



Title	水素プラズマの電子温度周波数特性
Author(s)	下妻, 光夫; 田頭, 博昭
Citation	北海道大学医療技術短期大学部紀要, 2, 43-50
Issue Date	1989-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/37508
Type	departmental bulletin paper
File Information	2_43-50.pdf



水素プラズマの電子温度周波数特性

下妻 光夫・田頭 博昭*

Frequency Characteristic of Electron Temperature in Hydrogen Plasma

Mitsuo Shimozuma and Hiroaki Tagashira*

Abstract

The electron temperature in H_2 Plasmas against plasma power frequencies have been measured by the relative intensity method using the Balmer lines (H_α and H_β). The electron temperature of under 50kHz has a constant value of about 13000k. However, the electron temperature rapidly decreases with increasing frequency above 100kHz. The electron temperature has 8200k at 13.56MHz. Accordingly, the electron temperature of low frequency plasma was larger than that of high frequency plasma. The emission from 50Hz and 100kHz plasma was intermitted with every half cycle, however 13.56MHz plasma was continuously photoemission. The reason of rapid decrease of electron temperature with frequency is because high frequency plasma are non-intermittent.

要 旨

電子素子開発に最近よく使われるプラズマドライプロセス用材料である水素ガスのプラズマ中の電子温度周波数特性を、バルマー系列 H_α , H_β の発光強度から、二線強度比較法を用いて測定算出した。また、プロセッシングプラズマの最適周波数について考察した。水素プラズマ中の電子温度は、プラズマ励起周波数 50 Hz~50 KHz で約 13000 K と一定であるが、それより高周波になると電子温度が低下し、13.56 MHz では、約 8000 K となった。更に、低周波プラズマ

が、高周波プラズマより電子温度が高い原因として、高周波 13.56 MHz でのプラズマが、発光波形観測からプラズマ周波数に無関係に連続放電となっており、電極間の残留活性種によるプラズマの助長が考えられる。これらから、プロセッシングプラズマの立場では、材料ガスの高エネルギー解離を必要とするプロセスでは低周波プラズマが有利であると思われる。

1. はじめに

最近、プラズマは、多くの分野で利用範囲が拡大しつつある。例えば、集積回路素子薄膜堆

北海道大学医療技術短期大学部診療放射線技術学科

*北海道大学工学部電気工学科

Department of Radiological Technology, College of Medical Technology, Hokkaido University

* Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University

積や、各種材料表面改質、そして表面エッチングなど、半導体分野、金属材料分野に、更に医学¹⁾、生物工学での人口弁薄膜、バイオカーボン表面の親水性改質など²⁾の一方法として使われている。ここでのプラズマとは、低温プラズマとも言われガス温度が低く、またプラズマ中の電子温度が高いのが特徴であり、材料をそのプラズマにさらしても高温とならず、またガス材料分解による活性種生成に有利でもある。しかし、このプラズマの基礎特性は、ほとんど明らかにされておらず、実際的な利用面の研究が先行しているのが現状である。実際のプラズマ源は、高周波RFプラズマが多く使われるが、この理由についてもまだ明かとはなっていない。この数年、これら多くの点を明らかにすべくプラズマ中のイオン・電子・励起原子分子・活性種そして電界分布などを、プローブ法、発光法、レーザー励起蛍光法などで測定しつつある³⁾。また、著者らは電算機を使ったシミュレーション法による理論的アプローチでプラズマの基礎パ

ラメータや電子・イオン・活性種などの振舞を明らかにしようとしている⁴⁾。

本研究では、電子素子開発に最近よく使われるプラズマドライプロセス用材料を想定し、この材料ガスプラズマ中の電子温度をプラズマ励起電界周波数に対して測定した。また、この結果からプラズマドライプロセス用周波数の最適条件を明らかにしようと試みた。具体的には、材料ガスとしてアモルファスシリコン薄膜やカーボン薄膜作製に重要である水素分子ガスを取りあげ、このプラズマの発光スペクトルの測定から得られる発光強度を比較して、電子温度を算出した。

