H\$_2\$/CH\$_4\$マイクロ波放電プラズマ内における分 子及び電子の挙動のレーザー散乱計測

成重,将史 九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

内野, 喜一郎 九州大学大学院総合理工学研究院融合想像理工学部門

村岡, 克紀 九州大学大学院総合理工学研究院融合想像理工学部門

迫田, 忠則 北九州工業高等専門学校

https://doi.org/10.15017/16667

出版情報:九州大学大学院総合理工学報告. 24 (3), pp. 273-280, 2002-12. 九州大学大学院総合理工学 府 バージョン:

権利関係:



成重 将史*1·内野 喜一郎*2·村岡 克紀*2·迫田 忠則*3

(平成14年10月31日 受理)

Laser Scattering Diagnostics of Molecular and Electron Properties of H₂/CH₄ Microwave Discharge Plasma

Soushi NARISHIGE, Kiichiro UCHINO, Katsunori MURAOKA and Tadanori SAKODA

[†]E-mail of corresponding author: nari@ence.kyushu-u.ac.jp

For the measurements of molecular and electron properties in a microwave discharge plasma produced in a gas mixture of H₂ and CH₄, laser Raman scattering and laser Thomson scattering have been applied as diagnostic methods. Measured gas temperatures were more than 1500 K in the plasma center and about 300 K near the chamber wall. On the other hand, H₂ densities were at 20 % of the initially filled H₂ density in the plasma center and almost 100 % at the chamber wall. It was shown that the decrease in the density of H₂ in the plasma was caused by the increase in The larger decrease of the measured density of CH₄ molecules compared with that temperature. of H₂ density, was largely affected by dissociation. Also, electron density and electron temperature of the H₂/CH₄ plasma were successfully measured for the first time. Based on the results of these measurements, discharge and molecular-reaction processes were analyzed quantitatively

Key words: laser Raman scattering, laser Thomson scattering, microwave plasma, molecular density, molecular temperature, electron density, electron temperature

1. 序論

薄膜デバイス製造では、その用途・目的に応じて様々 な反応性プラズマが利用されている。その中で、水素・ メタン混合ガス中で生成されるプラズマは、高品質な ダイヤモンド薄膜の成長を可能とするものとして広く 用いられている¹⁾。そこでは通常、2.45GHzのマイクロ 波をパワーソースとした空洞共振器タイプのプラズマ 発生装置が用いられ、数十Torr程度の圧力条件のもと でプラズマが生成される。このような圧力領域では、 粒子間の衝突の平均自由行程は数μm程度となり、各種 の弾性及び非弾性衝突が頻繁に生ずるため、プラズマ 内部は複雑な反応場を形成している。したがって高品 質な薄膜の作製には、プラズマ内部の状態を把握した 上での、プロセスの最適化が必要とされている。この 要求を満たすためには、まずプラズマ中の各粒子の密 度や温度(あるいはエネルギー状態)を測定する必要が

ある。

- *2 融合創造理工学
- *3 北九州工業高等専門学校

従来より、薄膜成長に直接関与する原子(H)やメチル ラジカル(CH₃)の密度や温度の測定が試みられてきて いる^{2),3)}。プロセスの最適化を行うためには、これらラ ジカル種の挙動だけでなく、これらの生成過程や輸送 過程に関わる分子や電子の状態も把握する必要がある。 この視点から、近年プラズマ内部の反応過程の数値シ ミュレーションによる研究も進められているが⁴⁾、反応 素過程に多くの仮定を含んでいるので、それらの結果 を実験的に検証することが求められる。

本研究では、まず反応の基となる分子種(H₂,CH₄)や 電子の密度や運動状態の測定にレーザー散乱法を適用 した。すなわち、分子種に対してはレーザーラマン散 乱法、電子に対してはレーザートムソン散乱法を用い た。

ラマン散乱は、周波数 v_L の光を分子に入射した時、 $v_L \pm v_{Ram}$ の周波数成分の光が放射される現象であり、 散乱光強度が分子密度に比例するので、密度測定法と して応用できる⁵⁾。その周波数シフト v_{Ram} は各分子種の 振動・回転エネルギーに対応した固有の値であるため、

