

プラズマ対向表面における物理化学過程の基礎研究

2005年

高田昇治

名古屋大学図書



11560842

報告番号	乙第	6507	号
------	----	------	---

目次

第1章 序論	3
1.1 プラズマとその応用に関する現状.....	3
1.2 反応性プラズマにおけるプラズマ・表面相互作用の現状と課題	6
1.3 核融合プラズマにおけるプラズマ・表面相互作用の現状と課題	10
1.4 本研究の目的及び本論文の構成.....	13
第2章 フロロカーボンプラズマエッチングにおける容器表面の反応過程	17
2.1 ヘリコン波励起型プラズマ発生装置の概要.....	17
2.2 質量分析法による堆積膜組成分析.....	22
2.2.1 電子衝突イオン化法	24
2.2.2 負イオン化学イオン化法.....	28
2.3 フーリエ変換赤外分光分析法による化学結合分析	30
2.4 走査電子顕微鏡による表面形状分析	32
2.5 X線光電子分光分析法による堆積膜組成分析.....	35
2.6 堆積炭素フラックスの評価.....	40
2.7 脱離炭素フラックスの評価.....	43
2.7.1 レーザー誘起蛍光法の測定原理	44
2.7.2 ラジカル密度の空間分布測定	47
2.8 表面における炭素フラックスのバランス	52
2.9 堆積膜構造と脱離炭素フラックスの相関.....	53
2.10 まとめ	55

第3章	ビーム照射法によるフロロカーボンエッチング反応の研究	57
3.1	ビーム照射表面反応分析装置の概要	57
3.2	フロロカーボン分子とアルゴンイオンの同時照射	62
3.2.1	SiO ₂ /Si 表面のエッチング過程	62
3.2.2	表面反応の考察	75
3.3	フロロカーボン分子の単独照射	78
3.4	実プロセスにおけるガス分子の直接的なエッチングへの寄与	80
3.5	まとめ	83
第4章	核融合プラズマ対向表面の光反射特性	85
4.1	反射特性測定システムの概要	86
4.2	第一壁構成材料の反射特性	91
4.3	反射特性の理論的検討	94
4.4	反射特性の温度依存性	98
4.5	ビーム照射された材料の反射特性	101
4.6	ベリリウムコートの効果	107
4.7	プラズマ対向ミラーのプラズマ損傷に関する考察	111
4.8	まとめ	117
第5章	結論	119
5.1	本研究のまとめ	119
5.2	本論文の課題と今後の展望	123
	参考文献	132

第 1 章

序論

1.1 プラズマとその応用に関する現状

プラズマは、1835年に排気された気体の放電実験において M. Faraday によって初めて作られたが [1]、その後現在に至るまで、プラズマ自身が持つさまざまな特性を生かして工業的な分野において多様な用途に使用され、社会に対して大きく貢献している。プラズマ中では、荷電粒子や電子との非弾性衝突の結果として生じる励起状態の粒子に加えて、放電ガスが原子ではなく分子の場合には、解離に伴う反応性に富んだ中性粒子（ラジカル）が豊富に生成される。従って、プラズマ中に含まれる多種類の粒子の特性を活かした応用がプラズマを極めて魅力的なものとしているのである。プラズマが、固体表面と接する場合に、堆積やエッチングなどの反応過程が、その相互作用の結果として生じる。これらの現象には、プラズマ中の粒子が大きく寄与する場合や表面が反応を支配する場合など実に様々であり、特に、反応性ラジカル種がプロセスに関与する場合には、その反応過程は極めて複雑となる。再現性のあるプロセスを実現するためには、表面上で生じている現象をよく理解し、得られた知見をもとにプラズマあるいは表面を精度良く制御することが肝要である。

プラズマが工業的に応用される分野としては、対象とするプラズマによって非平衡・低温プラズマと平衡・高温プラズマに大きく分類することができるが [2]、低温プラズマを利用したプラズマプロセッシング技術は、誘電体エッチングなどの半導体製造技術等に広く用いられている。基板表面にフォトレジスト技術によって転写された回路パターンをマスクとして、ウエハ表面の薄膜を微細な電極や

