

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~ μ mサイズの微粒子) の発生
SiH₄プラズマ、CH₄プラズマ、C₂H₂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

SiH₄プラズマ

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

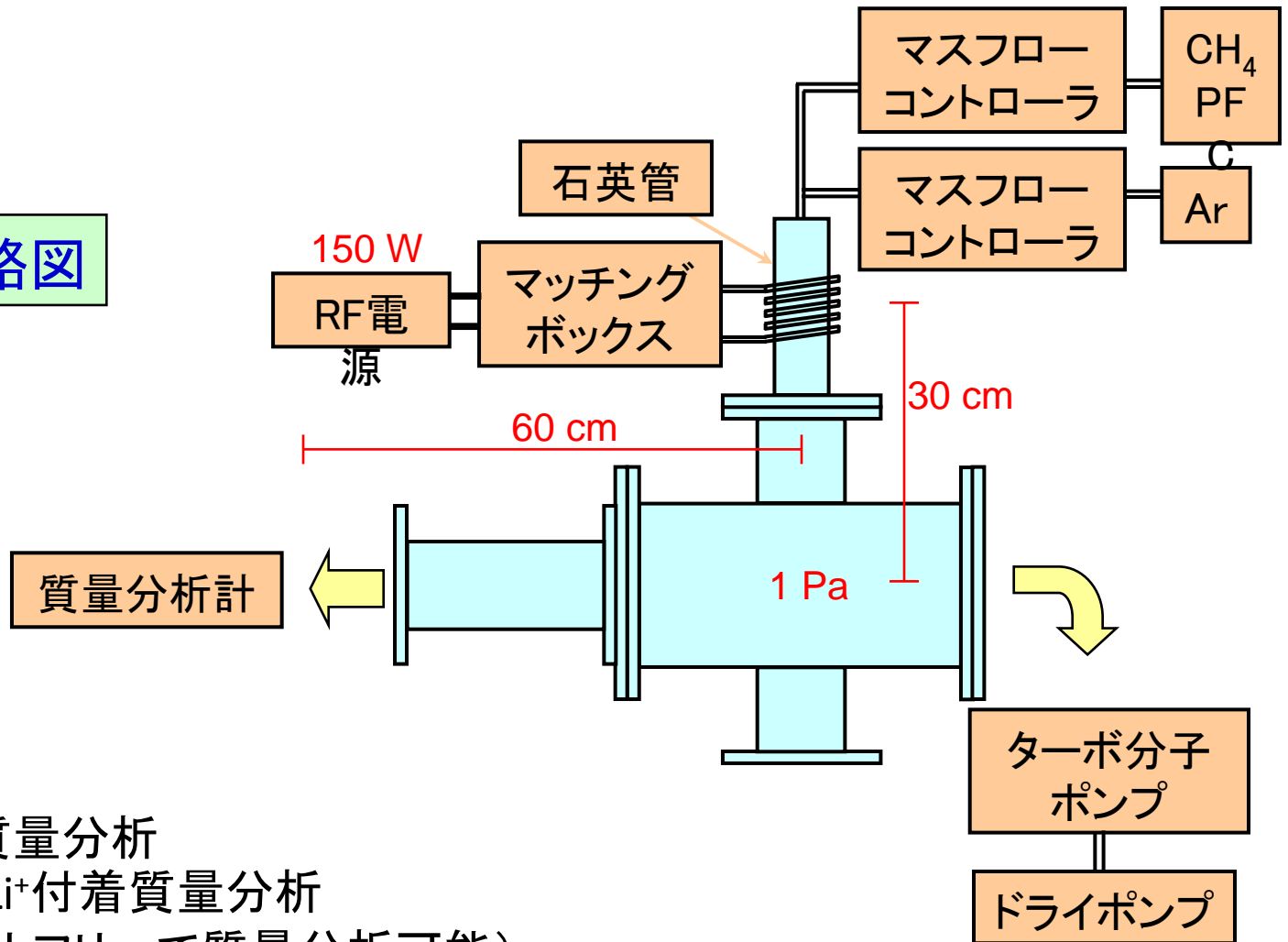
CH₄プラズマ、C₂H₂プラズマでは巨大な
負イオンは観測されていない

研究目的:

CH₄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⁺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: 3×10^{-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 6×10^{-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)

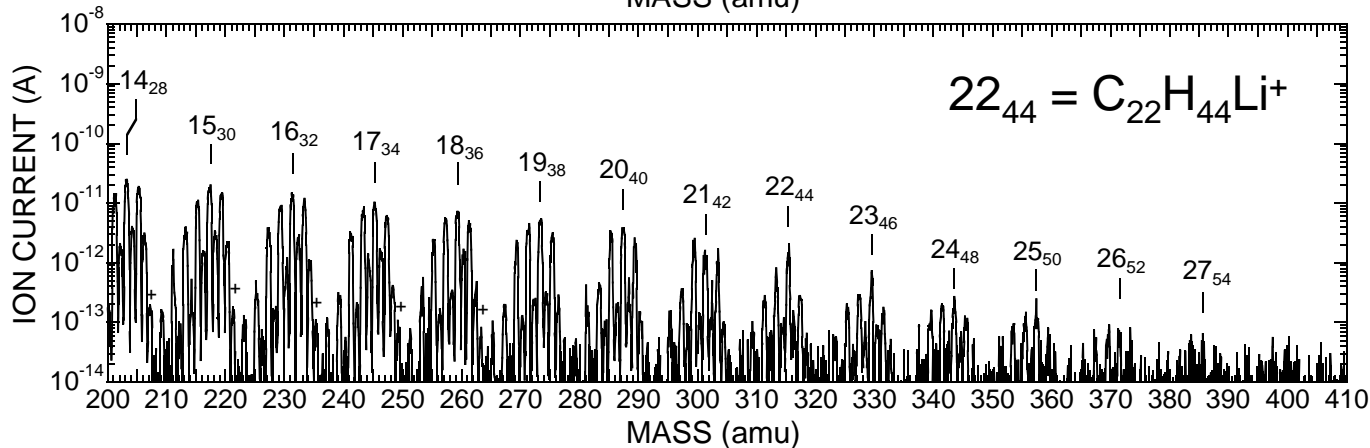
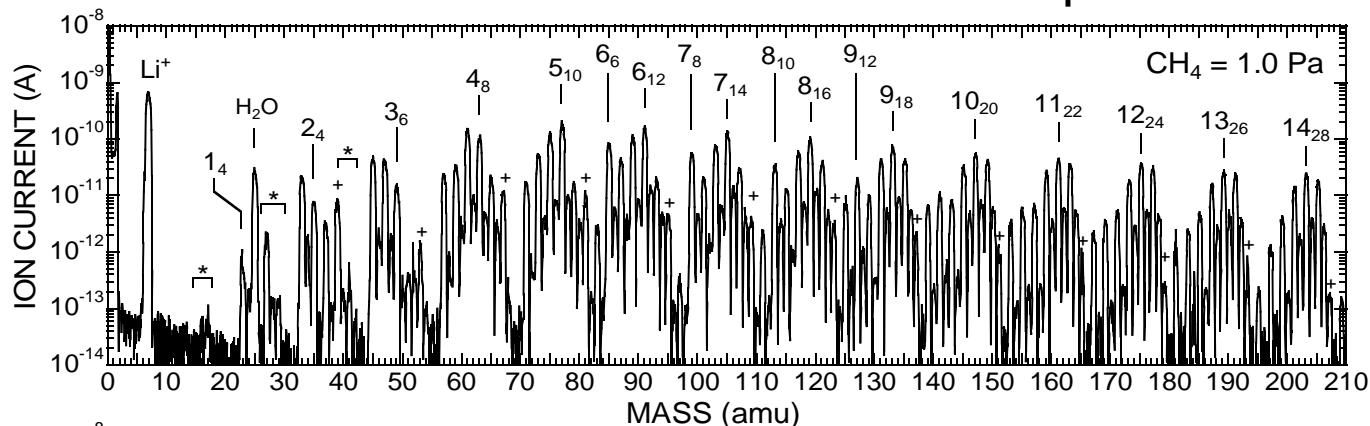
- ・ガスの滞在時間: 60 ms (@1 Pa)