^{*1} 量子プロセス理工学

ラマン散乱スペクトルを測定することで、混合ガス雰 囲気中の各分子種を選別して検出できる。このような 長所の一方で、その散乱断面積が極めて小さいという 短所がある。これに対して、高出力レーザーの利用と 検出システムの最適化を行い、これまでに中真空領域 でのプラズマ中の分子密度測定法として十分に利用可 能であることを確認してきた⁶。

レーザートムソン散乱法はプラズマ中の自由電子に よる入射レーザー光の散乱を観測するもので、散乱光 強度より電子密度が、また散乱光のスペクトル広がり から電子温度が得られる。同法は、プラズマへの擾乱 が少なく、信頼性の高い計測法として既に各種プラズ マに対して適用されている⁷。

本研究では、マイクロ波放電プラズマに対して上記2 つの計測手法を同一の計測システムのもとで適用した 結果、分子と電子の密度及び温度の分布を同時に得る ことに成功した。次に、その測定結果を基にして、放 電構造や反応プロセスに関する検討を行った。

2. 測定原理と実験装置

2.1 ラマン散乱法とトムソン散乱法

まず、ラマン散乱現象とそれを利用した分子密度・ 温度の決定法について、本実験の測定対象である水素 分子の場合を例に挙げて簡単に述べる。

レーザー光を水素ガス雰囲気中に入射すると、レー ザー光の電界によって分子が分極され、それに伴って 光源とは異なる周波数成分をもつ光が放射される。こ の現象がラマン散乱であり、一般的に分子の振動準位 の変化(Δν=±1)を伴った振動ラマン散乱と分子の回転 準位の変化(ΔJ=0,±2)を伴った回転ラマン散乱の両者 が同時に観測される。その周波数シフト量は分子の振 動・回転エネルギー準位構造から決まり、水素分子の 場合の振動・回転エネルギーTは近似的に下記で与え られる⁸⁾。

$$T = G(\mathbf{v}) + F(\mathbf{J})$$

= $\omega_{e}(\mathbf{v} + \frac{1}{2}) \cdot \omega_{e} \chi_{e}(\mathbf{v} + \frac{1}{2})^{2} + B_{v} \mathbf{J}(\mathbf{J} + 1)$ (1)

ここで、G(v)とF(J)はそれぞれ振動エネルギー項と回転 エネルギー項であり、 cm^{-1} の単位を持つ。vとJはそれ ぞれ振動量子数と回転量子数である。また、 ω_e と B_v は 振動定数および回転定数であり、 χ_e は分子の非調和振 動に伴う補正定数である。さらに、回転定数 B_v は振動 運動との相互作用を考慮して、次式で表記できる。

$$B_{v} = B_{e} - \alpha_{e} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$
⁽²⁾

本実験の分子密度と分子温度の測定に用いた振動ラマン散乱(Q-branch: $\Delta v=1$, $\Delta J=0$)の周波数シフト量 v_Q は、(1)式から下記で表される。

$$v_{0} = T' - T'' = \omega_{e} - \omega_{e} \chi_{e} + (B'_{v} - B''_{v})J' + (B'_{v} - B''_{v})J''^{2}$$
(3)

ここで、上準位(v=1)と下準位(v=0)の振動・回転エネル ギーをTとT"で表し、他の定数に対しても同様な表記 を用いた。純回転ラマン散乱(S-branch: $\Delta v=0$, $\Delta J=2$)につ いても同様にして計算を行い、S-branchのラマンシフ ト量 v_s を得る。

$$v_{\rm s} = {\rm T'} - {\rm T''} = (4{\rm J''} + 6){\rm B}_{\rm v}^{"}$$
 (4)

水素分子が基底準位($X^1 \Sigma_g^+$)にある場合を考え、波長 532 nmの励起光源を用いた時のQ-branchとS-branchの ラマンシフト量と散乱波長をTable 1に示す。

Table 1 Frequency shifts of Q-branch and S-branch Raman scattering and their wavelengths of Raman lines when Nd:YAG/SHG was used.

