

講座

実践低温プラズマシミュレーション

Practical Low-Temperature Plasma Simulation

1. はじめに

1. Introduction

小田 昭紀

ODA Akinori

千葉工業大学

(原稿受付：2017年5月11日)

電離度が低く、かつ熱的に非平衡（プラズマ中の正イオンおよび原料ガスの温度に比べて電子温度が圧倒的に高い）な性質をもつ低温プラズマを利用した技術は、古くは蛍光灯、その後、半導体製造プロセス、産業用光源やプラズマディスプレイパネル、オゾン生成など、現在では医療・農業水産分野へとその応用分野を広げながら利用されており、我々の生活を支える基盤技術となっている。

この低温プラズマ技術を開発するにあたり、多くの研究者により理論や実験などを通じて精力的な研究開発がなされてきたことは今さら言うまでもないところであるが、その際、この低温プラズマのもつ特性を把握する手段として、様々な計測手法に基づくプラズマ診断および計算機シミュレーションが挙げられる。特に、低温プラズマの計算機シミュレーション、すなわち低温プラズマシミュレーションは、上述のプラズマ技術の中でも特に半導体プラズマプロセス技術の進展に伴い1980年代から急速に発展し、現在では低温プラズマの特性を解明する手段として欠かすことのできないものになっている。それに際しては、低温プラズマを適切に数値モデル化し、それに基づく各種支配方程式を初期条件ならびに境界条件の下で数値的に計算を実施する。その際、昔は低温プラズマシミュレーションを実施する者自身がプログラミング言語（例えば、FORTRANやCなど）を使用してシミュレーション用プログラムをコーディングしていたのに対し、最近では自分でコーディングすることなく、低温プラズマシミュレーションを行うための商用ソフトウェア[1-5]が数多く出てきており、あたかもPC上で図を描画するかのようモデル化を行い、その上で初期条件や境界条件を設定した後にプラズ

マシミュレーションを実施し、得られた結果を可視化するまでの一連の流れを連続的に行えるようになってきており、低温プラズマシミュレーションを実施する敷居が昔よりも格段に低くなってきている。

しかしながら、この低温プラズマシミュレーションを、自分で行うにせよ、商用ソフトウェアを使用して行うにせよ、そのシミュレーションがどういった前提（仮定）や方法で行われており、何をどの程度知ることができるのかを、ある程度正しく理解しておかねば、誤った条件で得られたシミュレーション結果を（悪気無く）正しい結果と解釈して使用されてしまうことが強く懸念される。

本講座では、本学会誌で出版された数多くの低温プラズマシミュレーションに関する小特集・講座・解説記事[6-10]とは趣が異なり、低温プラズマシミュレーションに興味のある方（学生・院生・技術者・研究者）を対象に、核融合や高温プラズマのモデル化との相違を明確にしながら、シミュレーションを実施することの意義、何がどの程度わかるのか、実験とどの程度一致するのかなどの様々な観点から低温プラズマシミュレーションの現状をできるだけ平易に順序立てて紹介する。本講座を通してご一読いただくことで、低温プラズマシミュレーションの興味が広がり、更なる理解を促すきっかけとなることを願ってやまない。

本講座の構成は、以下の通りである。

- 第1章 はじめに 小田昭紀（千葉工大）
- 第2章 低温プラズマシミュレーションの基礎
- 2.1 低温プラズマとは

2.2 プラズマと固体・液体表面（界面）における反応
 2.3 低温プラズマシミュレーションの重要性
 池田 圭（㈱アテナシス）
 2.4 粒子モデルによるシミュレーション手法
 2.5 流体モデルによるシミュレーション手法
 中館 博，松永史彦（ペガサスソフトウェア㈱）
 第3章 低温プラズマのシミュレーション事例
 3.1 粒子モデルによるプロセスプラズマシミュレーション
 田中 正明（ペガサスソフトウェア㈱）
 3.2 流体モデルによるプロセスプラズマシミュレーション
 池田 圭（㈱アテナシス）
 3.3 流体モデルによる大気圧プラズマシミュレーション
 小田 昭紀（千葉工大）
 第4章 おわりに
 田中 正明（ペガサスソフトウェア㈱）

第1章では，本講座の趣旨を説明し，次章以降の章立てを紹介する。

第2章では，本講座で対象とする低温プラズマとは何かを，核融合や高温プラズマの特性（プラズマ中の粒子の種類，電離度や電子，イオン・ガス温度の関係など）との比較を行いつつ説明する。その上で，低温プラズマシミュレーションとは何か，そして，なぜシミュレーションを行う必要があるのかを説明する。その後，低温プラズマシミュレーションのモデル化手法である粒子モデルおよび流体モデルに関し解説する。

第3章では，各種用途で利用される低温プラズマのシミュレーション事例の紹介を行う。3.1節では，粒子モデルによるマグネトロンスパッタプラズマシミュレーションと題し，プラズマ材料プロセスにおける低温プラズマシミュレーションには，流体モデル，ハイブリッドモデル，そして粒子モデルが使用されるが，装置条件や運転条件に応じて各モデルの特長を考慮してモデルを選択することが重要である。本節では，粒子モデルによる低温プラズマシミュレーションの例として，荷電粒子の挙動にPIC/MC法

(Particle-In-Cell/Monte Carlo collision method)，中性粒子の挙動にDSMC法 (Direct Simulation Monte Carlo method) を適用した各種材料プロセス用プラズマシミュレーションの事例を紹介する。3.2節では，流体モデルによるプロセスプラズマシミュレーションと題し，代表的な低温プラズマ応用の1つである半導体製造プロセスで多く利用されているプラズマエッチングおよびプラズマCVD装置を適切にモデル化した低温プラズマシミュレーション事例について紹介する。その際，得られた結果からシミュレーションにより何がどの程度わかるか，実験との比較を含め紹介する。3.3節では，流体モデルによる大気圧プラズマシミュレーションと題し，従来の材料プロセスのみならず医療・バイオ応用へと更なる応用展開がはかられている大気圧低温プラズマのシミュレーションの一例として，誘電体バリア放電型低周波駆動された大気圧プラズマのモデル化，実験との比較を通じたモデルの妥当性検証，その上での本プラズマシミュレーションから得られた成果を順に解説する。

第4章では，本講座を総括するとともに，低温プラズマシミュレーションをとりまく課題等に関して述べる形で本講座を締めくくる。

参考文献

- [1] PEGASUS; <http://www.psinc.co.jp/products/>
- [2] CFD-ACE+; <http://athenasys.co.jp/main/product/cfd-ace/cfd-ace.html>
- [3] ACE+ Suite; <https://www.esi-group.com/jp/software-solutions/virtual-environment/cfd-multiphysics/ace-suite>
- [4] COMSOL Multiphysics; <http://www.kesco.co.jp/comsol/>
- [5] VizGlow; <http://www.wavefront.co.jp/CAE/VizGlow/>
- [6] 真壁利明，南部健一：プラズマ・核融合学会誌 77,1007 (2001).
- [7] 浜口智志：プラズマ・核融合学会誌 80,110 (2004).
- [8] 斧 高一：プラズマ・核融合学会誌 80,909 (2004).
- [9] 枋久保文嘉：プラズマ・核融合学会誌 91,307 (2015).
- [10] 枋久保文嘉：プラズマ・核融合学会誌 92,680 (2016).



おだ あきのり
小田 昭紀

2001年北海道大学大学院工学研究科電子情報工学専攻博士後期課程修了。博士（工学）。現在，千葉工業大学工学部教授。低圧および大気圧条件下の低温プラズマ（弱電離非平衡プラズマ）の基礎特性解明に関する研究に従事。これまで本学会誌にて数回各種記事を執筆していましたが，2015年7月から本学会誌の編集委員を拝命しております。当学会誌読者が今回の講座記事を一読いただくことによって，低温プラズマそれ自身，そして低温プラズマシミュレーションに関して少しでも興味が湧いてもらえれば非常に嬉しく思います。



2. 低温プラズマシミュレーションの基礎

2. Fundamentals of Low-Temperature Plasma Simulation

池田 圭¹⁾, 中舘 博²⁾, 松永史彦²⁾IKEDA Kei¹⁾, NAKADATE Hiroshi²⁾ and MATSUNAGA Fumihiko²⁾¹⁾株式会社アテナシス, ²⁾ペガサスソフトウェア株式会社

(原稿受付: 2017年5月11日)

低温プラズマは弱電離でかつ熱的に非平衡であり, それゆえに利用価値が高く, 様々な産業に幅広く応用されている. しかしながら, 実用化されている技術が数多くある一方で現象の理解は必ずしも進んでいない. 本章では, はじめに温度に着目した上で低温プラズマの特徴を説明する. 次に, 低温プラズマがどのような産業で応用されているかを鳥瞰し, その理解のためにはシミュレーションが不可欠な理由を述べる. 更に, 低温プラズマシミュレーションの手法としての粒子モデルおよび流体モデルに関して, その特徴と基礎的事項を説明する.

Keywords:

low-temperature plasma, non-equilibrium plasma, particle model, PIC/MC, DSMC, fluid model

2.1 低温プラズマとは

我々の身近にあるプラズマの多くは, 電離している粒子の数が相対的に少ない弱電離プラズマである. 中性粒子が室温であると仮定して, 弱電離プラズマ中のイオンや電子の温度はどうなっているであろうか. 電子は質量が小さく電界からの加速を受けやすい一方で, 一回の衝突で失うエネルギーは重粒子同士の衝突の場合よりも非常に小さい. 半導体製造プロセスで多く利用されるような低圧下では, 粒子同士の衝突周波数も低いために, プラズマ中で加速された電子の温度の方が重粒子の温度よりも高い状態[1]となり, 熱的に非平衡なプラズマ, すなわち低温プラズマが容易に生成される.

衝突周波数は圧力に比例して高くなることから, 図1に示すように, 大気圧近傍もしくはそれ以上の圧力では, 電子の温度も重粒子の温度に近づくこと期待される[2]. しかしながら, 実際には大気圧でも電子温度と周囲の重粒子の

温度は一桁以上異なっていることが多く, 非平衡性は維持されていることが本学会誌の過去の小特集でも取り上げられている[3]. 低温プラズマと高温プラズマについては, 何度以上は高温プラズマといった厳密な区別はないが, 身近な低温プラズマは熱的に非平衡であり, その多くは重粒子の温度が気体と同程度の温度から熱電離が大きく影響を及ぼさない5,000 K程度までである(アークの条件を除くと, 多くの低温プラズマの電離度は0.1%にも満たない). 大気圧程度の高圧力で重粒子の温度がおおよそ10,000 Kまで高くなると熱プラズマと呼ばれるようになり, より熱平衡に近づくが, 依然として非平衡性が議論されている[4]. 更に温度が上昇して電離度も高くなると高温プラズマと呼ばれ, 核融合プラズマはその典型である. 2.2節では身近な低温プラズマに焦点を絞り, どのような分野で応用されているのか, また2.3節では, なぜシミュレーションが必要とされるのかを順に述べる.

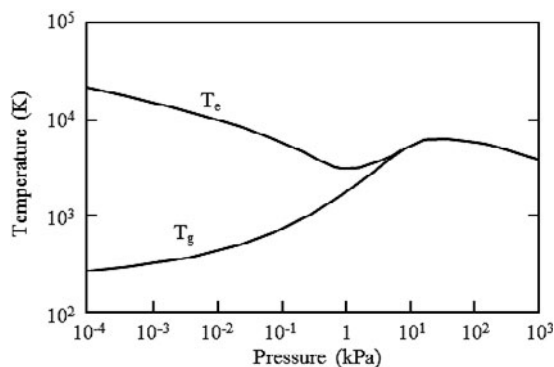


図1 電子温度および重粒子の温度の圧力依存性(文献[2]より引用).