- ・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(CH₄プラズマ)〕

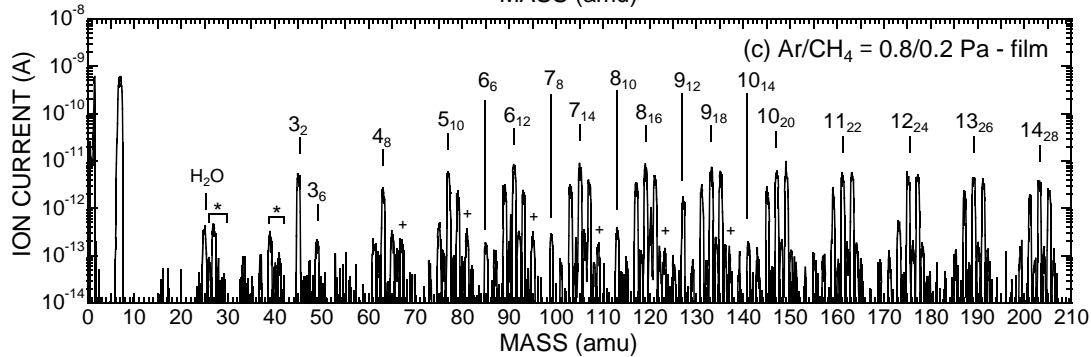
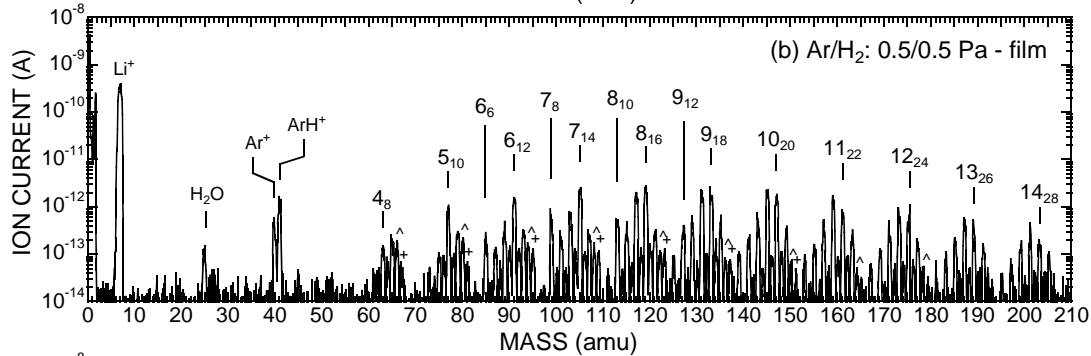
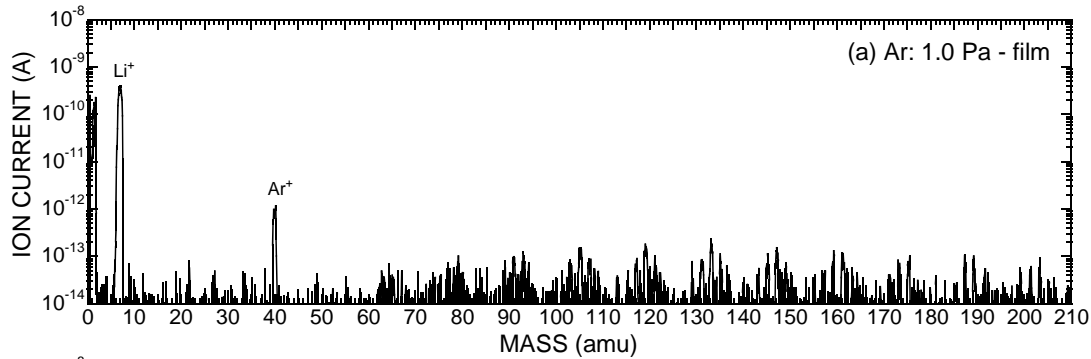


純メタンプラズマ下流域で測定したLi⁺付着質量スペクトル
 (*: Li⁺が付着していない陽イオン、+: C_nH_{2n}OLi⁺系列)

- 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 (CH₄プラズマ)]



