

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K03601

研究課題名(和文) 自己反転インコヒーレント光源を用いた原子状ラジカルの並進エネルギー計測

研究課題名(英文) Measurement of translational temperature of atomic radicals using self-absorbing incoherent light source

研究代表者

竹田 圭吾 (Takeda, Keigo)

名城大学・理工学部・准教授

研究者番号：00377863

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：水素とヘリウムの混合ガスを用いたマイクロ放電ホローカソード光源(MHCL)を用いて、光源内の自己吸収現象を利用した真空紫外吸収分光用光源を構築した。そして、誘導結合型水素プラズマに対して真空紫外吸収分光計測を行った結果、MHCLに導入する水素ガス分圧を約500Paとすることで、計測対象プラズマ内の水素原子の吸収スペクトル線の極めて近傍での背景吸収を計測可能とする自己吸収スペクトルを実現できることを示した。さらに、MHCL内の自己吸収現象の影響の増大に伴う、計測対象プラズマ内の原子による光吸収率の減少傾向を計測することで、計測対象である原子の温度変化の計測の可能性を示すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、プラズマを使用した一原子層レベルのプロセス反応を高精度に制御する技術が注目されている。これら技術に更なる発展をもたらすには、プロセス反応に重要な働きをする原子状ラジカルをより一層高精度に計測する技術の確立は必須であり、プラズマエレクトロニクス分野の学術基盤を更に発展させるうえで大きな課題となっている。本研究で実現された光源およびそれを用いた真空紫外吸収分光法は、これら重要な原子状ラジカルの高精度計測を実現するものであり、これによって得られる知見は上記の研究領域の学術的な更なる発展を促すとともに、産業界における技術の発展などへの与える影響も極めて大きいと言える。

研究成果の概要(英文)：In this study, a self-absorbing VUV light source for VUV absorption spectroscopy (VUVAS) to detect atoms has been developed using a micro-discharge hollow cathode discharge lamp (MHCL) with hydrogen and helium gas mixture, and an inductively coupled hydrogen gas plasma (ICP) was measured by VUVAS using the self-absorbing VUV light source. From the results, it was found that absorption intensity of H atom in the ICP was lower than 1% when hydrogen partial pressure in MHCL and an absorption length in ICP were 500 Pa and 34 mm. This result indicates the self-absorbing VUV light source has a potential to use as a VUV light source for measuring the background absorption near the edge of absorption line of target atom. On the other hand, from measurement results of change in absorption intensity as a function of hydrogen partial pressure in MHCL, we confirmed the possibility of measuring the temperature change of atoms in the plasma using the VUVAS with the self-absorbing VUV light source.

研究分野：プラズマ診断・制御

キーワード：吸収分光 プラズマ 原子状ラジカル

## 1. 研究開始当初の背景

反応性プラズマプロセスは、半導体デバイスや機械・電気部品の製造、新材料合成、医療・バイオ処理など広く利用される重要な技術であり、プラズマ内で生成される中性活性種や荷電粒子による物理・化学的作用の相互反応により進行する。そのため更なる技術革新には、プラズマ内の各粒子挙動の理解が必須であり、なかでも中性活性種の一つである原子状ラジカルは、プロセス特性に大きな影響を与える重要な粒子として注目されている。

反応性プラズマでの原子状ラジカルの反応は、その密度とエネルギー（温度）そして基板の表面温度と状態により決まる。基板温度の計測・制御は、モニタリング技術がすでに開発・市販されており、基板台に取付けられたヒータの温度制御により比較的容易に達成できる。一方、原子状ラジカルの密度・温度は、プラズマ内部での生成と消滅のバランスで決まり、プラズマ放電方式、チャンバ形状・材質、ガス圧力・流量などの各要因により様々に変化するため、それぞれの実験系において、その都度計測する必要がある。しかし、原子状ラジカルの密度・温度の計測には、大型の波長可変レーザーが必要であり、極限られた研究施設のみが保有することに加え、その取扱いや計測系の構築には専門的な技術や知見を必要とし、広く使用されるものではない。この点が原子状ラジカルのプロセス反応の解明ならびにその高精度制御技術の構築を遅らせる大きな要因となっている。

