

窒素-酸素混合ガスの大気圧グロー放電 プラズマシミュレーション

Simulation of Atmospheric Pressure Glow Discharge Plasmas in Nitrogen-Oxygen Mixtures

末 富 英 一*
Suetomi, Eiichi

水 越 智 秀*
Mizukoshi, Tomohide

深 沢 孝 二*
Fukazawa, Koji

齋 藤 篤 志*
Saito, Atsushi

要旨

窒素-酸素混合ガス中の大気圧グロー放電 (Atmospheric Pressure Glow Discharge: APGD) プラズマの流体モデルを構築した。このモデルは電子-中性粒子、イオン-中性粒子、中性粒子-中性粒子の気相反応と粒子連続式、ポアソン方程式からなる1次元流体モデルを基礎としている。このモデルの妥当性を検証するために発光分光計測を行った。 $N_2(C^3\Pi_u)$ から $N_2(B^3\Pi_g)$ への遷移、いわゆる窒素の第2正帯 (Second Positive System: SPS) の発光 (337.1nm) と $NO(A^2\Sigma^+)$ から基底状態への遷移の259.6nmの発光強度を酸素の添加量の関数として計測した。計測の結果、SPSの発光強度は酸素添加量の増加とともに減少した。一方、NOの発光強度は酸素添加量0.2%付近にピークを有した。シミュレーションの結果得られた $N_2(C^3\Pi_u)$ および $NO(A^2\Sigma^+)$ 密度の酸素濃度依存性は観測された発光強度と同様の傾向を示した。

Abstract

A fluid model for atmospheric pressure glow discharge (APGD) plasmas in nitrogen-oxygen mixtures was constructed. The model is based on electron-neutral, ion-neutral, neutral-neutral gas phase reactions and on a one-dimensional fluid model which consists of particle continuity and Poisson's equations. Optical emission spectroscopy measurements are performed to evaluate the validity of the model. The emission intensity of the second positive system (SPS) band of nitrogen (337.1nm) transition from the $N_2(C^3\Pi_u)$ to $N_2(B^3\Pi_g)$ and NO 259.6nm line transition from $NO(A^2\Sigma^+)$ to ground state are measured as a function of the mass fraction of oxygen admixture. The emission intensity of the SPS decreases with increasing oxygen admixture. In contrast, the emission intensity of NO first peaks at around 0.2% of oxygen admixture and then decreases. The simulation results of the density of $N_2(C^3\Pi_u)$ and the density of $NO(A^2\Sigma^+)$ exhibit trends similar to the observed emission intensities.

*コニカミノルタテクノロジーセンター(株)
生産技術研究所 第1開発室

1 はじめに

大気圧グロー放電 (Atmospheric Pressure Glow Discharge: APGD) を用いたプラズマプロセッシング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でなくプロセスの大面積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プラズマ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¹⁾。

化学蒸着法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) あるいは表面処理においては窒素ガスに反応性を高めるために酸素を添加することが多いが、このとき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。このためにはプラズマ中の物理量、すなわち電子やラジカル密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。特にCVD、表面処理に影響を与える種々のラジカル密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では例えば励起状態にある酸素ラジカル (原子状酸素) を発光分光法 (Optical Emission Spectroscopy: OES) により計測しようとする、窒素分子との衝突によるクエンチング反応が支配的なために発光を検出することが出来なかった。さらに放電間隙が数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。

計測に替わってラジカル密度や電子密度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^{2)~4)}、GolubovskiiとBehnkeらから成るグループ⁵⁾、Suetomiら¹⁾が行ってきた。しかしながら、これらの研究は放電維持機構の基礎研究を目的としているために窒素ガス100%のシミュレーションしかなされていなかった。

我々は反応性ガスとしての酸素の効果を考慮できるよう窒素-酸素混合ガスから成るAPGDプラズマの気相反応モデルを構築することを第一の目的に、さらにこのモデ

ルの妥当性を検証することを第2の目的に酸素濃度依存性のシミュレーションを実施し、得られた $N_2(C^3\Pi_u)$ および $NO(A^2\Sigma^+)$ 密度をOESによって計測された窒素の第2正帯(Second positive system bands: SPS)の(0,0)遷移による337.1nm波長の発光強度および $NO-\gamma$ systemの259.6nmの波長に対応した発光強度と比較を行ったので報告する。