膜を堆積させた後の(a) 純Arプラズマ, (b) Ar/H₂プラズマ, (c) Ar/CH₄プラズマ下流域で測定したLi⁺付着質量スペクトル

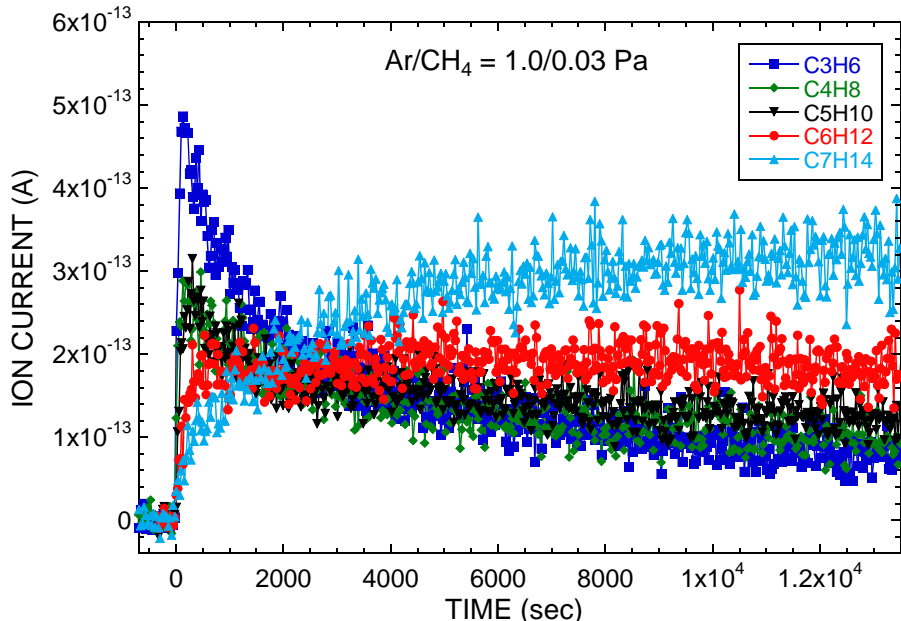
(+: C_nH_{2n}OLi⁺系列、^: C_nH_{2n-1}OLi⁺系列)