これらの問題を解決する手法として、プラズマをインコヒーレントな光源として用いた真空紫外吸収分光法が提案されている。この手法は計測対象粒子と同じ原子状ラジカルの発光線を吸収分光用光源としており、大型レーザーに比べて調整が非常に簡便であるため多くのプラズマ装置の分析に応用され、これまでに得られた知見は学術的な発展に大きく貢献している。しかし、従来のこれらインコヒーレント光源を用いた手法では計測対象となるラジカルの密度と温度は同時に計測できず、ほとんど場合は、温度を仮定したうえで原子状ラジカルの密度を見積もっている。しかし、この温度の仮定は、これまで先行研究が少ないこともあり、その妥当性に疑問の残ることもある。そのため本手法で得られる密度は、状況によっては大きく見積りを誤る恐れもある。また、温度を実測できないため、熱速度と密度から求める原子状ラジカルの基板へのフラックスなど、プロセス結果に直接影響を与える重要な物理量が正確に議論できない。

また、プラズマエッチングや新材料の合成で使用される複数のガスケミストリーを利用した混合ガスプラズマの吸収分光計測では、プラズマ内で生成された多種の分子状活性種やガス分子がバックグラウンド吸収を起こすため、その影響を補正する必要がある。原子状ラジカルの真空紫外吸収分光では、他原子の基線や白色光源などを用いて補正が試みられるが、真空紫外領域に微細なバンド構造を有するガス分子やラジカルが存在する場合は正しく補正できないこともあり、この点も吸収分光計測の大きな問題となっている。

以上のように、原子状ラジカルの吸収分光計測技術は非常に有用であるが、未だ解決すべき多くの課題を残している。さらに近年、プラズマを使用した原子層堆積や原子層エッチング、そして次世代半導体結晶のエピタキシャル成長など一原子層レベルのプロセス反応を高精度に制御する技術が注目されている。これら技術に更なる発展をもたらすには、プロセス反応に重要な働きをする原子状ラジカルをより一層高精度に計測する技術の確立は必須であり、プラズマエレクトロニクス分野の学術基盤を更に発展させるうえで大きな課題となっている。

## 2. 研究の目的

本研究では、小型簡便なインコヒーレント光源でありながら、プラズマプロセスで重要な化学反応種である原子状ラジカルのエネルギー変化を計測可能な真空紫外吸収分光用の高機能プラズマ光源を開発する。更には、バックグラウンド吸収を起こすプロセスプラズマでも正確にその影響を補正できる高精度な真空紫外吸収分光技術を構築する。そして、プラズマプロセス中の原子状ラジカルの詳細に計測し、エネルギーを基軸にした原子状ラジカルの表面反応に関する分析を行うことを目的とする。以上の研究を遂行することで、これまでの原子状ラジカルの計測および反応機構に関する研究を格段に発展させ、本領域の学術基盤を更に強固なものとするのが期待できる。

プラズマ発光を用いたインコヒーレント光源では、光源内の原子密度が過剰になると、放出された原子の線スペクトルが同光源内に存在する基底状態の他の原子に吸収される自己吸収反応が生じる。この自己吸収が生じると光源から放出される線スペクトルはその中心波長付近が強く吸収され、中心波長付近が窪んだ自己吸収スペクトルとなり、自己吸収の度合いは光源内の原子密度に依存する。一般的には、このような自己吸収スペクトルでは計測された吸収率から正しく密度を見積れないため、吸収分光計測では自己吸収の影響のない条件で光源を使用する。しかし、本研究は、このプラズマ光源内の自己吸収反応を積極的に利用し、自己吸収スペクトルの度合いを制御することで、測定対象となる原子状ラジカルの吸収スペクトル（温度）の変化をインコヒーレント光源でも計測が可能となる。

## 3. 研究の方法

本研究では、図1に示す誘導結合型水素プラズマ装置を計測対象プラズマとし、その内部で発生する水素原子を、真空紫外光吸収分光法により計測した。使用した吸収分光計測システムは、マイクロ放電ホローカソードプラズマを用いたプラズマ光源 (MHCL) と真空紫外光を検出する真空紫外分光器を用い、それらを図1に示すように対向するように誘導結合型プラズマ装置に配置した。MHCLからの放出された真空紫外光は、差動排気された導波路内を通過し、先端部のフッ化マグネシウム (MgF<sub>2</sub>) 製の窓から、計測対象の水素プラズマ内に入射する。計測対象プラズマ内を通過した後、対向の MgF<sub>2</sub> 窓を介して真空紫外分光器に入射される構成となっている。ここで使用する真空紫外分光器の波長分解能は 0.4 nm である。また真空紫外光がプラズマを透過する距離 (吸収長) は 34 mm に設定した。

