



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	N20のArプラズマによる解離
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, 4, 49-55
Issue Date	1991-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/37526
Type	departmental bulletin paper
File Information	4_49-56.pdf



N₂O の Ar プラズマによる解離

下妻 光夫・田頭 博昭*

Dissociation of N₂O by Ar plasma

Mitsuo Shimosuma and Hiroaki Tagashira*

Abstract

The light emission spectra from Ar, N₂O and Ar+N₂O mixture 50Hz plasma were measured. The emission intensity from excited state of Ar⁺⁺ ion atom was larger than that from excited state of Ar^{*} neutral atom. Light emission from excited states of N₂, N₂⁺, NO, N, O₂, O and N₂O⁺ was observed from N₂O 50Hz plasma in the wave length range from 200 to 800 nm. The emission from excited state of N₂O⁺⁺ ion shows a maximum intensity in the N₂O plasma emission spectrum. And γ -band system ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi\gamma$) from excited NO^{*} neutral molecule was observed in the wave length range from 200 to 300 nm. The intensity of emission from excited NO^{*} in Ar+N₂O mixture plasma increases with the increasing N₂O fraction k% and shows a maximum at about k=0.3%. On the other hand the intensity of emission from excited state of Ar⁺⁺ ion decreases rapidly with increasing k%. From these results, it appears that N₂O molecule was dissociated with high efficiency by Ar 50Hz plasma.

要 旨

N₂O, Ar 単ガスおよび N₂O+Ar 混合ガスの 50 Hz プラズマ発光スペクトルを測定し, N₂O のプラズマ中での解離生成物が発光種としては, N₂ 中性分子, N₂⁺ イオン分子, O₂ 中性分子, O 中性原子, NO 中性分子であることを確認した。Ar プラズマに N₂O を 0 < k < 7 % の範囲で混合し発光スペクトルを測定した結果, Ar⁺⁺ イオンからの発光の k に対する振舞が, ほぼ k = 1 % で k = 0 % 時の 10 % 程度にまで減少し, NO^{*} 励起分子の発光は 0.2~0.5% の範囲で最大値を持ち, k > 1 % で指数関数的に減少

する相乗効果が見られた。このことから, Ar プラズマ中の高エネルギー電子や準安定励起原子からエネルギー移行が起こり N₂O の解離が促進されることが明らかとなった。

1. はじめに

亜酸化窒素(N₂O)は, 笑気ガスとして古くから知られており, 多様な分野で使われて来ている。例えば, 医療の分野では, 酸素との混合ガスとして肺機能測定用等に使われ, また公害問題となっている窒素酸化物(NO_x)の一つとしてこれの分解法の研究がなされており, 更に最近の新素材開発におけるシリコン酸化薄膜作製

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

材料としても注目を集めている。このシリコン酸化膜は、半導体電子素子表面被覆や素子間の絶縁薄膜、更に FET ゲート絶縁膜材料として集積回路分野では重要な位置を占めている。シリコン酸化膜は、 SiH_4 と N_2O (または O_2) との混合ガスを材料としてプラズマ CVD (Plasma Chemical Vapor Deposition) 法や熱 CVD 法により薄膜として成膜させるのが一般的である。これは N_2O , SiH_4 をプラズマで分解することによりシリコンや酸素、またこれらを含むラジカルとして解離させ、基板上にそれらを堆積させ SiO_x 膜として結合させる。この SiH_4 と N_2O 混合ガスは、低周波電界によるプラズマを発生させることが比較的困難であり、低気圧 10^{-4} Torr 以下の条件としなければ安定で広範囲な拡散型のプラズマを得ることが難しい。この理由としては、 SiH_4 や N_2O が放電二次作用 (γ 作用) の非常に小さなガスであることによると考えられる。従って、 γ 作用をプラズマ維持条件としない高周波 (13.56 MHz, 2.45 GHz) 電界によりプラズマを立てることが一般的に行なわれている。

