

Electrostatic Analyzer による反応性プラズマの診断

西川 泰央* 中野 幹夫* 小林 良嗣**
加藤 静一*** 青木 彪*

Diagnosis of Reactive Plasma by Means of Electrostatic Analyzer

Yasuo NISHIKAWA*, Mikio NAKANO*, Yoshitugu KOBAYASHI*
Seiichi KATO***, and Takeshi AOKI*

This paper presents an electrostatic analyzer and its systems to measure densities of both ions and electrons impinging upon growing film surfaces and their energy distributions in a reactive plasma. The electrostatic analyzer consists of four electrodes spaced closely in comparison with electron and ion mean free paths, and is placed on the substrate holder of our ECR plasma reactor. A personal computer is adopted for automatically measuring electron-energy distribution, reducing measurement time from 1 hour to 5 minutes. Ion-energy distribution is drifting Maxwellian, and both ion peak energy and ion temperature are found to be higher for the smaller total flow-rate of germane diluted by hydrogen. Electron-energy distribution can be described by a two-temperature model and both temperatures are higher for the lower total flow-rate.

1. はじめに

プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition), プラズマ PVD (Physical Vapor Deposition), プラズマ酸化, プラズマ・エッチングなどのプラズマ (特にグロー放電) を利用した材料プロセスは, 半導体デバイス・プロセスなどに盛んに利用され始めている。この方法はイオン温度 (数百~数千 K) より電子温度 (数百万 K) の高い非平衡プラズマを用いるため他の方法に比べ基板温度が低くてよいこと, エッチングなどは薬品を用いない乾式法であるため廃液処理の問題が生じないなど利点

がある。しかしながら希ガスのプラズマですら, 電子, イオン, 原子や励起種などの密度やエネルギーなどが互いに影響し複雑な現象が生じる。プラズマ・プロセスでは反応ガスを用いるためさらに中性活性種やイオン活性種が加わり, それらのプラズマ内外における気相反応や基板表面における表面反応などの現象が複雑になる。またプラズマ・シースの問題もあって, プラズマ・プロセスにおいてはプラズマ反応炉によって異なった結果がでるなど, プラズマの適確な制御にまだ解決すべき問題点が多い。

我々は電子温度やガスの解離率を高くできるマイクロ波 ECR (Electron Cyclotron Resonance) プラズマを用いて, a-Si:H (水素化アモルファス・シリコン)膜の高速成膜法¹⁾や高品質 a-Ge:H (水素化アモルファス・ゲルマニウム)膜の成膜

* 東京工芸大学 工学部 電子工学科

** 株式会社 東芝

*** 東北リコー 株式会社

平成元年 9月 18日 受理

法²⁾について報告してきた。特に後者においては適度のイオン衝撃がないと良質な膜が得られないこと、さらにガス流量を多くし、かつ高度に水素希釈すると膜質は著しく向上することがわかった³⁾。ECR プラズマでは発散磁界によりその中心軸の方向に沿ってサイクロトロン運動をしている電子が加速され、さらに電気的中性を保つためにイオンも加速される⁴⁾。文献3においては試料に加わるマイクロ波電界を極力下げ、試料の加熱や破壊を避けるため、ヘリカル・アンテナを用いマイクロ波源との整合を良くして ECR プラズマを励起している。基板は発散磁界の中心軸に対して直角に置き、特にバイアスを加えないでも適度のイオン衝撃による良い膜を得ている。この際、基板に入射するイオンは H⁺ イオンと考えられるが、そのエネルギー分布と入射流量を Electrostatic Analyzer^{5)~9)}を用いて計測したところ膜質との相関が得られた³⁾。本報告ではこのとき用いられた Electrostatic Analyzer による、反応性プラズマのイオン・エネルギー分布やイオンの入射流量及び電子温度や電子の入射流量を計測する方法を述べる。

2. Electrostatic Analyzer の構造

ラングミア・プローブはプラズマの電子温度や密度を測定するとき特に有効な手段であるが、データの解析に手間がかかる。また磁界がある場合はデータの取り扱いがさらに複雑となる。Electrostatic Analyzer はラングミア・プローブにグリッドを付けたマルチグリッド・プローブあるいはグリッド付きファラデー・カップとも呼ばれるプローブで、磁界中でも磁力線に沿って置けば電子やイオンのエネルギー分布を比較的簡単に測定できるものである。ただしラングミア・プローブよりも形が大きくなるのでプローブ自体がプラズマに影響を与えてしまう欠点がある。しかし我々の用いるプラズマ反応炉では Electrostatic Analyzer を基板ホルダーの径に合わせて作り、基板ホルダーに取り付け、かつそれらを Electrostatic Analyzer の厚さだけずらせばプラズマへの影響はなくなる。

