

# クイーンズ大学ベルファスト校への研究派遣に関する報告書

## 東京工業大学総合理工研究科創造エネルギー専攻 博士1年 黄 斌

### 1. Introduction:

酸素放電は、いろいろなアプリケーションで広く適用されてきた。早くから、酸素放電は容量性RF放電を使って生成することに成功していた。最近では、低圧下での高密度放電技術が発展し、酸素プラズマは電子サイクロトロン放電、誘導結合放電、ヘリコン波放電においても生成されるようになった。酸素放電はわずかに負に帯電し、陰イオン ( $O$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ) は酸素プラズマ全体の荷電バランスを満たすことに寄与するとされている。陰イオンの存在は付加体積再結合損失と壁面へのイオン流束損失に影響を持つ陰イオンの特定空間領域によって、全体の放電現象を変化させる。 $O$ は支配的な陰イオンだが、 $O_2$ と $O_3$ がごく一部 (~10%) プラズマ中に存在する。さらに、Amemiyaなどの研究グループは平行平板リアクターを用いて圧力150 mTorrにおいて、 $O_2$ の密度に対して、 $O$ は同程度であるが、 $O_3$ は無視できるほど低い密度であると評価されている。容量性RF結合プラズマにおいて、準安定分子 $O_2$ (al Δg)は0.005-0.1 Torrの圧力範囲で重要な役割を持つとされており、準安定分子 $O_2$ (al Δg)と酸素原子O(P3)によるイオン衝突による剥離は酸素の陰イオンに対して重要な損失プロセスと示唆されている。

誘導性結合プラズマは2つの異なった体制を持つことが一般的に知られている。低パワー、低密度プラズマでの放電は容量的に動作するので、『Eモード』と呼ばれる。プラズマ密度が臨界値を超えて増大する時、放電は誘導的な『H-モード』に切り替わる。その切り替えには、電子密度および電子エネルギー分布関数(EEDF)、コイル電流、光学的な信号のようなプラズマおよび回路のパラメータのいくつかの急激な変化が伴う。基板上のイオンエネルギーと流束のより良い制御を目的とした技術プロセスのために、2つのモード間でのこの移行領域ではちょうどいいパラメータを持っている。徐々に高まってきたE-H移行に対する関心は近年発表されている研究報告の数に見ることができる。

しかし、モード移行に対する様々なメカニズムの寄与は未だに複雑であり、むしろ曖昧である点には注意しておきたい。E-Hモード移行領域での、光学放射強度、電子密度、電子温度、イオン密度、準安定分子密度、電気的特性、磁場などに対するパワー依存性については文献で報告がなされている。

だが、重要なプラズマパラメータを制御するために、様々なプラズマ構造メカニズムの空間的寄与について詳細な知識が必要である。E-H移行の異なるメカニズムについては数々の理論的、実験的研究から議論がなされてきた。酸素や混合酸素を利用したRFプラズマはフォトレジストエッチング、表面改質、化学蒸着、酸化作用のような材料処理に幅広く用いられている。低温度での薄膜トランジスタ(TFT)の製造における酸化薄膜の成長も応用例として挙げられる。酸素原子には、プラズマ内と表面プロセスにおいて重要な役割を持つ。

希ガスと酸素の混合することによってプラズマ密度と処理速度が向上することはよく知られている。実験やモデリングによって、酸素プラズマに希ガスを加える効果についていくつか研究報告がされています。TakechiとLiebermannのグループで、20 mTorrでのAr/O<sub>2</sub>の誘導結合型プラズマにおいてArガスの割合(<50%)を上げていくと、プラズマ密度やエッチング率が増加することが報告されている。

現在の研究で、我々はレーザ光脱離法で酸素 ICPプラズマ内の陰イオンを測定している。この技術は、GEC cellを用いて生成したRFプラズマのような非磁化かつ非スパッタであるプラズマにおいて確立されている。

