

窒素大気圧グロー放電プラズマのシミュレーション

Simulation of Atmospheric Pressure Glow Discharge Plasma in Nitrogen

末 富 英 一*
Suetomi, Eiichi

尾 崎 浩 司*
Ozaki, Koji

深 沢 孝 二*
Fukazawa, Koji

要旨

窒素大気圧グロー放電 (Atmospheric Pressure Glow Discharge : APGD) プラズマの1次元流体シミュレーションを実施した。このシミュレーションは擬似熱平衡モデルを基礎としており、荷電粒子連続の式、電子エネルギー保存式、ポアソン方程式から構成されている。シミュレーションの結果、100kHz駆動時の電子密度は数kHzの周波数帯の電子密度と比較して3桁高かった。高周波数帯の窒素APGDを用いた化学蒸着法 (CVD) はこれまで用いられてきた低気圧下でのプラズマCVDと比較して高い成膜レートが得られる可能性がある。窒素APGDは、電子と基底状態窒素分子との直接電離反応、3体衝突によるイオン変換、イオンの誘電体衝撃による2次電子放出によって維持されることが分った。

Abstract

A one-dimensional fluid simulation of an atmospheric pressure glow discharge (APGD) plasma in nitrogen was performed. The simulation was based on a quasi thermal equilibrium model consisting of charged particle continuity, electron energy balance, and Poisson's equations. The electron density at a frequency 100 kHz was three-orders higher than at a frequency range of only several kHz. The results indicate that the chemical vapor deposition (CVD) using the APGD plasma at high frequency has the potential of increasing the deposition rate as compared with conventional plasma-enhanced CVD at low pressure. It was found that the APGD in nitrogen is maintained by direct ionization of ground state nitrogen, by three-body ion conversion, and by secondary electron emission due to ion bombardment of the dielectric surface.

1 はじめに

プラズマプロセスに幅広く利用されている非平衡プラズマはこれまで低気圧グロー放電によって生成されていたが、これに替わるものとして大気圧グロー放電 (Atmospheric Pressure Glow Discharge: APGD)¹⁾を用いる技術が関心を集めている。その理由は真空装置や真空チャンバが不要となることで設備費が削減できるだけ

* コニカミノルタテクノロジーセンター(株) NCT 開発センター

でなくプロセスの大面积化と連続生産が可能となるからである。さらに成膜レートやエッチングレートの大幅な向上が期待できることも理由の一つに挙げられる。

これまでAPGDの生成は放電の安定性という観点からヘリウムあるいはアルゴンガスを用いるのが主流であったが、ガスコストの低い窒素を利用したAPGDをプロセスへ適用できればさらに経済性が向上するため、窒素APGDの実用化が検討されるようになってきている。

窒素APGDの化学蒸着法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) への応用はそれほど多く報告されていないが、代表的なものとしてはGherardiら²⁾によるSiH₄とN₂Oを反応ガスとして用いたSiO₂の単層成膜がある。この研究ではAPGDではN₂Oから生成される主な反応種は低気圧グロー放電のときのような原子状酸素ではなくNOと考えられ、これが成膜プロセスへ影響を与えていると報告している。

湯浅³⁾はパルス電界を印加する方法で大気圧プラズマを生成し、これを半導体集積回路の層間絶縁膜として用いられているSiO₂の単層成膜へ適用している。このプロセスでは半導体集積回路で問題となるプラズマダメージを低減するために基板から離れた空間でプラズマを生成し基板に照射するリモートプラズマ源を採用している。このとき成膜レートは3200 Å/min (5.33nm/s) を得ている。

我々は窒素APGDを用いたCVDの実用化を行っており、光学用プラスチックフィルム基材上にSiO₂膜とTiO₂膜を交互に積層した反射防止層とフッ素系撥水膜からなる防汚層とで構成される高機能薄膜を形成し、真空成膜品と同等以上の優れた光学性能をもつサンプルが得られるまでに至った⁴⁾。

