熱電対を用いた原子状酸素の再結合係数測定装置の開発*

権藤麻衣子^{*1}・石樽 文昭^{*1}・稲吉さかえ^{*1}三浦 豊^{*2}・小方 誠司^{*3}

Measurement of Recombination Coefficient of Atomic Oxygen

Maiko GONDO^{*1}, Fumiaki ISHIGURE^{*1}, Sakae INAYOSHI^{*1},Yutaka MIURA^{*2} and Seiji OGATA^{*3}^{*1}ULVAC, Inc., Tsukuba Institute for Super Materials, Tokodai 5-9-6 Tsukuba, 300-2635 Ibaraki^{*2}ULVAC, Inc., Advanced Electronics Equipment Division, Hagizono 2500 Chigasaki, 253-8543 Kanagawa^{*3}ULVAC, Inc., Institute of Semiconductor and Electronics Technologies, Suyama 1220-1 Susono, 410-1231 Shizuoka

(Received December 1, 2009, Accepted February 23, 2010)

We developed the equipment that measured the recombination coefficient of the atomic oxygen from heat balance of the temperature sensor referring to the method of measuring the recombination coefficient of the atomic hydrogen¹⁾.

We added the following two improvements to the method for calculating the recombination coefficient of hydrogen¹⁾: Firstly, to suppress the influence of thermal radiation from a plasma radiation source as much as possible, we set the sensor to the position that the sensor was not exposed to the radiation from plasma directly. that the sensor Secondly, we made it possible for sensors to measure higher temperatures in some areas. The source of the oxygen radicals was microwave plasma operating at 900 W for O₂ pressures of 126 Pa. The measured atomic oxygen recombination coefficients on quartz and chemically polished aluminum alloy (ALpika®) surfaces were 1.94×10^{-4} and 3.75×10^{-3} , respectively.

1. はじめに

アッシングやエッチングなどの反応性プロセスにおいて、反応装置の材質や表面処理はアッシングやエッチングのレートや分布に大きく影響を及ぼすことが知られている。たとえば酸素を用いたアッシングの場合、反応種は原子状酸素であり、原子状酸素の各部材表面での再結合係数 γ_0 が異なることが装置のレートや分布を変動させる原因となる。 γ_0 の小さい部材を選択すれば高効率のアッシング装置を製作することができるので、 γ_0 の小さい部材及び表面処理を得ることは装置開発にも重要な要素技術となる。

我々は、 γ_0 の小さい材質や表面処理を開発するにあたり、まず評価装置を試作した。手法は Grubbs 等の行った原子状水素の再結合係数を求める方法¹⁾を参考にした。彼等は、反応槽に挿入した温度センサーで温度を測定し、熱収支から再結合による熱量を算出して原子状水素の再結合係数を求めている。反応熱から再結合係数を求めた例は数多くあり、原子状酸素に対する例もいくつかある^{2,3)}。Grubbs 等の温度センサーは可動であり、原子状水素の発生源からの距離を変化させながらそれぞれの位置での平衡温度を測定する。この方法では原子状水素の密度の絶対値は必要がなく有用な方法である。

我々は Grubbs 等の方法に以下の2点の改良を加えた。①ラジカル源であるプラズマの輻射の影響を極力抑えるために、プラズマが温度センサーから直接見えない装置構成にし

た。②温度センサーの面積の最適化を行い、より高温での測定を可能にした。

本実験では、試作した測定装置で、石英ガラスおよび化学研磨 (ALpika®) したアルミニウム合金 A5052 材の再結合係数 γ_0 を測定した。

2. 実 験

2.1 実験装置

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。サンプルは円筒型ニップルで、その中心軸に沿って移動可能な温度センサーを設置した。温度センサーによる原子状酸素の測定について以下に述べる。原子状酸素の一部は表面に吸着し別の原子状酸素と会合して、酸素分子になり活性を失う。この反応は発熱反応である。サンプル表面で再結合する原子状酸素の量が少ない場合、センサー表面に到達する原子状酸素が多くなり、温度センサーは高い温度を示す。本方法ではニップル中心軸を移動させながらそれぞれの位置での平衡温度を測定し、その平衡温度から再結合による熱量を算出、算出した熱量のラジカル発生源からの距離依存性から再結合係数を求めた。

Fig. 1 Illustration of the experimental system. The temperature sensor was moved to measure temperature at various distances from the edge of the sample.