### 2. Experimental setup:

放電は5巻きの平面コイルを用いたGEC reference cell を用いて、13.56 MHz の電源装置のパワーによりマッチングボックスを介して生成される。電極直径は165.1 mmである。厚さ0.75 mm、直径3mmの冷蔵型銅管で作成されたアンテナは、シリカ窓を挟んでプラズマとカップリングしている。発生源の頭の部品は33.65

mmの変型フランジをチャンバーに取り付けている。発生源は通常の上部の電極部品に取り換えられる。下部電極の拡張は標準電極の上に寝かせた板である。cellの通常の平行平板にパワーを入力し、下部電極にはバイアスをかけた。上部電極内にスペーサリングを設置することで、上部電極と下部電極間のギャップを設定した。アンテナ結合窓は軸方向でのプラズマへの光学アクセスを与える。半径の診断経路はcellの基本的な平行平板のものと同様である。発生源の放射寸法は妥協した上で選ばれた。プラズマのモデルは無限の放射範囲(または近くの固体物円筒壁)で、電極を持つことが望ましく、実験ではプローブやマイクロ波ビームで大きな開口径が望ましい。現在の研究では、直径16.5 cmの電極上のプラズマの大きさは十分に小さいことが分かった。

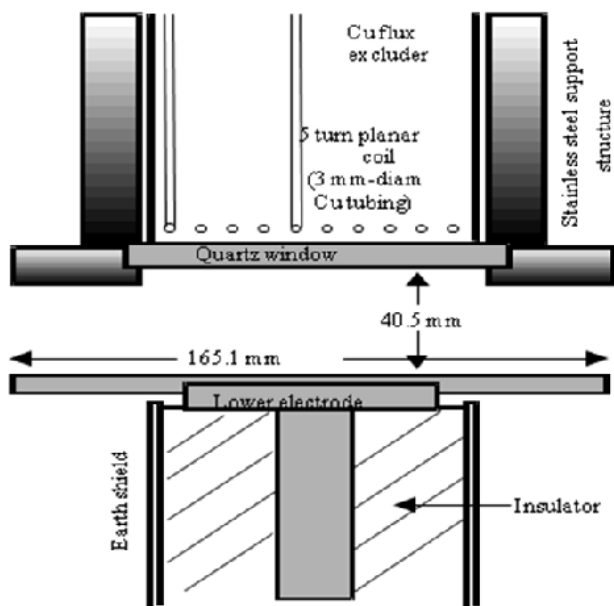


Fig.1. schematic of experimental system.

電気陰性プラズマの技術的関連はすでに言及した。ガス混合物はしばしば複雑で、陰イオンはOのような重要な反応種の処理や発生において重要な役割を果たす。プラズマ反応と技術プロセスの理解を深めるためにOの密度測定は大変有益である。十分なO流束がなければ、正のプラズマポテンシャルによってプラズマはバルクプラズマ内に閉じ込められる。従って、Oの密度測定はバルクプラズマ内で行われる必要がある。陰イオンの検出には2つの方法があって、一つは光脱離

によって陰イオンを電子に変換させる方法、ラングミュアプローブによって陰イオンを直接測定する方法がある。光脱離を基にしたプローブは陰イオン密度や温度計測に最も広く使用されている技術である。

陰イオンからの脱離による電子密度の増大を検出するためにラングミュアプローブを用いる。本実験では波長 532 nm の Nd:YAG レーザを使用した。

### 3. Results and discussion:

理論的な光脱離の割合は次の式で与えられる。

$$\Delta n_- / n_- = 1 - \exp\left(-\frac{\sigma E}{h\nu S}\right),$$

$\sigma$ は陰イオンの断面積、 $\nu$ はレーザ周波数、 $E/S$ は単位面積当たりのレーザパルスエネルギーである。この式によると、 $\Delta n/n$ の比率はレーザの波長に依存して異なるパルスエネルギーで飽和する。レーザエネルギー、レーザ径、プローブバイアスなど異なるパラメータで測定を校正する必要がある。図2は光脱離測定法での理論結果と測定結果を示したものである。容量型モード(50 W, 20 mTorr)もしくは誘導型モード(400 W, 100 mTorr)の時にレーザエネルギー25 mJ以下で、実験結果は式(1)とよく一致していることがわかった。しかし、25 mJでは光脱離による電子電流の飽和傾向が見られなかった。その原因として、プラズマポテンシャルよりも十分にバイアスされた場合の電子電流加熱によるプローブ表面からの熱電子放出やレーザアブレーションなどいくつか考えられる。アブレーションでは、放出中性粒子は電離され光脱離信号値を上昇させる。

