

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月10日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05634

研究課題名(和文) 低気圧高密度均一プラズマ源のためのネオ磁場配位型リングホロー磁化放電の新展開

研究課題名(英文) Novel development of ring-shaped hollow magnetized discharge under neo-magnetic field configuration for low-pressure high-density uniform plasma source

研究代表者

大津 康德 (Yasunori, Ohtsu)

佐賀大学・理工学部・教授

研究者番号：50233169

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：高周波容量結合プラズマは太陽電池パネル、液晶ディスプレイ、スマートフォンなどの製造工程における半導体薄膜、機能性薄膜の合成やLSIの超微細加工に広く使用されている。しかしながら、容量結合プラズマには、生産速度に課題が残されている。その原因は、プラズマ密度が低密度であるためである。本研究では、独自に提案したネオ磁場配位型リングホロー磁化放電を確立させた。この新方式放電により、生産速度が従来の10倍以上を達成できるプラズマ密度を有していることを明らかにした。さらに、プラズマ応用として、アッシング特性や透明導電膜合成を実施し、本放電方式が優位であることも明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

第4の物質状態であるプラズマは、身近な情報家電機器の中に組み込まれている集積回路や各種センサの薄膜などの加工に広く利用されている。本研究では、従来のプラズマの課題を解決するために、独自に提案した放電方式により、従来の課題であった低密度プラズマを解決した。プラズマ密度が従来の10倍以上であることを明らかにした。それらの研究で得られた成果は8件の国際的な学術雑誌として公表されたので学術的意義は大きい。また、本方式を工業応用することにより、省エネルギー化を向上させることが期待され、社会的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：The radio frequency capacitively coupled plasma (CCP) is widely used for preparation of semiconductor and functional thin films and dry etching of LSI. However, CCP has a problem that the processing speed is low. The reason is owing to the low plasma density in CCP. In this work, ring-shaped hollow magnetized discharge under neo-magnetic field configuration is established. The higher processing speed is attained by the proposed new-typed discharge plasma. The ashing experiment and the preparation of the transparent conductive oxide (TCO) film were done by the discharge plasma. It is found that the high-speed ashing rate and the high-quality TCO film are attained.

研究分野：プラズマ科学

キーワード：ネオ磁場配位リングホロー磁化放電 高密度プラズマ 高速アッシング スパッタリング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

太陽電池パネル、フラットディスプレイパネルなどの基板上に機能性薄膜を効率的に作製するためには、低気圧かつ高速なプラズマ製膜装置が必要不可欠である。太陽電池パネルの場合、120nm/min 以上の製膜速度（プラズマ密度 10^{11}cm^{-3} ）を実現できる高速製膜技術の開発が急務である。更に、産業界から、(A)プラズマ密度ジャンプやヒステリシスがなない安定なプラズマパラメータ制御、(B)設備コストの更なる低減、(C)メンテナンスフリーな装置の開発の3つ技術革新が求められている。これまで、薄膜合成用高密度プラズマ源として、低インダクタンスのアンテナを多数配置したマルチ低インダクタンスアンテナ型誘導結合プラズマ装置やマイクロ波表面波プラズマ装置が開発されている。しかしながら、これらのプラズマ源には上の3つの課題が残されている。

2. 研究の目的

プラズマ応用に最適な低気圧高密度均一プラズマ源を実現するために、「永久磁石を用いたネオ磁場配位による高周波リングホロー磁化放電」を確立し、低気圧下(1Pa 以下)におけるプラズマの高密度化・均一化へ新展開を図ることである。本研究では、「高周波リングホロー放電」と「永久磁石によるネオ磁場閉じ込め効果」を混成した「低気圧高密度高周波リングホロー磁化放電」の実現及びその学理の確立とリング状ホロー溝の多重化による低気圧高密度均一プラズマ源の開発を行うことを目的とする。具体的には、(A)永久磁石によるネオ磁場配位によるリングホロー磁化放電を確立させ、低気圧下(1Pa 以下)における高密度化を実現させる。(B)平成29年度ではこの放電を用いてアッシング特性を明らかにする。(C)平成30年度では透明導電膜合成への展開を図る。

