

卒業研究報告

題目

四重極質量分析法と発光分光法を用いたプラズマ中のガス分析

指導教員

八田 章光

報告者

澤田 啓次

平成 14 年 2 月 5 日

目次

第1章	序論	
1.1	はじめに	2
1.2	研究目的	3
第2章	実験装置	
2.1	四重極質量分析計	4
2.2	分光器	5
2.2.1	モノクロメーター(回折格子分光器)	5
2.2.2	マルチチャンネル分光器	6
2.3	マイクロ波プラズマ CVD 装置	7
第3章	四重極質量分析法によるガス分析	
3.1	実験方法	8
3.2	実験結果	10
3.3	考察	13
3.4	まとめ	14
第4章	発光分光法によるガス分析	
4.1	実験方法	15
4.2	実験結果	16
4.3	考察	18
4.4	まとめ	18
第5章	結論	19

参考文献

謝辞

第1章 序論

1. 1 はじめに

プラズマは、普通の気体にはない特性をもっている。例えば、導電性があること、光の放射があること、常温の気体では期待できない原子・分子反応が起こることなどである。このようなプラズマの特性は、気体レーザー、加速器や質量分析計のイオン源、照明光源、プラズマ化学反応炉などに利用されている⁽¹⁾。プラズマの特性を研究し、プラズマ応用技術を開発し、さらにその用途に応じてプラズマの状態を最適制御するためには、プラズマの計測に関する体系的な理論と技術の確立が必要である。

ガス分析については、電子デバイスの微細化が進むにつれて、汚れなどに起因する欠陥がクローズアップされてきている。これに伴い、真空成膜装置における汚染の防止対策に関する要求が、次第に厳しくなっている。プロセスの再現性を高めるためには、プラズマ中のガス分析が重要である。ガス分析の方法として、質量分析と発光分光分析が挙げられる。本研究では四重極質量分析法と発光分光法を用いガス分析を行う。

四重極質量分析法の特徴は、①磁場型質量分析計のような重い磁石を使わず分析部が小さいため、目的の場所に容易に取り付けることができる、②低質量域での感度が高い、③比較的圧力の高い領域(10^{-2} Pa)でも使用が可能である。これらの利点と比較的低価格のゆえに、真空装置の残留ガス分析、溶解炉などの雰囲気分析、スパッタ装置・CVD装置等のプロセスモニターなど数多くの用途に利用されている⁽²⁾。

発光分光法の特徴は、プラズマに対し非侵襲的で、測定対象に影響を与えることが少ないことである。この特徴は、高温プラズマの計測や、化学的に活性なプラズマの計測のように、プローブなどの測定素子をプラズマ中に挿入することが制約される場合に特に効果を発揮する。プラズマの研究において、分光計測から得られる情報は豊富で価値が高い。

1. 2 研究目的

プラズマCVD、プラズマエッチングなどプラズマを応用する系では、プラズマ中のエネルギー粒子により槽内器壁が叩かれ、表面からガスが離脱する。また、プラズマにより解離や活性化されたラジカルが再結合し、異種のガス分子を生成する。真空中の成膜等で、“真空の質”は膜質を左右する重要な要因になる。

本研究は四重極質量分析法と発光分光法を用い、ガス分析を行う。

四重極質量分析法ではマイクロ波プラズマCVD装置のリーク状況、そしてマイクロ波プラズマCVD装置内に $\text{H}_2 \cdot \text{CH}_4$ ガスを流入し放電前と放電中の装置内の状況を分析し、プラズマ中での現象を考察することを目的とする。

発光分光法ではマイクロ波プラズマCVD装置に $\text{H}_2 \cdot \text{CH}_4$ ガスを流入し放電中に発生するマイクロ波プラズマ発光を分光器を用い発光スペクトルを計測する。発光スペ

クトルを元にマイクロ波プラズマ中のガス成分について考察する。

最後に四重極質量分析法と発光分光法でのプラズマ中のガス分析結果を照らし合わせ比較する。

第2章 実験装置

2. 1 四重極質量分析計

四重極質量分析計(Quadrupole Mass Spectrometer : QMS)はイオンソース、四重極フィルタ、検出部より成り立っている。四重極質量分析計の原理を図2. 1. 1に示す。

イオンソースには2本のフィラメント、電子リペラー、イオン化室及び他の電極で構成されている。フィラメントから放出された熱電子はフィラメント・イオン化室で加速され数回往復運動を繰り返しやがてはイオン化室に入射しエミッション電流となる。電子が運動している間、ガス分子と衝突すると、その分子のイオンが生成される。イオン化室で作られたイオンは引き出されイオンフォーカスの作用で収束され四重極フィルタへ入射する。電子サプレッサは、イオンソースの電子を追い返し四重極フィルタへ入るのを防ぐ。

四重極フィルタ部は、4本の柱が互いに等しい距離ををとり配置されている。この柱の中心に残留ガスのイオンがイオン化室から投入される。イオンは、この柱の中を飛行して行く間で進行方向に対し垂直の力を受けて振動している。これは4本の柱に、直流電圧 U に高周波電圧 V を重畳した信号を入れているためである。そこでは、直流電圧の大きさと高周波の振幅の大きさがある特定の値のとき、その値に相当したイオンのみが柱の中を通過できほかの質量のイオンは発散して通過できない。この原理を応用すれば柱に印加する信号の大きさを変えることによりその時通過してきたイオンを検出部に送り計ることができ、質量分析が行える。

