

# 反応性プラズマ中で観測される質量数の の大きな気相分子と膜堆積の関係

(九州大院総理工)

古屋謙治

# 〔序論〕

プラズマ中におけるダスト (nm~ $\mu$ mサイズの微粒子) の発生  
SiH<sub>4</sub>プラズマ、CH<sub>4</sub>プラズマ、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>プラズマ、etc.

[Y. Watanabe, J. Phys. D, 39 (2006) R329.]

ダスト発生の初期過程

負イオンが核 vs. 中性種が核

SiH<sub>4</sub>プラズマ

[Ch. Hollenstein, Plasma Phys. Control. Fusion, 42 (2000) R93.]

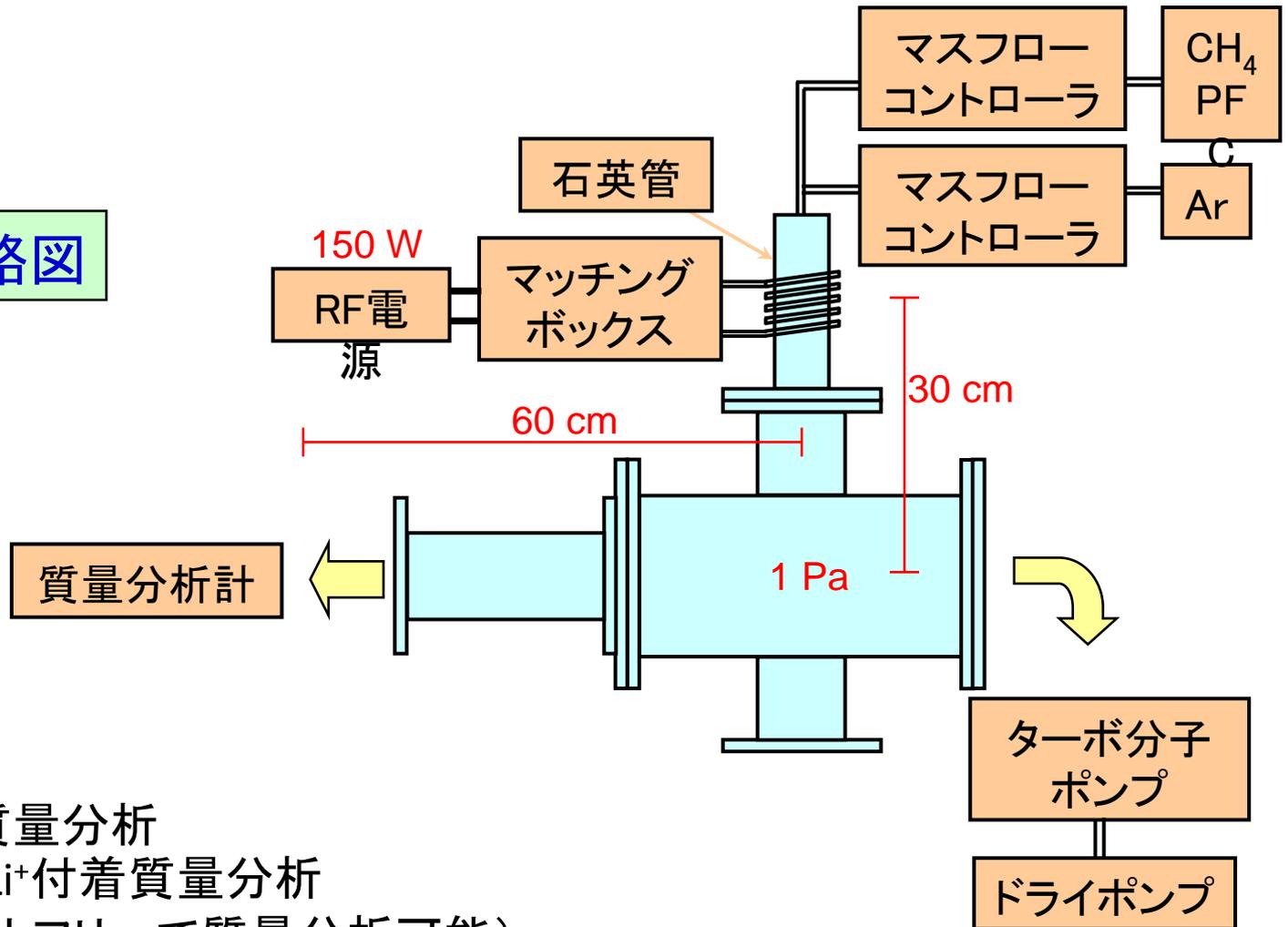
CH<sub>4</sub>プラズマ、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>プラズマでは巨大な  
負イオンは観測されていない

