

## マイクロプラズマを利用したラジカルビームデバイスの開発

学生番号 56119 崔 允起

指導教官 寺嶋 和夫 (助教授)

**KEY WORD** Microplasma, Inductively coupled plasma, Radical beam, Electron Beam Induced Deposition

## 1. 緒言

プラズマは、その非平衡性、高反応性などの特徴により、広く材料プロセスの分野で用いられてきた。数百 nm～数百  $\mu\text{m}$  というマイクロスケールのプラズマ (マイクロプラズマ) は、従来のマクロスケールのプラズマ (数 mm～数十 cm) と比較して、高圧環境下での発生の容易化およびそれに伴う化学活性種の密度増加、省エネルギー、省スペース化といった利点を有するため、近年精力的に研究が進められている[1]。中でも高圧環境下での発生が容易という特徴から、マイクロプラズマに関する研究成果の多くは大気圧を中心とした高圧下のものであるが、半導体製造プロセスを始めとする、高真空環境下プラズマプロセスにおいても、マクロプラズマに対する、上述のマイクロプラズマの有用性から、その適用が期待される。

電子ビーム誘起蒸着 (EBID : Electron Beam Induced Deposition) 法は高解像度、高エネルギー密度という特長をもった集束電子ビームを利用し、有機金属材料から、金属ナノロッド、ナノドットなどのナノ構造物質の作製する手法である。しかし、従来の EBID 法では原料に存在する元素が不純物として堆積物に混入してしまい、純粋な金属のナノ構造体は得られていない。EBID プロセス中での化学反応をより進行させ、プロセス高速化、ナノ構造物の高純度化を可能とするためには、化学的に活性なプラズマ状態の原料を供給することが有効であると考えられる。さらに、EBID 法にマイクロプラズマを応用することにより、荷電粒子を含まない化学的活性の極めて高いラジカルの供給が可能となり、高真空下でのセラミックス系超電導薄膜、高誘電体薄膜等の高品位の薄膜合成プロセスにおいて問題となる、“荷電粒子による膜質の劣化”を防いだ、高品質なナノ構造物の合成が期待される。

以上を背景として、本研究では高真空環境下で発生させたマイクロプラズマを用いた、EBID 法を始めとする、高真空環境下プロセスに適用可能な、高密度局所反応用ラジカルビームデバイスの開発を目的とする。Fig.1 はマイクロプラズマを利用したラジカルビーム援用型 EBID 法の実験系概念図である。マイクロプラズマをラジカルビームデバイスに応用することにより、プラズマ発生部の高圧化 (マクロプラズマの  $10^3$  倍以上) によるラジカル密度増大、また高圧化に伴う流速増加による処理対象に到達するラジカルのフラックス増大、プラズマ体積に対する電子シース層面積比の増加 (マクロプラズマの  $10^2$  倍以上) による効率的なイオンの中性化、消費電力の減少といった利点が考えられる。特にマイクロプラズマデバイスはマクロプラズマと異なり電磁波の影響が小さいため、処理対象の近傍でプラズマを発生させることが可能であり、また高圧化によりガス流速が高まるため、プラズマ発生部で生じたラジカルの多くを反応場へと輸送することが可能であることが最大の利点である。

まず本研究では、①高真空中で TEMP (thermoelectron-enhanced microplasma) の発生を行った。TEMP は当研究室で開発されたプラズマで、ICP (Inductively coupled plasma) 中に金属ワイヤーを挿入し、ガラス管壁で失われる電子をワイヤーから熱電子を供給することにより補い、プラズマの発生及び安定維持を可能にしたものである[2,3]。高真空中での TEMP の安定発生後は、一般的なプラズマガスである Ar を用いて、発光分光測定により、プラズマの諸パラメータを測定した。さらに②TEMP のラジカルビーム応用への第一段階として、酸化膜合成に広く用いられており、測定が容易である酸素ラジカルのフラックスを、発光分光測定及び QCM (Quartz Crystal MicroBalance) 法によって測定した。

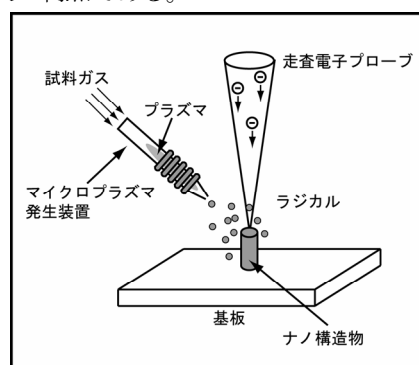


Fig.1 The diagram of EBID processing enhanced by microplasma.

