またCF₂やCH₃ラジカル密度の測定も進行中である。CF₃ラジカルは赤外スペクトルが同定されており¹⁴⁾、現在われわれのグループで測定を開始しつつある。

上記の他に測定可能と考えられるCVDあるいはエッチングプロセス用分子のラジカルとしては、CCl_m, NF_m, NH_m等がある。

このIRLASはプロセスプラズマ内のラジカルだけでなく、環境問題で関心を持たれている多くの分子にも適用できる計測法であり、きわめて広い応用分野をもつ有用な方法になると期待される。

3. 測定装置および測定原理

3.1 測定装置

図2は用いた赤外半導体レーザー吸収測定系のブロック図を示している。

放電セルはレーザービームを多重反射させるホワイトセル型光学系と放電管とから成る。放電管は直流パルス励起の場合は直径10cm、長さ117cmの円筒型ホローカソード放電管を、RF励起の場合は直径20cm、間隔

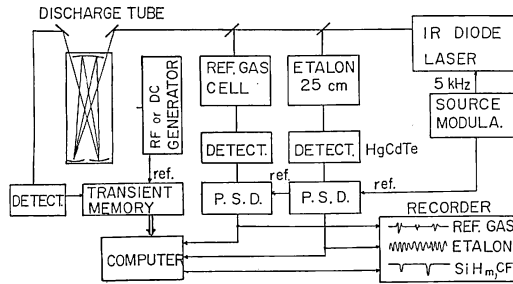


図2 赤外レーザー吸収測定系のブロック図

3 cm の円形平行平板電極型リアクタを用いた。RF リアクタは垂直方法に移動可能で、ラジカルの空間分布が測定できるようになっている。これに混合ガス SiH_4/H_2 等を導入し、直流パルスまたはオンオフ変調RF (13.56 MHz) 電圧を加えて放電を得た。この変調放電によって、よい S/N 比で吸収信号を得ることができるようになった。ホワイトセルは 200 cm の間隔で置かれた曲率半径 200 cm の3枚の凹面鏡からなり、赤外レーザービームは放電管内を数十回往復できる。

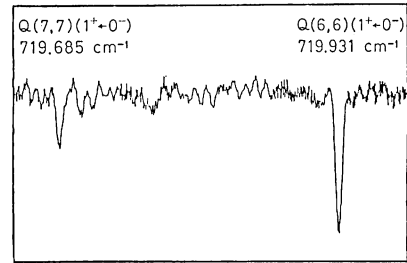
赤外半導体レーザー (PbSnTe, PbSSe 等) は数十Kで発振させ、発振波数は温度および電流を変化させることにより連続的に変化させる。レーザー出力は1モード当たり 0.1 mW 程度、レーザー線幅は 10 MHz 以下である。レーザービームは ZnSe のビームスプリッターによって三つに分けた後、それぞれ波長の絶対値較正用参照ガスセル、波長マーカー用の 25 cm 共焦点型エタロン、被測定用吸収放電管に導き、赤外検出器 (HgCdTe) によって検出する。 SiH_3 測定の場合には参照ガスとして C_2H_2 を、CF の場合は N_2O を用いた。参照ガスの吸収信号およびエタロン信号はレーザーの励起電流を 5 kHz の正弦波で周波数変調し、10 kHz の高調波成分を位相検波することにより得られた。

ラジカルの吸収スペクトルはトランジェントメモリを用いてパルス電流の立ち上がりの前と後の信号の差をとりつつ、レーザー周波数をゆっくり掃引することにより得られた。

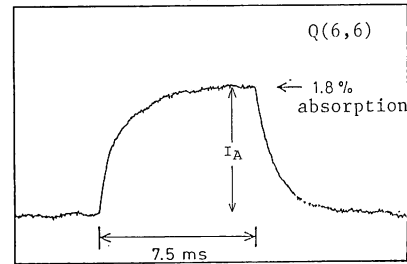
ラジカルの過渡吸収信号波形は、吸収線のプロファイルの中心にレーザー周波数を固定して、トランジェントメモリに吸収信号とバックグラウンド信号を 1,024 回蓄積した後、その差をとることによって得られた。

3.2 ラジカル密度の決定法

上記の装置を用いて測定したラジカルの吸収スペクトルと過渡吸収波形からその密度を決定する方法を SiH_3 を例にとって説明する。



(a)



(b)

図3 RF 励起 SiH_4 (60%)/ H_2 プラズマ内の SiH_3 ラジカル (ν_2 バンド) Q ブランチ線の吸収スペクトルおよび Q (6, 6) 線の過渡吸収信号波形

RF オンオフ時間 7.5/11 ms, RF オン電力 125 W, 全圧力 80 mTorr, 流量 16 sccm, 吸収長 12 m.