・H₂添加により膜のスパッタリングが促進

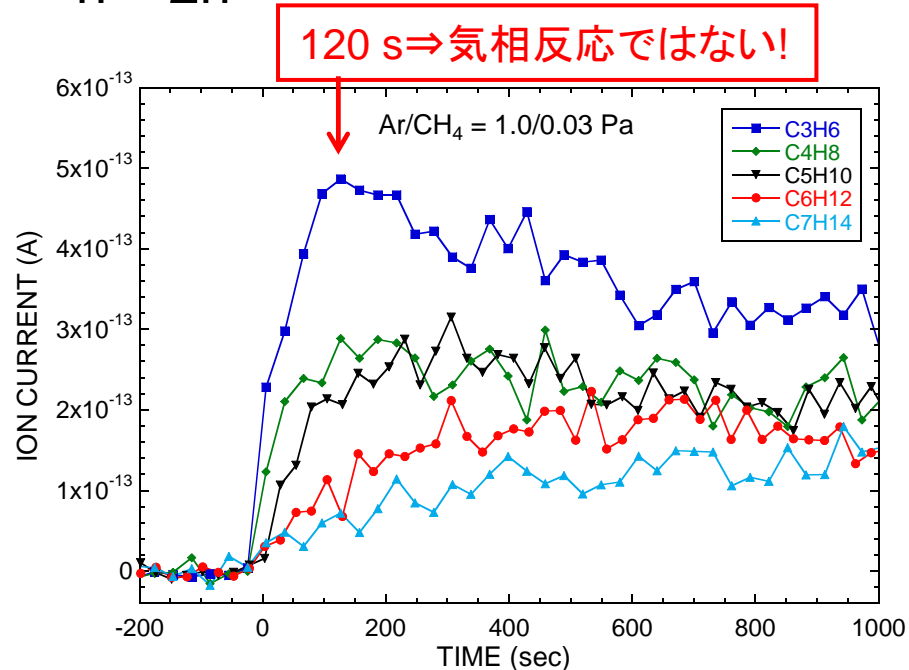
・C₈~C₁₀グループが強度最大

※CH₄分圧0.01 Paでも膜が堆積

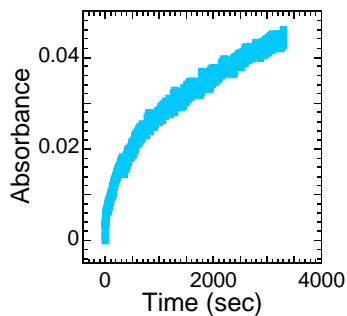
〔中性種の時間変化： C_nH_{2n} と透過光強度〕



(a) 膜が堆積していない状態からAr/CH₄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}

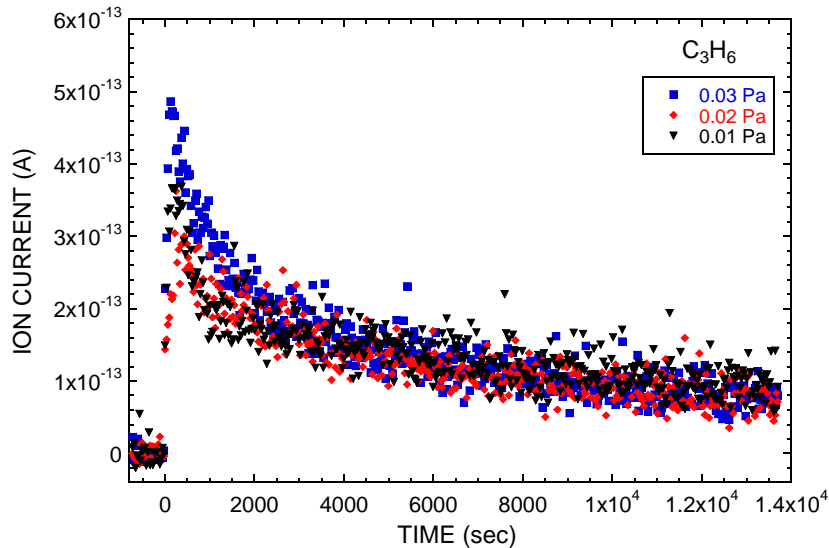
グループB(一定もしくは一定+増加):

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

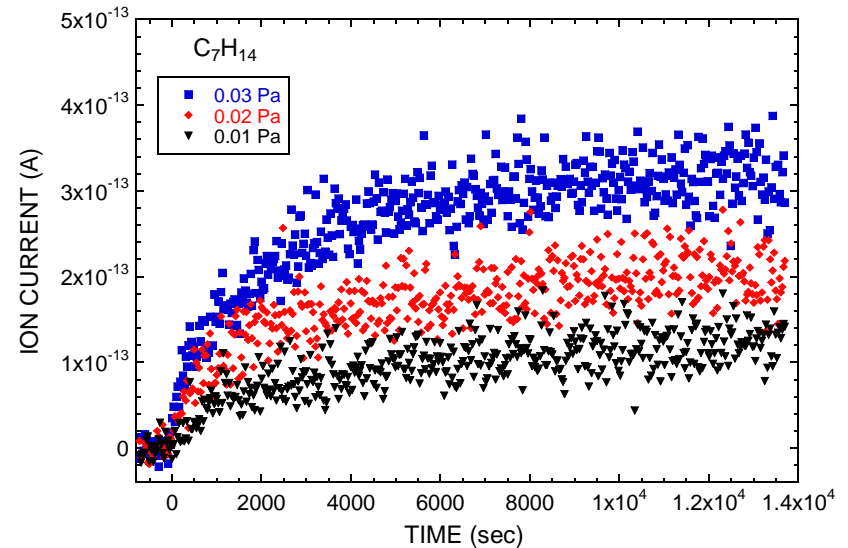
グループC(単調増加): C_6H_{10} , C_7H_{12} , C_7H_{14} , C_7H_{16}