検出部では、イオンは一般に金属板で作ったイオンコレクタ電極に集められて電流として検出される。この電極をファラディカップと呼ぶ。四重極フィルタを通過したイオンはファラディカップに入射し、これによるイオン電流は増幅されて質量スペクトルとして得られる。このとき二次電子増倍管を用いていないため、繰り返し大気にさらしても感度の変化はほとんどない。

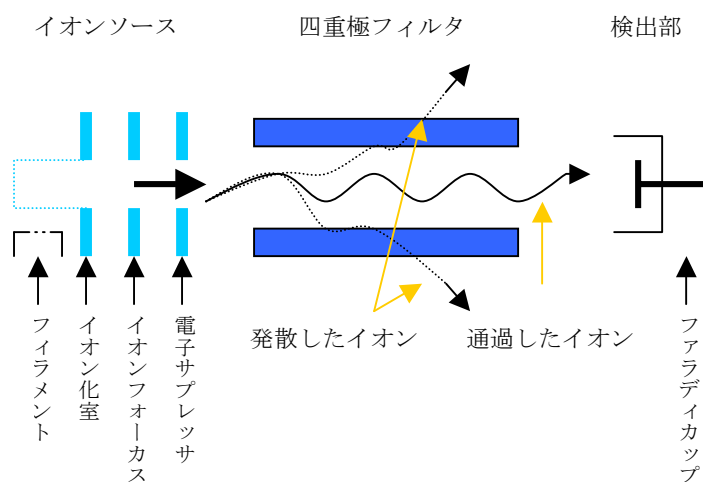


図2. 1. 2 四重極質量分析計の原理

実際の使用装置

装置	製品名	メーカー
四重極質量分析計	Partial Pressure Gauge QIG-066	ANELVA

2. 2 分光器

2. 2. 1 モノクロメーター(回折格子分光器)

回折格子分光器は回折格子、光電子増倍管などより成り立っている。概要図を図 2. 2. 1 に示す③。

回折格子とは、光の反射率の高い平坦な物質の表面に、1mmあたり 1000 本前後の平行な刻線を刻んだもので、この格子面に平行光線を入射させ各溝で回折された光波を干渉させることにより特定の波長の光が特定の方向に反射されるようにしたものである。図 2. 2. 2 に回折格子の原理を示す④。

光電子増倍管は、光センサの中でも極めて高感度、高速応答な光検出器である。光を電子に変換する陰極（光電面）、集束電極、電子増倍部、電子を集める陽極を真空の容器に収めたものである。光が光電面に入射すると、光電面から真空中に光電子が放出され、その光電子は集束電極によって電子増倍部に導かれ、電子増倍部では二次電子放出によって増倍されていく。増倍された電子は出力信号として陽極に集取され、この二次電子放出効果による増倍のため、光電子増倍管は、紫外光、可視光、近赤外光の測定に使われる受光素子の中では際立った感度と低ノイズ性を有している。

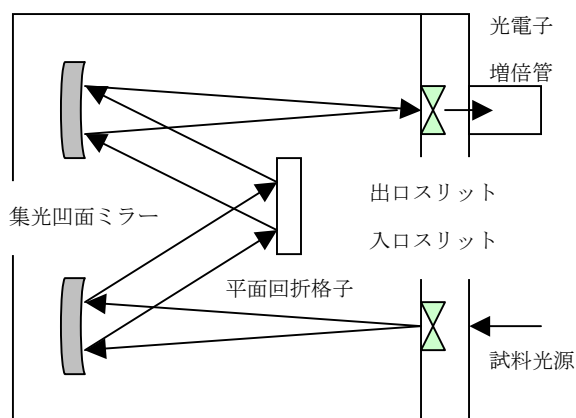
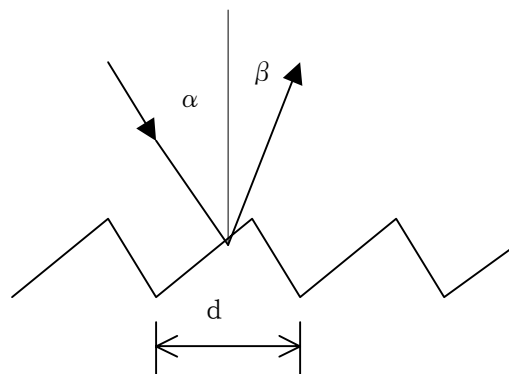


図 2. 2. 1 分光器の概要図



回折の条件は $n\lambda = d(\sin\alpha \pm \sin\beta)$
 (λ :波長、 n :回折の次数、 d :刻線の周期、 α :入射角、 β :回折角)

図 2. 2. 2 回折格子の断面

実際の使用装置

装置	製品名	メーカー	備考
回折格子分光器	SPG-100S	SHIMADZU	波長範囲：0-1000nm
光電子増倍管電源	Photomultiplier Puwer Supply	日本測器(株)	

2. 2. 2 マルチチャンネル分光器

マルチチャンネル分光器では、出口にスリットを置く代わりに CCD ポートが付けられており、分散された光を一度にある範囲を取り出して測定することができる。光は入口スリットから入射され、コリメイトミラーによって収束される。収束された光は回折格子にあたり、個々の波長に横方向に分散され、分散された光はフォーカスマイラーにより CCD ポートに結合される。概要図を図 2. 2. 3 に示す。CCD とは入力された光の明暗に比例した電流を発生する素子であり、写真と同様に 2 次元的な画像を記憶することができる。