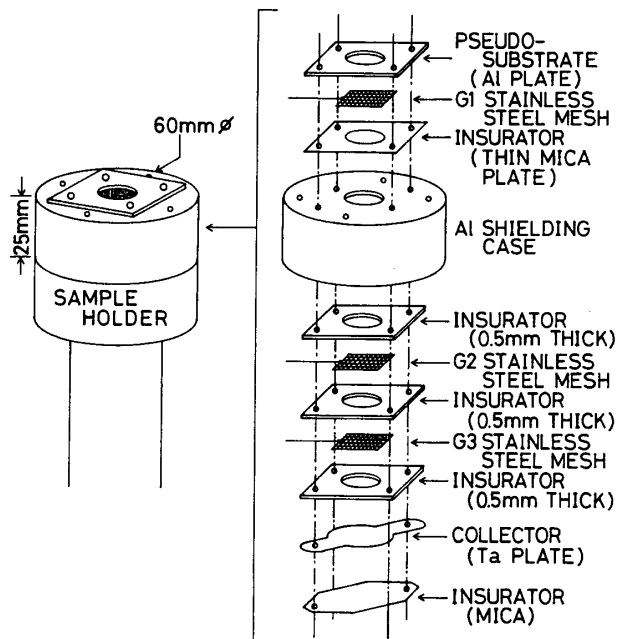


図1 Electrostatic Analyzer の構造

製作した Electrostatic Analyzer の構造を図1に示す。各電極の働きは以下に示す通りである。

(1) G1グリッドはアルミニウム電極と電氣的に接触しており、薄いマイカ板によって基板ホルダーと同電位にあるシールドケースからは電氣的に浮いている。一方、G1及びアルミニウム電極はプラズマと接触しているので疑似的な基板表面とみなせる。この電極は反応管の管壁の電位（接地電位）にしたり、あるいは管壁ないしアースより浮かしたり、さらに DC ないし rf バイアスを加えることができるので、基板表面に加わるバイアスによるイオン及び電子への影響を測定できる。

(2) G2グリッドはイオン・エネルギー分布測定の際には G1 に対して正の電位にし、これを変化させ、コレクタ電極へのイオン入射量の変化からイオン・エネルギー分布を測定するイオン阻止電極 (retarding grid) になる。電子・エネルギー分布を測定するときは接地電位に対して十分正にしてイオンの入射を阻止し、コレクタ電流を電子成分だけにする働きをする。

(3) G3グリッドはイオン・エネルギー分布測定では、コレクタ電極よりも負電位とし電子がコレクタへ入射するのを阻止する電極であり、またイオン衝撃によるコレクタからの2次電子放出も阻止する。一方、電子エネルギー測定の際は G1 に

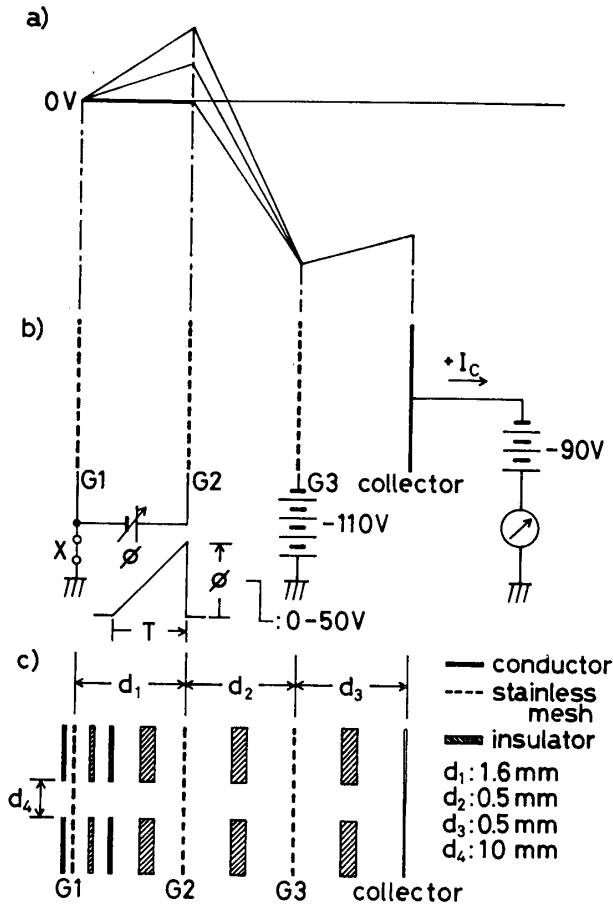


図2 イオン・エネルギー分布測定図における Electrostatic Analyzer のポテンシャル及び電極間隔
 a) イオン・エネルギー分布測定のためのポテンシャル分布
 b) イオン・エネルギー分布測定のための電極結線法
 c) Electrostatic Analyzer の各電極の間隔

