

窒素 RF プラズマの発光分光診断

正員 伊藤 秀 範 (室蘭工業大学)

正員 西山 伸 泰 (東芝)

正員 佐藤 孝 紀 (室蘭工業大学)

正員 中尾 好 隆 (室蘭工業大学)

正員 田頭 博 昭 (室蘭工業大学)

Optical Emission Spectroscopic Diagnostics in Nitrogen RF Discharges

Hidehiko Itoh, Member (Muroran Institute of Technology), Nobuyasu Nishiyama, Member (Toshiba), Kohki Satoh, Member, Yoshitaka Nakao, Member and Hiroaki Tagashira, Member (Muroran Institute of Technology)

The characteristics of RF plasmas as a function of driving frequency f , 0.1- 13.56 MHz in nitrogen has been observed by optical emission spectroscopic method. The space- and time-resolved profiles of the net excitation rate of molecules and ions have been deduced from spatiotemporally resolved optical emission profiles of their species, i.e. the second positive and the first negative bands. It is found that ionizations due to the secondary electrons from the electrodes by positive ions play an important part in the maintaining mechanism at low frequency as $f < 1.5$ MHz, while a discharge is maintained by bulk ionizations at high frequency as $f > 10$ MHz. The results also show that a discharge at middle frequency as $1.5 < f < 10$ MHz, is explained from the point of view of the transition of the mechanism which maintains a discharge. It is also shown that the excitation profiles exhibit double layers near the electrodes in nitrogen at 13.56 MHz, 60 W and the gas pressure p , $p > 67$ Pa.

キーワード：発光分光診断, RF プラズマ, 正イオン, 二次電子, ダブルレイヤー, 電離, 励起

1. まえがき

電子デバイスの製造, 材料表面の修飾, 薄膜の創製などの各種プロセスにおける反応性プラズマの利用技術は急速に進歩し, その利用範囲は広がり続けている。これらプラズマプロセッシング技術が今後さらに成熟し発展していくためには, プロセスプラズマの基礎特性を的確に把握することが必要である。

著者らは, これまでに画像処理法と発光分光法を組み合わせたプラズマ診断法を開発し^{(1), (2)}, これを容量結合型 RF プラズマに適用して, 各種プラズマの基礎特性の調査を行ってきた⁽³⁾。この診断装置は, プラズマからの発光を分光検出し, 2 段のイメージインテンシファイア(II)で増幅したスペクトラム画像データを CCD カメラとフレームメモリ基板でデジタル変換して計算機に取り込み, DSP(Digital Signal Processor)を搭載した計算機で統計演算処理を施して, 任意波長の発光プロファイルを出力するものである。装置の特長は, 装置を移動させることなくスペクトラム像を位

置分解できること, 位置分解能は CCD の画素数で決まりそれが極めて高いこと, II をゲーティングすることによってスペクトラム・プロファイルの時間分解が可能なこと, である。これまでにゲートパルス回路の改良を重ねて, 現在の時間分解能は 5ns となり, これによって実際のプロセスに用いられる RF 周波数のプラズマ診断が可能になった。

本研究の目的は, 時間分解能が改善された診断装置によって, 電源周波数に対する窒素 RF プラズマの内部構造の変化を調査することである。そのために, 周波数を変化させて, 電圧, 電流, 電力波形のデータをモニタしながら, 窒素プラズマの 2nd positive band と 1st negative band の代表的な発光の時空間分解測定を行って, それぞれの発光に対応する励起分子密度と励起イオン密度のプロファイルを導出し, 窒素 RF プラズマ内部構造の周波数依存性を調査する。

2. 実験装置と実験方法

〈2.1〉 分光診断装置 実験装置の概略図を図 1 に示す。

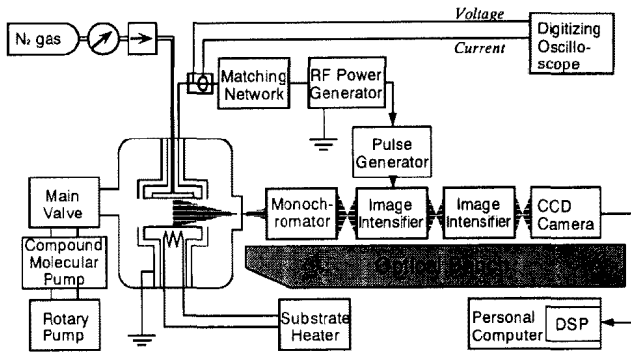


図1 実験装置概略図

Fig.1. Schematic diagram of experimental apparatus

分光診断装置は、基本的には文献(1)と同様であるが、これまでの II のゲートパルス回路をパルス発生器(Princeton Instruments 社製・PG-200)に置き換えることによって、II のスイッチングを 5ns にすることが可能になった。