配線などの回路パターンに加工する技術がエッチング技術である。近年では、プラズマ中のラジカルの反応性を巧みに利用した反応性プラズマエッチングが主流である [3, 4]。この手法では、プラズマ中で生成された反応種が、重要な役割をする。即ち、物理的なエッチングでは、イオンが基板内部の原子・分子と衝突を繰り返すと共に、固体内粒子にエネルギーを与えながら侵入し、固体内部で停止する。一方、エネルギーを与えられた固体内部の粒子は、格子点から叩き出され（ノックオン粒子）、別の粒子とカスケード衝突を起こす。そして固体表面に拘束されている粒子が放出されてエッチングが進行するが、このとき表面で同時に進行する化学反応によってエッチングがアシストされることになる [4]。しかしながら、表面における種々の反応やプラズマ中に存在する各粒子のエッチングにおける役割などが詳細には明らかにされていないのが現状である。

一方、高密度・高温プラズマが発するエネルギーを利用したプロセスとしては、最も重要かつ主要である核融合発電が第一に挙げられる [5]。近年、発展途上国におけるエネルギー消費の増大が予想されるが、現状の化石燃料や省エネだけでは到底まかなえるものではない。よって、新しいエネルギー源の開発は最重要課題である。核融合発電は、水素の同位体元素の重水素 (D) と三重水素 (T) の核融合反応による $[D+T=He+n+17.58 \text{ MeV}]$ 。天然にはほとんど存在しない三重水素は、上記の核融合反応の際に発生する中性子とリチウムとの反応によって生産される $(Li+n=T+He+4.8 \text{ MeV})$ 。重水素もリチウムも地球上には豊富に存在する元素であり、燃料は十分である。水素分子が燃焼して水になる化学反応で放出される化学エネルギーは 2.96 eV なので、核融合ではその約 100 万倍のエネルギーが発生することになる [6, 7]。核融合発電では、この高エネルギーをいかに持続させるか、エネルギー損失をいかに抑えるか、がポイントとなる。そこで、本研究では、外部磁場により閉じ込められた核融合プラズマから放射されたシンクロトロン放射が対向壁で反射され、再びプラズマにより吸収される場合の対向壁の

反射特性がエネルギーバランスに及ぼす影響について言及している。

このように、プラズマは、先端技術に大いに重要な役割を担っており、今後益々その利用価値が高まると予想される。しかしながら、プラズマの状態は決して一つではなく、これまでに述べたようにその利用に応じてプラズマ状態が多種多様となる。プラズマを構成しているイオン、電子およびラジカルなどの密度やエネルギーによってさまざまなプラズマ応用のための最適化がなされるのである。そこで、プラズマを意のままにコントロールするためのプラズマ計測技術がプラズマ応用には欠くことができないツールとなる。これまで、エッチングプラズマ中の粒子計測には、ラングミュアプローブ法 [8, 9]、プラズマ吸収プローブ法 [10, 11]、出現質量分析法 [12, 13]、アクチノメトリ法 [14, 15]、赤外レーザー吸収分光法 [16, 17]、電子付着質量分析法 [18–20]、負イオンレーザー光脱離法 [21, 22] およびレーザー誘起蛍光法 (Laser-Induced Fluorescence) [23–31] が主に行われている。また、核融合プラズマを対象とした計測法では、レーザートムソン散乱計測法 [32–37]、電磁波反射法 [38, 39] などによりプラズマ中の粒子の密度や温度およびその時間的・空間的挙動が明らかにされてきた。一方、プラズマによって相互作用を受けた表面の変化に関しては、X線光電子分光法 [40]、フーリエ変換赤外分光分析法 [41] および SEM、TEM などの分析技術によって解明されている。これらの計測技術や分析技術では、それぞれ気相および固体に関する情報が得られる。しかしながら、プラズマをコントロールするという観点からは、それぞれの結果を総合的に解析して、新たな結論を導き出すことが重要である。プラズマが固体表面と接している限り、プラズマ・表面相互作用により気相および固体に影響を及ぼすと共に、固体表面がプラズマのコンディションを決定するための一因となる場合があるからである。従って、本論文では、プラズマがプラズマ対向表面と相互作用をすることにより生じる表面の物理的・化学的現象を調べると共に、この現象がプラズマに及ぼす影響について議論している。第 1.2、第 1.3 お

