

最近の非平衡プラズマの研究－北海道からの報告

Recent Investigations of Nonequilibrium Plasmas - A Report from Hokkaido

田 頭 博 昭
室蘭工業大学

1. はじめに

非平衡プラズマは、電子温度、イオン温度、ガス温度が大きく異なるプラズマで、蛍光灯等の放電灯や光源、ガスレーザー、プラズマプロセスなどの分野で用いられている。電子と、プラズマが生成されている気体を構成するガス分子との衝突が支配的で、ガス分子の電離種、励起種、解離種が生成され、また生成種間や生成種とガス分子間の反応でも多くの種が生成され、発光や材料として有用な種の存在が期待される。非平衡プラズマ一般の研究に並んで、産業応用指向の研究も国内外で盛んである。北海道内の機関でも研究が行われている。これを、基礎過程、発光への応用、材料への応用に大別し、その中からご紹介を試みたい。

2. 基礎過程

2.1 電子スオーム

電子スオームモデルでは、普通、直流平等電界下で、ガス分子と衝突しつつ進む電子群(スオーム)について論じる。衝突支配的な非平衡プラズマでは、電子群の運動をこのモデルでよい近似で扱えるので、電子スオーム理論/実験から得られる電子スオームパラメータ(電離係数、移動速度、拡散係数等)は解析やシミュレーションにしばしば用いられる。

2.2 電子スオーム理論

電子スオームは以前は電離や電子付着が存在しない場合の理論で取り扱ってきた。しかし、プラズマ生成時は、必ず電離が存在するので、電離の効果を見極めなくてはならない。一つの結論は、電離存在時は、ある種の電子スオームパラメータの表現に付加項が必要であることである。[1,2]。比較的低電界で電離が少ない場合は、付加項は小さく、無視できよう。電子付着性ガスでは、電子付着による電子損失に基づく同様の付加項が現れる[3]電子付着は低電界で大きい場合があり、注意を要する。

電子スオーム理論はスオーム中で電離/電子付着に基づく電子の利得/損失がある場合(電子数非保存の場合)とそれらのない場合(電子数保存の場合)とに分けられ、形式的には非保存時の理論は保存の理論を含む、というのが総体的結論と言える。

2.3 電子スオームシミュレーション法、解析法

衝突支配的な場合は、電子エネルギー分布が必ずしもマクスウエル分布ではない。従って、電子スオームの電子エネルギー分布を求めることは、重要な課題であり、従来はロレンツ近似(速度分布のルジャンドル展開の初めの2項を取る)でボルツマン方程式を解き求めていた。これを、はじめてこの近似によらず求めた研究がある[4]解析法として、差分法を用いている。また、最近、プロパゲータ法による電子スオームの解析法が広範に展開され、従来困難だった高次のスオームパラメータも安定的に計算が行われうること等、多くの知見が得られている[5,6]ドリフト速度の測定の原理的妥当性のシミュレーションによる検証も行われ、測定法により同じ E/N (電界/ガス分子数密度)条件でも測定値は異なる値を示した[7]ルジャンドル多項式加重サンプリング[8]により、モンテカルロ法の変動を減少する手法がある[9]電子スオームの到着分布解析が行われ[10]フーリエトランスフォームボルツマン解析が行われた[11]。

2.4 電子スオームパラメータの測定

2.2 に述べたように、電子数非保存の場合は、同じ E/N でも、定義の違いにより、電子移動速度などのスオームパラメータの値が異なりうる。これは計測において注意を要することを意味する。従来は、連続の式と関連して電子移動速度が重心の移動速度($d\langle x \rangle/dt$)として定義されながら、多くの場合は移動距離を到着時間の平均値で割って($dx/d\langle t \rangle$)として求めていた。電子数非保存時はこれらの値は異なるということに注意が必要である。後者を求める理論があり[12]、さらにボルツマン方程式解析に付せられ発展された[13]到着時間分布をもとに電子スオームパラメータを決める理論は ATS 理論と呼ぶことがある。これにより多くのガスのスオームパラメータが測定されている[14-18]定常タウンゼント法による電離計数の測定も行われている[19]。

2.5 プラズマシミュレーション

モンテカルロ法により容量結合 rf プラズマのシミュレーションが行われた[20]連続の式を用いて、容量結合 rf プラズマの過渡特性を知るため、非付着性および付着性の気体に対しステップレスポンスのシミュレーションが行われた[21]プロパゲータ法を用いて容量結合 rf プラズマのシミュレーションが行われた[22]。