J"	$\nu_{\rm Q} (\rm cm^{-1})$	$\lambda_{Q}(nm)$	$\nu_{\rm S}(\rm cm^{-1})$	$\lambda_{s}(nm)$
0	4158	683.2	353	542.3
1	4152	683.0	588	549.3
2	4141	682.5	817	556.3
3	4124	681.7	1038	563.2
4	4102	680.6	1253	570.1

ここで、各定数に ω_e = 4395.2 cm⁻¹, $\omega_e \chi_e$ = 117.9 cm⁻¹, B_e = 60.8 cm⁻¹, α_e = 3.0 cm⁻¹を用いた⁸。

(2),(3)式及びTable 1から両方のスペクトルを比較す ると、Q-branch は励起光源波長から振動エネルギー差 分だけ大きくシフトした波長領域において回転量子数 Jに関する微細なスペクトル構造を示すのに対して、 S-branchは4B、"の周波数間隔をもって現れる。また、散 乱強度に関して、Q-branchはS-branchに比べて大きいが、 分光器の透過効率や検出器の量子効率の波長依存性を 含めると、現在の測定システムにおいて両者の観測信 号強度は同程度となる。しかしながら、S-branchのラ マンラインは、H₂/CH₄プラズマ中の測定において、C₂ ラジカルの蛍光とスペクトル重なりを生じる。また、 本実験で測定可能であったS-branchのラマンライン (J"=0からJ"=7)は50 nm程度の波長領域に渡って現れる ため、後述の温度測定に用いる場合、波長に対する測 定装置の感度較正を必要とする。本実験では、このよ うなスペクトル重なりや感度較正の問題がない Q-branchを用いる。

$$I_{Ram} = I_{L} \frac{d\sigma_{Ram}}{d\Omega} \frac{\nu_{L}}{\nu_{Ram}} N_{vJ} \Omega V L \eta$$
(5)

ここで、 I_L は入射レーザー強度(photons/cm³s)、 (d $\sigma_{Ram}/d\Omega$)は微分散乱断面積(m²)、 $v_L \ge v_{Ram}$ はそれぞれ レーザー光周波数と散乱光周波数(Hz)、 N_{vI} は(v,J)準位 における密度(m⁻³)、Vは散乱体積(m³)、Lは散乱長(m)、 ηは受光系の透過効率である。

(5)式より、各ラマンラインの相対強度は振動・回転 準位の密度と微分散乱断面積によって決まる。各準位 (v,J)の密度は、ボルツマン分布を仮定すると、次式で 表わすことができる⁸⁾。

$$N_{vJ} = N_v \frac{hcB_v}{k_B T_g} (2J+1)exp(-\frac{F(J)hc}{k_B T_g})$$
(6)

 N_v は振動準位vの全密度(m⁻³)、hはプランク定数(Js)、c は光速(cm/s)、 k_B はボルツマン定数(J/K)、 T_g はガス温度 (K)である。ここで、振動励起準位($v \ge 1$)の密度は T_g =1500 Kの場合でも全体の3%程度であるため、本実 験条件では基底振動準位(v=0)の密度を N_v と考えてよ い。また、微分散乱断面積の相対値は v^4_{Ram} とJの関数 S(J)f(J)に比例した形で表される⁹。ここで、S(J)はラマ ンライン強度、f(J)は遠心ひずみの補正因子である。

以上のことを踏まえて(5),(6)式を計算すると、次式を 得ることができる。

$$\ln\left(\frac{I_{Ram}}{S(J)f(J)\nu_{Ram}^{3}g_{J}}\right) = -\frac{F(J)hc}{k_{B}T_{g}} + const$$
(7)

ここで、g_Jは統計的な重みである⁹。(7)式を用いて、測定したラマン散乱スペクトルの強度をボルツマンプロットすると、その傾きから分子温度T_gを決定することができる。

次に、レーザートムソン散乱測定について簡単に述 べる¹¹⁾。レーザー光をプラズマ中に入射すると、プラ ズマ中の自由電子による散乱光が観測される。この散 乱現象をトムソン散乱と呼び、そのスペクトルは電子 の運動エネルギーを反映した広がり幅をもって観測さ れる。その幅は電子温度T_eで決まり、次式となる。

$$\frac{\Delta\lambda_{\rm Th}}{\lambda_{\rm L}} = \frac{2\sin(\theta/2)}{c} \sqrt{\frac{2eT_{\rm e}\ln 2}{m_{\rm e}}}$$
(8)

ここで、 $\Delta \lambda_{Th}$ は半値半幅(nm)、 λ_L はレーザー波長(nm)、 θ は散乱角度(rad)、cは光速(m/s)、eは単位電荷量(C)、 m_eは電子の質量(kg)である。電子密度はトムソン散乱 強度から決まり、通常その絶対値を中性粒子からのレ ーリー散乱強度と比較して決定する。

$$n_{e} = \frac{I_{Th}}{I_{Ray}} \frac{(\Delta \lambda_{Th})_{Ex}}{(\Delta \lambda_{Ray})_{Ex}} \frac{\sigma_{Ray}}{\sigma_{Th}} n_{0}$$
(9)

