



講座 プロセスプラズマにおけるプラズマ計測の基礎

4. プラズマプロセスにおける吸収分光計測の基礎

4. Principle of Absorption Spectroscopy on Plasma Processes

竹田 圭吾, 高島 成剛¹⁾, 堀 勝²⁾

TAKEDA Keigo, TAKASHIMA Seigo¹⁾ and HORI Masaru²⁾

名城大学理工学部, ¹⁾名古屋産業振興公社, ²⁾名古屋大学未来社会創造機構

(原稿受付: 2018年12月30日)

吸収分光法を用いたプラズマ診断技術は、プラズマ内部の活性種の振る舞いを定量的に計測できるため、プロセスプラズマの研究開発に重要な役割を果たしている。本章では、プラズマプロセスの吸収分光計測として、プラズマ内で生成される原子状ラジカルを計測する真空紫外吸収分光技術の基礎から応用までを解説する。とくに吸収分光法にプラズマを光源として用いる場合において、プラズマ光源に求められる特性や計測対象である原子による光吸収率の計測結果からその密度を求める上での注意点について述べる。また、その応用例として材料や薄膜表面上での原子の表面損失確率の計測や、近年盛んに応用研究が進められている大気圧プラズマによって生成される原子の定量的な計測結果について紹介する。

Keywords:

absorption spectroscopy, absolute density, atomic radical, plasma process, vacuum ultraviolet, micro hollow cathode discharge lamp

4.1 はじめに

プラズマプロセスは、半導体デバイスや機械・電気部品の製造、新材料の合成など広く利用される重要な技術であり、近年では医療や農水産業など新たな分野への応用も期待されている。特に、微細加工（微細化、集積化）と大口径化（量産性向上）を追求することで達成されてきた半導体デバイス製造技術のこれまでの目覚ましい発展は、プラズマを用いた薄膜形成やエッチングプロセスの技術向上による寄与が極めて大きい。しかし近年では、プラズマを使用した原子層堆積や原子層エッチング、更には次世代半導体結晶のエピタキシャル成長など一原子層レベルでのプロセスが注目されており、プラズマプロセスに求められる技術的な要求は更に高度なものとなっている。

これまでのプラズマプロセスの技術開発は、ガスの種類、圧力、流量、プラズマ源の投入パワーなどの外部パラメータの変化に対して、得られたプロセス特性（エッチング量や形状、薄膜特性、ダメージの有無など）を対応させることで装置やプロセスの最適化が行われてきた。しかし、プラズマプロセスはプラズマ内で生成される中性活性種や荷電粒子による物理・化学的な相互反応により進行するため、更なる技術革新にはプラズマ内の各粒子挙動の理解が必須となる。そこでプラズマ内の活性種（ラジカル）計測技術により、プラズマ中の粒子そのものを時間・空間的にモニタリングし、プロセスに重要なラジカルの特定とその挙動を解析しながら、その結果をフィードバックしてプラズマを制御するというアプローチが提案されている

[1].

このアプローチによる新しいプロセス技術の開発手法の実現には、薄膜やエッチングプロセスに影響を与えている粒子の絶対密度を計測し、その挙動に関する知見を集積することが必要となる。吸収分光法は、プラズマプロセス中のラジカル密度を計測する手法のひとつとして極めて有用性の高いツールである。この手法は、活性種が存在する空間に光を入射し、その透過光強度の相対的变化から活性種の絶対密度を求めるものである。プラズマへの擾乱が少ないことに加え、実用的な量産装置に対してもその構造を大きく変えることなく、活性種の密度計測が可能である。これまでに本手法を用いて、中赤外領域（3~30 μm）に遷移線を有する分子状ラジカルに対して、赤外半導体レーザーを光源とした赤外半導体レーザー吸収分光法が確立され、SiH₃[2], CH₃[3], CF_x (x=1~3) ラジカル[4]などの定量計測が実現されている。そして近年では、室温で連続発振が可能な量子カスケードレーザーが市販されており、比較的簡便なシステムで吸収分光の計測系を構築することも可能となっている。

これに対して、水素、窒素、酸素などの原子状ラジカルはこれらもプロセスに重要な作用を及ぼす粒子であるため、定量的に計測することが求められる。しかし、原子状ラジカルの吸収分光計測には真空紫外領域（波長 200 nm 以下）での分光技術が必要となるが、この波長領域におけるレーザー発振にはガス状物質を非線形媒質とする高調波や和・差周波発生技術が必要となるため、光源装置は極め

て大規模なものとなり、様々なプラズマプロセス装置への適用は非常に困難となる。そこで、プラズマを光源とした真空紫外吸収分光法が提案され、実用的なシステムとしてプラズマプロセス中の原子状ラジカルの計測が実現されており、これまでに水素[5]、窒素[6]、酸素[7]、炭素[8]、フッ素原子[9,10]の定量計測が報告されている。しかし、プラズマを光源として用いる手法は、光源から放出される光スペクトルのプロファイルを同定し、計測対象側の原子状ラジカルの温度状態を仮定する必要があるなど、計測を行う上で注意すべき点がいくつかある。

そこで本章ではプラズマプロセス内の原子状ラジカルの吸収分光計測として、マイクロプラズマ光源を用いた真空紫外吸収分光法の基礎からプロセスプラズマ計測への応用までの一連について紹介する。