3. 研究の方法

<平成28年度>リングホロー磁化放電の確立と低気圧下での高密度化

(1) 低気圧高密度リングホロー磁化放電プラズマ装置の構築

1. 永久磁石設置型リングホロー溝電極の製作

これまでの研究成果（業績欄(1)：Y.Ohtsu, J. Appl. Phys., 113(2013)033302）より、無磁場中のリングホロー放電条件は、 $W = 2d_s +$ (d_s ; シース厚さ、 λ : 電子平均自由行程) である。1Pa の低気圧を想定しているため、典型的なプロセス時のプラズマパラメータから、放電条件を利用して概算すると、 $W = 100$ mm 程度となり、直径104mmの電極では、実現できない。そこで、図1に示すように、永久磁石をホロー溝外側に設置して、ネオ磁場配位による磁界を利用して、電子の損失を抑制する。直径104mmのアルミニウム製円板電極に、平成30年度の計画を見込んで、溝の多重化が行える範囲を考慮して、ホロー溝幅を $W = 5 \sim 20$ mm の範囲で変化させた数種類の電極を特注により加工製作する。図1は、予備実験で使用した $W = 10$ mm のものを示す。

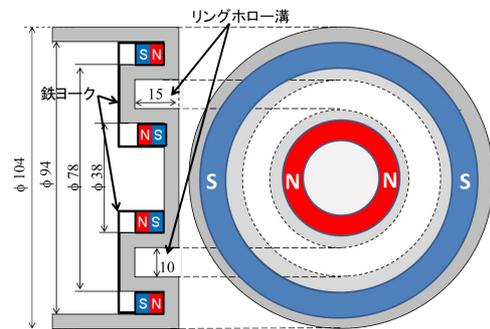


図1. 永久磁石設置型リングホロー溝電極の上側面図

2. 実験装置の構築

製作したホロー電極を直径160mm、長さ200mmのステンレス製真空容器の上部に設置し、下部に接地電極を配置する。ターボ分子ポンプを用いて高真空排気（ベース圧力 10^{-4} Pa 以下）を実現する。

3. 実験装置の予備放電

高周波電力（13.56MHz）を10～150Wの範囲で整合器を介して電極間（ギャップ：製膜プロセス仕様の10mm程度）に注入し、プラズマを生成する。実験開始前に、アルゴンプラズマによる電極や容器壁のクリーニングを行う。

(2) 低気圧高密度リングホロー磁化放電の確認とその学理の探索

アルゴンガス1Paを導入しプラズマを生成する。自作の静電プローブ計測システムを用いて、ホロー溝内やホロー溝近傍のプラズマパラメータを計測し、ホロー溝幅 W を変化させたときに、高密度プラズマ (10^{11}cm^{-3}) が得られているかどうかにより、リングホロー磁化放電の確認を行う。リングホロー磁化放電プラズマにおけるホロー溝幅 W の影響を明らかにする。更に、海外研究者（J. Schulze 博士）との共同研究を行いながら、物理モデルを構築し、PIC(Particle In Cell)コードによる数値解析により、その学理を探索する。

<平成 29 年度> アルゴンガスと酸素ガスの混合ガスを用いたプラズマ装置のプラズマ特性およびアッシング特性の解明

平成 28 年度で安定放電が確認されたリングホロー放電プラズマ装置に、アルゴンガスと酸素ガスを混合して導入し、プラズマ特性やポリイミドフィルムのアッシング特性を明らかにする。

プラズマ特性の解明においては、研究室で開発した静電プローブ計測システムを用いて、電極近傍から離れた位置におけるプラズマパラメータ（電子温度、電子密度、プラズマ電位）の空間構造を明らかにする。

流量計を用いて、アルゴンガスと酸素ガスの混合ガスをリングホロー放電プラズマ装置に設定圧力になるまで導入する。50 - 1000W 程度の高周波電力を注入することにより、高密度プラズマを生成する。ポリイミドフィルムはフレキシブルであるため、図 2 のようにシリコンウェハ（20x50mm）上に、ポリイミドフィルムテープを張り付け、プラズマに曝されない部分を作りするために、銅テープを張り付ける。シリコンウェハを設置した基板ホルダーをホロー電極に対向するように設置する。