ここで、 $n_e \ge n_0$ はそれぞれ電子と中性粒子の密度(m⁻³)、 I_{Th} $\ge I_{Ray}$ はレーザー波長でのトムソン散乱及びレーリ ー散乱信号強度である。($\Delta\lambda_{Th}$)_{Ex}は観測されたトムソン 散乱スペクトル半値幅(nm)で、 $\Delta\lambda_{Th}$ と装置関数の合成 積で表される。($\Delta\lambda_{Ray}$)_{Ex}はレーリー散乱の測定半値幅 であるが、これは装置関数に等しい。 $\sigma_{Th} \ge \sigma_{Ray}$ はそれ ぞれトムソン散乱とレーリー散乱の断面積(m²)である。

2.2 実験装置と実験方法

Fig.1に実験装置の配置図を示す¹⁰⁾。光源には、YAG レーザーの第2高調波(波長 532 nm, 出力 400 mJ, パ ルス幅 10 ns, 繰り返し周波数 10 Hz)を用いた。レー ザー光を焦点距離 1000 mm のレンズを用いて集光し、 ブリュースター窓を通して、チェンバー内に入射した。 その散乱光を焦点距離 250 mmのレンズで集光し、ダ ブルモノクロメータ(逆線分散 18 cm⁻¹/mm)で分光した 後、光電子増倍管(PMT)を用いて検出した。



Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

マイクロ波源には、周波数 2.45 GHz, 最大出力 700 Wのマグネトロンを使用した。また、圧力 20 Torr、流 量 100 sccmの条件でH₂プラズマまたはH₂/CH₄プラズ マを生成した。プラズマは直径30 mm程度の大きさで、 チェンバー中心にある石英製の基板ホルダー上に生成 した。また、本実験装置で生成したプラズマからのH_α 線の発光をフォトダイオードによりモニターしたとこ ろ、電源周波数(60 Hz)の2倍の周期でプラズマがONと OFFを繰り返していた。その発光の時間的な変化と入 射レーザーのタイミングをFig.2に示した。測定のタイ ミングは発光の立ち上がりから1 msまたは7 msとした。 また、基板表面から高さ方向に10 mm離れたレーザー パスに沿って受光レンズを移動することで、分布の測 定を行った。



3. 実験結果と考察

3.1 H₃プラズマ

3.1.1 水素の分子密度と分子温度の測定

Fig.3にマイクロ波放電プラズマ中の水素分子のラ マンスペクトルを示す。分光器の入口と出口のスリッ ト幅を共に0.5 mmに設定した。分光器の透過波長を2 cm⁻¹(約0.05 nm)ステップで掃引し、各回転準位からの ラマンラインを分解能よく測定した。また、プラズマ 中心では回転量子数J"=0からJ"=7までの8つのラマン ラインが観測可能であった。その測定信号のエラーバ ーは256ショット平均で3回測定した時の信号のばらつ きを表している。各ラインの信号強度を式(7)によりボ ルツマンプロットした(Fig.4)。その最小2乗曲線から分 子温度の最適値を決定し、その標準偏差を分子温度の 誤差とした。Fig.4から、プラズマ中心で測定した水素 分子の温度T_は(1580±150) Kであった。密度測定では、 ガスが充填された状態での各ラマンラインの信号強度 和とプラズマを生成した時の強度和を調べ、その強度 の変化から水素分子密度の絶対値を換算した。プラズ マ中心において、水素分子密度n_{H2}は(1.0±0.1)×10²³ m⁻³であった。

プラズマ内外での分子密度と分子温度の分布を得るた めに、同様な測定をチェンバー内の5点(r=0, 18, 36, 73, 110 mm)で行った。その結果をFig.5に示す。分子温度 はプラズマの存在するチェンバー中心で最も高い値を 示した。また、チェンバー中心から110 mm離れた壁面 (r=120 mm)近傍の分子温度は300 K程度と室温に近い 値であった。一方、分子密度は、チェンバー中心部に 向かって急激に減少した。そのチェンバー中心部の密 度はプラズマを生成する前の約5分の1に減少した。こ こで、各測定点での水素分子の密度と温度の積を計算 すると、その値はほぼ一定であった。すなわち、真空 容器内では圧力平衡が成り立っていることが確認され た。



Fig.3 Q-branch vibrational Raman scattering spectrum of H_2 measured at the plasma center.