2.2 プラズマと固体・液体表面(界面)における反応

プラズマを扱う装置のシミュレーションを検討する際には, プラズマ領域のモデル化は勿論であるが, 周囲の壁との相互作用の考慮も重要である. 反応場をごく一部の限られた領域で制御できる場合でも, ガスや電力などを供給するシステムが直接的・間接的に影響を与える. プラズマを応用する目的は, 大きく分けて以下の2つに分けられる. 一つは, プラズマを利用した燃焼[5]のように, 主にプラズマ生成部を利用する場合であり, もう一つはプラズマを固体や液体[6]と接触させて, その界面との相互作用を利用する場合である. 後者の代表的な例の一つである半導体の

¹⁾ATHENASYS Co.,Ltd., ²⁾PEGASUS Software Inc.

authors' e-mail: dk@athenasys.co.jp, h-nakadate@psinc.co.jp, matsunaga@psinc.co.jp

製造過程には、薄膜を堆積するプラズマCVD(化学気相成長)や微細加工を行うエッチングの工程が多数あり、LSI(大規模集積回路)やLCD(液晶ディスプレイ)などのデバイス作製に必須の技術となっている[7]。デバイス応用以外でも幅広い応用が進んでおり、例えばDLC(ダイヤモンドライクカーボン)[8]等のコーティング技術は、耐摩耗性を必要とする研磨剤や切削工具、自動車部品の他、PETボトルのバリア膜[9]などに应用されている。また、親水性向上を目的とした表面改質の例として、大気圧プラズマによるチタンインプラントの表面処理も知られている[10]。異種材料の接着性を向上させる例として、有機膜とステンレスの密着性向上の目的にも応用が期待されている[11]。更に、自立式鉄塔としては世界最高となった東京スカイツリーの完成には溶接技術が不可欠であった[12]。その他にも、生成物を直接利用する代わりに、プラズマアクチュエータ[13]を利用した気流制御技術の研究も進められており、再生可能なエネルギーの一つとして風車のブレードへの応用も期待されている[14]。このように、小さなスケールから大きなスケールまで、実に幅広い分野で利用・研究・応用がなされている。

また、近年では医療応用に対する研究も進められており、2009年にはISPM(International Society for Plasma Medicine)[15]も設立され、外傷や手術の際にプラズマを照射して止血を始めとする創傷医療やがん治療[16,17]、心筋梗塞の緩和[18]治療などへの研究も進められている。この他にも、種子の発芽制御や成長促進、滅菌・殺菌や鮮度維持など、農業への応用[19]や、低温プラズマを利用した大気・水環境保全技術への応用[20,21]も期待されている。

2.3 低温プラズマシミュレーションの重要性

低温プラズマは非常に幅広い分野で実用化されている一方で、理解が及んでいない点も非常に多い。計測手段としては、比較的低压のプラズマの場合、ある程度大きな空間のプラズマが対象であれば、静電プローブや質量分析、LIF(レーザー誘起蛍光法)などが有効な場合もある。しかしながら、近年応用を広げている大気圧プラズマの多くは、その体積が非常に小さく、静電プローブのようにプラズマに影響を与える測定方法は適さない。また、比較的に実用的な測定手段の一つである発光分光測定についても、十分な空間分解能を得ることは困難となる。更に、大気圧近傍の高圧力下では、プラズマによって様々な励起種やラジカルが生成される上に、それらと他の原子・分子、イオンとの反応によって二次的に生成される化学種の数が増大となる。例えば、 N_2 や O_2 の振動励起状態を細かく分けて考えないとしても、準安定な励起種が複数ある上に、 O_3^- 、 O_4^+ 、 N_3^- 、 N_4^+ といったイオンも生成され、全ての化学種を定量的に測定することは事実上不可能である。反応については、 $N^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + O$ のような異種のイオンと中性粒子の反応の他、 $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (Mは第三体粒子)のような3体反応も無視できなくなる。粒子の平均自由行程は圧力の上昇に反比例して短くなることから、反応はごく限られ

た領域で進展し、光電離が重要なプロセスの場合には、その反応を測定する手段もない。更に、表面反応に関しては汎用のモデル構築も容易ではない。例えば、文献等で見つけられる金属表面の二次電子放出係数は、一般に研磨された状態で測定された値であるが、多くの低温プラズマにおいて、その表面状態は履歴に依存しやすく、表面の堆積物もしくはエッチングされた状態を考慮する必要がある。

以上のように、低温プラズマの反応は極めて複雑であるため、現象の理解にはシミュレーションによる可視化が不可欠である。以降、具体的な低温プラズマシミュレーションの方法を粒子モデル、流体モデルの順に説明する。

2.4 粒子モデルによるシミュレーション手法

低温プラズマシミュレーションでは、荷電粒子(電子およびイオン)だけでなく、中性粒子(原料ガス、励起原子・分子、ラジカル分子)を取り扱う必要がある。荷電粒子についてはParticle-in-Cell/Monte Carlo Collision method(PIC/MC法)[22,23]、中性粒子についてはDirect Simulation Monte Carlo method(DSMC法)[24,25]という粒子モデルのシミュレーション手法がある。どちらも短い時間ステップ t で粒子の運動を追跡していく手法である。

両者の粒子の移動や境界条件の扱いはよく類似している。計算コードのソースレベルの話ですれば、PIC/MC法とDSMC法の粒子境界条件、粒子の移動、統計処理などのルーチンは共通化して完全に同一のルーチンを用いることができる。

超粒子(super particle や simulated particle などともいう)の概念も共通である。真空装置内に存在する、例えば 10^{20} 個の粒子(電子、イオン、中性の気体分子)のすべてを計算機内で取り扱うのは不可能であるので、例えば 10^6 個の超粒子で代表させて計算を実行する。この $10^{20}/10^6 = 10^{14}$ 、つまり一個の超粒子は 10^{14} 個の実在粒子を代表していることを表しており、これを超粒子の重みという。低温プラズマを取り扱う場合は、荷電粒子を取り扱うPIC/MCC法の方が、中性粒子を扱うDSMC法に比べて超粒子の重みが小さくなるのが普通である。

1ステップの時間 Δt は対象粒子種で大きく異なる。質量が軽く、加速によりエネルギーを得やすい電子の速度は高いためPIC/MC法の Δt は 10^{-10} 秒程度に短くとる必要がある。一方、DSMC法の Δt は 10^{-6} 秒程度である。

移動と衝突を分離して取り扱う点は両者同様である。実際には、分子は Δt の間のどこかで衝突をするのだが、計算では Δt の時間、超粒子は衝突なしで移動し、 Δt 後に(衝突すると判定された超粒子は)一斉に衝突するという取扱いをする。 Δt が平均衝突時間程度より小さければ、この取扱いは妥当である。

両者の衝突の取扱いは幾分異なる。PIC/MC法ではバックグラウンドに存在する原料ガス(これは超粒子として取り扱わない)との衝突を考えるのに対し、DSMC法では超粒子同士の衝突を取り扱う。また、PIC/MC法では電離、励起、解離などの反応を考慮する必要がある。最大の衝突周波数を見積もって仮衝突と実衝突の判定を行うな

ど、計算効率をあげるための工夫には共通点がある。

PIC/MC 法では電界を計算する必要があるという点も DSMC 法との大きな違いである。中性粒子の運動は電界の影響を受けないが、荷電粒子の運動は電界の影響を考慮に入れて運動方程式を計算することになる。

一般的には粒子モデルに比べると流体モデルの計算負荷ははるかに小さいと言われているが[26]、実はそうでもない場合も多い。例えば、流体モデルには粒子種や反応式の数に比例して計算量が増える計算量の大きいルーチンがいくつかあるが、粒子モデルにはそれがない。粒子種や反応式が非常に多い計算では、粒子モデルでの計算が速いケースもある。また、流体モデルで計算する際の Δt やメッシュ幅も、粒子モデルに比べて常に大きくとれるというわけでもない。

PIC/MC 法と DSMC 法の詳細に関しては、紙面の都合上、いくつか文献を紹介するにとどめたい。

PIC/MC 法は1990年代初めには既に低温プラズマシミュレーションに用いられている[28]。まずは Birdsall の教科書[22]を読むのがよいだろう。また、南部の著書[27]に衝突の取扱いについての記述がある。粒子モデルだけでなく流体モデルにも当てはまるが、荷電粒子のシミュレーションは非線形性が非常に強いので、空間メッシュ幅、時間ステップ Δt などの計算条件が適切に設定されていない場合には直後に計算が発散してしまうなどといった扱いづらい面もある。

DSMC 法は1960年代前半に Bird により最初に開発された手法である。Bird は1976年、1994年に DSMC 法の著書[24, 25]を出版している。また、2013年にも自費出版のサイトで新しい著書[29]を発表している。南部の著書[27]も取りかかりやすいであろう。DSMC 法は、原理的に計算が発散することがないという流体シミュレーションにはない強力な利点を持っている。ただし、妥当な計算結果を得るためにはやはり、空間メッシュ幅や時間ステップ Δt に注意が必要である。

2.5 流体モデルによるシミュレーション手法

流体モデルでは、プラズマを連続体(流体)とみなし、質量保存則を表す「連続の式」、運動量保存則を表す「運動方程式」、そしてエネルギー保存則を表す「エネルギー方程式」に基づいてシミュレーションを行う。未知変数は粒子数密度 n_α 、流速ベクトル \mathbf{u}_α 、温度 T_α または圧力 p_α であり、これらは粒子種ごとに空間座標 x と時間 t の連続関数として定義される巨視的な量である。ここで添え字の α は粒子の種類を区別する指標である。また状態方程式 $p_\alpha = n_\alpha k_B T_\alpha$ が成り立つと仮定する。 k_B はボルツマン定数である。基礎方程式系は、これら未知変数の x および t に関する偏微分を含んだ非線形の偏微分方程式である。方程式の具体的な形は例えば文献[35]を参照されたい。このような連続体としての扱いが妥当であるのは、プラズマを構成している粒子の平均自由行程 λ とプラズマ容器サイズや電極間距離など系の代表的な長さ L の比 λ/L (これをクヌッセン数といい K_n と記す) が1に比べて充分小さい場

合である。ガスの圧力が p [Pa] で温度が 400 K のプラズマの場合、電子の平均自由行程は $0.04/p$ [m] と見積もられるので[7]、系の代表長さを L [m] として $K_n \leq 0.1$ という条件に代入すると、 $pL \geq 0.4$ となる。したがって、例えば $L=0.1$ m の場合にはガス圧が 4 Pa 以上であれば電子に対して流体モデルを適用できそうである。逆に圧力がそれ以下の場合は粒子モデルを用いたほうがよいであろう。ただし L の取り方には任意性があるので、これはあくまでも目安と考えてほしい。なおイオンの平均自由行程は電子より小さいので、同じ条件であれば流体モデルが適用できる。

ところで、熱プラズマの場合には、電子とイオンと中性粒子をまとめて一つの流体として取り扱えるので、運動方程式は一つだけ解けばよいが[30]、非平衡低温プラズマの場合は粒子種ごとに異なった流体が粒子の衝突を介して相互に質量、運動量、およびエネルギーを交換しながら運動する混合流体と考えなければならない。したがって、粒子種の数だけ方程式のセットを解かなければならない。しかも現象が本質的に非定常であるため、定常解を一回求めて終わりという訳にはいかない。しかし、すべての方程式を忠実に解く場合には膨大な計算時間を要するため、実際には以下に示す近似を用いる場合が多い。

- ・電子とイオンについては、運動方程式を解くかわりにドリフト-拡散モデルを用いて粒子フラックスを計算する。
- ・イオン温度の空間-時間変化は小さいとしてイオンに関するエネルギー方程式は解かない。(イオンの温度は室温などの既知であるとする。)
- ・中性粒子は全部まとめて一つの多成分気体とみなす。

なお、荷電粒子の密度分布により電界が形成され、また電界は外力の形で荷電粒子の運動に影響を与えるので、これらの方程式のほかに静電ポテンシャル(電位)に関するポアソン方程式を同時に解く必要がある。電界は静電ポテンシャルの空間勾配から求められる。このような近似のもとで荷電粒子に関しては、電子および各イオン種についての連続の式と、電子に関するエネルギー方程式のみをポアソン方程式とともに解けばよいことになる。

ここで、ドリフト-拡散モデルについて説明しよう。例として電子を考える。外部磁界が無い(もしくは無視できる)場合、電子に関する運動方程式は以下のように書ける(電子を表す下付の添え字は省略する)。

$$mn \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = -\nabla(nk_B T) - en\mathbf{E} - nm\nu\mathbf{u} \quad (1)$$

ここで、 m は電子の質量、 n は電子の数密度、 \mathbf{u} は電子の速度、 \mathbf{E} は電界、 e は素電荷、そして ν は1個の電子が1秒間に分子と弾性衝突をする平均回数(平均衝突周波数)である。上式の左辺は電子流体の加速度を表し、右辺第1項は圧力勾配による力、第2項は電気力、そして第3項は分子との衝突に起因する電子集団としての減速率をそれぞれ表している。イオンとの衝突による影響や粘性応力は無視している。いま、 \mathbf{u} が変化する時間的な尺度を τ としたとき、もし $\tau\nu \gg 1$ であれば、左辺括弧内の第1項は右辺第3

項に比べて無視できる。また、 u の大きさが熱運動の平均的な大きさ ($\sqrt{k_B T/m}$ 程度) よりも小さければ、上式の右辺第3項に比べて左辺括弧内第2項も併せて無視できる[31]。これらの場合には、式(1)から直ちに \mathbf{u} が求められる。

$$\mathbf{u} = -\frac{e}{mv} \mathbf{E} - \frac{1}{mvn} \nabla(nk_B T) \quad (2)$$

この式は、電子集団としての平均速度が局所的な電界に比例する速度 (電界ドリフト速度) と、密度勾配に比例する速度 (拡散速度) の和で表されることを示している。式(2)に密度を乗じてフラックス $\Gamma (=n\mathbf{u})$ で表せば、

$$\Gamma_\alpha = \pm n_\alpha \mu_\alpha \mathbf{E} - D_\alpha \nabla n_\alpha \quad (3)$$

と表すことができる。ここで、 $\mu \equiv e/mv$ を移動度、 $D \equiv k_B T/mv$ を拡散係数という。ここでは、電子のみならずイオンに対しても同様の近似を適用できるとして、粒子種の区別を示す添え字 α を付けた。また、右辺第2項では温度を空間微分の外に出した形で近似している。右辺第1項の複号は、正イオンに対してはプラス(+), 電子および負イオンに対してはマイナス(-)をとる。 τ に関しては、例えば電極への印加電圧の周波数が f [Hz] であるならば $1/f$ [秒] と設定すればよい。式(3)において、 \mathbf{E} は瞬時の電界であるが、 $v \leq 1$ の場合においても、緩やかに変化する実効電界 \mathbf{E}^{eff} を \mathbf{E} の代わりに用いることで、式(3)と同じ形式で粒子フラックスを計算する手法が提案されている[31]。このとき、移動度や拡散係数および各種の衝突周波数などを輸送パラメータや輸送係数、スオームパラメータなどという。これらは、原料ガスの種類と換算電界 (電界強度をガス分子の数密度で除した値) に応じて異なるため、式(3)において一般に定数ではない。電子はイオンに比べて軽いため、スオームパラメータを理論的に求める方法は両者で異なる。これに関する詳細は、電子に関しては文献[32]を、またイオンに関しては文献[33]をそれぞれ参照されたい。いずれにしても、スオームパラメータを求めるためには、低温プラズマシミュレーションで考慮する荷電粒子と中性分子 (原子) との各種衝突断面積 (一般に衝突する2粒子の相対速度に依存する) のデータをあらかじめ準備しておく必要がある。またスオームパラメータが実験的に求められている場合には、その値を利用することもある。

