

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成18年度

修士論文

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

2007年1月30日提出
指導教員：寺嶋 和夫 助教授



56119 : 崔 允起

目次

Chapter I 序	1
I-1 プラズマとは.....	1
I-1-1 プラズマを構成する粒子.....	2
I-1-2 代表的なプラズマパラメータ.....	2
I-1-2-1 電子温度 T_i 、イオン温度 T_e	3
I-1-2-2 デバイ長 λ_D	4
I-1-2-3 プラズマ角周波数 ω_p	7
I-1-3 プラズマ反応.....	9
I-1-3-1 プラズマ中における諸反応.....	9
I-1-3-2 プラズマと固体表面の相互作用.....	10
I-1-3-3 プラズマ材料プロセス.....	11
I-1-3-4 プラズマを利用したラジカルビーム源.....	12
I-2 マイクロプラズマテクノロジー.....	13
I-2-1 マイクロプラズマに関する動向.....	13
I-2-2 マイクロプラズマ援用型電子ビーム誘起蒸着法.....	15
I-2-3 TEMP(Thermoelectron-enhanced microplasma).....	17
I-3 本研究の目的.....	25
Chapter II 高真空環境下での TEMP の発生	26
II-1 緒言.....	26
II-2 大気圧下でのTEMPの発生.....	26
II-2-1 実験方法.....	26
II-2-2 実験結果と考察.....	30
II-3 高真空環境下でのTEMPの発生.....	31
II-3-1 実験方法.....	31
II-3-1-1 プラズマトーチの製作.....	31
II-3-1-2 高真空環境下でのTEMP発生実験の実験系.....	33

II-3-1-3	プラズマ発生部の圧力およびガラス管先端部での ガス流速の見積もり	34
II-3-2	実験結果と考察	34
II-3-2-1	プラズマ発生部の圧力およびガラス管先端部での ガス流速の見積もり	34
II-3-2-2	高真空環境下での TEMP 発生	36
II-4	まとめ	39
Chapter III	TEMP のプラズマ診断	40
III-1	緒言	40
III-2	TEMP のガス温度計測	40
III-2-1	ガス温度計測の原理	40
III-2-2	実験方法	45
III-2-3	実験結果と考察	46
III-3	TEMP の電子温度計測	49
III-3-1	CRモデル法の原理	49
III-3-2	実験方法	53
III-3-3	実験結果と考察	55
III-4	プラズマ診断のまとめ	57
Chapter IV	TEMP のラジカル源としての性能評価	58
IV-1	緒言	58
IV-2	実験手法	58
IV-2-1	QCM法の原理	58
IV-2-2	QCM測定の実験系	60
IV-3	実験結果と考察	61
IV-4	まとめ	64
Chapter V	総括	65
参考文献	66

謝辭.....68

図目次

Fig 1-1 電子温度・電子密度による種々のプラズマの分類.....	3
Fig.1-2 RF ラジカル源 (ARIOS 社、IRFS-500	12
Fig 1-3 マイクロプラズマのカテゴリ	14
Fig 1-4 近年の極微細プラズマの一例.....	15
Fig.1-5 EBID 法の概念図	16
Fig.1-6 EBID 法によって製作された三次元ナノロッド (左) と 二次元ナノリング (右) の写真.....	16
Fig.1-7 代表的な ICP トーチの概略図	17
Fig.1-8 TEMP の発生装置概略図	18
Fig.1-9 TEMP ファイバーの写真	18
Fig.1-10 0 次 Bessel 関数.....	20
Fig.1-11 Ar-760Torr-300K、中心電離率 10^{-4} 、半径 R のプラズマ維持に 必要な電子温度 T_e と電離周波数	21
Fig.1-12 必要電離量に対する同径タングステン円板より放出される 熱電子の比率.....	24
Fig.1-13 マイクロプラズマを応用したラジカルビーム源を利用した EBID 法の概略図	25
Fig.2-1 大気圧下 TEMP ファイバーのプラズマ発生部の概略図	26
Fig.2-2 450MHz の高周波電源 (日本高周波製、MMP-301)	27
Fig.2-3 プラズマ発生部の概略図とマッチング用回路図.....	28
Fig.2-4 水冷式 TEMP ファイバーと冷却器の写真	30
Fig.2-5 大気圧下での TEMP 発生の様子	31
Fig.2-6 マイクロピペットプレー (Sutter, P-2000.....	32
Fig.2-7 高真空環境下での TEMP 発生実験系	33
Fig.2-8 高真空環境下での TEMP 発生実験系	34
Fig.2-9 ガラス管先端径 100 μ m の条件で、トーチに流すガス流量と プラズマ発生部の圧力およびガラス管先端でのガス流速の関係.....	35
Fig.2-10 ガラス管先端径 20 μ m の条件で、トーチに流すガス流量と プラズマ発生部の圧力およびガラス管先端でのガス流速の関係.....	35
Fig.2-11 トーチに流すガス流量を 0.5sccm とした場合のガラス管先端と	

プラズマ発生部の圧力およびガラス管先端でのガス流速の関係.....	36
Fig.2-12 入力電力を変化させたときの TEMP の様子	37
Fig.2-13 ガラス管先端径 20 μ m、ガス流量 0.5sccm (プラズマ 発生部圧力約 60Torr)、入力電力 0.3W での TEMP 発生の様子	38
Fig 3-1 N ₂ :C ³ Π_u v' \rightarrow B ³ Π_g v'' 遷移の概念図(2nd Positive System).....	41
Fig 3-2 P, Q, R branch の理論値.....	44
Fig 3-3 N ₂ 回転準位の遷移スペクトルの理論値.....	44
Fig.3-4 ガス温度計測の実験系	45
Fig.3-5 ガス温度のフィッティング例.....	46
Fig.3-6 ガス温度の入力電力依存性.....	47
Fig.3-7 ガス温度の圧力依存性.....	47
Fig.3-8 電子温度算出に用いる励起種の遷移例.....	50
Fig.3-9 励起数密度算出に用いたスペクトル例.....	55
Fig.3-10 波長 425.9nm,426.6nm,427.2nm,430.0nm,433.3nm の スペクトルのボルツマンプロット.....	56
Fig.3-11 波長 425.9nm,426.6nm,427.2nm,430.0nm,433.3nm の スペクトルのボルツマンプロット.....	56
Fig.4-1 QCM 法の模式図	58
Fig.4-2 周波数カウンター(左)と AT カット水晶振動子(右).....	59
Fig.4-3 QCM 実験装置写真と概略図	60
Fig.4-4 QCM 測定結果例	61
Fig.4-5 QCM 測定結果の直線フィッティング	62
Fig.4-6 酸素ラジカルフラックスの圧力依存性.....	63
Fig.4-7 酸素ラジカルフラックスの入力電力依存性.....	63

I-1 プラズマとは

本研究のテーマであるプラズマについての基本的な事柄について述べる。

プラズマは物質の第四の状態と呼ばれ、多数の正イオン、電子、中性粒子が動き回っている状態である。これを簡潔に定義すると「荷電粒子と中性粒子によって構成され、集団的振る舞いをする準中性気体」と言える。さらに詳しく定義すると、以下の2つの条件を満たすとプラズマだと言える。

1. $\lambda_D \ll L$
2. N_D

λ_D はデバイ長で、 L は系の代表的な長さである。デバイ長とはデバイ遮蔽距離とも呼ばれ、異符号の粒子群が電氣的に中性を保てる最小距離をいう。デバイ長はプラズマが集団的に振舞って電氣的に中性を保つ条件を与え、それがプラズマの定義となっている。デバイ長についての詳細は後述する。系の代表的な長さとは、簡単に言い換えるとプラズマの大きさである。 N_D はデバイ球（半径がデバイ長）の中にある粒子の数である。

I-1-1 プラズマを構成する粒子

気体状態の物質が外部から高いエネルギーを得て解離・電離した状態のプラズマは、イオン、電子や励起原子・分子、ラジカルなどの中性粒子からなる。これらの粒子のうち、電子の質量は他の粒子に比べて極めて少ない。そのため、低圧条件下で発生したプラズマでは

- ① 電子は他の粒子とほとんど衝突せずエネルギー交換をほとんど行わないこと
- ② 電子の寿命が比較的短いこと

などの理由で、電子はエネルギーを得てもほとんど失わず、他の粒子との熱的平衡に達せず、高いエネルギーを持ったままである。このようなプラズマを非

平衡プラズマ（あるいはイオン・中性粒子が低温なことから低温プラズマ）と呼ぶ。

逆に大気圧下などの高圧条件で発生したプラズマでは、電界からエネルギーを得た電子とその他の重い粒子との衝突が頻繁に起こり、全体として Maxwell エネルギー分布を持つようになる。このようなプラズマを熱平衡プラズマ、あるいは単に熱プラズマと呼ぶ。

I-1-2 プラズマパラメータ

代表的なプラズマパラメータとしては、電子密度 N_e 、電子温度 T_e 、イオン密度 N_i 、イオン温度 T_i などが挙げられる。またこれらの値からデバイ長 λ_D 、プラズマ周波数 f 等が求められる。プラズマ周波数についても詳細は後述する。

一般にプラズマの密度とは電子またはイオンの数密度を指し、通常のプラズマにおいては $N_e = N_i$ である。また、プラズマ中におけるイオンと電子は別の温度分布に属し、それぞれイオン温度 T_i と電子温度 T_e をもつ。低圧では電子温度 T_e はイオン温度 T_i よりも高い事が多く、このように熱的に非平衡なプラズマをグロープラズマと呼ぶ。また大気圧中などの高圧ではイオン温度がほぼ電子温度に等しく高温で熱平衡に達しており、このようなプラズマをアークプラズマと呼んでいる。アークプラズマにおいては、熱による電離も生じるようになり、プラズマ密度もグロープラズマと比べて上昇する事となる。

そのため、プラズマの分類は電子密度 N_e と電子温度 T_e によって行うことが有効である。その一例を Fig 1-1 に示す。この図からも電子密度、電子温度による分類が有用であることがわかると同時に、多様なプラズマの存在が認められる。

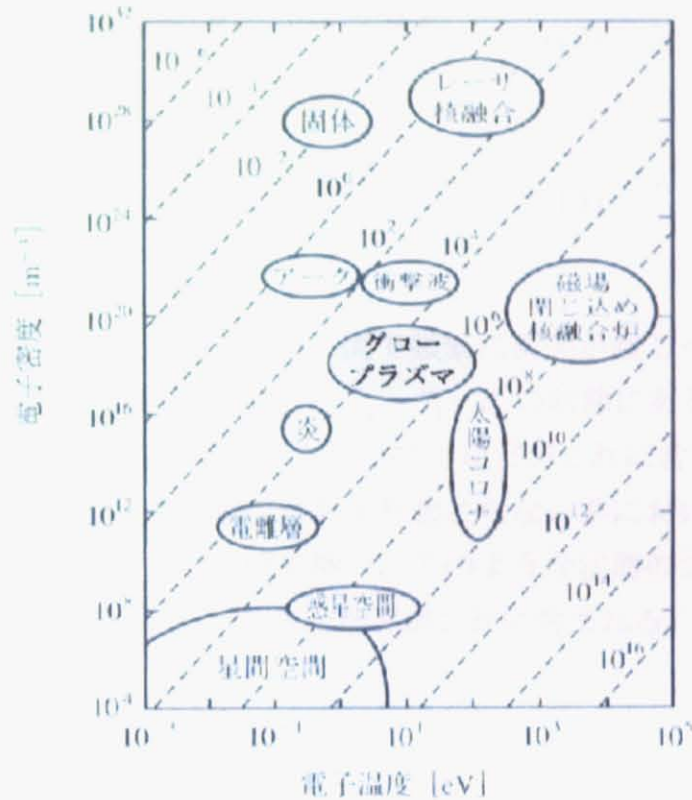


Fig 1-1 電子温度・電子密度による種々のプラズマの分類¹⁾。
 (図中の数値はデバイ長を半径とする球の中に含まれる
 プラズマ粒子数)

I-1-2-1 電子温度 T_e 、イオン温度 T_i

一般に、プラズマ中における中性粒子・イオン・電子の速度分布はそれぞれ別の Maxwell-Boltzmann 分布に従うと考えられるので、中性粒子温度 T_g 、イオン温度 T_i 、電子温度 T_e が独立して定義される。中性粒子、イオン、電子の平均 2 乗速度を $\langle v_g^2 \rangle$ 、 $\langle v_i^2 \rangle$ および $\langle v_e^2 \rangle$ 、それぞれの質量を m_g 、 m_i および m_e としたとき、 T_g 、 T_i および T_e について次式が成立する。

$$\frac{1}{2} m_g \langle v_g^2 \rangle = \frac{3}{2} k T_g \quad (1.1)$$

$$\frac{1}{2} m_i \langle v_i^2 \rangle = \frac{3}{2} kT_i \quad (1.2)$$

$$\frac{1}{2} m_e \langle v_e^2 \rangle = \frac{3}{2} kT_e \quad (1.3)$$

プラズマ中の粒子密度が高く、各粒子間で頻りに衝突が起こってエネルギーの交換が行われ、熱的平衡状態すなわち $T_e = T_i = T_e$ の状態にあるプラズマを熱平衡プラズマと呼び、大気圧中のアークプラズマなどがこれに含まれる。また、粒子密度が低いために粒子間の衝突があまり起こらない系においては、各粒子間の温度は平衡に達せず異なる値を持つ。このような状態のプラズマを非平衡プラズマと呼び、低圧グロープラズマなどがこれに含まれる。

I-1-2-2 デバイ長 λ_D

これはデバイの遮蔽距離とも呼ばれるもので、異符号の荷電粒子群が電氣的に中性とみなせる最小空間距離をいう。プラズマ中では、電子とイオンがそれぞれある運動速度を持って飛び回っている。クーロン力によって正負の電荷が引き合う力と熱運動によって離れようとする力がちょうど釣り合ったとき、正負の電荷のもつ相対的距離の平均値がほぼデバイ長に相当するものであると考えるとよい。従ってデバイ長 λ_D は、電子の運動エネルギー、すなわち電子温度 T_e が大になるほど、また電子密度 N_e が小になるほど大きくなることが予想される。

ここで λ_D の具体的な計算を行う。熱運動によってある微小空間に V なる負のゆらぎが生じたとする。この電位 V によって電子密度は減少し、イオン密度は増加する。荷電粒子の速度がマクスウェル分布にしたがうとすればその空間における電子密度 $N_e(V)$ 、イオン密度 $N_i(V)$ はそれぞれ

$$N_e(V) = N_e \exp\left(-\frac{eV}{kT_e}\right), \quad N_i(V) = N_i \exp\left(-\frac{eV}{kT_i}\right) \quad (1.4)$$

となる。ここで N_e および N_i はゆらぎがない時の電子密度及びイオン密度、 T_i はイオン温度をあらわす。 eV が kT_e 及び kT_i に比べて十分小さいとすれば、近似的に(1.4)式は

$$N_e(V) \approx N_e \exp\left(1 - \frac{eV}{kT_e}\right), \quad N_i(V) \approx N_i \exp\left(1 + \frac{eV}{kT_i}\right) \quad (1.5)$$

と書ける。揺らぎによってその空間に生ずる正味の電荷密度 ρ は

$$\rho = -eN_e(V) + eN_i(V) = \left(-N_e e + N_e \frac{e^2 V}{kT_e}\right) + \left(N_i e + N_i \frac{e^2 V}{kT_i}\right) \quad (1.6)$$

揺らぎのない場合のプラズマは $N_e = N_i$ であるので式(1.6)は

$$\rho = \left(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_i}\right) \frac{N_e e^2 V}{k} \quad (1.7)$$

となる。 ρ をポアソンの方程式に代入して

$$\nabla^2 V = \frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{N_e e^2}{\epsilon_0 k} \left(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_i}\right) V = \frac{1}{\lambda_D^2} V \quad (1.8)$$

を得る。ここで λ_D は

$$\frac{1}{\lambda_D^2} = \frac{N_e e^2}{\epsilon_0 k} \left(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_i}\right) \quad (1.9)$$

で定義される量であり、 ϵ_0 は真空中の誘電率を表す。 ϵ によって生ずる電界と電位は点対称であるので(1.8)式を球座標の r 方向成分だけであらわすと

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dV}{dr} \right) - \frac{1}{\lambda_D^2} V = 0 \quad (1.10)$$

となる。境界条件 $r \rightarrow \infty$ で $V=0$ を用いて解くと、(1.10)式の解は積分定数を C として

$$V(r) = \frac{C}{r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad (1.11)$$

と書ける。すなわち、 \square によって生ずる電位 $V(r)$ は、 r の増加とともに急激に減少する。指数関数の部分が、 e^{-1} となる位置、すなわち $r=\lambda_D$ の距離を一般にデバイ長と定義する。したがってデバイ長は(1.9)から

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k}{N_e e^2} \right)^{1/2} \left(\frac{T_e T_i}{T_e + T_i} \right)^{1/2} \quad (1.12)$$

となる。電子の運動だけを考え、イオンは無条件で追随できるものとすれば、結果的には $T_i \rightarrow \infty$ に相当するので(1.12)式は

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{N_e e^2} \right)^{1/2} \quad (1.13)$$

となる。 T_e が大になるほど、 N_e が小になるほど、 λ_D は大となる。計算の便宜

上、数値を代入して書き改めると、

$$\lambda_D(\text{cm}) = 6.90 \left\{ \frac{T_e(\text{K})}{N_e(\text{cm}^{-3})} \right\}^{1/2} \quad (1.14)$$

となる。用いる単位はそれぞれ括弧内に示してある。 λ_D は N_e と T_e のみで決まり、ガスの種類によらない。これは電荷のゆらぎがもつぱら電子の運動によって生じ、イオンの質量とは無関係であることから理解できる。

通常のグロー放電プラズマは $N_e=10^8 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 、 $T_e=10^4 \sim 10^5 \text{ K}$ の範囲内にあるので $\lambda_D=0.028 \sim 2.28 \text{ mm}$ 程度となり、半径数cmの放電管内では十分にプラズマ状態になっているとみなせる。電離層のプラズマは $N_e=10^4 \sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$ と非常に密度が小さいので、 $T_e=10^3 \text{ K}$ とすれば、 λ_D は数cmにもなる。

I-1-2-3 プラズマ角周波数 ω_e

プラズマ中で瞬間的に正または負の空間電荷が局所的に生ずると、クーロン力が働き、元の状態に戻ろうとする。戻る粒子は衝突をしない限り行き過ぎるため、結局粒子は振り子のように単振動を行う。このような荷電粒子群の周期的な振動をプラズマ振動と呼び、その角周波数をプラズマ角周波数と呼ぶ。プラズマ角周波数は電荷密度が高いほど、また粒子の質量が小さいほど大きくなる。したがって、プラズマ各周波数は電子とイオンでは異なり、質量の違いから、電子のプラズマ角周波数 ω_e はイオンのプラズマ角周波数 ω_i に比べて遥かに大きい。そのため、普通の実験ではあまり問題にならない。ここでは電子プラズマ角周波数 ω_e に絞って話を進める。