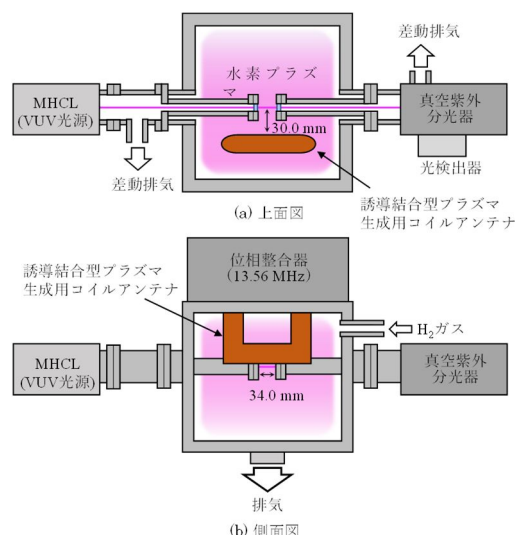


図1 実験装置の概略

今回、水素原子の吸収分光計測には、MHCL に水素 (H<sub>2</sub>) とヘリウム (He) の混合ガスを導入することで発生する水素原子の Lyman α 線 (波長 121.56 nm) をプローブ光とした。水素原子のエネルギー (温度) 変化の推定の際は、MHCL に導入する混合ガス中の H<sub>2</sub> ガス分圧を上昇させることで生じる MHCL 光源内での自己吸収現象を利用した。

プラズマ発光を用いたインコヒーレント光源では、光源内の原子密度が過剰になると、放出された原子の線スペクトルが同光源内に存在する基底状態の他の原子に吸収される自己吸収反応が生じる。この自己吸収反応は光源内の原子密度に依存して変化する。図2に理論計算から得られた VUV 光源の (規格化された) 発光プロファイルを示す。光源内の原子密度を表す光学厚み  $k'l$  の値が大きくなると、自己吸収により VUV 光源から放出される発光プロファイルはその中心波長部分が窪んだ形状となる。また、自己吸収反応による影響が大きくなるにつれて、スペクトル強度のピーク位置が外側へシフトすることが確認できる。

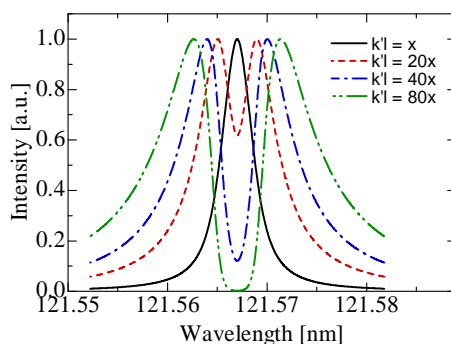


図2 理論計算から得られた VUV 光源の発光プロファイル

計測対象プラズマ内の原子による光吸収は、原子の吸収スペクトルの中心波長において最も強く光を吸収する。したがって、測定対象プラズマの生成条件が一定のもとで、MHCL 内での自己吸収反応による影響が大きくなるにつれて、本来、計測対象プラズマ内の原子により吸収されるはずであった、中心波長付近の光強度が相対的に小さくなるため、真空紫外吸収分光法で計測される計測対象である原子による光吸収率が低下するという現象が起こる。ここでは、上述の現象を念頭に置き、MHCL 内の H<sub>2</sub> 分圧に対する計測対象プラズマの吸収率依存性を調査した。