2.6 プラズマ計測、プラズマ応用計測

磁気ピックアップコイル(磁気プローブ)を用いてプラズマ振動数を計測し、電子温度を決定した[23]ビームプラズマ相互作用により励起されるプラズマ振動に着目し、その振動周波数から電子密度を求めるものである。プラズマ中に内部カソードを挿入してプラズマ振動を励起している。測定値を静電プローブの測定値と比較し、よい一致を得た。窒素 RF 放電の発光・質量分析診断、[24]グロー放電による N_2O 分子の解離過程の研究がある[25]原子状酸素密度の計測として、酸化、マスクの灰化、オゾン生成等で重要な原子状酸素密度の測定が O_2/He ガスでレーザー光吸収法で行われ、原子状酸素形成過程が討論された[26]。

2.7 衝突断面積の推定

衝突断面積からボルツマン方程式を通してスオームパラメータが求められる。これの逆問題として、測定されたスオームパラメータから衝突断面積の推定法が開発され、実行された。[27]。

3. 発光等への応用

3.1 レーザー放電のシミュレーション

$XeCl$ エキシマレーザ放電のシミュレーション解析が行われている[28] 2次元の流体モデルにより電極上のミクロな突起からフィラメント状の放電が伸びる様子をシミュレーションした。重要な結論の一つとして、フィラメントが放電ギャップを橋絡するのを防ぐためには、放電条件を決めると繰り返し周波数を一定値以上に上げることができないことを示した点があると考えられる。同様な手法による ArF レーザーの解析

特別講演

も行われた[29]

3.2 エキシマーランプ放電のシミュレーション

エキシマーランプの設計を目的とした Xe バリアー放電のシミュレーション研究も行われた[30]低周波数高気圧の放電は、高周波放電とは性質が著しく異なること、エキシマーはバリアー付近において印可電圧のある特定な位相で発生すること等が示されている。また、印可電圧波形やギャップ長の影響もシミュレーション研究され、比較的短いギャップ長が高出力高効率のためによく、また、台形波の電圧変化部分の勾配や正弦波のデューティが影響が大きく、ついで電圧の大きさの影響があること等を明らかにしている[31]。)

3.3 プラズマディスプレイ用ガス中のスオームパラメータのボルツマン方程式解析

プラズマディスプレイ用のガス Xe/He 混合ガス、Xe/Ne 混合ガス中のスオームパラメータのボルツマン方程式解析も行われている [32]。

3.4 レーザー光吸収効果

希ガスを含む混合ガスのペニング電離等を考慮するとき、上位準位からの遷移を考慮した解析が行われ、レーザー光吸収が電子エネルギー分布励起粒子数密度に及ぼす効果を定量的に説明した[33]。)

3.5 クリプトン 85 固定のためのプラズマリアクターのシミュレーション

放射性クリプトン 85 を最終的に大気へ逃がさず固定するための DC グロー放電プラズマリアクターのシミュレーションが行われている[34]。

3.6 放電プラズマを用いたベンゼンの分解

大気汚染ガスとしてのベンゼンの分解を研究した。ダイオキシン等ベンゼン環を持つ物質の分解へのヒントを得る目的もある[35]。

4. プラズマプロセス

4.1 ECR プラズマによる材料創成等

Zr, Al の窒化には、N₂⁺が効果的であること、負バイアスによる窒化の促進が見いだされた[36]。また、Si に対して、低温プラズマを用いて、比較的容易に窒化出来ることを示した[37]。さらに、窒素プラズマにある程度 He を添加すると、N₂⁺、N₂⁺(励起種)が増大することを見いだした[38]。窒素ガスプラズマに H₂ をある程度入れても、窒素の反応性粒子種 N₂⁺N₂⁺が増加することを見いだした[39]。

4.2 低周波(50Hz)プラズマによるプロセス

砒素を含む系のプロセスは、砒素の蒸気圧が低い、低温が望ましい。SiO₂/アモルファス As/GaAs 系のパシベーションを 50Hz プラズマで室温で行った例を挙げる[40]。非加熱基板へのシリコン酸化膜形成がある。[41]。アモルファスカーボンフィルムを室温で成長した例[42]、TiN 膜の例[43]。モノシランと N₂O 混合ガスでのダストの形成の問題[44]、シリコン薄膜生成における HMDS(hexamethyldisilane)と水素混合プラズマについて[45]、トライオードプラズマ CVD 法による炭化珪素膜堆積、[46]比較的高温が必要な TiN 膜を摂氏 550 度以下で堆積した例、[47]TiC 膜の堆積[48]、がある。

4.3 直流プラズマによる堆積

TiN 薄膜の堆積例が報告されている[49]グロー放電を用いて、リチウム蒸着膜が放電ガスである水素をどの程度捕捉するのか、活性化の程度はどの程度かを測定した[50]。フッリナート(C₇F₁₆)中の直流および rf プラズマで堆積を行い、rf プラズマの方がスムーズな膜を得た[51]。