画像データの位置分解能は、CCD の画素数と捉えた画像の大きさによって決まる。ギャップ方向の画素数は 492 であるので、ギャップ長 30mm として CCD の画素数を最大限利用すれば 0.06mm/画素である。ギャップ全体を 300 画素とすれば位置分解能は 0.1mm、150 画素であれば 0.2mm であり、実際にはこの間で画像を捉えている。したがって本装置の位置分解能は 0.2mm より高い。

〈2・2〉 実験方法

(1) 図 1 の発光分光診断装置を用いて、2nd positive band (0,0) ($C^3\Pi_u : v'=0$ から $B^3\Pi_g : v''=0$ への遷移)と 1st negative band (0,0) ($B^2\Sigma_u^+ : v'=0$ から $X^2\Sigma_g^+ : v''=0$ への遷移)のスペクトルの時空分解プロファイルを周波数の変化に対して測定する。それぞれのスペクトルの波長は、337, 391nm であり、これ以降 2p(0,0), 1n(0,0)と表す。

(2) 測定した時空分解発光プロファイルから文献(3)の方法を用いて、 N_2 励起分子数密度 ($C^3\Pi_u : v'=0$) と N_2^+ 励起イオン数密度 ($B^2\Sigma_u^+ : v'=0$) の時空間プロファイルを導出する。

時刻 t' で j 準位に励起した粒子数を $A_j(t', x)$ 、発光実効寿命を τ とすれば、時刻 t で i 準位に脱励起する粒子数(発光強度) $\Phi_{ji}(t, x)$ は、

$$\Phi_{ji}(t, x) = \int_0^t A_{ji}(t', x) \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right) dt' \quad \dots\dots\dots (1)$$

なお、 $\tau = (\tau_0^{-1} + k \cdot p)^{-1}$ と表され、2p(0,0) と 1n(0,0) の τ_0 と k の値は、表 1 に示す値を用いた⁽⁴⁾。ここで、 τ_0 、 k 、 p は、それぞれ発光寿命、自己クエンチング係数、気圧を表し、 A_{ji} は j 準位から i 準位への遷移確率である。(1) 式より発光強度 $\Phi_{ji}(t, x)$ から励起分子密度分布 $A_j(t, x)$ を予測した。すなわち、パルスでシャッタを開放し、シャッタ開放時間内の画素数で位置分解された画像データをパルス幅の中央値の時刻における空間プロファイル $\Phi_{ji}(t, x)$ として捉え、それを 1

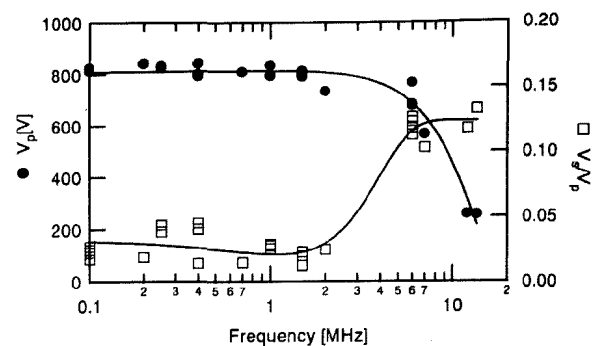


図2 ピーク電圧と自己バイアスのピーク電圧に対する比

Fig.2. The values of V_p and V_s/V_p vs f

周期に渡って記録する。この画像データ ($\Phi_{ji}(t, x)$) から (1) 式を用いて、励起分子密度分布 $A_j(t, x)$ を予測した。(1) 式は、 j 準位の励起分子の拡散時間に比べて τ が極めて小さく、段階励起やカスケードがないと仮定して得られる。実際には A 準位などの準安定励起分子が発光に及ぼす影響は無視できないと思われる⁽⁵⁾。しかし、これを分離して検出することは難しく、本研究では、これらを考慮していない。

なお、ギャップ 長は 30mm 一定とし、電源周波数 f (MHz) は $0.1 < f < 13.56$ とした。以降、周波数 f の単位はすべて MHz とする。使用した窒素ガスの純度は 99.9995% である。