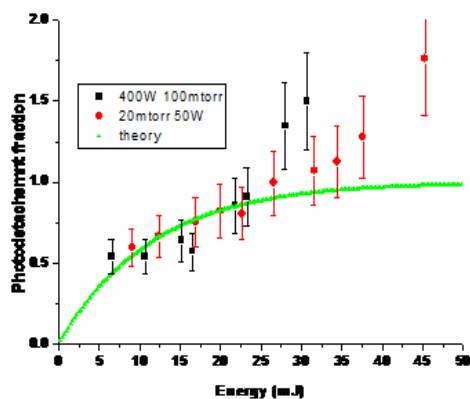


Fig.2. Photo-detachment fraction against energy measured with probe 1.25 cm from lower electrode with laser diameter of 5 mm. The black dot is measured under rf power of 400 W and Oxygen pressure of 100 mTorr; the red dot is measured under rf power of 50 W and Oxygen pressure of 20 mTorr; the green line represents the theoretical value from equation.

図 3 では、電気陰性と陰イオン電流に関するプローブバイアス電圧の効果について示す。今回は容量型モードで実験を行った。図から 45V 以上で電気陰性と陰イオン電流が飽和したので、容量型モードで 45V をバイアス電圧として選択した。同様に、図 4 では誘導型モードで 30 V のバイアス電圧を選択した。加えて、レーザー径は 5 mm に調整、選択された。今回、プローブバイアスとレーザー径を固定して、電気陰性を測ることにした。図 5 はそれぞれ RF パワー 60 W, 100 W, 160 W における接地電極から 2 cm のところの電気陰性を測定した結果である。13 mTorr で電気陰性がピークを持つことが分かった。誘導性モード(図 6)の場合、同様の事がまた起き、その時下部電極から 1.25 cm 離れたところの測定結果である。

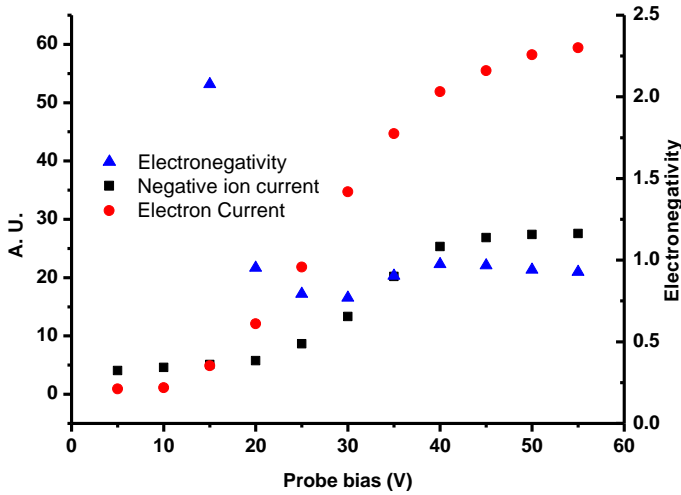


Fig.3. Electronegativity (blue), Negative ion current (black) and electron current (red) against probe bias voltage in capacitive mode

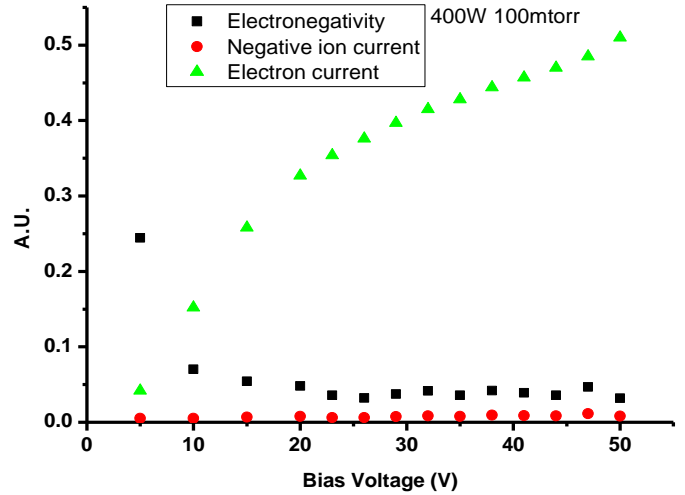


Fig.4. Electronegativity (black), Negative ion current (red) and electron current (green) against probe bias voltage in inductive mode.