4.4 誘導結合プラズマ下でのパルスレーザーアブレーション

100nm 程度の微粒子を含む炭素薄膜の堆積を行った結果が報告された[52]。

5. おわりに

以上を見ると、基礎過程にやや比重がかかっているが、現時点では、わが国だけでなく、世界的にも、北海道が”頼り”とされている面がある部分(e.g.[14-18])でもあるので、ご了承をいただければと考える。

参考文献：

- [1]Y.Sakai et al. J.Phys.D,1977,10,1035. [2]H.Tagashira et al.,ibid,10,1051. [3]H.Itoh et al., ibid,1993, 26, 1975.
- [4]K.Kitamori et al., ibid,1980,13,535. [5]H.Sugawara et al.,ibid,1992,25,1483.[6]H.Sugawara et al., ibid,1999,32,1671.
- [7]K.Satoh et al., ibid,1991,24,1354. [8]P.L.G.Ventzek et al.,1994,J.Appl.Phys.,75,3785.[9]佐藤孝紀他,2000,電学論 120-A,147; Y.Ohmori et al., J.Phys.D,1986,19,1029; M.Shimozuma et al.,ibid,1986,19,L179.[10]伊達広行他, 電学論,1993,113-A,826. [11]H.Date et al., J.Phys.D,1992,25,1330.[12]H.Tagashira, Tech.Papers Electrical Discharge Committee, IEE Japan, ED-85-115. [13]K.Kondo et al., J.Phys.D, 1990, 23, 1175, [14] (TEOS)K.Yoshida et al., ibid,1996,29,2447, [15] (N₂O)K.Yoshida et al., ibid,1999,32,862.[16] (HMDS)佐々木直人他,電気関係学会北海道支部連合大会 No.216,p.243.[17] (TMS)森 悟志他,平成 12 年度電気学会全国大会 1-078, [18]K.Yoshida,ibid,シンポジウム 1-S2-4. [19]H.Hasegawa et al., J.Phys.D, 1985,18,1361; 佐藤孝紀,電学論 1999,119-A,1236, [20]A.Date et al.,T.IEE,1991,111-A,962.[21]Jing Yang et al., J.Appl.Phys.,1997,82,2093. ; Jing Yang et al., ibid, 1998,84,1848. [22]K.Satoh et al.,1998, Extended Abs. 4th Int.Conf. Reactive Plasmas,535.[23]田村豪秀他,第 40 回真空に関する連合講演会プロシーディングス 2000,43,173.[24]H.Itoh et al, 1998, Extended Abs. 4th Int.Conf. Reactive Plasmas,193, [25]伊藤秀範他,電学論 1996, 116-A, 312.[26]M-A Bratescu et al., to appear Plasma Source Science and Tech.[27]M.Suzuki 他, J.Phys.D,1990,23,842.[28]H.Akashi et al., ibid, 1999, 32, 2861.[29]H.Akashi et al., ibid, 1995,28,445. [30]A.Oda et al., ibid, 1999, 32, 2726. [31]A.Oda et al., ibid, 2000, 33,1507. [32]S.Uchida et al., ibid, 2000, 33, 62, [33]内田論,電学論 118-A,622. [34]E.Suetomi et al., Computer Physics Comm., 1999,125,60. [35]工藤伸宏他, 電気学会 A 部門大会,2000, 6pp., [36]T.Hino et al.,Plasma Sources Sci. Technol.,1996,5,424. [37]T.Hino et al.,Surface and Coating Technol.,1998,108-109,312.[38]久保和也他, 真空 40,664. [39]土屋農人他, 真空 1999, 42, 175.[40]T.Hashizume et al.,J.Appl.Phys.,76,5955. [41]下妻光夫他, 電学論 1991, 111-A,1064.[42]Bong Soo Kim et al., The Korean Phys.Soc., 1995, 8, 498. [43]M.Shimozuma et al., J.Vac.Sci.Technol.A, 1997,15,1897, [44]T.Yamaguchi et al., J.Appl.Phys., 1998, 83, 554, [45]下妻光夫他,電気学会放電研究会 ED-99-154,1999; M.Shimozuma et al.,ISPC-14, 1999, 3, 1415, [46]下妻光夫他,応用物理学会北海道支部大会. 2000.[47]M.Yoshino et al., Jpn J. Appl. Phys., 2000, 39, 1299, [48]M.Shimozuma et al., ISPC-13, 1997, 3, 1131. [49]A.B.Rodorigo et al.,J.Phys.D, 1997, 30, 2397.[50]日野友明他,真空, 2000, 43, 361,.[501]C.P.Lungu et al., Vacuum, 2000, 59,210. [52]Y.Suda et al., The Thin Solid Film, 2000, at press.