

International Training Program 韓国 成均館大学 派遣報告

名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻 竹田 圭吾

今回、International Training Program (ITP) 長期派遣プログラムに参加し、成均館大学の Center for Advance Plasma Surface Technology (CAPST)において、研究活動を実施した。ここにその報告を行う。

プラズマプロセス技術は、微細加工、薄膜合成、表面処理など様々な分野で利用され、その応用範囲は極めて広い。本技術においては、プラズマ内部で生成される反応性の高い活性種が大きな役割を果たしており、その反応過程の解明が更なる技術向上をもたらすため、重要とされている。しかし、これら活性種の評価・分析には、非常に高い専門性と技術を要するため一般的には難しく、プラズマ内部の反応はブラックボックスの状態のまま、プロセス結果のみの評価で開発が進められているのが現状である。これまでに名古屋大学では、プラズマ内部の反応で特に重要である原子状ラジカルの絶対密度を計測する手法および装置の開発に成功している。[1-4]

原子状ラジカルの絶対密度計測には、波長 200 nm 以下の真空紫外領域と呼ばれる波長帯の光を使用した吸収分光法が用いられる。この波長領域の光は大気中のガスにより吸収されるため、光を伝搬する光路は真空状態にする、もしくは光吸収を起こさないガスで置換する必要がある。また、計測対象である原子状ラジカルの吸収スペクトルは非常に狭く、使用するプローブ光には特殊な光源を必要とする。そのため、これまで原子状ラジカルの絶対密度計測には、専用の真空設備と大型なレーザーシステムが必要であり、様々なプラズマ装置で原子状ラジカルを計測することは困難であった。我々のグループでは、特に光源の小型化と簡便性の向上を目的とし、大気圧マイクロホローカソード放電を用いた光源の開発に成功している。数百 μm のホロー電極内に、He ガスに微量の H_2 、 N_2 、 O_2 等のガスを添加した混合ガスを用いて

大気圧プラズマを生成し、そのプラズマ内部で発生する原子の輝線をプローブ光とする本光源は、従来のレーザーシステムでは、数メートルのサイズであるのに対し、光源だけで言えば手のひら上にある程度のサイズであり、また高度な調整を必要としないため、比較的簡便に様々な装置に応用可能である。今回、本光源を含め、真空紫外分光器など真空紫外吸収分光システムを成均館大学 CAPST にあるプラズマプロセス装置に取り付け、原子状ラジカルの絶対密度計測を実施した。

Figure 1 に成均館大学 CAPST のプラズマ装置の概略を示す。本装置は、シャワーヘッド構造を有する上部アンテナと、サンプルステージからなり、上部アンテナに RF (13.56 MHz) 電力を印加することで容量結合型プラズマを生成する平行平板型プラズマプロセス装置である。

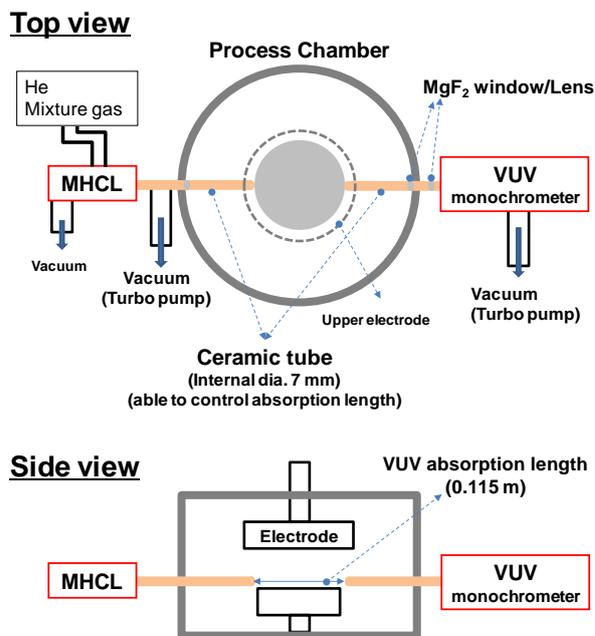


Fig.1 (a) 実験装置の概略図



Fig.1(b) 実験設備の写真

Figure 1 に示すようにプロセスチャンバーにマイクロローカソード光源 (MHCL) と真空紫外分光器を対向するように取り付けた。このセットアップにおいては、セラミックパイプ (内径: 7 mm) をチャンバー内に挿入し、プローブ光がプラズマ内部を透過する長さ (吸収長) を下部電極の直径と同じ 0.115 m となるように設定し、下部ステージ直上の原子状ラジカル密度を計測する構成となっている。

今回使用する MHCL はインコヒーレントな光源であり、得られる発光スペクトルは周波数に対して広がりを持っている。したがって、測定される吸収率 a は入射光強度を I_{in} 、透過光強度を I_{out} 、吸収長を L とすると次式で与えられる。