4.2 真空紫外吸収分光法

ここではまず狭線幅のレーザー光のような線スペクトルを用いた吸収分光法の原理を説明する。ある周波数 ν において強度 $I_0(\nu)$ を有する線スペクトル光が厚さ L の気体層を通過したとき、透過光強度 $I(\nu)$ はランベルト-ベールの法則により次式で与えられる。

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-k(\nu)L] \quad (1)$$

ここで、 $k(\nu)$ は計測対象となる原子の吸収スペクトルのプロファイル関数とその中心周波数における吸収係数を乗じたものである。吸収を起こす遷移線の上下準位において、上準位からの誘導放出は無視できるものとする、この $k(\nu)$ を周波数領域で積分することにより、吸収遷移の下準位に存在する粒子の密度 N を次式から求めることが可能となる[11]。

$$N = \frac{8\pi\nu_0^2}{c^2} \frac{g_1}{g_u} \frac{1}{A} \int k(\nu) d\nu \quad (2)$$

ここで、 ν_0 は原子吸収スペクトルのプロファイル関数の中心周波数、 c は光速、 g_u および g_1 は遷移線の上下準位の統計重率、 A はアインシュタインのA係数である。これら統計重率やアインシュタインのA係数は、アメリカ国立標準技術研究所(National Institute of Standard and Technology: NIST)のデータベース(Atomic Spectra Database[12])などでも調べることが可能である。

プラズマを光源として用いる場合、プラズマ内で光を放出する原子は、ある温度を持って運動しているため、その発光スペクトルは周波数に対して拡がりを有する。そのため計測される吸収率 α は入射光強度を I_{in} 、透過光強度を I_{out} とすると、次式で表される。

$$\alpha = 1 - \frac{I_{out}}{I_{in}} = 1 - \frac{\int f_1(\nu) \exp[-k_0 f_2(\nu)L] d\nu}{\int f_1(\nu) d\nu} \quad (3)$$

ここで、 $f_1(\nu)$ は光源の発光スペクトルのプロファイル関数(発光プロファイル)、 $f_2(\nu)$ は吸収体の吸収スペクトルのプロファイル関数(吸収プロファイル)、 k_0 は $f_2(\nu)$ の中

心周波数における吸収係数である。実測された光吸収率 α から(3)および(2)式を用いて原子密度 N を求めるためには、 $f_1(\nu)$ および $f_2(\nu)$ の各プロファイル関数を与える必要がある。両関数が決定できれば、(3)式より吸収係数 k_0 が求まり、 $k(\nu) = k_0 f_2(\nu)$ より(2)式から原子密度 N が求まる。計測対象が低圧プラズマ内の粒子であれば、その吸収プロファイル $f_2(\nu)$ は、粒子温度で決定されるドップラー拡がりを表すガウス関数で仮定することができる。しかし、プラズマ光源の発光プロファイル $f_1(\nu)$ はドップラー拡がり以外の要因を含む可能性があるため、その取り扱いには注意が必要である。正確な吸収分光計測を行うためには、発光スペクトルのプロファイルを正しく把握することが不可欠である。

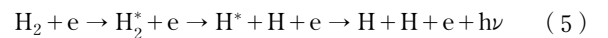
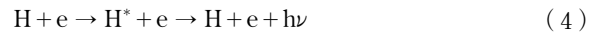
4.3 吸収分光用プラズマ光源

我々のグループでは真空紫外吸収分光法による原子状ラジカル計測を実現するうえで、図1に示すようなマイクロホローカソード光源(Microdischarge Hollow Cathode Lamp: MHCL, NU-Rei社製)を使用している。このMHCLは銅板に設けた直径100 μm 程度の陰極ホロー内に生成したマイクロプラズマを光源としており、数十ppmオーダーの少量の計測対象となる原子を含むガス分子(計測対象が水素原子であれば水素分子)を含んだHeガスを用いて大気圧下で生成される。そのプラズマ内で解離生成された原子が励起され、脱励起時に放出するスペクトル光を吸収分光の光源として利用している。

原子状ラジカルの吸収分光に使用するプラズマ光源に求められる特徴として下記のような点が挙げられる。

1) 高速原子による大きなドップラー拡がりを含まない発光線が得られること。

例えば、水素原子の密度を計測するためにライマン α (L_α , 波長121.6 nm)線を利用する場合、プラズマ光源内では水素原子が励起されて脱励起発光する過程(4)と水素分子が励起されて解離発光する過程(5)が生じる。



過程(5)で発生する H^* は、解離時の余剰エネルギーを大きな運動エネルギーとして有するため、この発光スペクトルは大きなドップラー拡がりを有する。この場合、光源から放出される発光プロファイルは上記2つの過程で放出される光スペクトルの重ね合わせで決まるため、そのプロファイル関数の決定が困難となる。大気圧下での放電を利用したMHCLでは、過程(5)で発生する H^* は、その平均