この点について、筆者らは Ar を添加することで、低周波電界においてもこれらのガスプラズマを 1 Torr 程度の条件下で安定に発生させることができるものと考えた。そこで、 $\text{Ar} + \text{N}_2\text{O}$ の混合ガスプラズマを発生させこれを観測し、 N_2O がどのように解離されるかを発光分光分析から調べ、特筆すべき知見を得たのでここに報告する。

2. 実験装置および方法

実験装置は、これまでに報告してきているので、ここでは詳細は省略する¹⁾。大別して、電源部、プラズマチャンバ部、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。電源は、周波数を 50 Hz に固定して行なっている。更に一部の実験に RF プラズマ発生用の 13.56 MHz 周波数電源も使用した。プラズマチャン

バは、直径 30 cm 高さ 30 cm のステンレス製であり、内部に上下 2 枚の平板電極 (12 cm ϕ : ステンレス製) を設置してある。この平板電極間のみにプラズマを立て、この発光を石英窓を通して外部のモノクロメータへ導き分光された波長に対する発光を光電子増倍管で受け光→電気信号へ変換しデータを得る。光電子増倍管は、波長範囲が 200~800 nm でほぼ一定な特性を持ったものを使った。分光器の回析格子は、最高感度波長を 300 nm (実測範囲 200~500 nm) に持つものと、500 nm (実測範囲 550~900 nm) のもの二種類を用いた。材料ガスは、市販の N_2O (99.9%) と Ar (99.995%) であり、ガスフローメータで流量調整してプラズマチャンバに導入した。チャンバは、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 以下の真空にすることができ、真空引きした後材料ガスを導入し、高純度の実験状態でデータを得ることが出来る。実験中のガス圧の測定には、バロトロン気圧計を使い、一定気圧に保った。

3. 結果と考察

3. 1 N_2O プラズマの観測

N_2O 単ガスのプラズマは、1 Torr 程度の気圧条件では電極に密着した局所的な発光を伴うプラズマ形態を見せる。この時のプラズマ電圧・電流波形を観測すると両者の位相差が大きく、電流が電圧より進みとなっており明らかに容量性のプラズマであることが確認された。これらから両電極の前面に非常に狭い空間電荷層ができコンデンサーを形成し、その強電界により電極面での γ 作用を発生させプラズマを維持しているものと考えられる。 N_2O に Ar を混合することで、Ar プラズマの特徴である寿命の長い Ar^* 準安定励起原子等により γ 作用を増加させ、電子供給を容易にしプラズマの発生範囲を広げ、印加電圧 (プラズマ維持電圧) を下げることが出来る²⁾ことが明かとなった。

