

## マイクロホローカソード光源を用いた真空紫外吸収分光法の開発

井手 義行 \*・篠原 正典 \*\*  
松田 良信 \*\*・藤山 寛 \*

## Development of Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy Using a Micro Hollow Cathode Light Source

by

Yoshiyuki IDE\*, Masanori SHINOHARA\*\*, Yoshinobu MATSUDA\*\*  
and Hiroshi FUJIYAMA\*

Vacuum ultraviolet absorption spectroscopy system using a micro hollow cathode lamp has been built for the measurement of number densities of light element atoms such as atomic hydrogen, carbon, nitrogen and oxygen. Preliminary absorption measurement has been done in oxygen/argon inductively coupled plasma. A rough estimation showed the oxygen number densities of  $10^{12} \sim 10^{13} \text{cm}^{-3}$  for the ICP plasma produced at the following condition: RF power of 200W, total gas pressure of 50mTorr, and  $\text{O}_2$  partial pressure of 1.25mTorr.

## 1. はじめに

現在、半導体、表面改質・処理など材料プロセスにおいて、プラズマプロセス技術が大きな役割を担っている。プロセスを制御し、最適化するためには、プラズマ中の電子密度と電子温度などのプラズマパラメーターや、各種活性種の密度やエネルギー分布およびそれらの基板入射粒子束を把握することが極めて重要である。特に、酸化プロセスにおいては原子状酸素が、窒化プロセスにおいては原子状窒素が、炭化プロセスでは原子状炭素が、そして水素プラズマを用いたCVDやエッチングプロセスでは原子状水素が重要な役割を果たすことが知られている。

吸収分光法は、光源からの入射光とプラズマ中を透過した透過光の相対強度の測定から、基底状態粒子種の絶対密度を求めることができる方法で、プラズマを乱すことなく測定できるのが特長である。しかし、H, N, O, C等の軽原子の密度を吸収分光法で測定しようとすると、共鳴線の波長が真空紫外領域に存在するので、これに見合う光源が必要となる。安定な高品質の真空紫外光源としてはシンクロトロンが最も優れているが、設備もコストも大掛かりで、簡単に利用できる

ものではない。真空紫外光源としてはこれまで低気圧高電子密度のECRプラズマ源など各種様々なものが提案され、利用されてきた。そのような中で、数年前に「高気圧マイクロホローカソードを用いた真空紫外光源（以下MHCL）」が名古屋大学の堀らによって開発された。この光源は以下の特長を有する。1) 開口を微小にすることにより、点光源に近くなり、微小体積に電力が注がれるため、高輝度の発光が得られる、2) 高速原子からの発光が少ないことや、分子の解離が進み、バックグラウンドとなる分子の発光が少なく、純度の高い原子スペクトルが得られる、3) 従来の真空紫外光源に比べて装置本体が10cm程度とコンパクトであり、真空設備や電源も小規模で安価なものが利用できる。そこで、本研究では、堀らのMHCLを参考に真空紫外点光源を自作し、実験に用いることにした。

本報告では、今回製作した原子状ラジカル絶対密度測定用真空紫外吸収分光システムの詳細と同システムを用いて行った誘導結合プラズマ中の酸素原子密度測定の初期的な結果について報告する。

平成16年10月21日受理

\* 大学院生産科学研究科 (Graduate School of Science and Technology)

\*\*電気電子工学科 (Department of Electrical and Electronic Engineering)

## 2. Micro Hollow Cathode Lampの開発

本研究では開口が微小 ( $\phi 0.2\text{mm}$ 程度) で点光源とみなせるマイクロホローカソードランプ (以下MHCLとする) を作製した。本光源では, 導入ガスを変えることで被測定対象原子に合う真空紫外線スペクトルを容易に得ることができる。