よび第 1.4 節では、本論文が明らかにしようとしている内容についてその背景と目的を詳細に述べている。

1.2 反応性プラズマにおけるプラズマ・表面相互作用の現状と課題

近年、ナノテクノロジーという超微細技術に関する研究開発が注目を浴びているが、このナノテクノロジーは、将来の技術立国の柱ともなるきわめて重要な基幹技術として注目されており、産学官あげて研究開発投資を行い、多くのプロジェクトが現在進行している。半導体製造技術におけるデザインルールあるいは最小加工寸法と呼ばれていた数値は、現在ではテクノロジーノードと呼ばれている。Node は節の意味であり、技術レベルのマイルストーン地点を示している。現在、100 nm レベルの加工技術が VLSI の量産ラインで既に適用されており、次いで 90 nm、65 nm、45 nm へと今後微細化が進行するとロードマップ ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) において予測されている [42]。更に、半導体デバイスにおいて用いられるゲート酸化膜では、Si-O の結合を数個並べただけの厚みが要求されている。これは、もはやイオン半径や原子間距離などの寸法に匹敵する微細な加工が、半導体技術においては要求されることを意味している。それ故、シリコンウエハの加工技術を含む半導体プロセスは、ナノテクノロジーの将来展開において中核となる技術である。特に、前節でも述べたように、反応性プラズマエッチング技術は、デバイス素子の微細化に不可欠な異方性エッチング技術を達成しており、近年の VLSI の技術発展に大きく貢献している。また、反応性プラズマエッチングでは、物理的なスパッタリングと比較して高速エッチングが可能である。これは、プラズマ中で生成されたラジカルなどが酸化膜の表面で化学的に吸着すると共に、表面に照射されるイオンと相互作用を起こすことにより化学反応性が増大するためと考えられている (イオンアシスト効果) [43]。この他、エッチングにおいて求められる仕様には、高選択性、

再現性の良い均一性、高精度、低照射損傷などがある。しかしながら、パターン
の寸法に応じてエッチング速度、形状が変化するマイクロローディング効果など
ウエハの大口径化およびパターンの微細化に因る問題点もあり、必ずしもエッチ
ングメカニズム全てが明らかにはされていないのが実情である。従って、反応性
プラズマエッチング技術では、エッチングに求められる仕様を満たすためのプラ
ズマレシピを見つけることも必要であるが、プラズマが接する表面において生じ
ている現象をより一層理解することがプラズマ制御の実現には重要であると考え
られる。本論文では、シリコン基板上に配線の絶縁や層間絶縁膜として最も多く
用いられているシリコン酸化膜のエッチングを研究課題の一つとしてとりあげる。
酸化膜のエッチングには広く一般に CF_4 や C_4F_8 といったフロロカーボンガスをプ
ロセスガスとして用いたプラズマが用いられている。そこで、本論文ではフロロ
カーボンプラズマがプラズマ対向表面と相互作用を生じ、エッチングに影響を及
ぼす二つの課題に焦点を絞る。一つは、プラズマ周辺部の真空容器表面における
プラズマ・表面相互作用であり、他方は、エッチング対象である SiO_2/Si 基板と
プラズマとの間の相互作用である。