※ 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

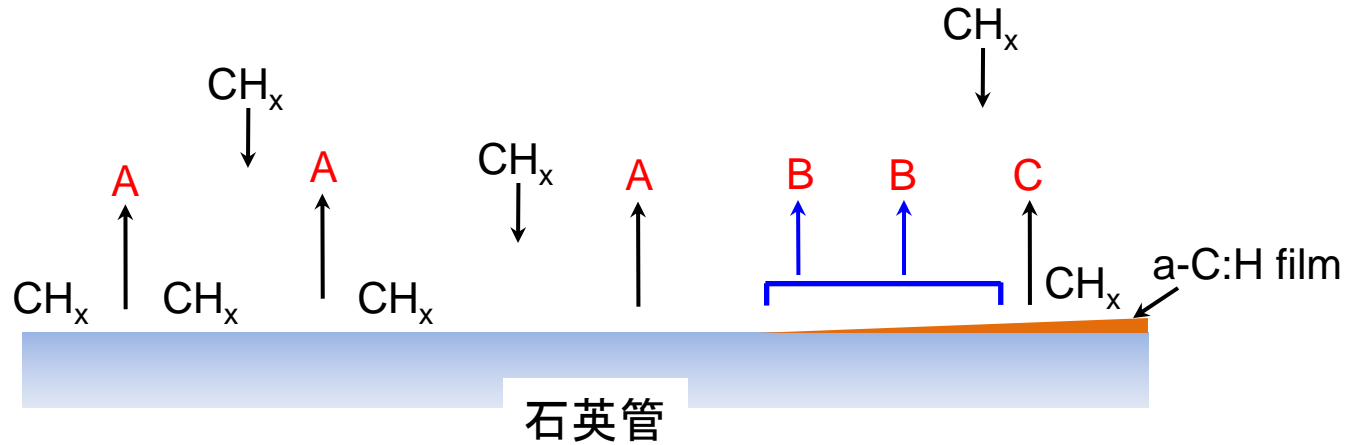
C_3H_6 強度は3000秒以降 CH_4 分圧に依存しない \Rightarrow 生成速度と抑制速度が均衡