Fig.4 Boltzmann plots of Q-branch vibrational Raman scattering signals shown in Fig.3.



Fig.5 H₂ denisty and temperature profiles measured in the chamber.

3.1.2 電子の密度と温度の分布測定

ラマン散乱測定に用いた計測システムのまま、分光 器の透過波長をレーザー波長近傍(Δλ=1~5 nm)の領域 に移して、トムソン散乱スペクトルの測定を行った。 H₂プラズマに対する測定での結果の妥当性をRef.10に おいて検討した。ここでは、プラズマ中(r < 15 mm)の5 点で測定した電子密度と電子温度の空間分布をFig. 6 に示す。全ての測定点でのトムソン散乱スペクトルは ガウス型関数で近似することができたため、電子エネ ルギー分布関数がマクスウェル型であるとして、電子 密度と電子温度の値を決定した。マイクロ波放電プラ ズマの電子密度と電子温度はチェンバー中心で $n_e =$ (2.9±0.2)×10¹⁷ m⁻³, $T_e = (1.8\pm0.2) eV$ であった。また、 中心からプラズマの端に向かって電子密度と電子温度 はともに減少する傾向にあった。



3.1.3 放電構造と反応過程の解析

ここでは、測定した結果を基にしてプラズマ内の 様々な物理量を評価し、H₂マイクロ波放電プラズマの 構造と内部の反応過程について考察する。

まず、プラズマへのマイクロ波パワーの注入につい て検討する。ここでは、マイクロ波パワーの減衰長で ある表皮厚δ_pを評価する。時間・空間的に均一なプラ ズマを仮定した時、そのプラズマ内に進入するマイク ロ波パワーの減衰長は次式で表される¹²⁾。

$$\delta_{\rm p} = \sqrt{\frac{2\eta_{\rm e}}{\omega\mu_0}} \tag{10}$$

ここで、ωはマイクロ波角周波数(Hz)、μ₀ は真空中の 透磁率(H/m)、η_eは抵抗率(Ωm)で、次式で与えられる。

$$\eta_e = \frac{m_e v_e}{n_e e^2} \tag{11}$$

各定数を代入して δ_p を計算すると、 $\delta_p \sim 8 \text{ mm}$ となった。 Fig.6 の電子密度・温度の空間分布測定の結果から、プ ラズマの直径は約 30 mm と見積もられた。すなわち、 プラズマの半径は表皮厚 δ_p の2倍程度となっており、 プラズマの全体でマイクロ波パワーの吸収が起こっている。

ここで、電子加熱に利用されたマイクロ波パワーの 量と電子衝突による各種反応へのエネルギー分配量 を評価する。プラズマは放電空間内で一様かつ定常状 態であると仮定し、プラズマ内の水素分子と電子の密 度と温度に n_{H2} = 1×10²³ m⁻³, T_g = 1500 K, n_e = 3×10¹⁷ m⁻³, T_e = 1.8 eV を代表値として用いた。電離,解離, 電子励起,振動励起,回転励起,弾性衝突の6つの反 応過程を考慮し、各反応の速度係数 k には、Arrhenius 式(k=Aexp(- ϵ/k_BT_g))を用いた^{13),14}。ここで、A は衝突 の頻度因子で衝突断面積とガス温度に依存する変数 である。電子に関するパワーバランスの方程式は次式 で与えられる。

$$\frac{P_{abs}}{V_p} = n_e n_{H_2} (\epsilon_{ion} k_{ion} + \epsilon_{dis} k_{dis} + \epsilon_{ext} k_{ext} + \epsilon_{vib} k_{vib} + \epsilon_{rot} k_{rot}) + 2 \frac{m_e}{m_{H_2}} (\frac{3}{2} k_B T_e - \frac{3}{2} k_B T_g) \nu_m n_e$$
(12)

ここで、 P_{abs} は電子が吸収したマイクロ波パワー(W)、 V_p はプラズマ体積(m⁻³)、 ε_{ion} や ε_{dis} などは各種反応の閾 値(eV)¹⁵⁾、 k_{ion} や k_{dis} などは各種反応に対する Arrhenius の係数(m³/s)である。また、プラズマ体積は Fig.6 の電 子密度分布の測定結果及び発光領域の大きさから、 $V_p=10^{-5}$ m³ とした。これらを用いて、電子の各種反応 に対するエネルギー消費量を計算した。その結果を Table 2 に示す。