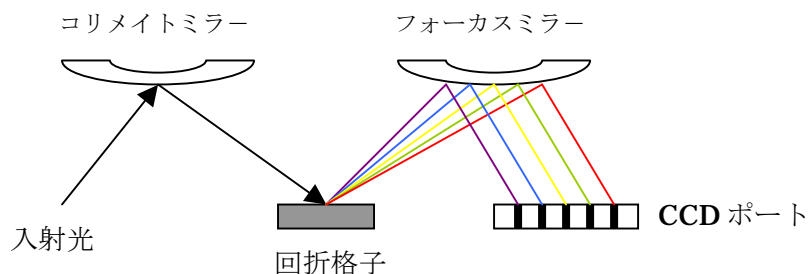


図 2. 2. 3 マルチチャンネル分光器の原理

実際の使用装置

2. 3 マイクロ波プラズマ CVD 装置

装置	製品名	メーカー	備考
マルチチャンネル分光器	HR-2000	Ocean Optics 社	分解能：0.1 nm 波長範囲：200-600 nm

CVD(Chemical Vapor Deposition : 化学気相堆積)法は成長しようとする薄膜物質を構成する元素を含む化合物やガスを基板上に供給し、化学反応により基板表面に成長させる方法である。装置の概要図を図 2. 3. 1 に示す⁽⁴⁾。本研究で用いたマイクロ波プラズマ CVD 法はマイクロ波(2. 45GHz)を励起源とし、流入気体をプラズマ状態にし化学反応を促進することによりダイヤモンドを合成することができる。また特徴として無電極放電であるため不純物の混入がない、イオン及びラジカル濃度が大きいなどがある。この方法は成長速度は大きくないが、良質のダイヤモンド結晶が得られる。

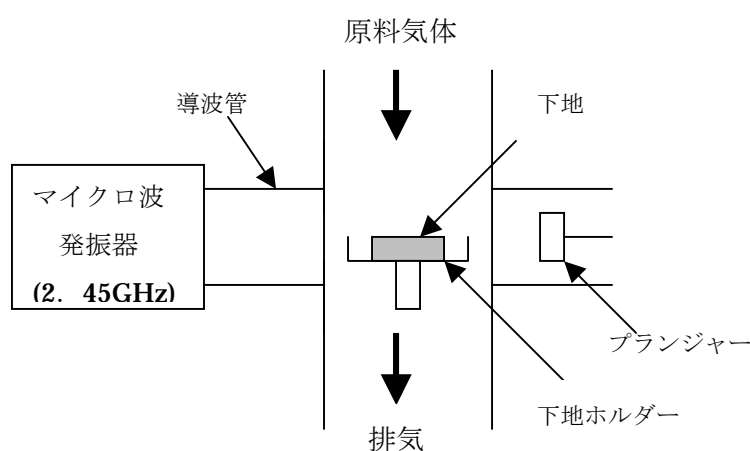


図 2. 3. 1 マイクロ波 CVD 装置の概要図

3	QMS 装置側の残留ガス分析
4	バルブ 2 を微調節しながら開き、QMA 装置側を $1.2 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 程度に固定する。
5	CVD 装置の残留ガス分析
6	バルブ 2 を閉じ、CVD 装置側に原料ガス $\text{H}_2 : \text{CH}_4 = 100 : 0.5 \text{sccm}$ を流入し CVD 装置側の圧力を 5kPa 程度にする。
7	バルブ 2 を微調節しながら開き、QMS 側を $2.3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ に固定する。
8	原料ガス分析
9	マイクロ波(2.45GHz)で放電させる。
10	プラズマ中のガス分析

表 3. 1. 2 主な残留ガスのイオン成分

m/e	イオン	残留ガス分子	備考
1	H^+	H_2 、水蒸気、炭化水素	おもに他の分子から脱離した H が再結合
2	H_2^+	H_2 、水蒸気、炭化水素	
12	C^+	CO 、 CO_2 、炭化水素	H_2O の場合 16 : 17 : 18 = 1 : 5 : 20 の割合で存在 O^{18} 存在比 0. 2% 程度 H_2O (20) が存在
14	N_2^{++} 、 CO^{++} 、 CH_2^+	N_2 、 CO 、炭化水素	
15	CH_3^+	メチル基をもつ炭化水素	
16	O_2^{++} 、 O^+ 、 CH_2^+	O_2 、 CH_4 、酸素化合物	
17	OH^+	H_2O	
18	H_2O^+	H_2O	
20	Ar^{++} 、 (H_2O^+)	Ar 、 (H_2O)	
22	CO_2^{++}	CO_2	
27	C_2H_3^+	炭化水素	
28	CO^+ 、 N_2^+ 、 C_2H_4^+	CO 、 N_2 、炭化水素	
29	C_2H_5^+ 、 (N_2^+) 、 (CO^+)	炭化水素、 (CO) 、 (N_2)	
30	NO^+		空気中の O_2 の存在率約 21%
32	O_2^+	O_2	
35	$\text{C}1^+$		
37	$(\text{C}1^+)$		
39	C_3H_3^+	炭化水素	
40	Ar^+ 、 C_3H_4^+	Ar 、炭化水素	空気中の Ar の存在率約 1%
41	C_3H_5^+	炭化水素	

43	$C_3H_7^+$	炭化水素	C ₃ 系は 39、41、43 が多い
44	CO_2^+ 、 $C_3H_8^+$	CO ₂ 、炭化水素	

3. 2 実験結果

QMS 残留ガス分析、CVD 装置残留ガス分析、CVD 装置原料ガス分析、マイクロ波プラズマ中ガス分析データをそれぞれ図 3. 2. 1、図 3. 2. 2、図 3. 2. 3(a)(b)(c)(d)、図 3. 2. 4(a)(b)(c)(d)に示す。

