

赤外分光法によるプラズマ反応解析 Infrared spectroscopic analysis of Plasma reaction

篠原正典, 猪原武士, 柳生義人, 大島多美子, 川崎仁晴
M. Shinohara, T. Ihara, Y. Yagyū, T. Ohshima, H. Kawasaki

佐世保工業高等専門学校
National Institute of Technology, Sasebo College

プラズマは膜の堆積やエッチングをはじめ様々な分野で使われている。それゆえ、使われる真空度は、低真空から大気圧までにわたっている。さらに近年は、液中プラズマも試されている。

赤外分光法は赤外光の吸収や透過から物質の状態を調べるものであり、上記のすべての圧力領域で使える方法である。さらに、赤外光はプラズマとの相互作用が弱いため、プラズマ中の分子や物質の状態を調べるのには最適である。我々は、赤外分光を用いたプラズマ中での物質・状態の検出感度を高めるために、多重内部反射赤外分光法を開発してきた。

この方法は、一般に、減衰全反射(ATR)法ともよばれている。ATRプリズムに入射された赤外光がプリズム表面で反射されるときに、プリズムから外に向けて、エバネッセント波と呼ばれる定在波を発生するが、このエバネッセント波の領域に分子が存在すれば、その分子の状態を検出可能である。実際、ATR表面で赤外光を上記に粉末、膜、液体など様々な物質をのせて、それらの状態を高感度に計測されている。

赤外光が結晶中を1回反射するものから多重反射するものまですべてATR法と呼ばれるが、多重反射をさせていることを強調するために、多重内部反射という術語を用いている。これまで、多重内部反射赤外分光法を用いて、低真空中で、Si表面の水素・酸素プラズマ処理や炭化水素プラズマによる膜堆積について調べてきた。さらに、大気圧プラズマによる生体分子の反応、液中プラズマによる反応解析などにも成功してきた。

多重内部反射プリズム材料には半導体結晶が適し、様々な半導体結晶が提案されている。その中でもSi結晶は半導体産業で大量に用いられるため、低価格で良質な結晶が入手できる。Si結晶は多重内部反射プリズムに用いると

1200 cm^{-1} 以下の領域は、フォノンのために計測が難しくなる。Si-H, C-H, O-Hなどの伸縮振動領域は計測可能であるが、指紋領域と呼ばれる1000 cm^{-1} 以下の領域の計測が難しいということに対応する。それゆえ、水素化物を原料として用いたプラズマ化学気相堆積(PECVD)法の反応解明やSi表面の水素吸着状態の変化などには適しているが、未知の物質の検出などに用いることは難しいと考えられる。

一方、Ge結晶の場合は広帯域の赤外領域で計測可能である。それゆえ、様々な物質の状態を計測することができる。しかし、非常に高価である上、Ge表面の酸化層は安定していないため、計測の際にノイズ発生の原因ともなりえる。半導体結晶の温度が上昇し、結晶中のキャリア密度が増大すると、結晶プリズムに赤外光が入ることができず、多重内部反射法ばかりか、一回反射のATR法すらできない。同様に、半導体へのドーピング密度が高く、結晶の抵抗率が低い場合にも、同様の理由で計測ができない。それゆえ、我々は、市販されている10 Ωcm の抵抗率のSiウエハから多重内部反射プリズムを作製している。それゆえ、実験ごとに取り換えることも可能であり、繰り返し実験に用いて表面凹凸を持つようになったプリズムや、プリズム自体が炭素原子等と化合してしまったプリズムなどを用い続けることはなく、目的の反応を少ないノイズで調べられると期待できる。

本発表では、これまで開発してきた低真空、大気圧、液中での多重内部反射赤外分光計測系を示し、この計測系を用いたこれまでの計測結果、および今後の可能性について議論する予定である。

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(C)(No. 16K04994)の援助のもと行われたものである。ここに感謝する。