表 1 2p(0,0) と 1n(0,0) に関する τ_0 と k の値

Table 1. The values τ_0 of and k for 2p(0,0) and 1n(0,0)

	τ_0 (ns)	k (ns ⁻¹ · Pa ⁻¹)
2p(0,0)	40.4	2.56×10^{-6}
1n(0,0)	59.2	1.09×10^{-4}

3. 実験結果と考察

〈3・1〉 放電維持電圧とセルフバイアス電圧 ステンレス製のプラズマ反応容器は接地されているので、アース電極の面積がパワー電極より大きい非対称放電となり、パワー電極側に負の直流電圧、自己バイアス電圧 V_s が生じる。

図 2 は、流量 50sccm、気圧 133Pa、有効電力 60W としたときのピーク電圧 V_p と V_s/V_p を電源周波数 f に対してそれぞれプロットしたものである。この図は、 $f < 1.5$ で、 V_p の値が大きく、 V_s/V_p の値が小さいのに対して、 $f > 10$ では、それらがいずれも反対となり、 $1.5 < f < 10$ では、過渡的な状態を表している。これらの変化はプラズマの内部状態の変化を反映しているものと考えられ、 $f < 1.5$ 、 $1.5 < f < 10$ 、 $f > 10$ をそれぞれ、領域(A)、(B)、(C)として以下考察していく。なお、 V_s は図 3 の電圧波形で $V=0$ と破線で示した直線の間の距離である。

〈3・2〉 励起分子とイオンの時空間プロファイル 次に (A)、(B)、(C)それぞれの領域に対応したプラズマの内部構造の変化を見るために、図 3 に(a) $B^2\Sigma_u^+(0,0)$ (励起イオン

