

H₂/CH₄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 :

H₂/CH₄ 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*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 temperature. The larger decrease of the measured density of CH₄ molecules compared with that 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。

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 ν_L の光を分子に入射した時、 $\nu_L \pm \nu_{\text{Ram}}$ 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 ν_{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

*2 融合創造理工学

*3 北九州工業高等専門学校

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($\Delta v = \pm 1$)を伴った振動ラマン散乱と分子の回転準位の変化($\Delta J = 0, \pm 2$)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⁾。

$$T = G(v) + F(J) \\ = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_v J(J+1) \quad (1)$$

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、 x_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。

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2)$$

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 ν_Q は、(1)式から下記で表される。

$$\nu_Q = T' - T'' = \omega_e - \omega_e x_e + (B'_v - B''_v)J' + (B'_v - B''_v)J''^2 \quad (3)$$

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: $\Delta v = 0, \Delta J = 2$)についても同様に計算を行い、S-branchのラマンシフト量 ν_S を得る。

$$\nu_S = T' - T'' = (4J'' + 6)B''_v \quad (4)$$

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''	$\nu_Q (\text{cm}^{-1})$	$\lambda_Q (\text{nm})$	$\nu_S (\text{cm}^{-1})$	$\lambda_S (\text{nm})$
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 $\omega_e = 4395.2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_e x_e = 117.9 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B_e = 60.8 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\alpha_e = 3.0 \text{ cm}^{-1}$ 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 $4B''_v$ 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に比べて大きいのが、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校正を必要とする。本実験では、このようなスペクトル重なりや感度校正の問題がないQ-branchを用いる。

次に、ラマン散乱の散乱強度と各ラマンラインの相対強度を用いたガス温度の算出について述べる。立体角 Ω 内で観測されるラマン散乱強度 I_{Ram} は下記によって与えられる⁹⁾。

$$I_{\text{Ram}} = I_L \frac{d\sigma_{\text{Ram}}}{d\Omega} \frac{v_L}{v_{\text{Ram}}} N_{v,J} \Omega V L \eta \quad (5)$$

ここで、 I_L は入射レーザー強度 (photons/cm²s)、 $(d\sigma_{\text{Ram}}/d\Omega)$ は微分散乱断面積(m²)、 v_L と v_{Ram} はそれぞれレーザー光周波数と散乱光周波数(Hz)、 $N_{v,J}$ 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⁾。

$$N_{v,J} = N_v \frac{hcB_v}{k_B T_g} (2J+1) \exp\left(-\frac{F(J)hc}{k_B T_g}\right) \quad (6)$$

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($v \geq 1$)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。

$$\ln\left(\frac{I_{\text{Ram}}}{S(J)f(J)v^3_{\text{Ram}}g_J}\right) = -\frac{F(J)hc}{k_B T_g} + \text{const} \quad (7)$$

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。

$$\frac{\Delta\lambda_{\text{Th}}}{\lambda_L} = \frac{2 \sin(\theta/2)}{c} \sqrt{\frac{2eT_e \ln 2}{m_e}} \quad (8)$$

ここで、 $\Delta\lambda_{\text{Th}}$ 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。

$$n_e = \frac{I_{\text{Th}} (\Delta\lambda_{\text{Th}})_{\text{Ex}} \sigma_{\text{Ray}}}{I_{\text{Ray}} (\Delta\lambda_{\text{Ray}})_{\text{Ex}} \sigma_{\text{Th}}} n_0 \quad (9)$$

ここで、 n_e と n_0 はそれぞれ電子と中性粒子の密度(m⁻³)、 I_{Th} と 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。 $(\Delta\lambda_{\text{Th}})_{\text{Ex}}$ は観測されたトムソン散乱スペクトル半値幅(nm)で、 $\Delta\lambda_{\text{Th}}$ と装置関数の合成積で表される。 $(\Delta\lambda_{\text{Ray}})_{\text{Ex}}$ 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。 σ_{Th} と σ_{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。

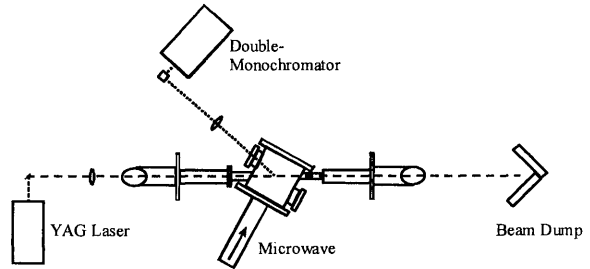


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

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 H_2 プラズマまたは H_2/CH_4 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。