研究目的:

CH<sub>4</sub>プラズマやパーフルオロカーボンプラズマ中に存在  
する中性分子の同定とその成長反応機構の解明

# 〔実験〕

## 装置の概略図



## 〔観測手法〕

- ・陽イオンの質量分析
- ・中性分子のLi<sup>+</sup>付着質量分析  
(フラグメントフリーで質量分析可能)

# 〔プラズマと気相分子の状況〕

- ・電子密度:  $9 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ , 電子温度: 5 eV

(@プラズマ発生部より70 cm下流; 純Arプラズマ)

※プラズマ発生部付近ではこの値の200倍と予想

- ・チェンバー内のガス密度:  $2.7 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$  (@1 Pa)

- ・電離度:  $3 \times 10^{-6}$  (@プラズマ発生部より70 cm下流; 純Arプラズマ)

※負イオンを無視、プラズマ発生部付近なら  $6 \times 10^{-4}$

- ・平均自由行程: 8 mm (@Ar、室温)

- ・衝突頻度:  $4.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  (@Ar同士、室温)

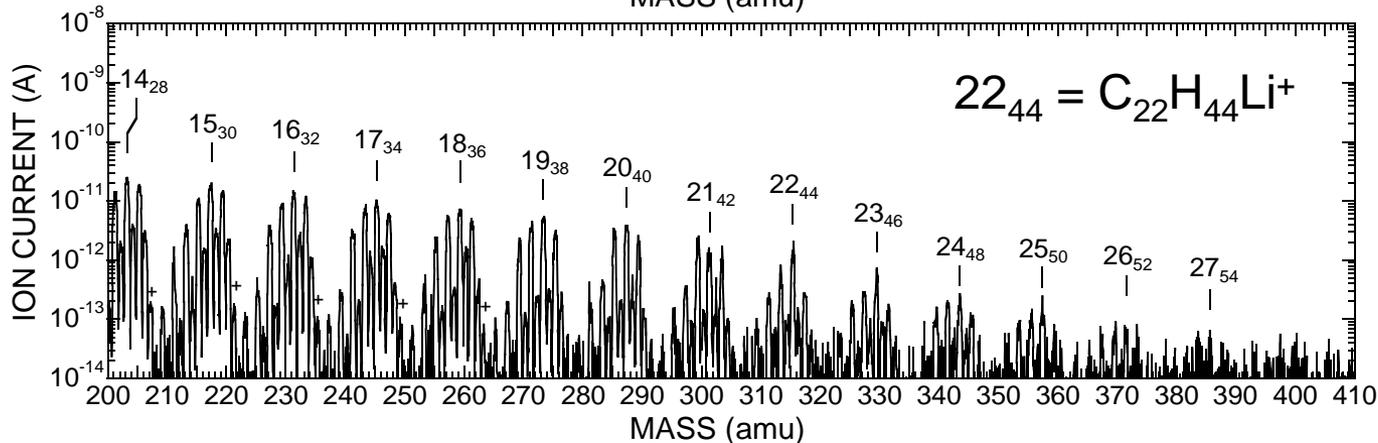
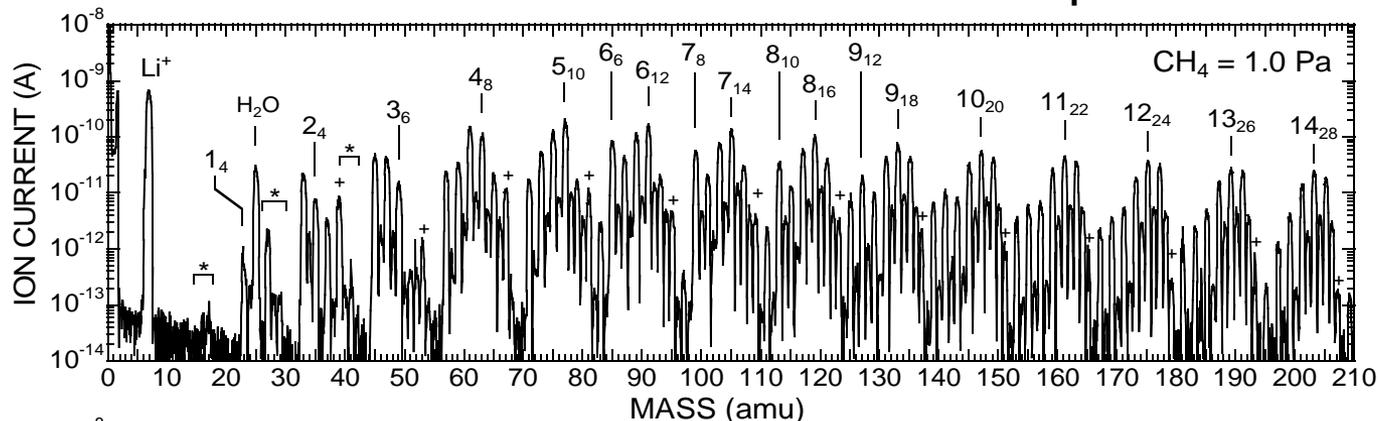
- ・ガスの滞在時間: 60 ms (@1 Pa)