対して G3 を負電位にして電子の阻止電極とし、これを変化させコレクタへ入射する電子流の変化から電子・エネルギー分布を測定する。

(4) コレクタはイオンないし電子を集めるための電極であり、イオンや電子の衝撃による 2 次電子放出をなるべく抑えるためタンタル板を用いている。なお、G1, G2, G3 グリッドはすべて $30 \mu\text{m}$ メッシュ、透過率 26% のステンレス製のものを用いている。電極間隔は数十 mTorr の圧力でも測定出来るように図 2 に示すように極力狭くした。電極間の絶縁材料としてフッ素雲母ガラスセラミック (ホットベール) を用いている。

3. イオン・エネルギー分布の測定

図 2 はイオン成分を分析するためのポテンシ

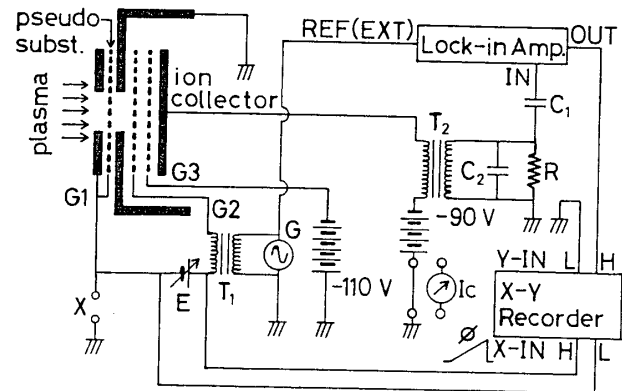


図3 イオン・エネルギー分布測定に使用した測定システム

ル分布を示し、疑似的基板表面に入射するイオンのうち、G1 に対して G2 に加えられた阻止電圧 (retarding voltage) 以上のエネルギーを持つイオンだけが G2 を通過しコレクタに到達する。図 2 では端子 X を短絡して疑似的基板表面電位を零 (管壁と同じ) にしてあるが、X を解放すれば疑似的基板表面電位は浮遊電位になり、バイアスを加えればそれに従った電位になる。なお、電子のコレクタへの入射は G3 で阻止され、またイオン衝撃による 2 次電子放出も G3 電極によって阻止される。

イオンによるコレクタ電流 I_c は、イオンの速度を v 、イオンの速度分布を $f(v)$ とすると次式で示される。

$$I_c = Ae \int_{v_{\min}}^{\infty} v f(v) dv \quad (1)$$

ここで、 A はコレクタの面積、 e は電荷量、 v_{\min} は G2 の阻止電圧によって決まるイオンの最小速度を示す。

G2 の阻止電圧を ϕ 、イオンの質量を M とすると、コレクタに到達するイオンは G2 に加えられた電位以上の運動エネルギーを持ったイオンだけなので、

$$v_{\min} = \sqrt{2e\phi/M} \quad (2)$$

であり、イオン電流 I_c は ϕ の関数となる。

$$\begin{aligned} \frac{dI_c}{d\phi} &= \frac{dI_c}{dv_{\min}} \cdot \frac{dv_{\min}}{d\phi} \\ &= -\frac{Ae^2}{M} f(\sqrt{2e\phi/M}) \end{aligned} \quad (3)$$