## 2. 実験方法

## ① 高真空中での TEMP の発生および安定維持

Fig. 2 に高真空中での TEMP 発生実験の実験系を示す。この装置は高周波プラズマ発生装置と真空装置から成る。

プラズマガスを流す石英キャピラリーは内径  $500\mu\text{m}$  であり、先端を  $100\sim 20\mu\text{m}$  に絞ることで、プラズマ発生部の圧力を、チャンバーの圧力と比較して高圧に保っている。ソレノイドコイルは外径  $3\text{mm}$  の銅管を五回巻いたものを使用し、内部に冷却ガスを流している。熱電子放出用のタングステンワイヤーの直径は  $100\mu\text{m}$  でコイルの二巻目まで挿入されている。このタングステンワイヤーは、プラズマ発生開始時に直流電圧を印加することで、プラズマを点火する役割も兼ねている。

## ②プラズマ診断

一般的なプラズマガスである Ar ガスを流し、プラズマのガス温度と電子温度の測定を行った。まずガス温度  $T_g$  であるが、プラズマ中に二原子分子が存在する場合に、本研究の圧力範囲においては分子の回転温度と並進温度が平衡することから Ar ガス中に  $5\%$  の  $\text{N}_2$  ガスを流し分子の回転温度を求め、これを  $T_g$  に等しいとした。窒素の回転温度は second positive system ( $\text{C}^3\Pi_u(v'=0)\rightarrow\text{B}^3\Pi_g(v''=2)$  transition) と呼ばれる窒素の回転構造に由来する遷移からの発光強度分布から求めた。

電子温度  $T_e$  は CR モデル法 (Collision-Radiation model) [5] から求めた。定常状態にあるレベルの Ar 原子の励起種の励起、脱励起の収支式は電子との衝突による励起、脱励起と自然輻射による脱励起によって記述される。自然輻射の割合が無視できるほど小さい系の収支式を考えれば、電子温度の関数である電子衝突による励起、脱励起のみを考えれば良いため電子温度を算出することができる。この収支式を記述するために必要な励起種密度は発光分光測定より求めた。

## ③酸素ラジカルフラックス測定

酸素プラズマ中の酸素ラジカルのフラックス測定を行った。酸素プラズマを点火すると、熱電子放出用のタングステンワイヤーが酸化されプラズマの安定維持が困難になるため、熱電子放出効果は少ないものの耐反応性の高いプラチナワイヤーに換えて実験を行った。プラズマ発生部の発光分光測定を行い発光性酸素ラジカルのスペクトル強度 (波長  $777.4\text{nm}$ ) を求めると共に、キャピラリー先端から  $5\sim 50\text{mm}$  の位置に銀フィルムを置き、銀の酸化による重量変化を QCM によって求め酸素フラックスを算出した。この手法は銀が原子状酸素のみに反応することを利用した手法で  $\text{ng}$  オーダーの重量変化を計測することができ、酸素ラジカルの測定に広く用いられている [4]。

## 3. 実験結果と考察

Fig. 3 は代表的な Ar TEMP の写真である。Ar TEMP は内径  $500\mu\text{m}$  の石英ピラリー内で発生しており、流体シミュレーションによるとプラズマ発生部の圧力は  $0.31\text{Torr}$ 、チャンバー圧  $2.0\times 10^{-4}\text{Torr}$  となっている。キャピラリー先端径  $20\mu\text{m}$ 、ガス流量  $0.5\text{sccm}$  までの発生に成功しており、そのときのプラズマ発生領域の内圧は  $60\text{Torr}$ 、キャピラリー先端での流速は  $40\text{m/s}$  となっている。マクロスケールのプラズマを利用した一般的なラジカル源ではプラズマ発生領域の内圧は  $10^{-1}\text{Torr}$  以下、流速は数  $\text{m/s}$  ほどである。TEMP では酸素ラジカル等の数百  $\mu\text{sec}$  の寿命を持つラジカルならば、数  $\text{mm}\sim$  数  $\text{cm}$  の生存距離を得ることになり、また TEMP は処理対象の零距离まで近づけることが可能であり、既存のラジカル源ではプロセスに寄与できないラジカル種の利用も可能となる。Fig. 4 はシミュレーションで求めたガス流速及びプラズマ発生部圧力とキャピラリー先端径の関係である。Fig. 5 は Ar の発光スペクト

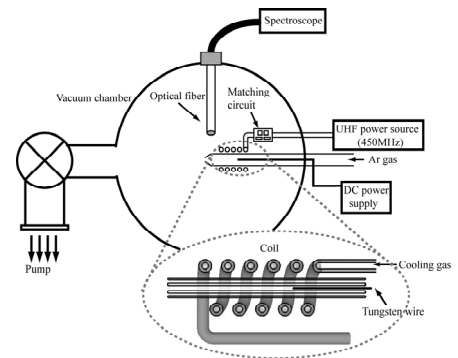


Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup.

