

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：33910

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540581

研究課題名(和文) 材料プロセス用高気圧プラズマの電子状態計測

研究課題名(英文) Measurements of Electron Conditions in High Pressure Plasmas for Materials Processing

研究代表者

中村 圭二 (NAKAMURA, Keiji)

中部大学・工学部・教授

研究者番号：20227888

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電子密度のモニタが可能なマイクロ波共振器プローブに着目し、大気圧などの高圧力プラズマなどの材料プロセスプラズマへの適用を目指したプローブの機能拡張を試みた。マイクロ波共振器プローブで得られる共振スペクトルは、高圧力プラズマでは電子密度とともに拡がり、電子密度のモニタに利用できることを示唆する結果が得られた。そして測定精度向上に、プラズマが生成されていないときの共振幅を考慮することの有効性を示した。また機能拡張として、繰り返しパルス放電プラズマでの高精度測定を行うための条件や、プローブ先端に光ファイバーを組み込み、電子密度と中性の反応性粒子の同時モニタリングの可能性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, employing microwave resonator probe available for electron density monitoring, we have investigated on application of the probe for atmospheric pressure plasma as well as extension of the probe function. In high-pressure plasma, resonance width of the observed probe spectra expands in proportional to electron density which suggests this method will be usable for electron density measurements. Accuracy of the measurement will be improved by considering resonance width observed without plasma. Further, we showed conditions for precise measurements in repetitive pulse discharge plasmas and possibility of simultaneous measurements of electron density and reactive species by installing optical fiber to the probe head on the basis of spectroscopic technique.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学

キーワード：電子密度 電子状態 モニタリング プローブ

1. 研究の背景

超LSIなどの電子デバイスでは大容量化などの要求が強く、0.1ミクロン以下の超微細加工などに関連した技術開発が盛んに進められている。量産レベルで所望の特性を得るにはプラズマを常に一定の状態に保つ精密な制御が必要であり、それに対応できる高感度なプラズマモニタリング法の開発が進められている。特に電子は、ラジカルやイオンなどのプロセスに不可欠な粒子を生成する上で主要な役割を果たすため、密度や温度などの電子状態のモニタリング技術が重要である。

2. 研究の目的

本研究では、電子密度のモニタが可能なマイクロ波共振器プローブに着目し、大気圧などの高圧プラズマなどの材料プロセスプラズマへの適用を目指し、電子密度をモニタする手法を開発するとともに、様々なプローブ機能の拡張を試みる。

機能拡張としては、ここでは主に、パルス放電プラズマへの適用と、中性ラジカルなどの電子以外のモニタリングの2つの機能拡張を検討した。

前者については、大気圧のような高圧プラズマに材料を曝すと、その材料の温度は上昇するため、プロセスを施す材料への悪影響を避ける観点から、できる限りプラズマによる熱負荷を抑制することが望ましく、そのような場合の一つの手段として、プラズマのパルス化が行われからである。また後者については、電子がプラズマの生成維持に重要な役割を果たしていることは周知の事実であるが、電子以外の様々な粒子、特に電荷を有するイオンや反応性を有する中性ラジカルなどは、材料プロセスに及ぼす影響が非常に大きいため、それらのモニタリングもマイクロ波共振器プローブで行えるようにすることで、プロセスの理解や制御に果たすプローブの役割を大きくできるものと考えられる。

3. 研究の方法

本研究では、CST社製Microwave Studioによる電磁界シミュレーションにより、プローブのマイクロ波共振特性を調べた。プローブの機能拡張については、共振スペクトルを観測するのによく用いられる汎用のデジタル方式ネットワークアナライザを繰り返しパルス放電に適用することを想定した。また電子以外のモニタリングについては、分光システムのプローブに付加することで機能拡張を目指した。本プローブでは、マイクロ波共振器の先端をプローブを保護するために薄い絶縁材料で被覆することが可能であり、その際に用いる材料を石英などの透明なガラ

スで被覆すると、プローブ内にプラズマからの光を入射させることができる。そこでプローブ内部に光ファイバを設けて、被覆ガラス板を介して入射したプラズマ光を分光システムに導くことで電子以外の粒子のモニタリングが可能である。

4. 研究の成果

(1) マイクロ波共振器の共振特性と測定精度の向上に向けた方策

まず電磁界シミュレーションを用いて、長さ27mmの直線型伝送線路を有するマイクロ波共振器プローブの共振スペクトルの挙動を調べた。

電子密度 $3.0 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ 、電子温度0.5eVで固定にした際、アルゴンの圧力を0.1から760Torrまで変化させたところ、共振周波数は、1Torr以下の低圧領域において $f_1=2.89\text{GHz}$ 、40Torr以上の高圧領域において $f_0=2.43\text{GHz}$ で一定となるが、その間の中間圧力領域では、 f_0 と f_1 の間で遷移した。この振る舞いは、プラズマにおける電子衝突周波数 f_c と電子プラズマ周波数 f_p の大小関係で依存し、 $f_c \gg f_p$ では衝突効果が支配的であるレジスティブなプラズマが、また $f_c \ll f_p$ では衝突効果がほとんど無視できるリアクティブなプラズマが起因しているものと考えられる。