- ・滞在時間内での衝突回数: 3000回 (@Ar同士、室温)

- ・ガスの温度: プラズマ発生部より30 cm下流では高々320 K

- ・石英管表面の温度: 620 Kよりかなり低い

# 〔中性種の質量スペクトル(CH<sub>4</sub>プラズマ)〕

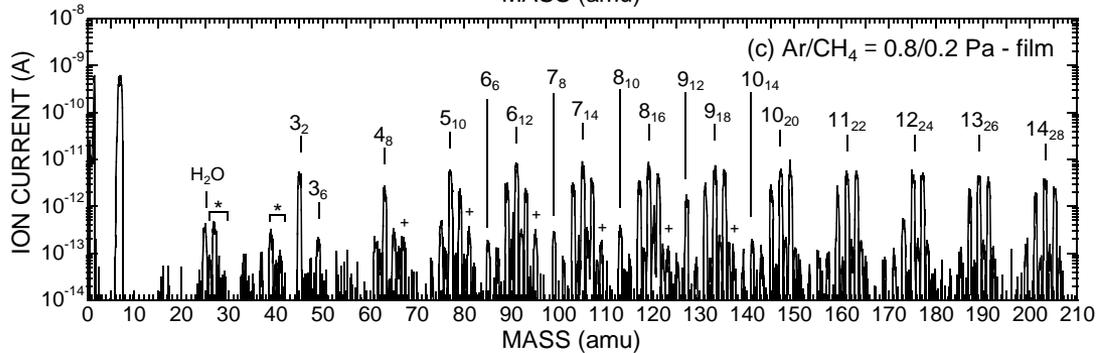
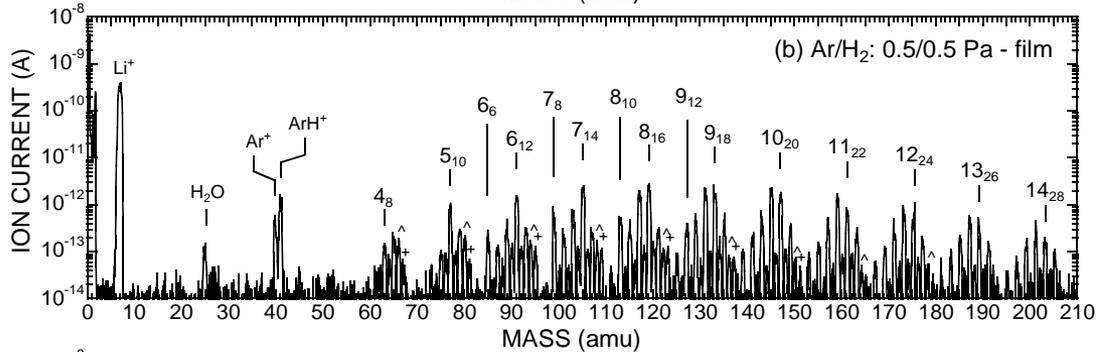
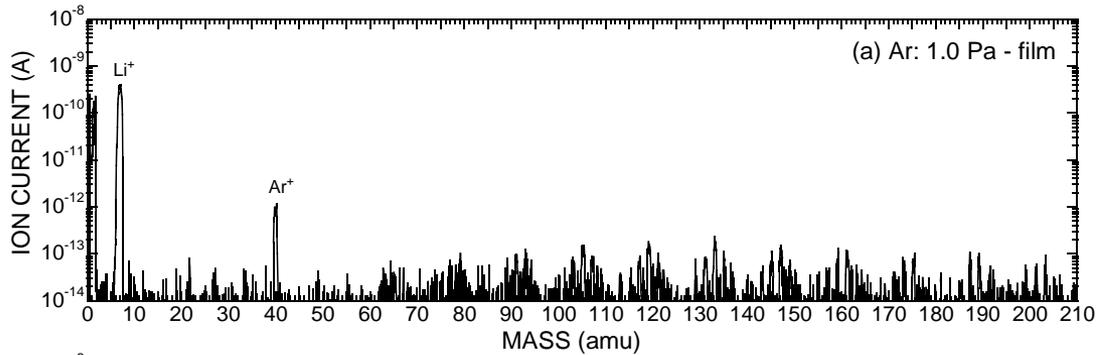