2. 実験装置および方法

実験装置の全系を図1に示す。大別して、電源部、プラズマリアクター部、発光分光測定部、そして材料ガス供給部で構成されている⁵⁾。これらを順に述べるとまず10 Hz~100 kHzまで可変出来る電源は、オシレータとその信号を増

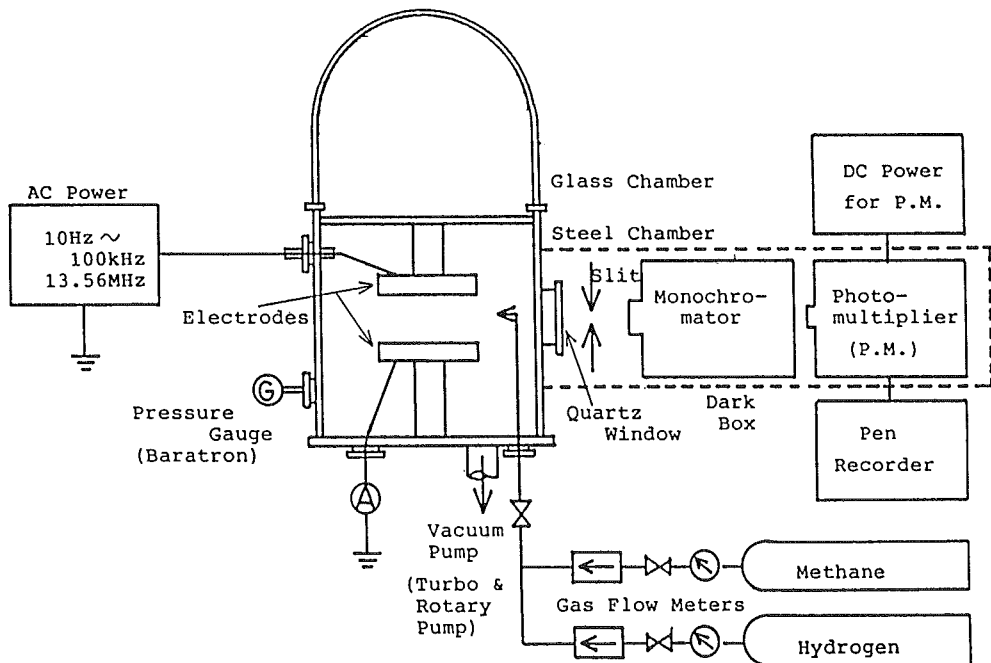


図1 実験装置の全系

幅する広帯域増幅器それに更に昇圧する広帯域トランスとから成立っている。また、RFプラズマを発生するための13.56 MHzのみの周波数を持つ電源も使用した。プラズマリアクターは、直径30 cm、高さ30 cmのステンレス製リアクターとガラスリアクターがカップリングされているもので、外部からの遮光を黒布により行ない、内部に平板電極(12 cm ϕ :ステンレス製)を設置してある。この平板電極間にプラズマを立て、発光を石英窓を通して外部の分光器へ導き光電子増倍管により測定し、発光のデータを得た。光電子増倍管は、波長範囲が2000~8000 Åでほぼ一定な特性を持ったものを使った。材料ガスは、市販の高純度水素(99.99999%)であり、ガスフローメーターで流量調整をしてプラズマリアクターに導入した。このリアクターは、ターボ分子ポンプとロータリーオイルポンプにより10⁻⁶ Torr以上の真空度に行なうことができ、真空引きした後材料ガスを導

入し、純度のよい実験状態でデータが得られる。実験中のガス圧の測定には、バロトロン気圧計を使い、一定気圧を保った。

3. 結果と考察

水素プラズマ中の電子温度測定は、二線強度比較法⁹⁾を用いて行なった。この方法は、そのプラズマが、局所熱平衡状態にあるものと仮定すれば、イオン・中性原子・電子の温度はすべて等しく、これをTで表すとTは次式より算出される。

$$\frac{I_{ij}}{I_{kl}} = \frac{\nu_{ij} A_{ij} g_i}{\nu_{kl} A_{kl} g_k} \exp \left(-\frac{E_i - E_k}{kT} \right)$$