CVDでは膜厚分布の均一化、処方および装置条件の最適化を効率的に行う必要があるが、このためにはプラズマ中の物理量、すなわち電子、イオン、ラジカル密度や電子温度の空間分布を把握し、反応を制御していくことが不可欠である。一般に非平衡プラズマの生成維持は第一に電子に支配されている。さらに成膜やエッチングに影響を与える種々のラジカルや膜前駆体も電子との解離反応によって生成されることから電子の高密度化と電子温度の制御が装置設計上および反応制御上重要である。ところが窒素APGDでは放電間隙が数mm以下と狭いために、プローブによる測定が困難なことから電子密度や電子温度の空間分布を簡単に知ることができないのが現状

である。

計測に替わって電子密度をはじめとする前記の物理量を求める有力な手段にシミュレーション技術がある。窒素APGDのシミュレーションはMassinesらのグループ^{5)~7)}とGolubovskiiとBehnkeらから成るグループ⁸⁾が精力的に行ってきた。

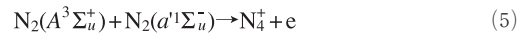
上記のシミュレーションでは電源周波数は数kHzの領域に限定されており、これよりも高い周波数についての検討はなされていなかった。数kHzの周波数帯のシミュレーション結果では電子密度は高々 10^8cm^{-3} しか得られないことが示された^{6)~8)}。しかしながら、低圧プラズマCVDの場合でも電子密度は 10^{10}cm^{-3} 以上あることを考えると、高成膜レートを得るためにはこれまでの窒素APGDプラズマの電子密度よりも2桁以上高い値が望まれる。さらに上記のシミュレーションはいずれも局所電界近似 (Local Field Approximation: LFA) モデルに基づくため電子温度を求めることができなかった。

一般に、低気圧プラズマでは駆動周波数を高くすると電子密度が高くなる傾向があるが、放電機構の異なる窒素APGDプラズマではこれまで調べられていなかった。そこで我々はCVDの実用化に向けて周波数を高く設定し、100kHz正弦波駆動における窒素APGDの空間構造を調べ、高電子密度の達成が可能かを見極めることを第一の目的に、さらに放電メカニズムについても検討し、放電の維持にどのような反応が寄与しているかを明らかにすることを第二の目的に、窒素APGDプラズマ中の反応モデルを構築し、電子温度も得られる擬似熱平衡モデルに基づくシミュレーションを実施したので報告する。

2 窒素大気圧グロー放電プラズマのモデリング

大気圧窒素中で得られる典型的放電としては大気圧下でも電極径方向に均一なAPGDと電極に対し垂直に微小な放電柱 (直径: 0.1mm以下) が不規則に多数発生するフィラメント放電 (Filamentary Discharge: FD) の2種類のモードがある⁹⁾。

窒素APGDとFDの発光スペクトルを発光分光法により比較するとAPGDでは窒素の準安定励起種 $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ と不純物として混入している酸素との衝突反応を経由した NO_γ systemと ON_2 green bandの発光が観測されており、このことから $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ がAPGDの安定維持に関与している可能性が指摘されている⁹⁾。そこで本研究ではAPGDプラズマ中の衝突反応として電子電離、電子励起、再結合などの電子-分子衝突反応やイオン-分子衝突反応に加えて特に準安定励起種を含む反応を考慮した。これらの中から放電維持に寄与する反応を以下に記す。



上式も含めて考慮したイオン種は N^+ 、 N_2^+ 、 N_3^+ 、 N_4^+ の4種である。一方、準安定励起種は $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ と $\text{N}_2(a^1\Sigma_u^-)$ を考慮した。この他に励起粒子として $\text{N}_2(C^3\Pi_u)$ および $\text{N}_2(B^3\Pi_g)$ を含めた。(1)式は直接電離、(2)式は解離性電離、(3)と(4)式は準安定励起種生成を経由した多段階電離、(5)と(6)式は結合性電離、(7)式は3体衝突反応を示している。直接電離反応(1)を生じさせるには15.48eV以上のエネルギーの電子が必要であるのに対して(3)式と(4)式の反応は $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ と $\text{N}_2(a^1\Sigma_u^-)$ の励起レベルがそれぞれ6.17eVと8.3eVであるから15.48eVよりも低いエネルギーの電子でも反応が生じる。アルゴンの低気圧グロー放電では多段階電離が無視できないことが報告されている¹⁰⁾ので、本研究でもこの反応を考慮した。