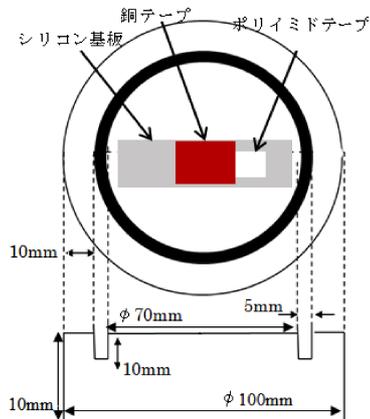


図 2 基板と電極の位置関係

<平成 30 年度> 低気圧高密度プラズマによる機能性薄膜合成への応用

この年度では、開発したプラズマ装置を用いた機能性薄膜合成への応用展開を図る。具体的には、図 3 に示すようにリングホロー溝側面にアルミニウム混合酸化亜鉛（AZO）の円筒ターゲットを対向するように設置した。電極から 60mm 離れた位置に、ガラス基板を設置した基板ホルダーを置いた。アルゴンガス 2 Pa 導入し、高周波電力を 50 - 1000W 程度注入し、リングホロー内に高密度プラズマを発生させる。合成時間は 1-2 時間程度とした。

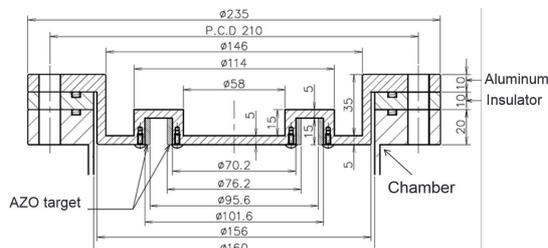


図 3 AZO 円筒ターゲットの位置

4. 研究成果

本研究では、磁石を用いた磁界分布と高周波リングホロー放電を組み合わせた新規のプラズマ発生装置を提案し、その特性を明らかにした。その結果、様々なプラズマプロセスに応用できる低気圧（1Pa 以下）かつ高密度のプラズマ源を実現した。具体的には以下の研究成果が得られた。

(1) ホロー溝内の磁界解析と磁石設置

図 4 に磁石をホロー溝外側に設置した際における磁界解析結果を示す。永久磁石の N 極から S 極へ磁力線が発生していることがわかる。また、磁石近傍はその密度が高いこともわかる。また、

ホロー溝内では、磁力線の分布がカスプ状になっている。また、図 5 に図 4 の $r=38.1$ mm（溝壁）、43.0mm（中

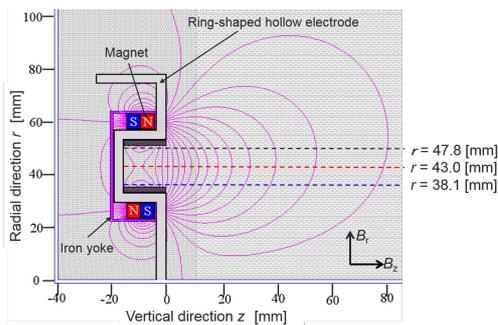


図 4 ホロー溝近傍の磁界解析

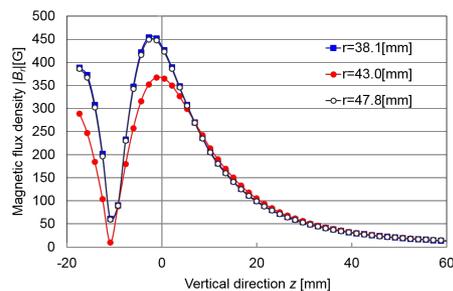


図 5 磁束密度の z 軸分布

束密度 B_r の z 軸分布を示す。ホロー溝中央の位置にある $z=-10$ mm で、磁束密度 B_r が極小値をもつ分布となっている。即ち、磁気ミラー効果が期待され、電子がホロー溝内に効率的に閉じ込められることが予想される。