一次元モデルで考える。振動の向きを x 方向とし、厚さ L のプラズマ内で、電子群とイオン群がちょうど x だけ互いにずれたとする。すると、両端の x の電荷層によって生ずる電界の大きさ E は、電荷密度を ρ とすると

$$E = \frac{\rho}{\epsilon_0} x = \frac{N_e e x}{\epsilon_0} \quad (1.15)$$

とかける。これはプラズマ $L-x$ 中の電子に対して

$$N_e e(L-x)E = N_e^2 e^2(L-x) \frac{x}{\epsilon_0} \quad (1.16)$$

なる力を及ぼすので、 $L-x$ 中の全電子に対する運動方程式は

$$(L-x)N_e m_e \frac{d^2 x}{dt^2} = -N_e^2 e^2(L-x) \frac{x}{\epsilon_0} \quad (1.17)$$

となる。これから単振動の式

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -\left(\frac{e^2 N_e}{m_e \epsilon_0}\right)x = -\omega_e x \quad (1.18)$$

が得られる。この振動方程式の角周波数 ω_e は

$$\omega_e = \left(\frac{e^2 N_e}{m_e \epsilon_0}\right)^{1/2} \quad (1.19)$$

となり、電子プラズマ角周波数を得る。

よって電子プラズマ周波数 f_e は

$$f_e = \frac{\omega_e}{2\pi} = 0.897 \times 10^4 \sqrt{N_e (\text{cm}^{-3})} \quad (1.20)$$

となる。また、このプラズマ周波数が遮断周波数となる。

I-1-3 プラズマ反応

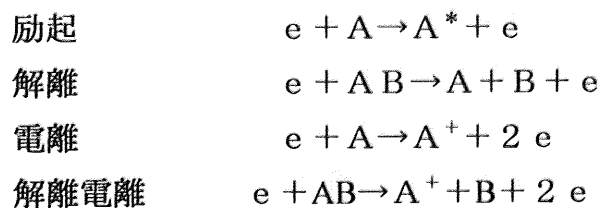
プラズマ中では、原子・分子の電離・励起と、それに伴って種々の反応が起こっている。プロセスプラズマにおいては多くの場合、これらの反応は次の3つに大別される^[2]。

- (1) プラズマ空間における反応
- (2) プラズマと固体との界面における反応
- (3) 固体内における反応

以下では I-1-3-1 で「(1) プラズマ空間における反応」、I-1-3-2 で「(2) プラズマと固体との界面における反応」「(3) 固体内における反応」についてそれぞれ簡単に触れていきたいと思う。

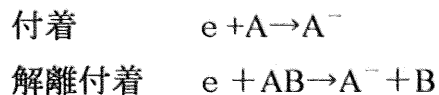
I-1-3-1 プラズマ中における諸反応

プラズマ中では電子と原子・分子が非弾性衝突により、次のような反応素過程を引き起こしている。



ここで A^* は励起粒子であり、寿命の長い準安定励起種も生成している。分子の解離により生成するラジカルはイオン、励起粒子と反応性に富んだもので、プラズマプロセスにおいて非常に重要なものとなっている。

生じた励起粒子はまたそれぞれ原子・分子と相互作用を行う。また、電子は



により負イオンを生じさせる。

一方、電子とイオンが衝突、結合して、イオンの価数が減ったり、元の中性の原子や分子に戻るといった電離現象の逆反応も起きていて、再結合と呼ばれている。プラズマを囲む容器表面上では表面再結合も起きている。再結合もまたプラズマプロセスにおいては重要な過程である。

プラズマ中ではこれらの電離、再結合などの各種反応素過程が生じていて、全体としては複雑な反応機構を形成している。

I-1-3-2 プラズマと固体表面の相互作用

プラズマ中にある固体表面は、イオン、電子、励起原子・分子、ラジカルなどの活性粒子と種々の物理的および化学的反応を引き起こしている。

・反射

- ・スパッタリング（入射粒子が表面原子との間で一連の衝突を起こして、表面近傍の原子が表面結合エネルギー以上の運動エネルギーを得て放出される。）
- ・インプランテーション（イオンは固体中に侵入して埋め込まれる。熱力学的に非平衡状態にあるために、化学的溶解度を越えた不純物濃度が実現できる。）
- ・放射線損傷（イオンや中性粒子の衝撃のほかに電子や X 線などの電磁波の照射によっても生じる。）
- ・二次電子放出
- ・反応性スパッタリング（照射イオンと固体表面原子との化学反応により低い表面結合エネルギーをもった分子種が形成され、表面温度に応じて脱離する現象。固体の温度に強く依存する。）

これらの過程は、プラズマ粒子の種類やエネルギー、固体表面の組成や構造などに強く依存しているが、うまく制御することで固体表面の分析や半導体プロセスに見られるような材料合成、表面改質に応用できる^[2]。

I-1-3-3 プラズマ材料プロセス

プラズマ反応の利点としては

- ・ 熱化学的に可能な反応であっても反応の活性化エネルギーが大きく反応速度が著しく遅い反応において、反応種がプラズマ状態で励起状態となり、活性化エネルギーを相対的に小さくして反応速度を大きくする。
- ・ 分子などが解離またはイオン化して新たに生成した種が反応種となって、熱力学的にはかなり高温でなければ不可能であった反応が、かなり低い温度においても可能となる。

などが挙げられる^[3]。

プラズマ材料プロセスは、このプラズマ反応を利用することで

- ・ (i)ドライ (ii)低温 (iii)高速という条件下での反応
- ・ 励起状態、非平衡状態を用いた新しい合成

を可能にし、今や半導体のエッチング、プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition, 化学的気相合成法)、金属の表面改質、プラズマ重合など各種材料プロセスに欠かせないツールとして多く用いられている。

またプラズマ材料プロセスは、カーボン系の非平衡物質の創製にも大きく寄与してきた。低圧気相中でのダイヤモンド薄膜の創製、フラーレンやカーボンナノチューブ創製などはいずれもプラズマプロセスにより初めて達成された。これらのカーボン物質の創製はプラズマプロセスの持つ高い非平衡性に起因している。

I-1-3-4 プラズマを利用したラジカルビームプロセス

以上にプラズマが様々な材料プロセスに用いられてきたことを述べたが、近年プラズマそのものではなくプラズマ中のラジカルのみを利用するラジカルプロセスが盛んになってきている。セラミックス系超電導薄膜、高誘電体薄膜、青色発光レーザー、新規ダイヤモンド薄膜等の実用化のために、高品位の薄膜を形成技術する技術にたいする要求が高い。従来このような薄膜の合成にプラズマを用いた薄膜合成手法が用いられて来たが、プラズマに含まれるイオン、電子等の荷電粒子が表面を叩き薄膜の特性の劣化を招くことことから新しい薄膜合成手法が求められてきた。

プラズマで問題となる荷電粒子を含まない、化学的活性の極めて高いラジカルを高強度で発生するラジカルビームを用いた薄膜合成手法^[4]は、プラズマを用いる手法の困難を回避できる、新しい薄膜手法として期待されている。



Fig.1-2 RF ラジカル源 (ARIOS 社、IRFS-500)

I-2 マイクロプラズマテクノロジー

本研究室が世界に先駆けて提唱してきた“極微細空間プラズマテクノロジー”の対象とするものは“①それ自身の大きさが微小なプラズマ(極微細プラズマ)”と“②マクロスケールプラズマの極微小領域”の二つに大別される。

I-2-1 マイクロプラズマに関する動向

現在までに人類が認識してきたプラズマの大きさは、ミリメートルからメートルスケールの実験室プラズマ(ここではマクロスケールプラズマと呼ぶ)や、自然界プラズマや宇宙プラズマのようなキロメートルから何光年にも至る巨大プラズマ(ここではスーパーマクロスケールプラズマと呼ぶ)のように肉眼で確認できる領域よりも大きな領域に広がっていた。我々のグループでは、より微小なプラズマはどのような特異的性質を持っているのか、またそのような極微細プラズマは我々の暮らすマクロな世界にどのような形で恩恵をもたらすことができるのか、という興味の下、プロセスプラズマ、宇宙プラズマ、自然界プラズマ、核融合プラズマに次ぐ第5のプラズマとして、未開拓であったマイクロスケール以下、ナノメートル領域に至る“マイクロプラズマ”の創生に着手した^[5]。

“マイクロプラズマ”と呼ばれるものも大きく二つに分けられる (Fig 1-2)。従来のプラズマをスケール則により縮小化した単純に小さなプラズマと呼べるような現在認識されている範疇のプラズマ(マイクロプラズマ)と、新規物性を伴うノーベルプラズマの2つであり、明確な区別を要する。新規物性が生じる領域は1 μm 以下のナノ空間(ナノスペース)での話であると予想され、ここでは“ナノプラズマ”と呼ぶ。現在、研究が行われているものの大半は前者の範疇であるが、ナノプラズマにこそ、新しい物理や化学など、学術的な興味が潜んでいると考えられる。

Exploration of Exotic Plasmas
in the Meso/Nanoscale World

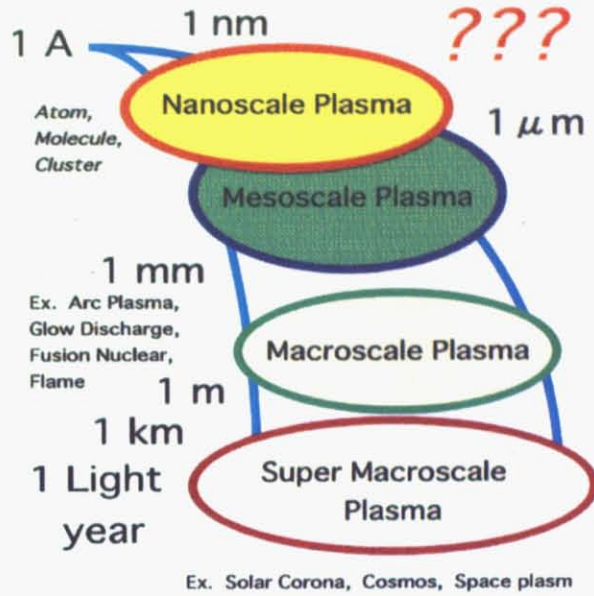


Fig 1-3 マイクロプラズマのカテゴリ^[6]

Fig 1-3 に示すように、プラズマの微細化に関する研究は DC~RF~VHF といった幅広い周波数領域に渡り精力的に進められている^[7]。PDP^{[7][8][9]}や高強度ランプ^[10]等の光源として利用や、マイクロマシンを目指した誘導結合型プラズマ (ICP) の小型化^{[11][12]}、化学、バイオ分析装置への応用^[13]、短波長光の発生も睨んだ大気圧領域で動作可能なマイクロホロー陰極を用いた発生^{[14][15]}、さらには、大気圧下での表面処理等を目指し、約 1mm 径での RF プラズマの発生^[16]も行われている。我々のグループではマイクロプラズマの工業的応用だけにと留まらず、エキゾチックプラズマへの科学的興味をひとつの動機とし、更に微細な領域である数十マイクロメートルからナノメートル領域におけるマイクロプラズマの発生に着手し、材料プロセス、分析装置への応用を進めてきた^[5]。

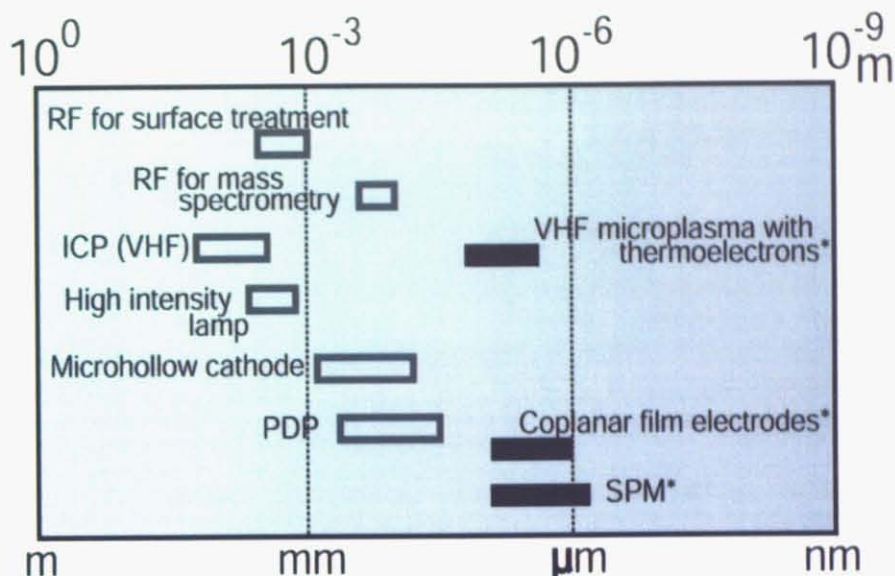


Fig 1-4 近年のマイクロプラズマの一例

I -2-2 マイクロプラズマ援用型電子ビーム誘起蒸着(EBID : Electron Beam Induced Deposition)法

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、AFM、MEM などといった各種分析用のプローブへの応用が可能な金属ナノロッド、ナノドットなどのナノ構造物質を作製する手法である。^[17] (Fig.1-5 は一般的な EBID 法の概念図である。Fig.1-6 は EBID 法によって製作された三次元ナノロッドと二次元ナノリングの写真である。)

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。当研究室では 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、プリカーサーガスに代わり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、EBID 法に適用可能なプラズマ源の開発を進めている。

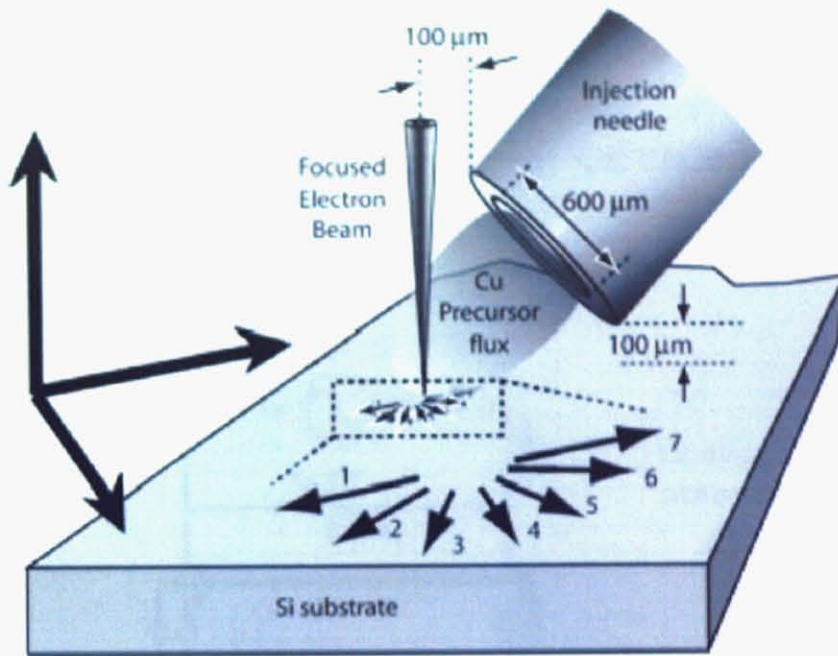


Fig.1-5 EBID 法の概念図^[17]

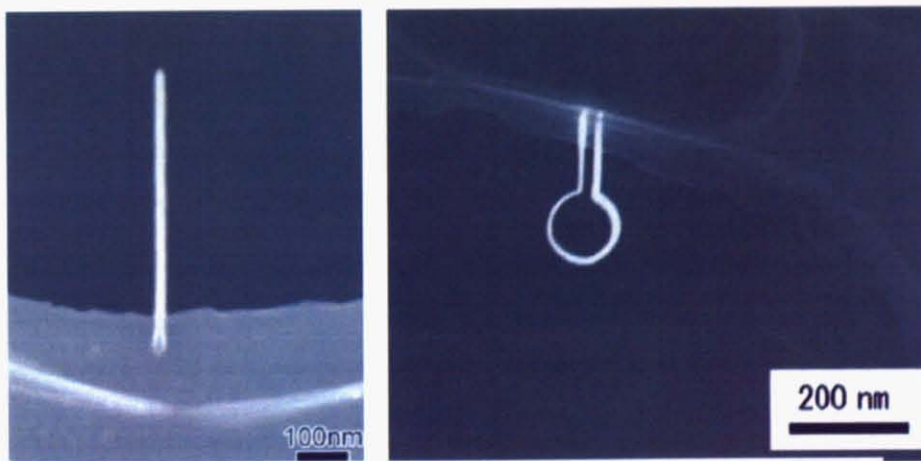


Fig.1-6 EBID 法によって製作された三次元ナノロッド (左)
と二次元ナノリング (右) の写真

I -2-3 TEMP (Thermoelectron-enhanced microplasma)

TEMP (Thermoelectron-enhanced microplasma)は当研究室で開発された、ICP(Inductively coupled plasma)の一種である。

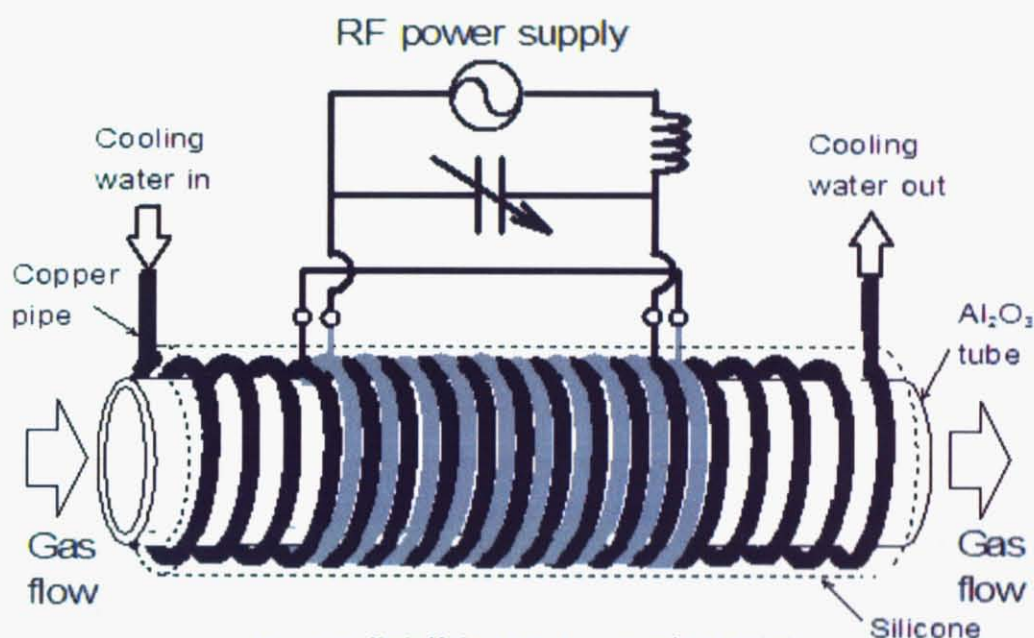


Fig.1-7 代表的な ICP トーチの概略図^[20]

Fig.1-7は代表的な ICP トーチの図である。ICP のような高周波プラズマは無電極放電であるため劣化しにくい、コンタミが少ない等の理由から様々なプラズマプロセスに応用されている。当研究室においても I-2-2 節で述べたマイクロプラズマ援用型電子ビーム誘起蒸着法において ICP の応用を進めている。

しかし、後述するように ICP の微細化には電離頻度の増加が必要とされ、そのためプラズマの維持が困難となる。そこで、電子の供給やパワーの伝搬が大きな意味を持つようになる。当研究室では管壁で失われる電子を、金属ワイヤーからの熱電子供給により補うことにより ICP の微細化に成功した。^[21]そのプラズマが TEMP (Thermoelectron-enhanced microplasma)である。