〔中性分子の成長機構 (Ar/CH₄プラズマ) 〕

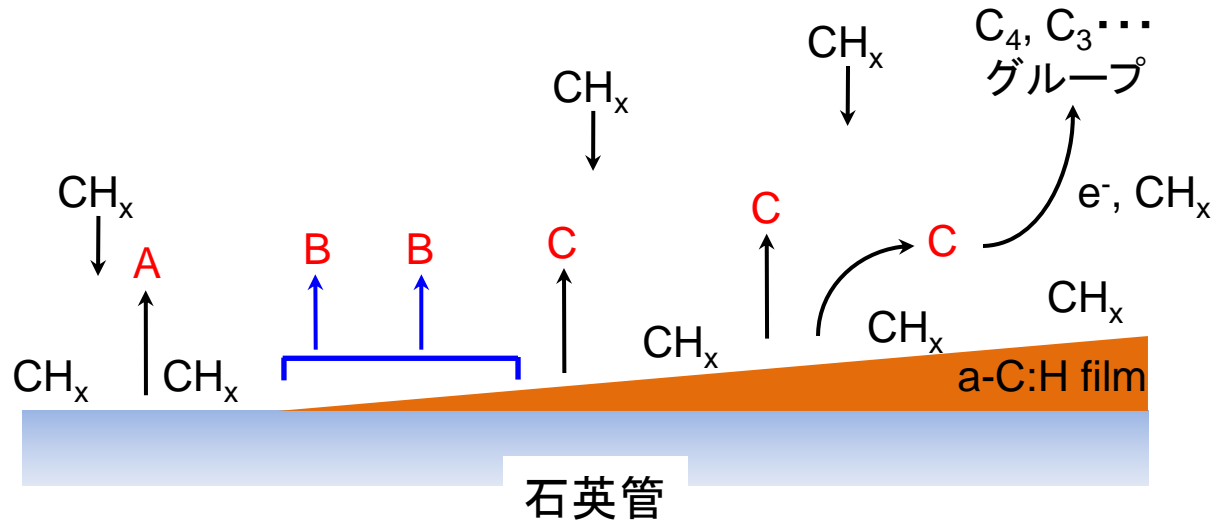
- A: 単調減少
- B: 一定 (+増加)
- C: 単調増加

※装置の構造上、膜の面積は石英管内壁で徐々に増加

プラズマ発生後
~数100秒



プラズマ発生
数100秒後以降



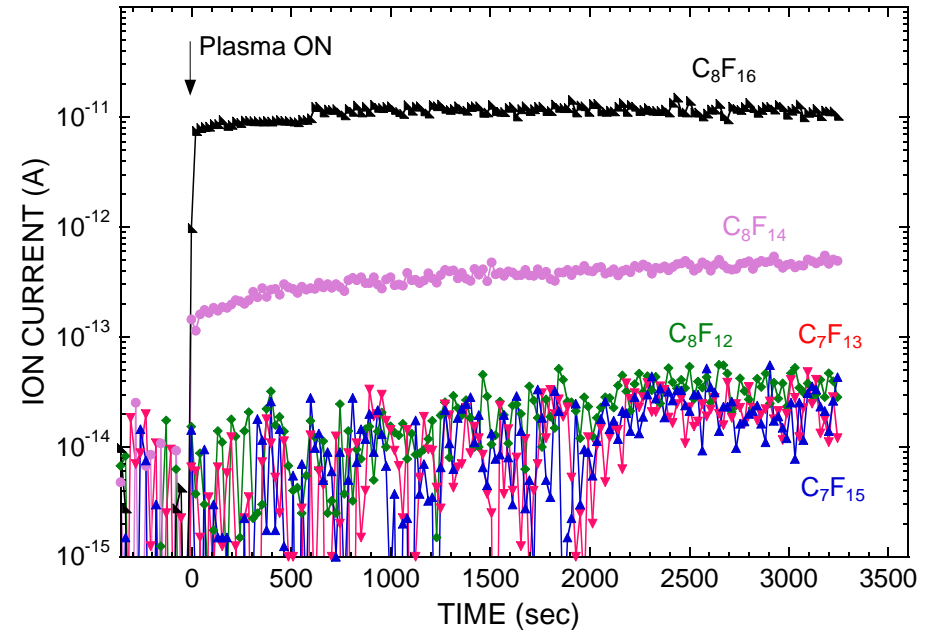
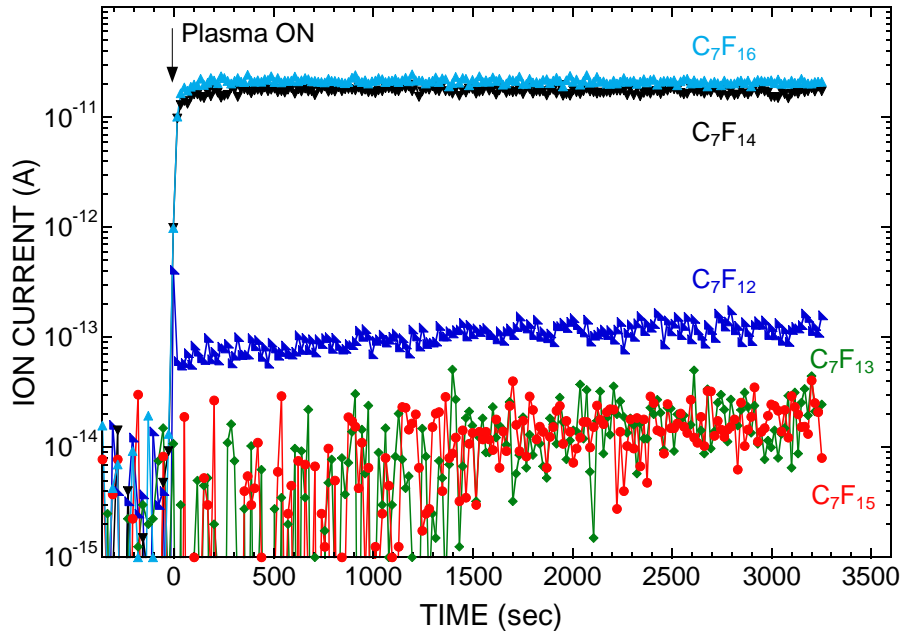
〔いくつかのPFCプラズマ下流において観測された中性化学種〕