Table 2 Partition of electron energy dissipated by reactions.						
Reaction	Dissingted nower (W)	Fraction	(%)			

Reaction	Dissipated power (W)	Fraction (%)
Ionization	5	1.8
Dissociation	22	8.1
Electrical excitation	5	1.8
Vibrational excitation	160	59
Rotational excitation	76	28
Elastic collision	4	1.5
Total	272	100

電子エネルギーは主に振動励起及び回転励起の反応 を通じて消費され、その割合は全体の約90%であった。 すなわち、電子エネルギーのほとんどが水素分子の熱 エネルギーに変換され、拡散によりプラズマの外に散 逸していると考えられる。また、消費エネルギーの全 体は約270 Wで、マイクロ波の電源入力パワー(700 W) の約40%がプラズマに注入されていると見積もること ができる。 次に、表面反応に直接寄与する水素原子の生成過程 と輸送過程について考察する。

水素原子の生成において、電子衝突による生成過程 と水素分子同士の衝突による熱解離過程が考えられる。 そこで、熱解離による水素原子の生成量を評価して、 電子衝突による水素原子の生成量と比較・検討する。 まず、熱平衡状態での水素原子の生成と消滅が次の反 応式($H_2 + H_2 \leftrightarrow 2H + H_2$)でバランスすると仮定する。 水素原子同士の3体衝突過程($H + H + H \rightarrow H + H_2$)など の他の反応は、現在の実験条件と反応速度係数を考慮 すると、無視できるレベルである。したがって、水素 原子の生成と消滅のバランスは次式で表される。

$$k_{\text{therm}} n_{H_2}^2 = k_{\text{rec}} n_{H}^2 n_{H_2}$$
(13)

 $k_{therm} \ge k_{rec}$ はそれぞれ生成項及び消滅項の反応速度係数である¹⁶⁾。ここで、プラズマの解離度を α とすると、 α <<1のプラズマ内の状態方程式は次式で表される。

$$P = n_0 k_B T_g \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right)$$
(14)

n₀はプラズマ生成前の水素分子密度である。(13),(14) 式から次式を得る。

$$\frac{\alpha^2}{1 - (\alpha/2)^2} \frac{P}{k_B T_g} = \frac{k_{\text{therm}}}{k_{\text{rec}}}$$
(15)

(15)式からガス温度Tgに対して α を計算した結果を、 Fig.7に示す。本実験でのプラズマ内のガス温度Tgは 1500K程度であり、その時の熱解離による水素原子の 解離度 α は10⁵以下であった。現在の実験条件において プラズマ内の解離度は後述のように7%程度であるこ とから、熱解離による水素原子の生成量は電子衝突に よるものと比べて極めて小さい。Tg < 3000 Kにおいて は、水素原子のほとんどは電子衝突によって生成され ると考えてよい。



さらに、プラズマ中で生成された水素原子のチェン バー内の空間的な広がりを調べるために、1次元の拡散 方程式とレート方程式を用いて分布を計算した。拡散 方程式は極座標系用いて、次式で表される。

$$\mathbf{D}_{r} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left(r \frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}r} \right) = \mathbf{k}_{\mathrm{dis}} \mathbf{n}_{\mathrm{e}} \mathbf{n}_{\mathrm{H}_{2}} - \mathbf{k}_{\mathrm{rec}} \mathbf{n}_{\mathrm{H}}^{2} \mathbf{n}_{\mathrm{H}_{2}}$$
(16)

ここで、 D_r は拡散係数である。プラズマはr≦15 mmの 領域に一様かつ定常であるとした。また、水素原子の 生成項として電子衝突による水素分子の解離のみを考 え、消滅項として水素分子との3体再結合(H + H + H₂ \rightarrow 2H₂)及びチェンバー壁との表面再結合を考慮した。 壁との境界条件として、次式を用いた¹⁷⁾。

$$\frac{1}{n_{\rm H}} \frac{dn_{\rm H}}{dr} \bigg|_{r=R} = -\frac{v_r}{2D_r} \frac{1-\gamma}{1+\gamma}$$
(17)