* 平成21年11月4日 第50回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 株式会社アルバック筑波超材料研究所 (〒300-2635 茨城県つくば市東光台5-9-6)

^{*2} 株式会社アルバック電子機器事業部 (〒253-8543 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500)

^{*3} 株式会社アルバック半導体電子技術研究所 (〒410-1231 静岡県裾野市須山1220-1)

プラズマ源からの位置、0 m は Fig. 1 で示したサンプル入口とした。サンプルの下流側にはステンレス鋼 SUS304 製の排気用配管を設置し、排気はドライポンプ（排気速度 60 m³/h）を用いた。

熱収支の計算の際は室温との温度差を用いるので、SN 比をよくするためには、温度センサーの温度をより高温にする必要がある。そこで温度センサー部は、材質、構造を色々と変化させて調査した。金属箔の材質を Pt, Ta, SUS304, Ti, Ni に変え測定を行ったところ、最も高く、かつ安定した温度を示したのは Ni 箔であった。また、太さ $\phi 0.3$ mm の熱電対 2 本のワイヤをそのまま溶接し接点を作ったものから、直径 $\phi 14$ mm の箔までセンサーの大きさを変えて温度上昇を調べたところ、直径 $\phi 6$ mm、厚み 0.05 mm のセンサーが最も安定し、高温での測定が可能であることを確認した。以上の調査をもとに、温度センサー部は、太さ $\phi 0.3$ mm の R 型熱電対に、直径 $\phi 6$ mm、厚み 0.05 mm の Ni 箔を溶接したものをを用いることとした。

ラジカル源として周波数 2.45 GHz のマイクロ波を導波管より導入した。放電部とサンプルとの間には石英製 L 字配管を用いた。前述の様にこの装置の特長は、温度センサー部をプラズマ源から直接見えない位置に設置し、プラズマ源の熱輻射による温度上昇を無視できるようにした点にある。導入ガスは酸素で、代表的な実験条件は Table 1 に示した様に、酸素流量 200 sccm (0.34 Pa·m³/s)、圧力 126 Pa とした。したがって、酸素流速 0.53 m/s である。酸素流量はマスフローコントローラにより、圧力はメインバルブの開閉により制御した。このときのクヌーセン数は、 7.32×10^{-4} で粘性流領域の実験となる。マイクロ波パワーは 900 W とした。測定の確からしさを検証するために、粘性流領域で流量、圧力を変化させて実験を行った。また、これらの実験条件範囲内では、シミュレーションにより石英製 L 字配管による流れの乱れがないことを確認している。

Table 1 Typical measurement condition used in the experiment.

gas	O ₂
flow Q	200 sccm (0.338 Pa·m ³ /s)
pressure P	126 Pa
sample diameter d	$\phi 84$ mm
sample distance L	0.35 m
flow velocity v_f	0.531 m/s
O atom Mean velocity v	630 m/s
molecular density n	3.06×10^{22} molec./m ³
mean free pass λ	61.5 μ m
Knudsen number Kn	$7.32 \times 10^{-4} \ll 0.1$ (viscous flow)
diffusion coefficient D	0.013 m ² /s
diffusion velocity F	0.058 m/s