2 窒素-酸素混合ガスAPGDプラズマのモデリング

非平衡プラズマ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シミュレーションコードを採用した。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記述される。

$$\frac{\partial n_{e(i)}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{e(i)} = S_{e(i)} \quad (1)$$

$$\mathbf{J}_e = -\mu_e n_e \mathbf{E} - \nabla (D_e n_e) \quad (2)$$

$$\mathbf{J}_i = \mu_i n_i \mathbf{E} - \nabla (D_i n_i) \quad (3)$$

$$\frac{\partial n_n}{\partial t} - \nabla \cdot \nabla D_n n_n = S_n \quad (4)$$

$$\nabla \cdot \varepsilon \nabla \phi = -e(n_i - n_e) \quad (5)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi \quad (6)$$

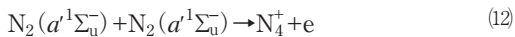
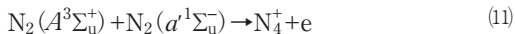
ここで t は時刻、 $n_{e(i)}$ は電子(イオン)密度、 $\mathbf{J}_{e(i)}$ は電子(イオン)フラックス、 $S_{e(i)}$ は電子(イオン)の生成・消滅項、 $\mu_{e(i)}$ は電子(イオン)の移動度、 $D_{e(i)}$ は電子(イオン)の拡散係数、 n_n は励起粒子やラジカルなどの中性粒子密度、 D_n は中性粒子の拡散係数、 S_n は中性粒子の生成・消滅項を意味する。電場 \mathbf{E} はポアソン方程式(5)をポテンシャル ϕ について解き、その負の勾配から得られる。なお、定数 ε は誘電率を意味する。電子の移動度、拡散係数および電子衝突反応のレート係数については、電子衝突断面積を基にボルツマン方程式を局所的な電界の関数として解いて求めた。

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イオンシース領域にかかっている。したがってシースとそれ以外の領域では電界の大きさに数桁の差が生じる。(1)~(3)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⁶⁾を採用している。(1)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⁷⁾。時間刻み幅の制約を緩和するために、ここではポアソン方程式(5)の計算に半陰解法⁸⁾を採用している。

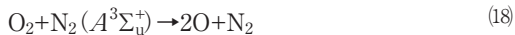
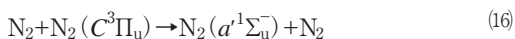
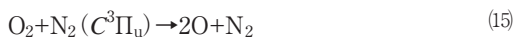
窒素APGDとフィラメント放電の発光スペクトルをOESにより比較するとAPGDでは窒素の準安定励起種 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ と不純物として混入している酸素との衝突反応を経由した $NO-\gamma$ systemの発光が観測されており、このことから $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ がAPGDの安定維持に関与している可能性が指摘されている⁹⁾。そこで本研究ではAPGDプラズマ中の衝突反応として電子電離、電子励起、再結合などの電子-分子衝突反応やイオン-分子衝突反応に加えて特に準安定励起種を含む反応を考慮した。イオン種については N^+ 、 N_2^+ 、 N_3^+ 、 N_4^+ 、 O^+ 、 O^- 、 O_2^+ 、 O_2^- の8種を考慮した。準安定励起種は $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 、 $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ 、 $O(^1D)$ 、 $O_2(a^1\Delta_g)$ を考慮した。この他に励起粒子として $N_2(C^3\Pi_u)$ および $N_2(B^3\Pi_g)$ を含めた。放電維持に寄与する主な反応を以下に記す。





ここで(7)式は直接電離, (8)式は解離性電離, (9)と(10)式は準安定励起種生成を經由した多段階電離, (11)と(12)式は結合性電離, (13)式は3体衝突反応を示している。

窒素のSPSおよびNO- γ systemの発光は, それぞれN₂(C³Π_u)からN₂(B³Π_g)への遷移およびNO(A²Σ⁺)から基底状態のNOへの遷移に伴うものである。本研究では計算結果とOESによる発光強度の計測結果とを相対比較できるように, N₂(C³Π_u)とNO(A²Σ⁺)の生成・消滅に参与する反応も考慮した。主な反応を以下に記す。