次に、40Torr以上の高圧領域における共振幅を、圧力と電子温度をパラメータとしながら電子密度の関数として調べた。その結果、いずれの圧力および電子温度においても、電子密度と比例して共振幅は増加し、共振幅に依って電子密度の変化をモニタできることが示唆された。また圧力に対しては共振幅は反比例の関係にあり、圧力が高くなるほど、電子密度の変化に対する感度は鈍くなることが分かった。

ただし電子密度をゼロにしても共振幅は完全にはゼロになることはなく、それは主に共振器に用いる材料の抵抗損失や、共振器からの放射損失に由来している。さらに材料プロセスにおいてはプローブがプラズマに曝されることによるプローブ自身の温度上昇が予想されるので、プローブに用いた材料の抵抗率が温度によって著しく変化する場合は、電子密度の測定結果もプローブ温度に強く影響をされる。したがって本プローブで電子密度の測定精度を向上させるためには、共振幅の残留成分を差し引くことによる補正処理を行ったり、抵抗率が低くかつその温度依存性が強い材料、例えば銅などを、プローブの共振器に用いればよいことが示された。

(2) 繰り返しパルス放電への適用

まずパルス放電プラズマにおいて繰り返し周波数を変化させながらネットワークアナライザで共振スペクトルを観測したところ、2つの共振スペクトルが重畳したものがエンベロープとして観測され、そのエンベロープがクリアに観測されるためには、繰り返し周波数のある特定の値にする必要があった。重畳している2つの共振スペクトルの特徴を調べたところ、パルス放電プラズマがONとOFFの各時間帯における共振スペクトルに対応しており、クリアに観測された時の繰り返し周波数では、ネットワークアナライザのデータ取得時間と強い相関があることが分かった。これらのことを勘案して、最終的なクリアな共振スペクトルが得られるための条件は、ネットワークアナライザのスイープ時間を T_{SWP} およびサンプリングデータ数を n 、パルス放電の繰返し時間を T とすると、 $(n-1)T / T_{\text{SWP}} (=m)$ が整数で与えられることを見出した。例えば $m=2$ の場合、ネットワークアナライザでデータを取得する際に、プラズマがONしているときのデータポイントとOFFしているときのデータポイントが交互に表示され、かつパルス放電に対するデータサンプリングの位相が一定となるために、表示されるスペクトルはプラズマがONのときのものでOFFのときのもので重畳して観測される。それに対して、 $(n-1)T / T_{\text{SWP}}$ が整数とならないときは、パルス放電に対してデータサンプリングが同期していないため、プラズマのON期間におけるデータサンプリングの位相がばらつくために、クリアな共振スペクトルを得ることはできず、 m の値を整数の条件から5%程度ずらしただけで、共振スペクトルの乱れが顕著になった。以上の条件を満足するように共振スペクトルを観測することにより、共振スペクトルを正しく観測できるようになり、測定精度の向上に有用であるものと考えられる。

(3) 分光システムの付加による機能拡張

ここでは、素性が比較的わかっている低圧のプラズマにおいて、プラズマ発光と電子の挙動を調べ、主に容器内壁がハイドロカーボン薄膜で覆われた状態で酸素プラズマを生成したときの電子密度と、酸素プラズマとハイドロカーボン膜との相互作用から壁からプラズマに放出される一酸化炭素(CO)密度等の経時変化を求めた。

一般に材料プロセスに重要な役割を果たすと考えられる中性ラジカルや、プロセスの結果として生成される反応生成物を発光分光により測定する場合、発光過程が電子衝突励起と仮定すると、対象粒子の密度は、その粒子由来の発光強度を、電子密度あるいはそれに相当する何らかの値で除して算出でき、この手法はアクチノメトリ法と呼ばれてい

る。従来は、発光から電子密度の情報を得るために、プラズマに希ガスを混合させることがよく行われているが、本研究の手法では電子密度をマイクロ波共振プローブで求めることが可能なので、希ガスなどの新たなガスをプラズマに導入する必要はない。

放電直後は十分なハイドロカーボン膜によって容器内壁がおおわれているため、酸素原子との反応により、強いCOの発光が観測されるものの、時間とともに、ハイドロカーボン膜がアッシング除去されるにつれ、COの発光強度は弱くなり、本実験では40-50分程度で十分に減衰した。一方、電子密度は、COの発光が観測されている放電初期の段階では極めて低いが、COの発光強度は弱くなるにつれて徐々に増加し、COの発光強度が十分に減衰した時間に電子密度もほぼ飽和した。このことからCOの発光強度とプローブで測定した電子密度の挙動に強い相関がみられた。そして得られたCOの発光強度と電子密度からCO密度を評価したところ、CO密度は10分以内に10%以下まで低下しており、発光強度の減衰に比べてかなり短時間であることがわかった。