これより、 I_c を ϕ で微分することによりイオン・エネルギー分布を求めることが出来る。

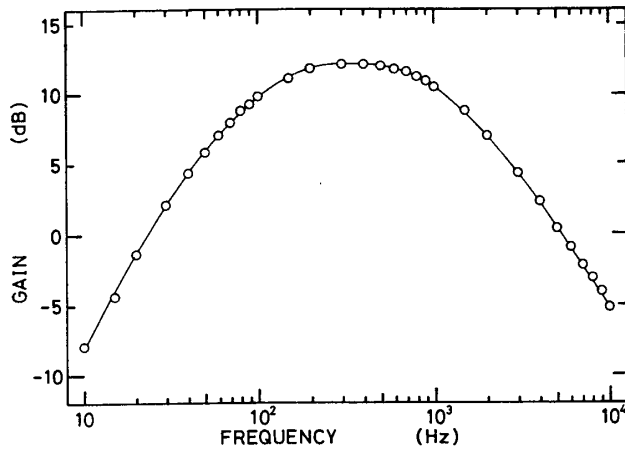


図4 図3のシステムに使用したロックイン・アンプの入力信号同調回路の周波数特性

測定に使用したシステムを図3に示す。700 Hzの発振器Gやロックイン増幅器を用いているのは、阻止電圧に微小な一定交流電圧を重ねて微分信号を容易に得られるようにしたためである^{10)~12)}。

ECRプラズマの発散磁界の効果により加速されたイオンは、コレクタに入射するまでにG2の阻止電圧の影響を受ける。G2にはファンクション発振器Eにより、のこぎり波を阻止電圧 ϕ として加える。また、700 Hzの正弦波の微小な一定交流電圧を、トランスT₁を介してこの阻止電圧に重畳させる。このためコレクタを流れるイオン電流I_cは振幅変調される。I_cの基本波(700 Hz)成分はトランスT₂より電流-電圧変換され、電圧信号としてロックイン増幅器の信号入力端子へ入力される。この際、T₂の2次側インダクタンスとC₂とRで図4のように、700 Hzを中心とするブロードな同調回路を構成し、雑音成分の除去に役立てている。また、発振器Gの出力の一部は同時にロックインの参照信号入力端子へ入力される。ロックイン増幅器からの出力はI_cの微分信号であり、X-YレコーダのY軸に入力され、G2に加えた阻止電圧 ϕ をX-YレコーダのX軸に入力し測定と同時に波形を記録する。発振器Gの出力電圧はそれを2倍にしてもレコーダの波形が変わらないような値を用いている。また、G3電極には電子のコレクタへの入射防止と、入射するイオンによる2次電子放出を防止するために-110 Vの

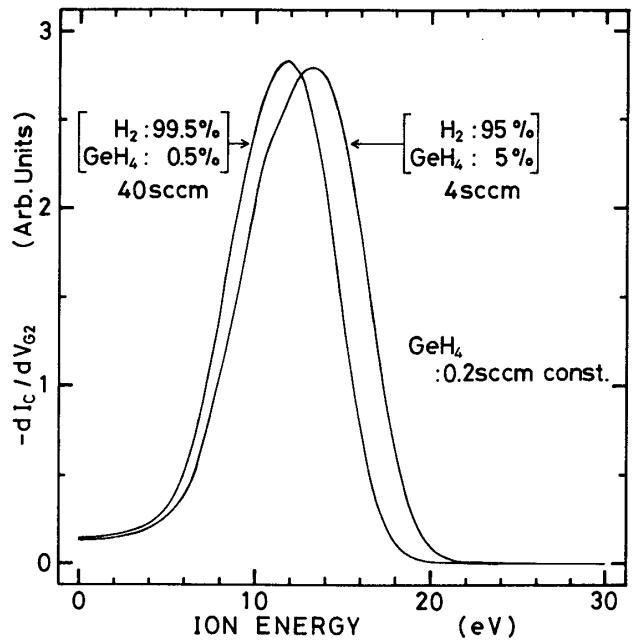


図5 水素希釈ゲルマン・プラズマのイオン・エネルギー分布
(ゲルマン流量は0.2 sccm 一定の放電条件で、ガス圧力5 mTorr, 投入電力約9 W, 疑似基板表面電位は浮遊電位で行った。)

電圧を加えている。このシステムでイオン・エネルギー分布を得るのに要する時間は約5分である。

Electrostatic Analyzerによる水素希釈ゲルマンガス(GeH₄/H₂)プラズマのイオン・エネルギー分布の測定結果を図5に示す。ガス圧力5 mTorr, 投入電力約9 W, かつ図3のX端子を解放し疑似的基板表面電位を浮遊電位にして、H₂流量3.8 sccm, GeH₄流量0.2 sccm, 総流量4 sccmとしたとき、GeH₄流量を変化させないでH₂流量を39.0 sccmとし総流量を40 sccmとしたときの測定結果である。図5からわかるように、両者ともイオン・エネルギー分布は単峰性を示しmono-energeticであることがわかる。また、総流量4 sccmではピークを与えるイオンのエネルギーが総流量40 sccmの場合よりも1 eV程度高い。イオン・エネルギー分布 $f(v)$ がdrifting Maxwellianであると仮定すると、