#### 4. 研究成果

図3に MHCL 内の H<sub>2</sub> ガス分圧に対する計測対象プラズマの吸収率依存性を示す。縦軸は計測対象プラズマ内の水素原子による光吸収率、横軸は MHCL 内の H<sub>2</sub> ガス分圧である。この計測時の計測対象プラズマの生成条件は、H<sub>2</sub> 流量 190 sccm、圧力 4.4 Pa、入力 RF 電力 200 W で固定した。図3から分かるように、MHCL 内の H<sub>2</sub> ガス分圧が増加するにつれて、吸収率が 30% から徐々に減少し、約 500 Pa の H<sub>2</sub> ガス分圧において、計測される光吸収率は 1% 以下となった。これは MHCL 内の H<sub>2</sub> ガス分圧の上昇に伴う、光源内の基底状態の水素原子の増加により、自己吸収反応による影響が徐々に増大し、H<sub>2</sub> ガス分圧 500 Pa において中心波長付近のスペクトル強度が十分に小さくなった自己吸収スペクトルが実現できたことを示唆する結果である。今回計測に使用した計測対象プラズマ内の水素原子の密度は、真空紫外吸収分光計測の結果より  $2.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  であることが分かっている。したがって、同程度の原子密度を有するプラズマの計測時には、吸収長を 34 mm の条件下において水素原子による光吸収の影響を受けずに、水素原子の吸収スペクトル線の極めて近傍の背景吸収を計測することが可能であることが確認できた。

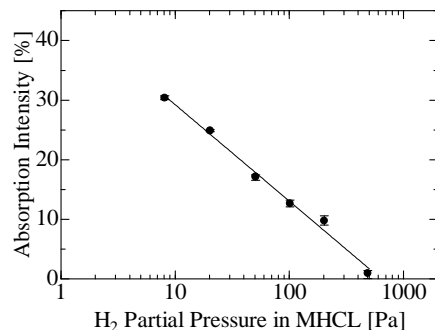


図3 MHCL 内の H<sub>2</sub> 分圧に対する計測対象プラズマ内の水素原子による光吸収率の依存性

次に、水素とヘリウムの混合ガスを用いた MHCL 内で生じる自己吸収現象の更なる理解を目的に、まずプラズマ光源内で生成される水素原子密度の分析を試みた。真空紫外レーザー吸収分光計測により水素原子の密度と温度が既知のプラズマ源に対し、MHCL を用いた真空紫外吸収分光計測を行うことで光源内の水素原子の発光スペクトルの形状が同定でき、本手法により MHCL 内の水素原子の Lyman  $\alpha$  線 (波長: 121.56 nm) のスペクトルは、原子温度が約 300 K のドップラー広がりとその 1.5 倍のローレンツ広がりを合わせ持つフォークト型であると判明した。この結果をもとに自己吸収現象が生じた MHCL を用いて計測された計測対象プラズマ内の水素原子による光吸収率から MHCL 内の水素原子密度を見積もった結果を図 4 に示す。H<sub>2</sub> ガス分圧の上昇に伴い、MHCL 内の水素原子の密度は上昇するものの、約  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  の密度で飽和する傾向がみられたが、さらに水素分圧を上昇させることで飽和状態から約 2.7 倍程度に急激に密度が上昇する結果が得られた。以上の結果は、ある一定の条件では MHCL 内の水素原子密度には上限値が存在するものの、更なる水素分圧の上昇はプラズマ状態を大きく変化させ、より高密度な状態を作り出せることを示唆するものであり、この現象を利用することで自己吸収光源の制御範囲の更なる拡大が期待できるものと考えられる。

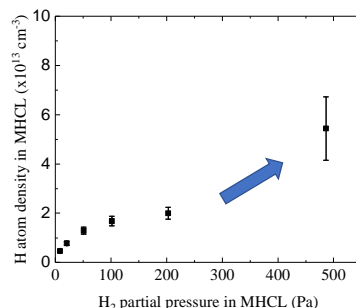


図 4 自己吸収現象が生じている MHCL 内部の水素原子密度の H<sub>2</sub> ガス分圧依存性

次に、異なる条件下で生成した計測対象プラズマにおいて、MHCL の自己吸収の変化に伴う計測対象プラズマ内の水素原子による光吸収率の変化を測定した。

本実験での計測対象プラズマの生成条件は、条件 1 : 水素ガス導入流量 18 sccm, 圧力 4.4 Pa、条件 2 : 18 sccm, 8.8 Pa、条件 3 : 190 sccm, 4.4 Pa とし、プラズマへの印加電力はすべて 200 W に設定した。図 5 に得られた結果を示す。図 5 から分かるように、各条件における光吸収率の減少傾向には違いがみられ、とくに条件 2 において他の 1 および 3 に比べ、その減少傾向には大きな差異が観測された。自己吸収反応の変化に伴う計測対象である原子による光吸収率の変化は、計測対象の原子の並進温度により変化することが理論計算から判明している。したがって、ここで得られた結果は各プラズマ生成条件下において、プラズマ内部の水素原子の温度の違いに起因するものであるとされる。