3 シミュレーション結果

シミュレーションではFig. 1に示すように誘電体を被覆した1次元無限平行平板で構成される電極の片側に周波数100kHzの正弦波電圧を印加した。

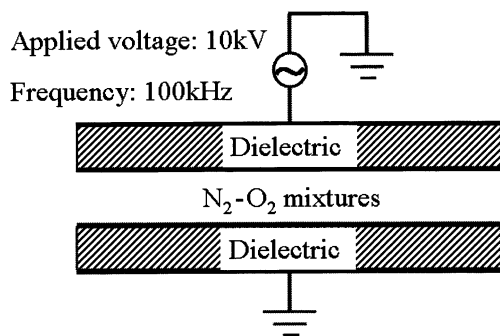


Fig.1 Schematic of the atmospheric pressure glow discharge setup

ガス温度は0.026eVを仮定している。酸素ガスの濃度を0~20%まで変化させて計算を行い, N₂(C³Π_u)およびNO(A²Σ⁺)密度の酸素濃度依存性の検討を行った。

OESを用いたプラズマ診断では窒素ガスに対する酸素ガスの添加量を0から20%まで変化させ, N₂のSPSの中から337.1nmの波長とNO- γ の259.6nmの波長に対応した発光をそれぞれ計測した。

Fig. 2にシミュレーションから得られたN₂(C³Π_u)密度(実線で表示)とOESを用いて計測された窒素のSPSの発光強度の相対値(▲で表示)の酸素濃度依存性を示す。

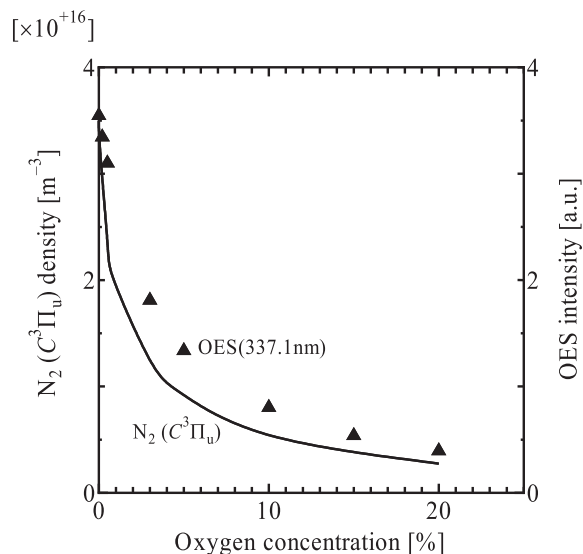


Fig.2 Comparison of calculated density of N₂(C³Π_u) (solid line) and measured optical emission intensity of N₂ at 337.1 nm (triangles)

この図を見るとシミュレーション結果と計測結果はともに酸素濃度の増加とともに急激に減少しており, 両者は定性的によく一致しているのが分かる。酸素添加に伴うSPSの発光強度の減少はシミュレーションの結果から以下のように解釈できる。N₂(C³Π_u)は電子と基底状態の窒素との衝突(14)式によって生成され, これがN₂(B³Π_g)に遷移する際に発光する。N₂(C³Π_u)は大別して2種類のクエンチング反応(15)および(16)式によって消失する。ここで酸素分子の解離を伴うクエンチング反応(15)のレート係数の方が窒素分子によるクエンチング反応(16)のそれよりも30倍も大きい¹⁰⁾ので, 酸素が添加されるとN₂(C³Π_u)が急激に減少し, その結果として発光強度も減少することになる。

Fig. 3にシミュレーションから得られたNO(A²Σ⁺)密度(実線で表示)とOESを用いて計測されたNO- γ の発光強度の相対値(▲で表示)の酸素濃度依存性を示す。酸素濃度6~20%の範囲では計算, 計測ともに大きな変化はないので0~6%の範囲で図示している。

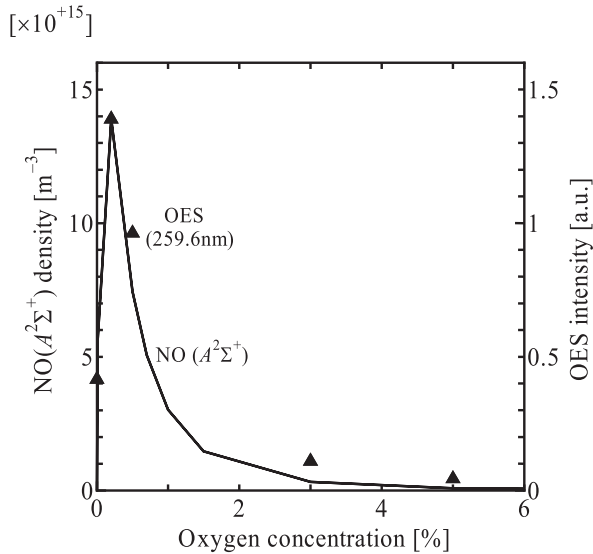


Fig.3 Comparison of calculated density of NO($A^2\Sigma^+$) (solid line) and measured optical emission intensity of NO at 259.6 nm (triangles)