ここで、励起準位*i*から*j*へ、また*k*から*l*への遷移確率が*A_{ij}*、*A_{kl}*⁷⁾で、その遷移より放出されるスペクトル線の強度を*I_{ij}*と*I_{kl}*とする。また、 ν_{ij} と ν_{kl} は、それぞれのスペクトル線の周波数で、*g_i*、*g_k*は、各準位の縮退度を表す⁷⁾。更に、*E_i*、*E_k*は、ポテンシャルエネルギー、*k*は

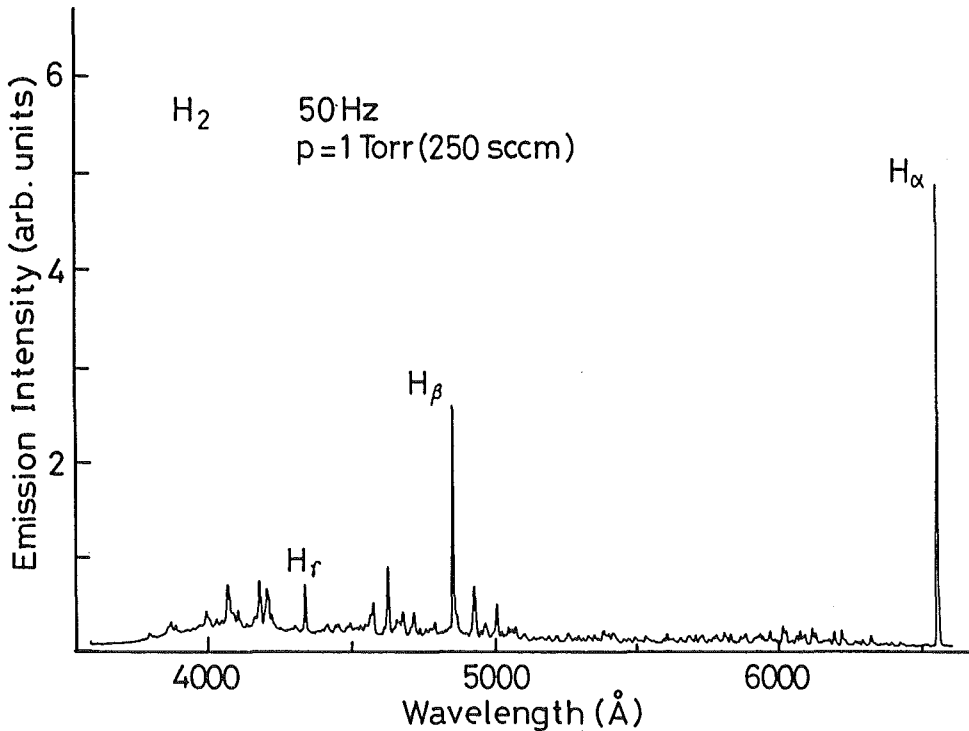


図2 50 Hz-H₂プラズマの発光スペクトル

ボルツマン定数である。本実験では、それぞれのプラズマ条件に対して水素の発光スペクトルを測定し、水素原子の線スペクトルであるバルマー系列の $H\alpha$, $H\beta$ の強度を I_{ij} , I_{kl} として、その強度比から電子温度を算出した。ただし、ここで扱っているプラズマは、厳密には、完全に局所熱平衡状態にあるとは言えない。しかし、この方法は簡便であり、多くの場合得られた結果もプローブ法で測定されたものと大きな差異がない。そのため、本研究でもその立場に立って二線強度比法で電子温度を算出した。図2に50 Hz 低周波プラズマの発光スペクトルを示す。プラズマ条件は、水素ガス圧が、1 Torr, 250 sccm のガス流量、平行平板電極間隔2 cm である。また、発光スペクトル測定は、電極間隔全体の光を3800~7000 Å の範囲で行なった。測定系は、プラズマリアクターの石英窓をかいしてモノクロメータに4300 Å 以下の波長をカットする高次光カットフィルタを付け、ブ