エッチング中の真空容器壁における表面相互作用は、プラズマ中のラジカル密
度の変動を抑えるとともに、再現性のあるエッチングを達成するために重要な課
題である。一般に、フロロカーボンプラズマでは、真空容器壁などに絶縁性の堆
積膜が生成されることが知られている。この膜の表面で生じるラジカルの生成や
消滅により、プラズマ中のラジカル密度が変動することが問題となっている。再
現性のあるエッチングが達成されると共に、生産ラインにおける高効率化が図ら
れるためには、エッチングに大きく影響していると思われるプラズマ中のラジカ
ルを常に一定の密度に保つ必要がある。現在、実プロセスで主に用いられている
エッチングガスは C_4F_8 であるが、そのプラズマ中に存在している主なラジカル種
は、 F 、 CF 、 CF_2 、 CF_3 であり、これらのラジカル絶対密度が既に測定されている。

この中でも CF_2 の密度は原料ガスに匹敵するほど高くなっていることが報告されている [44]。また、真空容器の壁を加熱することにより気相中のラジカル密度が増加することが観測されている [45]。これは、前駆体が壁に付着するのが抑制され、壁表面での消滅過程が減少しているとも考えられる。これまで、フロロカーボン膜堆積のための前駆体として、d'Agostino らが提案してきたようにプラズマ中で最も多く存在している CF_2 ラジカルが候補であると考えられてきた [46–48]。しかしながら、本論文でも述べるようにプラズマと表面との相互作用を詳細に調べることにより、気相中における電子衝突解離などによって生成する CF_2 ラジカルがプロセスの前駆体であることに疑問がもたれている。通常のプラズマでは、親ガスの電子衝突解離等により生成されたラジカルがプラズマ周辺部まで拡散して、壁で消滅するのが一般的である。従って、ラジカルの空間分布は凸型になるが、フロロカーボンプラズマではそのような分布とはならないのである。これまでに、LIF 測定よりプラズマ中のラジカル密度分布が凹型になることから、ラジカルは壁表面から生成されていることが報告されている [29, 30, 49–59]。また、Booth らは、実際に成膜の前駆体となっているのは CF_2 ではなく、気相中の CF_2 の重合反応によって生成された高次ラジカル (C_xF_y) であり、 CF_2 は表面において生成されているというスキームを提案している [60, 61]。

このような議論の一方では、 CF_x ラジカルでも表面にダングリングボンドが形成されていれば成膜が生じる事も報告されている [62]。更に、本論文で明らかにしているように親ガスでさえも表面に堆積することが観測されており、更なるメカニズムの解明が求められている。

もう一つの研究課題は、 SiO_2/Si 基板とプラズマの相互作用である。 SiO_2/Si 層がエッチングされるプラズマ条件は、原料ガスに大きく依存している。Coburn と Winters によると、原料ガスの F/C 比の増加や O_2 の添加によってエッチングがより支配的となる一方で、F/C 比の減少や H_2 の添加によって堆積がより支配的と

なることが示されている。また、後者では、下地のシリコンに対する選択比が大きく向上することも報告されている [43, 63]。この他、 SiO_2/Si 膜のエッチングに関連した多くの研究報告では、フロロカーボンプラズマ中での中性ラジカル、正イオン[64–74]および負イオン[75–78]がエッチングにおいて果たす役割について調べられている。一方、 SiO_2 膜上に堆積するフロロカーボン膜に関してもその役割や特性が調べられている [79–82]。更に、 SiO_2 表面上でのエッチング反応の数値シミュレーションも最近報告されている [83, 84]。しかしながら、プラズマ中ではエッチャントである F 原子や堆積に寄与する CF 系のラジカルに加えて多種類のイオンが同時に SiO_2 表面に入射しており、このような複雑な環境下で進行しているエッチング反応プロセスを完全に理解することは極めて困難である。そこで、プラズマ実験と比較をして、選択された粒子に対して入射エネルギーをコントロールすることが出来るビーム実験は、表面反応の基本的な理解を求めめるには最適な実験手法である [74]。