(2) リングホロー溝内の発光とプラズマ密度分布

図 3 のリングホロー溝を有する電極と接地された容器壁の間に高周波（13.56MHz）電圧を印加することにより、プラズマを発生させた。図 6 に示すように、リングホロー溝内で、アルゴンガスの青く強い発光が観測された。このことから、図 4 と図 5 で示した磁界解析結果から予想されるように高密度プラズマがリングホロー溝内で発生した。プラズマ密度分布を静電プローブ法に

より、計測した。プラズマ密度は、静電プローブに負に深くバイアスして流入するイオン飽和電流値から求めた。図7にイオン飽和電流の半径分布を示す。リングホロー電極からの距離 z を変化させて計測した。電極近くの $z=5 - 25$ mmの間では、ホロー内の位置で密度が高くなっている。ホロー溝内で高密度イオンが下流方向に拡散していることがわかる。

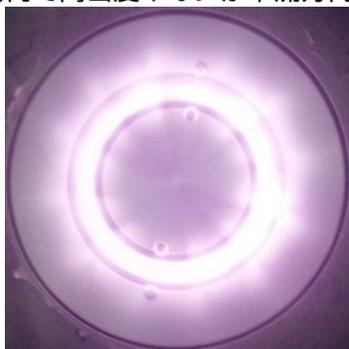


図6 プラズマ発光

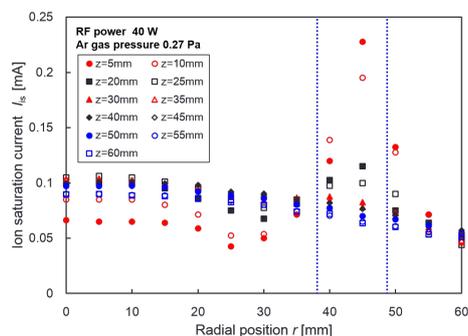
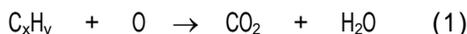


図7 イオン飽和電流の半径分布

(3) ポリイミドのアッシング特性

アルゴンガスと酸素ガスの混合ガスを用いて、高周波電力 40W 注入しリング状ホロー放電を発生させた。基板ホルダーには、図2で示したように、ポリイミドテープを設置している。図8に、Ar : O₂ = 95 : 5 のガス比率、全圧力 53.2Pa、アッシング時間 1 時間、基板—電極間距離 10 mmにおけるポリイミドフィルムの表面状態と段差の様子を示す。図8の黒い部分が銅テープを貼っていた未処理の部分で、白く見える右側部分がアッシング処理された部分に相当する。アッシング深さは、 3.99×10^{-6} mであった。境界右側の部分が酸素プラズマによって削られていることがわかる。以下の反応式に従ってアッシングされていると考えられる。左辺第1項はポリイミドを表す。プラズマ中で酸素分子から解離された酸素原子ラジカルとポリイミドが反応し、二酸化炭素と水に分解される。



一方、平板電極を使用した場合、ほとんどアッシングされていなかった。即ち、リング状ホロー電極を用いることにより、アッシング処理速度が飛躍的に向上することが分かった。

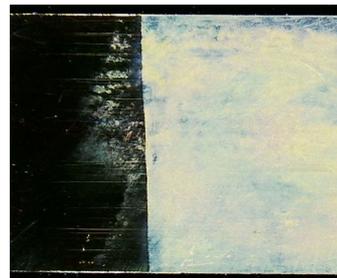
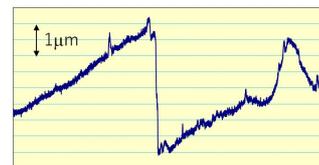


図8 アッシング処理後の様子

(4) AZO 薄膜合成

リング状ホロー放電を用いた応用として、次世代の透明導電膜として期待されている AZO 薄膜合成を行った。図3で示したように、リング状ホロー溝の側壁に、AZO 円筒ターゲットを対向させて配置した。図9に抵抗率の半径分布を示す。ここで、実験条件はアルゴンガス 0.27Pa、高周波電力 40W、合成時間 2 時間、基板加熱なしである。多少分布しているが、 10^{-4} cm と低い値を示している。通常のマグネトロンスパッタでは、基板加熱 350 以上にして均一な分布が得られている。従って、本研究の成果は、従来法に比べて低融点基板に対しても合成可能であり優位である。図10に AZO 膜の透過率特性を示す。ガラスよりやや低くなっているが、可視光域において 80%以上の透過率を有しており、タッチパネルや太陽電池パネルなどに適用可能である。