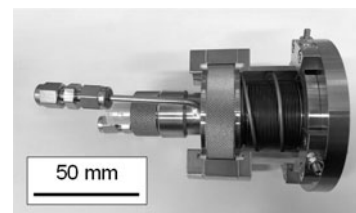


図1 マイクロホローカソード光源(MHCL)。

寿命内に高希釈ガスである He 原子と多数回衝突して減速されるため、光源内の原子の発光プロファイルは単一温度で決定される形状に近くなる。

2) 高解離率であること。

プラズマを光源として用いる場合、上述のように計測対象となる原子を含むガス分子をプラズマ化し、そこで解離生成された原子による発光を利用することになる。この導入する分子の解離率が低い状態では、その分子自体の励起・脱励起の過程で生じる発光が原子線スペクトル光に重畳し、計測を妨げる妨害光となる。そのため、光源に用いるプラズマには高解離率を達成する高密度プラズマが求められる。我々が使用する MHCL では、微小空間に大きなパワーが注入されるため高密度プラズマとなり、分子の解離が大きくなる。したがって、バックグラウンドとなる分子が減少し、純粋な水素原子からなるスペクトルが容易に得られる。

4.4 プラズマ光源の発光スペクトルのプロファイル同定

プラズマ光源を使用した吸収分光法での原子の絶対密度の算出には、(3)式に示すように光源の発光プロファイル $f_1(v)$ を同定する必要がある。特に、高圧の放電プラズマを光源に使用した場合は、光源プラズマ内で発生した原子線スペクトル光が光源から放たれる前に同光源内に存在する他の原子により吸収される自己吸収現象が生じる。この自己吸収現象は光源から放出される発光プロファイルに歪みを与え、 $f_1(v)$ の同定は困難となる。そのためプラズマ光源を用いた原子状ラジカルの吸収分光計測を行う場合、光源の自己吸収現象を低減することが求められる。

ここでは MHCL における自己吸収特性を調査した結果について紹介する。本実験では、計測対象として一定の条件下で生成した誘導結合型水素プラズマによって水素原子を発生させ、その計測対象プラズマ中を MHCL で発生した水素原子のライマン α 線を通して、透過した光の吸収率を計測した。図 2 (a) に H_2 と He の混合ガスを用いた MHCL 内の H_2 ガスの光源内分圧に対する吸収率の変化を示す [5]。図 2 (a) に示すように、MHCL の H_2 ガス分圧の低下に伴い、吸収率は増加する傾向にある。自己吸収による影響

が光源内で生じた場合、吸収係数の高いスペクトル中心周波数付近が光源内で強く吸収され、光源から放出される発光スペクトルは中心周波数付近の光量が減少した（凹んだ）プロファイルとなる。このような発光プロファイルでは、計測対象のプラズマ内の原子により吸収されるスペクトル中心の光量が少ないため、相対的に光吸収率が低下する現象が生じる。したがって、図 2 (a) に示す結果は、He 希釈によって自己吸収が減少し、 H_2 ガス分圧が 7 Pa 以下での吸収率の飽和現象は、MHCL の発光プロファイルの中心周波数付近の光強度が変化していないことを意味し、この分圧以下では自己吸収の影響が無視できることを示している。

次に MHCL から放出される発光プロファイルの同定について述べる。MHCL は大気圧放電であるため、発光プロファイルは単純なドップラー拡がりだけでなく、衝突拡がりの効果が大きくなり、発光プロファイルはガウス型とローレンツ型の線拡がりのたたみ込み積分である次式のフォークト関数で与えられ、図 2 (b) に示すような形状となる [11]。

$$f_2(v) = \frac{a}{\pi} \int \frac{\exp(-x^2)}{a^2 + (\omega + x)^2} dx \quad (6)$$

ここで

$$a = \sqrt{\ln 2} \Delta v_L / \Delta v_D, \quad \omega = 2\sqrt{\ln 2} (v - v_0) / \Delta v_D \quad (7)$$

であり、 Δv_D と Δv_L はそれぞれドップラー拡がりとローレンツ拡がりの半値全幅である。本項では、この MHCL から放出される真空紫外光スペクトルのプロファイルを同定するために実施した波長可変真空紫外レーザーを用いた吸収分光実験について紹介する。この実験では、まず計測対象となる誘導結合型プラズマを利用した水素原子源に対して、波長可変真空紫外レーザー吸収分光計測を実施することで放出される水素原子の密度および並進温度を計測する。そして計測された水素原子の吸収プロファイル ($k(v) = k_0 f_2(v)$) を明らかにした上で、同条件にて MHCL を用いた吸収分光を実施し、得られた吸収率の計測結果から式 (3) をもとに MHCL の発光プロファイル関数 $f_1(v)$ を同定する。図 3 に、(a) MHCL、(b) 波長可変真空紫外レーザーのそれぞれを用いた実験セットアップを示す。水素原子の吸収分光計測では、水素原子のライマン α 線 (121.6 nm) を使用した。このライマン α 線周辺での波長可変真空紫外レーザー光の発振には、Kr ガスを用いた二光子共鳴四光波混合過程を使用した。本手法では、Kr 原子の二光子共鳴準位 $5p [1/2, 0]$ を利用することにより、非共鳴四光波混合過程と比較し、6 倍程度のレーザー光強度が期待できる [13]。本システムでは、XeCl エキシマレーザー光励起の波長可変色素レーザーを 2 台使用し、一方を Kr 原子の二光子共鳴線の ω_1 : 212.6 nm の波長に設定し、もう一方を、844.6 nm 辺りの波長に設定する。そして、それらレーザー光をレンズ (焦点距離 : 300 mm) により Kr ガスセル内に同時に集光することで先述の二光子共鳴四光波混合過程 ($\omega_{UV} = 2\omega_1 - \omega_2$) により水素原子のライマン α 線