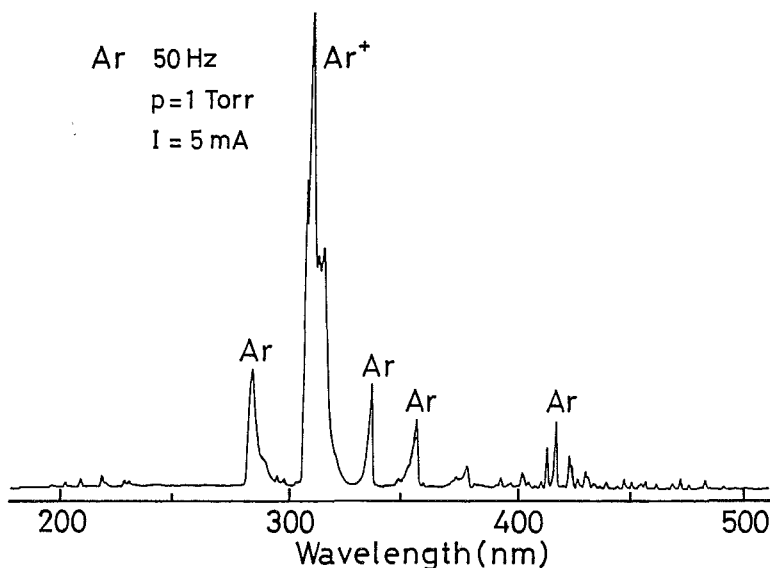


図1 Ar 発光スペクトル
50Hz プラズマ

3. 2 Ar プラズマ発光スペクトル

混合ガスの発光スペクトルを解析するには、単ガスの発光スペクトルを把握しておく必要がある。図1に Ar 発光スペクトルを示す。測定範囲は、200～500 nm であり、気圧 1 Torr、プラズマ電流 5 mA である。また、約 250 sccm の流量で Ar ガスを流している。図から Ar* 励起中性原子からのスペクトルが見られ、Ar⁺⁺ イオン励起原子からの発光が非常に強く現れている。この発光は、1 電子衝突で発生する (23.9 eV に衝突断面積の臨界値を持つ)²⁾ ものか、または Ar* 準安定励起原子のプラズマ中の蓄積による Ar* 準安定励起原子と Ar* 励起原子の衝突、更に Ar* 準安定励起原子と Ar⁺ イオンの衝突によるものと考えられる。しかし、今回の実験では、これを特定できなかった。何れにしても Ar プラズマは、高いエネルギーの電子を多く持っているか、準安定励起原子の形でプラズマ中にエネルギーが保存されているものと思われる。この高エネルギー電子と保存されたエネルギーを利用して N₂O を効率良く分解できるものとする。

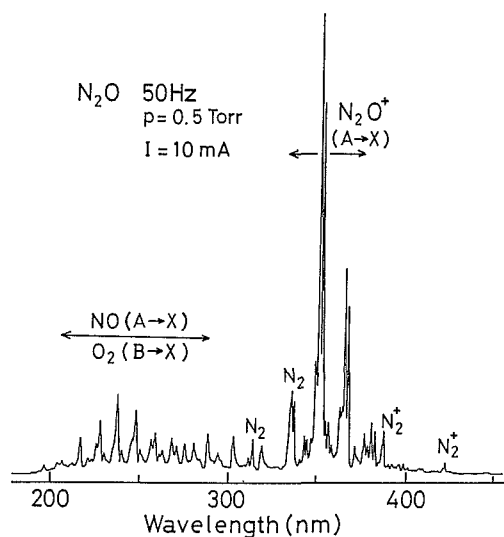


図2 N₂O の発光スペクトル
(200～450 nm)

3. 3 N₂O プラズマ発光スペクトル

図2, 3に、N₂O の発光スペクトルを 200～450 nm, 550～900 nm の2つの範囲に分けて示す。短波長範囲では、最強発光が N₂O⁺⁺

からのもので、16.5 eV に臨界値を持ち³⁾、1 電子衝突機構で発生するものと思われる。また、 N_2^* 中性・イオン分子からの発光も認められ、 N_2^+ イオン分子からの発光 (391 nm) は、臨界値が 18.7 eV⁴⁾ と高いエネルギーを要する。更に、300~400 nm に N_2^* 中性励起分子からの 2nd positive band ($C^3\Sigma^+ \rightarrow B^3\Pi_g$) も確認される。ここで、200~300 nm の範囲に特徴的なスペクトルが現れているが、これは NO^* からの γ -band ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_\gamma$)⁵⁾ スペクトルであると思われる。また、 O_2^* からの発光 ($B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) は、200~300 nm の範囲でバックグラウンドとして NO^* γ -band を押上げている。

図 3 では、 N_2^* の 1st positive band ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$) が見られ、 O^* 原子からの発光も線スペクトル (777, 844 nm) として大きく現れている。ここで、 $N_2O \rightarrow N_2 + O$ への解離が $N_2O \rightarrow NO + N$ へのエネルギーより低いことが知られているが⁶⁾、両解離が同時に起こっていることが