実際に低温プラズマシミュレーションを行うには、微分方程式を離散化しなければならない。空間に関してはメッシュ分割を行って、計算対象となる領域を多数の (小さい) 空間領域 (セル) に分割する。未知変数は各セルにおいて一つの値を持つことになる。差分法や有限体積法を用いて方程式の離散化を行う場合、密度や温度などのスカラー量をセルの中心で定義し、粒子フラックスなどのベクトル量は、隣あうセルとの境界面においてその面に垂直な成分で定義する場合が多い[34]。このように諸量を設定すると、セル内のスカラー変数の時間変化が、セル表面を通過する粒子フラックスで表現できるため都合が良い。セル表面で

の粒子フラックスを求める際に、それを挟む両隣のセルでの密度の値を補間して用いる必要があるが、それには空間1次元移流-拡散方程式の厳密解を利用する Scharfetter-Gummel 法がよく用いられる[34]。時間積分に関して陽解法を用いる場合には、時間の経過とともに解が発散しないように「電子が Δt 秒間にドリフト速度で進む距離がセルの幅を超えない」という条件が必要である。通常は、プログラム内部で Δt を自動的に決めるが、荷電粒子については、おおよそ $\Delta t = 10^{-12} \sim 10^{-10}$ 秒程度である。中性粒子に関しては、流れ場の変化する時間尺度が荷電粒子のそれと比してオーダーが大きく異なるため、荷電粒子の時間積分とは分離して、中性粒子計算のための別の Δt を用いて計算を行う。これは、おおよそ $\Delta t = 10^{-8} \sim 10^{-6}$ 秒程度である。荷電粒子を解く際には、中性粒子の密度分布を現在求められている最新の値に固定しておき、数周期分計算を進める。その際、電子と分子の衝突によって生成される中性ラジカル種などの生成率の空間分布 (印加電圧1周期の平均値) を求めておく。続いて、中性粒子の計算を別の Δt を用いて1 [ms] 程度の時間で計算を進める。その際には、今度は荷電粒子種の密度の空間分布を固定しておき、また荷電粒子の計算で求められた中性粒子の生成率の空間分布も併せて用いる。上記の通り、異なる時間スケールで行われる荷電粒子の計算および中性粒子の計算のやり取りを反復することによって (周期的) 定常状態時の低温プラズマの諸特性を求める。

参考文献

- [1] K. Ikeda *et al.*, J. Vac. Soc. Jpn. **50**, 423 (2007).
- [2] E. Pfender, *Gaseous Electronic*, Vol. 1, M.N. Hirsh and H. J. Oskam, Eds. (New York: Academic Press, 1978) p.302.
- [3] F. Tochikubo *et al.*, J. Plasma Fusion Res. **92**, 680 (2016).
- [4] Y. Tanaka *et al.*, J. Plasma Fusion Res. **82**, 479 (2006).
- [5] Y. Uesugi, J. Plasma Fusion Res. **89**, 207 (2013).
- [6] F. Tochikubo *et al.*, J. Plasma Fusion Res. **91**, 307 (2015).
- [7] 菅井秀郎: プラズマエレクトロニクス (オーム社, 2000).
- [8] 大竹尚登: DLC の応用技術 - 進化するダイヤモンドライクカーボンの産業応用と未来技術 - (シーエムシー, 2016).
- [9] http://www.spstj.jp/publication/archive/vol19/Vol19_sub_size_6_down_10_No6_sub_size_6_down_10_1.pdf.
- [10] 松崎絏一 他: 日口腔インプラント誌 **27**, 30 (2014).
- [11] 是津信行 他: 表面技術 **65**, 227 (2014).
- [12] 津山青史: 鉄と鋼 **100**, 71 (2014).
- [13] T. Segawa *et al.*, J. Plasma Fusion Res. **91**, 665 (2015).
- [14] H. Nishida *et al.*, J. Plasma Fusion Res. **91**, 661 (2015).
- [15] <http://plasmamedizin.com/>
- [16] S. Ikehara *et al.*, Plasma Process Polym. **12**, 1348 (2015).
- [17] K. Miyamoto *et al.*, J. Clin. Biochem. Nutr. **60**, 25 (2017).
- [18] T. Hirata *et al.*, J. Plasma Fusion Res. **91**, 771 (2015).
- [19] K. Takagi *et al.*, J. Plasma Fusion Res. **90**, 531 (2014).
- [20] M. Okubo *et al.*, J. Plasma Fusion Res. **84**, 121 (2008).
- [21] A. Yamatake *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **34**, 1375 (2006).
- [22] C.K. Birdsall and A.B. Langdon, *Plasma Physics via Com-*

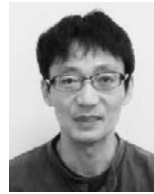
puter Simulation (McGraw-Hill, 1985).

- [23] K. Nanbu, IEEE Trans. Plasma Sci. **28**, 971 (2000).
- [24] G.A. Bird, *Molecular Gas Dynamics* (Clarendon Press, 1976).
- [25] G.A. Bird, *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flow* (Clarendon Press, 1994).
- [26] 南部健一：プラズマ・核融合学会誌 **77**, 1137 (2001).
- [27] 南部健一：原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション 第3章モンテカルロ法の基礎 (コロナ社, 1996).
- [28] C.K. Birdsall, IEEE Trans. Plasma Sci. **19**, 65 (1991)
- [29] G.A. Bird, The DSMC Method, createspac, <https://www.createspace.com/3689652> (2013).
- [30] Watanabe *et al.*, Plasma Fusion Res. **87**, 514 (2011).
- [31] Gogolides *et al.*, J. Appl. Phys. **72**, 3971 (1992).
- [32] G.J.M. Hagelarr *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **14**, 722 (2005).
- [33] Mason *et al.*, *Transport Properties of Ions in Gases* (Wiley, 1992).
- [34] 真壁利明：プラズマエレクトロニクス (培風館, 1999).
- [35] Lieberman *et al.*, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (Second edition, Wiley, 2005).



いけだ けい
池田 圭

1989年東京理科大学卒業，同年日電アネルパ(株) (現, キヤノンアネルパ(株)) 入社。2001年ウェブフロント入社。2008年10月(株)アテナシス設立。化学反応を含んだマルチフィジックス解析に従事。今回、小田先生より貴重な機会をいただきました。これから低温プラズマシミュレーションを始めようとしている方々に少しでも参考にしていただければ幸いです。



なか だて ひろし
中 館 博

1998年 東北大学大学院工学研究科 原子核工学専攻 後期課程 修了。博士(工学)。株式会社CRCを経てペガサスソフトウェア株式会社を設立。40代後半にして社内最年少。粒子モデルのシミュレーションが専門。GUIやインストーラ回りだけでなく、会社のウェブ更新、ゴミ出し、電気ポットにお湯の補給などの雑用も専門。



まつ なが ふみ ひこ
松 永 史 彦

1982年京都大学理学部卒 (おもに数学を専攻)。同年センチュリリサーチセンタ(株) (現伊藤忠テクノソリューションズ(株)) に入社し、おもに流体に関するシミュレーションを担当する。2002年にペガサスソフトウェア(株)に移り、流体モデルを用いた非平衡プラズマシミュレーション用のソフトウェア開発に従事し現在に至る。



講座 実践低温プラズマシミュレーション

3. 低温プラズマのシミュレーション事例

3. Simulation Examples of Low-Temperature Plasma

3.1 粒子モデルによるプロセスプラズマシミュレーション

3.1 Processing Plasma Simulation Using Particle Model

田中正明

TANAKA Masaaki

ペガサスソフトウェア株式会社

(原稿受付：2017年5月11日)

粒子モデルを使用したプロセスプラズマシミュレーションの適用事例として、プラズマを利用する物理蒸着の一つであるマグネトロンスパッタリングにおけるプラズマ、表面改質のためのプラズマイオン注入成膜法におけるプラズマ、摩擦現象における滑り接触で生成されるトライボプラズマを紹介する。粒子モデルによるプロセスプラズマシミュレーションは、装置サイズからサブミクロンサイズまで、また衝突プラズマから無衝突プラズマまで、その使用範囲は広く、多くの産業分野で利用されている。

Keywords:

plasma simulation, particle model, magnetron sputtering, diamond-like carbon, triboplasma

3.1.1 はじめに

プラズマの主な応用分野として、核融合並びに多くの産業分野で利用されているプラズマプロセスがある。プラズマプロセスとは、プラズマを用いた材料の加工（成膜、エッチング、表面改質）のことである。材料の加工においては、ガスの温度は常温に近く、プラズマとしては電離度が低く（数%程度）、電子温度は高いが、中性粒子の温度が低いことが求められる。このようなプラズマは非平衡・低温プラズマと呼ばれ、平衡・高温プラズマである核融合プラズマとは性質が大きく異なる。非平衡・低温プラズマは、材料加工の他、半導体製造、医療、バイオ、環境、人工衛星推進などの分野で拡大している。本節ではこの非平衡・低温プラズマをプロセスプラズマという。低温プラズマについては、本学会誌の小特集「プラズマ応用技術におけるシミュレーション研究」の中の「2. 低温プラズマ放電の基礎」[1]を参照されたい。流れの代表長さとして分子の平均自由行程の比で表されるクヌッセン数が0.01以上となる中間流、分子流においては粒子間衝突が減少し、非平衡性が強くなり、連続体とみなされずボルツマン方程式に立ち返って中性粒子・荷電粒子の運動を扱うことになる。このようなプラズマの支配方程式は、ボルツマン方程式とマクスウェル方程式である。そしてその数値解法として代表的な粒子シミュレーション手法は、ボルツマン方程式の左辺の項である外力項として電磁界を考慮する荷電粒子については、PIC/MC法（Particle-In-Cell/Monte Carlo collision

method) [2-5]が、また外力項が無い中性粒子についてはDSMC法（Direct Simulation Monte Carlo method）[5, 6]が使用される。右辺の衝突項については、中性粒子間衝突、荷電粒子-中性粒子間衝突、クーロン衝突について詳細な記述がある[5]。

上記粒子シミュレーションは、ボルツマン方程式の未知量である速度分布関数を求め、種々の物理量は得られた速度分布関数から求められる。したがって連続体モデルにおける速度分布の仮定、および輸送パラメータが不要である。また粒子シミュレーションは、境界条件の取り扱いが容易である。しかし、プラズマシミュレーションに不可欠な気相反応、表面反応に関するデータが重要であるが、薄膜生成のためのオルトケイ酸テトラエチル（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; TEOS）、テトラメチルシラン（ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$; TMS）、ヘキサメチルジシロキサン（ $(\text{TMS})_2\text{O}$; HMDSO）などの高分子についてはシミュレーション可能な気相反応データが、また表面反応についても表面の状態により反応が大きく変化するため、統一的に適用可能なデータは存在しない。

3.1.2 マグネトロンスパッタ装置への利用例

マグネトロンスパッタ法では、ターゲット表面に磁界を印加して、イオン入射による二次電子をローレンツ力で捉えてサイクロイドまたはトロコイド運動させることによりアルゴンガスとのイオン化衝突の頻度を増大させ、ターゲット付近に高密度プラズマを生成させることで、成膜速

度の高速化を可能にする。また、電子が磁界による束縛から逃れて基板に入射するまでにイオン化衝突による運動エネルギー低減が十分なされるために、高エネルギー電子の基板衝撃は起こらずそれに伴う基板温度上昇が抑制される。これによって、マグネトロンスパッタ装置は急速に普及したが、膜厚・膜質の均一化などに課題があることから、さまざまなマグネトロン方式が開発されている。このうち、現在ではスパッタリング装置においても枚葉式の装置が主流となっており、プレーナ型が最も普及している。主に金属ターゲットにおける直流マグネトロン放電は平板上陰極面に平行に磁場をかけて放電させる。低い圧力(1 Pa 以下)でも、電子の $E \times B$ ドリフトによる周回運動の効果(マグネトロン効果)によりドーナツ状の高密度プラズマが生成される。電流密度が高く、イオンは高エネルギー(数百 eV)で陰極をたたき、スパッタリング粒子の平均自由行程が長い膜形成などに使われている。また反応性スパッタリング、化合物ターゲットの場合は直流放電ではなく、RF 放電が利用される。近年スパッタリングの一種で、低い duty 比(1 パルス周期の中でパルスが"オン"になっている時間の割合)で集中させた高い電力を、瞬間的にカソードに投入することで高密度のプラズマを形成することにより表面の平坦性が良く、緻密な膜ができる HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) [7] の研究が盛んに行われている。マグネトロンスパッタシミュレーションでは、ターゲットへのイオン入射による二次電子放出係数、スパッタ率、スパッタ粒子の放出エネルギー分布、放出角度分布を与えることは特に化合物のスパッタリングにおいて難しく、イオン-固体相互作用の研究は今後も続くであろう。ここではアルゴンガス圧 0.4 Pa、ターゲット印加電圧 -300 V、最大磁場強度 350 G の直流マグネトロンプラズマの 3 次元シミュレーション例として、解析モデル、電子密度の XY 断面分布、XZ 断面分布、そして電位の XY 断面分布を図 1 (a)~(d) にそれぞれ示す。