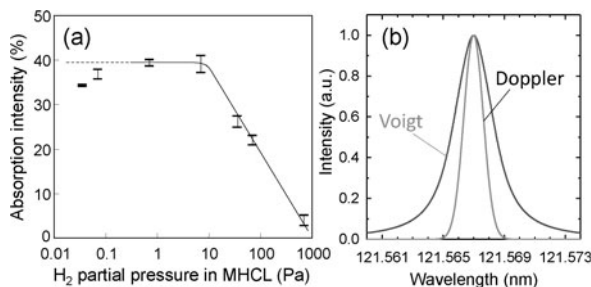


図 2 (a) 水素ガスプラズマ内での光吸収率に対する MHCL 内水素ガス分圧の依存性 [5]、(b) 低圧条件で観測される水素原子のドップラー拡がり (粒子温度 : 300 K) で決定されるプロファイルと、高圧 (大気圧近傍) 条件で観測されるフォークト関数 (粒子温度 : 300 K, $\Delta v_L / \Delta v_D = 1.5$) で決定されるプロファイル例。

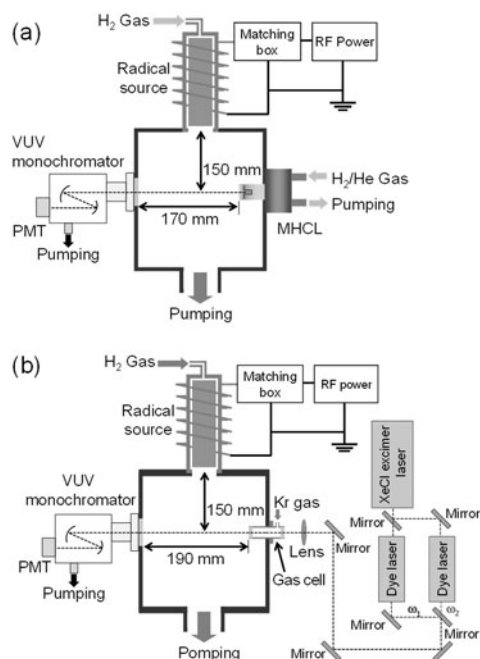


図3 (a)MHCL, (b)真空紫外レーザーを光源とした水素原子源から照射される水素原子の真空紫外吸収分光計測系。

(121.6 nm) 辺りのレーザー光が発振する[14, 15]. なお, 発振波長 ω_1 の Kr 原子の二光子共鳴線への調整は, 入射する紫外レーザー光による Kr 原子のイオン化電流をガスセル内に設けたプローブ電極によりモニタリングすることで最適化した. 本システムにおいて, ω_2 のレーザー光の波長をスキャンすることで, 真空紫外領域においても発振されるレーザー光の波長を走査することが可能となる.

図3 (a)と(b)で示すそれぞれの光源を用いた実験セットアップにおいて, それぞれ水素原子源から距離 150 mm 離れた位置を計測領域とし, 光源からチャンバー内に入射された光が伝搬する距離を, MHCL を用いた計測では 170 mm, 波長可変真空紫外レーザーでは 190 mm とした. そしてチャンバー内を透過した光は, 対向ポートに取り付けられた分光器によって外乱光を除いたのちソーラーブラインド型の光電子増倍管 (浜松ホトニクス社製, R8487) を用いて, その強度を検出した.

本実験では, 先述のようにまず図3 (b)に示す真空紫外レーザー吸収分光システムにより誘導結合型プラズマを用いた水素原子源から放出される水素原子の計測を行った. 水素原子の生成条件を, チャンバー内圧力は 4 Pa で一定とし, 投入する RF (13.56 MHz) パワーを, 200, 300, 400 W と変化させた. 図4に真空紫外レーザー吸収分光法によって計測された水素原子の吸収率のプロファイル例 (RF パワー: 200 W, 圧力: 4 Pa) と, 計測された水素原子の絶対密度と並進温度の RF パワー依存性を示す. 水素原子密度は, 3×10^{11} から $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ まで RF パワーの上昇とともに増加し, 並進温度は RF パワーが 300 から 400 W へ増加するところで, 400 から 600 K への上昇が確認された. 次にこの水素原子の密度・温度が既知の同条件において, 図3 (a)に示す MHCL を光源とした実験セットアップによる水素原子の光吸収率の計測を行った. 図5には, 光源の発光

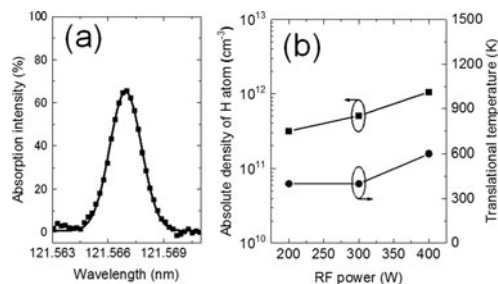


図4 真空紫外レーザー吸収分光法によって計測された(a)水素原子の吸収率のプロファイル (RF パワー: 200 W, 圧力: 4 Pa) と, (b)水素原子の絶対密度と並進温度の RF パワー依存性.