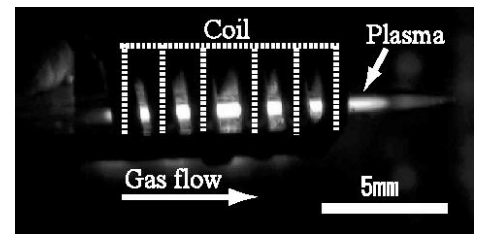


Fig. 3 A picture of TEMP.

(UHF frequency and input power were  $450\text{MHz}$ ,  $0.3\sim 7\text{W}$ ; the Ar gas flow rate was  $0.4\text{sccm}$ ; a chamber pressure was  $2.0\times 10^{-4}\text{Torr}$  when the Ar gas was flowing.)

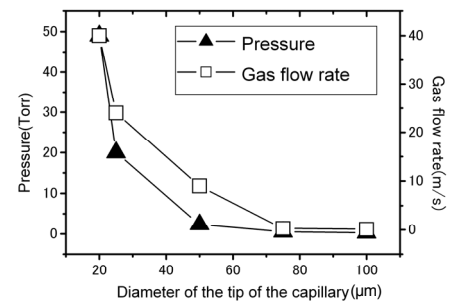


Fig. 4 Calculated pressure and gas flow rate as a function of the diameter of the tip of the capillary. (Tip diameter:  $20\mu\text{m}$ , Gas flow rate:  $0.4\text{sccm}$ )

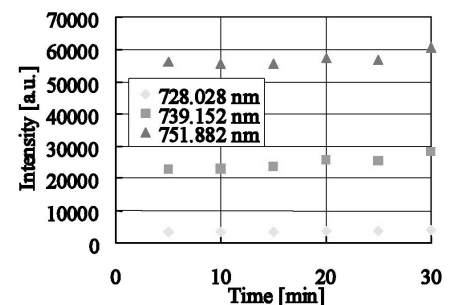


Fig. 5 Change of optical emission intensities of exited Ar with time.

ル強度と時間の関係を表すグラフである。Ar のスペクトル強度の変化はプラズマ点火後 30 分以内で±5 %に収まっている。更に内径 50 μm のキャピラリー内での Ar TEMP の発生にも成功している。

Fig. 6はN<sub>2</sub> のSecond positive systemからの発光スペクトルの実測値に計算によって求めた理論値をフィッティングしたものである。Arガスに対し4.4%の流量のN<sub>2</sub> ガスを流し、N<sub>2</sub> の 376~381 nm の範囲の発光スペクトルを計測した。このフィッティング結果によりこのTEMPのガス温度は約0.1 eV ほどであると算出された。Fig. 7は電子温度T<sub>e</sub>の算出に用いるArの五本の発光をスペクトル記録したものである。使用したスペクトルを以下に示す。

763.5 nm(4p[3/2]<sub>2</sub> → 4s[3/2]<sub>1</sub>), 430.0 nm(5p[5/2]<sub>2</sub> → 4s[3/2]<sub>2</sub>), 693.8 nm(4d[1/2]<sub>0</sub> → 4p[1/2]<sub>1</sub>), and 545.2 nm (7s[3/2]<sub>2</sub> → 4p[1/2]<sub>1</sub>)

電子温度算出に用いたアルゴンのLevel 25の励起種の収支式を以下に示す。

$$C_{7,18}N_7 + F_{20,18}N_{20} + F_{25,18}N_{25} = (F_{18,7} + C_{18,20} + C_{18,25})N_{18} \quad (1)$$

$$C_{ij} = 8\pi \left( \frac{k_B T_e}{m_e} \right)^2 \int_{u_{ij}}^{\infty} f(u) \sigma_{ij}(u) u du \quad (2) \quad F_{ij} = 8\pi \left( \frac{k_B T_e}{m_e} \right)^2 \frac{g_i}{g_j} \int_{u_{ij}}^{\infty} f(u - u_{ij}) \sigma_{ij}(u) u du \quad (3)$$

(k<sub>B</sub>: Boltzmann constant, m<sub>e</sub>: electron mass, g: statistical weight, u = e/(k<sub>B</sub>T<sub>e</sub>), f(u): Maxwellian EEDF)