今回のシミュレーションでは簡単のためガスの光電離反応はないものとし、さらに陰極からの2次電子放出はイオン衝撃によってのみ発生すると仮定した⁶⁾。

非平衡プラズマ中のモデリングには大別して粒子モデル、流体 (連続体) モデル、ハイブリッドモデルの3種類がある。粒子モデルでは電子やイオンを総計数万~数十万個の超粒子で代表させて、これら全ての超粒子についてNewtonの運動方程式を解いて粒子位置を決定し、各種の反応と反応後の運動方向は衝突断面積からモンテカルロ法に基づき求めるものである。電子やイオンに作用する外力としては電場 (場合によってはこの他に磁場を考慮する) があり、これはポアソン方程式を解いて求められる。流体モデルは、プラズマを連続体と近似して保存式とポアソン方程式を連立して解く。ハイブリッドモデルは電子のエネルギー分布関数をモンテカルロ法に基づく粒子モデルから求め、これらの結果を流体モデルのレート係数と電子の輸送係数に反映させながら計算を進めていくというものである。粒子モデルはこれら3種類のモデルの中ではもっとも厳密にプラズマの挙動を記述できるが、ガス圧力が高くなるに従い荷電粒子の平均自由行程が短くなり、衝突頻度が増すために計算時間が膨大になる。このため通常、粒子モデルは百mTorr (数十Pa) 以下の低気圧プラズマのシミュレーションにしか適

用できない。同様の理由からハイブリッドモデルの適用も低気圧プラズマに限定される。

以上の理由から本研究では流体モデルに基づくプラズマシミュレータを採用した。プラズマおよび静電ポテンシャルの支配方程式は以下のように表される。

$$\frac{\partial n_{e(i)}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{e(i)} = S_{e(i)} \quad (8)$$

$$\mathbf{J}_e = -\mu_e n_e \mathbf{E} - \nabla(D_e n_e) \quad (9)$$

$$\mathbf{J}_i = \mu_i n_i \mathbf{E} - \nabla(D_i n_i) \quad (10)$$

$$\frac{\partial n_e \varepsilon_e}{\partial t} + \frac{5}{3} \nabla \cdot \mathbf{Q} = -e \mathbf{J}_e \cdot \mathbf{E} - k_{\text{loss}} N_{\text{gas}} n_e \quad (11)$$

$$\mathbf{Q} = -\mu_e n_e \varepsilon_e \mathbf{E} - D_e \nabla(n_e \varepsilon_e) \quad (12)$$

$$\varepsilon_e = \frac{3}{2} k T_e \quad (13)$$

$$\nabla^2 \phi = -\frac{e}{\varepsilon_0} (n_i - n_e) \quad (14)$$

ここで t は時刻、 $n_{e(i)}$ は電子（イオン）密度、 $\mathbf{J}_{e(i)}$ は電子（イオン）フラックス、 $S_{e(i)}$ は電子（イオン）の生成・消滅項、 $\mu_{e(i)}$ は電子（イオン）の移動度、 $D_{e(i)}$ は電子（イオン）の拡散係数、 ε_e は平均電子エネルギー、 \mathbf{Q} は電子エネルギーフラックス、 \mathbf{E} は電場、 k_{loss} は電子エネルギー損失のレート係数、 N_{gas} はガス密度を意味する。平均電子エネルギー ε_e と電子温度 T_e との間には(13)式の関係が成立する。電場 \mathbf{E} はポアソン方程式(14)をポテンシャル ϕ について解き、その負の勾配から得られる。なお、定数 e 、 k および ε_0 はそれぞれ素電荷、ボルツマン定数および真空の誘電率を意味する。

ガス密度分布に影響を与えるガスの流れは窒素APGDの維持およびCVDには重要と考えられるが、本研究では1次元の幾何形状でモデル化しているために計算に含めなかった。