系列	CF ₄ 100%	C ₂ F ₆ 100% (20%)*	C ₂ F ₄ 22% (10%)*	C ₃ F ₈ 100% (7%)*	c-C ₄ F ₈ 30% (10%)*
C _n F _{2n+2}	1-7	1-7	1-7	1-7	1-7
C _n F _{2n}	4-8	1-8	1-8	1-8	1-8
C _n F _{2n-2}	8	3-8	3-8	3-8	3-8
C _n F _{2n-4}		9	3,5-9	4-9	4-9
C _n F _{2n-6}		6	10	4-10	4-10
C _n F _{2n-8}				5-9	7-11
C _n F _{2n+1}		2, 4-7	2-7	2-7	2-7
C _n F _{2n-1}			4-8	5-8	4-8
C _n F _{2n-3}			9	6-9	3-9

*ラジカルを観測した最小のPFC混合比

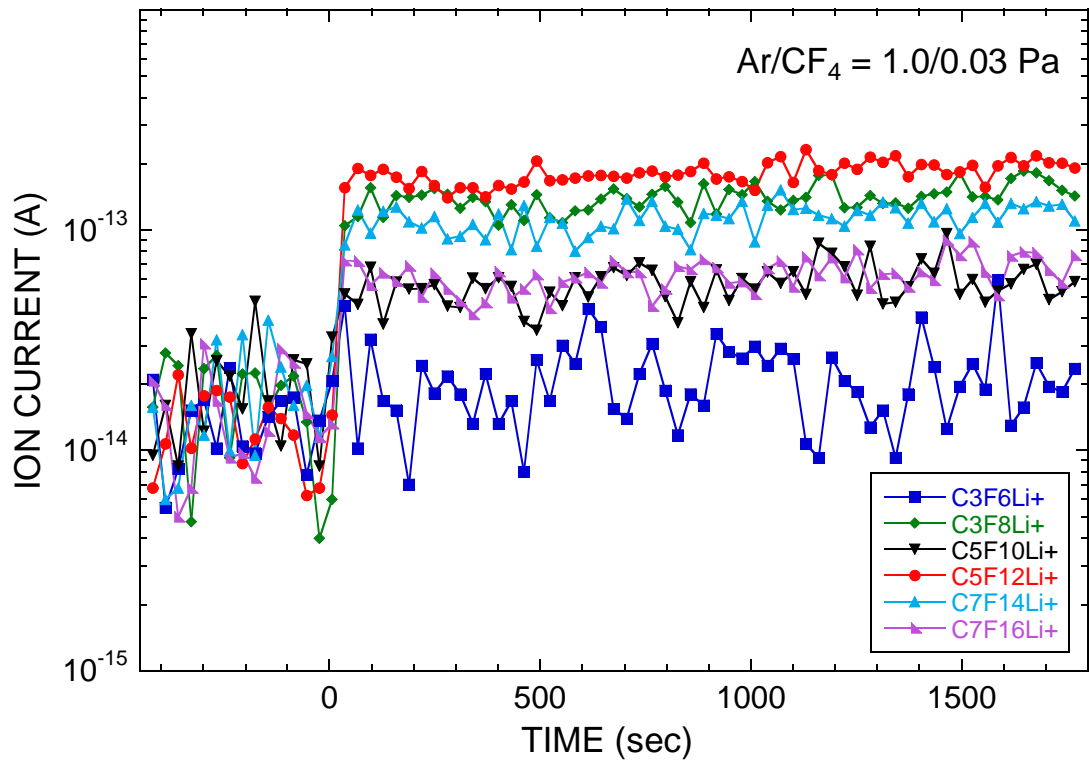
CF₄を除く全てのPFCプラズマで薄膜の堆積を確認

〔中性種の時間変化(Ar/C₃F₈プラズマ)〕



Ar/C₃F₈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:C₃F₈ = 7%, 右図:C₃F₈ = 8%)

〔中性種の時間変化 (Ar/CF₄プラズマ) 〕



a-C:F膜堆積後にCF₄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/CF₄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/CH₄プラズマ】

実験結果

- (a) CH₄分圧0.01 Paでも石英管内壁に膜が堆積
- (b) 純CH₄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) H₂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) C₃H₆の生成量は、プラズマ発生後3000秒以降CH₄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) C₃H₆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) C₇H₁₄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/C₂F₄, C₂F₆, C₃F₈, c-C₄F₈プラズマではPFCの分圧を上げると膜が堆積
- (b) Ar/CF₄プラズマではいかなるCF₄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)