作製したMHCLの構造を図1に示す。陰極は厚さ0.3mm, 直径18mmの銅円板の中心に $\phi 0.2\text{mm}$ の開口を開けたものである。陽極には,  $\phi 0.8\text{mm}$ のタングステンワイヤーを使用し, 先端は針状に加工することで, 電界が中心に集中しやすい構造にした。陽極は, 電力導入端子付フランジに接続し, 正の電圧を印加した。陽極-陰極間距離は0.1~0.2mmに設置した。また, 陽極および陰極面の周囲はセラミック (マセライト) と絶縁管 (外径: 2.0mm, 内径: 1.0mm) で被覆絶縁し, 陽極-陰極間でのみ放電が生じるようにした。したがって, 非常に微小な空間にのみプラズマが生成される。この光源の最大の特徴は, ガスを流しながらプラズマ放電を維持できるガスフロー型MHCLという点である。陰極側から導入されたガスは, 陰極開口から陽極側へ流出し, 陽極側から排気される。ガスを封じ切った光源では, チャンバー空間中の中性原子が放射された光を吸収 (自己吸収) し, 発光強度の低下や発光スペクトルの歪みといった問題を引き起こす場合がある。この光源は, ガス流により上流側 (光取り出し窓側) への原子拡散が抑制され, 自己吸収を低減できると考えられる。

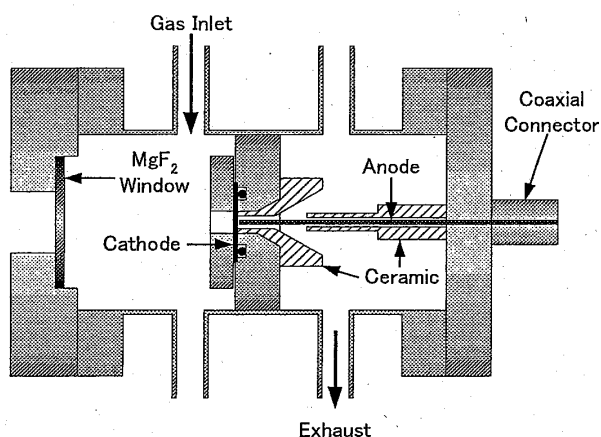


図1 MHCLの構造

図2にMHCLから放射された光の発光強度測定を行った実験装置の概要を示す。ここで, ガスXは測定対象軽元素と同一のガスである。真空紫外光は真空紫外分光器 (McPherson社製302-VM型) で分光した後, シンチレータ (サリチル酸ソーダをエタノールに溶かし, 石英板上に $1\text{mg}/\text{cm}^2$ で塗布したもので, 蛍光中心波長

は430nm付近, 真空紫外線感度は40-290nmでほぼ一様, 変換効率は50%程度と考えられる) を用いて可視光に変換し, 可視用の光電子増倍管で検出した。

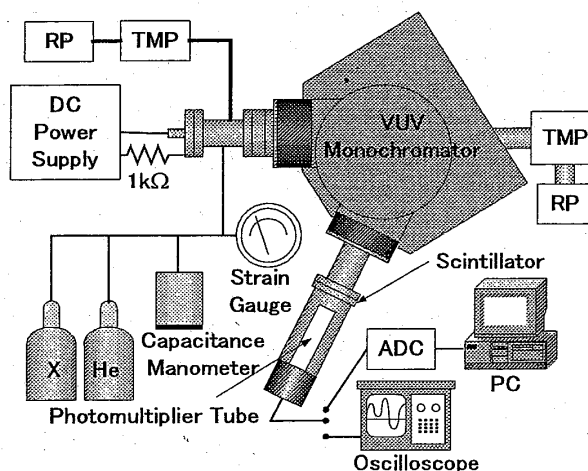


図2 MHCL発光強度測定システム

図3に動作ガスを酸素 ( $\text{O}_2$ ) とし,  $\text{O}_2/\text{He}$ 全圧500 Torr,  $\text{O}_2$ 希釈率0.5%のとき, 光源から放射された光を115~195nmの波長範囲でスキャンし, 発光強度を測定した結果を示す。酸素の基底準位の共鳴線は, 130nm付近の波長域に3つ存在する。これらの共鳴線の波長は, 非常に接近しているため, かなり高分解能の分光器でないと分光することができない。本実験で使った小型の分光器では, 分光することができずに130nm付近に1つの発光スペクトルとして観測される。図3より, 115~195nmの波長範囲において, 純度の高いO原子発光スペクトルが得られていることがわかる。