Fig.1-8 は TEMP の概略図、Fig.1-9 が実際の TEMP ファイバーの写真である。

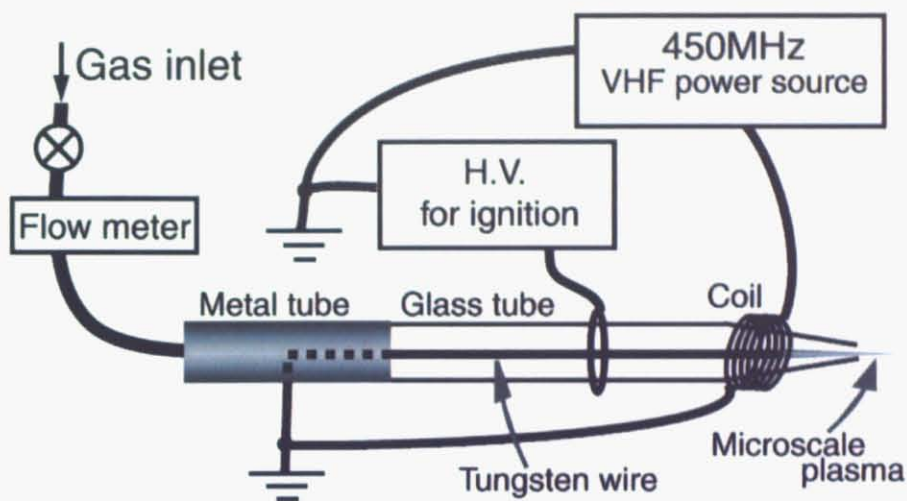


Fig.1-8 TEMP の発生装置概略図

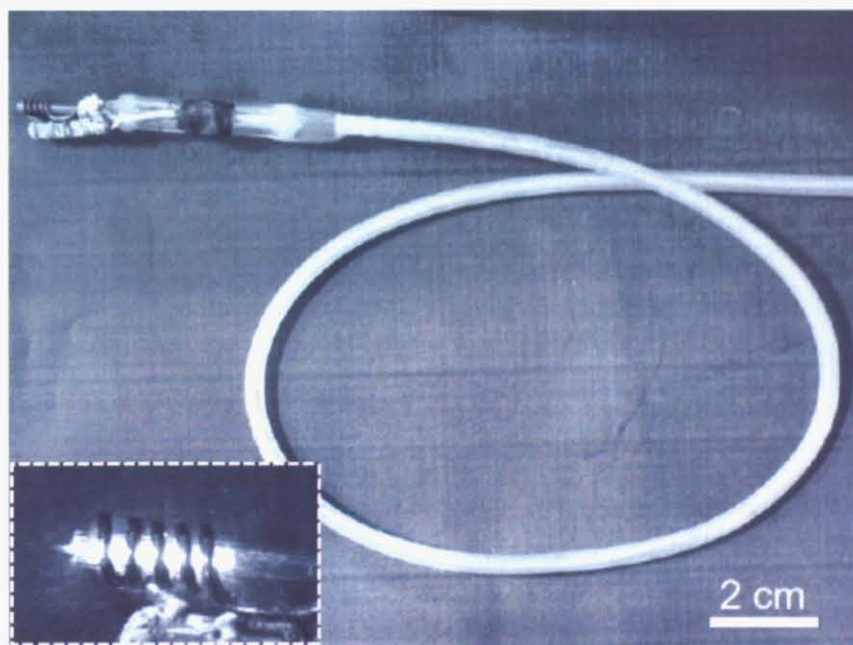


Fig.1-9 TEMP ファイバーの写真^[21]

コイルに高周波を印加するのは通常の ICP と同じであるが、コイルの中に熱電子供給用のタングステンワイヤーが挿入されている。またこのタングステンワイヤーは直流電源に接続されており、プラズマ点火時に直流電圧を印加しプ

ラズマを発生させるイグナイターとしての機能も備えている。

本章では TEMP の理論的背景について説明する。

電離周波数の要求

円筒型グローブプラズマに関して、電子密度は以下のように表される。

$$n_e = n_{e0} J_0 \left(\sqrt{\frac{z_i}{D_a}} r \right) \quad (1.21)$$

$$J_0 \left(\sqrt{\frac{z_i}{D_a}} R \right) = 0 \quad (1.22)$$

ここで、 r は中心からの距離、 R は半径、 n_e は電子密度、 n_{e0} は中心部($r=0$)での電子密度、 D_a は両極性拡散係数、 z_i は電離周波数である。

D_a はアインシュタインの関係式と、低温プラズマであることから、

$$D_a \cong \mu_i \frac{kT_e}{e} \quad (1.23)$$

と近似できる。 k はボルツマン定数、 μ_i はイオンの移動度である。

(1.21)と(1.22)における $J_0(x)$ は、Fig.1-10 に示したような0次の Bessel 関数である。ここで、電子密度 n_e は常に正であるので、 $J_0(x) \geq 0$ である。故に、(1.22)と Fig.1-10 から

$$\sqrt{\frac{z_i}{D_a}} R = 2.41 \quad (1.24)$$

を得る。

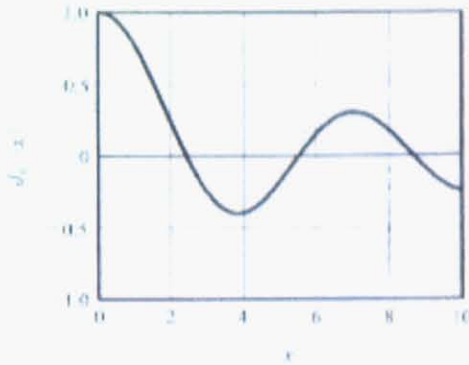


Fig.1-10 0次 Bessel 関数

また、電離の衝突断面積 σ_i を以下のように仮定すると（この近似は kT_e 付近において比較的良い近時を与える）、

$$\begin{cases} 0 < kT_e < e\phi_i & \sigma_i = 0 \\ e\phi_i < kT_e & \sigma_i = a(kT_e - e\phi_i) \end{cases} \quad (1.25)$$

電離周波数 z_i は以下のように見積もることができる。

$$z_i = n_0 a (e\phi_i + 2kT_e) \left(\frac{8kT_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{e\phi_i}{kT_e} \right) \quad (1.26)$$

ここで n_0 は中性ガス粒子密度である。

故に、(1.24)と(1.26)から以下の関係式が導かれる。(ショットキー理論^[22])

$$\left(\frac{2.41}{R}\right)^2 \mu_i \frac{kT_e}{e} = n_0 a (2kT_e + e\phi_i) \left(\frac{8kT_e}{\pi m_e}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{e\phi_i}{kT_e}\right) \quad (1.27)$$

Ar-760Torrに関しては、イオンの移動度 μ_i は $1.6 \times 10^{-4} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ と見積もられる。また、 a は衝突断面積データから $1.5 \times 10^{-21} \text{m}^2 (\text{eV})^{-1}$ と見積もった。

(1.27)から、半径 R のプラズマに対して必要な T_e と電離周波数 z_i が算出される。Fig.1-11 に中心電離率 10^{-4} 、Ar ガス 760Torr-300K のグロープラズマに関して算出した結果を示す。

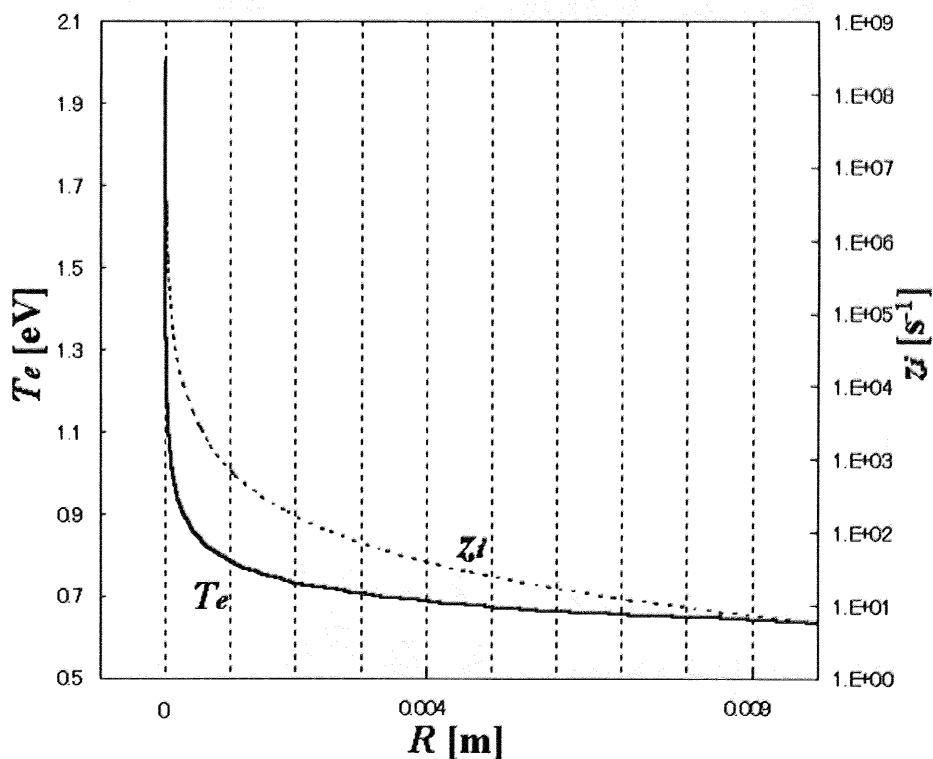


Fig.1-11 Ar-760Torr-300K、中心電離率 10^{-4} 、半径 R のプラズマ維持に必要な電子温度 T_e と電離周波数 z_i

Fig.1-11 から、プラズマの微細化 (R の小さな範囲) には、電離周波数の上昇、

それに伴う高電子温度が必要とされ、維持が困難になることがうかがえる。

このように、簡単な見積もりではあるが、電離周波数のみから見ても、マイクロプラズマの発生の困難性が示唆され、そのため、効率の良いパワー伝搬や、電子の供給等が重要となる。

パワーの伝搬

特に RF~VHF プラズマにおいては、プラズマの微細化に伴い、コイルにおいて消費されるパワーの割合が大きくなり、パワーの効率良い伝搬が必要となる¹⁾。そのため、直流抵抗、表皮効果、近接効果、自己インダクタンス、相互インダクタンス等を考慮に入れたコイル設計が必要となる。

電子の供給

プラズマの微細化に伴い、プラズマ表面での影響が大きくなるため、プラズマの維持には上記のような電離周波数の増加や電極からの 2 次電子の放出が大きな意味を持つようになる。電極からの電子供給に関しては、交流型 PDP の MgO 等、2 次電子放出係数の大きな電極材料の応用と、その開発が精力的に行われている。

しかしながら、現状では、任意条件での（高速ガス熱プラズマ、マイクロンオーダのプラズマ等）維持は不可能に近く、そのため本研究では、外部より熱電子を供給する方法を考案した。以下に簡単な見積もりをすることにより、その優位性を示す。

熱電子の効果

タングステンからの熱電子放出量は以下のように簡単に見積もることができ²⁾る。

熱電子放出量 G は、一般的に以下の式で算出される。(Richardson effect) ^[23]

$$G = \frac{AT^2}{e} \exp\left(-\frac{e\phi_w}{kT}\right) \quad (1.28)$$

A は Richardson 定数、 T は電子が放出される金属の温度、 ϕ_w は仕事関数である。タングステンに関しては、 $A=6.0 \times 10^5 \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$ 、 $\phi_w=4.54 \text{ V}$ である。

ここで、前述の Ar グロープラズマ (ガス圧力 760torr、ガス温度 300K、中心電離率 10^{-4}) の形状を、半径 R 、長さ $10R$ と仮定する。すると、プラズマの維持に必要なトータルの電離量 S_i は以下の式で見積もることができる。

$$S_i = z_i \int_0^R n_e(r) \cdot 10R2\pi r \cdot dr \quad (1.29)$$

以上の結果から、面積 πR^2 のタングステンから放出される熱電子と、 S_i の比率を、 R に対していくつかのタングステン温度について算出した結果を Fig.1-12 に示す。

例えば、Ar-760Torr、半径 $5 \mu\text{m}$ 、長さ $50 \mu\text{m}$ のグロープラズマ(中心電離度 10^{-4})を考えた際、2400K の同径円(半径 $5 \mu\text{m}$)タングステンから必要な電離 S_i に対して約 2 割の熱電子が供給可能となる。

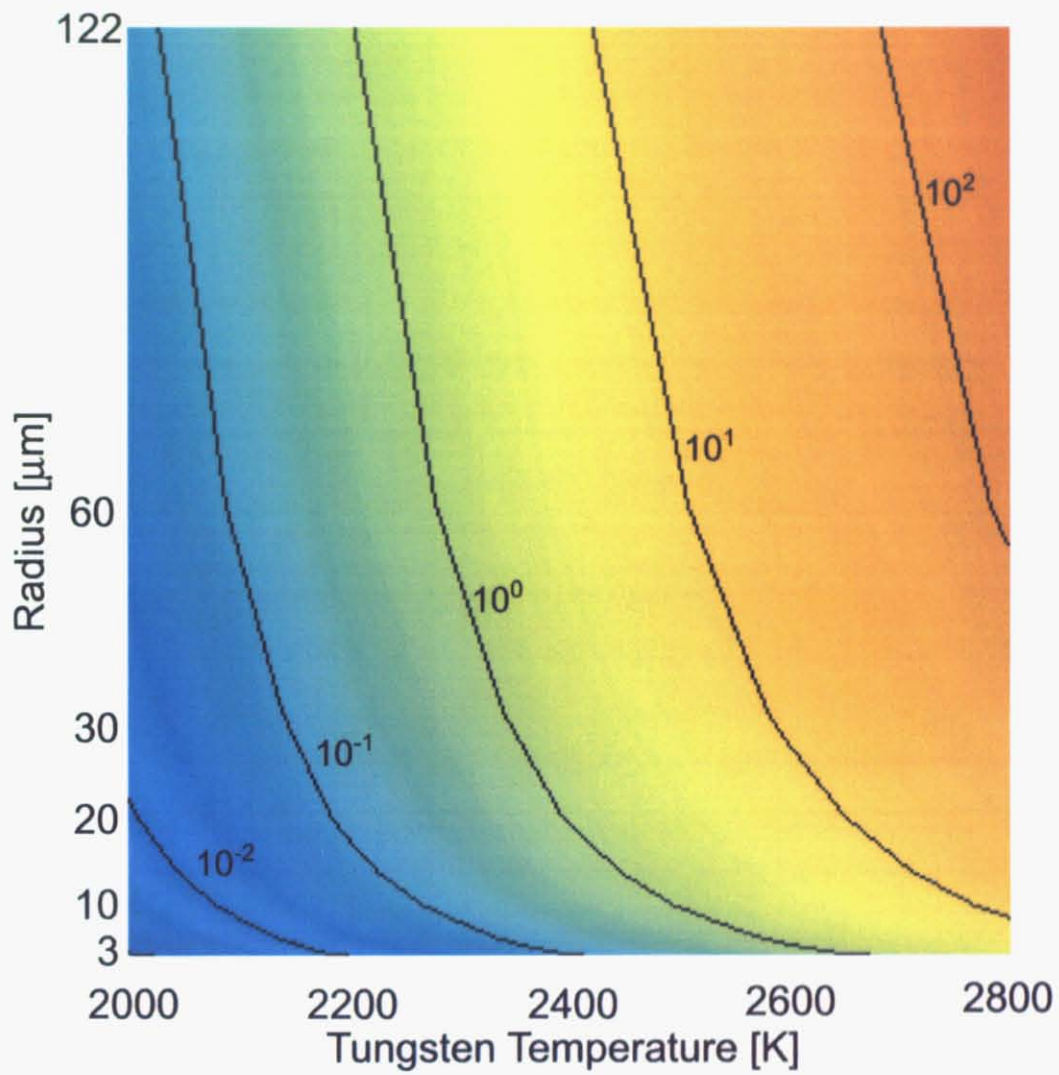


Fig.1-12 必要電離量に対する同径タングステン円板より放出される熱電子の比率^[5]

I-3 本研究の目的

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。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。

Fig.1-13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。

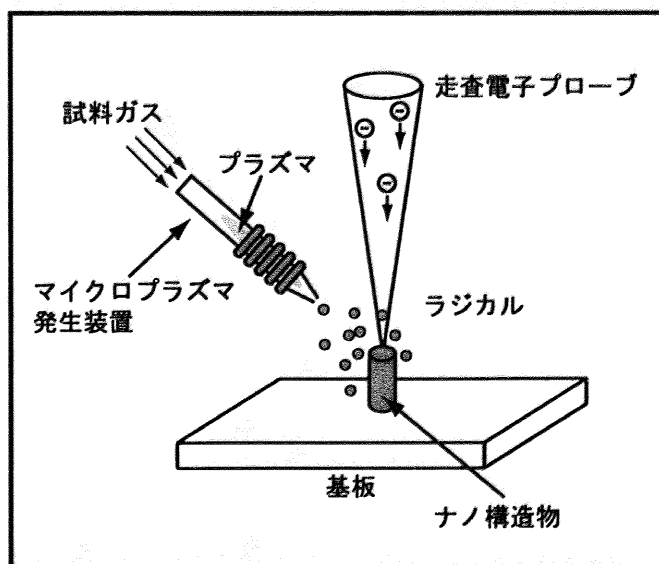


Fig.1-13 マイクロプラズマを応用したラジカルビーム源を利用したEBID法の概略図

Chapter II 高真空環境下での TEMP の発生

II-1 緒言

これまで、本研究室では大気中での TEMP ファイバーの作製に成功したことを述べた。本研究ではこの TEMP ファイバーを改良し、高真空中での発生・安定維持を可能にすることを旨とした。