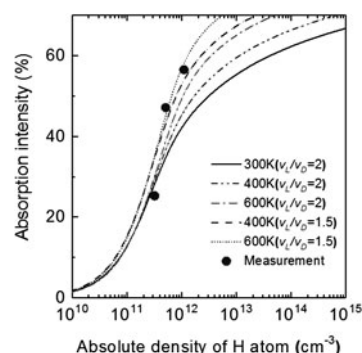


図5 発光プロファイル $f_1(v)$, 計測対象プラズマの吸収プロファイル $f_2(v)$ をそれぞれフォクト型, ガウス型とした場合の水素原子の絶対密度と吸収率 α の理論計算 (曲線) と, MHCL を光源として計測された水素原子による吸収率 (プロット).

プロファイル $f_1(v)$ をフォクト型, 計測対象である水素原子の吸収プロファイル $f_2(v)$ をガウス型とし, 水素原子の絶対密度と吸収率 α の関係を式(3)から理論的に求めた結果 (曲線) を示す. また, 真空紫外レーザー吸収分光法を実施した条件と同じ条件において, MHCL を用いた吸収分光法で計測された水素原子による吸収率を同グラフ上にプロットしている. 理論的な計算結果は, ドップラー拡がり $\Delta v_L / \Delta v_D$ とローレンツ拡がりの半値全幅の比 $(\Delta v_L / \Delta v_D)$ を, 1.5, 2.0 に設定し, 計測対象のプラズマ内の水素原子の温度を 300, 400, 600 K として行った結果である. なお, 光源内のドップラー拡がり, 水素原子温度を 400 K とした. この結果から, 実験で得られた MHCL 光源での吸収率は, $\Delta v_L / \Delta v_D = 1.5$ の理論計算に近く, このことから MHCL 光源内の水素原子のライマン α 線の発光プロファイルは, 水素原子温度 400 K のドップラー拡がりとその 1.5 倍のローレンツ拡がりからなるフォクト型であることが見積もられた. また, 吸収率が 30% 以下の環境では計測対象の水素原子の温度が変化した場合においても, 計測される吸収率に大きな影響がないこともわかる. そのためプラズマ光源を用いた原子の吸収分光法では, 入射した光が原子により吸収される距離 (吸収長) を調整し, 吸収率の低い条件で計測を行うことが望ましい.

4.5 吸収分光法を用いた原子状ラジカルの表面損失確率分析

エッチングや薄膜堆積などのプラズマプロセスにおいてラジカルのプロセスへの寄与を評価することは、科学的な理解を深める上で極めて重要である。本項では、真空紫外吸収分光法を用いた原子状ラジカル、特に水素原子の反応容器内壁および薄膜表面での損失確率を計測する手法について述べる。

本実験では図6に示すような装置を構築して、表面損失確率を評価した[16]。金属汚染を防ぐ目的でアルミナをコーティングした内部型アンテナを反応容器内に設置し、高周波13.56 MHzを印加することによって誘導結合型のプラズマを生成できる装置となっている。今回は反応容器内の水素ガス圧力を22から34 Paの範囲で変化させた各条件下で10 Hz（25 ms オン，75 ms オフ）のパルスでパワー320 Wを印加することによってプラズマを生成した。図7(a)にプラズマオフ後の水素原子の密度減衰の様子を示す。この水素ガスを用いたアフターグロープラズマ中の水素原子の絶対密度の減衰は下記のレート方程式から求められる。

$$\frac{dN(H)}{dt} = -\frac{N(H)}{\tau_d} - k_{\text{loss}}N(H)N(H)N(H_2) \quad (8)$$

ここで、右辺第一項は、拡散による水素原子の密度変化であり、第二項は、水素分子との三体衝突による再結合反応である。低圧のプラズマでは第二項が無視できるとすると、

$$N(H) = N_0(H) \exp(-t/\tau_d) \quad (9)$$

ここで、 $N_0(H)$ はプラズマオフ直後の水素原子の密度、 τ_d は反応容器内の水素原子の拡散寿命である。

円筒形状の反応容器内での活性種の拡散寿命は、下記の(10)式に示すようにラジカルの拡散係数・速度、反応容器の形状で決定されるパラメータ、そして、反応容器内壁でのラジカルの表面損失確率で決定される[17]。