$$f(v) \propto \exp\left[-\frac{M(v-v_0)^2}{2kT_i}\right] \quad (4)$$

ここで T_i, v_0 はそれぞれ、イオンの温度、図5のエネルギー分布でピークを与えるイオン・エネル

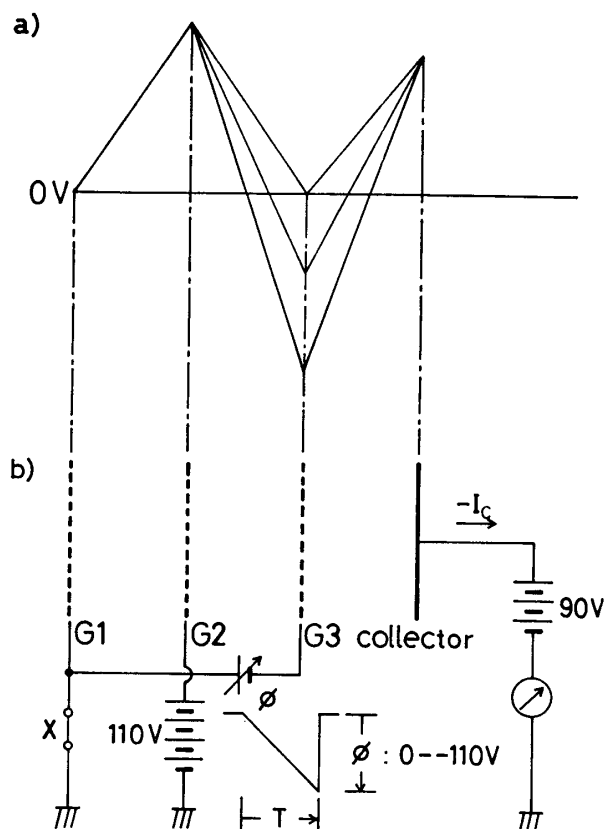


図6 電子・エネルギー分布測定時における Electrostatic Analyzer のポテンシャル
 a) 電子・エネルギー分布測定のためのポテンシャル分布
 b) 電子・エネルギー分布測定のための電極結線法

ギー $e\phi_0$ に相当する速度である。図5においてピークの $1/e$ となるようなイオン・エネルギーを $e\phi_1$ とすると、

$$kT_1 = e(\sqrt{\phi_1} - \sqrt{\phi_0})^2 \quad (5)$$

と与えられる。総流量 4 sccm では $T_1 = 3100$ K, 40 sccm では $T_1 = 2900$ K でやや低くなっている。ただし、イオン・エネルギー分布測定の分解能が測定されていないので、 T_1 の値の精度は明らかではない。

4. 電子温度の測定

我々が製作した Electrostatic Analyzer で電子成分を測定する際の、各電極間のポテンシャル分布を図6に示す。この図では、X端子を短絡し疑似的基板表面を零電位にしている。G1グリッドは、イオンの場合と同じく疑似的基板表面の電位を与える。G2グリッドは、イオンの入射を阻止す

るため十分正の電位にする。G3グリッドが阻止電極になり、G1とG3に加えた電位以下のエネルギーの電子はコレクタへの入射を阻止される。また、コレクタの電位は正でG2より低い、G3が負であるため放出された2次電子はG3によって阻止される。

コレクタで集められた電子による電子電流 I_c はマクスウェル分布をなしているとするれば、G3の阻止電圧が ϕ のとき次式で示される。

$$I_c = \alpha \exp\left[\frac{e\phi}{kT}\right] \quad (6)$$

ここで、 α は定数、 e は電荷量、 k はボルツマン定数、 T は電子温度を示す。(6)式の両辺を自然対数に取り、 ϕ で微分すると、

$$\frac{d(\ln I_c)}{d\phi} = \frac{e}{kT} \quad (7)$$

になり、原理的には測定で得られた電子電流 I_c を自然対数で取り、その傾きから電子温度 T を求めることができる。しかし、この手作業を得られたデータからグラフ上で行うと、その手間はラングミア・プローブと変わらずなるので、パソコンを接続しオンラインで電子温度を計測するようにした。