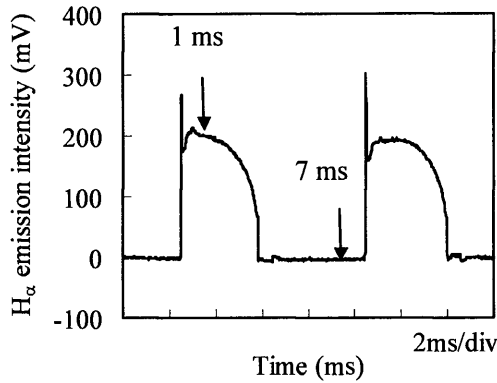


Fig.2 H_α emission profile of H₂/CH₄ plasma and timing of laser injection.

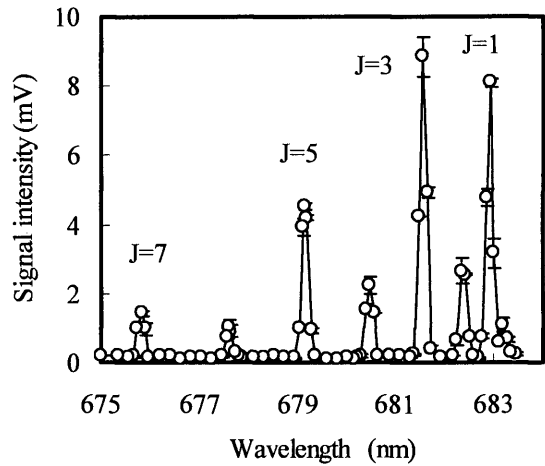


Fig.3 Q-branch vibrational Raman scattering spectrum of H₂ measured at the plasma center.

3. 実験結果と考察

3.1 H₂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_g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。

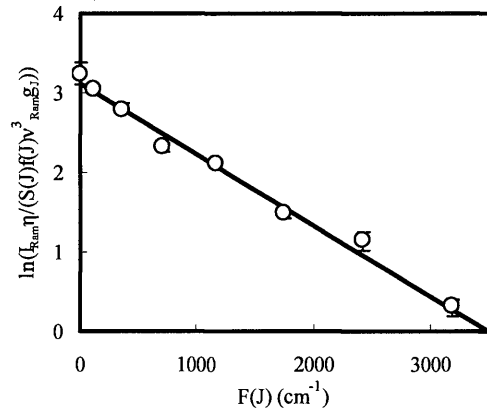


Fig.4 Boltzmann plots of Q-branch vibrational Raman scattering signals shown in Fig.3.

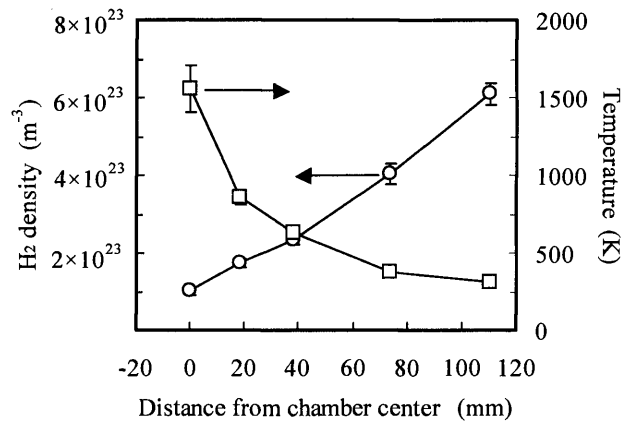


Fig.5 H₂ density and temperature profiles measured in the chamber.

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 $n_e = (2.9 \pm 0.2) \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$, $T_e = (1.8 \pm 0.2) \text{ eV}$ 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。

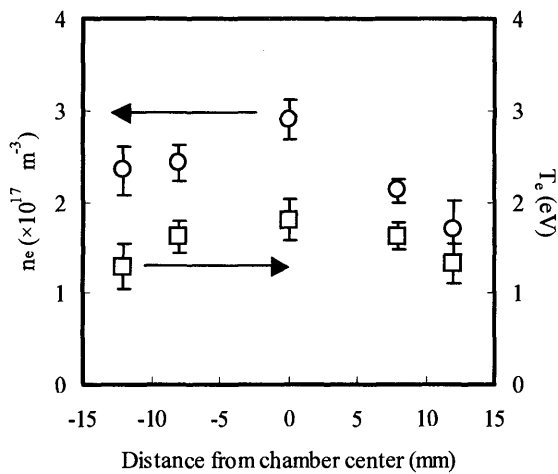


Fig.6 n_e and T_e profiles measured in H₂ plasma.