II-2 大気圧下での TEMP の発生

高真空環境下での TEMP の発生に先立ち、大気圧下での発生を試みた。

II-2-1 実験方法

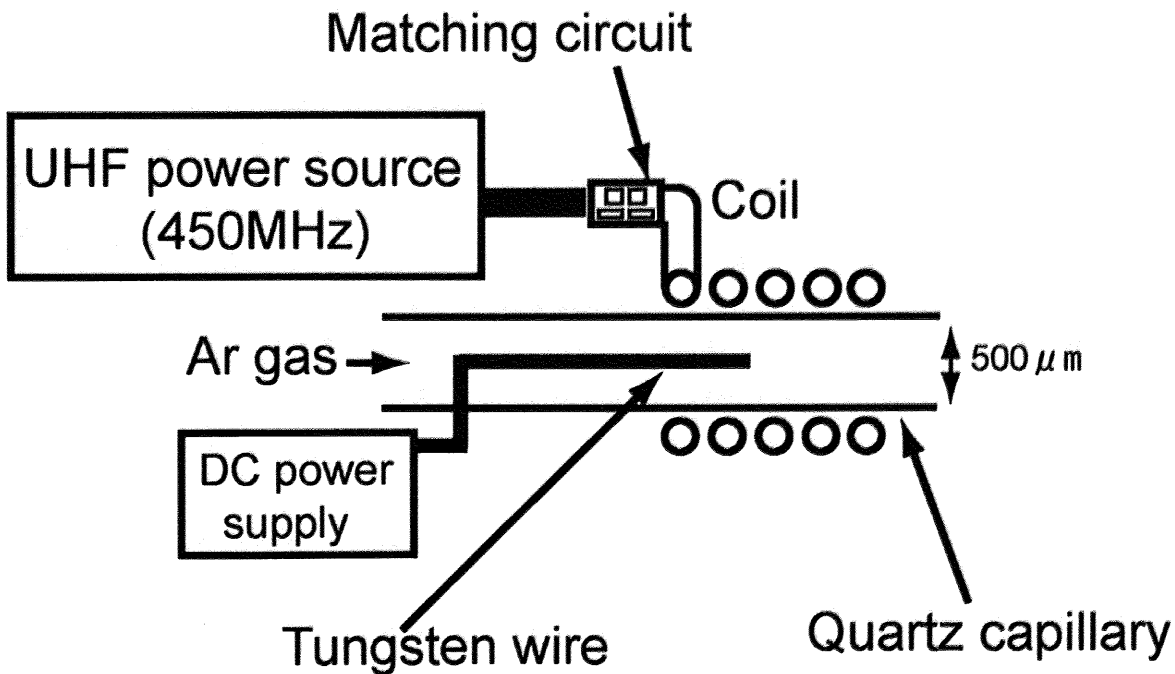


Fig.2-1 大気圧下 TEMP ファイバーのプラズマ発生部の概略図

Fig.2-1 は大気圧下で動作可能な TEMP ファイバーのプラズマ発生部の概略図である。内径 $500\mu\text{m}$ 、外径 1mm の Quartz capillary の外部に銅線のコイルが五回巻きつけられており、このコイルに 450MHz の高周波を印加することによってガラス管内にプラズマを発生させる。

ガラス管内には直径 $100\mu\text{m}$ のタングステンワイヤーが挿入されている。緒言で述べたとおりプラズマを微細化することによりプラズマ体積に対する管壁の面積が増大するために電子の損失が増大するため、プラズマを発生・維持することが困難となる。このタングステンワイヤーは DC 電源に接続されており、プラズマ点火時に 15kV の直流電圧を印加しプラズマを発生させるイグナイターとしての機能を持っており、プラズマ点火後は熱電子を供給し、プラズマの安定維持を可能とする。

コイルに 30W までの高周波を印加し、タングステンワイヤーに 15kV までの直流電圧を印加することが可能なのが、Fig.2-2 の特注の高周波電源（日本高周波製、MMP-301）である。

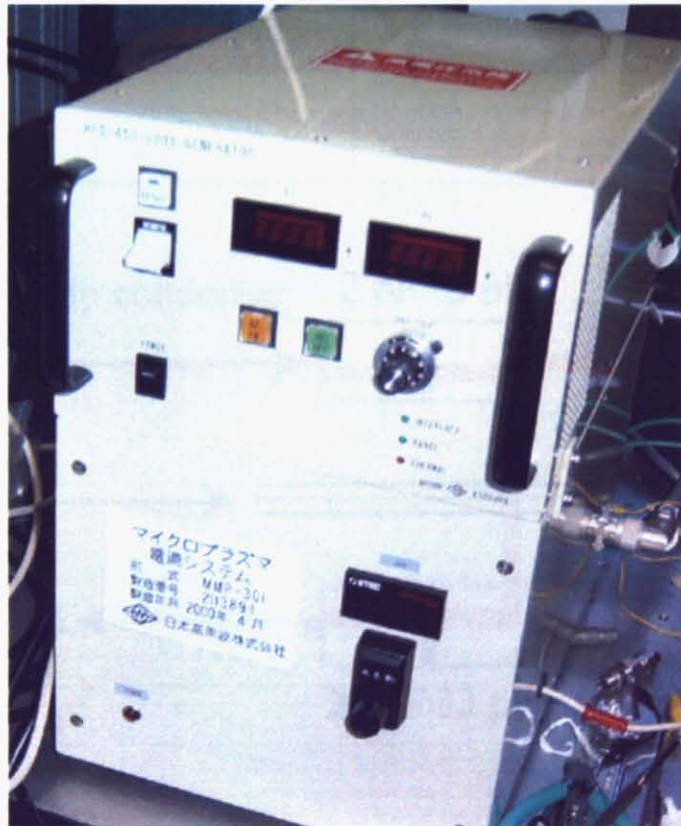


Fig.2-2 450MHz の高周波電源（日本高周波製、MMP-301）

Fig.2-3 は TEMP ファイバーのプラズマ発生部の概略図とマッチング用回路図である。TEMP は 450MHz の高周波を印加してプラズマを発生させるのでマッチング用の回路が必要である。マッチング回路はチップコンデンサ（ムラタエレクトロニクス）を用いて製作した。

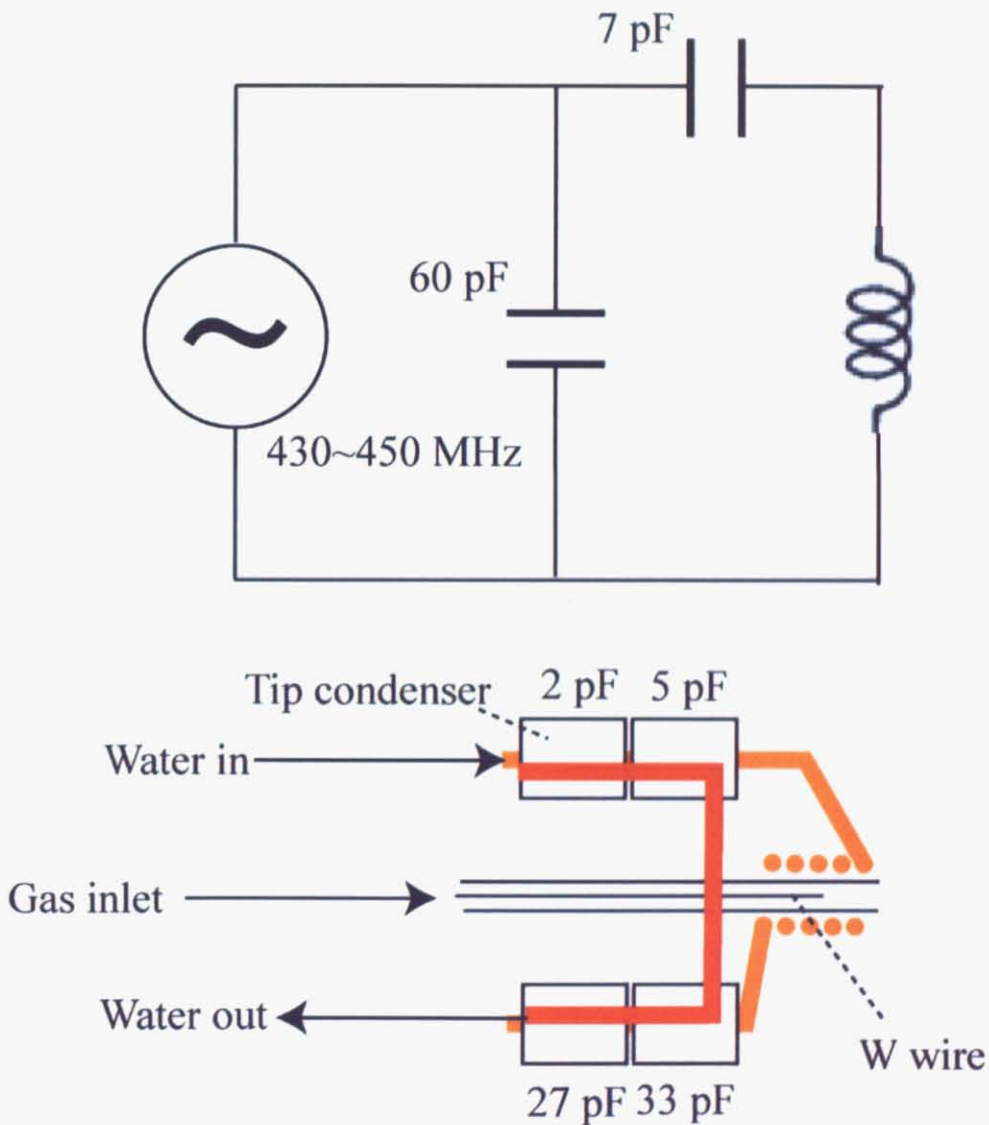


Fig.2-3 プラズマ発生部の概略図とマッチング用回路図

従来のTEMPの場合、プラズマをつけるとマッチング回路部分で温度が上昇し、共振周波数が5MHzほどずれてしまう。

高周波回路の共振周波数 f は以下の式(1)であらわされる。

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (2.1)$$

ここで L はコイルのインダクタンス、 C はコンデンサのコンダクタンスである。ここで L を一定とすると、共振周波数が $+\Delta f$ ずれて $f+\Delta f$ のときの共振周波数は

$$f + \Delta f = \frac{1}{2\pi\sqrt{L(C + \Delta C)}} \quad (2.2)$$

となる。

ここで用いたコンデンサはその温度特性が60 ppm/Kであるため(ムラタエレクトロニクスのカatalogより)、温度が ΔT 変化したときの式(2.2)は式(2.3)のように書くことができる。

$$f + \Delta f = \frac{1}{2\pi\sqrt{L(C + 60 \times 10^{-6} \times \Delta T)}} \quad (2.3)$$

ここでももとの共振周波数を450 MHzとし、 $\Delta f = -5$ MHz程度とすると、

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{1}{90} \quad (2.4)$$

となる。

式(2.1)、(2.3)、(2.4)を用いるとコンデンサ部分の温度変化 $\Delta T = 400$ °C程度

であると概算される。

そこで Fig. 2-4 に示すようにコイルに冷却水を流し、マッチング回路の温度上昇を抑えた。今回、冷却水による回路の冷却能を上昇するために外径 1 mm、内径 500 μm の Cu チューブを用いて水冷型マイクロプラズマトーチの作製をおこなった。これまでの本研究室におけるマイクロプラズマの回路と異なる点はコンデンサを効率よく冷却するためにコンデンサの上下に冷却水を流す Cu チューブを設置したことである。



Fig.2-4 水冷式 TEMP ファイバーと冷却器の写真

II-2-2 実験結果と考察

電力 : 35 W 、 Ar ガス流量 : 200~1000 sccm、冷却水流量 : 約 60 ml/min の条件で 10 分間程度のプラズマの発生が確認された (Fig. 2-5)。

この大気圧下での TEMP 発生の成功をうけ、高真空中での TEMP の発生実験を試みた。

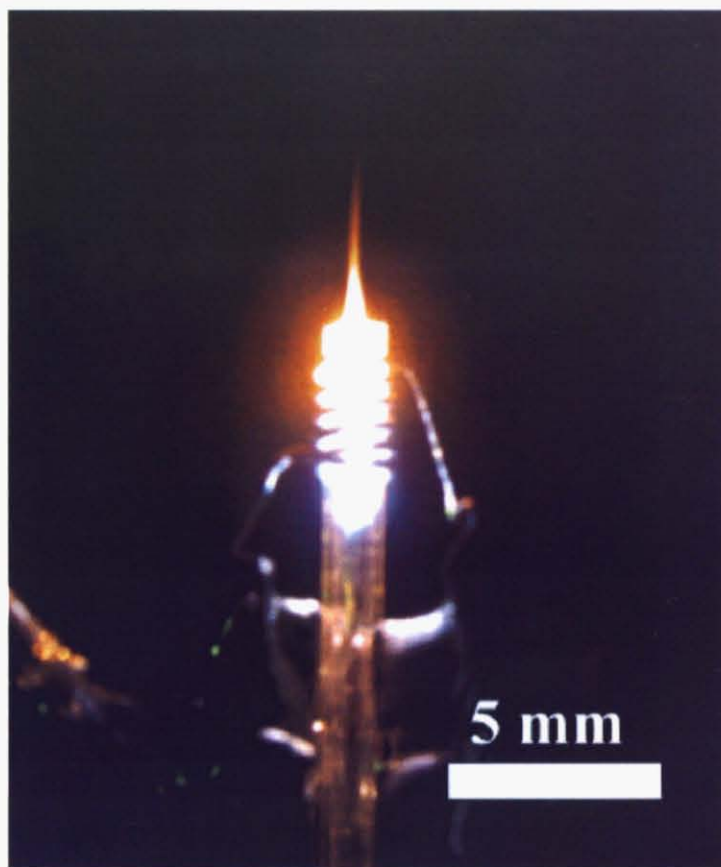


Fig.2-5 大気圧下での TEMP 発生の様子

II-3 高真空環境下での TEMP の発生

TEMP を高真空環境下で発生させるためには、プラズマ発生部の圧力を雰囲気圧力よりも高く保たなければならない。更に本研究では一般的なラジカルビーム源として用いられるプラズマの発生部圧力 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ Torr よりも高圧の数 Torr ～数十 Torr でのプラズマ発生を目指すのでプラズマ発生部の高圧化は必須である。以下にその実験手法を述べる。

II-3-1 実験方法

II-3-1-1 プラズマトーチの製作

本実験はチャンパー圧 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ Torr の雰囲気下で行うため、Fig.2-1 に描かれ

ている内径 $500\ \mu\text{m}$ のガラス管の先を絞り、プラズマ発生部を高圧に保つことを試みた。

本研究でプラズマトーチに用いたガラスチューブは、石英ガラス管を溶融し、引き伸ばすことにより先端を細く加工したものである。先端部の引き伸ばしは、マイクロピペット用のプラー(Fig.2-7, Sutter Instrument Corp., P-2000)を使用した。本研究で用いたマイクロピペットプラーは、フィラメントによる加熱法といった従来の方法と異なり、 CO_2 レーザーを使用しガラスチューブを過熱することで従来困難であった石英ガラスの引き伸ばしを可能としたものである。先端部 50nm 程度のマイクロプローブの作製も可能である。本装置は、レーザーのパワー、レーザーキャン幅、張力、レーザーOFF のタイミング (引き伸ばしスピードで制御)、冷却時間の主に5つのパラメータを制御することにより、任意形状のマイクロプローブの作製を行う。また、多段階プロセスも可能である。本研究では内径 $500\ \mu\text{m}$ のガラス管の先端を $100\ \mu\text{m}$ と $20\ \mu\text{m}$ に絞ったもの二種類を用意した。この二種類を用意した理由はチャンバーの真空度を保つ必要から流せるガス流量には限界があるので、絞りの径によってプラズマ発生部の圧力を制御しようとしたからである。

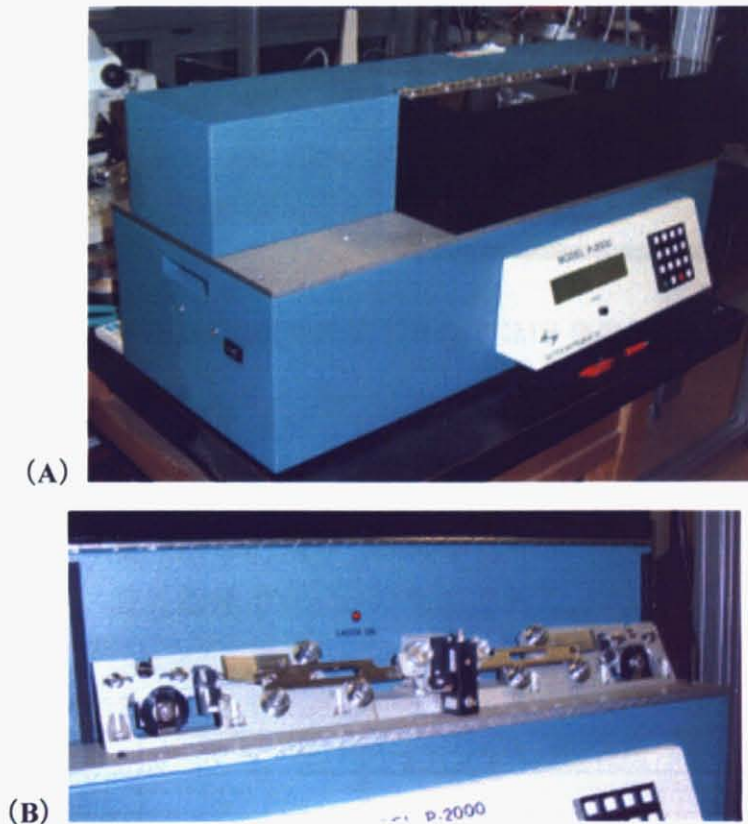


Fig.2-6 マイクロピペットプラー (Sutter, P-2000)

II-3-1-2 高真空環境下での TEMP 発生実験の実験系

Fig.2-7 は高真空環境下での TEMP 発生実験系である。

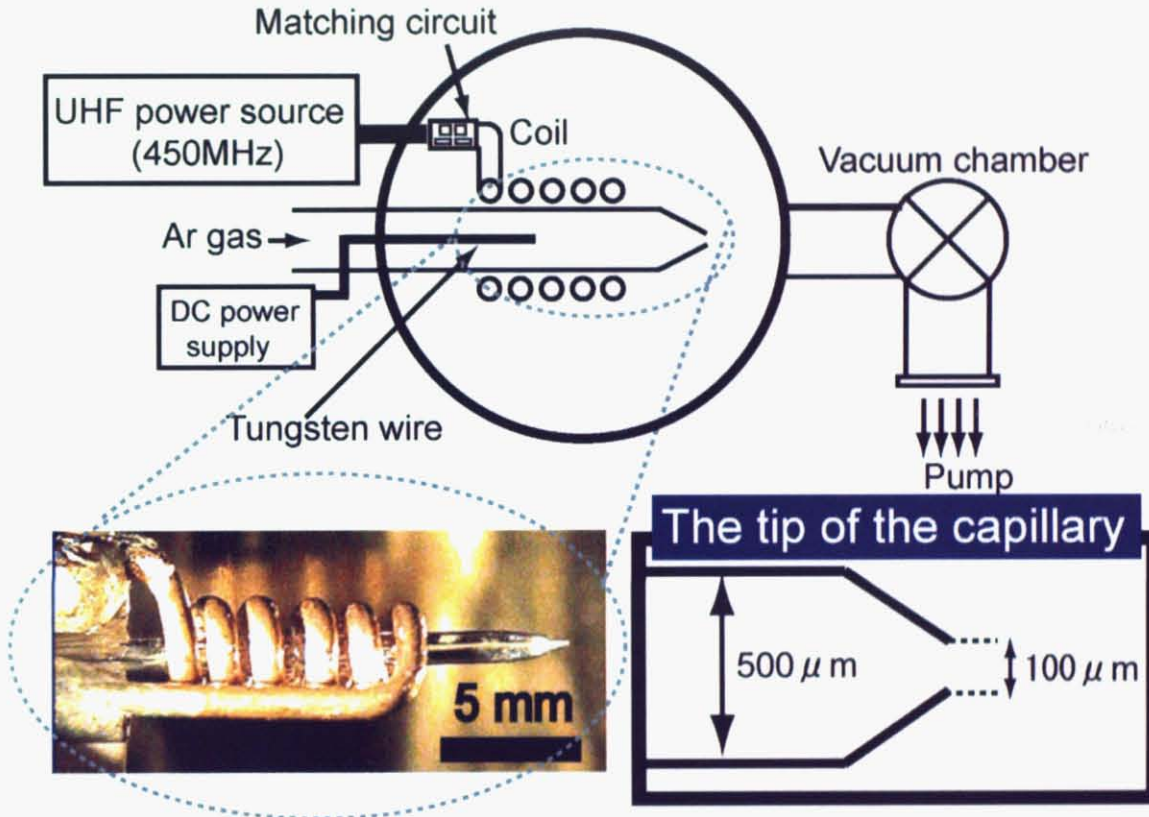


Fig.2-7 高真空環境下での TEMP 発生実験系

プラズマトーチ製作後、プラズマ発生装置を真空チャンバーに取り付けた。大気圧下での発生と同様にコイルに用いた銅管は中空になっているが、プラズマ発生システム自体の熱容量を考慮して水冷式ではなく、ガスによる冷却方式をとった。おもなプラズマ発生のパラメータを以下の Table2-1 にまとめた。この発生条件はガラス管先端径 $100\ \mu\text{m}$ のものである。