ここで、γは壁面での水素原子の反射係数である。γは 壁の材質や状態により大きく変化する。ここでは、 ref.18とref.19を参考にして、γを0.9~0.999の範囲内で変 えた。また、水素分子の密度や温度は径方向にのみ分 布を持つと仮定し、その分布にFig.5の測定結果を用い た。γ=0.99の時の結果をFig.8に示す。また、γを0.9~ 0.999の範囲で変えた時の密度の変化量をエラーバー で表した。この範囲のγの変化は水素原子密度分布に大 きな変化はもたらさないことがわかる。水素原子の解 離度はプラズマ中心で最も高い値を示し、約7%であっ た。また、水素原子の消滅項の主要なものは壁面での 表面再結合によるものであった。このことから、プラ ズマ内で生成された水素原子は、プラズマ外へ流れ出 し、壁面で消滅するというモデルで考えることができ、 それにより分布を決定できる。



Fig.8 Calculated H atom density profile. Solid curve shows the result for $\gamma = 0.99$ and error bars show variation of the density when the value of γ was changed between 0.9 and 0.999.

3.2 H₂/CH₄プラズマ

3.2.1 メタン分子及び反応生成物の密度測定

ここでは、ダイヤモンド薄膜作成条件を考慮して、 メタンガスを加えた場合のメタン分子とその反応生成 物の密度測定について述べる。Fig.9は、H₂90% / CH₄ 10%の混合ガス中でプラズマを生成し、レーザー光を7 msのタイミングで入射した時に測定された散乱スペ クトルである。各波長点において1000ショットの積算 を行い、526~640 nmの波長領域を10 cm⁻¹ (0.25 nm)ス テップで波長掃引した。レーザー波長(532 nm)にはレ ーリー散乱光が存在し、水素分子からの回転ラマン散 乱(S-branch)もC2 ラジカルの蛍光スペクトルと重なっ て観測された。595 nmと630 nmの波長点においては、 アセチレン分子のッっとメタン分子のッっの振動ラマン 散乱がそれぞれ観測された。すなわち、この信号強度 の変化を調べることで、アセチレン分子やメタン分子 の密度を決定することができる。そのようにして求め たメタン分子の密度分布をFig.10に示す。左側縦軸には プラズマ生成前の密度からの減少率を示し、右側縦軸 には減少率から換算した密度を示す。メタン分子の密 度はプラズマ中心において初期値の5%程度にまで減 少しており、水素分子の減少率(20%)よりも低い値であ った。また、壁面近傍においてもメタン分子の密度が 減少していた。これは、メタン分子がプラズマ中で解 離され、ラジカル種及びアセチレン分子など炭化水素 系分子に変換されたためと考えられる。

3.2.2 電子密度と電子温度の測定

 H_2/CH_4 プラズマのトムソン散乱測定では、プラズマ 中で生成される反応生成物からの回転ラマン散乱とト ムソン散乱のスペクトル重なりが問題となった。その 反応生成物からの回転ラマン散乱は、Fig.9のレーザー 波長近傍($\Delta\lambda$ <10 nm)においても観測されている。







この測定上の問題に対して、両散乱のレーザー波長と 散乱角度に関する特性の違いを利用して、トムソン散 乱スペクトルのみを取り出す手法を考案した。その方 法はref.20に詳述しているので、ここでは結果のみを示 す。プラズマ中心での電子密度と電子温度は、それぞ れ(3.5±0.5)×10¹⁷ m⁻³と(1.6±0.3) eVであった。H₂プラ ズマの場合と比較して、電子密度は増加し、電子温度 は減少した。この電子密度と電子温度の変化は親ガス である水素分子とメタン分子の電離電圧の違いから説 明できる。すなわち、電離電圧の高い水素ガス(15.4 eV) にメタンガス(12.5 eV)を混合したことで、メタン分子 の電離が起こりやすくなって、電子密度が増加し、そ の結果多数の電子にマイクロ波パワーが分配されるた め電子温度は減少したと考えられる。

3.2.3 気相過程の解明に向けた課題

3.1節及び3.2節で述べたように、レーザーラマン散乱 法とレーザートムソン散乱法により、マイクロ波放電 プラズマ中の分子種と電子の挙動の定量的な測定が可 能となった。その測定から、(i)水素分子の密度と温度 はチェンバー全体で圧力が一定となるように決まって いること、(ii)メタン分子の密度は水素分子の密度より 大きな割合で減少すること、(iii)H₂ガスのみでプラズマ を生成した場合と比べて、CH₄ガスを混合すると電子 密度は増加し電子温度は減少すること、を示した。