わかる。従って、 N_2O プラズマからの発光スペクトルより N_2O が N_2 , N , NO , O_2 , O に解離していることが明らかとなった。なお、長波長側の測定は、分光器の回析格子最大感度波長が 500 nm であり、高次光カットフィルターを使用している。また、短波長側の測定時分光器の回析格子最大感度波長が 300 nm でフィルターは使用していない。従って、図 2, 3 に渡っての絶対値比較はできない。更に、図示していないが高周波 13.56 MHz 電界による N_2O プラズマ発光スペクトルの測定を行なった結果では、 N_2^* , N_2O^+ と高エネルギー電子を必要とするイオンの発光が認められず、 N_2^* からの発光が支配的であった。これらの結果から N_2O ガスの分解には、低周波電界によるプラズマを使う方が分解効率を上げられることがわかった。従って、公害問題となっている窒素酸化物 NO_x の分解処理法に低周波プラズマを使うことが有利であると思われる。

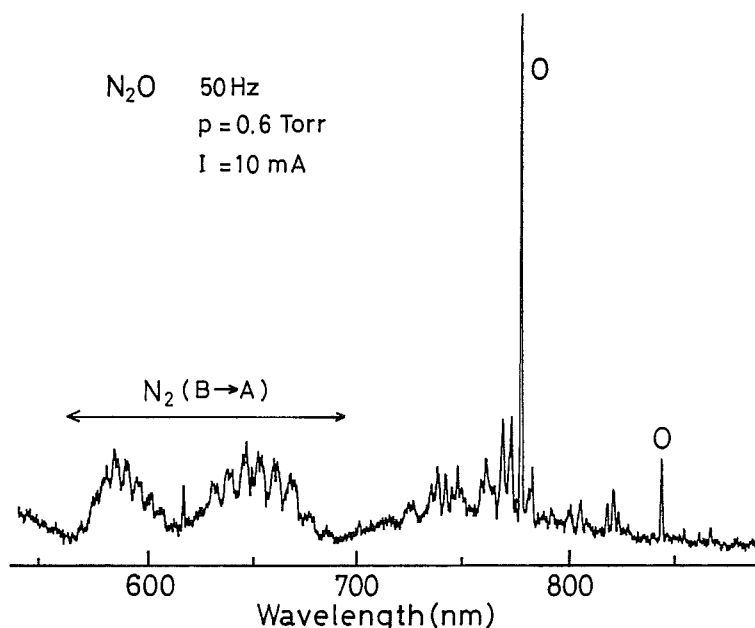


図 3 N_2O の発光スペクトル (550~900 nm)

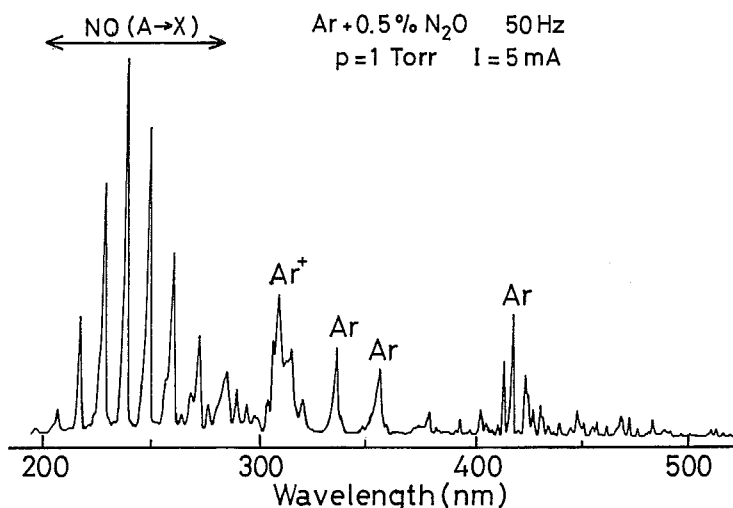
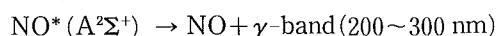
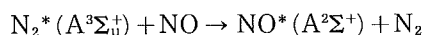
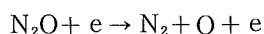
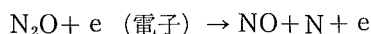