支配方程式は空間変数と時間変数のそれぞれについて離散化する。プラズマは電界を遮蔽する作用があるので、電極に印加された電圧の大部分は厚さ0.1mm以下のシース領域にかかっている。したがってシースとそれ外の領域では電界の大きさに数桁の差が生じる。(8)~(12)式の空間微分項に関してはこのような大きな電界の変化を精度よく計算できるScharfetter-Gummelの差分スキーム¹¹⁾を採用している。(8)および(11)式に陽解法を適用して数値的に安定に解く場合、誘電緩和時間則の制約を受けるために電子密度の増加と共に時間刻み幅を小さく採らざるを得なくなる¹²⁾。時間刻み幅の制約を緩和するために本研究で使用したプラズマシミュレータではポアソン方程式の計算に半陰解法¹³⁾を採用している。

3 シミュレーション結果

Fig. 1 に示すように、シミュレーションは誘電体で被覆した1次元無限平行平板電極を仮定し、片方の電極に周波数100kHzの正弦波電圧を印加した。ガスの純度は窒素100%、温度は0.026eVとした。

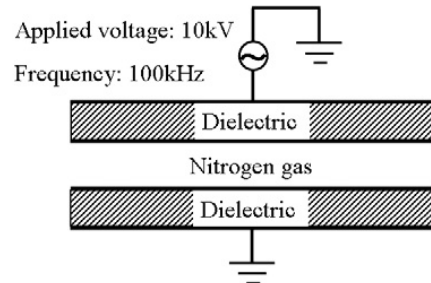


Fig.1 Schematic of the atmospheric pressure glow discharge setup

Fig. 2 と 3 にそれぞれ1周期で時間平均した電子密度と電子温度の空間分布を示す。電子密度について見ると数kHzオーダーの低周波駆動の場合には最大でも 10^8cm^{-3} 程度であったのに対し、100kHz駆動では $3 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ と高く低気圧グロー放電中の電子密度と比較しても同等の値が得られることが予測できる。一方、電子温度 (Fig. 3) について見ると1eV前後と低気圧グロー放電に比べて低い温度が実現できる可能性を示している。

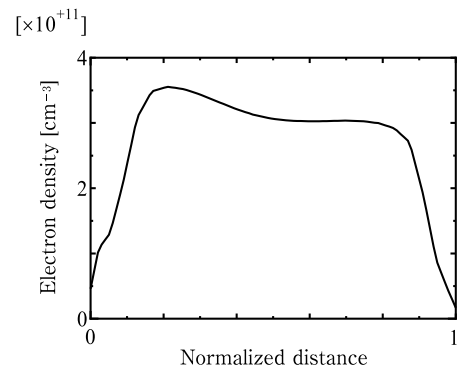


Fig.2 Electron density distribution in the discharge gap

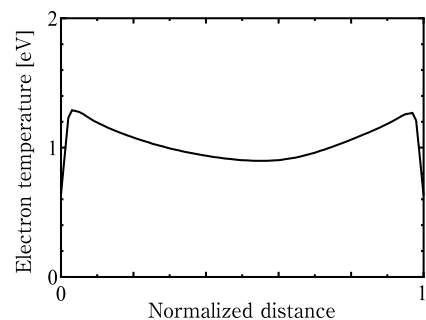


Fig.3 Electron temperature distribution in the discharge gap

これらのシミュレーション結果から以下のプロセス上の効果が期待できる。電子密度の増加により数kHzの低周波駆動に比べ励起反応や解離反応が2～3桁高くなると予測されCVDにおいては成膜レート（エッチングにおいてはエッチングレート）の向上が期待できる。低電子温度の実現はイオンのチャージアップを抑制するのでプラズマダメージの抑制効果が期待できる。さらに、低電子温度化により原料ガスの過剰な解離が抑制され、高エッチングレートが得られる可能性がある。

100kHz駆動の放電メカニズムについては以下のことが分った。放電維持に関する反応としては(1)～(7)式が考えられるが、シミュレーションから得られる反応レートを見ると、(1)式に示した電子と基底状態窒素分子との直接電離反応と(7)式の3体衝突反応が他の反応に比べて5桁以上の高い値を示した。アルゴンの低気圧グロー放電では準安定励起種を経由した多段階電離と準安定励起種同士の衝突による結合性電離を考慮した場合をしない場合と比較すると6倍も電子密度が高くなることが報告されている¹⁰⁾。これに対し窒素APGDでは多段階電離や結合性電離による放電維持への寄与は小さく、これらの電離レートは直接電離のレートの0.001%以下であった。これは基底状態窒素の密度がAPGD中の準安定励起窒素の密度に比べて5桁高いことに起因する。