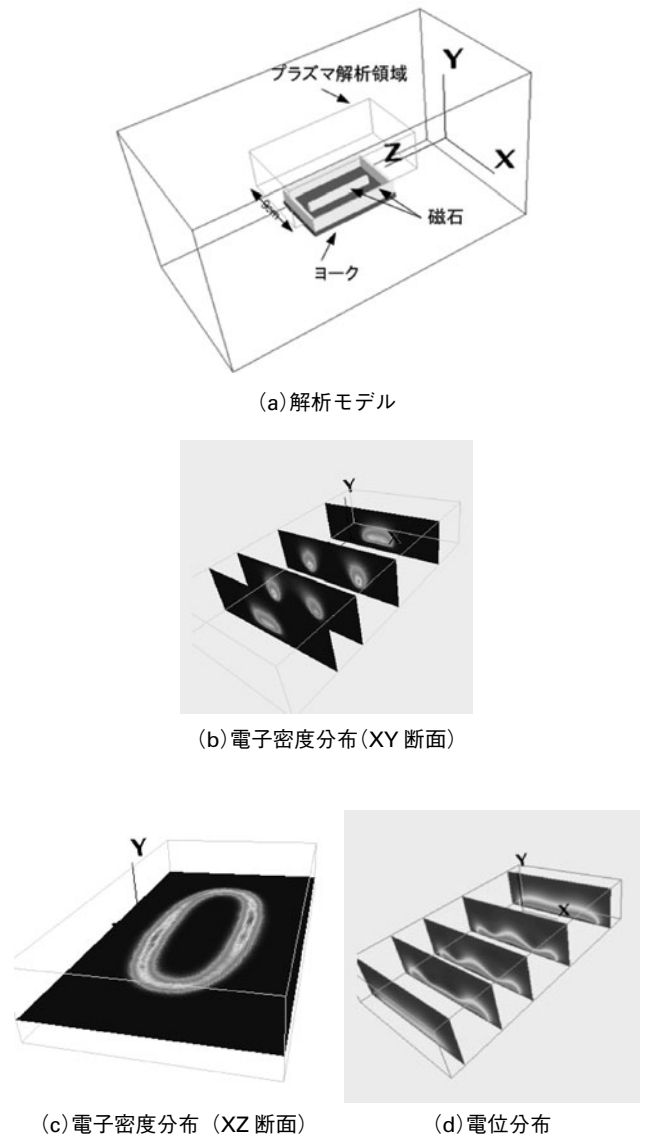


図1 直流マグネトロンプラズマの空間 3 次元シミュレーション事例。

3.1.3 プラズマイオン注入成膜法への利用例

DLC (Diamond-Like Carbon) 膜は、表面保護としての耐摩耗性、低摩擦係数、耐腐食性(機械、自動車部品、加工用ドリル、HDD ディスク&ヘッド)、酸素透過防止としてのガスバリア性(ペットボトル)、有害物質の抑制としての生体親和性(ステント)、赤外線透過性(赤外線窓)などに利用されている。特長として、(1)室温近傍の低温で成膜が可能、(2)基板の種類が多く非耐熱性のプラスチックにも成膜が可能、(3)大面積かつ複雑な 3 次元形状にも成膜が可能、(4)成膜しても表面粗さが変化しない、などが挙げられる。

DLC 成膜法として、イオンビーム蒸着法、アークイオンプレーティング法、マグネトロンスパッタリング(アンバランス型)法、プラズマ CVD 法、そしてプラズマイオン注入成膜法などがある。また近年マイクロ波プラズマによる高速成膜法も研究されており[8]、DLC 成膜プロセスについて詳細な記述がある[9]。

本節では、プラズマイオン注入成膜法(Plasma Based

Ion Implantation and Deposition; PBII&D 法)のシミュレーションを紹介する。PBII&D には、RF パルスと DC パルスを組み合わせた方式[10]と、正・負の DC パルスを使用するバイポーラパルス方式[11-13]がある。そして各パルス間のアフターグローの時間は数十 μs である。このシミュレーションでは、バイポーラパルス方式を採用し、正パルスとして 1 kV を、そして負パルスとして -3 kV をそれぞれ 1.5 μs 印加した。その際、荷電粒子 27 種類、中性粒子 24 種類、気相反応 709 種類をそれぞれ考慮した。また、初期密度は電子および C_2H_2^+ 共に $1.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ とした。正パルス終了後の電子密度、 C_2H_2^+ 密度の最大値はそれぞれ $9.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ 、 $7.9 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ 、電極への入射イオンフラックスは入射面平均で $1.7 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ である。負パルス終了後の電子密度、 C_2H_2^+ 密度の最大値はそれぞれ $7.8 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ 、 $6.9 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ 、電極への入射イオンフラックスは入射面平均で $1.6 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ である。図 2 (a)~(g) に、解析モデル、正パルス終了後の電子密度、 C_2H_2^+ 密

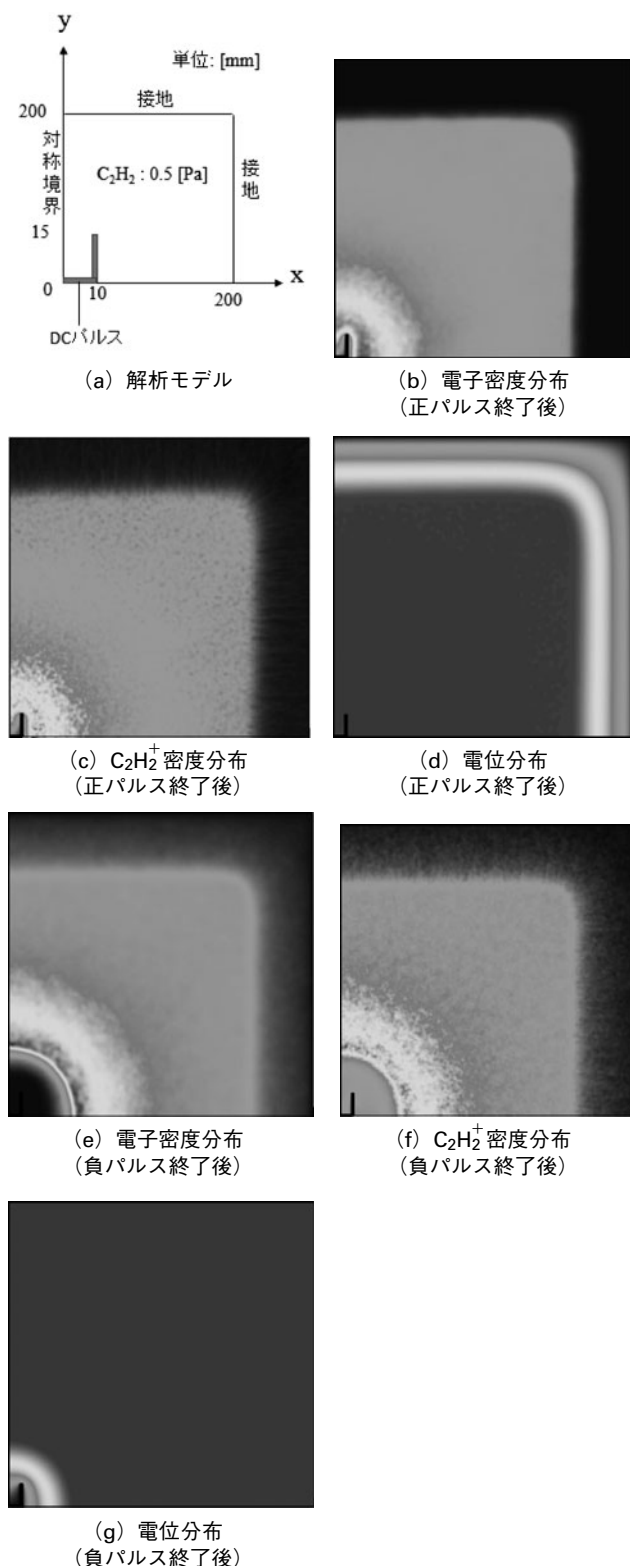


図2 プラズマイオン注入成膜法 (PBII&D 法) のシミュレーション事例。

度、電位の各空間分布、そして負パルス終了後の電子密度、 $C_2H_2^+$ 密度、電位の各空間分布をそれぞれ示す。これらの図から、正パルスにより被覆物近傍に高密度プラズマが生成され、その後の負パルスにより被覆物にイオンが均一に入射していることがわかる。

3.1.4 トライボプラズマへの利用例

1950年代の後半に、英国のケンブリッジ大学で摩擦に伴う閃光温度が計測されて以来、トライボロジーの諸問題は摩擦に伴う温度上昇をもとに解析され、解決されてきた。しかしながら、熱エネルギーのみによっては説明できない現象が多々観察され、トライボロジーの技術開発を妨げてきた。その代表的なものが説明のできないトライボケミカル反応である。このことは摩擦の熱エネルギー以外に高いエネルギー状態が存在することを示唆していた。一方、固体の新生面からエキソ電子と呼ばれる電子が放出されることが知られており、このことは摩擦新生面から電子が放出されることを示唆していた。そこでこの電子に着目し、大気中、油中で計測可能な摩擦に伴って放出される電子、次いで負の荷電粒子、正の荷電粒子、さらに光子を計測することのできる新奇なトライボエミッション計測装置を用いて、これらの素粒子や荷電粒子が摩擦に伴って放出されることが明らかになった。この摩擦にともなう粒子放出現象をトライボエミッションと呼ぶ。正および負の荷電粒子を同数検出したことから、摩擦接触点にプラズマ (トライボプラズマ) が発生していると結論づけられた。このトライボプラズマは摩擦帯電による高電界により周囲気体の放電によって摩擦接触点の隙間に発生することを突き止め、その撮像に成功し、これを発見している[14]。このトライボプラズマこそトライボケミカル反応を始めとする様々なトライボロジー問題を引き起こす主要な原因の一つと考えられるに至った。トライボプラズマのトライボロジー問題解決に向けた応用技術の展開が期待されている。しかしながら、トライボプラズマの応用技術を開発するには、トライボプラズマを構成するこれらの諸粒子の発生強度や発生分布を明らかにすることが不可欠であるが、実験的には極めて困難である。一方、PIC/MCシミュレーション法はこれらの諸粒子の発生強度や発生分布を明らかにすることのできる極めて有力な武器であり、本法を適用してトライボプラズマの解析を試みた。トライボプラズマの発生分布が一致しPIC/MC法がトライボプラズマの解析や応用技術の展開に有用であることを示すことができた[15]。その後、データベースを再構築し、荷電粒子19種類、中性粒子19種類、気相反応358種類で再計算を行い、発生強度分布が実測と一致することを確認した。荷電粒子密度分布の一部として、図3 (a)~(g)に解析モデル、電子、 N_2^+ 、 N_4^+ 、 O_2^+ 、 O^+ 、 O^- 、の密度分布をそれぞれ示す。これら荷電粒子密度の最大値はそれぞれ $8.9 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 、 $1.1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 、 $4.2 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 、 $1.4 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 、 $1.4 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 、 $6.9 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ であった。これらの図から電子密度が最大となるギャップ長はパッシェン則から得られる値とほぼ同値であり、バルクプラズマは上記の正負の荷電粒子でほぼバランスしていることがわかる。

一方、油潤滑下においても、トライボプラズマの撮像に成功し、油潤滑下でもトライボプラズマが発生することを証明し、その発生メカニズムを明らかにしている[16]。実用上とりわけ重要なのは、この油潤滑下で発生するトライボプラズマであり、このトライボプラズマの油剤への作用

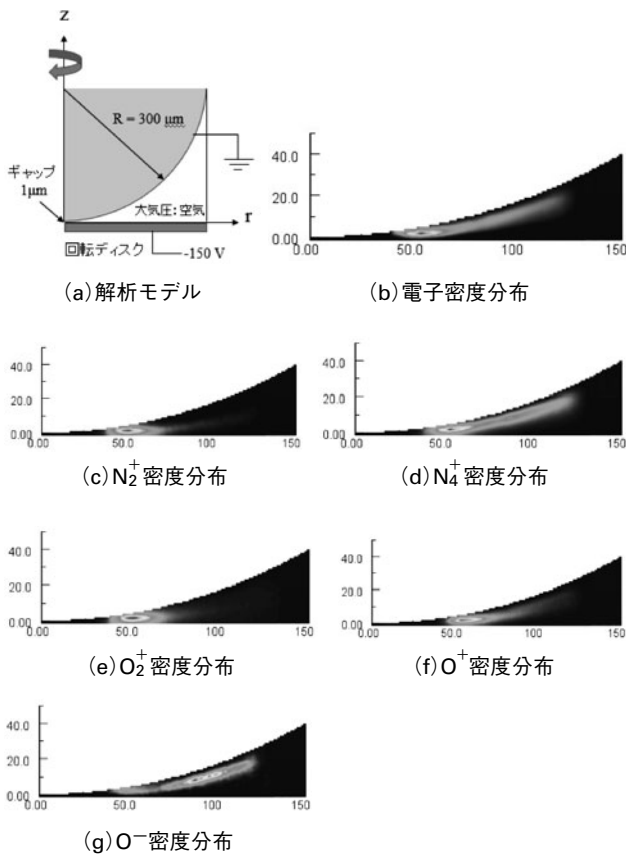


図3 摩擦現象における滑り接触で生成されるトライボプラズマのシミュレーション事例。

により引き起こされるトライボケミカル反応であって、電子やイオン、ラジカルなどのトライボプラズマ中の活性中間体を解析することが不可欠である。

そこで、潤滑油の基油を構成する飽和炭化水素分子 (C_nH_{2n+2}) を CH_4 ガスでシミュレーションし、電子、様々なラジカル、イオン、反応生成物の発生強度や発生分を明らかにすることができた。このシミュレーションで水素の発生量が最も大きく現れたので、これに基づき実際に炭化水素油中で放電させたところ水素が検出された。本結果から、このシミュレーションによるトライボプラズマ粒子解析を通じてトライボロジー問題解決に有用であることが示された。PIC/MC シミュレーションと合いまった実験により