C<sub>ij</sub>とF<sub>ij</sub> はそれぞれ電子衝突によるAr励起種のlevel i → j の衝突励起、level j → i の脱励起が生じる確率を表す係数である。N<sub>i</sub>はlevel iの状態にあるAr励起種の数密度である。u<sub>ij</sub>とσ<sub>ij</sub>はそれぞれLevel i → jの遷移エネルギー及び電子衝突励起に於ける衝突断面積である。以上の式に発光分光から励起種数密度を求め代入し計算を行ったところ、電子温度は約0.6 eVと算出された。ガス温度が0.1eVなので、このTEMPは電子温度がガス温度よりも遥かに高い非平衡プラズマと言える。

以上のようなプラズマ分光診断終了後、実際に酸素ラジカルのフラックスを測定した。酸素ガス流量、入力電力等のパラメータを変化させラジカルフラックスとの関係を調べた(Fig. 8)。キャピラリー先端での酸素ラジカルフラックスは最大で1.2×10<sup>19</sup>atoms/cm<sup>2</sup>·secであった(酸素ガス流量0.25sccm、入力電力8W、キャピラリー先端径20 μm)。一般的な酸素ラジカル源のフラックスは、ラジカル射出孔から数cm離れた場所で10<sup>15</sup>~10<sup>16</sup>atom/cm<sup>2</sup>·secである。本研究では局所用ラジカルビーム源の開発を目的としキャピラリー先端でのフラックスを計測したので、一般的な酸素ラジカル源と直接比較はできないが、局所的に高密度のラジカルフラックスが得られたことから、局所処理用のラジカル源としての有用性が確かめられた。

#### 4. まとめ

高真空中で使用可能なマイクロプラズマジェットを利用したラジカルビームの開発に成功し、プラズマのキャラクタリゼーション及びラジカル源としての性能を評価した。TEMPは局所的に高密度のラジカルフラックスを発生させることが可能であり、局所処理用ラジカル源として有用であると考えられる。

#### [参考文献]

- [1] L. Martinu, D. Poitras, J. Vac. Sci. Technol., A **18** (2000) 2619.
- [2] T. Ito, K. Terashima, Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 2648.
- [3] T. Ito, H. Nishiyama, K. Terashima, K. Sugimoto, H. Yoshikawa, H. Takahashi, K. Sakurai, J. Phys. D: Appl. Phys., **37** (2003) 445.
- [4] F. Imai, K. Kunimori, H. Nozoye, J. Vac. Sci. Technol., A, **13** (1995) 2508.
- [5] K. Kano, M. Suzuki, H. Akatsuka, Contrib. Plasma Phys., **41** (2001) 91.

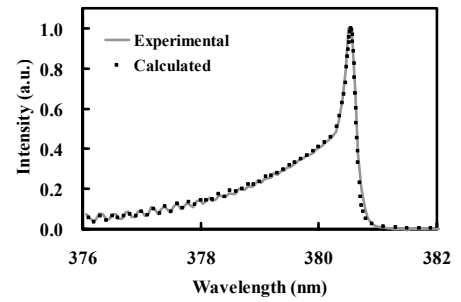


Fig. 6 Experimental and calculated spectra of the N<sub>2</sub> second positive system.

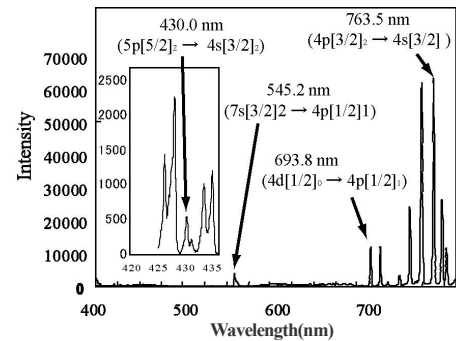


Fig. 7 Peaks in the spectrum of the Ar TEMP used to calculate T<sub>e</sub>.

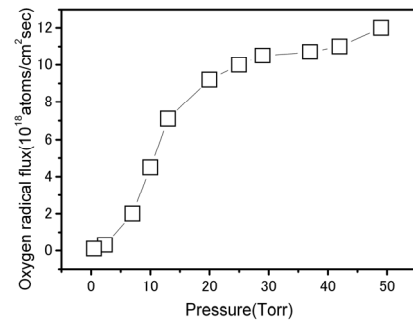


Fig. 8 Oxygen radical flux as a function of pressure. (Tip diameter: 20 μm, UHF power: 8W,)