レーズ波長3000 Å のグレーティングにより分光したものを、広帯域光電子増倍管で光出力として得た。高次光カットフィルタのため、4000 Å 以下の領域では、急激に減衰している。図からもわかるように4000 Å 以上で水素のバルマー系列の $H\alpha$, $H\beta$ および $H\gamma$ の線スペクトルが、はっきりと見られ、これらの発光強度から二線強度比較法で電子温度を容易に算出することができた。ただし、これら $H\alpha$ (6562 Å), $H\beta$ (4861 Å) のスペクトル間には、約1700 Å の波長差があるので、フィルター、グレーティング、そして光電子増倍管の波長特性から発光強度の波長補正を行なった。図3は、本実験の最高周波数である13.56 MHz プラズマの発光スペクトルである。50 Hz 低周波プラズマの発光スペクトルとは異なり $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$ 以外に、水素分子からの発光スペクトルが大きく現れ、周波数が高くなるとそれらは増加している。従って、プラズマ中へ注入されたエネルギーが

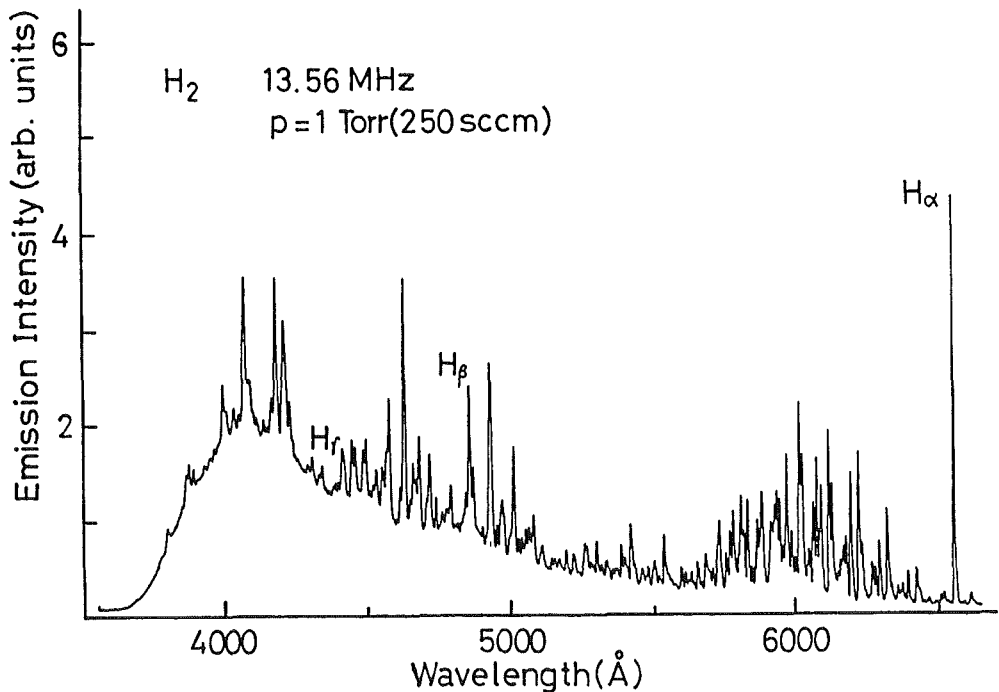
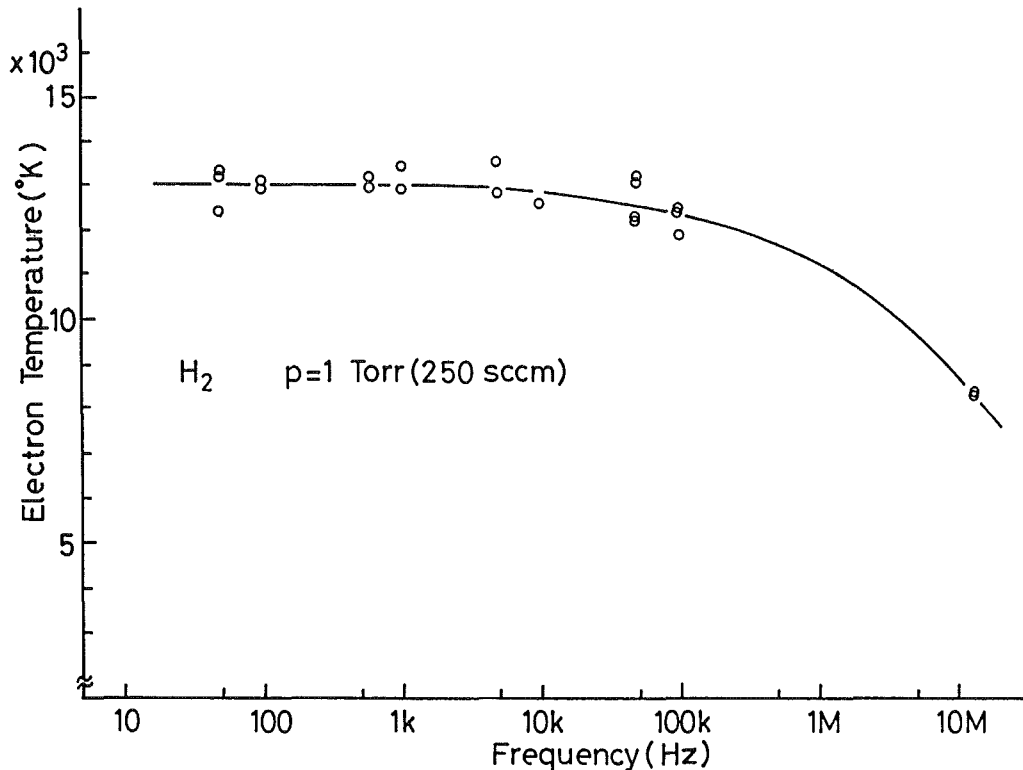