図 3. 2. 1 は QMS 装置の全圧 $4.7 \times 10^{-5} Pa$ 、質量電荷比幅 0~50

図 3. 2. 2 は CVD 装置の全圧 $1.2 \times 10^{-4} Pa$ 、質量電荷比幅 0~50

図 3. 2. 3 は CVD 装置原料ガス流入後の全圧 $2.3 \times 10^{-3} Pa$ 、

QIG レコーダ・フルスケール： $1 \times 10^{-9} A/10V$

レコーダ・フルスケール：(a)10V フルスケール(b)(c)(d)1V フルスケール

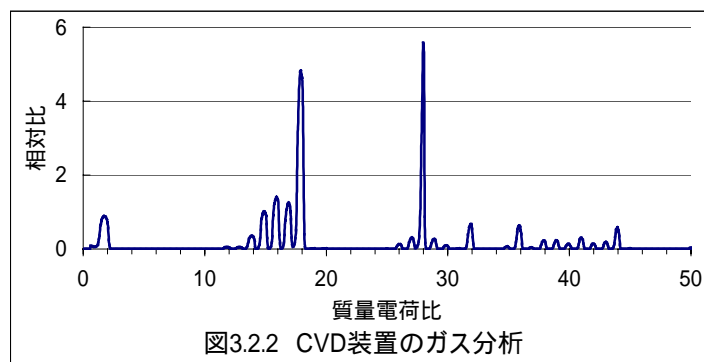
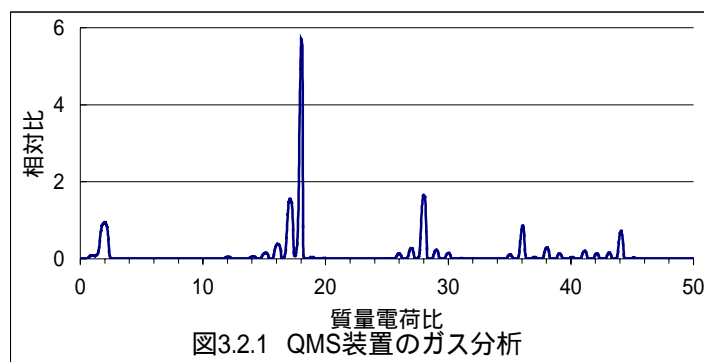
質量電荷比幅(a)0~50(b)0~50(c)0~4(d)12~20

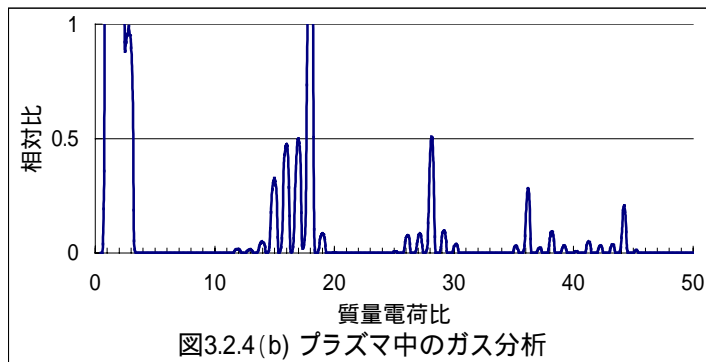
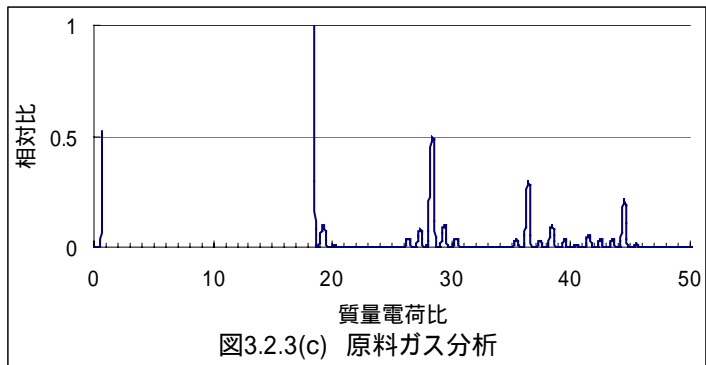
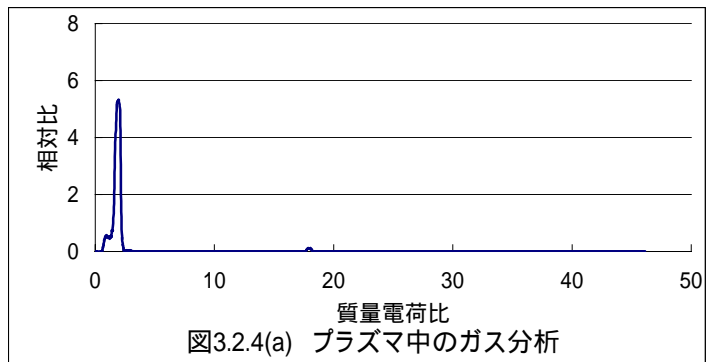
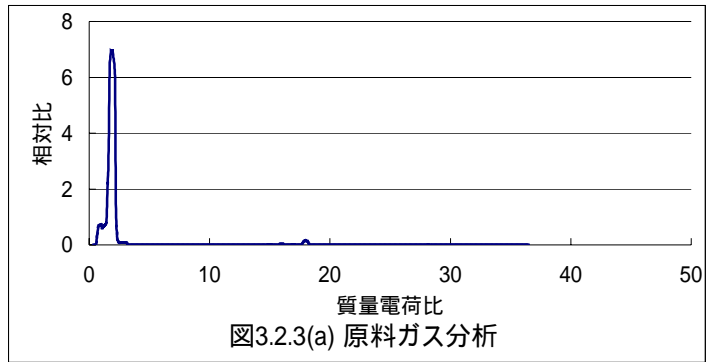
図 3. 2. 4 はマイクロ波プラズマ放電中の全圧 $2.3 \times 10^{-3} Pa$ 、