純メタンプラズマ下流域で測定したLi<sup>+</sup>付着質量スペクトル  
 (\*: Li<sup>+</sup>が付着していない陽イオン、+: C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>OLi<sup>+</sup>系列)

- 水素数が偶数個の化学種のみ
- プラズマ発生後すぐに膜が堆積

※本装置では小さな分子の  
 検出効率が相対的に低い

# [中性種の質量スペクトル2 (CH<sub>4</sub>プラズマ)]



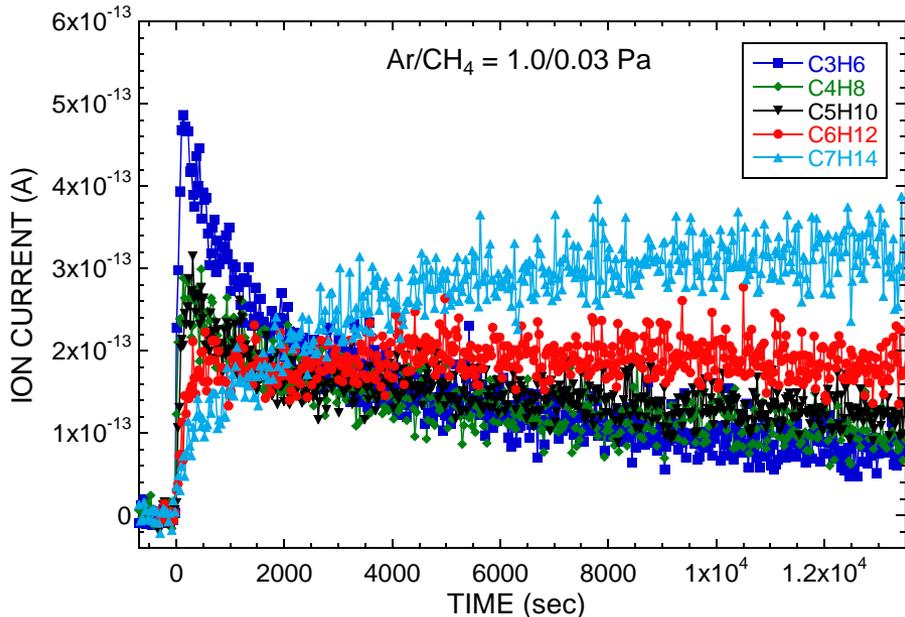
膜を堆積させた後の(a) 純Arプラズマ, (b) Ar/H<sub>2</sub>プラズマ, (c) Ar/CH<sub>4</sub>プラズマ下流域で測定したLi<sup>+</sup>付着質量スペクトル  
 (+: C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>OLi<sup>+</sup>系列、^: C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>OLi<sup>+</sup>系列)