2.2 再結合係数 γ_0 の算出方法

温度センサーの熱収支は、 Q_1 を輻射による冷却、 Q_2 を輻射による加熱、 Q_3 を気体対流による冷却、 Q_4 を熱電対の熱伝達による冷却、 Q_5 を原子の再結合による加熱とすると、 $Q_1 + Q_3 + Q_4 = Q_2 + Q_5$ ^{4,5)} で表される。今回の実験装置では、プラズマ源の輻射による温度上昇と熱電対ワイヤへの熱伝達は無視できるので、センサー表面での熱収支は、 $Q_1 + Q_3 = Q_5$ となる。 Q_1 はステファン・ボルツマンの法則 $Q_1 = \sigma A \varepsilon (T_h^4 - T_1^4)$ から、 Q_3 は粘性流の強制対流熱伝達率の式 $Q_3 = hA(T_h - T_1)$ から求めた。ここで、 σ はステファン・ボルツマン定数 (5.68×10^{-8} W·m⁻² K⁻⁴)、 A は温度センサー部の表面積 (5.66×10^{-5} m²)、 ε は温度センサーの輻射率 (0.04⁶⁾)、 h は熱伝達率 (4.59 Wm⁻² K⁻¹)、 T_h は温度センサー温度、 T_1 はガス温度である。今回我々は T_1 をサンプルの壁温度とした。また、 Q_5 は(1)式で表すことができるので、 Q_1 と Q_3 の和を実験的に求め、それが(1)式で表される Q_5 に等しいとして解析した。

$$Q_5 = A \Delta E \gamma_{O-Ni} [O] \frac{v}{4} \quad (1)$$

ΔE は原子状酸素が酸素分子になるときの生成熱、 γ_{O-Ni} は温度センサーの Ni 箔表面での原子状酸素の再結合係数、 $[O]$ は酸素濃度、 v は酸素原子平均速度 (630 m/s, 300 K として計算) である。

一方、 $[O]$ は、(2)式によって表される。

$$[O] = [O]_0 \exp(-\beta v_f^{1/2} \eta \chi_f) \quad (2)$$

ただし、 $\eta = F/(F + v_f)$ 、 $\beta = (vR/D)^{1/2}/R$ 。ここで、 $[O]_0$ はサンプル入口での原子状酸素濃度、 χ_f はサンプル入口からの距離、 F は拡散速度、 v_f は流速、 R はサンプル半径、 v は酸素原子平均速度、 D は酸素原子の拡散係数である。(2)式は、Grubbs らが考察した流速 v_f の流れがある場合に拡張した酸素原子の流れ方向の濃度分布である。拡散速度 F は、サンプルを酸素ガスが流速 v_f で通過する時間 τ のあいだに、O 原子が拡散して広がる面積から、 $F = (D/\tau)^{1/2}$ とした。(2)式と(1)式により γ_0 は、距離 χ_f を横軸、縦軸を Q_5 の対数表示でプロットしたときの傾き a から(3)式により求められる。

$$\gamma_0 = \left(\frac{a}{\beta \cdot v} \right)^2 \quad (3)$$

代表的な実験条件のとき $\tau = 0.659$ s であり、 F は 0.140 m/s となる。また η 、 β はそれぞれ $\eta = 0.209$ 、 $\beta = 1077$ m⁻¹ となる。

2.3 測定サンプル

サンプルは石英ガラス（サンプル名：Quartz）及び化学研磨したアルミニウム合金 A5052（サンプル名：ALpika®）とした。石英ガラスは、測定前に 5 vol.% 塩酸に浸漬し酸洗、その後純水で洗浄した。いずれもサンプルは内径 $\phi 84$ mm で、長さ 0.35 m のニップルを用いた。

3. 結果及び考察

各サンプルの温度センサーの位置を変えたときのそれぞれの位置での平衡温度を Fig. 2 に示す。プラズマ源より距離が離れていくに従い、両サンプルとも温度は降下し、いずれ

Fig. 2 Temperature of the sensor versus distance from the edge of sample for samples constructed of quartz and ALpika®.

Fig. 3 Q_5 versus distance from the edge of sample for samples constructed of quartz and ALpika®.