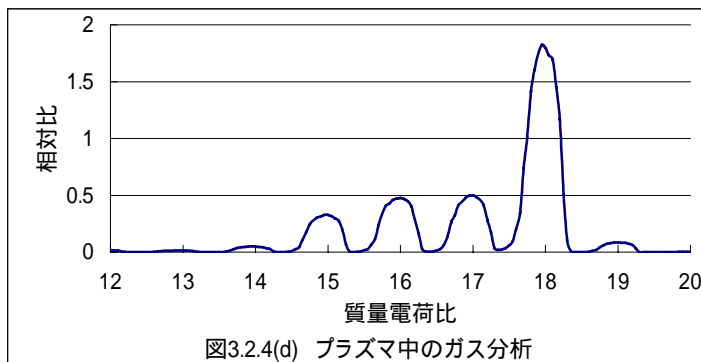
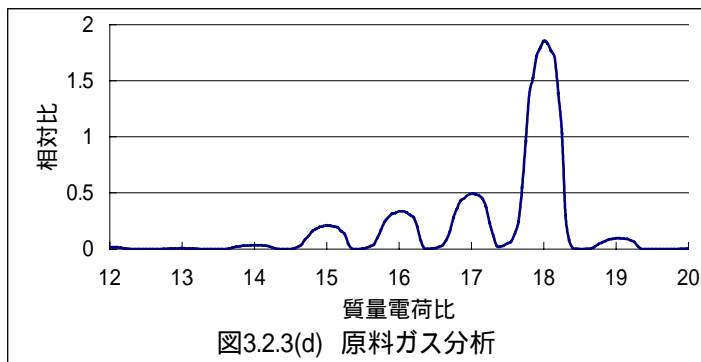
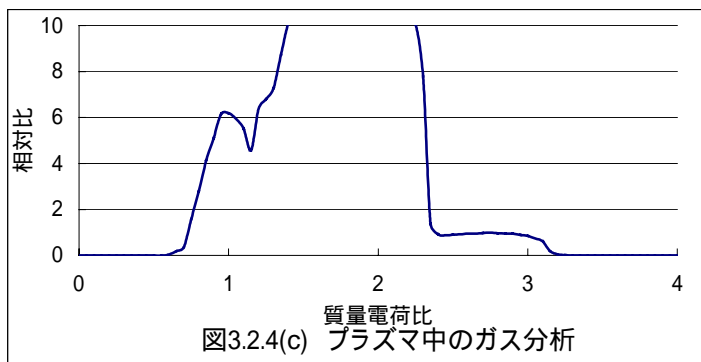
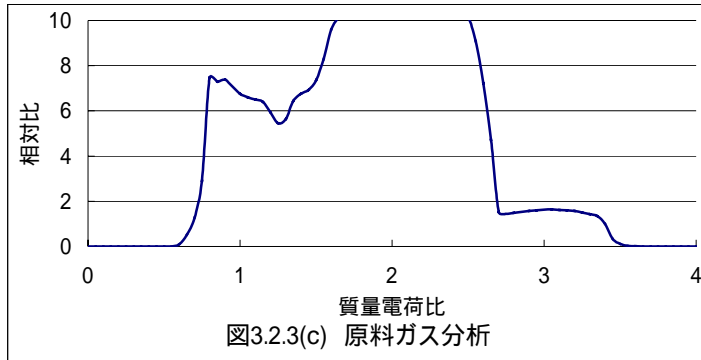
QIG レコーダ・フルスケール： $1 \times 10^{-9} A/10V$

レコーダ・フルスケール：(a)10V フルスケール(b)(c)(d)1V フルスケール

質量電荷比幅(a)0~50(b)0~50(c)0~4(d)12~20







3. 3 考察

1)真空装置にリークが発生している場合は、空気の成分 $N_2 : O_2 : Ar = 100 : 25 : 1$ の割合で現れる⁶⁾。図 3. 2. 1 からは見られないため QMA 装置はリークはしていない。しかし図 3. 2. 2 から $m/e=14(N^+), m/e=16(O^+), m/e=28(N_2^+), m/e=32(O_2^+), m/e=40(Ar)$ のピークが大きく現れており、 $N_2 : O_2 : Ar = 100 : 23 : 1.4$ の割合であった。ゆえに CVD 装置はリークしていると判断できる。

◎リーク量について

QMS 装置の残留ガスの全圧 = $4.7 \times 10^{-5} Pa$ …(A)

CVD 装置の残留ガスを QMS 装置側に導入した時の全圧 = $1.2 \times 10^{-4} Pa$ …(B)

CVD 装置のみの残留ガスの全圧 = (A) - (B) = $7.3 \times 10^{-5} Pa$

(全圧 : $N_2 + O_2 + Ar = 100 : 59.3$)

ゆえに CVD 装置のみの残留ガスには、全圧の約 60%がリークによると考える。実際には CVD 装置の全圧は 1Pa であるので、リーク量 = 0.6Pa である。そして原料ガスを 5 kPa まで流入するので原料ガスとリーク量を比較すると、 $4999 : 0.6 = 1.2 \times 10^4 : 1$ となり、CVD 装置には 100ppm 以上のリークがある。