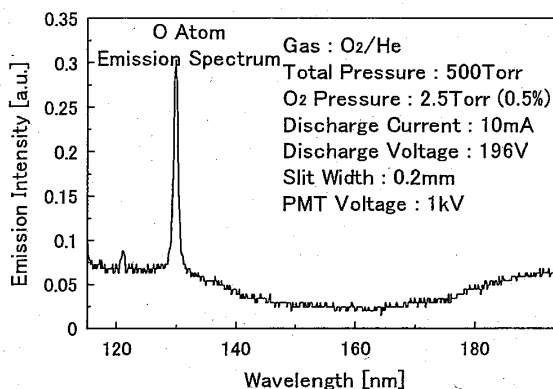


図3 O原子発光スペクトル

## 3. 吸収分光への応用

測定対象プラズマとして, 半導体デバイス製造におけるプラズマプロセスにもよく用いられている誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasmas: ICP) を用

いた。図4に作製した内部アンテナ型ICPの実験装置構成を示す。また、図5に作製したMHCLを用いた真空紫外吸収分光システムの実験装置構成を示す。中央にICPチャンバーが位置し、その両隣に光源および分光器を直接接続した。ICPチャンバーと光源部および分光器は、 $\text{MgF}_2$ レンズ ( $f = 100\text{mm}$ ) によって仕切られている。光源から放射された光は、 $\text{MgF}_2$ レンズにより分光器の入射スリット上に集光される。

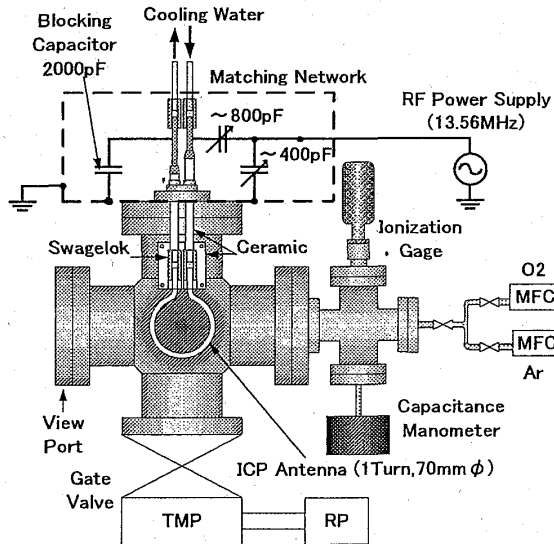


図4 内部アンテナ型ICPの装置構成

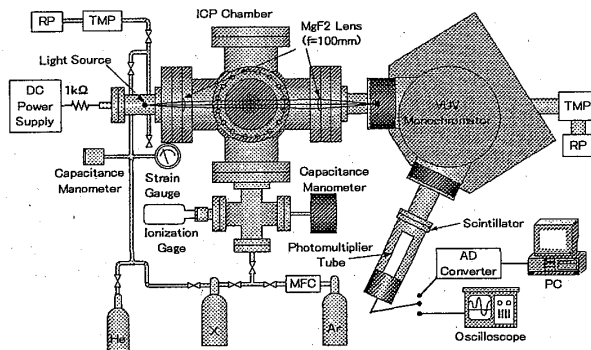


図5 吸収分光実験の装置構成

この光伝送系を用い、光源およびICPから放射された光を125~135nmの波長範囲でスキャンし、発光強度を測定し、O原子発光スペクトルを確認した。光源およびICPの発光強度の測定結果をそれぞれ図6、図7に示す。このときそれぞれの実験条件は、MHCLが $\text{O}_2/\text{He}$ 全圧200Torr、 $\text{O}_2$ 分圧1.0Torr、放電電流10mAで、ICPが $\text{O}_2/\text{Ar}$ 全圧50mTorr、 $\text{O}_2$ 分圧1.25mTorr、放電電力200Wである。光源の発光強度は、光源を分光器に直接接続し測定した結果とそれほど変わらなかった。このとき、ICPからの発光強度の測定で、右肩下がりに強い発光強度が分布している。これは、分光器に入射