図3 13.56 MHz- H_2 プラズマの発光スペクトル

図4 H₂ プラズマ中の電子温度の周波数特性

分子励起エネルギーに多く費やされていることがわかる。図4には、プラズマ励起周波数 50 Hz ~ 100 kHz, そして 13.56 MHz の範囲で測定した水素プラズマ中の H α , H β 発光スペクトル強度から求めた電子温度を示してある。低周波領域では、ほぼ数十 kHz まで約 13000 K と一定であるが、更に高周波になると電子温度が低下し、高周波数 13.56 MHz では、約 8000 K と約 60% ほどになっている。この温度は今までに R F (13.56 MHz) プロセッシングプラズマで測定されているものとほぼ近い値である⁸⁾。このように、広帯域周波数範囲で電子温度を測定したデータは、今までにないと思われる。低周波プラズマでの電子温度 (エネルギー) が高周波プラズマでの電子温度より高い原因として、交流のプラズマ発生、持続形態の大きな違いが挙げられる。図5 (a) の発光波形 (光電子増倍管

は、負の出力が出るため下に波形が現れる) から明らかなように、50 Hz のような低周波では、交流一周期に正、負のプラズマが起こり、プラズマは絶えず発生、停止、を繰返す。電極間のイオン励起原子分子などエネルギーを持った活性種は停止時に一掃されるため、次のプラズマ発生にこれらが影響することが少ない。また、電圧波形を見てもプラズマ発生初期に高い印加電圧が必要で、プラズマ発生以後のプラズマ維持電圧まで急激な電圧降下を見せている。一方、図5 (b) にあるように 100 kHz になると電圧波形、発生波形共に急激な変化が見られず、プラズマがスムーズに発生していることがわかる。これは、電極間でイオン・励起原子分子などエネルギーを持った活性種が一掃される前に、次の電圧が印加され、プラズマ発生にこれらが影響しているためと考えられる。しかし、