低周波駆動の放電維持機構についてGolubovskiiら⁸⁾は振動励起窒素による誘電体への吸着電子の脱着反応を提案しており、Khamphanら⁷⁾は準安定励起粒子の誘電体衝撃による2次電子放出を提案している。一方、本研究ではイオン衝撃による2次電子放出しか考慮していない。このような仮定のもと1kHzの周波数^{7), 8)}でシミュレーションを実施すると非物理的なパルス状電子が瞬間的に生成されるだけで、プラズマが生成されることはなかった。このことは、数kHzの低周波数帯でのシミュレーションを行うにはイオン衝撃による2次電子放出以外にGolubovskiiら⁸⁾やKhamphanら⁷⁾の提案しているモデルの導入が必要になることを示している。しかしながら、現状ではどの放電維持機構が妥当なのかは結論が出ておらず今後の課題として残されている。

一方、駆動周波数を100kHzにまで上げるとプラズマはイオン衝撃による2次電子放出と直接電離で生成された電子および3体衝突によりN₂⁺イオンから瞬時に変換されたN₂⁺イオンによってプラズマが維持されることが分った。このことは周波数の増加により安定に高密度プラズマを維持できる可能性を示している。

われわれは、幅広い周波数帯でシミュレーションを行うためには単一のモデルではなくここで議論したような複数のモデルを組み合わせる必要があると考えている。

4 まとめ

計測の困難な窒素APGDプラズマ中の電子密度と電子温度の空間分布を擬似熱平衡モデルに基づくシミュレーションにより求めた。その結果、100kHzの駆動周波数では $3 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ の電子密度が得られた。この値は従来用いられていた数kHz駆動の窒素APGDプラズマと比較して2～3桁高い電子密度である。電子密度の増加は膜前駆体の生成の増加に寄与することを考えると周波数の増加により成膜レートを高く出来ることが期待できる。実際に成膜を行ったところ低気圧プラズマに比べて高い成膜レートを得ることが出来た。今後の課題としては成膜シミュレーションへの応用と仮想プロセス設計、計算時間の高速化、計算結果の妥当性の検証などがある。それらを通してAPGDプラズマの実用化に貢献したい。

●参考文献

- 1) S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki, *Proc. 8th Int. Symp. on Plasma Chemistry*, Tokyo, 1839 (1987)
- 2) N. Gherardi, S. Martin and F. Massines, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, L104 (2000)
- 3) M. Yuasa, *Abstracts 16th Symp. on Plasma Science for Materials*, Tokyo, 27 (2003)[in Japanese]
- 4) E. Suetomi, T. Tsuji, K. Fukuda, A. Saito, K. Fukazawa and A. Nishiwaki, submitted to *J. Vac. Soc. Jpn.* [in Japanese]
- 5) P. Ségur and F. Massines, *Proc. 13th Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications*, Glasgow, 15 (2000)
- 6) F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan and A. Ricard, *Surface and Coatings Technology* **174-175**, 8 (2003)
- 7) C. Khamphan, P. Ségur, F. Massines, M. C. Bordage, N. Gherardi and Y. Cesses, *Proc. 16th Int. Symp. on Plasma Chemistry*, Taormina (2003)
- 8) Yu B. Golubovskii, V. A. Maiorov, J. Behnke and J. F. Behnke, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, 751 (2002)
- 9) N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard and F. Massines, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **9**, 340 (2000)
- 10) D.P. Lymberopoulos, D.J. Economou, *J. Appl. Phys.*, **73**, 3668 (1993)
- 11) D.L. Scharfetter, H.K. Gummel, *IEEE Trans. Electron Device*, **ED-16**, 64 (1969)
- 12) M.S. Barnes, T.J. Colter, M.E. Elta, *J. Appl. Phys.*, **61**, 81 (1987)
- 13) P.L.G. Ventzek, T.J. Sommerer, R.J. Hoekstra, M.J. Kushner, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 605 (1993)