図3はオンオフ変調 RF プラズマを用いて得られた SiH_3 ν_2 バンド (15 μm 帯) の Q ブランチ線の吸収スペクトルと Q (6, 6) 線の過渡吸収波形の一例を示している。この場合の吸収長は 12 m (20 cm \times 30 往復) で、1.8% の吸収が得られている。

SiH_3 ラジカルの電子基底準位に属する振動回転線の下準位密度 $N(J'', K'')$ は測定されたレーザー吸収強度と次式で関係づけられる¹⁵⁾。

$$k(\nu) = -\frac{1}{L} \ln \left\{ \frac{I_0(\nu) - I_A(\nu)}{I_0(\nu)} \right\} \quad (1)$$

$$N(J'', K'')$$

$$= 8\pi\nu^2 \cdot \frac{g_J'' g_{K''}}{g_J' g_{K'}} \frac{1}{A_{10}(J'K' - J''K'')} \int k(\nu) d\nu \quad (2)$$

ここで $k(\nu)$ は波数 ν (cm^{-1}) における吸収係数、 $I_0(\nu)$ は吸収のないときの赤外レーザー強度、 L は吸収長、 $I_A(\nu)$ は吸収されたレーザー光の強度 (図3参照)、 $g_J'' g_{K''}$ と $g_J' g_{K'}$ はそれぞれ上準位と下準位の統計的体重み、 $A_{10}(J'K' - J''K'')$ はアインシュタインの A 係数である。この式では上準位密度の寄与は無視した。したがって波数 ν を掃引した $I_0(\nu)$ 、 $I_A(\nu)$ から $k(\nu)$ を求め、それを積分すれば密度 $N(J'', K'')$ が求められる。現在の低圧プラズマでは吸収線に対してドップラー拡がり

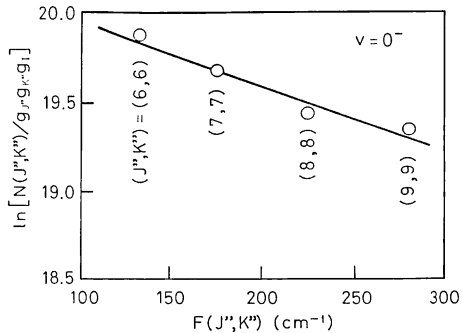


図4 図3と同じ条件下で測定された SiH_3 ラジカル Q ブランチ線の下準位密度のボルツマンプロット

支配的なので、 $k(v)$ を SiH_3 ラジカル温度に対応するガウス分布のプロファイルにわたって積分した。

上記の方法を用いて SiH_3 の 4 本の Q ブランチ線の下準位密度を測定し、そのボルツマンプロットをとったのが図4である。ただし $F(J'', K'')$ は回転の term value (cm^{-1})、 g_i は核スピンの統計的加重である。各測定値が直線にあることから、電子基底単位 (X_2A_1 ; $v=0$) に属する回転準位間では近似的にボルツマン分布が成り立っていることがわかる。この直線の傾きから回転温度が求められ、図4の場合は 410 K という値が得られている。

われわれが最終的に得たいのは SiH_3 の電子基底単位 (X_2A_1) に属する全振動回転準位のラジカル密度の総和である。これは上記の方法で測定した特定の振動回転準位の密度 (絶対値) および回転温度をボルツマン則に代入することによって得られる¹⁵⁾。

3.3 ラジカルの拡散係数および反応速度定数の測定法

図3(b)のような吸収信号波形の減衰部の詳しい解析からラジカルの拡散係数および反応速度定数を決定することができる。この決定法の詳細は紙面の都合で割愛するが、関心のある方は文献9)を参照していただきたい。