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

ここで、 $f_1(\nu)$ は、光源の発光ラインプロファイル、 $f_2(\nu)$ は吸収体の吸収ラインプロファイル、 k_0 は中心周波数における吸収係数である。測定された吸収率 a から原子密度 N を求めるためには、各 $f_1(\nu)$ 、 $f_2(\nu)$ を同定する必要がある。これまでに実験的に $f_1(\nu)$ は、ドップラー広がり と 衝突広がり の二つを考慮したフォークトプロファイルであることが分かっている。また、今回の計測対象は、低圧のプラズマ内部の原子状ラジカルであるため、 $f_2(\nu)$ はドップラー

ブプロファイルであると考えられる。計測対象プラズマ内部の原子状ラジカルによるプローブ光の吸収率を実測することにより、式(1)から吸収係数 k_0 が求められ、下記の式(2)より原子状ラジカルの密度 N を求めることができる。

$$N = \frac{8\pi\nu_0}{c^2} \frac{g_1}{g_2} \frac{1}{A} \int k_0 f(\nu) d\nu \quad (2)$$

ここで、 ν_0 は遷移線の中心周波数、 c は光速、 g_1 、 g_2 は遷移線の上下順位の統計銃率、 A はアインシュタイン A 係数である。

MHCL に使用する放電ガスには、N、H、O 原子の発光スペクトルを得るため、He に 10^{-5} 程度と非常に微量の割合で N_2 、 H_2 、 O_2 が添加された混合ガスを使用する。この添加ガスの導入量が一定以上になると、もしくはガス供給ラインの不純物の影響が大きくなると、MHCL 内で生成される N、H、O 原子の密度が過剰になり、光源内で生成したプローブ光が同じ光源内に存在する原子により吸収される自己吸収という問題が生じる。この問題が生じると、原子発光スペクトルの中心波長領域が比較的強く吸収されるため、光源から出射される発光スペクトルの形状がひずみ、その同定が困難になる。正確なスペクトル形状が把握できないと、プローブ光の吸収率から計測対象プラズマ内部の原子状ラジカルの絶対密度を正しく計測することはできない。今回の実験では、MHCL に使用するガス供給系および排気系として、CAPST の設備を使用したため、計測を開始する前に、まずは光源に導入する N_2 、 H_2 、 O_2 の流量比率の最適化を行った。この実験においては、計測対象となるプラズマを一定条件で生成した上で、MHCL 内に導入する放電ガスの混合比率を変化させ、計測対象プラズマ内部で生じる光吸収率の変化を評価する。光吸収率が変化した場合、自己吸収の影響があることを意味し、吸収率が変化しない混合比率の条件で MHCL を使用することが望まれる。

MHCL に導入する混合ガスの He に対する H_2 の比率を横軸とし、 H_2 ガスを用いた RF プラズマで生じる吸収率を縦軸とした結果を Fig.2 に示す。使用した吸収線は、121.56 nm のライマン α ラインである。また、計測対象となる RF 励起 H_2 プラズ

マの生成条件は、チャンバー内圧力 0.97 Torr、RF パワー180 W で一定とした。Figure 2 から分かるように、 $1.0 \times 10^{-3}\%$ の H_2 ガスの混合比率までは、プローブ光の吸収率は、49%程度でほぼ一定であるが、 $1.0 \times 10^{-3}\%$ 以上の混合比率では、その増加に伴い、吸収率が急激に減少する傾向が得られた。この結果から、 $1.0 \times 10^{-3}\%$ 以上の混合比率では、光源内で生成される H 原子が過剰となり、自己吸収の影響により、プローブ光のスペクトル形状がひずみでしまったためであると考えられる。したがって、実際のプラズマ計測には、自己吸収の影響の無い $1.0 \times 10^{-3}\%$ 以下の混合ガス比率で MHCL を使用するとこととした。

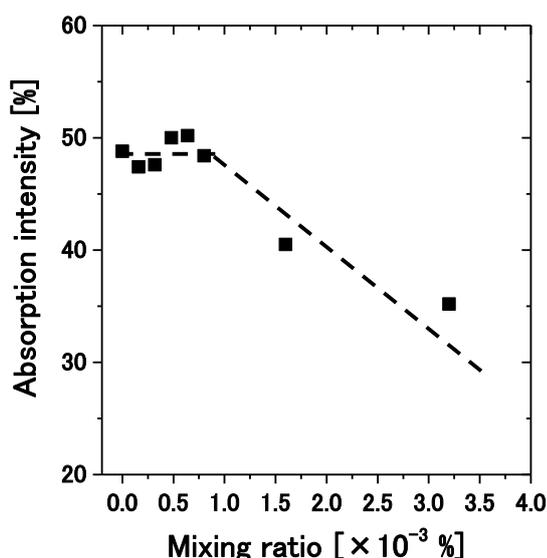


Fig.2 MHCL に導入する混合ガス比率に対する水素プラズマ内部でのプローブ光吸収率

Figure 3 に、Fig.1 に示す RF 励起 H_2 容量結合型プラズマ装置での水素原子絶対密度の計測結果を示す。計測対象である H_2 プラズマの生成条件は、チャンバー内の圧力を 0.97 Torr とし、RF パワーを 60~300W の範囲で変化させた。Figure 3 から分かるように水素原子密度は、RF パワーの増加とともに、 9.2×10^{11} から $2.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ まで単調に増加する結果となった。今回、時間の関係上、電子密度や電子温度の計測まで実施することは出来なかったが、RF パワーを増加させると一般的に電子