本研究では、上記のような研究成果が得られた。ネオ磁場配位型リングホロー磁化放電により高密度プラズマを実現し、それを用いたプラズマプロセスへ展開を図ることができた。得られた研究成果は、国内外のプラズマプロセス分野において未だ実現されていない結果である。それらの研究成果は後述するように、国際的な学術雑誌に掲載され、世界的にインパクトのある研究成果として周知されている。今後の展開として、ネオ磁場配位型リングホロー放電をプラズマプロセス以外の分野のプラズマ源への応用を検討している。

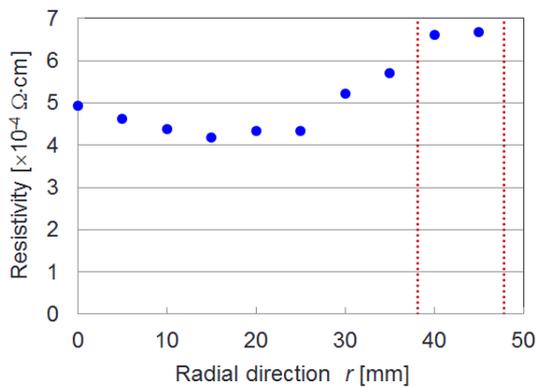


図 9 AZO 膜の抵抗率分布

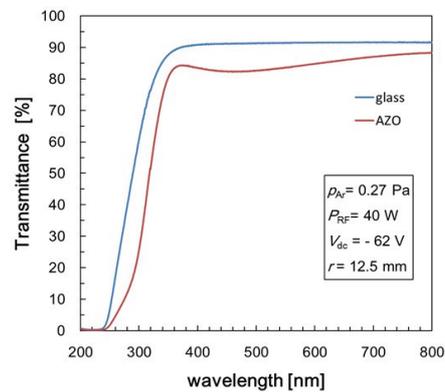


図 10 AZO 膜の透過率特性

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

Md. Amzad Hossain and Yasunori Ohtsu, "Outer Ring-Shaped Radio Frequency Magnetized Plasma Source for Target Utilization in Specific Area" IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, 査読有、Vol.46, No.8, 2018, pp.2894-2900.

Yasunori Ohtsu and Kenta Nagamatsu, "Atmospheric-pressure plasma jet system for silicon etching without fluorocarbon gas feed", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有、Vol.57, No.1, 2018, pp.01AB01(4pp).

Md. Amzad Hossain and Yasunori Ohtsu, "RF magnetized ring-shaped plasma for target utilization obtained with circular magnet monopole arrangement", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有、Vol.57, No.1, 2018, pp.01AA05(7pp).

Tsubasa Ide, Md. Amzad Hossain, Yutaro Nakamura and Yasunori Ohtsu, "Rotational cross-shaped magnetized radio-frequency sputtering plasma source for uniform circular target utilization", J.Vac.Sci.Technol.A, 査読有、Vol.35, 2017, pp.061312(6pp).

Md. Amzad Hossain, Yasunori Ohtsu and Tatsuo Tabaru, "Performance of a Gyrotory Square-Shaped Capacitive Radio Frequency Discharge Plasma Sputtering Source for Materials Processing", Plasma Chem Plasma Process, 査読有、Vol.37, No.6, 2017, pp.1663-1677.

Takashi Sumiyama, Takaya Fukumoto, Yasunori Ohtsu, and Tatsuo Tabaru, "Spatial structure of radio frequency ring-shaped magnetized discharge sputtering plasma using two facing ZnO/Al₂O₃ cylindrical targets for Al-doped ZnO thin film preparation", AIP Advances, 査読有、Vol.7, 2017, pp.055310(8pp).

Yasunori Ohtsu, Shohei Tsuruta, Tatsuo Tabaru, Morito Akiyama, "Plasma characteristics and target erosion profile of racetrack-shaped RF magnetron plasma with weak rubber magnets for full circular target utilization", Surf. Coat. Technol., 査読有、Vol.307, 2016, pp.1134-1138.