図4 Ar+0.5%N₂O 混合ガスプラズマ発光スペクトル

3. 4 Ar+N₂O 混合ガスプラズマ発光スペクトル

図4にAr+0.5%N₂O混合ガスプラズマの発光スペクトルを200~500 nmの範囲で示す。図1, 2と比較してみると, NO*(A→X)からの発光が最強発光強度として現れており, 図1に見られたAr⁺がAr*中性原子の強度変化に比べ急激に減衰している。また, N₂Oが0.5%であるにもかかわらずN₂Oから解離したNO*(A→X)の発光が大きい。これらの現象は, Arプラズマ中の高エネルギー電子, またプラズマ空間に蓄積された準安定励起分子Ar* (約11.5 eV) が, 低エネルギー領域に非弾性衝突断面積を持つN₂Oの混入によりそれらのエネルギーがN₂Oの解離等に消費されプラズマ中の高エネルギー電子やAr*が減少させられることとなり, 更に



の過程でNO* γ -bandが発生しているものと考えられる。このNO* (γ -band)の発光寿命を測定すると, 0.5 Torrで約30 μ sと長寿命であることから, 準安定励起分子N₂* (A³ $\Sigma_u^+)の発生消滅に追従しているものと考えられ, このことから上記の過程が起こっていると思われる。これらの結果から, Arプラズマは, N₂Oの解離を効率良く行なわせることができることが実証された。$

3. 5 Ar+N₂O 混合ガスプラズマ発光の相乗効果

Ar+N₂O混合ガスプラズマ発光スペクトル(図4)で, N₂O k=0.5%にもかかわらずNO*(A→X)の発光が大きく現れAr⁺が激減している現象を更に実験的に観測した。ArプラズマにN₂O (k%)を混合することで, それぞれの発光強度が変化する様子を0 < k < 7%の範囲で図5に示す。Ar⁺のkに対する振舞は, ほぼk=1%でk=0%時の強度の10%程度にまで減少している。また, これに対してNO*(A→X)の発光は0.2~0.5%の範囲で最大値を持

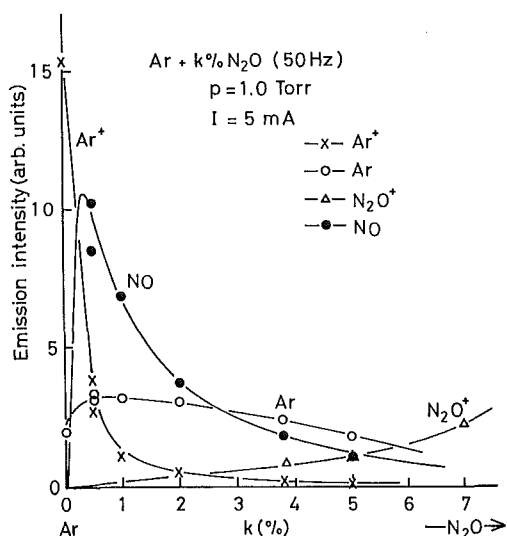


図5 Ar+ N_2O 混合ガスプラズマ中の N_2O 混合割合 k に対する Ar^+ , Ar, NO ($A \rightarrow X$), N_2O^+ からの発光強度変化

ち、1%以上の N_2O で指数関数的に減少している。このことから、Ar プラズマの高い平均電子エネルギーがわずかな N_2O の混合で急激に低エネルギー側へ引下げられている様子がうかがえる。 Ar^* 中性原子の発光も小さいながらも最大値を持ち、その後ゆっくりと低下している。更に、 N_2O^{+*} の発光が N_2O の混合割合が増すに従い増加の傾向を見せている。これらの NO^* , Ar^{+*} , Ar^* の特性は混合割合 k に対して比例的な振舞ではなく、このような傾向を相乗効果と呼ぶことができる。筆者らが以前に明らかにした $SF_6 + He$ 混合ガスの電離係数⁷⁾や、 $N_2 + SiH_4$ 混合ガス中の分解生成物からの発光強度⁸⁾の混合割合に対する傾向が同様なもの（相乗効果）であり、解釈としてプラズマ中の電子エネルギー分布関数の変化に伴って起きるものとする事ができる。