Table.2-1 プラズマ発生条件

コイル	コイル内径	キャピラリ内径	キャピラリ先端内径	周波数	Ar 流量
5回まき	$500\ \mu\text{m}$	$500\ \mu\text{m}$	$100\ \mu\text{m}$	450 MHz	$0.56\ \text{ccm}$
ワイヤ径	コイル外径	キャピラリ外径	圧力	電力	冷却ガス
$100\ \mu\text{m}$	$1000\ \mu\text{m}$	$1000\ \mu\text{m}$	$2 \times 10^{-4}\ \text{Torr}$	2.0-7 W	$300\ \text{ccm}$

II-3-1-3 プラズマ発生部の圧力およびガラス管先端部でのガス流速の見積もり

プラズマ発生部の圧力はプラズマの状態を決定する重要なパラメータである。またガラス管先端でのガス流速は、後にこの TEMP をラジカル源として使用する場合、ラジカルの輸送に影響する重要なパラメータである。しかし、どちらも実測するのは困難であるので、コンピュータシミュレーションによりこれらのパラメータを求めた。シミュレーションに使用したのは ESI 社の流体解析ソフト CFD-ACE である。Fig.2-8 はシミュレーションに用いたモデルの概略図である。二次元モデルの様に見えるが、Axisymmetry line を軸に 360° 回転し立体的な計算ができるようになっている。ポンプ性能を 70l/min とし、ガス流量、ガラス管先端径を変化させ計算を行った。計算はこのモデル内が定常状態になった時点を終了点とする。

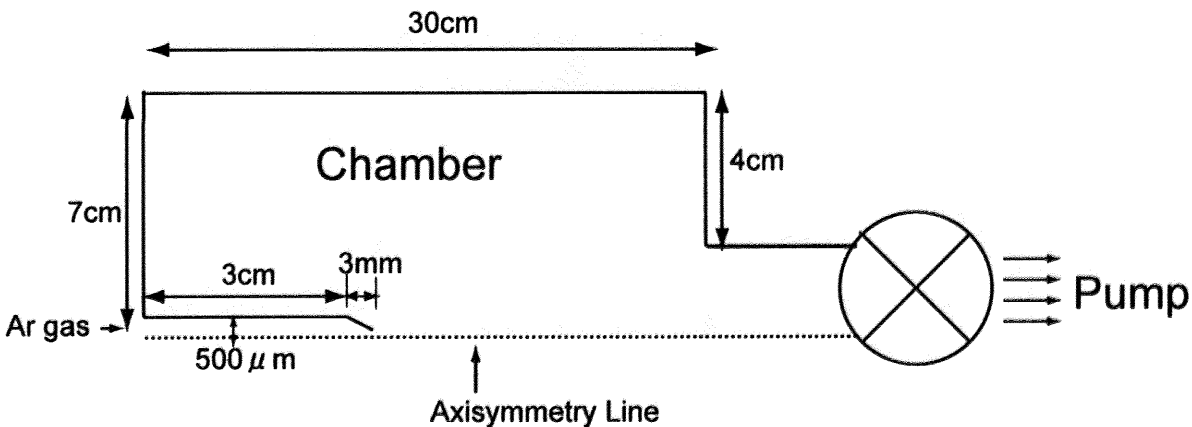


Fig.2-8 高真空環境下での TEMP 発生実験系

II-3-2 実験結果と考察

II-3-2-2 プラズマ発生部の圧力およびガラス管先端部でのガス流速の見積もり

まずシミュレーションによるプラズマ発生部の圧力およびガラス管先端部でのガス流速の結果について述べる。

Fig.2-9 はガラス管先端径 100 μm の条件で、トーチに流すガス流量とプラズマ発生部の圧力およびガラス管先端でのガス流速の関係をグラフにしたもので

ある。チャンパー圧は $8.9 \times 10^{-5} \sim 4.5 \times 10^{-4}$ Torr ほどである。圧力、ガス流速ほぼ直線状に増加している。圧力、流速ともに一般的なマクロプラズマを利用したラジカル源と同程度である。

Fig.2-10 はガラス管先端径 $20 \mu\text{m}$ の条件で、トーチに流すガス流量とプラズマ発生部の圧力およびガラス管先端でのガス流速の関係をグラフにしたものである。

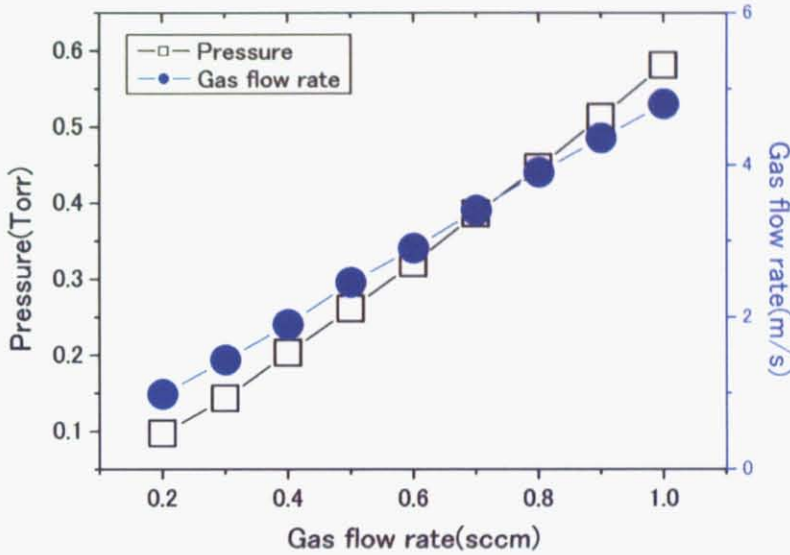


Fig.2-9 ガラス管先端径 $100 \mu\text{m}$ の条件で、トーチに流すガス流量とプラズマ発生部の圧力およびガラス管先端でのガス流速の関係

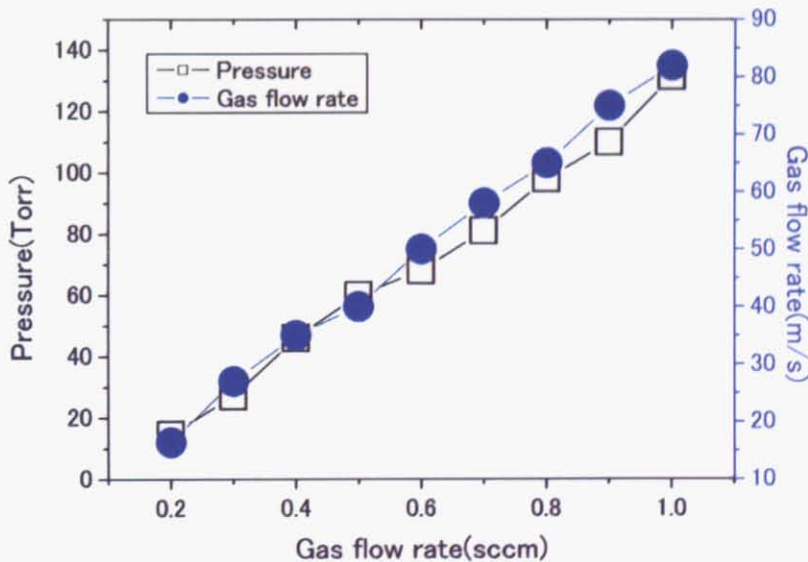


Fig.2-10 ガラス管先端径 $20 \mu\text{m}$ の条件で、トーチに流すガス流量とプラズマ発生部の圧力およびガラス管先端でのガス流速の関係

ガラス管先端径 $100\ \mu\text{m}$ と比べると圧力、流速ともに非常に高くなっている。一般的なラジカル源と比較すると圧力では三桁～四桁、ガス流速では一桁ほど高くなっている。

最後にガラス管先端径とプラズマ発生部の圧力およびガラス管先端でのガス流速の関係をグラフにしたものが Fig.2-11 である。

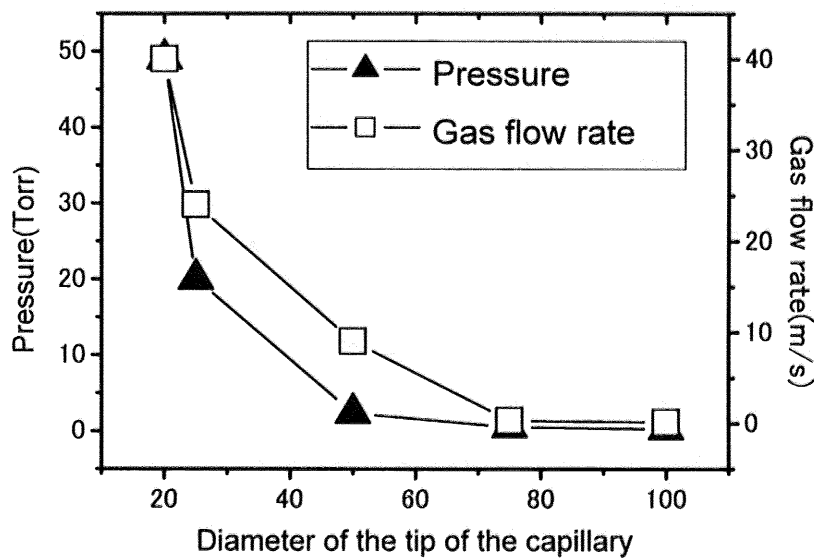


Fig.2-11 トーチに流すガス流量を 0.5sccm とした場合のガラス管先端とプラズマ発生部の圧力およびガラス管先端でのガス流速の関係

ガラス管先端径を小さくすると圧力が急激に増大する様子がみてとれる。以上のシミュレーション結果より、ガラス管先端径とガス流量を制御し、プラズマ発生部圧力とガラス管先端部でのガス流速を制御するための指針を得た。

II-3-2-2 高真空環境下での TEMP 発生

次に実際に高真空環境下で TEMP を発生させた結果について述べる。

Fig.2-12 に電力を $2\sim 7\ \text{W}$ まで変化させたときのプラズマの様子の変化について示す。実験条件は II-3-1 節の Table.2-1 に示した。電力を $6\ \text{W}$ まで増加したとき、プラズマのサイズは徐々に大きくなった。また、プラズマからの発光は電力の増加に伴い、徐々に強くなっているように見えた。また、このプラズマは最大で 3 時間の維持が確認された ($5\ \text{W}$)。

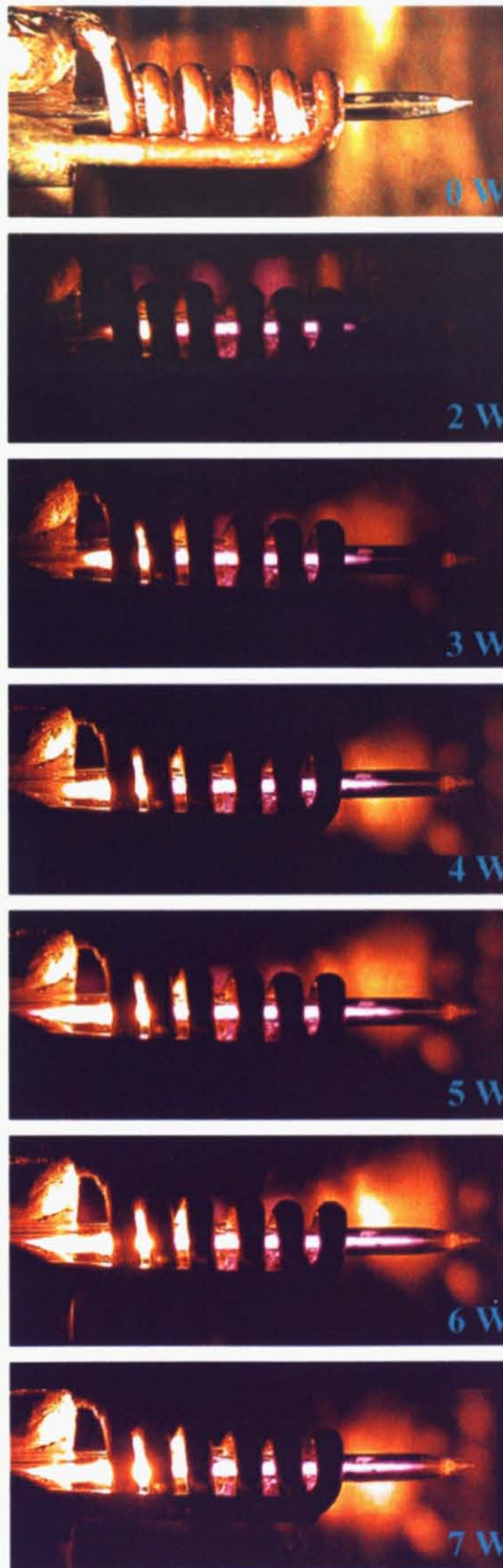


Fig.2-12 入力電力を変化させたときの TEMP の様子

ガラス管先端径 $20\ \mu\text{m}$ のガラス管でも TEMP の発生を行った。ガス流量 0.5sccm (プラズマ発生部圧力約 60Torr) で実験を行ったところ、ガラス管先端径 $100\ \mu\text{m}$ の場合の最小入力電力 2W よりも一桁小さい 0.3W でプラズマを安定維持できた。Fig.2-13 がその発生の様子である。



Fig.2-13 ガラス管先端径 $20\ \mu\text{m}$ 、ガス流量 0.5sccm (プラズマ発生部圧力約 60Torr)、入力電力 0.3W での TEMP 発生の様子

高圧化によって少ない電力でプラズマを安定維持できたことは電子と中性粒子の衝突頻度が増加したことが原因だと推測できる。

さらにプラズマの安定性を確かめるためにアルゴン励起種の発光分光測定を行った結果を Fig.2-13 に示す。波長 728.028nm 、 739.152nm 、 751.882nm の三本のスペクトルについて、その発光強度と時間の関係を示している。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 $\pm 5\%$ に収まっている。

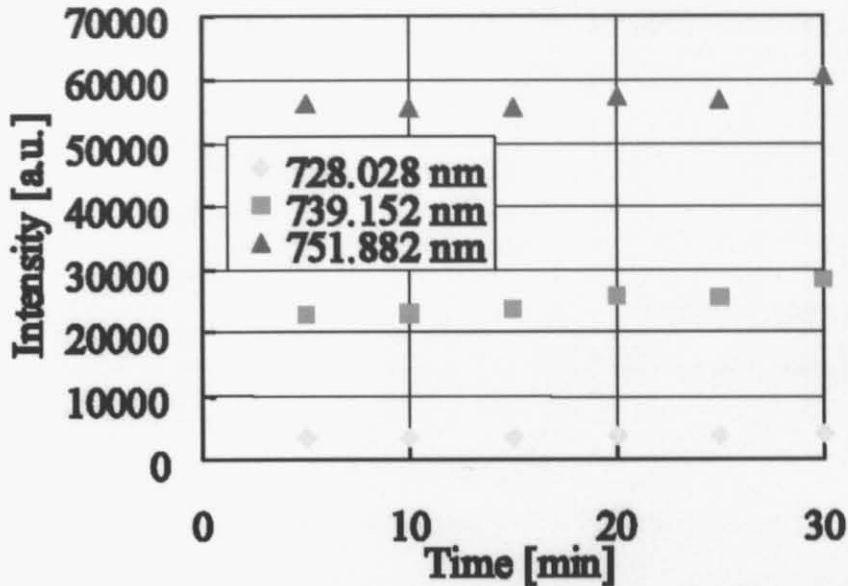


Fig.2-14 Ar 励起種の発光強度とプラズマの維持時間の関係

II-4 まとめ

Ar ガスを用いた TEMP の高真空中での発生・安定維持に成功した。さらに流体シミュレーションの結果より、キャピラリー先端径 $20\ \mu\text{m}$ のプラズマトーチでは 0.5sccm という僅かなガス流量で、プラズマ発生領域の内圧を 60Torr 、キャピラリー先端での流速を 40m/s とすることが可能であることがわかった。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}Torr 以下、流速は数 m/s ほどである。TEMP では酸素ラジカル等の数百 μsec の寿命を持つラジカルならば、数 mm ～数 cm の生存距離を得ることになる。プラズマを微細化することによって、プラズマ発生部から反応場へと多くのラジカルを輸送することが可能であると言える。

Chapter III TEMP のプラズマ診断

III-1 緒言

プラズマを材料プロセスに応用するにあたって、プラズマの特性を把握することは重要である。本章ではプラズマの主要パラメータであるガス温度と電子温度の測定について述べる。

III-2 TEMP のガス温度測定

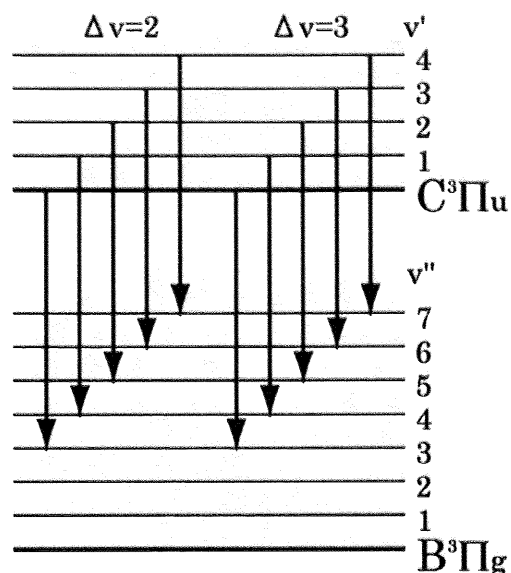
プラズマサイズが大きい場合は、熱電対をプラズマに挿入して直接ガス温度を求めることができるが、本研究で用いた TEMP のサイズでは熱電対を挿入することによってプラズマの状態が変化してしまう。よってプラズマに影響を及ぼさないようなガス温度測定法が求められる。

そこで本研究では発光分光法によりガス温度を測定した。

III-2-1 ガス温度測定の実理^[24]

まずガス温度の測定の実理について述べる。本研究では、窒素分子のエネルギー準位の遷移 $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ による発光から窒素の回転温度を測定し、大気圧では回転温度と並進温度が平衡であるとみなせることから、窒素の回転温度をガス温度と近似している。

$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ の遷移は、多数の振動準位遷移の集合である。振動準位の遷移は $C^3\Pi_u v' \rightarrow B^3\Pi_g v''$ と表され、2nd Positive System と呼ぶ。Fig3-7 に 2nd Positive System の概念図を示す。

Fig 3-1 $N_2 : C^3\Pi_u v' \rightarrow B^3\Pi_g v''$ 遷移の概念図(2nd Positive System)