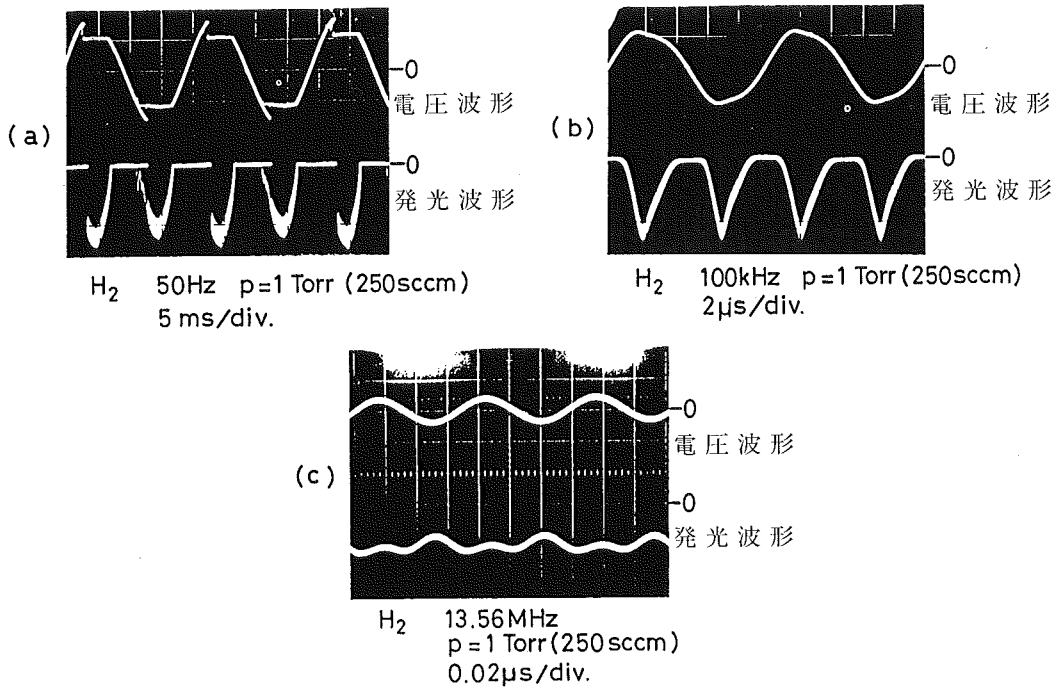


図5 H_2 プラズマの印加電圧波形と発光波形
(a) 50 Hz- H_2 プラズマの印加電圧波形と発光波形
(b) 100 kHz- H_2 プラズマの印加電圧波形と発光波形
(c) 13.56 MHz- H_2 プラズマの印加電圧波形と発光波形

まだプラズマは、繰返し周期に追従し、発光が停止する時間がある。更に、周波数が上昇し高周波 13.56 MHz になると、図 5 (c) の発光波形からわかるようにプラズマが停止することなく、電界に追従できず、連続放電となっている。この周波数では、プラズマ中の電子は、まだ電界に追従するが、イオンが拘束され、発生したエネルギーを持った励起原子分子の内、寿命の長い活性種が電極間に蓄積し、零電界においても発光し、これらが次の電界上昇でプラズマを助長していることによるものと考えられる。このようなことが起こっているとすると、プラズマ持続電圧が高周波では低下すると思われる。事実、各プラズマ励起周波数に対してプラズマ

発生最小電圧を測定すると(図 6), 100 kHz 以下では大きな変化を見せないが、高周波 13.56 MHz においては、約 $1/3$ にまで低下している。この測定は、幅の広い周波数帯域でシンクロスコープにより印加電圧波形の観測から行なったものである。電子温度のように 50 kHz ~ 100 kHz で低下が見られないが、周波数特性はほぼ電子温度の傾向に一致している。これらのことから、低周波では、印加電圧が高いことが、電子温度を高くしているものと考えられる。筆者らはこれまでに窒素プラズマの発光スペクトル測定で、高周波より低周波のほうがイオンからの発光 (1st negative band) が中性励起分子からの発光 (2nd positive band) より大きい⁹⁾