NO- γ の発光強度は特徴的で酸素濃度0.2%付近においてピークを有する。この特徴はシミュレーションでも再現されており、計算と計測結果は定性的に一致している。このような特徴的なピークが生じる原因をシミュレーション結果から解析すると以下のように考えられる。

NO($A^2\Sigma^+$)の生成率は(17)式から分るように $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度と基底状態NO密度の積の関数になっている。酸素濃度をゼロから増加させていくと、窒素と酸素の反応により基底状態NOが増加し、酸素濃度1%を超えたあたりから基底状態のNO密度は、ほぼ一定の値となる。一方、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度は酸素濃度の増加と共にクエンチング反応(18)式によって急激に減少し、酸素濃度1%を超えると約1/10にまで減少する。その結果、酸素添加による基底状態NOの増加と $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の減少が釣り合う酸素濃度近傍でNO($A^2\Sigma^+$)の発光のピークが生じる。このような理由から1%以下という低い酸素濃度においてNO- γ の発光が強くなると考えられる。

4 まとめ

窒素-酸素混合ガス中のAPGDプラズマのモデルを構築した。このモデルは電子-中性粒子、イオン-中性粒子、中性粒子-中性粒子の気相反応と粒子連続式、ポアソン方程式からなる1次元流体モデルを基礎としている。このモデルの妥当性を検証するためにシミュレーションで得られた励起粒子密度と発光分光法による発光強度の計測結果との比較を行った。酸素の添加量を0~20%まで変化させたときの $N_2(C^3\Pi_u)$ から $N_2(B^3\Pi_g)$ への遷移(SPS)の

発光波長337.1nmの発光強度とNO($A^2\Sigma^+$)から基底状態への遷移の際に放射される波長259.6nmの発光強度を計測した。その結果、SPSの発光強度は酸素添加量の増加とともに減少した。一方、NOの発光強度は酸素添加量0.2%付近にピークを有した。シミュレーションの結果得られた $N_2(C^3\Pi_u)$ およびNO($A^2\Sigma^+$)密度の酸素濃度依存性は観測された発光強度と同様の傾向を示し、今回のモデルが定性的に妥当であることが示された。計算結果からNO($A^2\Sigma^+$)密度は基底状態のNOの生成レートと酸素分子による $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ のクエンチングレートに依存することが分かった。

プラズマプロセッシングではラジカル密度やその比率の制御が重要となる。シミュレーションを活用することによりラジカル密度を予測できれば装置ごとに投入電力やガス流量等を変化させて場当たりに最適化を行わずにラジカル密度に着目したプロセスの最適化を行えるようになる。また、シミュレーションを電極形状の最適設計に適用すれば試作コスト削減及び開発期間短縮が可能となる。今後の課題は原料反応を含むモデルと2次元幾何形状のモデルにまで拡張し、成膜シミュレーションを通してプロセス設計および電極設計に反映させていくことである。

●参考文献

- 1) E. Suetomi, T. Tsuji, K. Fukuda, A. Saito, K. Fukazawa, and A. Nishiwaki, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **48**, 62(2005) [in Japanese]
- 2) P. Ségur and F. Massines, *Proc. 13th Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications*, Glasgow, 15(2000)
- 3) F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan, and A. Ricard, *Surface and Coatings Technology*, **174-175**, 8(2003)
- 4) C. Khamphan, P. Ségur, F. Massines, M. C. Bordage, N. Gherardi, and Y. Cesses, *Proc. 16th Int. Symp. on Plasma Chemistry*, Taormina (2003)
- 5) Yu B. Golubovskii, V. A. Maiorov, J. Behnke, and J. F. Behnke, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, 751(2002)
- 6) D.L. Scharfetter and H.K. Gummel, *IEEE Trans. Electron Device*, **ED-16**, 64(1969)
- 7) M.S. Barnes, T.J. Colter, and M.E. Elta, *J. Appl. Phys.*, **61**, 81(1987)
- 8) P.L.G. Ventzek, T.J. Sommerer, R.J. Hoekstra, and M.J. Kushner, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 605(1993)
- 9) N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard, and F. Massines, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **9**, 340(2000)
- 10) I.A. Kossyi, A. Yu Kostinsky, A.A. Matveyev, and V.P. Silakov, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **1**, 207(1992)