振動準位はさらに回転準位に分かれている。回転準位と電子のエネルギー遷移を含めると、エネルギー遷移は $C^3\Pi_u n' v' J' \rightarrow B^3\Pi_g n'' v'' J''$ と表される。この遷移確率を A とすると

$$A \propto \nu^3 q_{v'v''J'J''}$$

と表される。 ν は準位間の振動数の変化分である。 q はフランク・コンドン因子と呼ばれる数で、振動準位、回転準位それぞれのバンド強度変化量の積を表す。

各準位の粒子の分布密度を $N_{n'v'J'}$ とすると、

$$N_{n'v'J'} = N_n \times \frac{\exp(-E_{VIB} / kT_{VIB})}{Q_{VIB}} \times \frac{\exp(-E_{ROT} / kT_{ROT})}{Q_{ROT}}$$

とあらわされる。

E_{VIB} , E_{ROT} はそれぞれ振動、回転エネルギーを表し、

$$E_{VIB} = hcG_{n'}(\nu'), \quad E_{ROT} = hcF_{\nu'}(J')$$

となる。(G, Fは各振動・回転エネルギーの波数)。 Q_{VIB} , Q_{ROT} は各エネルギーの分配関数である。

また一般的に原子や分子の遷移による発光の強度は、粒子密度、遷移確率、遷移エネルギーの積であるので、発光強度 $I_{\nu'}$ は以下の式で表される。

$$I_{\nu'} = C\nu'^4 q_{\nu' \nu'' J' J''} N_{n'} \times \frac{\exp(-hcG_{n'}(\nu')/kT_{VIB})}{Q_{VIB}} \times \frac{\exp(-hcF_{\nu'}(J')/kT_{ROT})}{Q_{ROT}}$$

Cは定数である。

次に回転量子数の選択則について考える回転量子数の変化を ΔJ とすると、許される遷移は $\Delta J = -1, 0, +1$ (それぞれ P branch, Q branch, R branch と呼ばれる。) である。他の遷移は禁制遷移となる。各分岐の波数 ν は

$$P: \nu_p = \nu_0 - (B'_v + B''_v)J'' + (B'_v - B''_v)J''^2$$

$$Q: \nu_q = \nu_0 + (B'_v - B''_v)J'' + (B'_v - B''_v)J''^2$$

$$R: \nu_r = \nu_0 + 2B'_v + (3B'_v - B''_v)J'' + (B'_v - B''_v)J''^2$$

となり、バンド強度 S は

$$P : S_p = 6(J' + 1) - 10 / (J' + 1)$$

$$Q : S_q = 10 / J' + 10 / (J' + 1)$$

$$R : S_r = 6J' - 10 / J'$$

と表される。回転エネルギー F は

$$F = B'_v J'(J' + 1)$$

となる。窒素分子の $C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$ の振動エネルギー準位(0,2)間の遷移の場合、 $\nu_0 = 26288(\text{cm}^{-1})$, $B'_v = 1.8154(\text{cm}^{-1})$, $B''_v = 1.5925(\text{cm}^{-1})$ である。

以上のことから各分岐の波長 $\lambda_{n',v',j',j''}$ 、発光強度 $I_{n',v',j',j''}$ が求められる。そこで各バンドについて、フォークト分布を仮定すると $I(\lambda)$ は

$$I(\lambda) = I_{n',v',j',j''} \left((1 - M) \exp \left[- \left(\frac{\lambda - \lambda_{n',v',j',j''}}{FWHM} \right)^2 4 \ln 2 \right] + M \frac{1}{4(\lambda - \lambda_{n',v',j',j''} / FWHM)^2 + 1} \right)$$

と表される。M=0 のときがガウス分布であり、M=1 のときがローレンツ分布である。これを P branch, Q branch, R branch の全てについて足し合わせる事により、各回転温度でのスペクトルの分布を算出することができる。Fig 3-2 がそれぞれの分岐の概略図である。

M=0, FWHM=0.165 での窒素分子の回転準位の遷移スペクトルの理論値を回転温度 300K から 600K までグラフにしたものが Fig 3-3 である。

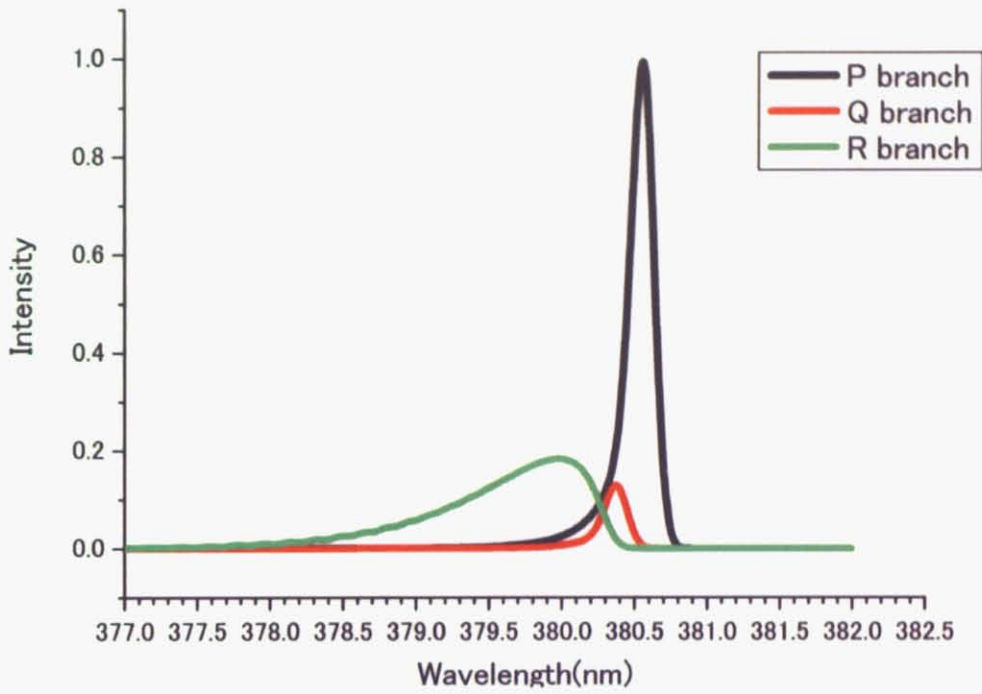


Fig 3-2 P, Q, R branch の理論値

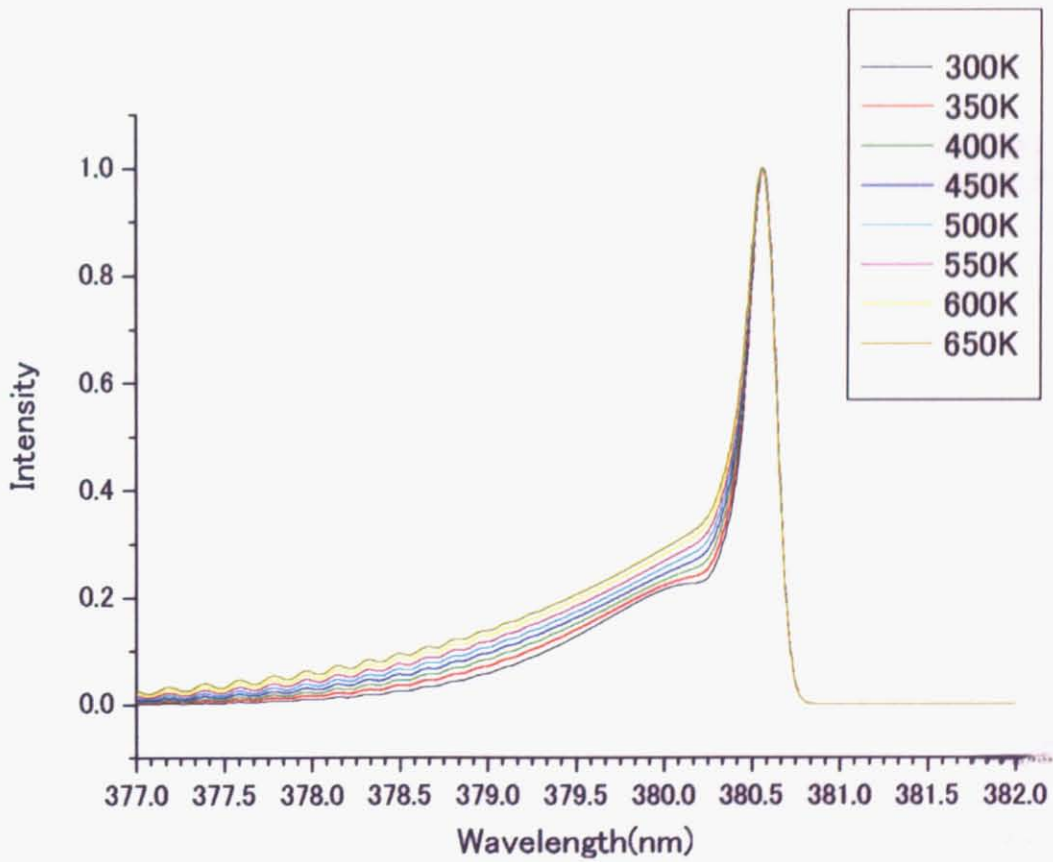


Fig 3-3 N₂ 回転準位の遷移スペクトルの理論値

III-2-2 実験方法

Fig.3-4 にガス温度計測の実験系を示す。Chapter II で高真空環境下での TEMP 発生の実験系とほぼ同じであるが、プラズマトーチを挿入しているポートと別のポートから分光計測用のファイバーを挿入している。

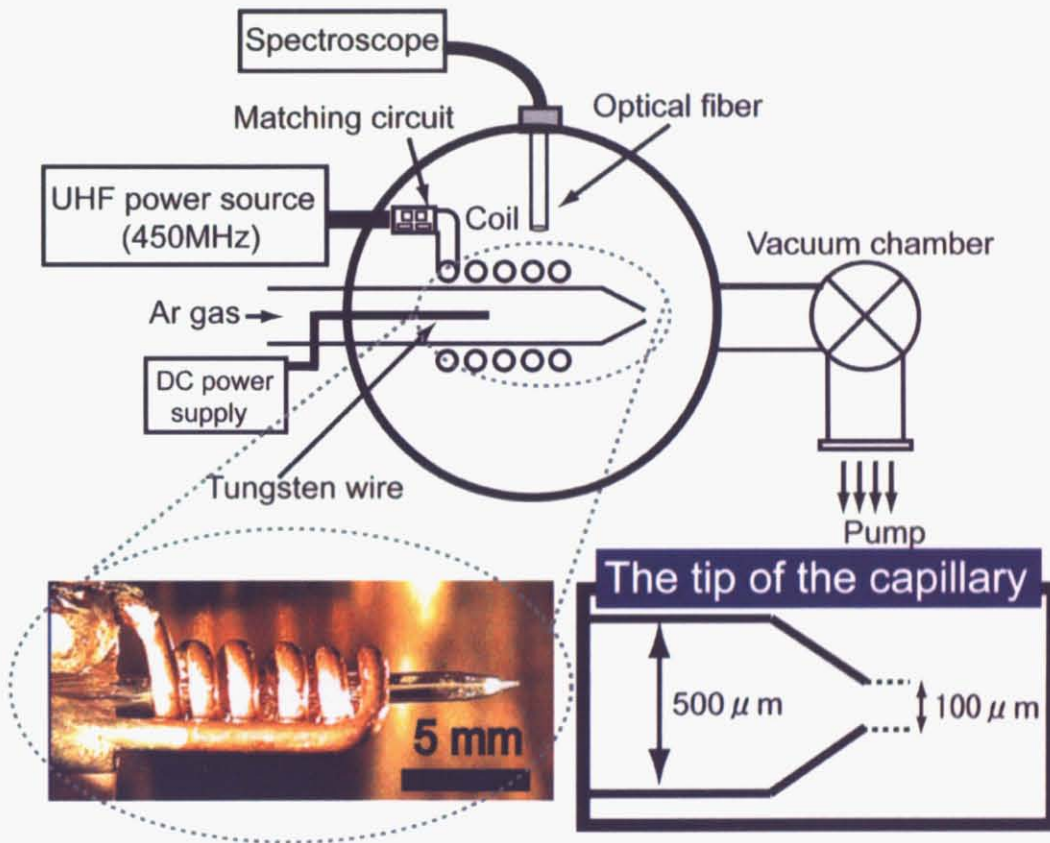


Fig.3-4 ガス温度計測の実験系

Ar ガスに微量の N_2 ガスを流し、ガス温度の測定を行った。ガラス管先端径 $100\ \mu\text{m}$ のキャピラリーでは電力を変化させ、ガス温度の電力依存性を測定した。さらにガラス管先端径 $20\ \mu\text{m}$ のキャピラリーでは微量のガス流量の変化でプラズマ発生部の圧力を変化させることができるので、ガス流量を変えガス温度のプラズマ発生部圧力依存性を測定した。

それぞれの条件を Table.3-1 にまとめた。

条件 1 Table.3-1 プラズマ発生条件

キャピラリ先端内径	チャンバー圧	電力	Ar 流量	N ₂ 流量
100 μ m	2.0×10^{-4} Torr	3-7W	0.56sccm	0.026sccm

条件 2

キャピラリ先端内径	チャンバー圧	電力	Ar 流量	N ₂ 流量
20 μ m	2.0×10^{-4} Torr	5W	0.2-0.5sccm	Ar の 5%

III-2-3 実験結果と考察

Fig.3-5 に条件 1 のもと 3 W で発生させたプラズマのスペクトルと、ガス温度の算出に用いた N₂ スペクトルの理論値によるフィッティングの結果を示す。このときの N₂ の回転温度 (≒ガス温度) は 1040 K (FWHM: 0.16 nm) であった。Fig.3-6 に測定したプラズマのガス温度の電力依存性を示す。電力を増加 (3~7 W) するにしたいがい、ガス温度は 180 K 程度増加した。プラズマ中に導入された電力は電力の増加にしたいがいプラズマサイズの増加、各温度の上昇に寄与していることが確認された。

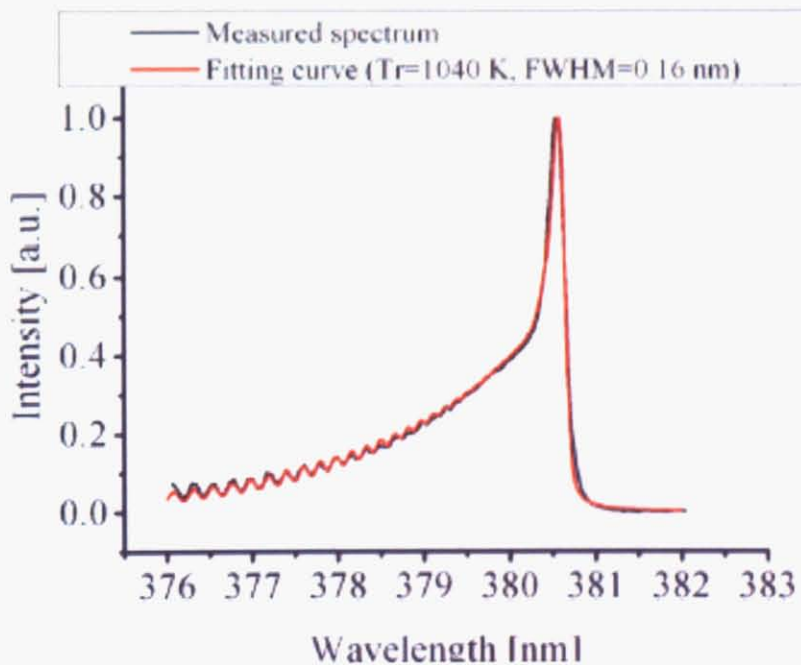


Fig.3-5 ガス温度のフィッティング例

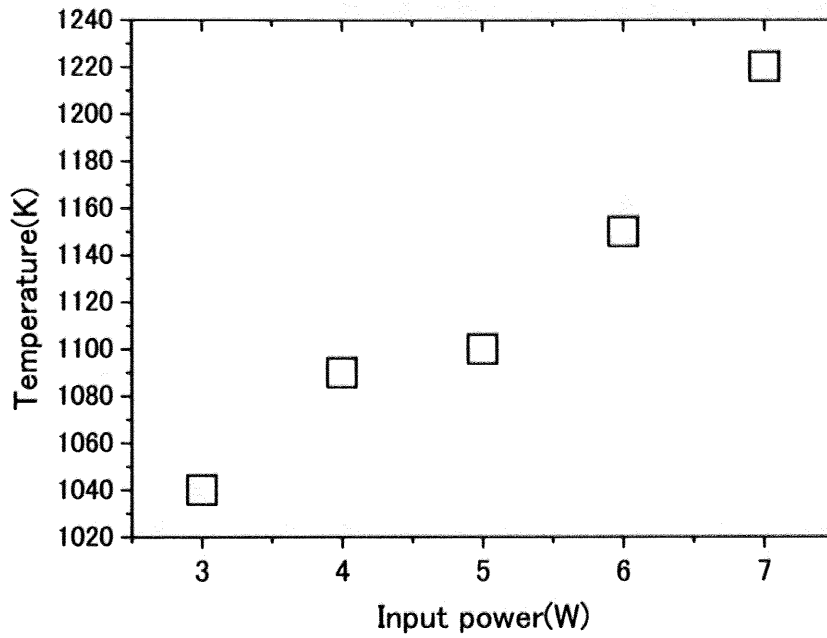


Fig.3-6 ガス温度の入力電力依存性

条件 2 のもとで測定されたガス温度の圧力依存性を Fig.3-7 に示す。

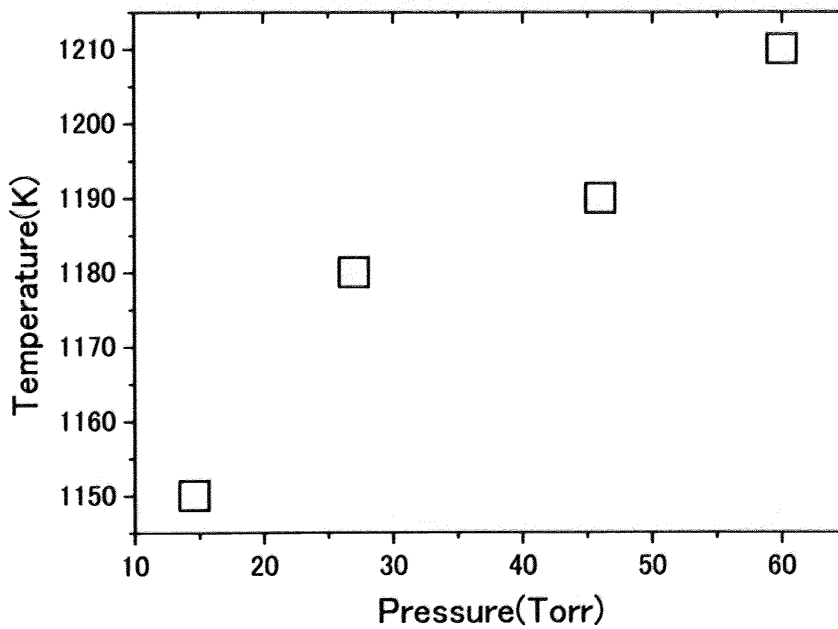


Fig.3-7 ガス温度の圧力依存性

TEMP はガス温度 1000K であることが明らかになった。一般的なマクロ ICP のガス温度が数千 K から一万 K 以上であることを考えると、かなり低温であると言える。これはプラズマの微細化に伴い、熱容量の低下、ガラス管壁などのインターフェースの影響増加による熱の逃げの増加、またガラス管壁とイオンの相互作用によってイオンが十分に加速されないといった理由が推測できる。