Md. Amzad Hossain, T. Ide, K. Ikari, Y. Ohtsu, "High-density radio-frequency magnetized plasma sputtering source with rotational square-shaped arrangement of rod magnets for uniform target utilization", Vacuum, 査読有、Vol.128, 2016, pp.219-225.

〔学会発表〕(計 12 件)

麻生和希、大津康德、「低気圧水素ガスにおけるホロー陰極効果と磁場閉じ込めを用いた高密度水素プラズマの計測」プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部大会第22回支部大会、2018

麻生和希、大津康德、「ホロー陰極効果と磁場閉じ込め効果を用いた低気圧高密度水素プラズマ源の生成」2018年第79回応用物理学会秋季学術講演会、2018

麻生和希、川端圭志、大津康德、「ホロー電極と磁石を用いた低気圧高密度水素プラズマの生成」プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部第21回支部大会、2017

高崎雅也、本田進之介、大津康德、「ホロー電極を用いたAr-O₂混合高周波プラズマの空間構造」プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部第21回支部大会、2017

川端圭志、麻生和希、大津康德、「高周波磁化ホロー放電電極を用いた低気圧高密度水素負イオンの生成」プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部第21回支部大会、2017

本田進之介、高崎雅也、大津康徳、「酸素ガスを用いた高周波ホロー陰極放電プラズマによるポリイミドアッシングの高速化」プラズマ・核融合学会 九州・沖縄・山口支部 第21回支部大会, 2017

麻生和希、大津康徳、「低気圧高密度プラズマ生成のための高周波磁化ホロー放電電極の開発」2017年第78回応用物理学会秋季学術講演会

高崎雅也、大津康徳、Julian Schulze「Ar-O₂混合ガスを用いた高周波プラズマの空間構造」2017年応用物理学秋季学術講演会, 2017

住山貴史、福元喬也、大津康徳、田原竜夫、本村大成、「対向円筒型ターゲットを用いたリング状磁化放電スパッタによる低抵抗AZO薄膜合成」プラズマ・核融合学会 九州・沖縄・山口支部 第20回支部大会, 2016

福元喬也、住山貴史、大津康徳、「円筒型AZO対向ターゲットを用いた高周波スパッタプラズマの空間構造」プラズマ・核融合学会 九州・沖縄・山口支部、第20回支部大会, 2016

J. Schulze, E. Schuengel, N. Matsumoto, Y. Ohtsu, "Spatial structure of plasma density and electron temperature in capacitive RF discharges with a single ring-shaped narrow trench of various depths" 69th Annual Gaseous Electronics Conference, 2016

住山貴史、福本喬也、大津康徳、田原竜夫、本村大成「対向円筒型ターゲットを用いたRF磁化放電スパッタによるAZO透明導電薄膜合成」電気学会プラズマ・パルスパワー・放電合同研究会、2016

〔図書〕(計 1件)

Yasunori Ohtsu, "Physics of High-Density Radio Frequency Capacitively Coupled Plasma with Various Electrodes and Its Applications", Plasma Science and Technology - Basic Fundamentals and Modern Applications, IntechOpen, Chapter 11, 2019

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 1件)

名称：プラズマ処理装置

発明者：大津康徳、加々見丈二、川下安司、武内達也

権利者：国立大学佐賀大学、神港精機株式会社

種類：特許

番号：第6030867号

取得年：2016年11月

国内外の別：日本

〔その他〕

ホームページ等 <http://www.ee.saga-u.ac.jp/plasma/index.html>

http://www.ee.saga-u.ac.jp/plasma/index_e.html

6. 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：田原 達夫

ローマ字氏名：Tatsuo Tabaru

研究協力者氏名：ジュリアン シュルツ

ローマ字氏名：J Schulze

研究協力者氏名：マハムッド アムザッド ホッサイン

ローマ字氏名：Md. Amzad Hossain

研究協力者氏名：住山 貴史

ローマ字氏名：Takashi Sumiyama

研究協力者氏名：井手 翼

ローマ字氏名：Tsubasa Ide

研究協力者氏名：中村 優太郎

ローマ字氏名：Yutaro Nakamura