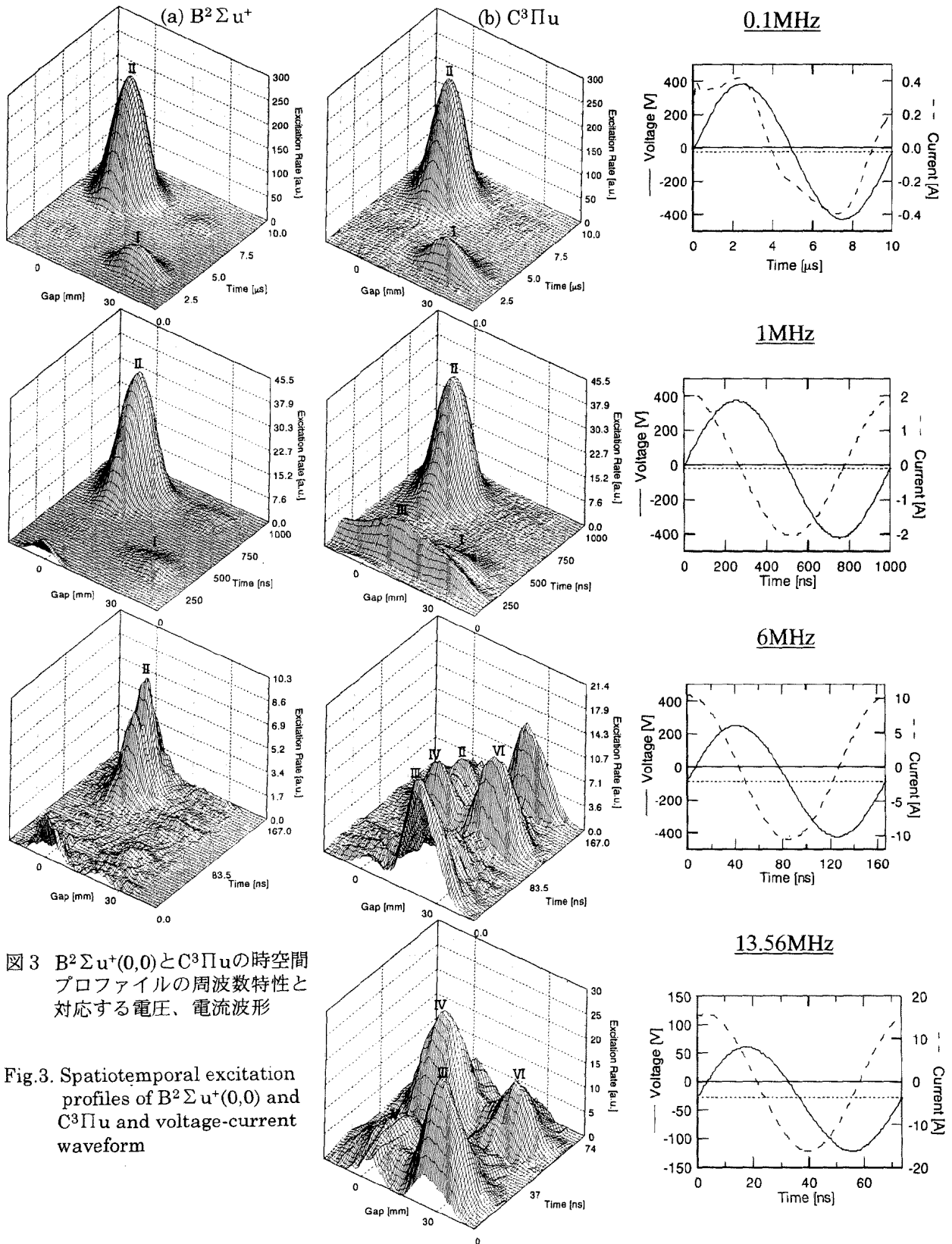


図3 $B^2\Sigma u^+(0,0)$ と $C^3\Pi u$ の時空間プロファイルの周波数特性と対応する電圧、電流波形

Fig.3. Spatiotemporal excitation profiles of $B^2\Sigma u^+(0,0)$ and $C^3\Pi u$ and voltage-current waveform

密度)と(b) $C^3Pu(0,0)$ (励起分子密度)の時空間プロファイルとそれに対応した電圧、電流波形を示す。流量、気圧、有効電力は図2の条件と同じである。(a)、(b)、いずれのプロファイルとも $f=0.1$ のときの最大値が240になるように規格化している。また、ギャップの0、30mmにそれぞれパワー電極、アース電極がある。ギャップの外側に見られる発光は電極を包み込むような発光によるが、そのまま出力している。

図3から読み取れることを以下に示す。

(1) (A)領域の $f=0.1$ では、電圧波形が最大値をもつ位相で(a)、(b)ともそれぞれI、IIと表示したピークをもち、 $f=1$ では、(a)、(b)ともに $f=0.1$ ときにくらべて密度の大きさは0.2倍以下になっている。また、(a)には無いが(b)に新たなIIIのピークが現われる。このピークは図には示さなかったが、 $f=0.2$ くらいから現われ、次第に大きくなる。

(2) (B)領域の $f=6$ では、(a)のピークIは見えないが、ピークIIだけは微弱ながら($f=1$ のときの0.2倍程度)が見られる。(b)もピークIが消失し、IIは微弱ながら残り、ピークIIIがIIよりも大きくなる。IIIとほぼ 180° ずれた位相でピークIVが現われている。さらにIVより僅か遅れてVIのピークが見られる。IVのピークの時間軸で切ると2つのピークが描かれることがわかる。

(3) (C)領域の $f=13.56$ で $1n(0,0)$ が検出でされないの、(a)は空白である。(b)のピークIIが無くなり、ピークIIIとIVが残っている。さらに $f=6$ で見られたピークVIとほぼ 180° ずれた位相でVが現われる。すなわち、IIIより僅か遅れてV、IVより僅か遅れてVIのピークがそれぞれ見られる。IIIとIVのピークの時間軸で切るといずれも2つのピークが描かれ、切った時間軸から短い時間の経過にしたがって小さい方のピークが次第に大きくなっている。

以上の結果から次のような考察が可能である。領域(A)において、電圧がほぼピーク値をもつ位相で、ピークI、IIが瞬時陰極近傍に現われている。これは直流グロー放電の構造と同じである⁽⁴⁾。すなわち、それぞれ瞬時陰極前面にはイオンシースが存在し、正イオンによる γ 作用によって瞬時陰極から2次電子を放出し、これらの電子による非弾性衝突によってピークI、IIが現れていると解釈できる。ピークIとIIの大きさの違いは、自己バイアスによるものである⁽²⁾。また、この図からは読取ることは難しいが、(a)のピークの方が(b)よりも瞬時陰極に近く、この結果も直流グロー放電の場合と同じである⁽⁴⁾。このことは、領域(A)では空素RFプラズマは γ 作用によって放電が維持されていて、ピークIとIIは、正イオンによる2次電子放出の存在を意味している。