III-3 TEMP の電子温度測定

マクロプラズマの電子温度測定においては、ラングミュアプローブ法等の直接プラズマ中にプローブを挿入する方法が用いられるが、マイクロプラズマの電子温度測定においては、プラズマへの擾乱が大きいプローブ系の測定方法を用いることは難しい。現在もっとも精度が高いと考えられるのはレーザートムソン散乱だが、装置が高価であること、低電子密度だと測定が困難になることがネックとなっている。そこで発光分光による測定が重要になってくる。発光分光による測定にはコロナモデル法という一般的な方法があるが、本研究で用いている TEMP はコロナモデルとかなり異なるために実際の電子温度とかなりずれが生じる可能性がある。そこで本研究では、より高精度で電子温度を求めることができる CR モデル法を採用した。

III-3-1 CR モデル法の原理

CR モデル法とはプラズマ中の Ar 励起種のあるレベルでの励起・脱励起のレート方程式をたて、そこから電子温度を求める方法である。コロナモデルとことなりプラズマの状態すべてを仮定するのではなく、あるレベルにおいて Ar 励起種 65 レベル全てのからの励起・脱励起から主要な励起を選択し、その準位からの収支のみを計算するのでコロナモデルよりも実際のプラズマの状態を反映させることができる。また計算の仮定において、高励起準位においては LTE 状態が成立していることも仮定している。

もともと CR モデルとは、プローブ等で電子温度・電子密度を測定し、そこから各励起準位の励起数密度を求める方法であったが、逆に発光分光により励起数密度を求め、そこから電子温度・電子密度を求める方法が開発された^{[26][27][28][29]}。この手法は Ar をプラズマガスとしたマクロ ICP ジェットの再結合領域に適用され、ラングミュアプローブによる測定結果と高い類似性を示した。マイクロプラズマに適用された例はまだ存在しないが、本研究で用いたマイク

ロプラズマが ICP ジェットであり、プラズマのサイズそのものは異なるものの、その励起構造は似ていると判断し適用した。この手法を適用する最大のメリットは発光分光測定であるためプラズマへの擾乱がなく、測定が簡便であることである。以下に CR モデル法の原理を述べる。

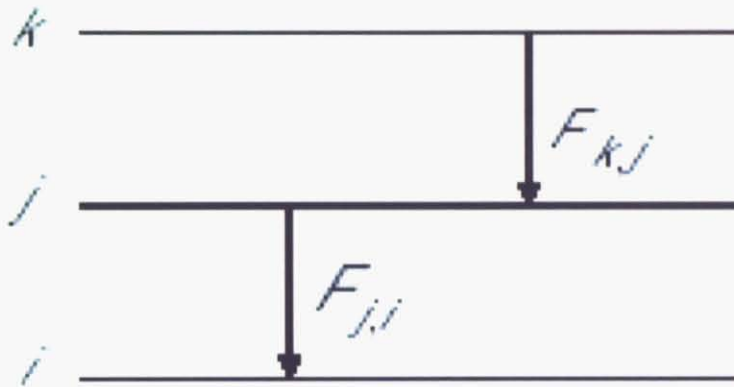


Fig.3-8 電子温度算出に用いる励起種の遷移例^[25]

Fig.3-8はAr励起種のあるレベルjでの励起・脱励起の単純なモデル図である。このレベルjでの収支式は以下のようにかけることが知られている

$$F_{k,j}N_k - F_{j,i}N_j = 0 \quad \dots(3-1)$$

F は脱励起係数、 N は励起数密度である。脱励起係数は電子温度の関数である。よって N を発光分光により求め、この式に代入して解けば電子温度が求まる。この系では励起種の自然輻射による遷移は考慮にいれていないので、自然輻射の少ない準位について計算を行う必要がある。

・本実験におけるモデル設定

以下の Table.3-2 が本実験において用いた Ar 励起種の主要準位のパラメータである。

Level i	Designation	Excitation Energy [eV]	Statistical Weight
1	$3p^6$	0.000	1
2	$4s[3/2]_2$	11.548	5
3	$4s[3/2]_1$	11.624	3
5	$4s'[1/2]_1$	11.828	3
7	$4p[3/2]_{1,2}, [5/2]_{2,3}$	13.116	20
13	$3d[7/2]_{3,4}$	13.994	16
16	$3d[3/2]_1, [5/2]_{2,3} + 5s$	14.090	23
18	$5p$	14.509	24
20	$4d + 6s$	14.792	48
23	$4f$	14.906	56
25	$6p$	15.028	24
29	$5f, g$	15.215	128
30	$7p'$	15.461	12

Table.3-2 CR モデル法に使用する主要励起準位のデータ^[25]

N_e [cm^{-3}]	De-populating from the level 18				Populating to the level 18			
	A	F	C	Others	A	F	C	Others
10^{12}	12.4	18.0	69.5	0.1	5.9	88.8	4.5	0.8
10^{13}	1.4	20.2	78.3	0.1	0.7	89.0	10.1	0.1
10^{14}	0.1	20.5	79.3	0.1	0.1	79.7	20.0	0.2

(a) the level $i = 18$ ($5p$)

N_e [cm^{-3}]	De-populating from the level 7				Populating to the level 7			
	A	F	C	Others	A	F	C	Others
10^{12}	96.0	0.5	2.2	1.3	70.0	15.3	12.2	2.5
10^{13}	78.4	4.0	17.5	0.1	24.8	42.8	31.6	1.8
10^{14}	26.6	13.4	59.8	0.2	4.7	62.2	32.8	0.3

(b) the level $i = 7$ ($4p[3/2]_{1,2} + 4p[5/2]_{2,3}$)

Table.3-3 励起過程における各励起方法の占める割合と電子密度の関係^[25]

Table.3-3 は電子密度に対して、Ar プラズマの全励起・脱励起過程中の、A が輻射、F が衝突脱励起、C が衝突励起、Others がその他の割合を示したものである。電子温度は 0.5eV 一定である。CR モデルでは前述のように、電子温度を求めるときは衝突による励起・脱励起が主で自然輻射による脱励起が少ない系を選ぶことが重要である。Table.3-3 よりレベル 18 では衝突が主であり、レベル 7 では輻射が大きいとみなすことができる。よって本実験では電子温度測定では Ar 励起種のレベル 18 において励起・脱励起の収支式を立てた。

以下式(3-3-2)がレベル 18 での収支式である。

$$C_{7,18}N_7 + F_{20,18}N_{20} + F_{25,18}N_{25} = (F_{18,7} + C_{18,20} + C_{18,25})N_{18} \quad \dots(3-2)$$

電子励起係数 C_{ij} と電子脱励起係数 F_{ij} はそれぞれ以下のような式で表される。

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

$$F_{ij} = 8\pi \left(\frac{k_B T_e}{m_e} \right)^2 \frac{g_i}{g_j} \int_{u_{ij}}^{\infty} f(u - u_{ij}) \sigma_{ij}(u) u du \quad \dots(3-4)$$

ちなみに

$$u = \varepsilon / k_B T_e$$

$$f(u) = m_e / (2\pi k_B T_e) \exp(-u)$$

である。

δ_{ij} は衝突断面積で詳しく書くと以下のようになる

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^A + \sigma_{ij}^F \dots(3-5)$$

$$\sigma_{ij}^A = 4\pi a_0^2 \left(\frac{\epsilon_1^H}{\epsilon_{ij}} \right) f_{ij} \alpha_{ij}^A U_{ij}^{-2} (U_{ij} - 1) \ln(1.25 \beta_{ij} U_{ij}) \dots(3-6)$$

$$\sigma_{ij}^F \equiv \begin{cases} \sigma_{ij}^P = 4\pi a_0^2 \alpha_{ij}^P U_{ij}^{-1} (1 - U_{ij}^{-1}) \\ \sigma_{ij}^S = 4\pi a_0^2 \alpha_{ij}^S U_{ij}^{-3} (1 - U_{ij}^{-2}) \end{cases} \dots(3-7)$$

$$U_{ij} = u / u_{ij}$$

である。

u は電子温度の関数である。よって積分区間に変数が入っているうえ、簡単な原始関数を求めることもできないので、電子温度を細かく刻んで代入していき、式(3-2)の等式を満たす解を電子温度とする。

III-3-2 電子温度計測の実験方法

式(3-2)にでてくる励起数密度 $N_7, N_{18}, N_{20}, N_{25}$ を求めるために発光分光計測を行った。

Table.3-4 励起数密度算出に用いたスペクトルの光学データ。

Level i	Designation of the level I	Wavelength (nm)	A_{ij} [s ⁻¹]	E_i [eV]	g_i
7	4p[3/2] _{1,2} , [5/2] _{2,3}	763.5	2.45×10^7	13.116	5
18	5p	430.0	3.77×10^5	14.509	3
20	4d+6s	687.1	2.78×10^6	14.710	3
25	6p	360.7	7.60×10^6	15.028	1

Table.3-4 は今回励起数密度を求めるために使用した準位のパラメータである。一番下のレベル 25 は分光計測が困難であるため、励起温度算出方法を利用して線強度を求めた。その方法は後述する。

実験条件を Table.3-5 に示す。

Table.3-5 励起数密度算出に用いたスペクトルの光学データ

キャピラリ先端内径	チャンバー圧	電力	Ar 流量
100 μ m	2.0×10^{-4} Torr	3-7W	0.56sccm

ガス温度測定においてはガラス管先端内径 20 μ m のトーチを使用してガス温度の圧力依存性を測定したが、CR モデル法は高圧化では中性粒子と励起種の衝突による脱励起の影響が大きくなるため信頼性にかけるので電子温度の圧力依存性測定は行わなかった。

III-3-3 電子温度計測の実験結果と考察

Fig.3-9 は励起数密度算出に用いたスペクトルの例である。

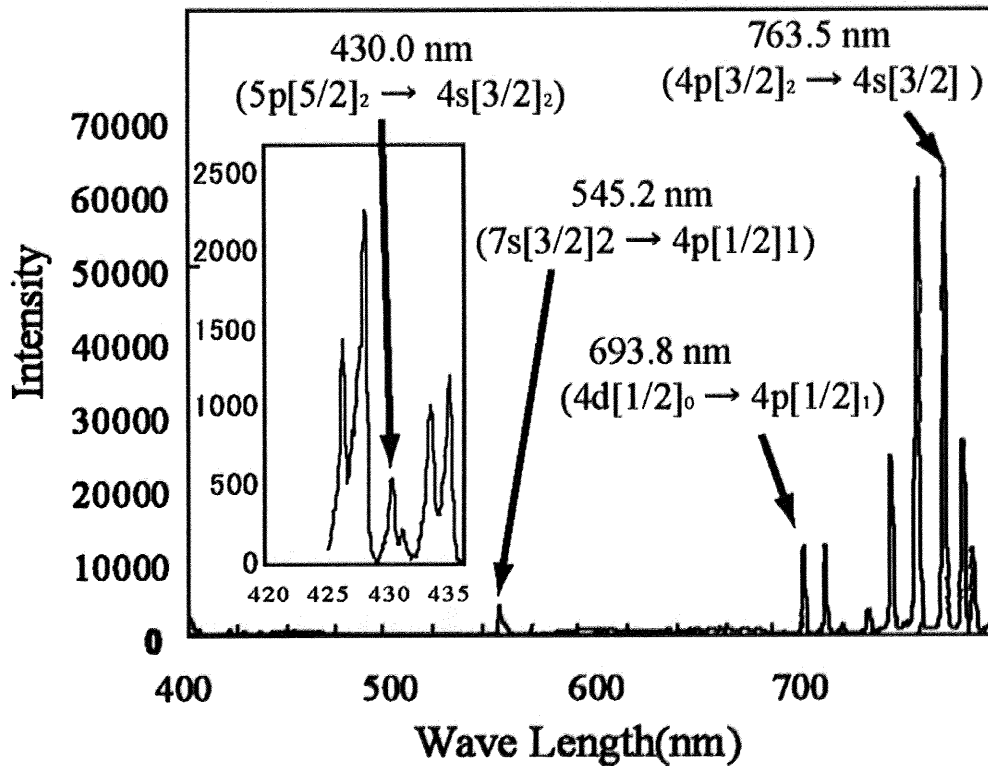


Fig.3-9 励起数密度算出に用いたスペクトル例

発光分光で測定が困難なレベル 25 のスペクトル強度は以下のように求めた。本研究で用いたのは 425.9nm, 426.6nm, 427.2nm, 430.0nm, 433.3nm のスペクトル強度である。

これらのスペクトル強度からボルツマンプロットを行った。Fig.3-10 がその線フィッティングの結果でかなりきれいに直線に乗っているのがわかる。

レベル 25 の 360.0nm にでるスペクトルは上準位エネルギー 121470cm^{-1} であるので、この直線上に乗っていると仮定し線強度を逆算した。

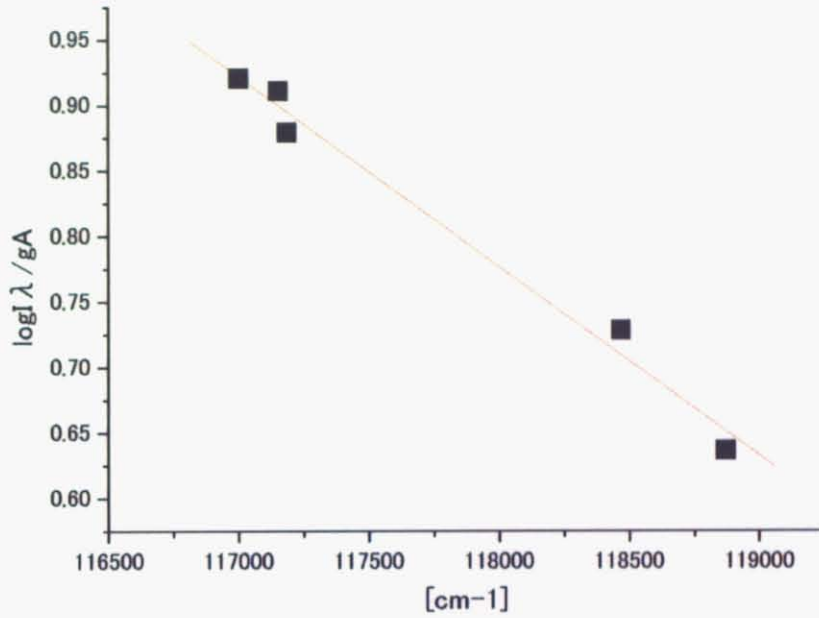


Fig.3-10 波長 425.9nm,426.6nm,427.2nm,430.0nm,433.3nm の
スペクトルのボルツマンプロット

以上より求めた励起数密度を式(3-2)に代入して計算した結果電子温度を求めた。

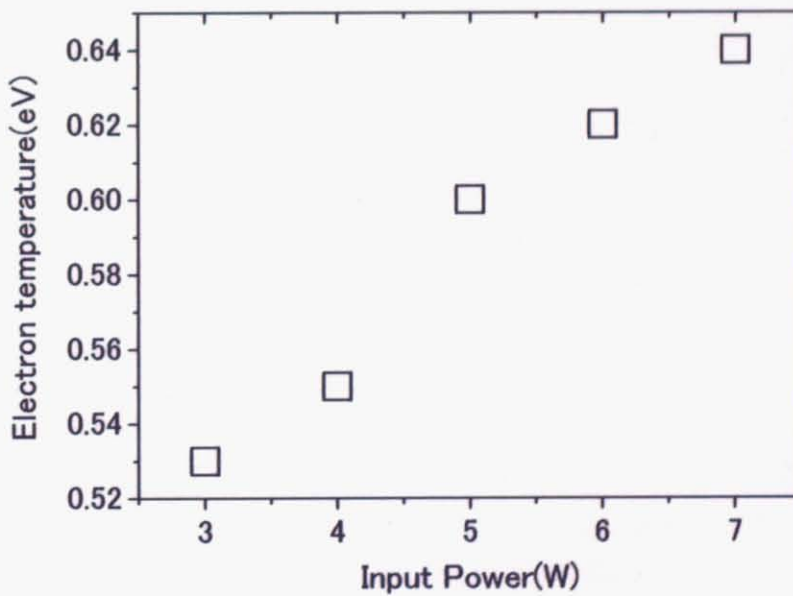


Fig.3-11 電子温度の入力電力依存性

電子温度は $0.53\sim 0.64\text{eV}$ であることがわかった。

III-4 プラズマ診断のまとめ

本研究で用いた TEMP はガス温度が 1000K 程度 (0.1eV) なのに対し、電子温度が $0.53\sim 0.64\text{eV}$ と高くなっている非平衡プラズマであることがわかった。

Chapter IV TEMP のラジカル源としての 性能評価

IV-1 緒言

前章では TEMP のプラズマとしての特徴を把握するために、プラズマ診断を行った。本章では TEMP 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^[4]、測定が容易である酸素ラジカルのフラックスを、QCM (Quartz Cystal MicroBalance) 法によって測定した。

IV-2 実験手法

IV-2-1 QCM (Quartz Cystal MicroBalance) 法の原理

QCM 法は、銀が原子状酸素のみと反応し分子状酸素と反応しない性質を利用し、発信回路の先端に取り付けられた水晶振動子上の銀フィルムに酸素ラジカルを照射し、銀と反応した酸素ラジカルの重量を水晶振動子の周波数変化から算出する手法である。Fig.4-1 は QCM 法の模式図である。

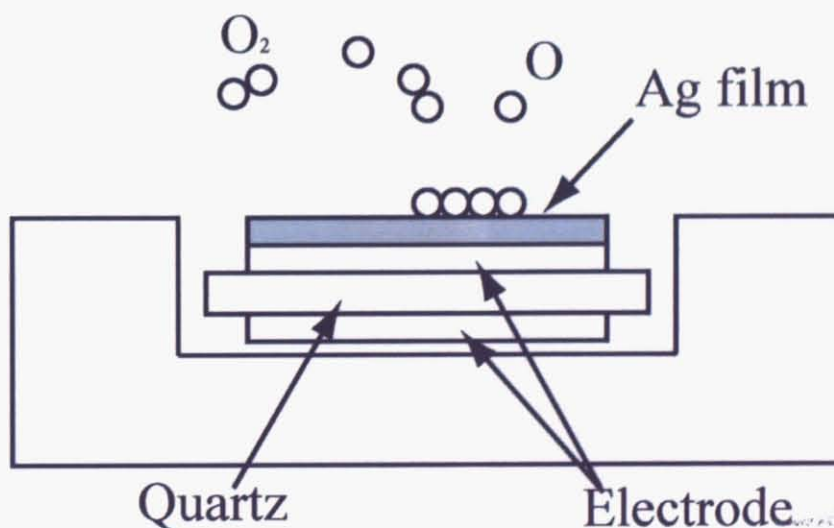


Fig.4-1 QCM 法の模式図

周波数変化と質量変化の関係式 (Sauerbrey の式) は以下になる。

$$\Delta m = - \frac{\Delta F \times A \sqrt{\mu \times \rho}}{2 \times F_0^2}$$

ΔF = 周波数の変化量

F_0 = センサの周波数

A = 電極面積

μ = 水晶のせん断応力 (2.947×10^{10} kg ms)

ρ = 水晶の比重 (2648 kg / m^3)