温度はほとんど変化しないが、電子密度は単調に増加することが知られており、その電子密度の増加に伴って、H 原子の生成量が増加したためであると考えられる。この結果から、今回 CAPST に持ち込んだ MHCL を用いた真空紫外吸収分光システムにより、CAPST の装置の計測が十分に可能であることを確認した。

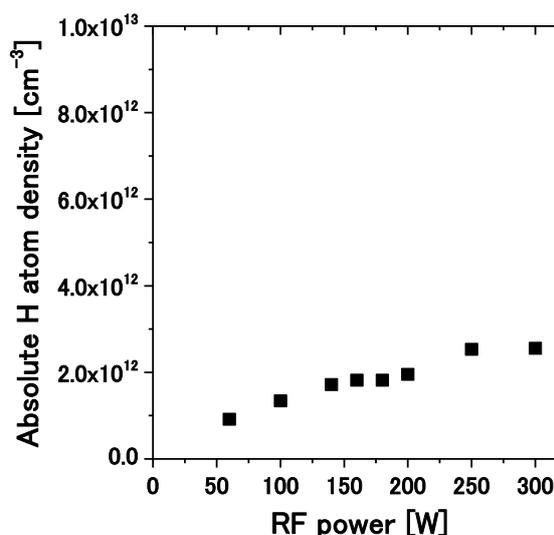


Fig.3 RF 励起 H_2 容量結合型プラズマ内部の H 原子絶対密度の RF パワー依存性

次に、更なるラジカル密度増加を目的に、Fig.1 に示す装置内の上部アンテナ-下部ステージ間に、新たな電極を挿入し、その電極に UHF パワーを印加することの効果を確認した。計測対象である RF+UHF 励起 H_2 プラズマの生成条件は、チャンバー内の圧力を 0.97 Torr、RF パワー180 W とし、UHF パワーを 0~70 W の範囲で変化させた。Figure 4 に示すように、UHF パワーを印加することで、RF パワーのみでは、 $1.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 程度であった H 原子密度は、さらに上昇し、UHF 印加パワー70 W の条件で、 $7.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 程度まで上昇させることが可能であることが分かった。

今回、成均館大学 CAPST との共同研究として、名古屋大学で開発した真空紫外吸収分光システムを持ち込み、CAPST にあるプラズマ装置の計測を実施した。今回の計測では、装置立ち上げの関係もあり、比較的計測し易い純水素プラズマを計測

対象とした。しかし、シリコン太陽電池薄膜の合成に使用される SiH_4 ガスを用いたプラズマ CVD プロセス内での H 原子の計測も可能であることを今回の派遣中に確認できている。今後は、 SiH_4/H_2 プラズマ内部での H 原子の絶対密度計測を共同で実施していく予定である。

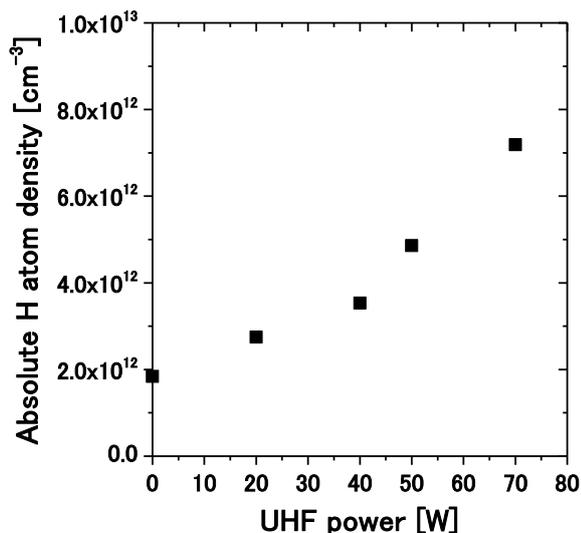


Fig.4 RF+UHF 励起 H_2 プラズマ内部の H 原子密度の UHF パワー依存性

最後に、今回の成均館大学 CAPST での 2 ヶ月間の滞在期間中、実際に行った実験に関する内容以外にも、プラズマ気相診断や表面反応など様々なことを滞在先の研究室のメンバーと議論することができ、自分にとって非常に良い経験となるとともに、非常に有意義に滞在であったと考えている。滞在先の Jeon G. Han 教授、および研究室の皆様には誠に感謝するとともに、このような機会をくださった、堀勝教授、豊田浩孝教授、関根誠教授、諸先生方、名古屋大学工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター ITP 事務局に心より感謝申し上げます。

[1] S. Takashima, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito, and K. Yoneda, Appl. Phys. Lett. **75**, 3929 (1999).

[2] S. Tada, S. Takashima, M. Ito, M. Hori, and T. Goto, J. Appl. Phys. **88**, 1756 (2000).

[3] S. Takashima, S. Arai, A. Kono, M. Ito, K. Yoneda, M. Hori, and T. Goto, J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 599 (2001).

[4] H. Nagai, M. Hiramatsu, M. Hori, and T. Goto, Rev. Sci. Instrum. **74**, 3453 (2003).