このシステムは図7に示すように、Electrostatic Analyzer でのコレクタ電流測定及び電子温度算出の、自動化と測定のスPEEDアップを目的としたものである。ホストコンピュータ (NEC PC-9801VM2) に IEEE488 (GPIB) インターフェイスを組み込み、これを介してコントロール電源 (KIKUSUI DPO2212) を制御し可変直流定電圧電源 (KIKUSUI PAD160-1L) の出力電圧を定め、これを阻止電圧 ϕ として Electrostatic Analyzer の G3 に加える。そして、この阻止電圧 ϕ はプログラマブル・エレクトロメータ (ケースレー196) で精密測定され、IEEE488 を介してホストコンピュータに取り込まれる。また、コレクタは +90V の電位を与えられており、コレクタに流れる電子電流 I_c は電流計であるプログラマブル・エレクトロメータ (ケースレー617) により精密測定され、IEEE488 を介してホストコンピュータに取り込まれる。

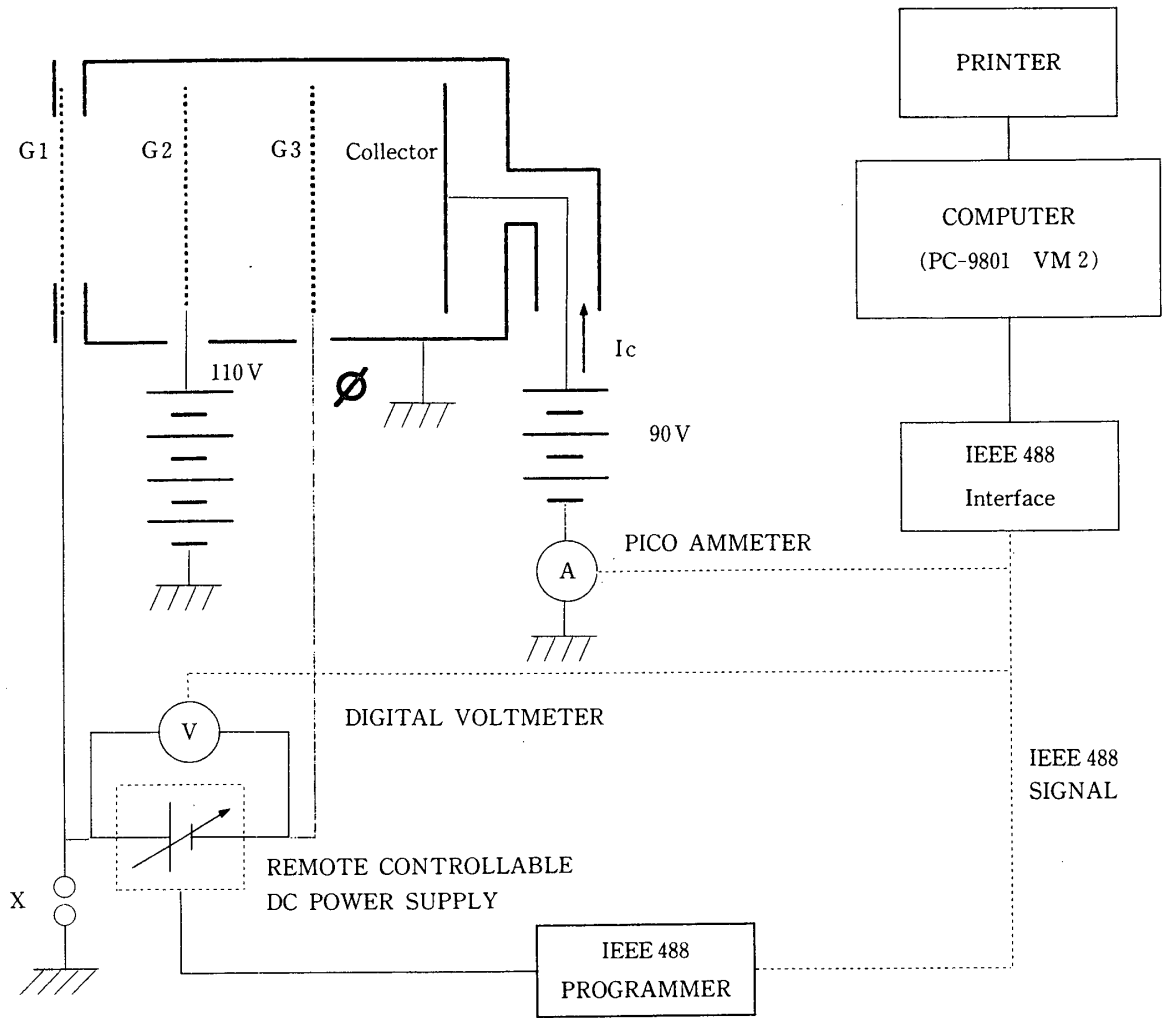


図 7 コンピュータ自動計測化を行った電子・エネルギー測定システム

このシステムを制御するソフトウェアは、コレクタ電流測定用と電子温度算出用の2種類あり、OSにMS-DOSを使用している。また、プログラムをBASICコンパイラでマシン語にコンパイルし、測定のスPEEDアップを図っている。測定用のソフトウェアは、ホストコンピュータのキーボードから測定条件などを入力し終わると、ホストコンピュータがそれぞれのプログラマブル・エレクトロメータのレンジを自動的に切り替え、IEEE 488 コントロール電源の電圧を変化させる。その時の阻止電圧 ϕ とコレクタ電流 I_c をそれぞれのエレクトロメータからホストコンピュータのメモリに記憶させ、プリンターとモニターに出力する。ただし、阻止電圧 ϕ が一定でもプラズマのわずかな不安定性のため I_c はばらつきがあるので100回サンプリングしてある。0Vから-110V

まで-0.5Vステップで測定を行い、測定が終わると自動的にフロッピーディスクにデータをセーブする。電子温度算出プログラムは、次に述べるような動作をするプログラムである。セーブされたデータをフロッピーディスクから読み込み測定結果をモニターにグラフィックで表示し、最小自乗法からもとめたリーク電流を対数的に引く。