トライボプラズマの観点からさまざまなトライボロジーの諸問題が解決されるものと期待される。

3.1.5 まとめと今後の課題

近年多くのコアを搭載した比較的安価なPC、ワークステーションが販売されていることから、並列化効率の良い粒子モデルがよく使用される。粒子モデルによる計算時間は、扱う粒子種数にはそれほど依存せず、超粒子（サンプル粒子）の総和に依存する。荷電粒子の粒子モデルではマクスウェル方程式もしくはその一部であるポアソン方程式を解く計算時間をいかに少なくするかによる。またプロセスプラズマでは様々な分野で利用されるため、電子、イオンを流体モデルと粒子モデルに分けるハイブリッドモデルが今後さらに必要となる。そして原子・分子データベースの構築・整備も必要不可欠である。

参考文献

- [1] 伊達広行：プラズマ・核融合学会誌 **80**, 113 (2004).
- [2] C.K. Birdsall and A.B. Langdon, *Plasma Physics via Computer Simulation* (McGraw-Hill, 1985).
- [3] C.K. Birdsall, IEEE Trans. Plasma Sci. **19**, 65 (1991).
- [4] R.W. Hockney and J.W. Eastwood, *Computer Simulation Using Particles* (Taylor and Francis, Inc., 1988).
- [5] K. Nanbu, IEEE Trans. Plasma Sci. **28**, 971 (2000).
- [6] G.A. Bird, *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flow* (Clarendon Press, 1994).
- [7] 小島啓安：現場のスパッタリング薄膜 Q&A 第2版 (日刊工業新聞社, 2015).
- [8] H. Kousaka *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **41**, 1830 (2013).
- [9] 上坂裕之：プラズマ・核融合学会誌 **90**, 76 (2014).
- [10] http://pekuris.co.jp/jyoho_pbii.html
特開2001-026887, 2001-207259, 2004-323973
- [11] 宮川佳子：プラズマ・核融合学会誌 **80**, 126 (2004).
- [12] W. Park *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 335306 (2014).
- [13] Y. Hirata *et al.*, Int. J. Refract. Met. Hard Mat. **49**, 392 (2015).
- [14] K. Nakayama and R.A. Nevshupa, J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, L53-6 (2002).
- [15] K. Nakayama and M. Tanaka, J. Phys. D: Appl. Phys. **45**, 495203 (2012).
- [16] K. Nakayama, Tribol. Lett. **41**, 345 (2011).



た なか まさ あき
田中正明

1974年東京理科大学理学部卒。同年センチュリリサーチセンタ(株) (現伊藤忠テクノソリューションズ(株))に入社、数値解析、統計解析ソフトウェア開発、核融合炉ダイバータプラズマシミュレーションに従事する。2002年にベガスソフトウェア(株)を設立し、希薄気体、非平衡プラズマ、形状シミュレーション等のソフトウェア開発に従事し現在に至る。



3. 低温プラズマのシミュレーション事例

3. Simulation Examples of Low-Temperature Plasma

3.2 流体モデルによるプロセスプラズマシミュレーション

3.2 Processing Plasma Simulation Using Fluid Model

池田 圭

IKEDA Kei

株式会社アテナシス

(原稿受付：2017年5月11日)

流体モデルを利用したプラズマシミュレーションの適用事例として、半導体製造プロセスへの応用例を2例紹介する。一つは、半導体製造装置でしばしば利用されるガス分散板（シャワーヘッド）の孔に着目し、その孔の出口近傍でプラズマが局所的に増幅されていることを見出し、シャワーヘッドが損傷する原因の究明へと繋がった例である。もう一つは、プラズマCVDプロセスへの応用例であり、従来知られているプロセスガスにArを加えると同時に、ステージに接続されたインピーダンスを調整することによって、基板に入射するエネルギーを制御し、堆積する膜のステップカバレッジの向上と低抵抗化の両方を同時に達成した。どちらの事例もプラズマシミュレーションが製品開発への指針となった実用的な例である。

Keywords:

plasma simulation, fluid model, semiconductor, etching, chemical vapor deposition, showerhead

3.2.1 はじめに

半導体製造プロセスは、デバイスを作成する過程で必要となる微細加工の高精度化と基板サイズの大型化にともない、従来構造の延長上にある装置開発から、シミュレーションを活用したより効率的な装置開発へとシフトしてきている。解析対象も多岐に渡り、熱流体解析は勿論、電磁場や反応を考慮したプロセスシミュレーション等、流体モデルを利用した様々な検討が行われている[1-8]。ドライエッチングと呼ばれる微細加工技術は、基板表面からエッチングされた副生成物がプラズマ中に入り、そのまま戻るものもあれば、反応して別の化学種となって再び基板に付着する化学種もあることから、その気相および表面反応モデルは極めて複雑であり、その構築も容易ではない。エッチングレートは基板に入射するイオンエネルギーや温度に対する依存性を有するが、汎用的な表面反応モデルの構築に必要な実験データは現在もほとんど揃っていない。そのため、プラズマからの入射粒子と基板表面の原子・分子の間で生じる反応を分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) を用いて検討する試みも進められている[9]。しかしながら、MDシミュレーションは計算コストが非常に高く、現在も基礎的な研究が進められている段階である。装置シミュレーションに関しては、前章で述べた通り、大きく分けて粒子モデルと流体モデルの2通りがあるが、多くのプ

ATHENASYS Co., Ltd.

ロセスは流体モデルで扱うことが可能であり、計算コストも比較的安価である。また、ハードウェアの性能向上と並列化の利用により、近年は取り扱える化学種や反応式の数も増え、装置開発の指針となり得るレベルになってきた。

本節では、半導体製造装置開発に流体モデルによるプロセスプラズマシミュレーションを利用した Denpoh[4, 8] による2例について主に紹介する。一つはエッチング装置に応用した例[4]で、シャワーヘッドのガス孔近傍に着目し、プラズマがガス孔の出口近傍で局所的に増幅されることを明らかにしている。従来の構造では、シャワーヘッドの孔の出口付近が損傷し、シャワーヘッドの寿命を短くする問題があったが、その原因が解明された。もう一つは、成膜プロセスの一つとして重要なプラズマCVD (Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition) 装置に応用した例[8]で、シミュレーションを活用することにより、Denpohの共著らと共に、ステージに接続されたインピーダンスを調整することによって基板に入射するイオンの密度とエネルギーを制御する方法を確立し、堆積するTiのステップカバレッジと膜の低抵抗化の両方を同時に達成することに成功している。

3.2.2 エッチング装置への応用例

エッチング装置の多くは容量性結合型プラズマ (Capaci-

authors' e-mail: dk@athenasys.co.jp

tively Coupled Plasma; CCP) と誘導性結合プラズマ (Inductivity Coupled Plasma; ICP) に区分される。一般に ICP は数 Pa 程度の低圧力に用いられることが多い一方で, CCP はおよそ 10~1000 Pa のやや高い圧力で用いられる [10]。プラズマの生成方法が大きく異なり, 特にフラットパネルのような大面積の基板処理には, CCP タイプの装置が多く用いられる。CCP 装置の基本的な構造は平行平板式となっており, 1 つもしくは複数の基板がステージの上に配置され, 上部には基板に対抗するように多数の小さな孔を有するシャワーヘッドが配置される。導入するプロセスガスはこのシャワーヘッドを介して供給され, 同時にシャワーヘッドが電極の一つを兼ねている。電圧を印加する従来の方法は, シャワーヘッド側に印加されるアノードカップル型とステージ側に印加されるカソードカップル型の 2 通りであったが, 近年は両電極に印加されるタイプが増えている [6]。シャワーヘッドに 13.56, 27 もしくは 60 MHz とした工業用の高周波 (Radio Frequency: RF) を印加することによりプラズマを生成・維持し, ステージ側には主にイオンエネルギーを制御する目的で, イオンが追従し始める 1 MHz 程度より低い周波数 [11] を印加する 2 周波印加 CCP も検討されている。片方の電極に異なる周波数を重畳する方式もあり, いずれも入射する荷電粒子のタイミングやそのエネルギー・ラジカルの密度等を制御する方法として用いられている。Denpoh の報告例は, 基板側を接地し, 上部のシャワーヘッドに RF が印加されるアノードカップル型の構造となっている。

計算モデルはシャワーヘッドの孔の一つに着目したもので, 基板とシャワーヘッドの間隔は 35 mm, $\phi 0.5$ mm の吹き出し孔を中心軸に配置した二次元軸対称モデルである。以下で説明する計算結果を示した図 1 の片側が計算領域と



図 1 イオン化レート (1/4 周期, ガス流量 0.9 sccm). (Reprinted from "Locally enhanced discharges at gas hole outlets of a showerhead in a plasma etching reactor", K. Denpoh 2009 J. Phys. D: Appl. Phys 42, 032003 (2009), © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved)

なる [4]。圧力は一般的なプロセスよりも低い 25 mTorr (3.33 Pa), シャワーヘッドに印加される電圧は $V_{UEL} = V_{rf} \sin(2\pi ft)$ に設定されている。ここで, $V_{rf} = 150$ V, 周波数 f は 60 MHz である。このとき, Ar ガスが孔の上部から供給され, 中心軸と対向する外側 (電極間) の境界から排気される。

本シミュレーションには有限体積法 (Finite Volume Method; FVM) ベースとするマルチフィジックスソフトウェア CFD-ACE+ [12] が用いられており, 流体モデルをベースとした解析が可能である (新しいバージョンでは, イオンのエネルギーおよび角度分布について, 粒子法を用いてポスト解析する機能も搭載されているが, 本計算が実行された時点ではその機能は搭載されていない)。プラズマと中性粒子の流れはカップルされており, 電位の計算にはポアソン方程式を解いて求めている。なお, 電子の輸送係数と反応レートについては SWARM が用いられている [4]。一般的に, プラズマシミュレーションを報告した例では, ガス密度を一定として計算しているものも少なくないが, 本シミュレーションは計算領域内の圧力や密度の変化が重要であるため, 別途状態方程式を考慮している。なお, CCP タイプの装置では, 一般にプラズマの体積 V とプラズマが接する壁の面積 S の比 V/S が小さく, 壁からの熱のロスが大きいために, ガス温度の上昇は小さいことが期待される。そのため, 本シミュレーションではガス温度一定として計算されている。以下に Denpoh による文献 [4] で示されている代表的な計算結果を示す。

孔を流れるガス流量 0.9 sccm の条件において, 1/4 周期の位相におけるイオン化レートを図 1 に示す (ガス流量 0 sccm の条件および 0.9 sccm の他の位相における結果は, Denpoh の文献 [4] を参照)。計算モデルは軸対称であるが, 反対側にミラーした結果が示されている。ガス流量 0.9 sccm の時には, 孔の出口で局所的にイオン化レートが大きくなったが, ガスが流れていない条件では, 全ての位相で局所的なイオン化レートの増幅は見られていない。

次に, 中心軸に沿った圧力分布を図 2 に示す。点線の位

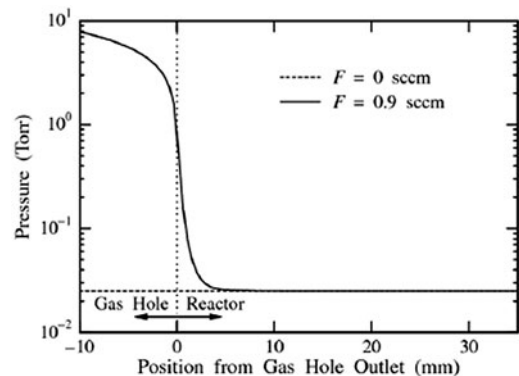


図 2 中心軸上の圧力分布 (孔の出口を横軸 0 として表示). (Reprinted from "Locally enhanced discharges at gas hole outlets of a showerhead in a plasma etching reactor", K. Denpoh 2009 J. Phys. D: Appl. Phys 42, 032003 (2009), © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved)

置よりも左側が孔の内部（上流側）で、点線よりも右側が電極間を示す。孔の内部では、コンダクタンスが非常に小さいために大きな圧力勾配が生じている。本シミュレーションの結果、孔の出口付近においても約 700 mTorr (93.3 Pa) まで圧力が上昇しており、プラズマのバルクの圧力と比較してはるかに高いため、イオン化レートも増幅されて電子密度もその近傍で局所的に高くなっていることが示されている。

中心軸上に沿った電子とイオンの数密度分布を図 3 に示す（横軸は図 2 と同様である）。位相は 1/4 周期の時点であり、実線は電子密度、点線はイオン密度を示す。ガスが導入されている場合、バルクのプラズマ密度も全体的に上昇していることがわかる。これは、位相が進むにつれてシャワーヘッドがアノードからカソードへと相対的に変わる際に、孔の出口近傍で生成した二次電子がバルクに戻り、プラズマ密度の上昇に寄与したことを示唆する。

文献[4]では、実際の装置で実験を行い、孔の断面形状を比較した結果も示されている。ガスを流した条件(a)ではガスを流さない条件(b)と比べ、孔の出口近傍が広がっており、図 3 の結果と対応することが確認されている。この現象は、ステージ側に高周波を印加したカソードカップル型でも確認され、電圧の印加方法には依存しなかったことも報告されている。