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⁾。

$$\delta_p = \sqrt{\frac{2\eta_e}{\omega\mu_0}} \quad (10)$$

ここで、 ω はマイクロ波角周波数(Hz)、 μ_0 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。

$$\eta_e = \frac{m_e v_e}{n_e e^2} \quad (11)$$

各定数を代入して δ_p を計算すると、 $\delta_p \sim 8$ 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きている。

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 $n_{\text{H}_2} = 1 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, $T_g = 1500 \text{ K}$, $n_e = 3 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$, $T_e = 1.8 \text{ eV}$ 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($k = A \exp(-\epsilon/k_B T_g)$)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。

$$\frac{P_{\text{abs}}}{V_p} = n_e n_{\text{H}_2} (\epsilon_{\text{ion}} k_{\text{ion}} + \epsilon_{\text{dis}} k_{\text{dis}} + \epsilon_{\text{ext}} k_{\text{ext}} + \epsilon_{\text{vib}} k_{\text{vib}} + \epsilon_{\text{rot}} k_{\text{rot}}) + 2 \frac{m_e}{m_{\text{H}_2}} \left(\frac{3}{2} k_B T_e - \frac{3}{2} k_B T_g \right) v_m n_e \quad (12)$$

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(m^3/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、 $V_p = 10^{-5} \text{ m}^3$ 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	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(H₂ + H₂ ⇌ 2H + H₂)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 → H + H₂)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。

$$k_{\text{therm}} n_{\text{H}_2}^2 = k_{\text{rec}} n_{\text{H}}^2 n_{\text{H}_2} \quad (13)$$

k_{therm} と 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、 $\alpha \ll 1$ のプラズマ内の状態方程式は次式で表される。

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

n_0 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。

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

(15)式からガス温度 T_g 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 T_g 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 10^{-5} 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。 $T_g < 3000$ 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。

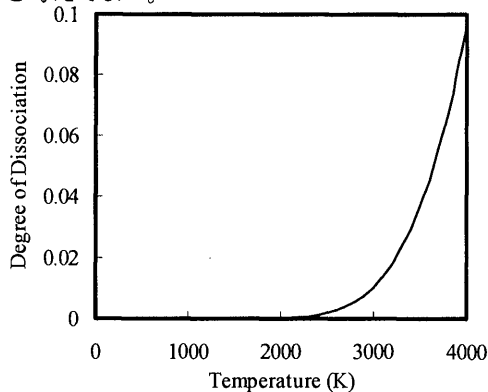


Fig.7 Degree of dissociation of H₂ gas under thermal equilibrium condition.

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を用いて、次式で表される。

$$D_r \frac{d}{dr} \left(r \frac{dn_{\text{H}}}{dr} \right) = k_{\text{dis}} n_e n_{\text{H}_2} - k_{\text{rec}} n_{\text{H}}^2 n_{\text{H}_2} \quad (16)$$

ここで、 D_r は拡散係数である。プラズマは $r \leq 15$ mmの領域に一樣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 → 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⁾。

$$\left. \frac{1}{n_{\text{H}}} \frac{dn_{\text{H}}}{dr} \right|_{r=R} = - \frac{v_r}{2D_r} \frac{1-\gamma}{1+\gamma} \quad (17)$$

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。 $\gamma=0.99$ 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を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。

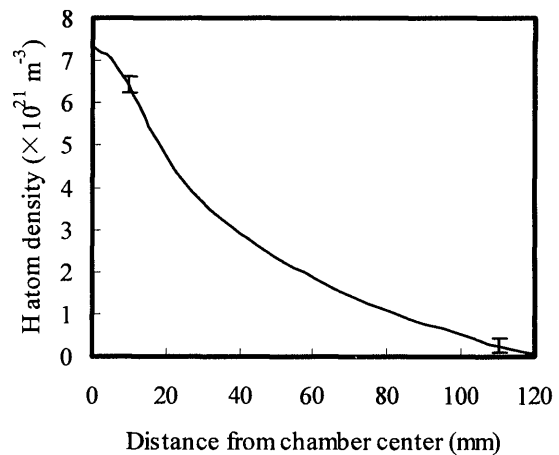


Fig.8 Calculated H atom density profile. Solid curve shows the result for $\gamma = 0.99$ and error bars show variation of the density when the value of γ was changed between 0.9 and 0.999.