領域(B)では、ピークIIに比べて大きなIIIとIVが、瞬時陰極側に電圧がピーク値をもつ前に現れていて、放電維持に関して γ 作用が主体的でなくなっていることがわかる。周波数の増加とともに正イオンがバルク内にトラップされていって、電子が印加電界の極性にしたがってプラズマ中を移動することになる。電極の極性の変化に即応して瞬時陽極側に向かって電子群が移動し、陰極側ではトラップされた正イオン

による空間電荷電界が生ずる。この空間電界による電子群の移動がピークIII、IVを形成するが、 N_2^+ イオンを励起するほどのエネルギーを獲得できないので(a)では、これらに対応するピークはない。IVに対応する瞬時陽極側のピークVIと、領域(C)で見られるIIIに対応するピークVは、それぞれ瞬時陽極ヘドリフトする電子群によって形成される。その結果、ピークIVとVIが生じる位相の時間軸で(b)のプロファイルを切った断面をみるとダブルピークとなり、 N_2 ガスにおいてもダブルレイヤー形成されていることを示す⁽⁵⁾。

領域(C)では、(b)においてもピークI、IIは完全に無くなり、時間軸で切った C^3Pu の位置プロファイルは、1周期内に2つのダブルレイヤー、III-VとIV-VIが存在することになる。このことは、領域における放電維持は電子群による空間電離衝突(α)作用が主体的であることを意味する。

ダブルレイヤーは、電子が空間電荷電界の向きにしたがってドリフトして α 作用によって形成されるわけであり、診断結果だけでは確認できないがプラズマバルク内では、振動電界が存在していることを予測させる。

〈3・3〉 シミュレーションとの比較 診断結果と比較検討をしながら、 N_2 RFプラズマの特性を調査するために、並行してプロバゲータ法によるシミュレーションを行っている⁽⁶⁾。ダブルレイヤーの形成は、負性ガス以外ではLeroyらによって H_2 ガスで報告されている⁽⁵⁾が、他のガスでの報告はない。 N_2 でダブルレイヤーが形成されるか否かについてシミュレーション結果から検討する。

図4(b)、図5は、 C^3Pu 励起分子の生成レート、電極間の電界、それぞれの時空間プロファイルのシミュレーション結果である。詳細は省くが、67Pa、13.56MHzにおける3000周期目の結果であり、領域(C)の結果を意味する。図4(a)は(b)と同じ条件での実験結果であり、比較のために図4(b)の座標軸と同じにしてプロットしている。図4は、励起分子の密度(実験)と生成レート(計算)のプロファイルが定性的に一致していることを示している。また、図5から瞬時陰極で電界が大きなピーク、図中の矢印の部分で小さなピークがそれぞれ見られる。矢印の部分は、時間的にはそれぞれ約1/8、7/8周期、位置的には瞬時陽極近傍である。図は省いたが、大きなピークは、電子群が瞬時陽極側にドリフトし、トラップされてほとんど動けずに残っている正イオンによる空間電荷電界である。一方、小さなピークは極性が変わった瞬間から瞬時陽極ヘドリフトする電子とトラップされている正イオンによる空間電荷電界である。

これらの結果から、ピークIII-VとIV-VIはまさにダブルレイヤーによるものであり、 N_2 RFプラズマにおいてもダブルレイヤーが形成されることが確かめられる。ただし、シミュレーション結果(b)が C^3Pu 励起分子の生成レートそのものを表現しているのに対して、実験から得られた結果(a)は〈2.2〉で示した通り、 $2p(0,0)$ の発光プロファイルをデコンボリューションでネットの励起分子数密度を算出したものであり、段階励起やカスケード、準安定励起分子の影響を含んでいる結果であることに注意する必要がある。このような条