4. プラズマ内のラジカル計測の具体例

図5はホローカソード放電管を用い、幅 0.45 ms、ピーク電流 1 A の直流パルスで励起した SiH_4/H_2 プラズマ内の SiH_3 ラジカル密度 (ピーク値) と基板上の a-Si:H 薄膜成長速度とを直接測定して、それらの相関関係を調べたものである¹⁰⁾。得られた対数グラフ上の直線の傾きは 1 に近く、両者がきわめてよい相関を持つことから、 SiH_3 ラジカルが a-Si:H 薄膜形成に大きな寄与をしていると推定される。

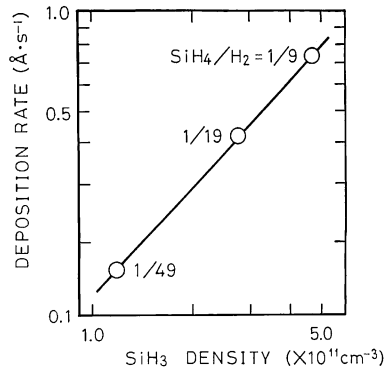


図5 直流パルス励起 SiH_4 (31 mTorr)/ H_2 プラズマ内の SiH_3 ラジカル密度と a-Si:H 薄膜成長速度の相関
パルス幅 0.45 ms, ピーク電流 1 A.

図6は図3と同じ条件下で測定された RF シランプラズマ内の SiH_3 ラジカル密度 (絶対値) の平行平板電極間の空間分布を示している¹¹⁾。この測定は RF チャンバ全体を垂直方向に移動させることによって行われた。密度は接地電極から RF 電極にむけて緩やかに増加し、20 mm 付近で最大となる。この結果からラジカルの基板への入射束が得られ、薄膜成長速度との関係を明らかにすることができる。

図7は CF_4/H_2 混合 RF プラズマ内の CF ラジカル密度の空間分布の一例を示している¹⁶⁾。測定に用いた吸収線は $8 \mu\text{m}$ 帯にある R ブランチ線である。図7の条件下では CF ラジカルの吸収信号の減衰時定数は 10 ms 以上もあり、その寿命はかなり長い。したがって CF ラジカル密度は空間的に平坦化された分布となっている。この結果はプラズマの外側にも CF ラジカルが存在し、吸

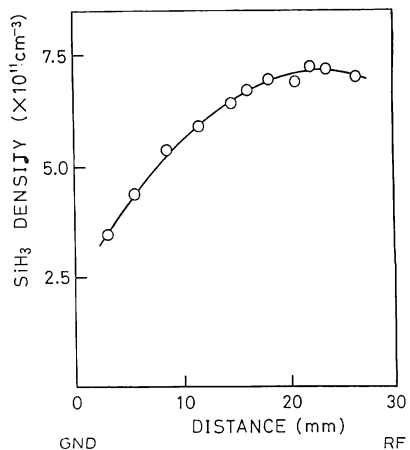
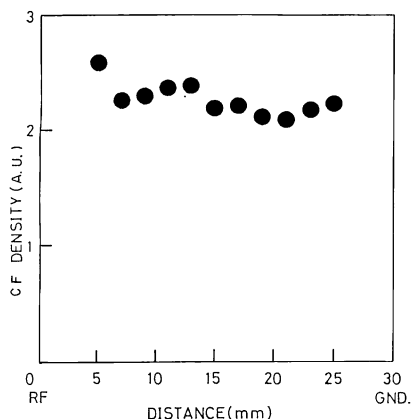


図6 図3と同じ条件下で測定された SiH_3 ラジカル密度の空間分布

表2 ガス (1 Torr) 中の SiH₃ および CF ラジカルの拡散係数の測定値

ラジカル	拡散係数 (cm ² ・s ⁻¹ ・Torr)			温度 (K)
	SiH ₄ 中 140	H ₂ 中 580	Ar 中 170	
SiH ₃	SiH ₄ 中 140	H ₂ 中 580	Ar 中 170	320
CF	CF ₄ 中 230	H ₂ 中 630		320

図7 RF 励起 CF₄ (90%)/H₂ プラズマ内の CF ラジカル密度の空間分布

RF オンオフ時間 7.5/11 ms, RF オン電力 120 W, 全圧力 115 mTorr, 流量 10 sccm.