このようにマイクロ波共振器プローブに分光システムを組み込むことで、希ガスなどの分光用ガスを新たに導入することなく、電子密度と中性粒子のモニタが可能になることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

'Curling probe measurement of electron density in pulse-modulated plasma'; A. Pandey, W. Sakakibara and , H. Matsuoka, K. Nakamura and H. Sugai; Appl. Phys. Lett. Vol. 104 (2014), pp. 024111(1-- 4) 査読有

'Opto-Curling Probe for Simultaneous Monitoring of Optical Emission and Electron Density in Reactive Plasmas'; A. Pandey, K. Nakamura and H. Sugai; Appl. Phys. Express Vol. 6 (2013), p. 056202-1 査読有

'Temperature dependence of coercivity behavior in Fe films on fractal rough ceramic surfaces'; M. Chen, Z. Jiao and , S. Yu, M. Yu, F. Bao and K. Nakamura ; Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 52 (2013), pp. 01AC13-1- 4 査読有

[学会発表](計21件)

'Simplified analysis and FDTD simulation of curling probe'; A. PANDEY, K. NAKAMURA and H. SUGAI; 6th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for

Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2014) / 7th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (IC-PLANTS2014) (March 3, 2014, Meijo University, Japan) 03pB12O 査読有

'Development of curling probe for monitoring of reactive plasmas'; K. Nakamura and H. Sugai; 8th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP2014) /31st Symposium on Plasma Processing(SPP-31) (February 7, 2014, Fukuoka Convention Center, Japan) 7C-AM-I5 招待講演

'Curling probe analysis and simulation for collisional plasma'; A. Pandey, K. Nakamura and H. Sugai; 8th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP2014) /31st Symposium on Plasma Processing(SPP-31) (February 5, 2014, Fukuoka Convention Center, Japan) 5B-PM-O1 査読有

'Opto-curling Probe Method for Space-resolved Measurement of Electron and Radical Densities in Plasma'; A. Pandey, K. Nakamura and H. Sugai; 35th Int. Symp. Dry Process (DPS2013) (August 30, 2013, Korea) A-3 査読有

'Opto-curling probe Monitoring of local density of electron and radicals'; A. Pandey, K. Kato. , S. Ikezawa, K. Nakamura and H. Sugai; 21st International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC2013) (August 6, 2013, Australia), 査読有

'Monitoring of electron density and wall deposit by curling probe during plasma process'; A. Pandey, M. Imai, H. Kanematsu, S. Ikezawa, K. Nakamura and H. Sugai ; 34th Int. Symp. Dry Process (DPS2012) (November 16, 2012, Univ. Tokyo, Japan) E-4, 査読有

'In-situ Photoluminescence Measurements of GaN Films Exposed to Inductively-Coupled Plasmas'; K. NAKAMURA, M. CHEN, Y. NAKANO and H. SUGAI; 34th Int. Symp. Dry Process (DPS2012) (November 15, 2012, Univ. Tokyo, Japan) P-64, 査読有

'In-situ Monitoring of Surface Modification of GaN Films Exposed to Inductively-Coupled Plasmas'; K. NAKAMURA, M. CHEN, Y. NAKANO and H. SUGAI; 65th Annual Gaseous Electronics Conference (GEC) (October 25, 2012, U. S. A.) NW1.00072 査読有

'Novel diagnostic tool, curling probe, for monitoring electron density during plasma processing'; A. PANDEY, Y. LIANG. , S. IKEZAWA, K. NAKAMURA and H. SUGAI; 65th Annual Gaseous Electronics Conference (GEC) (October 24, 2012, U. S. A.) DT1.00004 査読有

'Miniaturization of Plane-Type Microwave

Resonator Probe with Multi-Resonant Frequencies'; K. Nakamura, H. Kumazaki and H. Sugai; 5th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (IC-PLANTS2012) (March 9, 2012, Meitetsu Inuyama Hotel, Japan) P-01 査読有

'Miniaturization of plane-type microwave resonator probe'; E. Kumazaki, K. Nakamura and H. Sugai; 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2012) (March 5, 2012, Chubu Univ. Japan) P2005A 査読有

他 10件

6. 研究組織

(1)研究代表者

中村 圭二 (NAKAMURA, Keiji)

中部大学・工学部・教授

研究者番号：20227888

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

菅井 秀郎 (SUGAI, Hideo)

中部大学・工学部・教授

研究者番号：40005517