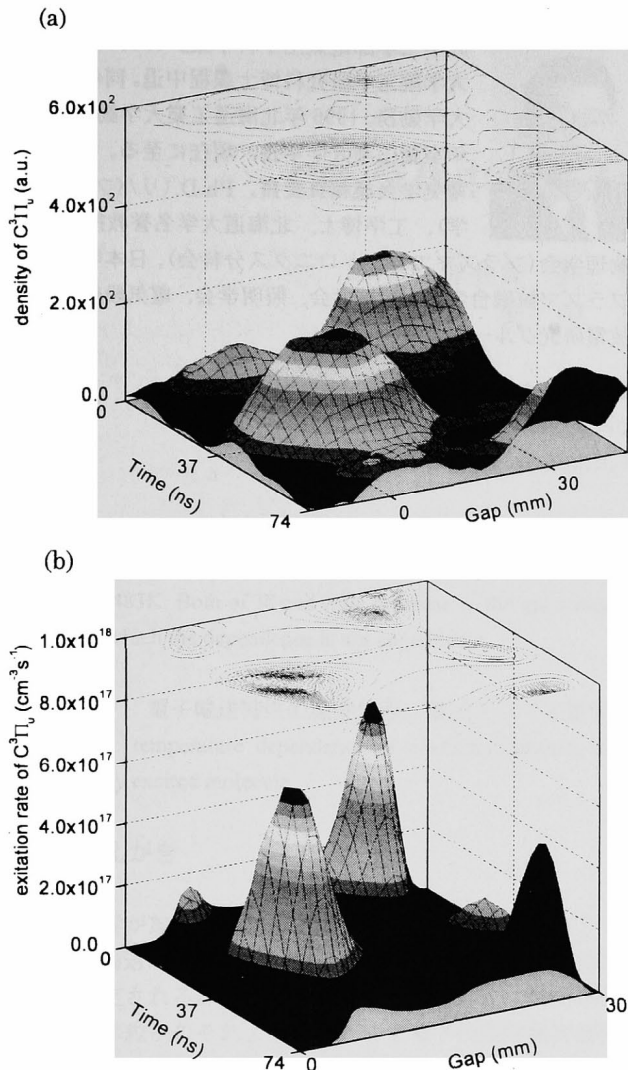


図4 $C^3\Pi_u$ 励起分子の生成レートの時空間プロフィール
Fig.4. Spatiotemporal profiles of excitation rate for $C^3\Pi_u$

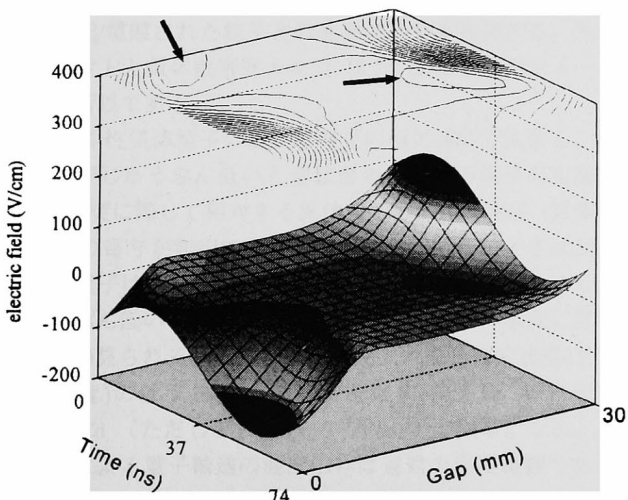


図5 電界の時空間変化

Fig.5. Spatiotemporal variation of electric field

件下であっても、窒素ガス中においてダブルレイヤーの形成が確かめられたことは重要であると思われる。

〈3・4〉 **ダブルレイヤー形成の条件** ダブルレイヤーが形成されるには、正イオンがギャップにトラップされ、印加電界を歪ませる程度の空間電荷が存在する必要がある。したがって、周波数、電力、気圧(ガス分子数密度)などの外部パラメータの条件によってダブルレイヤーが観測されるか否かが決定される。

$f=13.56$ (領域(C))で、60Wの時、 $p > 67$ (Pa)でダブルレイヤーが観測された。また、133 Pa の時、40W以上で観測された。ダブルレイヤーが観測されなくとも、ピークIVあるいはIII、もしくはその両方が観測されるが、IとIIは全く観測されず、この領域ではプラズマは α 作用によって維持されていることが確認できた。

$f=6$ (領域(B))では、主にプラズマは α 作用によって維持されているが、60Wの時、 $p > 80$ (Pa)でピークIIが観測され、気圧が高くなれば、 γ 作用による寄与も僅かながら見られる。この条件では、133 Pa の時にIV-VIのダブルレイヤーも観測される(図3)。気圧を133 Pa 一定にして電力を増加させても定性的には大きな変化は見られなかった。

4. むすび

プラズマ発光分光診断結果から、 N_2 RF プラズマの特性を調査し、得られた結果を以下にまとめる。

(1) $f < 1.5$ MHz の領域では、プラズマは正イオンによる瞬時陰極における2次電子放出(γ)作用で維持され、直流グロー放電と同じであることがわかった。