・H<sub>2</sub>添加により膜のスパッタリングが促進

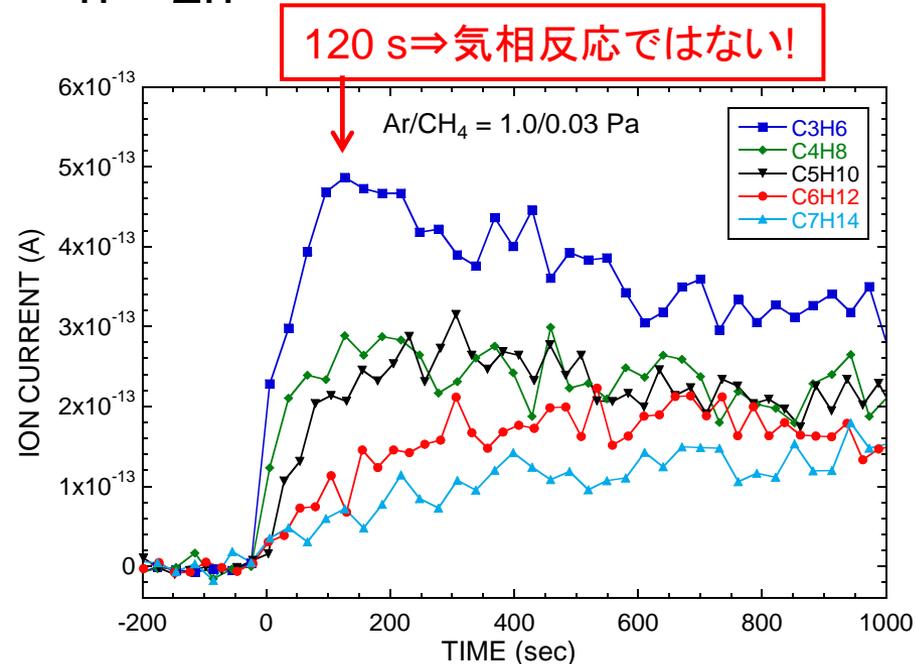
・C<sub>8</sub>~C<sub>10</sub>グループが強度最大

※CH<sub>4</sub>分圧0.01 Paでも膜が堆積

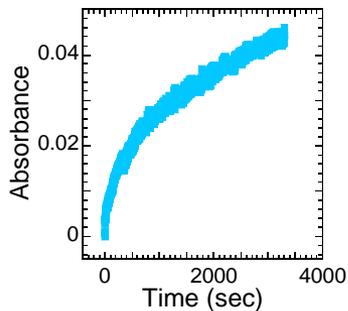
# 〔中性種の時間変化： $C_nH_{2n}$ と透過光強度〕



(a) 膜が堆積していない状態からAr/CH<sub>4</sub>プラズマを発生させた後の $C_nH_{2n}$ 強度の時間変化



(b) 左図のプラズマ発生時刻付近拡大図



(c) 堆積膜と石英管を通過したプラズマ発光の強度の時間変化

## 【時間依存性のまとめ】

グループA(単調減少):  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$ ,  $C_5H_{10}$

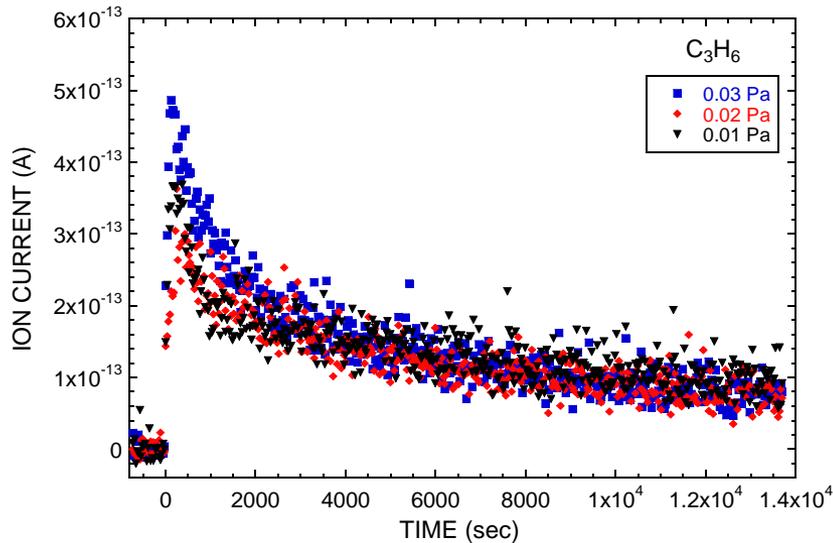
グループB(一定もしくは一定+増加):