◎ リークの流量について

CVD 装置のみの時のリーク量 = 0.6Pa

原料ガス(100.5sccm)を流入して、CVD 装置の RP バルブは全開の時の圧力 = 700Pa

$0.6 Pa : 700 Pa = X sccm : 100.5 sccm$

リークの流量 $X = 0.086 sccm$

CH_4 の流量 : リークの流量 = $5.81 : 1$ となる。

2)残留ガス分析結果とマイクロ波プラズマ中ガス分析結果を比較する。

①図 3. 2. 3(a)と図 3. 2. 4(a)を比較すると、 $m/e=2(H_2^+)$ のピークがプラズマ中で 1 割以上減少している。

②図 3. 2. 3(c)と図 3. 2. 4(c)を比較すると、 $m/e=1(H^+)$ のピークがプラズマ中で減少している。

③図 3. 2. 3(d)と図 3. 2. 4(d)を比較すると、 $m/e=17(OH^+)$ 、 $m/e=18(H_2O^+)$ は変化はないが、 $m/e=15(CH_3^+)$ 、 $m/e=16(CH_4^+)$ が微量だがプラズマ中では増加している。

プラズマ中で期待する反応は、 $CH_4 = 2H_2 + C$ の反応が起こり CH_4 が減少、 H_2 が増加する。しかし実際は CH_4 が増加、 H_2 が減少し、 $2H_2 + C = CH_4$ の反応が起こったと思われる。これは器壁表面の汚れがあり、エッチングされ H_2 と再結合したと推測する。

3. 4 まとめ

1)CVD 装置のリークについて考察したが、原料ガスとリーク量の比が **100ppm** と大きく、**CH₄** ガスの流量とリークの流量の比が約 **5.8 : 1** と大きな割合を占めている。これは成膜に影響があるため、リーク個所の修復が必要である。

2)マイクロ波プラズマ放電中では期待する反応 **CH₄=2H₂+C** とは逆の反応が起こり、器壁表面に汚れがあり、これをエッチングし **H₂** が再結合したと判断した。

第4章 発光分光法によるガス分析

4.1 実験方法

マイクロ波プラズマ CVD 装置を用い、 $\text{H}_2 \cdot \text{CH}_4$ ガスを流入し放電させた時に発生するマイクロ波プラズマ発光を発光分光法を用い発光スペクトルを計測し、計測データを元にガス分析を行う。図 4.1.1、図 4.1.2 に概要図を示す。

実験手順は、①焦点距離を合わせ分光器を固定する。②分光器と CVD 装置の発光部にカバーし蛍光灯などの雑音を遮断する。③CVD 装置に H_2 のみ、 $\text{H}_2 : \text{CH}_4 = 100 : 0.5 \text{ sccm}$ を流入し、装置内の圧力を 5 kPa 程度にする。④マイクロ波(2.45 GHz)で放電させた時のプラズマを分光器を用い発光スペクトルを計測する。

発光スペクトルに観測される H 原子発光スペクトルを表 4.1.1⁽⁷⁾、 H_2 分子発光スペクトルを表 4.1.2⁽⁸⁾に示す。

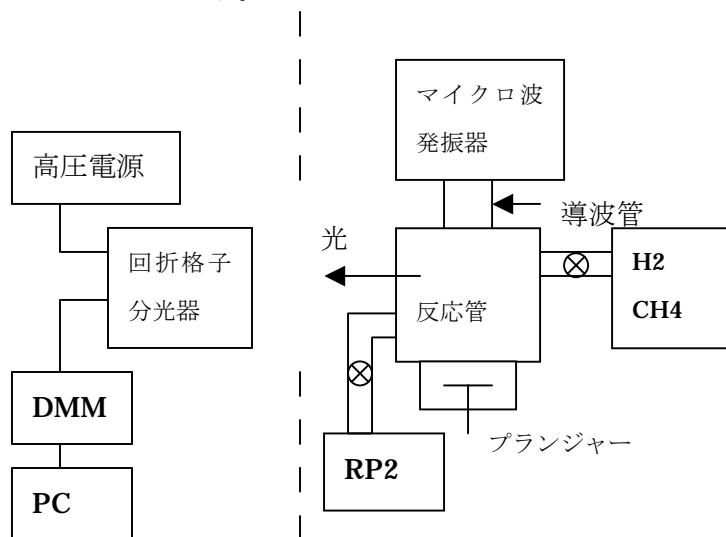


図 4.1.1 モノクロメーターを用いた発光分光計測の概要

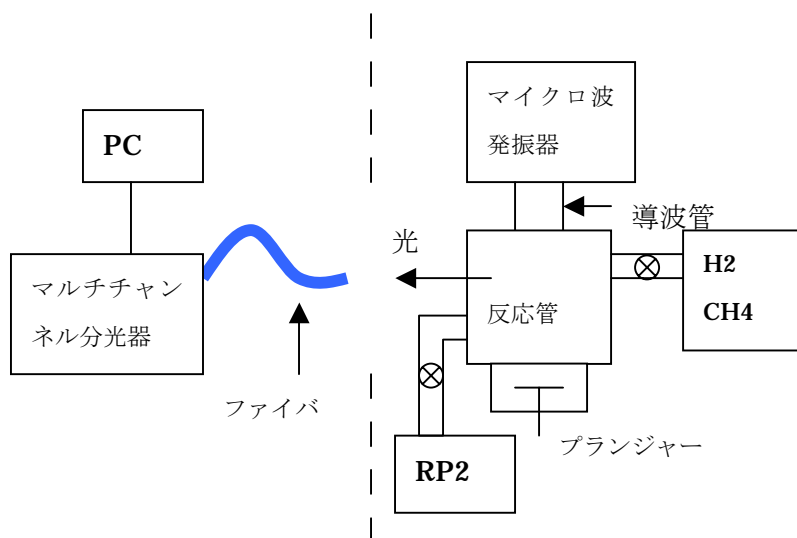


図 4.1.2 マルチチャンネル分光器を用いた発光分光計測の概要図

表 4. 1. 1 H 原子の発光スペクトル

Wavelength(nm)	Remark
653.279	H α
486.133	H β
434.047	H γ
410.174	H δ
397.007	H ϵ
388.905	H ζ
383.539	H η
379.790	H θ
377.063	H ι

