



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の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。

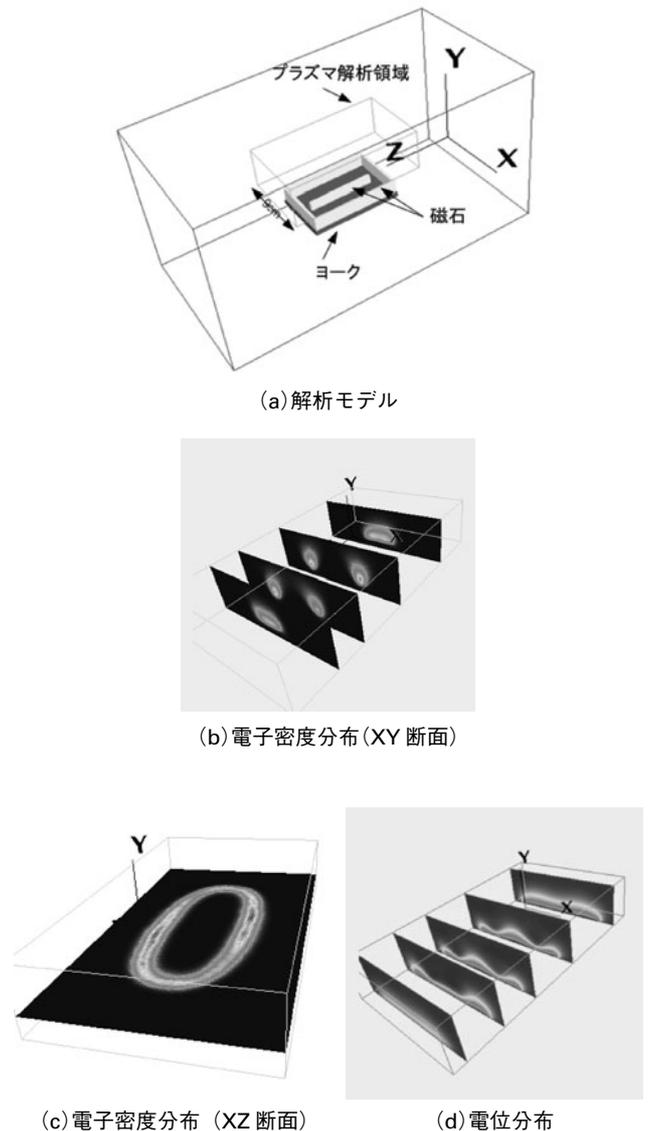


図1 直流マグネロンプラズマの空間3次元シミュレーション事例。

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