$C_3H_8$ ,  $C_4H_6$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_8$ ,  $C_5H_{12}$ ,  $C_6H_{12}$ ,  $C_6H_{14}$

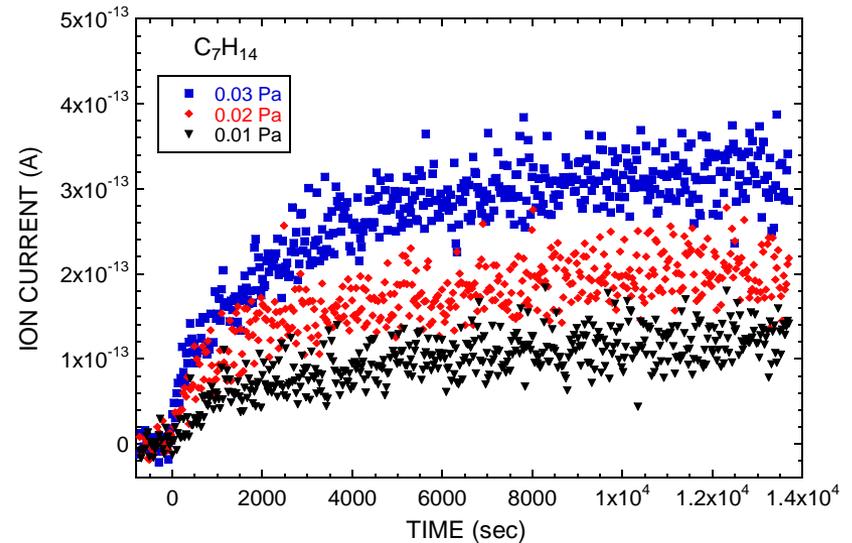
グループC(単調増加):  $C_6H_{10}$ ,  $C_7H_{12}$ ,  $C_7H_{14}$ ,  $C_7H_{16}$