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、H₂ 90% / 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)にはレーザ散乱光が存在し、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ν₂とメタン分子のν₁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

H₂/CH₄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(Δλ < 10 nm)においても観測されている。

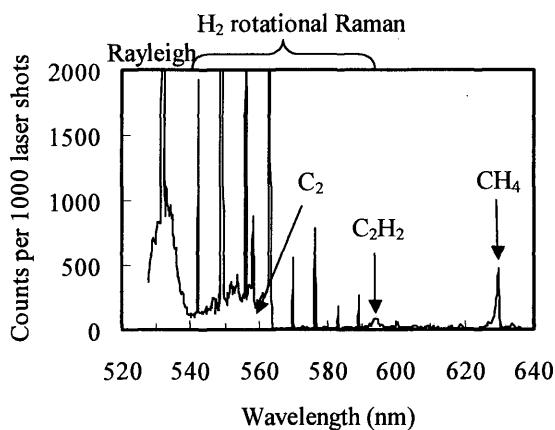


Fig.9 Laser scattering spectrum of H₂/CH₄ plasma.

The timing of laser injection is 7 ms.

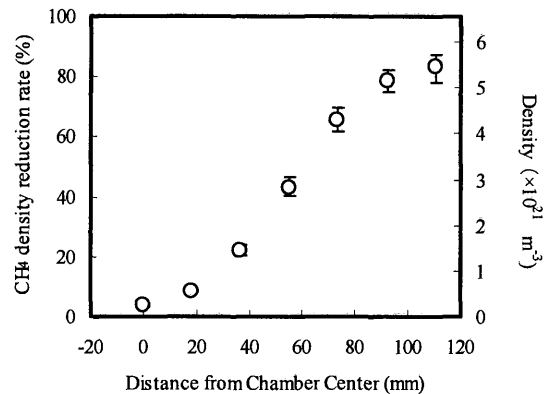


Fig.10 CH₄ density profile of H₂/CH₄ plasma measured in the chamber.

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、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 $(3.5 \pm 0.5) \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ と $(1.6 \pm 0.3) \text{ eV}$ 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

- 1) L. S. Plano: *Diamond; Electronic Properties and Applications* edited by L. S. Plano and D. R. Kania (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1995) Chap. 3.
- 2) K. E. Bertagnoli, R. P. Lucht and M. N. Bui-Pham: *J. Appl. Phys.* **83** (1997) 2315.
- 3) 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.
- 4) 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.
- 5) W. G. Breiland and M. J. Kushner: *Appl. Phys. Lett.* **42**(4) (1983) 395.
- 6) Y. B. Song, Y. Hirakawa, K. Uchino, K. Muraoka, T. Sakoda, K. Yanagishita and S. Nakamura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 5509.
- 7) K. Muraoka, K. Uchino, Y. Yamagata, Y. Noguchi, M. Mansour, P. Suanpoot, S. Narishige, M. Noguchi: *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** (2002) A143.
- 8) G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic molecules* (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950) Chap. 3.
- 9) T. C. James and W. Klemperer: *J. Chem. Phys.* **31** (1959) 130.
- 10) S. Narishige, S. Suzuki, M. D. Bowden, K. Uchino, K. Muraoka, T. Sakoda and W. Z. Park: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 6732.
- 11) D. Evans and J. Katzenstein: *Rep. Prog. Phys.* **32** (1969) 207.
- 12) M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: *Principle of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, Inc, New York, 1994) Chap. 12.
- 13) C. R. Koentzopoulos, D. J. Economou and R. Pollard: *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 25.
- 14) F. Linder and H. Schmidt: *Z. Naturforsch.* **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.
- 19) B. J. Wood and H. Wise: *J. Phys. Chem.* **65** (1961) 1976.
- 20) S. Narishige, S. Kitamura, S. Sakemi, K. Tomita, K. Uchino, K. Muraoka and T. Sakoda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) L1259.