(2) $f < 10$ MHz の領域では、プラズマは電子の衝突電離(α)作用で維持されることがわかった。 $f=13.56$ で、60Wのとき $p > 67$ (Pa)で、133 Pa のとき40W以上で、ダブルレイヤーが観測され、周波数、気圧、電力などの外部パラメータによって、負性ガス、水素ガス以外でもダブルレイヤーが形成されることを示した。

(3) $1.5 < f < 10$ の領域では、過渡的な特性を示し、プラズマは α 作用と γ 作用で維持されることがわかった。 $f=6$ で、主にプラズマは α 作用によって維持されているが、60Wのとき $p > 80$ (Pa)で γ 作用による寄与も僅かながら見られた。この条件では、133 Pa のときにダブルレイヤーも観測された。

(4) $f=13.56$, 67Pa で行った計算機シミュレーションの結果と診断結果は定性的に一致し、ダブルレイヤーの形成に関する推論の裏付けが得られた。

この研究の一部は、文部省科学研究費の補助を受けて行われている。

(平成12年9月1日受付、平成13年1月24日再受付)

文 献

- (1) H. Itoh, Y. Takeyama, M. Ikeda, K. Satoh, Y. Nakao and H. Tagashira: "Spectroscopic and Image Intensified investigations of RF plasmas in H_2 and CH_4 mixtures", *IEE Proc.-Sci. Meas. Technol.*, **141**, 2, 95-98 (1994-2)

- (2) 伊藤秀範・池田誠・武山保人・佐藤孝紀・中尾好隆・田頭博昭：「画像処理法を用いたプラズマ分光診断法の開発と水素RFプラズマへの適用」, 電学論 C, **115**, 475~80 (1995-3)
- (3) 西山伸泰・佐藤孝紀・伊藤秀範・中尾好隆・田頭博昭：「13.56MHzにおける窒素RFプラズマの特性」, 電気学会放電研究会資料, ED-97-73(1997)
- (4) 岩朝 晃・近藤敬一・生田信皓：「N₂ガス中グロー放電の分光学的検討」, 電気学会放電研究会資料, ED-80-34 (1997)
- (5) O. Leroy, P. Stratil, J. Perrin, J. Jolly and P. Belenguer: "Spatiotemporal analysis of the double layer formation in hydrogen radio frequency discharges", J. Phys. D: Appl. Phys., **28**, 3, 500-507(1995-3)
- (6) 例えば, 佐藤孝紀・伊藤秀範・田頭博昭：「プロパゲータ法による容量結合型N₂RFグロー放電の解析」, 電気学会放電研究会資料, ED-99-57(1999)

田頭 博昭 (正員) 1933年1月13日生。1958年北海道大学工学部電気工学科卒業。1961年同大学大学院工学研究科博士課程中退。同年北海道大学勤務。1996年北海道工業大学勤務。1998年室蘭工業大学学長, 現在に至る。1997年電気学会業績賞受賞。Ph.D.(リバプール大学), 工学博士, 北海道大学名誉教授。応用物理学会(プラズマエレクトロニクス分科会), 日本物理学会, プラズマ核融合学会, 溶接学会, 照明学会, 電気設備学会, 放電研究グループ会員。



伊藤 秀範 (正員) 1951年10月26日生。1980年北海道大学大学院工学研究科博士後期課程電気工学専攻修了。同年徳島大学勤務。1984年室蘭工業大学勤務, 現在に至る。1993年オーム技術賞受賞。工学博士。応用物理学会(プラズマエレクトロニクス分科会), 日本物理学会, 放電研究グループ会員。



西山 伸泰 (正員) 1973年6月11日生。1998年室蘭工業大学大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻修了。同年(株)東芝勤務, 現在に至る。応用物理学会会員。



佐藤 孝紀 (正員) 1963年12月17日生。1986年室蘭工業大学大学院工学研究科修士課程電気工学専攻修了。1991年北海道大学工学研究科博士後期課程電気工学専攻修了。同年室蘭工業大学勤務, 現在に至る。工学博士。応用物理学会(プラズマエレクトロニクス分科会), 放電研究グループ会員。



中尾 好隆 (正員) 1937年7月25日生。1962年北海道大学工学部電気工学科卒業。1963年同大学工業教員養成所勤務。1968年室蘭工業大学勤務, 現在に至る。工学博士。照明学会, 電気設備学会, 放電研究グループ会員。