表 4. 1. 2 H₂ 分子の発光スペクトル

Wavelength(nm)	597.544
449.811 – 458.259 (6 lines)	601.829 – 603.190 (4 lines)
461.753 – 463.185 (3 lines)	606.328 , 606.999
492.864 – 493.424 (3 lines)	608.078
568.919	609.596 , 609.822
572.855 – 573.688 (3 lines)	612.179
580.610 – 582.276 (3 lines)	613.539
583.613	616.160
587.850	618.299
593.137	619.939 , 620.188
593.862 , 594.989	623.839

4. 2 実験結果

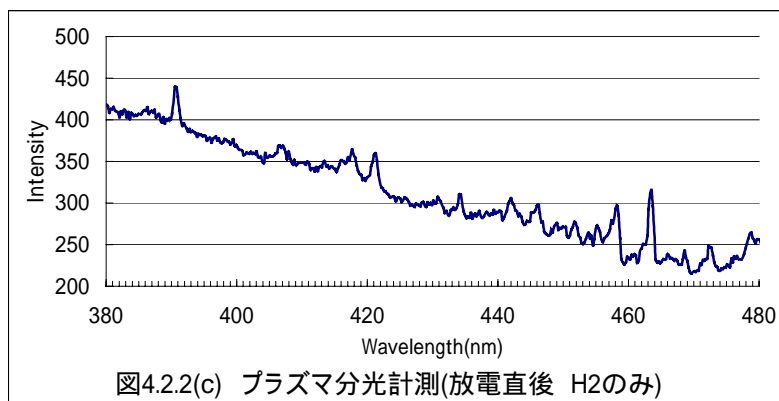
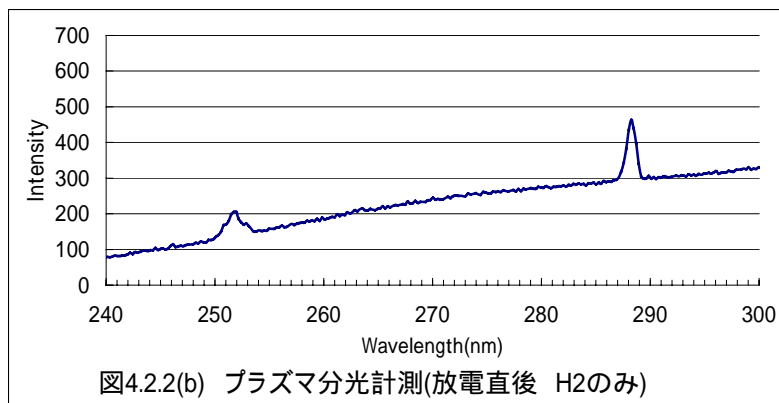
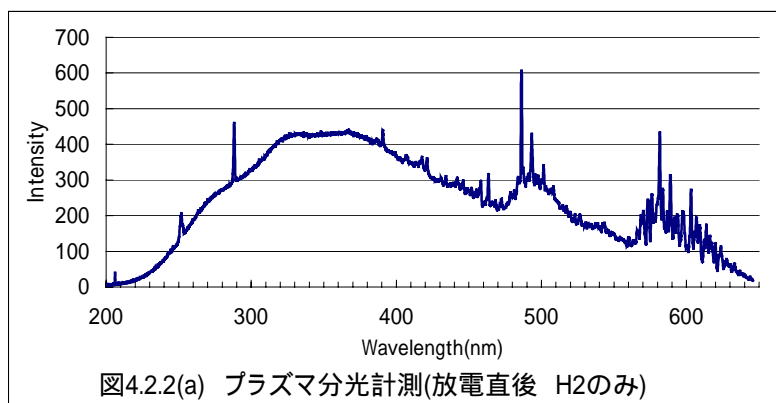
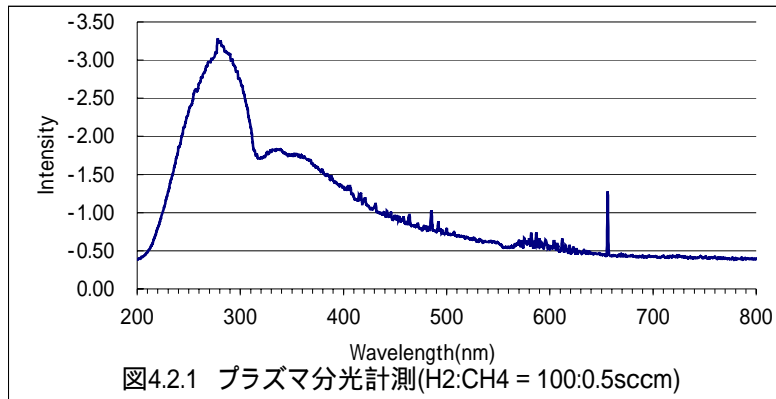
モノクロメーターを用いた発光分光データを図 4. 2. 1 に示す。マルチチャンネル分光器を用いた発光分光データを図 4. 2. 2(a)(b)(c)に示す。