Δm = 質量変化量

センサの周波数と水晶素板厚さの関係は以下の式で表される。

$$F_0 = 1670 / t \quad (F_0 = \text{周波数、 } t = \text{水晶素板厚さ})$$

本研究では多摩電子デバイス社の周波数カウンターおよび AT カット水晶振動子数 9MHz / 電極径 5.0 ϕ (Fig.4-2) を使用した。この振動子の基本周波数は 9MHz である。

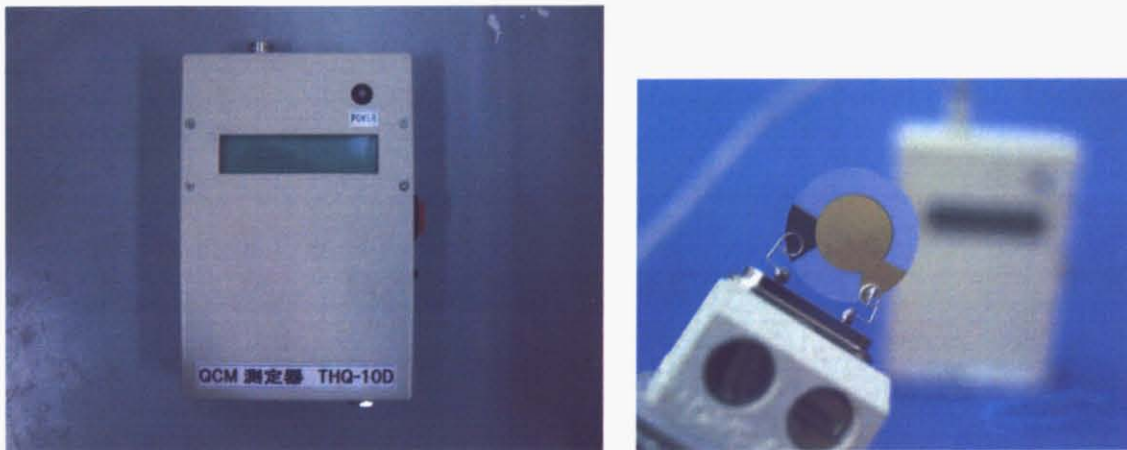


Fig.4-2 周波数カウンター(左)と AT カット水晶振動子(右)

IV-2-2 QCM 測定の実験系

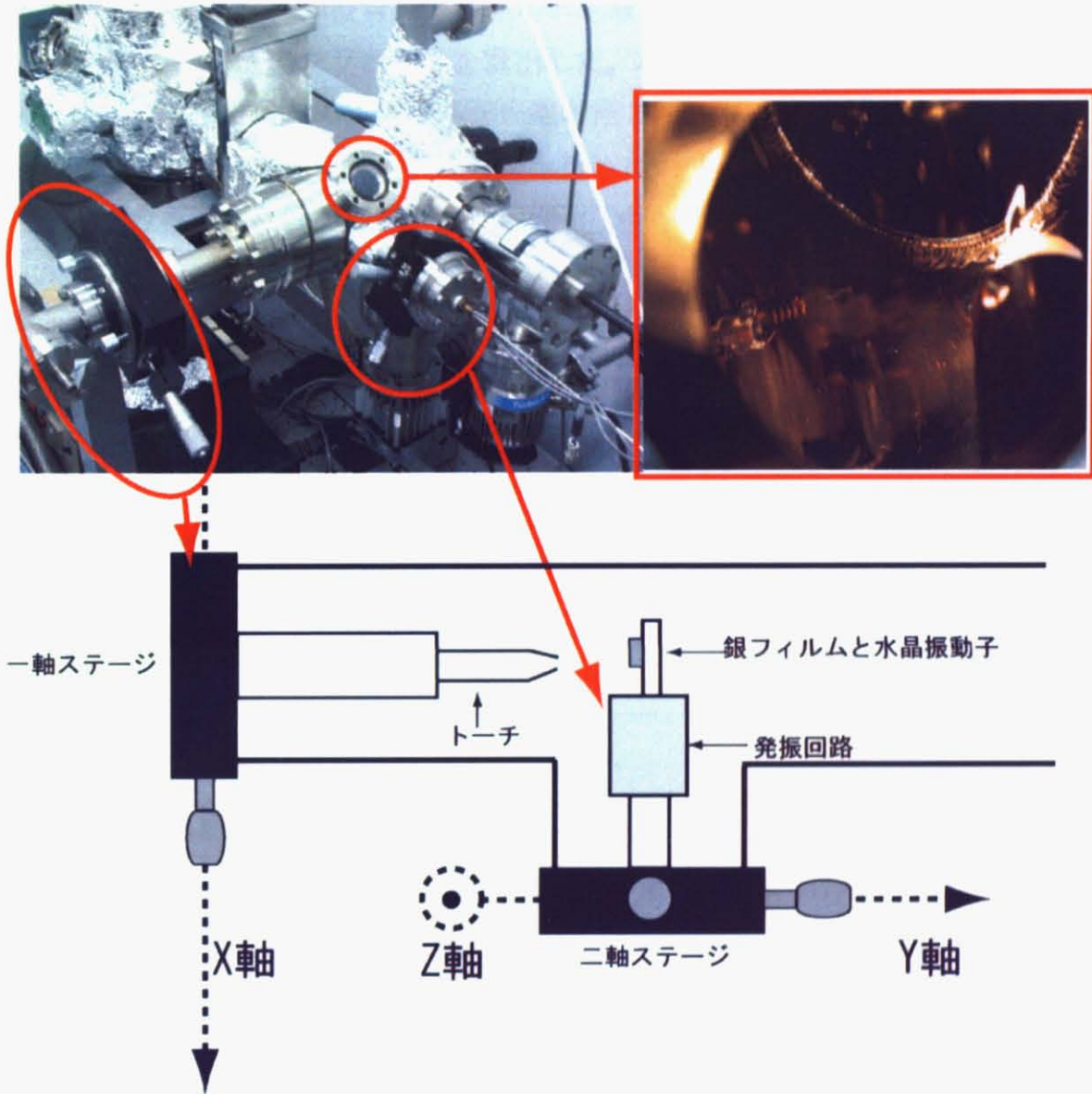


Fig.4-3 QCM 実験装置写真と概略図

Fig.4-3 に QCM 実験系の概要を示す。プラズマトーチを一軸ステージに設置し、QCM 装置を二軸ステージに設置し、トーチ先端と水晶振動子の位置をチャンバー内で XYZ 軸の三軸で精密に制御することができるようになっている。水晶振動子の共振周波数変化はチャンバー外の周波数カウンター表示され、周波

数カウンターとパソコンを接続することにより付属のソフトを使って時間軸に
 そってリアルタイムで記録することができる。

Ar/O₂ プラズマ (O₂:20%) 中の酸素ラジカルのフラックス測定を行った。キャ
 ピラリー先端から 5mm 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。本実験では可能な限り高密度な
 酸素フラックスを得るためにガラス管先端内径 20 μm のものを使用した。

酸素フラックスのガス流量依存性測定を行った条件を Table.4-1 に、酸素フラ
 ックスを入力電力依存性測定を行った条件を Table4-2 に示す。

Table.4-1 実験条件 1

キャピラリ先端内径	チャンバー圧	電力	Ar/O ₂ 流量 (O ₂ :20%)
20 μm	約 2.0×10 ⁻⁴ Torr	8W	0.05-0.4sccm

Table.4-2 実験条件 2

キャピラリ先端内径	チャンバー圧	電力	Ar/O ₂ 流量 (O ₂ :20%)
20 μm	約 2.0×10 ⁻⁴ Torr	5-8W	0.2sccm

IV-3 実験結果と考察

Fig.4-4 が代表的な QCM の測定結果である。測定は三分間行っており、銀フ
 ィルムはキャピラリー先端から 5mm 離している。

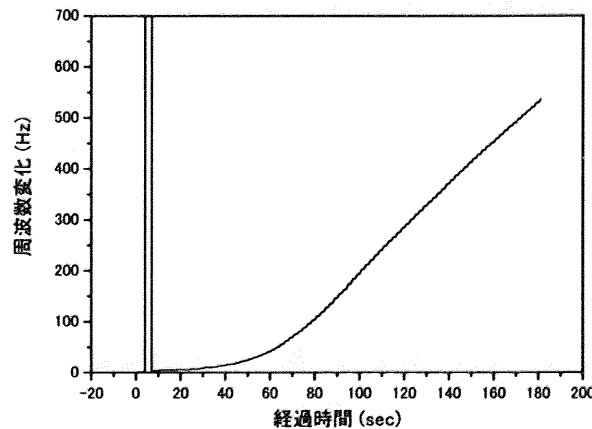


Fig.4-4 QCM 測定結果例

4 秒ほど経過したところでカウンターが振り切れてる様子が観察できる。これはイグナイターを点火したために生じたノイズと考えられる。その後カウンターは元に戻る。

また 60 秒付近で傾きが大きく変化している。一般的な QCM では最初直線状に増加し、銀フィルムが酸素で飽和した時点から傾きが緩やかになるのが、この結果は全く逆である。この理由はガラス管先端を細く絞っているために、プラズマが点火しガラス管内の温度が急上昇し、その後ガス流が安定してプラズマが安定するまで 60 秒ほどかかることを表していると考えられる。

プラズマが安定してからの直線の傾きより銀フィルムの重量変化を求めた。
Fig.4-5 に直線によるフィッティングの結果を示す。

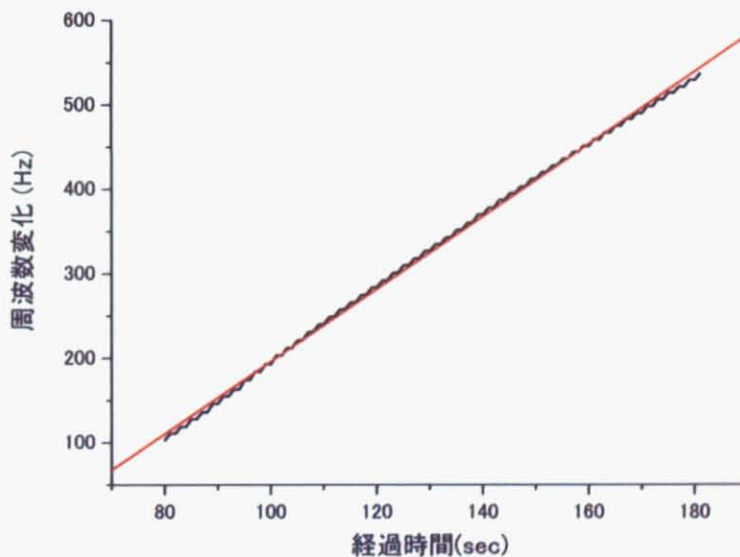


Fig.4-5 QCM 測定結果の直線フィッティング

こうして求めた銀フィルム重量をガラス管先端の面積で割ったものを、酸素フラックスとした。一般的なラジカル源ではラジカル照射口から数 cm 離れた場所での酸素フラックスを求めるが、本研究で用いた TEMP は EBID 法に適用する場合、ガラス管先端を電子ビームターゲットの近傍に置くことができるためガラス管先端でのフラックスを求めた。

Table4-1 の実験条件のガス流量からプラズマ発生部の圧力を求め、酸素ラジカルフラックスのプラズマ発生部圧力依存性を示したのが Fig.4-6 である。

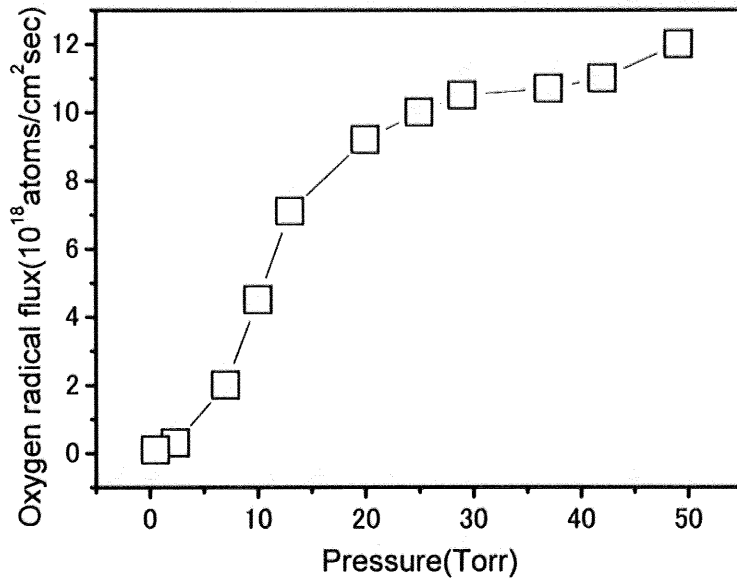


Fig.4-6 酸素ラジカルフラックスの圧力依存性

Fig.4-7 は Table4-2 の実験条件から求めた、酸素ラジカルフラックスの入力電力依存性のグラフである。

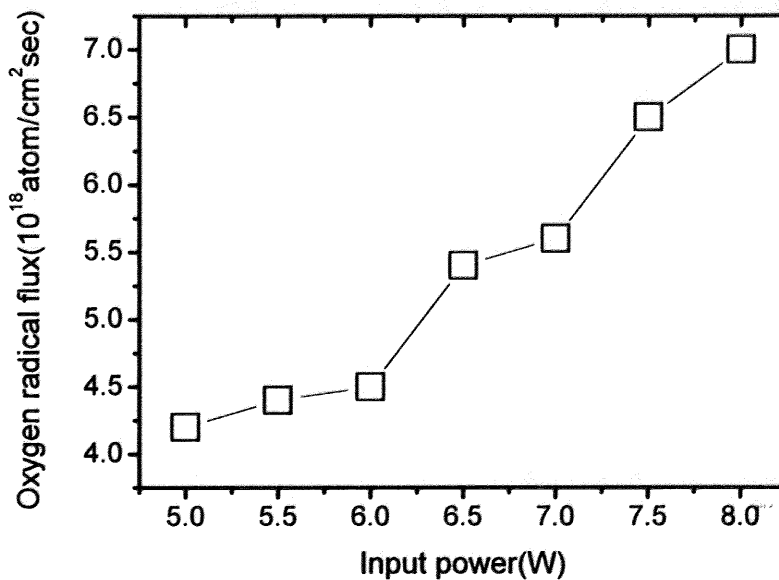


Fig.4-7 酸素ラジカルフラックスの入力電力依存性

本実験の測定条件では、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 $1.2 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^2 \cdot \text{sec}$ であった (Ar/O₂ ガス流量 0.4sccm、入力電力 8W、キャピラリー先端径 20 μm)。

IV-4 まとめ

キャピラリー先端において、最大で $1.2 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^2 \cdot \text{sec}$ の酸素ラジカルフラックスを得た。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 $10^{15} \sim 10^{16} \text{atom/cm}^2 \cdot \text{sec}$ であり、ガス流量、入力電力ともに大きくことなるため、本実験で用いたTEMPと単純に比較はできないが、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TEMPの局所処理用ラジカル源としての有用性が確かめられた。

Chapter V 総括

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。

さらに流体シミュレーションの結果より、キャピラリー先端径 $20\mu\text{m}$ のプラズマトーチでは 0.5sccm という僅かなガス流量で、プラズマ発生領域の内圧を 60Torr 、キャピラリー先端での流速を 40m/s とすることが可能であることがわかった。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}Torr 以下、流速は数 m/s ほどである。TEMP では酸素ラジカル等の数百 μsec の寿命を持つラジカルならば、数 mm ～数 cm の生存距離を得ることになる。また TEMP は処理対象に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使用できない短命のラジカル種をプロセスに使用する可能性を見出した。

参考文献

- [1] プラズマ理工学入門 高村秀一著 森北出版株式会社
- [2] 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会,
“プラズマ材料科学ハンドブック”, オーム社 (1992).
- [3] プラズマ気相反応工学 堤井信力, 小野茂著 内田老鶴圃
- [4] Y. Yamada, T. Harada, H. Uyama, T. Murata, H. Nozoye, Thin Solid Films
377-378 (2000) 92.
- [5] 伊藤剛仁, 東京大学大学院新領域創成科学研究科, 修士論文 (2001).
- [6] 伊藤剛仁, 寺嶋和夫, 応用物理学会誌 70 (2000) No4.
- [7] C. Punset, S. Cany and J.-P. Boeuf, J. Appl. Phys., 86 (1999) 124.
- [8] S. Rauf and M. J. Kushner, J. Appl. Phys., 85 (1999) 3460.
- [9] S. Rauf and M. J. Kushner, J. Appl. Phys., 85 (1999) 3470.
- [10] B. A. Khan, et al., J. Vac. Sci. Technol. A, 15 (1997) 1220.
- [11] Y. Yin, et al., IEEE Trans. Plasma Sci., 27 (1999) 1516.
- [12] J. Hopwood, O. Minayeva and Y. Yin, J. Vac. Sci. Technol. B, 18 (2000) 2446.
- [12] C. Brede, et al., J. Anal. At. Spectrom. 15 (2000) 55.
- [13] A. E.-Habachi and H. Schoenbach, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 22.
- [14] R. H. Stark and K. H. Schoenbach, J. Appl. Phys. 85 (1999) 2075.
- [15] V. Kapička et al., Plasma Sources Sci. Technol. 8 (1999) 15.
- [16] プラズマの生成と診断 -応用への道- プラズマ・核融合学会編 コロナ社
- [17] S. J. Randolph, J. D. Fowlkes, and P. D. Rack. Critical Reviews in Solid

State and Materials Sciences, 31:55-89, 2006

[18] M. Yakeguchi et al., Superlattices and Microstructures 36(2004)255-264

[19] M. Shimojo et al., J. Microscopy 274(2004)76-79

[20] 日本機械学会論文集, B編, 70-692, pp. 228-233(2004)

[21] T. Ito_J. Phys. D_37(2004)445

[22] Schottky, W., Phys. Zeits 25, No23, 635 (1924).

[23] K. R. Spangenberg, "Fundamentals of Electron Devices" (McGraw-Hill Book Co., INC., New York, 1957) p137.

[24] D M Phillips, J. Appl. Phys. 8(1975)507.

[25]K. Kano, M. Suzuki and H. Akatsuka; Plasma Sources Sci. Technol., 9, 314-322 (2000).

[26]K. Kano, M. Suzuki and H. Akatsuka; Contrib. Plasma Phys., 41, [1], 91-102 (2001).

[27]Vliecek J, J. Phys. D: Appl. Phys. 22 (1989) 623[15]

[28]Vliecek J, Pelik ́an V. J. Phys. D: Appl. Phys. 22 (1989) 632; 23 (1990) 526;24 (1991) 309

謝辞

本研究は2005年4月より、2007年1月にかけて東京大学新領域創成科学研究科物質系専攻先端プロセス物性学研究室で行なわれたものです。

本研究の遂行にあたり、時にあたたかく、時に厳しい助言をして頂き、研究に関することにとどまらず、研究者としての物の見方・考え方を教えて頂きました寺嶋和夫助教授に深く感謝いたします。

また、同じ研究グループであるスベンさん・スイスから助言していただいた宮副さん、ありがとうございます。

研究・研究外で充実した日々を送ることが出来たのは、笹居さんを始め寺嶋研究室のメンバー&秘書さんのおかげだと思っています。皆さん本当にありがとうございます。

最後に、故郷大阪から研究生生活を支え続けてくれた両親に心から感謝します。

2007年1月