の位置でも「Quartz」の方が「ALpika®」に比べ高温であった。例えば、Fig. 2 で示した石英ガラスにおいて、サンプル入口から0.1 m の場合、 $T_h = 355.3^\circ\text{C}$ (628.5 K)、 $T_l = 31.3^\circ\text{C}$ (304.5 K) であった。 Q_1 , Q_3 はそれぞれ0.0190 W, 0.0842 W, Q_5 は0.103 W と計算された。

それぞれの温度センサー位置で算出した Q_5 を Fig. 3 に示す。横軸にサンプル入口からの距離、縦軸に Q_5 を示す。Fig. 3 より Q_5 の傾きは、サンプルの石英製 L 字配管側、サンプル中央部、サンプルの排気配管側では異なることがわかった。これは、測定サンプル前後に設置している材質がサンプルと異なることが原因であると考えられる。そこで本実験では、 Q_5 の傾きを求める際には、サンプルの両端からそれぞれ0.1 m のデータは用いず中央部のみのデータを使った。

サンプルを石英ガラスにした場合の(3)式より得られた再結合係数 γ_0 を Fig. 4 に示す。横軸は流速 v_f 、縦軸に再結合係数 γ_0 である。Table 1 の代表的な実験条件である流速 $v_f = 0.531 \text{ m/s}$ のときには、再現性を確認するため同一条件で複数回の測定を行った。このときの再結合係数 γ_0 は $1.78 \times 10^{-4} \pm 27.6\%$ であった。流速を変化させたときの測定値を含め、Fig. 4 全データの再結合係数 γ_0 は $1.94 \times 10^{-4} \pm 41.8\%$ であり、同一条件で測定したときに比べばらつきが増加した。Fig. 4 では、流速が大きくなると再結合係数が小さくなっている。本来、再結合係数は流速に依存しないはずである。

Fig. 4 Plot of recombination coefficients γ_0 versus flow velocity v_f for atomic oxygen.

Grubbs 等の解析方法では原子状酸素のサンプル径方向の密度分布が考慮されておらず、このことが原因である可能性が高いので、今後解析方法を検討する予定である。また、サンプルを ALpika® にし、 $v_f = 0.53 \text{ m/s}$ で測定した場合、再結合係数は 3.75×10^{-3} であり、石英ガラスの約20倍であった。

本実験では、現在のところ、温度センサーの温度変化を測定するのみで再結合係数を論じており、この測定系でのラジカル、イオン等の挙動を直接確認しているわけではない。今後、光学的な手法等により確認する予定である。

4. ま と め

熱電対を用いた原子状酸素の再結合係数測定装置を試作し、以下の結果を得た。

- 1) 温度センサー部をプラズマから見えない位置に設置する装置構成とし、温度センサーは、熱電対を Ni 箔に点溶接したものを用いることにより、プラズマ源の熱輻射による温度上昇を無視でき、安定した温度測定が可能となった。
- 2) ニップル形状のサンプルを用いて石英ガラス、ALpika® 処理したアルミニウム合金 A5052 の酸素の再結合係数を測定し、それぞれ 1.94×10^{-4} , 3.75×10^{-3} という値を得た。
- 3) 石英ガラスサンプルでの再結合係数は流速に依存し、そのばらつきは $\pm 41.8\%$ であった。今後解析手法を検討する予定である。

〔文 献〕

- 1) R. K. Grubbs and S. M. George: J. Vac. Sci. Tech. A, **24** (2006) 486.
- 2) Y. C. Kim and M. Boudart: Langmuir, **7** (1991) 2999.
- 3) M. R. Carruth, Jr., R. F. Dehayne, J. K. Norwood and A. F. Whitaker: Rev. Sci. Instrum, **61** (1990) 1221.
- 4) N. Tsuji, T. Akiyama and H. Komiyama: Rev. Sci. Instrum, **66** (1995) 5450.
- 5) S. J. Harris and A. M. Weiner: J. Appl. Phys., **74** (1993) 1022.
- 6) アルバック編, 新版真空ハンドブック (オーム社, 2002) p146.