収長の正確な評価がむずかしいことを意味するが、吸収はプラズマ内だけで起こると仮定して密度を求めると、図7の場合は $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ となる。

表2はガス (1 Torr) 中の SiH₃ および CF ラジカルの拡散係数の測定結果を示している^{9,13}。IRLAS を用いることによってこのような素過程データも得ることができる。

5. おわりに

上で述べたように、IRLAS の発展によっていままでも測定できなかった直流プラズマやプロセス用 RF プラズマ内のラジカル密度 (絶対値) や素過程データが測定できるようになってきた。この IRLAS は赤外スペクトルが同定されているほとんどすべてのラジカルに適用できる汎用的な計測法であり、今後プラズマプロセス分野、環境分野等でさらに広く用いられるようになると思われる。

文 献

1) R. M. Roth and K. G. Spears: "Spatial concentration of silicon atoms by laser-induced fluorescence in a silane glow discharge," *Appl. Phys. Lett.*, **45** (1984) 28-30.

2) Y. Takubo, Y. Takasugi and M. Yamamoto: "Laser-induced fluorescence spectroscopy for the determination of the absolute density and spatial distribution of Si atoms in a SiH₄-He-Ar glow discharge," *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 1050-1054.

3) J.P.M. Schmitt, P. Gressier, M. Krishnan, G. de Rosny and J. Perrin: "Production mechanism and reactivity of the SiH radical in a silane plasma," *Chem. Phys.*, **84** (1984) 281-293.

4) Y. Matsumi, T. Hayashi, H. Yoshikawa and S. Komiya: "Laser diagnostics of a silane-SiH radicals in an a-Si:H chemical vapor deposition system," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4** (1986) 1786-1790.

5) J.P. Booth, G. Hancock and N.D. Perry: "Laser induced fluorescence detection of CF and CF₂ radicals in a CF₄/O₂ plasma," *Appl. Phys. Lett.*, **50** (1987) 318-319.

6) K. Ninomiya, K. Suzuki, S. Nishimatsu and O. Okada: "Diagnostics of microwave plasma by laser induced fluorescence," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4** (1986) 1791-1794.

7) P. Chollet, G. Guelachvili, M. Morillon-Chapey, P. Gressier and J.P.M. Schmitt: "High-information infrared spectroscopy of unstable molecules," *J. Opt. Soc. Am.*, **B3** (1986) 687.

8) N. Itabashi, K. Kato, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada and E. Hirota: "Measurement of the SiH₃ radical density in silane plasma using infrared diode laser absorption spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L1565-1567.

9) N. Itabashi, K. Kato, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada and E. Hirota: "Diffusion coefficient and reaction rate constant of the SiH₃ radical in silane plasma," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) L325-328.

10) N. Itabashi, N. Nishiwaki, M. Magane, T. Goto, A. Matsuda, C. Yamada and E. Hirota: "SiH₃ radical density in pulsed silane plasma," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) 585-590.

11) N. Itabashi, N. Nishiwaki, M. Magane, S. Naito, T. Goto, A. Matsuda, C. Yamada and E. Hirota: "Spatial distribution of SiH₃ radicals in rf silane plasma," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) L505-507.

12) K. Kato, N. Itabashi, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada and E. Hirota: "Measurement of SiH(X²Π) radicals in Ar/SiH₄ plasma using an infrared diode laser," *Proc. Jpn. Symp. on Plasma Chemistry*, **1** (1988) 11-16.

13) M. Magane, N. Itabashi, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada and E. Hirota: "Measurements of the CF radical in DC pulsed CF₄/H₂ discharge plasma using infrared diode laser absorption spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) L829-832.

14) C. Yamada and E. Hirota: "Infrared diode laser spectroscopy of the CF₂ ν₃ band," *J. Chem. Phys.*, **78** (1983) 1703-1711.

15) W. Gordy and R.L. Cook: *Microwave Molecular Spectra* (Interscience Publishers, New York, 1970) Chap. 3.

16) T. Goto, M. Magane, N. Itabashi, C. Yamada and E. Hirota: "Measurement of CF radical in RF CF₄/H₂ plasma using infrared laser absorption spectroscopy," *Xth ESCAMPIC, Orleans* (1990).