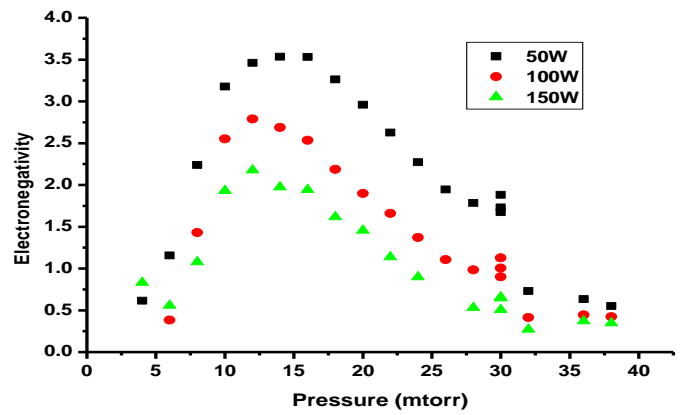


Fig.5. electronegativity against oxygen pressure at different rf power measured in capacitive mode.

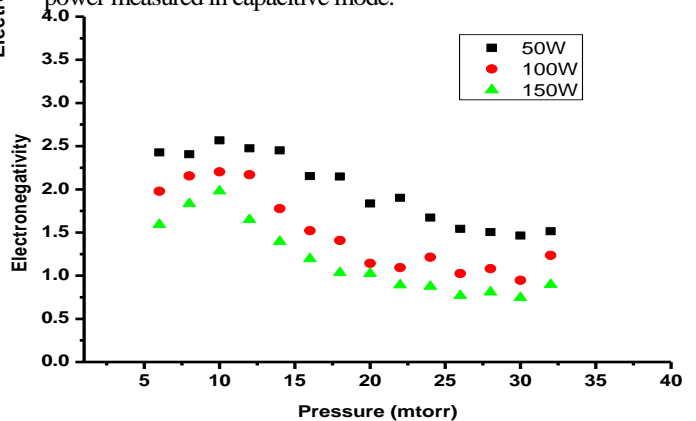


Fig.6. Electronegativity against oxygen pressure at different rf power measured in inductive mode.

ピークが発生したのは、支配的な陰イオン  $O^-$  が  $O_2$  の解離性付着による発生と低圧力時のイオン同士の再結合による消滅が原因と考えられる。より高圧力下では、脱離によって消滅する。これらのプロセス間での破壊は最大のイオン密度をもたらす。容量型モードにおいては約12mTorr, 誘導型モードでは10 mTorrであった。広範囲のモデルを使ったシミュレーション結果と比較して図7(黒曲線)に示すように、図5と図6の測定結果が一致していることが読み取れる。

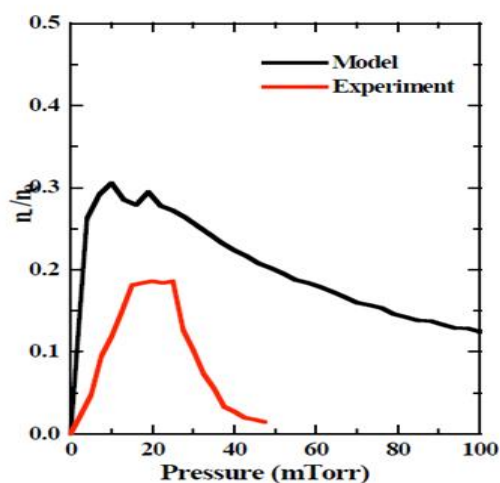


Fig.7 Comparison of experimental and simulation results of the electron density against oxygen pressure.

#### 4. Conclusion:

光脱離測定システムを基にしたプローブ測定で、酸素 ICP プラズマの電気陰性度の特性を調査した。光脱離の割合を測定し、理論値と比較した。電気陰性度を測るために、容量型モードと誘導型モードの両方の下で、適正なプローブバイアスとレーザー径を選択した。電気陰性度と圧力の関係をプロットし、電気陰性度のピークはある圧力で見出された。この結果はシミュレーション結果とも一致することが分かった。