$$\tau_d = \frac{p\Lambda_0^2}{D} + \frac{2l_0(2-\alpha)}{v\alpha} \quad (10)$$

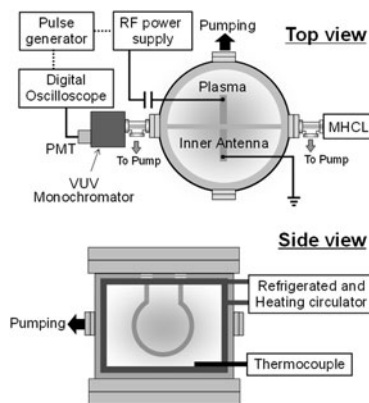


図6 内部アンテナ型誘導結合プラズマ装置の上部と側部の概略図[16]。

ここで、

$$\Lambda_0^{-2} = (\pi/L)^2 + (2.405/R)^2, \quad l_0 = V/S \quad (11)$$

であり、 α はラジカルの壁での表面損失確率、 p は反応容器内圧力、 L , R , V , S はそれぞれ反応容器の高さ、半径、体積、内壁表面積、 v , D はラジカルの速度と拡散係数である。図7(b)には、圧力22, 26, 30, 34 Paの各条件で計測した拡散寿命を横軸圧力でプロットした結果を示す。ここで、点線で示す理論直線は式(10)を用いたフィッティングの結果であり、これより拡散係数 D は、 $3.3 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{Pa/s}$ と見積もられた。この値は、Chapman-Enskogの理論式から求めた水素原子の拡散係数($3.1 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{Pa/s}$)とほぼ一致する。図7(b)で示すフィッティング直線の切片は、式(10)からわかるように表面損失確率 α を含む項であり、ここから水素原子の表面損失確率 α を得ることができる。今回の実験はSUS製の反応容器を使用しており、それゆえSUS内壁上での水素原子の表面損失確率 α は、0.12であると見積もられた。この結果の妥当性をここでは議論しないが、同程度の数値となることが先行研究でも報告されている[18, 19]。

次に、図6に示す同システムを用いた SiH_4/H_2 プラズマ内の水素原子の表面損失確率計測の結果を紹介する。この実験においては、容器内圧力40 Pa、 $\text{SiH}_4 + \text{H}_2$ 総流量を100 sccm一定とし、 SiH_4 流量を1~3 sccmで変化させた。計測を行う前に SiH_4/H_2 プラズマを1時間生成し、反応容器の内壁にシリコンを堆積させ、その内壁温度を310 Kに保った状態で計測を行った。 SiH_4 混合プラズマにおいては、 SiH_4 分子やシランラジカルに起因する背景吸収の影響が存在する。これが水素原子のライマン α 線での吸収と重なるため、水素原子密度を求めるにはこの影響を考慮することが必要となる。今回の実験では、水素ガスと同程度の窒素ガスを微量に導入したMHCL内で発生する窒素原子の波長120.0 nmの原子線スペクトル光を用いた吸収分光[18]により背景吸収の影響を調べた。本実験における条件では、全体の吸収率は9から55.5%まで変化し、その時の背景吸収は0%から25.4%であった。図8(a)に SiH_4/H_2 プラズマのオフ後の水素原子密度の減衰の様子とその SiH_4 流量依存性を示す[16]。水素原子の密度減衰は、全て一次指数関数で表わされ、気相中での再結合反応の影響は非常に少ないことが分かった。また、各条件での

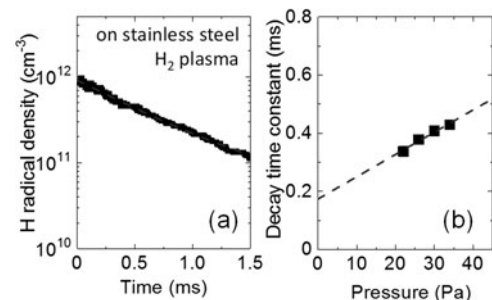


図7 ステンレス内壁の反応容器内で生成された水素プラズマ内における(a)アフターグロー時の水素原子密度減衰曲線、および(b)圧力環境下で計測された水素原子の拡散寿命。

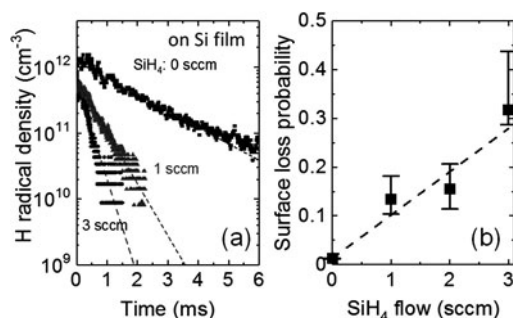


図8 (a) プラズマオフ後の水素原子密度の減衰曲線と(b)表面損失確率の SiH_4 流量依存性[16].

密度変化の減衰時間から表面損失確率を求めた結果を図8(b)に示す[16]. SiH_4 流量とともに、表面損失確率は0.01から0.32まで増加することが判明した. SiH_4 流量の増加とともに、堆積速度が上昇し、膜質もアモルファス化することが実験的にわかっており、それによって水素原子の表面損失確率が上昇したものと考えられる.

4.6 大気圧プラズマにより生成された酸素原子の絶対密度計測

この項においては、近年、材料プロセスをはじめ医療やバイオ応用にも利用されている AC 励起大気圧プラズマの真空紫外吸収分光法を用いた酸素原子計測の結果について紹介する. 本実験にて使用した実験セットアップを図9に示す. 使用した MHCL に導入する放電ガスには、He ガスに対して水素、窒素、酸素を各数十 ppm 程度添加した混合ガスを使用した. そして、この光源から放出される酸素原子の原子線スペクトル光 ($3s\ ^3S_0 - 2p4\ ^3P_{j=0,1,2}$: 130.22, 130.49, 130.60 nm) を AC 励起大気圧プラズマ内およびそのリモート領域に入射し、その透過光を真空紫外分光器により検出した. 本実験で使用した計測対象の大気圧プラズマ装置は、ある流速をもって Ar ガスが供給される 2 mm の間隔で対向配置した金属電極間に数 kV 程度の AC 60 Hz 高電圧を印可することで、ガス流の方向に約 10 mm 程度の伸びた三角形のシート状のプラズマを形成することができる. 今回の実験では、放電ガスである Ar ガ스에酸素 (O_2) ガスを少量 (1 %) 添加した AC 励起大気圧 O_2/Ar プラズマを使用した. この大気圧プラズマ装置をチャンバー内に