以上のように、エッチング装置におけるシャワーヘッドの孔の出口近傍では局所的にプラズマの密度が上昇し、バルクのプラズマ密度の増加にも寄与していることがシミュレーションによって明らかにされた。エッチング装置で利用されるシャワーヘッドを長寿命化するためのヒントが見つかったと同時に、観測や計測が難しい箇所が生じる局所的な現象をシミュレーションによって解明できた意義は非常に大きい。

ちなみに、CCP のようなタイプの装置であってもガス温度の上昇を無視できない場合もある[13]。また、ICP の場合は V/S 比が比較的大きく、一般的にガス温度の上昇を無視できない[3]。その場合、流体モデルの重粒子のエネルギー方程式に、弾性衝突と非弾性衝突によるソース項、お

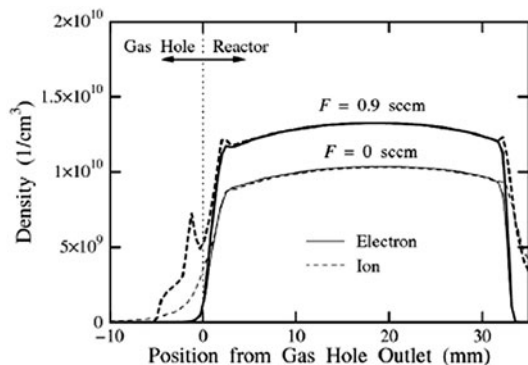


図 3 中心軸上の電子およびイオンの密度分布。(Reprinted from "Locally enhanced discharges at gas hole outlets of a showerhead in a plasma etching reactor", K. Denpoh 2009 J. Phys. D: Appl. Phys 42, 032003 (2009), © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved)

よびジュール加熱を加えた計算が必要となる。更に、表面反応におけるイオンや活性種のエネルギー損失も考慮することにより、より高精度の解析モデルとすることも可能である。Miyashita ら[7]は、CFD-ACE+を用いて石英製の真空容器を用いた ICP 装置の解析を行い、コイルに掛かる電位の影響を考慮して CCP のタイプと同様にプラズマ電位を求め、シースで加速されるイオンのエネルギー分布・角度分布を利用して石英がスパッタエッチされる分布を計算した。実験結果から得られた石英の損傷の様子（スパッタエッチレートの分布）とシミュレーション結果を比較したところ、その傾向が良く一致し、石英が損傷する分布のメカニズムを明らかにしている。このように、装置の部材が損傷する原因を探り、その対策を検討することは装置設計の上で重要な課題であり、現在のシミュレーションは有用なツールとなっている。

3.2.3 プラズマ CVD 装置への応用例

Ti 薄膜はバリア膜やシード層、密着性向上のための接着層等に利用されており、その堆積方法の一つとしてプラズマ CVD が利用されている。熱 CVD を利用した製膜も可能であるが、プラズマを利用することで低温化が可能であることも低温プラズマを利用する利点の一つである[14]。プラズマ CVD による Ti 製膜プロセスは、 $TiCl_4/H_2$ をベースとしたガス系が以前より知られている[8]。これは、気相中で H_2 から解離・生成した H が $TiCl_4 + H \rightarrow TiCl_3 + HCl$, $TiCl_3 + H \rightarrow TiCl_2 + HCl$ のように反応し、更に $TiCl_x$ が表面に吸着して $TiCl_x(s) + H \rightarrow TiCl_{x-1}(s) + HCl(x=1-3)$ のように Cl が表面でも脱離することにより Ti 膜が形成されるプロセスを利用していることによる[8]。

従来のプロセスに Ar を加え、更に Ar 流量が H_2 流量よりも 2 桁ほど多い Ar ベースのプロセスに関する Denpoh らの検討例[8]を以下に紹介する。このプロセスでは、プラズマ中の正イオンは大半を Ar^+ が占めるようになり、基板表面の Cl の脱離に H よりも Ar^+ の寄与が大きくなるような条件が選ばれたとされる。また、基板に堆積する Ti のステップカバレッジの改善をめざし、基板に入射する Ar^+ のフラックスおよびエネルギーを制御する目的で、シミュレーションにも外部回路を考慮している[8]。以下に Denpoh らの文献[8]で示されている代表的な計算結果を示す。

プラズマ CVD 装置の縦断面を図 4 に示す。CCP 装置の一つであるが、上部のシャワーヘッドに印加される周波数は 450 kHz と一般的な装置よりも低い。AIN 製のステージ内には金属のメッシュ電極が埋め込まれており、ステージが下部電極として機能するように設計されている。外部回路はキャパシタとインダクタを基本とし、下部電極に接続されているメッシュ電極のインピーダンスを制御している。

計算結果の一例を図 5 に示す。本シミュレーションにも CFD-ACE+ が用いられており、24 の化学種、86 の気相の反応式、35 の表面反応の式が考慮されている。シミュレーションの結果、電極間の主なプリカーサーと正イオンは $TiCl_3$ と Ar^+ となっている。付着係数を比較すると $TiCl_3$

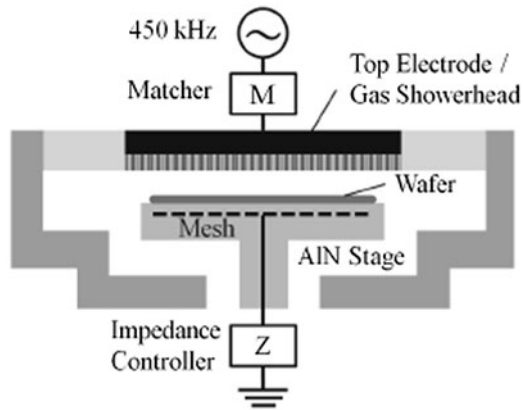


図4 Ti製膜を目的としたプラズマCVD装置. (Copyright 2016 The Japan Society of Applied Physics)

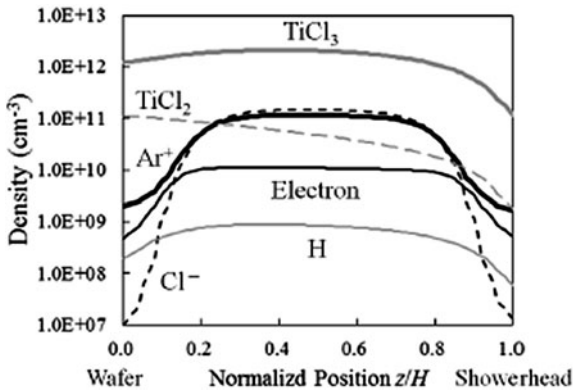


図5 電極間における主な粒子の数密度分布 (太い実線は Ar⁺). (Copyright 2016 The Japan Society of Applied Physics)

の方が TiCl₂ より小さいと考えられることから、ステップカバレッジは大きくなることが期待される [8].

図6に、上部および下部電極で測定された実効的な変位電流 (Max(I_d)/ $\sqrt{2}$), 上部電極で測定される電圧の振幅 (V_{pp} : Peak-to-Peak Voltage), およびインピーダンスを制御する回路のリアクタンス X に対するステップカバレッジを示す. 変位電流の式 $I_d = \epsilon_0 \partial E_s / \partial t$ と V_{pp} および I_d はプラズマ密度 n_p と各電極のシース厚さ s と関係があり, $I_d \propto n_p \propto 1/s$ となる [15]. ここで, E_s はシース内の電界である. したがって, 図6(a)にも示されているように, リアクタンス X を調整することによりプラズマ密度とシース厚さはある程度制御できることがわかる. 結果として, 図6(b)に示されているように, リアクタンス X を調整することにより, ステップカバレッジを制御できることが示された. 文献[8]では, 本シミュレーションとは別のモンテカルロ法を用いたシース内の Ar⁺ の軌跡の解析も行い, n_p の増加に伴いシース厚さが減り, イオンと中性粒子との衝突が減ることから高エネルギーの Ar⁺ のフラックスが増加することも述べられている (CFD-ACE+ の新しいバージョンでは, 壁に入射するイオンのエネルギーおよび角度分布について, 粒子法によるポスト解析を行う機能が搭載されているが, 文献[8]で述べられているシース内の解析は, これとは別である). 図6(b)に示されている Bottom Side のステップカバレッジは急峻なピークを持って変化している

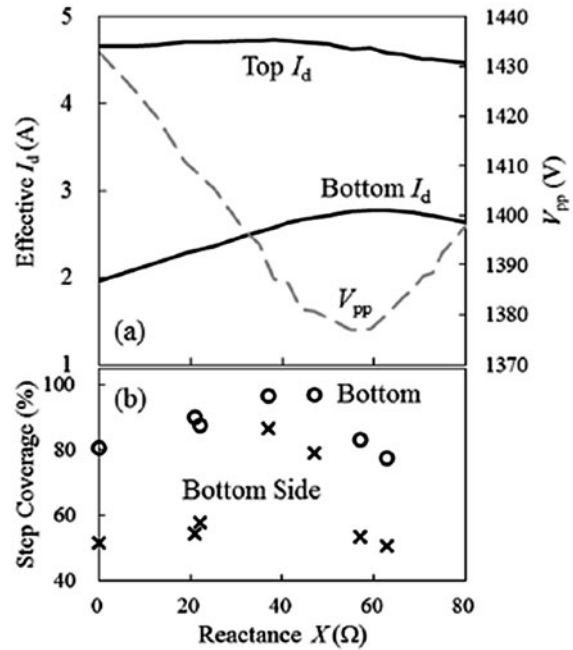


図6 リアクタンスに対する効果 ((a) 上部および下部電極に流れる変位電流 I_d と電圧の振幅 V_{pp} のリアクタンス依存性, (b) トレンチの底および側壁のステップカバレッジに対するリアクタンス依存性). (Copyright 2016 The Japan Society of Applied Physics)

が, Ar⁺ の入射角度に対して強い依存性を持つことに起因している [8].

異なる電力 (RF 電源の設定値) において, リアクタンス X に対する Ti 膜のシート抵抗値についても検討されており, 投入電力が大きいほどシート抵抗値が下がる傾向が示されている. ボーム速度を U_B とすると, 基板に入射する Ar⁺ のフラックスは $e^{0.5} n_p U_B$ で表される [16] ことから, 電力の増加に伴い Ar⁺ のフラックスも増加する. また, 一般に V_{pp} も電力に比例するため, 電力の増加に伴いイオンエネルギーも増加する. いずれも Ar⁺ が基板表面に吸着した Cl の脱離を促進していることを示唆している.

以上のように, Ar ベースのプロセスにしてステージに接続されたインピーダンスを制御した結果, Ar⁺ のフラックスが増加して表面の Cl 脱離を促進し, ステップカバレッジを向上させると同時に, シート抵抗値を低減させて膜質の向上にも成功していることが示された.

FVM を用いた流体モデルでは, 化学種や反応式が増えても必要となる物理メモリは一般的なワークステーション (workstation; WS) に搭載できるサイズで十分であり, また, 計算速度も急激には低下しない. そのため, 数多くの化学種と素反応を考慮した計算を安定に解けるのもメリットの一つである. なお, 同じ流体モデルでも有限要素法 (Finite Element Method; FEM) を用いる場合, 解が得られる場合は計算時間を短縮できる傾向がある一方で, 問題によっては収束しないこともある. また, FEM は一般に膨大な物理メモリを必要とするため, どちらを選択するかは, 解析対象やハードウェアのリソースなども考慮すると良いであろう.

3.2.4 まとめと今後の課題

流体モデルを利用したプラズマシミュレーションとして、Denpoh[4,8]による半導体製造装置のプロセスプラズマシミュレーションを2例紹介した。エッチング装置への応用例では、シャワーヘッドの孔の出口近傍で局所的なプラズマ密度の増加が生じることが解明され、シャワーヘッドの損傷の原因を明らかにされた。また、プラズマCVD装置への応用例では、導入ガスにArを加え、またその流量を過剰にすることにより、プラズマ中の主たる正イオンが Ar^+ となるようにプロセスを変更したことに加え、ステージに接続されたインピーダンスを制御して基板に入射する Ar^+ のフラックスを制御することにより、ステップカバレッジと膜質の向上が同時に達成された。どちらもプラズマシミュレーションが有効に活用されており、実験のみに頼った従来の方法だけでは成しえなかった例と言える。

FVMを用いた流体モデルによるプロセスシミュレーションでは、考慮した化学種や反応式の数が多い場合でも安定して計算を進められる利点がある。また、総セル数が数万程度で収まる二次元の計算モデルであれば、マルチコアと16GB程度の物理メモリを有する近年のWSでも十分解析可能である。しかしながら課題もあり、WSとソフトウェアがあれば誰でも簡単にプロセスシミュレーションを行えるかという点、答えはNoである。その一番の理由は、シミュレーションで必要とするデータベースの不足が挙げられる。気相の反応、特に複数のガスが混合するプロセスでは、プラズマ中に存在し得る化学種のデータが十分揃っているわけではなく、その素反応についても電子衝突断面積・反応レート等のデータが全て揃っているわけではな

い。また、表面反応については、ごく限られた条件しかわかっていないのが実情であり、モデルを構築することができた場合でも、モデルで必要となる反応速度定数が装置やその使用環境に依存するため、汎用的なデータベースはないに等しい。この点は流体モデルに限った話ではないが、より広範囲で良質なデータベースを準備する必要がある、今後の大きな課題である。

参考文献

- [1] K. Ono, J. Plasma Fusion Res. **80**, 909 (2004).
- [2] S.T. Sao *et al.*, *Proc. ICCAS 2005*, 519 (2005).
- [3] K. Ikeda *et al.*, *J. Vac. Soc. Jpn.* **50**, 423 (2007).
- [4] K. Denpoh, *J. Phys. D: Appl Phys.* **42**, 032003 (2009).
- [5] A. Bhoj *et al.*, *ECS Transactions*, **25**, (8) 719 (2009).
- [6] H. Daoxin *et al.*, *J. Semicond.* **33**, 104004 (2012).
- [7] M. Miyashita *et al.*, *Gaseous Electric Conference KW 3.00005* (2015).
- [8] K. Denpoh *et al.*, *Proc. Symposium on Dry Process*, 183 (2016).
- [9] S. Hamaguchi, *J. Plasma Fusion Res.* **85**, 177 (2009).
- [10] 菅井秀郎：プラズマエレクトロニクス（オーム社，2000）p.106.
- [11] 菅井秀郎：プラズマエレクトロニクス（オーム社，2000）p.48.
- [12] <https://en.wikipedia.org/wiki/CFD-ACE+>
- [13] A. Greig *et al.*, *Front. Phys.*, **2**, (80) doi: 10.3389/fphy.2014.00080.
- [14] O. Takai, *J. Plasma Fusion Res.* **76**, 759 (2000).
- [15] M.A. Lieberman：プラズマ／プロセスの原理第2版（丸善，2010）p.312.
- [16] 菅井秀郎：プラズマエレクトロニクス（オーム社，2000），p.57.