※  $C_3H_4$ はバックグラウンドレベル

# 〔中性種の時間依存性と分圧依存性〕



(a)  $C_3H_6$ 強度変化における $CH_4$ 分圧比較



(b)  $C_7H_{14}$ 強度変化における $CH_4$ 分圧比較

$C_3H_6$ 強度は3000秒以降 $CH_4$ 分圧に依存しない  $\Rightarrow$  生成速度と抑制速度が均衡



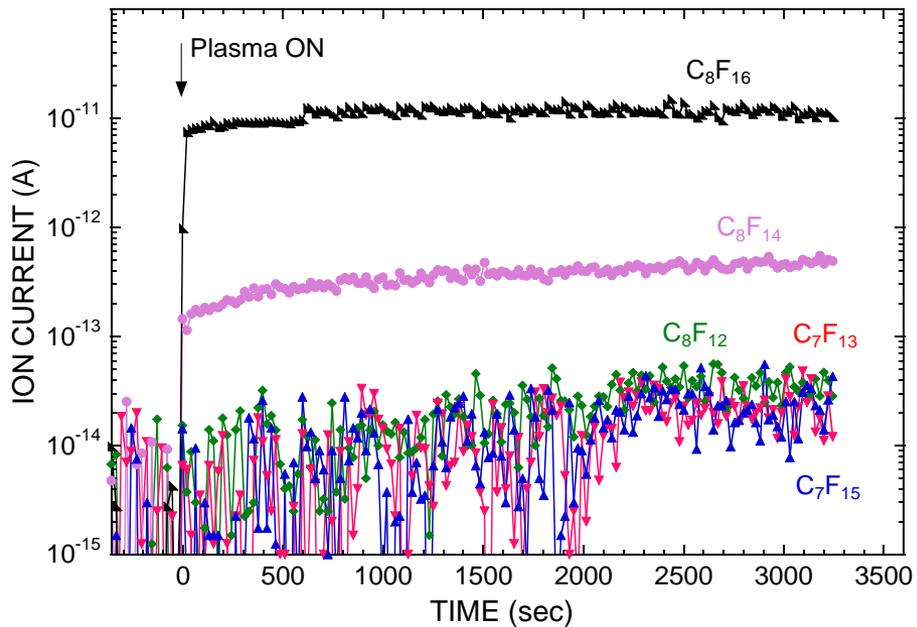
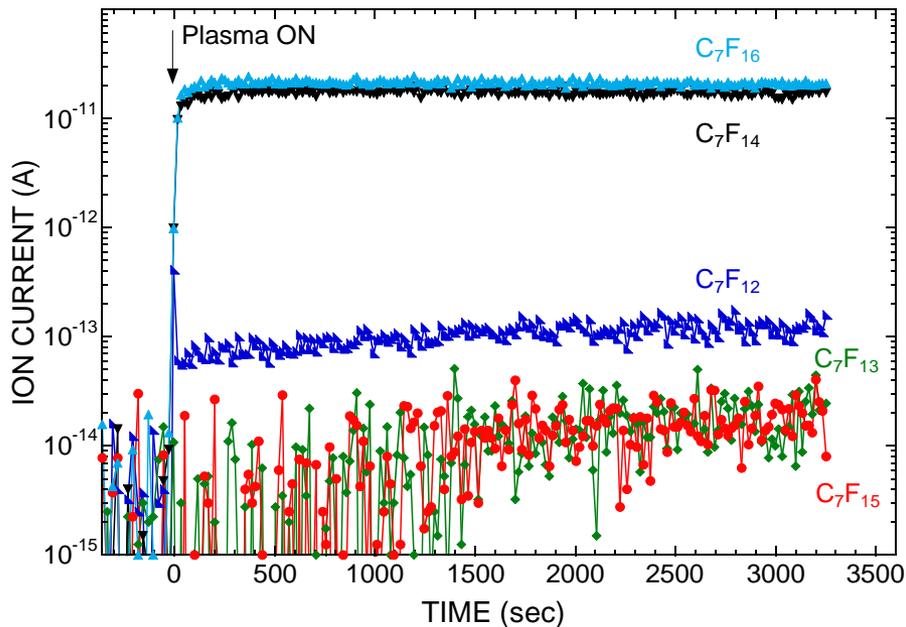
# 〔いくつかのPFCプラズマ下流において観測された中性化学種〕

系列	CF <sub>4</sub> 100%	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 100% (20%)*	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> 22% (10%)*	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> 100% (7%)*	c-C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> 30% (10%)*
C <sub>n</sub> F <sub>2n+2</sub>	1-7	1-7	1-7	1-7	1-7
C <sub>n</sub> F <sub>2n</sub>	4-8	1-8	1-8	1-8	1-8
C <sub>n</sub> F <sub>2n-2</sub>	8	3-8	3-8	3-8	3-8
C <sub>n</sub> F <sub>2n-4</sub>		9	3,5-9	4-9	4-9
C <sub>n</sub> F <sub>2n-6</sub>		6	10	4-10	4-10
C <sub>n</sub> F <sub>2n-8</sub>				5-9	7-11
C <sub>n</sub> F <sub>2n+1</sub>		2, 4-7	2-7	2-7	2-7
C <sub>n</sub> F <sub>2n-1</sub>			4-8	5-8	4-8
C <sub>n</sub> F <sub>2n-3</sub>			9	6-9	3-9