ダイヤモンド薄膜形成の最適化のためには、最終的 に基板へ供給される水素原子やメチルラジカルの粒子 束を定量的に制御することが求められる。これまでに、 数値シミュレーションにより気相過程を理解すること も試みられてきているが、その実験との対比では、発 光や一部の粒子種の測定結果との比較が行われている のみである。特に、これまでは電子の挙動についての 測定結果がなかったために、H₂プラズマのシミュレー ションにより電子密度や電子温度分布関数が求められ、 それらがH₂/CH₄プラズマ内の反応過程に用いられてい たため、数値シミュレーションの結果は定量性に大き な曖昧さを残すものとなっていた。本研究において、 これらの量を直接測定できるようになった。さらに水 素原子やメチルラジカルに対する計測法の開発を行う ことで、プラズマ内部の気相過程を詳細に解析するこ とが可能になる。

4. まとめ

本研究では、レーザーラマン散乱法及びレーザート ムソン散乱法を H₂/CH₄ マイクロ波放電プラズマ中の 分子種及び電子の挙動の計測法として確立した。それ らにより、分子と電子の密度及び温度の分布を明らか にするとともに、その結果をもとにして放電過程やプ ラズマ内部の反応過程について検討した。

今後、H₂/CH₄プラズマ中の分子や電子の挙動をさら に詳細に計測するとともに、水素原子やメチルラジカ ルについての計測法も検討する。さらには、これらの 測定結果を数値シミュレーションと組み合わせること により、気相過程の全体像を解明することが望まれる。

参考文献

- L. S. Plano: Diamond; Electronic Properties and Applications edited by L. S. Plano and D. R. Kania (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1995) Chap. 3.
- K. E. Bertagnolli, R. P. Lucht and M. N. Bui-Pham: J. Appl. Phys. 83 (1997) 2315.
- C. J. Erickson, W. B. Jameson, J. Watts-Cain, K. L. Menningen, M. A. Childs, L. W. Anderson and J. E. Lawler: Plasma Sources Sci. Technol. 5 (1996) 761.
- A. Gicquel et. al.: Handbook of Industrial Diamonds and Diamond films edited by M. Prelas, G. Popovici and L. K. Bigelow (Marcel Dekker, Inc., New York, 1998) Chap. 12-19.
- W. G. Breiland and M. J. Kushner: Appl. Phys. Lett. 42(4) (1983) 395.

- Y. B. Song, Y. Hirakawa, K. Uchino, K. Muraoka, T. Sakoda, K. Yanagishita and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 5509.
- K. Muraoka, K. Uchino, Y. Yamagata, Y. Noguchi, M. Mansour, P. Suanpoot, S. Narishige, M. Noguchi: Plasma Sources Sci. Technol. 11 (2002) A143.
- G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic melcules (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950) Chap. 3.
- T. C. James and W. Klemperer: J. Chem. Phys. 31 (1959) 130.
- S. Narishige, S. Suzuki, M. D. Bowden, K. Uchino, K. Muraoka, T. Sakoda and W. Z. Park: Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 6732.
- D. Evans and J. Katzenstein: Rep. Prog. Phys. 32 (1969) 207.
- M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: Principle of Plasma Discharges and Materials Processing (John Wiley & Sons, Inc, New York, 1994) Chap. 12.
- C. R. Koemtzopoulos, D. J. Economou and R. Pollard: Diamond Relat. Mater. 2 (1993) 25.
- F. Linder and H. Schmidt: Z. Naturforsh. 26a (1971) 1603.
- 15) 日本化学会編:化学便覧 基礎編 改訂4版 (丸善株式会社, 1993).
- 16) D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker and J. Warnatz: J. Phys. Chem. Ref. Data 21 (1992) 411.
- 17) P. J. Chantry: J. Appl. Phys. 62 (1987) 1141.
- 18) S. J. Harris and L. R. Martin: J. Mater. Res. 5 (1990) 2313.
- B. J. Wood and H. Wise: J. Phys. Chem. 65 (1961) 1976.
- S. Narishige, S. Kitamura, S. Sakemi, K. Tomita, K. Uchino, K. Muraoka and T. Sakoda: Jpn. J. App. Phys. 41 (2002) L1259.