いけだ けい
池田 圭

1989年東京理科大学卒業，同年日電アネルパ(株)（現，キヤノンアネルパ(株)）入社。2001年ウェブフロント入社。2008年10月(株)アテナシス設立。化学反応を含んだマルチフィジックス解析に従事。今回，小田先生より貴重な機会をいただき，また，弊社でサポートしているマルチフィジックスソフトウェアを応用した代表例として，伝宝様の論文を紹介させていただきました。実用的な応用例として少しでも参考になれば幸いです。



3. 低温プラズマのシミュレーション事例

3. Simulation Examples of Low-Temperature Plasma

3.3 流体モデルによる大気圧プラズマシミュレーション

3.3 Atmospheric-Pressure Plasma Simulation Using Fluid Model

小田 昭紀

ODA Akinori

千葉工業大学

(原稿受付：2017年6月13日)

先の3.1節および3.2節では、低ガス圧力で生成される低温プラズマの性質を利用した各種材料プロセス技術のためのプラズマシミュレーション事例に関して紹介された。本3.3節では、材料プロセスのみならず、医療・バイオ分野への応用展開が精力的にはかかれている大気圧下での低温プラズマである大気圧プラズマを対象として、著者の研究グループで開発した低周波駆動されたバリア放電型大気圧プラズマのシミュレーションを例にとり、本プラズマのモデル化、実験との比較を通じた開発したモデルの妥当性検証、本プラズマシミュレーションから得られた成果を順に紹介する。

Keywords:

atmospheric pressure plasma, plasma simulation, fluid model

3.3.1 はじめに

非平衡大気圧プラズマは、大気圧環境下で熱的に非平衡な性質（プラズマ中の気体やイオン温度がほぼ室温程度に対し、電子温度が数万 K 以上と圧倒的に高い）を有する放電現象を通じて生成された放電プラズマの総称である。その際、本プラズマの空間的様相（プラズマ生成が放電空間に対して均一か不均一（局所的）か）や、時間的様相（パルスのか連続的か）などの観点から、大気圧グロー放電、ストリーマ放電、誘電体バリア放電、コロナ放電などに大別される。これまで、本プラズマは、オゾン生成や産業用紫外光源、材料プロセスへの応用のみならず、現在では農業・水産応用や医療・バイオ分野への応用をめざして研究開発が精力的に展開されてきた[1-3]。その際、本プラズマ技術の発展にプラズマシミュレーションが重要な役割を果たしてきた。この大気圧プラズマのシミュレーションに関する歴史的経緯や現状等に関しては、当学会誌の小講座に詳細が記されているので、そちらを参考にされたい[4]。

本稿では、著者の研究グループで開発した低周波駆動されたバリア放電型大気圧プラズマのシミュレーション[5]を例にとり、本プラズマのモデル化、実験との比較を通じた開発したモデルの妥当性検証、その上での本プラズマシミュレーションから得られた成果を順に紹介する。

3.3.2 大気圧グロー放電プラズマとは

大気圧グロー放電プラズマは、上智大学の岡崎らにより1980年代後半に初めて見出された日本発のプラズマ源[6]である。本放電プラズマの特徴として、(1)減圧環境下での放電プラズマ生成に必須であった真空装置が必要なくコストが低く抑えられる、(2)従来の減圧下で生成された低温プラズマと比較して非常に高い化学的反応性を有する、(3)放電電極に対し径方向に均一なプラズマが生成可能なため大面積に均一な処理が可能である、(4)大気圧環境で安定なプラズマ生成が可能であるため、反応容器内で放電プラズマを生成する従来方式のみならず、大気環境下に放出（射出）する方式などプラズマ生成の自由度が高いなど、産業応用に優れた特徴を数多く有する。よって、これら特徴を利用し、材料プロセス（プラスチック材料のぬれ性の向上、液晶基板の洗浄など）、医療用器材の低温滅菌、更にはナノカーボン材料創製など幅広い分野での応用を目指し研究開発がなされている。本稿では、この大気圧グロー放電プラズマを低温プラズマシミュレーションの対象として扱う。

3.3.3 大気圧プラズマのモデル化

図1に、著者らのグループで実施された、低周波電圧駆動された誘電体バリア放電型大気圧He/N₂プラズマの計算モデル図を示す[5]。本図から、両金属電極に誘電体（比誘

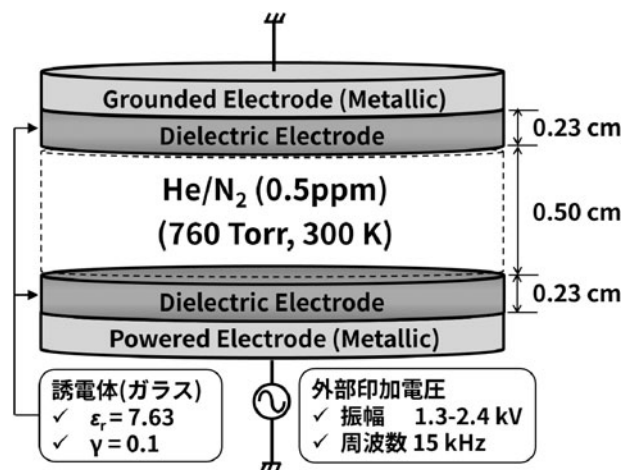


図1 低周波駆動・誘電体バリア放電型大気圧 He/N₂ プラズマの計算モデル図 (文献[5]より引用)。

電率 7.63, 二次電子放出係数 0.1) が貼り付けられた誘電体バリア放電型の電極構成であり, 両電極間に形成された (放電プラズマ) 空間に He ガス (大気圧, 300 K, 純度 99.99995%) が封入されているとして, 両金属電極間に駆動周波数 15 kHz の低周波高電圧が印加されることで電極間に大気圧プラズマが生成されるとした. その際, 不純ガスとして N₂ ガス (0.5 ppm) が含まれていると仮定した.

このとき, 著者の研究グループで構築した放電プラズマモデルでは, この大気圧プラズマを流体として取り扱い, 数密度連続の式, 電子エネルギー保存式, ポアソン式, 熱伝導方程式の計 4 つの支配方程式を空間 1 次元 (電極に対して垂直方向) 下で数値的に時間空間的に解くことで大気圧プラズマの特性を得ている. 以下に, これら支配方程式に関して順に説明する.

放電プラズマ空間内に存在する電子, 正イオン, 励起原子・分子の各粒子の時間的振舞いは数密度連続の式から求まる. 数密度連続の式は, 放電プラズマ中で考慮した粒子種 j の密度 n_j , 粒子フラックス Γ_j , 粒子が発生する項 G_j , 消滅する項 L_j から構成され,

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = -\nabla \cdot \Gamma_j + G_j - L_j \quad (1)$$

と表すことができる. ここで, 粒子種 j は大気圧プラズマ中に存在する粒子種 (本計算では, e⁻, He⁺, He₂⁺, N⁺, N₂⁺, He, He*, He₂^{*}, N, N₂) を表し, その上でこれら粒子種が起こす計 61 種類の反応過程を考慮した [7-10]. このとき, 粒子フラックス Γ_j は, 単位体積・単位時間あたりに通過する粒子数を表し, ドリフト速度 \mathbf{W}_j および拡散係数 D_j を用いて,

$$\Gamma_j = \mathbf{W}_j n_j - D_j \nabla n_j \quad (2)$$

と与えられる. その際, ドリフト速度が定義されるのは荷電粒子のみであるため, 中性粒子に関してはドリフト速度が零であることに注意されたい.

電位や電界強度の空間分布を知るためには, 空間電荷による電界を考慮する必要した上での以下のポアソンの式を

解く必要がある.

$$\nabla \cdot (\epsilon \mathbf{E}) = -\rho \quad (3)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla V \quad (4)$$

ここで, ϵ , \mathbf{E} , V , ρ はそれぞれ誘電率, 電界強度, 電位, 空間電荷密度をそれぞれ表す.

本プラズマ中の電子温度は, プラズマ中の原料ガスとの電子衝突の程度を決めるパラメータとして非常に重要である. そこで, この電子温度 (もしくは平均電子エネルギー) の時間空間的变化を, 以下に示す電子エネルギー保存式から求めている.

$$\frac{\partial (n_e \epsilon_e)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{q}_e - \Gamma_e \cdot e \mathbf{E} - \sum_k H_k R_k - S_e \quad (5)$$

$$\mathbf{q}_e = \frac{5}{3} \mu_e \mathbf{E} (n_e \epsilon_e) - \frac{5}{3} D_e \nabla (n_e \epsilon_e) \quad (6)$$

$$\epsilon_e = \frac{3}{2} k T_e \quad (7)$$

ここで, ϵ_e , \mathbf{q}_e , H_k , R_k , S_e は, 平均電子エネルギー, 電子エネルギーフラックス, 各非弾性衝突の閾値, 各非弾性衝突の衝突周波数, 弾性衝突によるエネルギー損失をそれぞれ示す. また, μ_e , k_B , T_e は電子の移動度, ボルツマン定数, 電子温度である.

大気圧プラズマにおいては, そのガス圧力が非常に高く, かつプラズマを構成する電子およびイオン密度が高密度になるため, 電子およびイオンからの衝突を通じた原料ガスへのエネルギー移行が頻繁に起こる. それにより, プラズマ生成用の原料ガスの温度が上昇するため, この影響を適切に考慮する必要がある. そこで, 以下の熱伝導方程式を考慮することにより, 大気圧プラズマ中の局所的なガス温度を求めている.

$$\rho_g C_v \frac{\partial T_g}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa \nabla T_g) + \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \quad (8)$$

ここで, ρ_g , C_v , T_g , κ , \mathbf{J} は, 原料ガスの質量密度, 定積比熱, ガス温度, 原料ガスの熱伝導率, 全電流密度をそれぞれ示す.

数密度連続の式の境界条件に関しては, 電子密度および各種正イオン密度が両誘電体表面にて表面電荷として蓄積するとした. その際, 電子に関して, 正イオン入射による放電プラズマ空間への 2 次電子の放出作用を粒子フラックスの形で考慮した. 中性粒子密度に関しては, 両誘電体表面上で全反射する (Neumann 条件) とし, N 原子に関してのみ表面再結合による放電プラズマ空間への N₂ の供給作用も併せて考慮した. ポアソンの式の境界条件としては, 接地側金属電極における電位を常時零, 駆動側金属電極における電位を外部印加電圧とそれぞれ設定した. それに加え, 上述の両誘電体表面への蓄積電荷も両誘電体表面上での境界条件として考慮した.