つぎに再びこの結果をグラフィックで表示した後、このデータから最小自乗法で電子電流を求める。このシステムを使用することによって、1回の測定時間とデータ処理が今まで約1時間であったのが約5分に短縮され、より多くの条件で測定が可能となった。また、短時間で測定するのでプラズマ状態の変動が少ない状態でデータを細かく取ることが可能になったこと、プラズマCVDでも短時間の測定のためグリッドなどへの膜の堆積が少

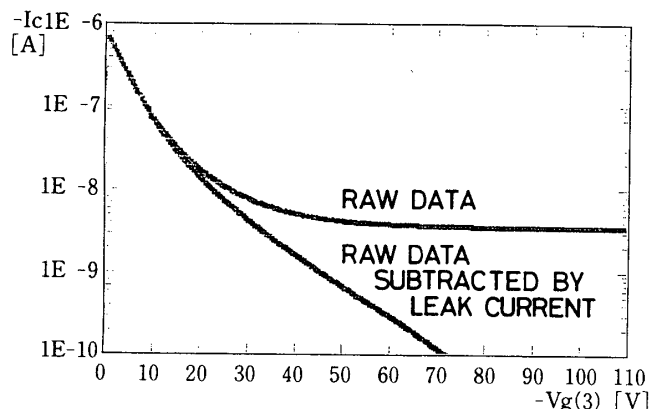


図 8 水素プラズマの電子・エネルギー分布
(放電条件は、 H_2 100%, 総流量 40 sccm, ガス圧力 5 mTorr, 投入電力約 9 W, 疑似基板表面電位は浮遊電位で行った.)

ないなどにより正確なデータを測定することが出来るようになった。

Electrostatic Analyzer による測定例を、 H_2 100%, 総流量 40 sccm, ガス圧力 5 mTorr, 投入電力約 9 W, 疑似的基板表面電位は浮遊電位にある場合について図 8 に示す。In I_c は、ある程度電圧が大きくなると値がほとんど変化しなくなり、図 8 の実測値を見るようにほぼ一定値になる。一定になった部分から(7)式を用いて電子温度を求めると、1000 eV 程度の値になる。実際、このような高い電子温度は、投入電力約 9 W 程度の ECR プラズマでは考えられないので、回路上で生ずるなんらかのリーク電流と考えられる。従って電子温度を求める際に、In I_c の値が一定になった部分のある範囲で最小自乗法によりこの一定値を求め、実測値から引いたものを同じく図 8 に示す。この結果から電子・エネルギー分布は drifting Maxwellian でなく Maxwellian であるが 2 温度分布になっていることが推察される。さらにこれを文献 9 の手順で(7)式により電子エネルギーを求めた結果が図 9 であり、これより 2 つの電子温度が求まる。総流量 40 sccm, GeH_4 0.5% (GeH_4 流量 0.2 sccm), ガス圧力 5 mTorr, 投入電力約 9 W, 疑似的基板表面の電位を浮遊電位にした場合における測定結果は、高い方の電子温度 $T_{eH}=11.1$ eV, 低い方の電子温度 $T_{eL}=3.9$ eV となり、 GeH_4 流量を 0.2 sccm のまま変化させずに総流量を 4 sccm (GeH_4 5%) とし、他の条件を変化させずに