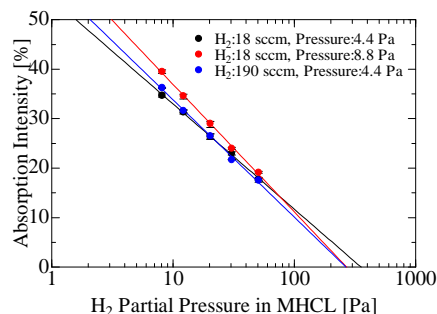


図 5 異なる条件下で生成した計測対象プラズマにおける MHCL の自己吸収の変化に伴う光吸収率の変化

本研究では、測定対象プラズマ内の原子温度の変化を、マイクロプラズマ光源の自己吸収現象を利用して計測することを提案し、その可能性を検証する実験を実施した。実験で得られた異なる計測対象プラズマにおける光吸収率の H<sub>2</sub> ガス分圧依存性では H<sub>2</sub> ガス分圧 10 ~ 100 Pa の領域で、光吸収率の減少傾向に違い見られ、これらは原子温度をパラメータにして行った理論計算で得られた結果と同じ傾向を示すことが確認できている。したがって以上の結果から、自己吸収を起こした MHCL による真空紫外吸収分光法において、計測対象プラズマ内の原子温度の変化を計測できる可能性を示唆することに成功したと考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 竹田圭吾, 高島正剛, 堀 勝	4. 巻 95
2. 論文標題 プラズマプロセスにおける吸収分光計測の基礎	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Plasma and Fusion Research	6. 最初と最後の頁 180-186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 竹田圭吾, 清水奨, 平松美根男, 堤隆嘉, 堀勝
2. 発表標題 真空紫外吸収分光法のためのマイクロホローカソードプラズマを用いた自己吸収光源
3. 学会等名 第38回プラズマプロセッシング研究会 / 第33回プラズマ材料科学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹田圭吾, 堤隆嘉, 平松美根男, 堀勝
2. 発表標題 マイクロ放電ホローカソードプラズマを用いた真空紫外吸収分光用自己吸収光源の分光診断
3. 学会等名 2021年第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水奨, 竹田圭吾, 堤隆嘉, 平松美根男, 堀勝
2. 発表標題 自己吸収型マイクロ放電ホローカソード光源を用いた水素プラズマの真空紫外吸収分光計測
3. 学会等名 第80回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清水熒, 竹田圭吾, 堤隆嘉, 平松美根男, 堀勝
2. 発表標題 光源の自己吸収効果を用いた真空紫外吸収分光法
3. 学会等名 第7回 応用物理学会名古屋大学スチューデントチャプター東海地区学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Takeda, S. Shimizu, S. Takashima, M. Hiramatsu, M. Hori
2. 発表標題 Investigation of emission spectrum profile of hydrogen atom
3. 学会等名 24th International Symposium on Plasma Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Shimizu, N. Kishi, K. Takeda, T. Tsutsumi, M. Hiramatsu, and M. Hori
2. 発表標題 Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy with Self-absorbing Micro-discharge Hollow Cathode Lamp
3. 学会等名 12th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Shimizu, N. Kishi, K. Takeda, T. Tsutsumi, M. Hiramatsu, and M. Hori
2. 発表標題 Vacuum ultraviolet absorption spectroscopy using self-absorption effect in light source
3. 学会等名 The 72nd Annual Gaseous Electronics Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Shimizu, K. Takeda, T. Tsutsumi, M. Hiramatsu, M. Hori
2. 発表標題 Self-absorbing effect of micro-discharge hollow cathode plasma as light source for vacuum ultraviolet absorption spectroscopy
3. 学会等名 12th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials 13th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Shimizu, N. Kishi, K. Takeda, T. Tsutsumi, M. Hiramatsu, M. Hori
2. 発表標題 Vacuum ultraviolet absorption by self-absorbing light source using micro-hollow cathode discharge
3. 学会等名 Taiwan-Japan Joint Workshop of 9th Workshop for Electrical and Electronic Engineering Applications (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Takeda, K. Ishikiawa, H. Tanaka, M. Hori
2. 発表標題 Spectroscopic diagnostics of atmospheric pressure plasma jets for plasma life science
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------