した光の一部が分光器内で乱反射し、真空紫外光以外の光が射出スリットに向かい、可視用光電子増倍管に回り込んだためとも考えられる。

図8に光源とICPを同時に放電させ、そのとき放射された光を125~135nmの波長範囲でスキャンし、発光強度を測定した結果を示す。この結果と光源とICP個別に測定した発光強度を積算した結果を比較した。図9にそれぞれの発光強度を示す。吸収がなければ重なるはずの2つのラインは、重ならず同時に放電させたときの130nm付近の発光強度が減衰した。この結果は、光源から放射されたO原子発光スペクトルが、ICP中を透過したことで、ICP中のO原子に吸収され減衰したことを示す。このときの吸収率は、発光強度の差より40%程度となった。

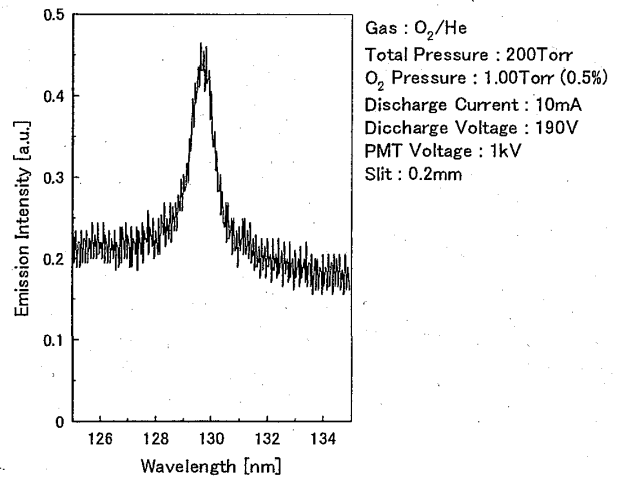


図6 MHCLの発光強度

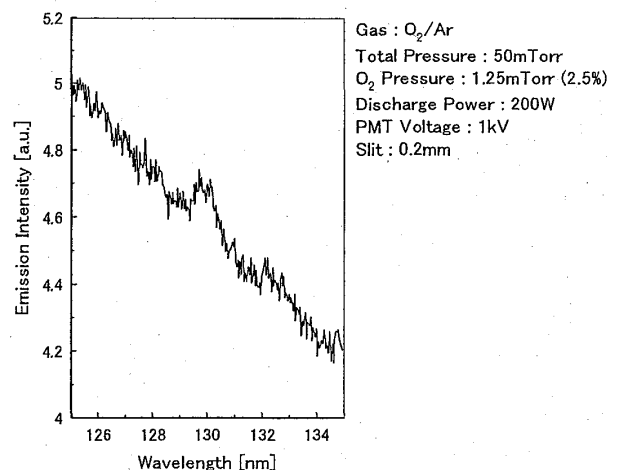


図7 ICPの発光強度

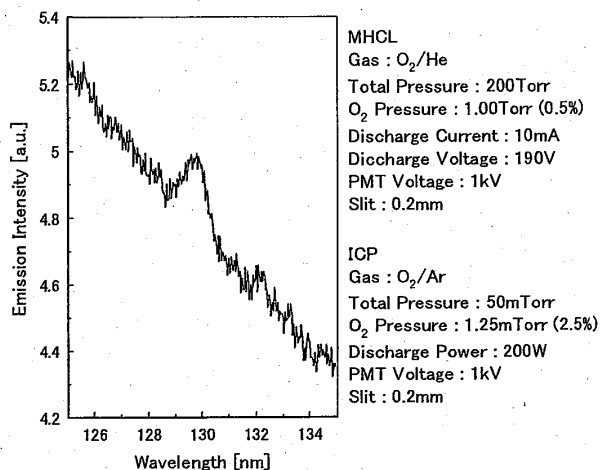


図8 MHCLとICP同時放電時の発光強度

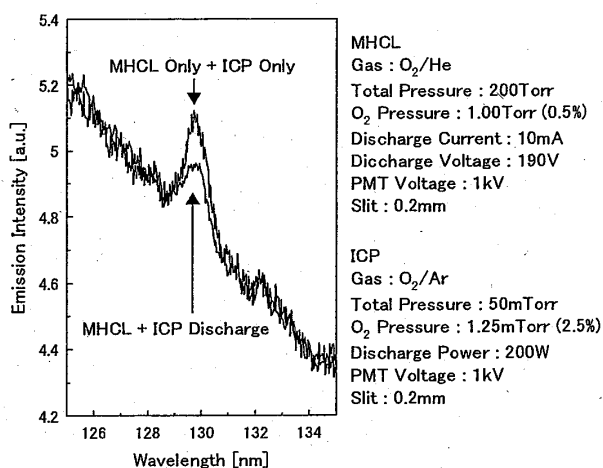


図9 吸収確認のための発光強度比較

#### 4. 原子密度の評価

吸収分光実験の結果より、ICP中のO原子による吸収率は40%程度となった。この結果だけでは正確な密度測定はできないが、大まかなオーダーを確認するため、名古屋大学の堀らの実験結果を参照し[3]、本実験におけるICP中のO原子密度を概算した。