\*ラジカルを観測した最小のPFC混合比

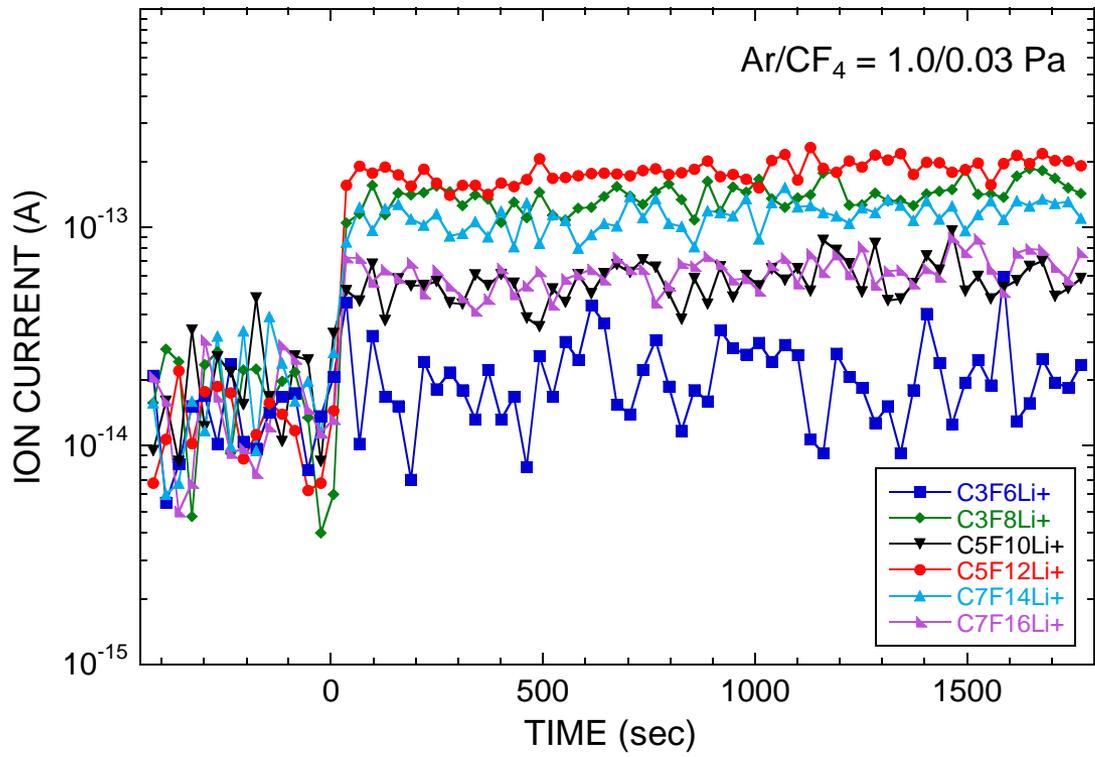
CF<sub>4</sub>を除く全てのPFCプラズマで薄膜の堆積を確認

# 〔中性種の時間変化 (Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>プラズマ)〕



Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>プラズマを発生させた後のいくつかのピーク強度の時間変化  
(左図: C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> = 7%, 右図: C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> = 8%)

# 〔中性種の時間変化 (Ar/CF<sub>4</sub>プラズマ) 〕



a-C:F膜堆積後にCF<sub>4</sub>プラズマを発生させたり、石英管をアルミナ管に交換しても質量スペクトルは変化しない。

Ar/CF<sub>4</sub>プラズマを発生させた後のいくつかのピーク強度の時間変化

これらの分子は気相中で成長？ ⇔ 衝突頻度が少なすぎる！

# 〔まとめ〕

## 【Ar/CH<sub>4</sub>プラズマ】

### 実験結果

- (a) CH<sub>4</sub>分圧0.01 Paでも石英管内壁に膜が堆積
- (b) 純CH<sub>4</sub>プラズマでは炭素数27に及ぶ大きな中性化学種を観測
- (c) H<sub>2</sub>を添加することにより膜のスパッタリングは大幅に促進
- (d) 中性分子濃度の時間変化は大きく3つのグループに分類可能
- (e) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の生成量は、プラズマ発生後3000秒以降CH<sub>4</sub>分圧に依存しない

### 気相中で観測された質量数の大きな中性分子の生成機構

- (i) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>に代表される比較的小さな分子は、石英管表面で生成し気相中に放出
- (ii) C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>に代表される比較的大きな分子は、堆積膜のスパッタリングを通して気相中に放出

## 【Ar/パーフルオロカーボンプラズマ】

### 実験結果

- (a) Ar/C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>プラズマではPFCの分圧を上げると膜が堆積
- (b) Ar/CF<sub>4</sub>プラズマではいかなるCF<sub>4</sub>分圧でも膜は堆積しない
- (c) プラズマ点火とともに徐々に強度を増す化学種と、瞬間的に強度を増す化学種が存在

### 気相中で観測された質量数の大きな中性分子の生成機構

- (i) 徐々に強度を増す化学種: 膜のスパッタリングにより気相中に放出
- (ii) 瞬間的に強度を増す化学種: 気相反応? (衝突頻度との整合性に疑問あり)