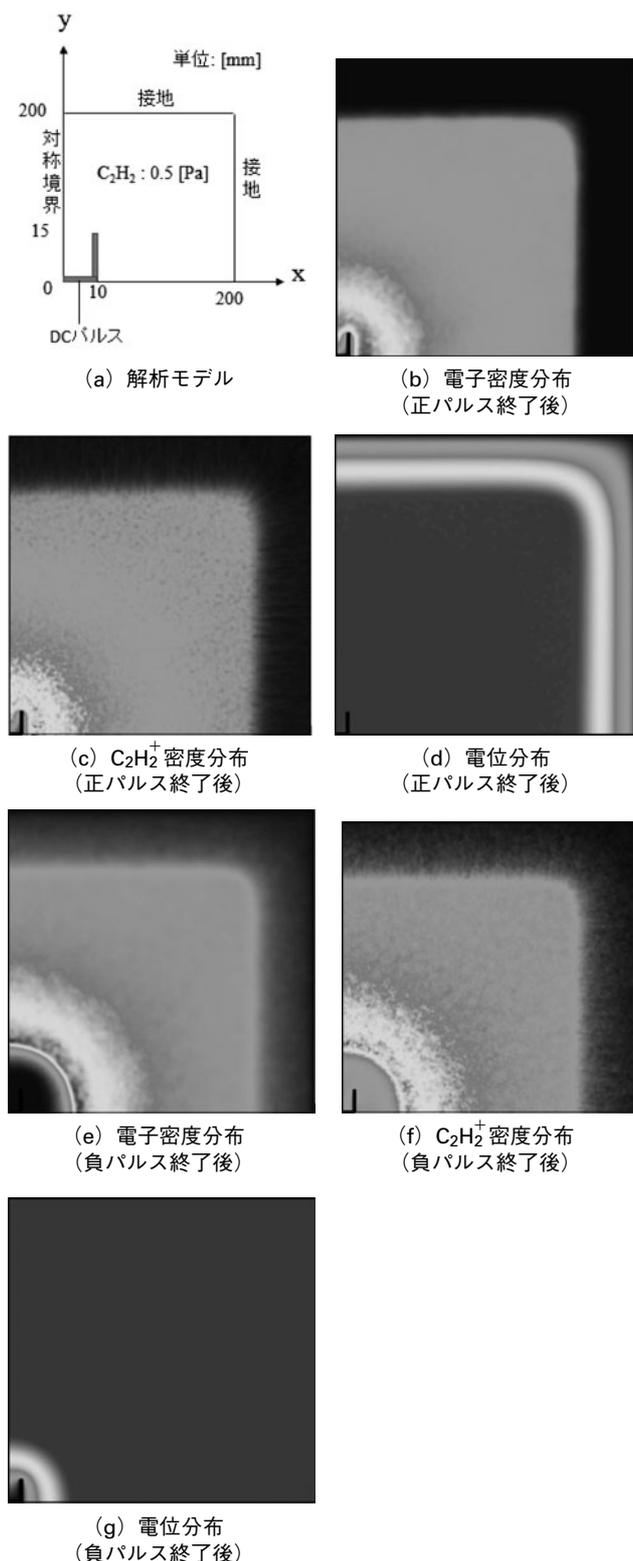


図2 プラズマイオン注入成膜法 (PBII&D 法) のシミュレーション事例。

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

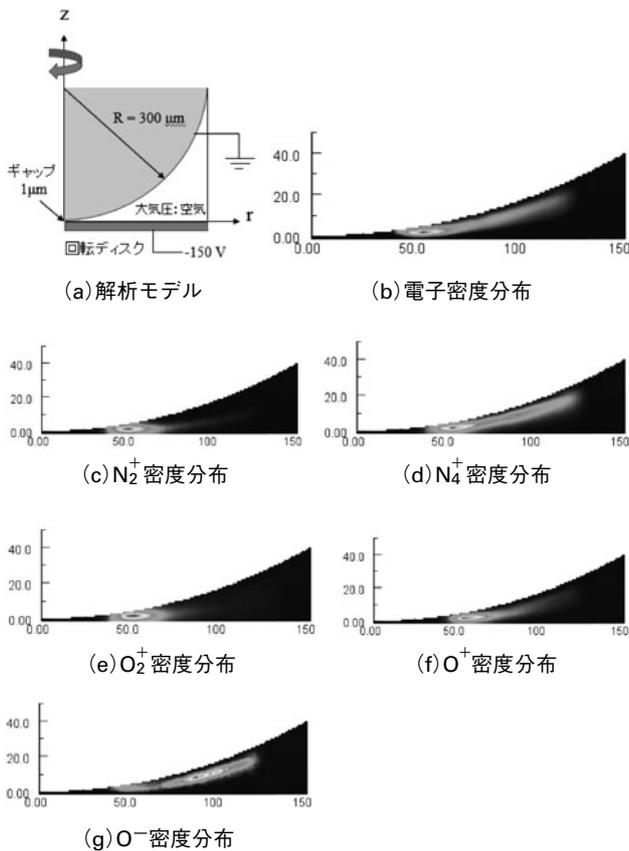


図3 摩擦現象における滑り接触で生成されるトライボプラズマのシミュレーション事例。

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。