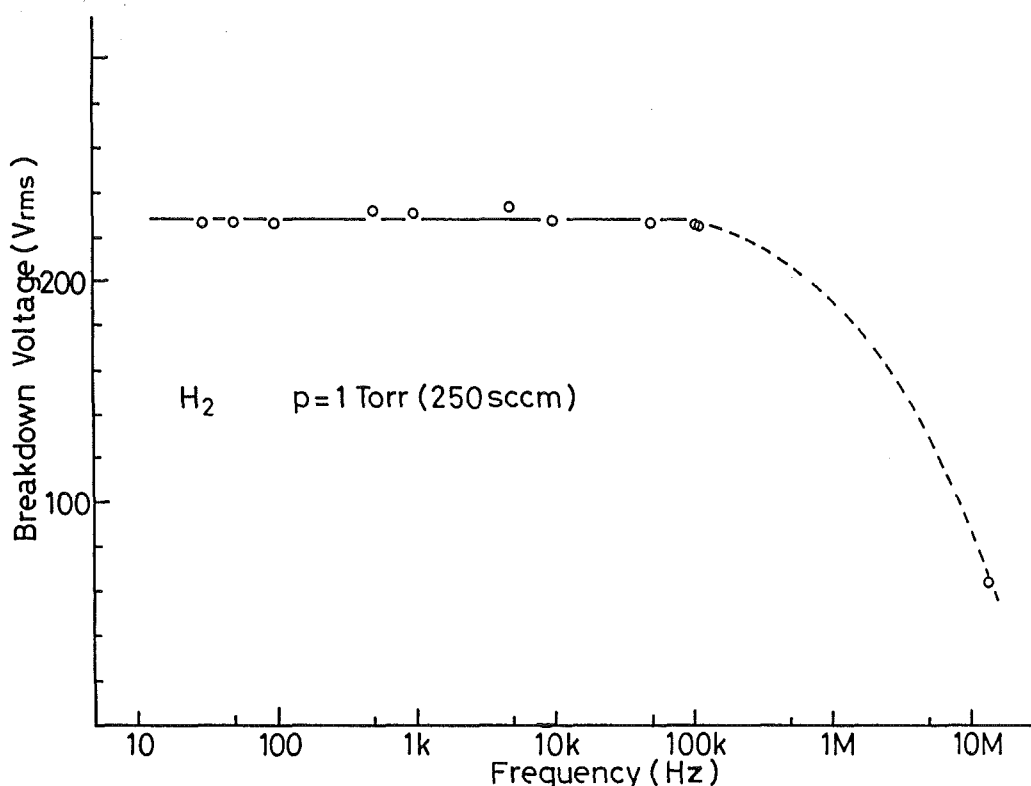


図6 H₂ プラズマの発生電圧（破壊電圧）の周波数特性

ことを報告している。この事実は、低周波プラズマが高周波プラズマより電子エネルギーが高いという今回明らかにした結果により良く説明できると考えられる。また、今回の結果より、筆者らが行なった水素とメタン混合ガス低周波プラズマCVDによるカーボン薄膜堆積で、基板非加熱においても透明度の良い光学ギャップの広い (> 4 eV) 良質な薄膜が得られた¹⁰⁾ 事実も説明できる。すなわち、高エネルギー電子による H₂, CH₄ の H, C, CH 等の低次のラジカルへの解離が進められ、これらが C-C また C-H の状態で sp³ 結合して結晶性よく薄膜を堆積していくものと考えられる。

以上の結果から低周波プラズマの電子温度

が、高周波プラズマよりプラズマエネルギーが高いため、プロセッシングプラズマの立場から考えると、材料ガスの高エネルギー解離を必要とする場合には低周波プラズマが有利であると思われる。