以上の支配方程式を連立して有限体積法を適用して時間空間的に解くことで, 荷電粒子や中性粒子密度, 電界, 電子温度等の時間空間的变化を求める. その際, 粒子フラッ

クス ((2)式) および電子エネルギーフラックス ((6)式) の数値解法として Scharfetter-Gummel スキーム [11] を適用した。

上記計算を周期的定常状態に達するまで繰り返すことで、大気圧プラズマの時間的空間的な振る舞い、すなわち本プラズマの特性を求めることができる。

3.3.4 大気圧プラズマシミュレーション事例

はじめに、構築した大気圧プラズマの計算モデルが妥当かどうかを検証するために Yuan らの実験 (および計算) 結果 [12] と同条件 (駆動周波数 15 kHz, 印加電圧振幅 1.3–2.4 kV) でプラズマシミュレーションを実施した。

図 2 に、Yuan らの実験および計算から得られた (a) 電流波形および (b) 電圧–電流特性を本計算結果と併せてそれぞれ示す。本図 (a) から、実験から得られた電流波形に対し、本モデルで得られた波形は、電流ピーク時の値および位相に若干の差異が認められるが、印加電圧の半サイクルに一度の頻度でプラズマの発生および消滅を表す電流パルスの半値幅や、電流パルス消滅後の変化など、本条件下での放電の様子を忠実に再現できている。引き続き、本図 (b) において様々な印加電圧 (実効値) 時における電流ピーク値 (実効値) の傾向を調査したところ、本モデルで得られた傾向が Yuan らの行った実験結果と非常によく一致したものとなっていることがわかる。これら結果から、適切なモデル化を行った上でプラズマシミュレーションを実施することで実験結果をよく再現できることが示された。

以上の通りに、構築したモデルの妥当性が検証できた上で、大気圧プラズマの内部構造の詳細を考察していく。

図 3 に、低周波駆動時の誘電体バリア放電型大気圧 He/N₂ プラズマ中の (a) e⁻, (b) He₂⁺, (c) N₂⁺, (d) N₄⁺, (e) N, (f) N₂, (g) He*, (h) He₂* の各粒子密度の時間空間分布をそれぞれ示す。ここで、本図における 0.23 cm および 0.73 cm がそれぞれ駆動側および接地側の誘電体表面の位置を表している。本図 (a) の電子 (e⁻) に着目すると、印加電圧の正の立ち上がりにおいて、電極間中央 (0.48 cm) と接地側誘電体表面 (0.73 cm) の間において電子が最大 $2.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ もの高密度で急激に生成され、その直後に緩やかに消滅しつつ、印加電圧の変化に応じて駆動側誘電体表面 (0.23 cm) から接地側誘電体表面 (0.73 cm) に移動している。その後、印加電圧の極性が負で立ち上がった際に、この移動してきた電子を種として、再び電子が急激に高密度で生成され、その後緩やかに消滅している。よって、放電空間内の電子は印加電圧半サイクルに一度毎に極性 (向き) を変えながらこれら挙動を繰り返し行っていることがわかる。次に、本図 (c) の N₂⁺ イオン、そして本図 (d) の N₄⁺ イオンにおいては、放電空間内で常時 10^{10} cm^{-3} オーダの高密度で存在しており、上述の電子の密度が急激に増加するタイミングに呼応して電極近傍でこれらイオン密度も増加している。その他の図においても、粒子種によって時間的空間的な振る舞い (変化) が大きく異なっていることがわかる。

これらの結果から、プラズマシミュレーションを実施し

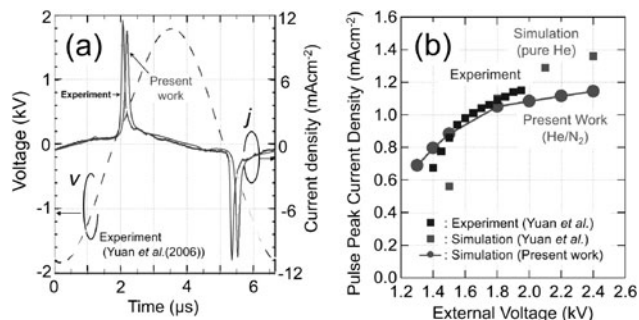


図 2 低周波駆動・誘電体バリア放電型大気圧 He/N₂ プラズマにおける電気的特性の実験および計算との比較; (a) 電流波形, (b) 電圧–電流特性 (文献 [5] および [11] より引用)。

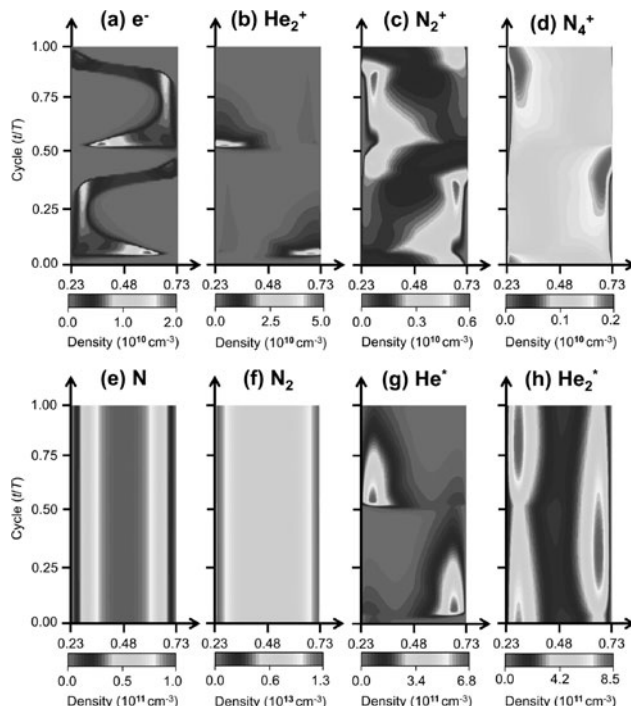


図 3 低周波駆動・誘電体バリア放電型大気圧 He/N₂ プラズマ中の各粒子密度の時間空間分布; (a) e⁻, (b) He₂⁺, (c) N₂⁺, (d) N₄⁺, (e) N, (f) N₂, (g) He*, (h) He₂* (文献 [5] より引用)。

適切に考察することによって、大気圧プラズマ中で起こっている非常に短時間かつ局所的な現象を詳細に可視化することが可能になる。具体的には、両誘電体表面の間につくられる放電ギャップ間に存在する、大気圧プラズマ中のどの粒子種 (荷電粒子, ラジカル, 励起粒子など) が、どの位置そしてどのタイミング (位相) においてどの程度の密度で生成ならびに消滅を含めた変化をしているかを容易に把握することができることになる。

3.3.5 まとめと今後の課題

本節では、大気圧グロー放電プラズマをシミュレーションの対象として、著者の研究グループで実施された低周波駆動された誘電体バリア放電型大気圧プラズマのシミュレーションの実践例 (モデル化の方法や本プラズマシミュレーションから得られる成果など) を紹介した。

この大気圧プラズマシミュレーションから、適切な数値モデル化（必要な物理化学現象の考慮）、シミュレーションに使用される妥当な基礎データ（電子断面積、輸送係数、反応速度定数など）、適切な初期条件および境界条件、合理的な時間で解を得るための数値解法、これらを考慮に入れてシミュレーションを行うことにより、本プラズマの振る舞い（特性）を定性的のみならず定量的にもおおよそ再現可能なレベルに達していることが示された。

最後に、著者が考える低温プラズマシミュレーションに関する今後の課題を以下に述べる。現状の計算機容量の増大やCPUの高速化、そして並列計算技術の導入、それらに加え低温プラズマのシミュレータが国内外のソフトウェア会社から販売されている状況を鑑みるに、プラズマシミュレーションを実施するためのユーザー側の障壁は以前よりも低くなっており、またシミュレーションを実施する環境も昔に比べて格段に整っていると思われる。しかしながら、プラズマシミュレーションを自分でプログラムを組んで（コーディングして）実施するにせよ、シミュレータを使用して実施するにせよ、低温プラズマに関する知識を持った上でプラズマシミュレーションのモデル化手法やその数値計算技術（数値計算方法、初期条件、境界条件など）などについて、ある程度理解した状況で行われなければ、

間違った計算結果を正しいものと誤解しかねないことに注意されたい。

参考文献

- [1] 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会：「大気圧プラズマ基礎と応用」（オーム社，2009）。
- [2] 沖野晃俊（監修）：「大気圧プラズマの技術とプロセス開発」（シーエムシー出版，2011）。
- [3] 小駒益弘：「大気圧プラズマの生成制御と応用技術」（サイエンス&テクノロジー，2012）。
- [4] 枘久保文嘉 他，プラズマ・核融合学会誌 **92**, 680 (2012)。
- [5] 小森郷平：千葉工業大学修士学位論文「非平衡大気圧Heプラズマの生成制御に関する研究」（2017）。
- [6] S. Kanazawa *et al.*, J. Phys. D **21**, 838 (1988)。
- [7] X. Yuan and L.L. Raja, IEEE Trans. Plasma Sci. **31**, 495 (2003)。
- [8] D. Lee *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **33**, 949 (2005)。
- [9] X. Song *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **40**, 3471 (2012)。
- [10] T. Murakami *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **22**, 015003 (2013)。
- [11] D.L. Scharfetter and H.K. Gummel, IEEE Trans. Electron Devices **16**, 64 (1969)。
- [12] X. Yuan *et al.*, Vacuum **80**, 1199 (2006)。



おだ あきのり
小田 昭 紀

2001年北海道大学大学院工学研究科電子情報工学専攻博士後期課程修了。博士（工学）。現在、千葉工業大学工学部教授。低圧および大気圧条件下の低温プラズマ（弱電離非平衡プラズマ）の基礎特性解明に関する研究に従事。これまで本学会誌にて数回各種記事を執筆してありますが、2015年7月から本学会誌の編集委員を拝命しております。当学会誌読者が今回の講座記事を一読いただくことによって、低温プラズマそれ自身、そして低温プラズマシミュレーションに関して少しでも興味が湧いてもらえれば非常に嬉しく思います。



4. おわりに

4. Conclusion

田中正明

TANAKA Masaaki

ペガサスソフトウェア株式会社

(原稿受付：2017年6月13日)

本講座では、電離度が低く熱的に非平衡である低温プラズマのシミュレーションに関し、材料プロセスのための低ガス圧力下の低温プラズマから医療バイオ応用を指向した大気圧下の低温プラズマまで、これらプラズマのシミュレーションの事例を紹介しつつ、この低温プラズマシミュレーションを行うことで何がどこまでわかるのかについて説明を行った。以下に、これらの内容をまとめることで、本講座の締めくくりとさせていただきます。

第2章2.1節および2.2節では、低温プラズマの定義と熱プラズマおよび高温プラズマとの相違点を述べ、低温プラズマが、プラズマ生成部を利用する場合と固体もしくは界面との相互作用を利用する場合とに分け、後者を利用する各産業分野での例を挙げている。本章2.3節では、低温プラズマシミュレーションの重要性として、特に大気圧プラズマに関しては、測定の難しさから現象の理解にはシミュレーションによる可視化が不可欠であることを述べている。2.4節では、粒子モデルによる低温プラズマシミュレーション手法を述べている。ここでは、ボルツマン方程式の確率論的解法である、荷電粒子に関するPIC/MC法、中性粒子に関するDSMC法をそれぞれ解説している。そしてそれぞれの手法に関して長所および短所を述べている。2.5節では、流体モデルによる低温プラズマシミュレーション手法として、荷電粒子に関して古くから使用され、実績のあるドリフト-拡散モデルについて、その特徴を述べている。また中性粒子に関しては、一流体多成分気体に関するモデルの特徴を述べている。

第3章3.1節では、粒子モデルによるプロセスプラズマシミュレーションとして以下の3つの事例を紹介している。マグネトロンスパッタ装置のシミュレーション事例では、動作ガス圧が1 Pa以下と低圧であり、静磁場中での高精度な荷電粒子の挙動やターゲットへ入射するイオンの情報が求められる理由から、粒子モデルにより本装置内における荷電粒子および中性粒子の振る舞いの解析が行われた。その際、スパッタにおいて重要であるターゲット（固体）およびイオンとの相互作用の解明が本シミュレーション実施における課題となることが示された。2つめの事例

である、金属表面への窒化やDLC成膜などの表面改質に利用される、プラズマイオン注入成膜法のシミュレーションでは、DCバイポーラパルスを使用した際の生成される各種炭化水素イオンの入射量などを解析した。その更なる面内均一性、膜質などの最適化に向け、RFパルスの適用や、パルスのon時間やduty比をパラメータとしたシミュレーションが必要であることが示された。3つめの事例であるトライボプラズマでは、このプラズマによるトライボケミカル反応のシミュレーションを実施することによって、トライボロジーにおける諸問題の解決方法の一助となる成果が得られた。

本章3.2節では、流体モデルによるプロセスプラズマシミュレーションの2つの事例を紹介している。エッチング装置への応用例として、容量性結合型プラズマ装置におけるシャワーヘッドの孔の出口近傍のガス圧やプラズマ密度をシミュレーションにより求め、計測が困難な箇所での局所的現象が解明され、シャワーヘッドの長寿命化に寄与する知見を得ることができた。次に、プラズマCVD装置への応用例として、TiCl₄/Ar/H₂プラズマによるTi薄膜生成プロセスにおける、インピーダンスおよび電力制御したシミュレーションを行い、Arイオンによる基板表面のClの脱離の促進およびシート抵抗値の低減により、ステップカバレッジの向上および膜質の向上に寄与する結果が得られた。

本章3.3節では、流体モデルによる大気圧下で生成される低温プラズマ（大気圧プラズマ）シミュレーションの事例を紹介している。上記プロセスプラズマシミュレーションでの動作圧力と比べ圧倒的に圧力が高いため、それに基づいたモデル化（高圧力下で顕著に起こる化学反応や、電子と原料ガスとの弾性衝突によるガス温度上昇の考慮など）を適切に行った上でシミュレーションを実施することで、定性的のみならず定量的にもよい一致を示す高精度なシミュレーションが実施できることを示した。

最後に、本講座で紹介した低温プラズマシミュレーションを実施するにあたっては、(1)対象となる問題に対してその物理モデルをよく検討した上で対応する数学モデルを

適用すること、(2)その数学モデルを精度良く解くことのできる数値解法の適用、(3)低温プラズマシミュレーションで使用される基礎データ(気相反応の衝突断面積データおよび速度定数、固体壁での表面反応データなど)を収集し吟味することが重要である。上記項目を意識しつつ本講

座をご一読いただき、その上で必要事項を調べ、低温プラズマシミュレーションを実施することを通じて、有用な手段(ツール)としての低温プラズマシミュレーションの理解が更に深まることを願ってやまない。



た なか まさ あき
田 中 正 明

1974年東京理科大学理学部卒。同年センチュリリサーチセンタ(株)(現伊藤忠テクノソリューションズ(株))に入社、数値解析、統計解析ソフトウェア開発、核融合炉タイププラズマシミュレーションに従事する。2002年にベガスソフトウェア(株)を設立し、希薄気体、非平衡プラズマ、形状シミュレーション等のソフトウェア開発に従事し現在に至る。