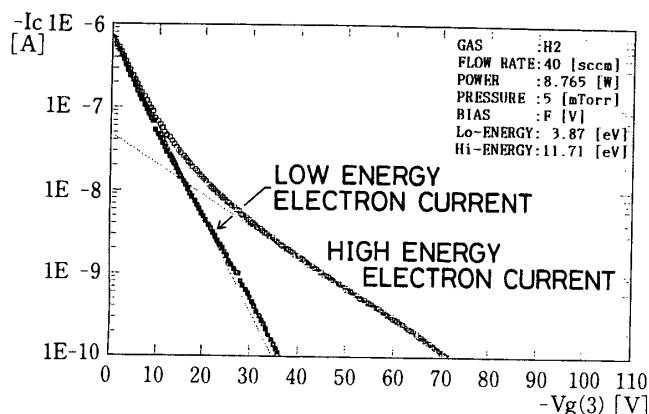


図 9 図 8 の測定結果から算出された電子の 2 温度 Maxwell 分布

行った測定結果では、それぞれ $T_{eH}=11.9$ eV, $T_{eL}=4.0$ eV となって、総流量の少ないほうが電子温度も高くなっている。

5. むすび

4 極式 Electrostatic Analyzer を製作し、我々が考案したヘリカル・アンテナ励起 ECR プラズマの診断に用いた。この Electrostatic Analyzer によるイオン・エネルギー分布の測定では、阻止電圧に微小一定交流電圧を重ねてプラズマの雑音の影響を受けることなく微分信号を取り出し、イオン・エネルギー分布を X-Y レコーダに描かせることが出来た。そして水素希釈ゲルマンガスの ECR プラズマではガス総流量の少ない方が、イオンのピーク・エネルギーや温度が高いことがわかった。また電子温度測定ではコンピュータによる自動化を図り、測定時間が約 1 時間から約 5 分に短縮され、プラズマ状態の変化やプラズマ CVD での膜の電極への堆積による影響が少ない状態でデータを細かく取ることが可能にし、平均化により測定をより信頼性のあるものにした。さらに、電子・エネルギー分布は 2 温度 Maxwell 分布でありガス総流量の少ない方が高低いずれの電子温度も高いことがわかった。以上、イオンおよび電子のいずれのエネルギー分布も一連のデータを取ったあと、再び取りなおしても再現性のあることが確かめられている。

6. 謝辞

有益な議論や実験材料の援助を頂いたキャノン

株)及びターボ分子ポンプを使用させて頂いたセイコー精機(株)に感謝します。

参考文献

- 1) S. Kato and T. Aoki: J. Non-Cryst. Solids **77 & 78** (1985) 813.
- 2) T. Aoki, S. Kato, M. Hirose, and Y. Nishikawa: Jpn. J. Appl. phys. **28** (1989) 849.
- 3) T. Aoki, S. Kato, Y. Nishikawa, and M. Hirose: to be published in J. Non-Cryst. Solids.
- 4) F. F. Chen: *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*, 2nd ed. Vol. 1 (Plenum Press, New York and London 1984) p. 30.
- 5) B. Drevillon, J. Perrin, J. M. Siefert, J. Huc, A. Lloret, G. de Rosny, and J. M. Schmitt: Appl. Phys. Lett. **42** (1983) 801.
- 6) E. A. Lobikov and A. I. Nastyukha: Soviet Physics-Technical Physics, **7** (1963) 903.
- 7) N. I. Ionov, and A. Ya. Tontegode: Soviet Physics-Technical Physics, **9** (1964) 279.
- 8) E. I. Dobrokhotov and I. N. Moskalev: Soviet Physics-Technical Physics, **15** (1970) 808.
- 9) S. G. Ingram and N. St. J. Braithwaite: J. Phys. D **21** (1988) 1496.
- 10) R. Haug, M. Felden, and D. Schirmann: J. Appl. Phys. **39** (1968) 4501.
- 11) P. Gill and C. E. Webb: J. Phys. D, **10** (1977) 299.
- 12) D. Roy and J. D. Carette: *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*, eds. H. Ibach, Topics Appl. Phys. Vol. 55 (Springer, Berlin, 1977) p. 13.