4. ま と め

電子素子開発に最近よく使われるプラズマドライプロセス用材料である水素ガスのプラズマの電子温度をバルマー系列 H α , H β の発光強度から二線強度比較法を用いて測定し、これがプラズマ励起電界周波数に対してどのように変化するかを調べた。

得られた結果は、以下の通りである。

1) 水素プラズマの発光スペクトルは低周波と高周波プラズマで異なり、高周波では、水素分子からのスペクトルが観測された。

2) 電子温度をプラズマ励起周波数 50 Hz ~ 100 kHz, そして 13.56 MHz の範囲で測定算出した。低周波領域では、ほぼ数十 kHz まで約 13000 K と一定であったが、更に高周波になると電子温度が低下し、13.56 MHz では、約 8000 K となった。このように、広帯域周波数範囲で電子温度を測定したデータは、今までにないと思われる。

3) 低周波では、プラズマが、絶えず発生・停止している。また、高周波 13.56 MHz では、発光波形からプラズマが停止せず持続放電となっている。このように、プラズマ発生・持続の形態に大きな違いがあり、低周波プラズマが、高周波プラズマより電子温度が高い原因として、電極間の残留活性種によるプラズマ発生の影響が考えられる。

4) 低周波プラズマの電子温度が、高周波プラズマよりプラズマエネルギーが高いため、プロセスプラズマの立場から考えると、材料ガスの高エネルギー解離を必要とする場合には低周波プラズマが有利であると思われる。

最後に、本研究を遂行するにあたり、ご討論、ご助言、またご支援をいただきました、本大学医療技術短期大学部診療放射線技術学科山口成厚教授、そして工学部電気工学科電気応用工学講座の大学院生栃谷元、村上仁両君に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) Y. Ikada : Applications of Plasma to Biomaterials, Proc. of the 6th Symp., on Plasma Processing, (Kyoto) 6, 267-269, 1989
- 2) A. Kojima : Functioning of bio-carbon by cold plasma, Proc. of the 6th Symp., on Plasma Processing (Kyoto) 6, 270-273, 1989
- 3) 小沼光晴 : プラズマと成膜の基礎, 1986, 日刊工業新聞社
- 4) K. Kitamori, K. Yokozawa and H. Tagashira : Energy Distribution Function in RF Parallel-Plane Glow Discharges by Monte Carlo Model, Proc. of 11th Int. Conf. on gas Discharges, (Venezia), 399-402, 1988
- 5) M. Shimoizuma, N. Oda and H. Tagashira : Silicon Nitride Deposition on Room Temperature Substrate Using Low Frequency Plasma CVD, Proc. of 8th Int. Symp. on Plasma Chemistry, (Tokyo) P-087, 110-115, 1987
- 6) J. S. Chang, R. M. Hobson, 市川幸美, 金田輝男 : 電離気体の原子・分子過程, 1984, 東京電機大学出版局
- 7) A. A. Radzig and B. M. Smirnov : Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions, 1985, Springer-Verlag
- 8) K. Ebihara, S. Kanazawa, Y. Yamagata, K. Sunada, N. Sugatsuke and S. Maeda : New Plasma Material Processing by a Pulsed Inductive Discharge, Proc. of 8th Int. Symp. on Plasma Chemistry, (Tokyo) Cv111-4, 1560-1565, 1987
- 9) M. Shimoizuma, T. Honma, H. Ohno, H. Date and Y. Ohmori : Application of low Frequency Discharge to Processing Plasma and Control Method of the Plasma, Proc. of the 6th Symp., on Plasma Processing, (Kyoto) 6, 222-225, 1989
- 10) M. Shimoizuma, G. Tochitani, H. Ohno and H. Tagashira : Hydrogenated Amorphous Carbon Films deposited by Low Frequency Plasma Chemical Vapor Deposition at Room Temperature, J. Appl. Phys., 66, 447-449, 1989