4. ま と め

N_2O , Ar 単ガスおよび $N_2O + Ar$ 混合ガスの 50 Hz プラズマ発光スペクトルを測定すること

で以下の結果を得た。

1. Ar プラズマの発光スペクトルから Ar^* 励起中性原子からのスペクトルが見られ、最強発光が Ar^{+*} イオン励起原子からの発光であった。Ar プラズマが高い電子エネルギーを持っているか、準安定励起原子の形でプラズマ中にエネルギーを保存しているものと思われる。

2. N_2O の発光スペクトルから、最強発光が N_2O^{+*} からのもので、また N_2^* イオン分子からの発光も認められ、これら何れも高いエネルギーを要するものであった。更に、 NO^* 中性分子からの γ -band ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi\gamma$) が、200~300 nm の範囲に特徴的なスペクトルとして現れた。また、O 原子からの発光も線スペクトルとして赤外領域に大きく現れた。これらの N_2O プラズマ発光スペクトルより N_2O が N_2 , NO , N , O_2 , O に解離していることが明らかとなった。

3. Ar プラズマに N_2O を $0 < k < 7\%$ の範囲で混合し発光スペクトルを測定した。 Ar^{+*} からの発光の k に対する振舞は、ほぼ $k = 1\%$ で $k = 0\%$ 時の強度の 10% 程度にまで激減し、 NO^* ($A \rightarrow X$) の発光は 0.2~0.5% の範囲で最大値を持ち、1%以上の N_2O で指数関数的に減少した。

4. 高い平均電子エネルギーを持つ Ar プラズマは、わずかな N_2O の混合で急激に低エネルギー側へ引下げられることが明らかとなった。

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、石川基博両君に厚くお礼申し上げます。

なお、本研究の一部は、文部省科学研究費補助金“試験研究 (B)” (平成 2, 3 年度) の援助を受けて行なわれたものであります。

参考文献

- 1) 下妻光夫, 田頭博昭: H₂+CH₄ 混合ガスプラズマ発光の位置時間分解, 北海道大学医療技術短期大学部紀要, 第3号, 53-60, 1990
- 2) A. N. Zaidel, V. K. Prokofev and S. M. Raiskii : Tables of Spectrum Lines, Pergamon Press, 1961
- 3) L. C. Lee and D. L. Judge : Cross sections and band strengths for the N₂O⁺(A²Σ⁺→X²Π) system produced by vacuum ultraviolet radiation, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys., 7, 626-627, 1974
- 4) A. Lofthus and P. H. Krupenie : The Spectrum of Molecular Nitrogen, J. Phys. Chem. Ref. Data, 626-627, 1974
- 5) L. C. Lee, R. W. Carlson, D. L. Judge and M. Ogawa : Vacuum ultraviolet fluorescence from photodissociation fragments of N₂O, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys., 8, 977-982, 1975
- 6) D. Smith, N. G. Adams and M. J. Church : On the emission of radiation from the neutralisation reaction NO⁺+NO₂⁻, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys., 11, 4041-4047, 1978
- 7) M. Shimozuma and H. Tagashira : Measurement of the ionisation and attachment coefficients in SF₆ and helium mixtures, J. Phys. D : Appl. Phys., 16, 1283-1291, 1983
- 8) M. Shimozuma, K. Kitamori, H. Ohno, H. Hasegawa and H. Tagashira : Room Temperature Deposition of Silicon Nitride Films Using Very Low Frequency (50Hz) Plasma CVD, J. Electronic Materials, 14, 573-586, 1985