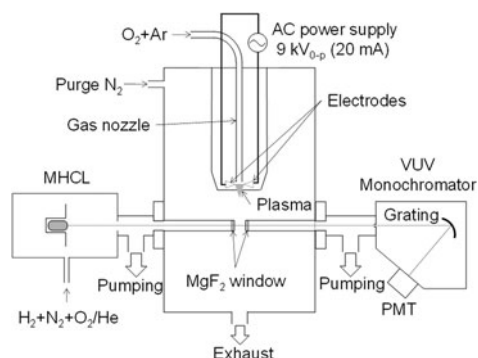


図9 AC励起大気圧 O_2/Ar プラズマによって生成された酸素原子の真空紫外吸収分光計測系[20].

設置し、雰囲気ガスを窒素で置換した状態で真空紫外吸収分光計測を行った. 放電ガスに添加する酸素ガスや雰囲気ガスによる背景吸収の評価には、MHCL に導入する水素ガスを増加させた際に発生する 128 nm 辺りの水素分子による発光 ($B^1\Sigma_{g^+} - X^1\Sigma_{g^+}$) を光源として使用した. 本実験では真空紫外吸収分光システムの計測点は固定し、AC 励起大気圧プラズマ装置を高さ方向に走査することで、酸素原子密度のプラズマ装置からの距離依存性を計測し、酸素原子のプラズマリモート領域への輸送に対する放電ガス流の流速の効果を考察した.

図10(a)に、流量1から5 slm の各 O_2/Ar ガス流量 ($\text{O}_2/(\text{Ar} + \text{O}_2)$ 比: 1 %) の条件において計測された酸素原子密度の AC 励起大気圧プラズマ装置からの距離依存性を示す. 本研究で使用した AC 励起大気圧プラズマのプラズマ長は約 10 mm 弱程度である. したがって、 $z = 10$ mm 以上を示す図10(a)はプラズマリモート領域での計測結果である. このプラズマリモート領域では新たな酸素原子の生成はなく、酸素原子のガス流による輸送と気相中での消滅過程のみで密度が決定されるため、図10(a)に示すように距離とともに急激に減少する結果となったと考えられる. しかし、各総流量における $z = 10$ から 16 mm までの間における密度の減少比率を比較すると、総流量が 1 slm の条件では 4.1×10^{14} から $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ と約 96.7% の減少に対し、5 slm では 7.7×10^{14} から $2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の約 74.0% 程度と、流量の上昇により約 20% 程度も減少率が低下した[20].

上記のようなガス流量の上昇に伴う酸素原子の減少率の低下は、プラズマ装置のガス噴き出し口におけるガス流の速度の上昇が要因のひとつと考えられる. 図10(b)はガス速度を横軸にし、プラズマ装置からの距離を表す z 軸上の各点の酸素原子の密度をプロットしたグラフである. ガス速度 v は単位時間あたりに供給するガス体積 V と、ガス噴き出し口の断面積 S で表される式 $v = V/S$ (m/s) を用いて求めた. この結果からわかるように、各 z 軸上の点における酸素原子の密度はガス速度の上昇とともに増加し、総流量 3 slm 以上ではほぼ飽和する傾向がみられる. 各ガス速度における酸素原子密度の距離依存性のデータを基に、 z 軸上の各点までに到達する時間と密度減少の関係から求めた酸素原子の寿命も同図に示す. ガス速度が 21.2 m/s (ガス流量: 2 slm) の条件では、酸素原子の寿命は 83.8 μs

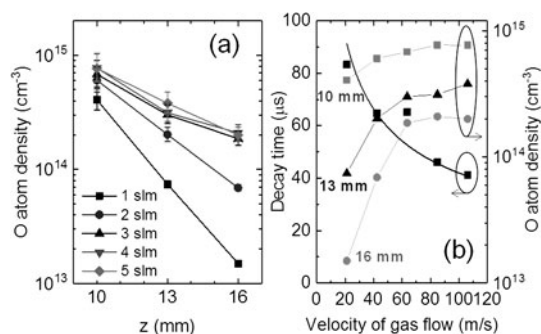


図10 (a) 各ガス総流量における酸素原子絶対密度のプラズマ源からの距離依存と(b)プラズマ源からの各距離における酸素原子の密度と寿命のガス流速依存[20].

であるが、106.1 m/s (ガス流量: 5 slm) の条件では、41.1 μs と寿命が減少する結果となった。更に図10 (b) における寿命の各点をフィッティングした結果、速度 v の $-1/2$ 乗 ($v^{-1/2}$) に比例することがわかった [20]。これはガス速度の上昇とともに、雰囲気ガスである窒素分子の巻き込みが促進され、再結合や窒素酸化物など他の分子となる反応が起こるためと考えられる。一方、酸素原子が各点に到達する時間はガス速度 v の逆数 (v^{-1}) に比例すると考えられ、ガス速度の上昇はより多くの酸素原子の下流域への短時間輸送に寄与したものと考えられる。したがって、大気圧プラズマを用いた材料加工など、主放電の領域から離れた場所にサンプルを設置し、プラズマ処理を行う場合は、供給する放電ガスの流速は極めて重要なパラメータのひとつであると言える。