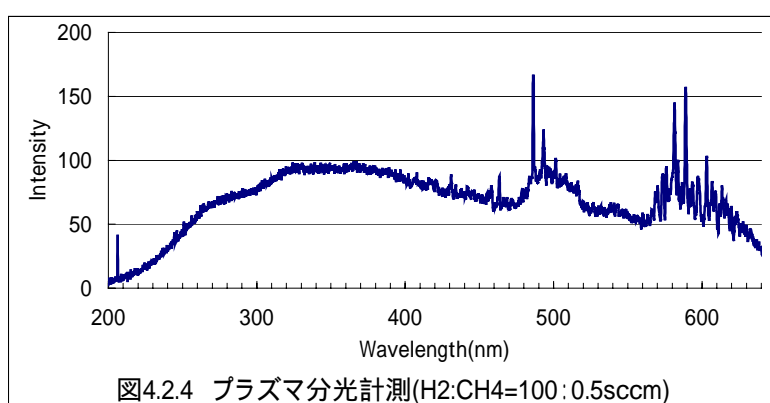
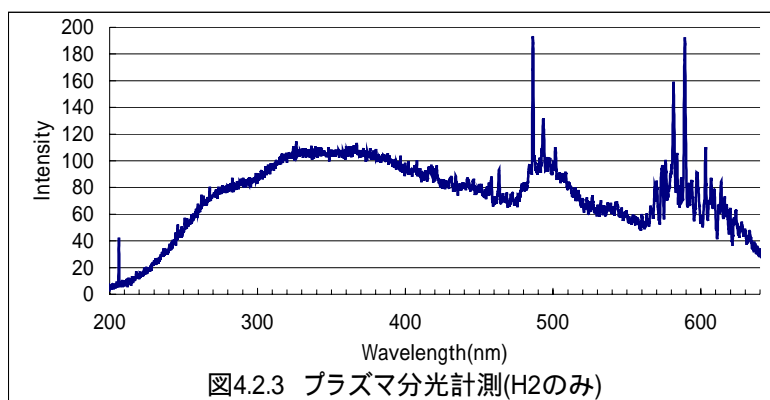
図 4. 2. 1 原料ガス H₂ : CH₄=100 : 0.5sccm(モノクロメーター)

図 4. 2. 2 原料ガス H₂(a)(b)(c) 放電直後(マルチチャンネル分光器)

図 4. 2. 3 原料ガス H₂ 放電し数分後(マルチチャンネル分光器)

図 4. 2. 4 原料ガス H₂ : CH₄=100 : 0.5sccm(マルチチャンネル分光器)





4. 3 考察

1. 図 4.2.2(プラズマ放電直後)と図 4.2.3 (数分後) を比較すると、プラズマ放電直後の発光スペクトルに **250、290、390 nm**付近にピークが見える。波長表⁽⁸⁾より、NH (**253.0 nm**)、NH⁺ (**288.7**)、N₂⁺(**391.4**)であると考えられる。

これはプラズマ放電直後であったので、器壁に付着していた残留ガス(N₂ など)がH₂ガスと再結合し、そのガスがスペクトルに現れたと判断できる。数分後の計測では、排気され図 4.2.3 には現れなかったと思われる。2. 図 4.2.3 と図 4.2.4 を比較したが、図 **4.2.4** にH系のスペクトルは観測できたが、CH系のスペクトルは見えなかった。これはCH系の発光強度が小さいためスペクトルに現れにくいと推測する。

4. 4 まとめ

プラズマ放電直後の発光スペクトルには、残留ガスの影響でN系のスペクトルが現れた。しかしこの数分後に計測したときにはなかった。時間が経過し排気されたと思われる。またH₂のみとガス H₂ : CH₄=100 : 0.5sccm の時に大きな違いはみられなかった。

第5章 結論

四重極質量分析法では、マイクロ波CVD装置のリーク状況、プラズマ中の現象を考察した。マイクロ波CVD装置はリークしており、プラズマ中の現象は器壁の汚れなどにより期待する反応がなかった。これらは成膜に大きな影響があると判断できる。リーク個所を修復し、器壁の汚れを取り除く必要がある。

発光分光法では、マイクロ波プラズマ発光を計測した。放電直後の計測ではN系のスペクトルを観測した。これは残留ガスの N_2 が H_2 ガスと結合したためである。一方、 CH_4 を流入したときのプラズマ発光にはCH系のスペクトルは観測できなかった。

参考文献

- (1) プラズマの分光計測、山本 学、日本分光学会
- (2) 真空技術入門、**L.G.**カーペンター、共立出版株式会社
- (3) 分光分析化学、澤田 嗣郎、大日本図書株式会社
- (4) 卒業論文(2001)、富士 敬司
- (5) 真空ハンドブック、金持 徹、日刊工業新聞社
- (6) 真空技術入門、**L.G.**カーペンター、共立出版株式会社
- (7) 原子スペクトル、株式会社 学会出版センター
- (8) **The Identification Of Molecular Spectra**、**R.W.B.Pearse**・**A.G.Gaydon**

謝辞

本研究の全過程を通じて、終始御懇切な指導と御教示を賜った高知工科大学 電子・光システム工学科 八田 章光 助教授に謹んで深謝の意を捧げます。

また、実験中にあらゆる助言・協力をしていただいた電子・光システム工学科院生の富士さん、吉村さん、学部生の平尾君、大橋君、中元さんに厚くお礼申し上げます。