原子密度計算の基本関係式は、式(1)で表される。

$$\int k(\nu) d\nu = \frac{\lambda^2 g_u A_{ul} N}{8\pi g_l} \quad (1)$$

ここで、 $g_u$ および $g_l$ はそれぞれ吸収線上準位および下準位の統計重率、 $A_{ul}$ は遷移確率、 $k(\nu) = k_0 f_a(\nu)$ であり、 $k_0$ は吸収線中心における吸収係数、 $f_a(\nu)$ は吸収線中心で1となるように規格化されている。

$$f_a(\nu) = \exp\left[-4\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D}\right)^2\right] \quad (2)$$

式(2)より、式(1)の左辺は次式のようになる。

$$\int k_0 f_a(\nu) d\nu = k_0 \int f_a(\nu) d\nu = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} k_0 \Delta\nu_D \quad (3)$$

ここで、 $\Delta\nu_D$ はドップラー広がり全半値幅で次式により表される。

$$\Delta\nu_D = \frac{2}{\lambda} \sqrt{\frac{2\ln 2 KT}{M}} \quad (4)$$

式(3)、(4)より、式(1)は次式のようになる。

$$N = \frac{8\pi g_l k_0}{\lambda^3 g_u A_{ul}} \sqrt{\frac{2\pi KT}{M}} \quad (5)$$

O原子の各定数は、 $g_u = 3$ 、 $g_l = 9$ 、 $A_{ul} = 3.8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、 $\lambda = 130.35 \text{ nm}$ 、 $M = 16 \times 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ である。ここで、ICP中のO原子の温度 $T$ を300Kと仮定すると、 $KT = 0.026 \times 1.6 \times 10^{-19}$ となる。これらを式(5)に代入すると、式(6)となる。

$$N = 8.8 \times 10^{16} \cdot k_0 \quad (6)$$

ここで、本実験における測定対象プラズマの光学的厚さを $k_0 L = 2$ と見積もった。プラズマ長 $L$ を0.1mと仮定すると、このときの吸収係数は、 $k_0 = 20 \text{ m}^{-1}$ となる。式(6)より、O原子密度 $N$ は、 $1.8 \times 10^{18} \text{ m}^{-3} = 1.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ となる。

以上より、今回実験を行ったRF電力200W、 $\text{O}_2/\text{Ar}$ 全圧50mTorr、 $\text{O}_2$ 分圧1.25mTorrのときのICP中O原子密度のオーダーは、 $10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 程度だと考えられる。

#### 5. まとめ

本研究では、プラズマ中の軽原子密度を測定するための真空紫外吸収分光システムの立ち上げを行った。まず、真空紫外光源であるガスフロー型のMHCLを製作し、O原子発光スペクトルを確認した。次に、測定対象プラズマとして内部アンテナ型ICPを生成し、このプラズマ中のO原子の吸収信号を得ることに成功した。粗い仮定に基づいて大まかに密度を評価したところ、今回実験を行ったRF電力200W、 $\text{O}_2/\text{Ar}$ 全圧50mTorr、 $\text{O}_2$ 分圧1.25mTorrのときのICP中のO原子密度のオーダーは、 $10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 程度であると評価された。

謝辞

実験機器製作に協力いただいた森田優技官に感謝します。

## 参考文献

- [1] S. Takashima, M. Hori, T. Goto, Appl. Phys. Lett.,  
75, 3929 (1999).
- [2] 河野明廣：プラズマ・核融合学会誌, 76, 5, 460  
(2000).
- [3] H. Nagai, M. Hori, T. Goto, Rev. Sci. Instruments,  
74, 3453 (2003).