4.7 おわりに

プラズマプロセスは、これまでの材料加工や薄膜合成のみならず、近年では医療バイオ分野にも応用されるなど、目覚ましい発展を遂げている。しかし、このプラズマプロセスはプラズマ内で生成される様々な活性粒子による物理・化学的な相互反応により進行するため、更なる技術革新には、プラズマ内の各粒子挙動の理解は必須である。

本章では、そのプロセス反応に大きな影響を及ぼす中性活性種の計測法の一つとして、プラズマ内の原子状ラジカル計測のための真空紫外吸収分光技術を紹介した。プラズマを光源とした計測技術はその取り扱いには非常に注意を必要とするが、大規模なレーザーシステムとは異なり、比較的簡便に種々のプラズマプロセスに応用することが可能である。したがって、プロセスプラズマの反応機構に対する科学的理解に基づいた種々のプロセス技術開発に役立つことは勿論であり、プラズマプロセス装置の監視・管理を目的としたプラズマモニタリングとしても利用が期待できる。しかし、真空紫外領域の光を使用するため、光源からの光の導波経路は真空排気もしくは真空紫外光を吸収しないガスに置換するなど、装置構成的に必ずしも簡便とはなっていない。そこで、他の発光分光法などのプラズマ計測技術を組み合わせた、使いやすさと十分な精度を併せもつプラズマモニタリング技術の構築が今後の重要な研究課題と考えられる。

参考文献

- [1] 堀 勝, 後藤俊夫: 応用物理 **68**, 1252 (1999).
- [2] Y. Yamamoto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 4320 (1994).
- [3] M. Ikeda *et al.*, J. Appl. Phys. **82**, 4055 (1997).
- [4] K. Miyata *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5340 (1997).
- [5] S. Takashima *et al.*, Appl. Phys. Lett. **75**, 3929 (1999).
- [6] S. Takashima *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 599 (2001).
- [7] H. Nagai *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **74**, 3453 (2003).
- [8] W. Takeuchi *et al.*, J. Appl. Phys. **105**, 113305 (2009).
- [9] K. Sasaki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **70**, 1375 (1997).
- [10] T. Yamaguchi *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **45**, 025203 (2012).
- [11] A.C.G. Michell and M.W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms* (Cambridge Univ. Press, London, 1961).
- [12] NIST Atomic Spectra Database: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>
- [13] 柏谷敬宏, 塚越幹郎: 真空紫外域のレーザー分光 (学会出版センター, 1991).
- [14] Y. Abe *et al.*, Appl. Phys. Express **3**, 106001 (2010).
- [15] Y. Abe *et al.*, Appl. Phys. Lett. **101**, 172109 (2012).
- [16] Y. Abe *et al.*, J. Appl. Phys. **113**, 013303 (2013).
- [17] P. J. Chantry, J. Appl. Phys. **62**, 1141 (1987).
- [18] S. Takashima *et al.*, J. Appl. Phys. **90**, 5497 (2001).
- [19] J. Jolly, J. P. Booth, J. Appl. Phys. **97**, 103305 (2005).
- [20] K. Takeda *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **46**, 464006 (2013).



たけ だ けい ご
竹田 圭吾

名城大学理工学部電気電子工学科准教授。2007年名古屋大学大学院工学研究科博士課程を修了後、同大学の研究員、大学院工学研究科助教を経て、2017年より現職。

主な研究分野は反応性プラズマ内の活性種計測とその気相・表面反応機構の解明。これまでの微細加工・薄膜堆積用低圧プラズマの研究に加え、医療・バイオ応用に向けた大気圧プラズマの分析も行いつともに、近年では合成したナノ材料を次世代高性能電池やセンサーデバイスなどへの応用研究も実施しています。



たか しま せい ごう
高島 成剛

公益財団法人名古屋産業振興公社工業技術振興部産業応用課長、専門分野はプラズマ診断とプラズマプロセスの開発。2001年名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻修了、博士(工学)。名古屋大学の研究員を経て、現職。プラズマ技術による企業の課題解決、新技術・新製品の開発を支援しています。大気圧プラズマ処理による異種材料接合や立方晶窒化ホウ素硬質膜コーティング技術の研究開発にも取り組んでいます。

了、博士(工学)。名古屋大学の研究員を経て、現職。プラズマ技術による企業の課題解決、新技術・新製品の開発を支援しています。大気圧プラズマ処理による異種材料接合や立方晶窒化ホウ素硬質膜コーティング技術の研究開発にも取り組んでいます。



ほり まさる
堀 勝

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長。主な研究は、多様な低温プラズマ現象を統一的に体系化すること。4月1日に発足した「名古屋大学低温プラズマ科学研究センター」が、文部科学省共同利用・共同研究拠点として起動し、昨年7月に発足した「プラズマバイオコンソーシアム」と連携することで、持続可能な開発目標(SDGs)を推進していくのを楽しみにしています。庭に咲く40本のバラが何よりの癒しとなっています。

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長。主な研究は、多様な低温プラズマ現象を統一的に体系化すること。4月1日に発足した「名古屋大学低温プラズマ科学研究センター」が、文部科学省共同利用・共同研究拠点として起動し、昨年7月に発足した「プラズマバイオコンソーシアム」と連携することで、持続可能な開発目標(SDGs)を推進していくのを楽しみにしています。庭に咲く40本のバラが何よりの癒しとなっています。