最近、温室効果による地球温暖化を避けるために、いくつかの新しい種類の代替フロロカーボンエッチングガスが開発されている。現在、生産プロセスで用いられている C_4F_8 に替わって、 C_4F_6 や C_3F_8 のように元素組成においてカーボンリッチなフロロカーボンガスである。従って、これらの代替ガスが、将来的に求められる極めて細かいコンタクトホールの中でさえも SiO_2/Si の高い選択性を達成するかどうかを調べるために、その特性などが比較検討されている [85–93]。このような代替ガスを用いたプラズマにおいても、プラズマ中のイオンやラジカル種のエッチングへの寄与に関してその振る舞いが調べられてきた。ところが、フロロカーボン親ガス自身のエッチング反応に関する寄与については調べられていない。なぜならば、これらの分子は解離に至るまでは化学的に安定であり、エッチングへの影響があるとは考えられてこなかったからである。そこで、本研究では、 SiO_2 膜エッチングへの直接的なフロロカーボンガス分子の影響をビーム実験

によって明らかにしている。このように、 SiO_2 表面での物理化学的な表面反応の解明は、 SiO_2/Si のプラズマアシストエッチングプロセスにおいて不可欠であり重要な研究課題と考えられる。

1.3 核融合プラズマにおけるプラズマ・表面相互作用の現状と課題

核融合反応が 1920 年代に発見されて以来、核融合に関する研究は多くの実験装置で進められてきたが、近年、大型の実験炉を用いて将来的な核融合炉を見通せる技術基盤を確立することなどを目標に掲げた計画が国際協力で実現しようとしている。ITER (国際熱核融合実験炉) 計画である。現在、ITER は、建設を開始できる段階にきており、建設サイトや資金分担などについての政府間協議が進められ、2005 年 6 月にモスクワで開催された閣僚級会議において、南仏マルセイユに近いカダラッシュに建設することで合意した。この計画は、1985 年ジュネーブにおいて米ソ首脳会談における「核融合研究の重要性と国際協力の拡充を支援する」共同声明をきっかけとして、日本、欧州連合(EU)、ロシア、アメリカの四極の協力で始められた。まず、1988 年からの 3 年間で四極平等参加にて概念設計活動 (CDA: Conceptual Design Activities) が行われた。ここでは、近い将来に実現可能な核融合実験炉として概念設計が行われるとともに、他計画より魅力的な、特徴ある計画の立案および設計に重点がおかれた [94]。CDA に引き続き、1992 年からは工学設計活動(EDA: Engineering Design Activities) が進められた。CDA に比べて、人的および経費の面でもスケールアップし、ITER が世界の核融合開発の主役になってきたことにより、技術的、政策両面において大きな変化が見られるようになってきた [95–97]。更に、EDA と並行して工学設計に必要な不可欠な研究開発活動として工学 R&D と物理 R&D があらゆる観点から行われている [98]。日本では、日本原子力研究所が中心となり、企業や大学などが参加をして進められた。この工学 R&D の中の一つとして、プラズマによる損傷が炉の

構成コンポーネントに与える影響についての調査研究が挙げられた。この調査研究に関連して、本論文で実施された炉壁材料の赤外域での反射特性に関する研究は、以下に述べる二つの観点から価値があると思われる。

まず、一つは、プラズマのパワーバランスへの影響である。核融合プラズマからの主な放射エネルギー損失過程には、シンクロトロン放射と制動放射がある。制動放射では、プラズマ対向材からプラズマへの不純物混入に伴う放射損失が問題となる。そこで、これまでプラズマ閉じ込め特性改善のための一つの方法として、壁からの高 Z 材の不純物放出によるエネルギー制御の低落を避けるために、低 Z 材が核融合装置の第一壁として広く使われてきた [99]。この観点から、グラファイトや炭素系複合材が、プラズマ対向材料として有望な候補の材料であると考えられ [100–104]、日本原子力研究所の JT-60 [105–107] や他の大型プラズマ装置 [108–110] では、炭素系材料を第一壁に採用して材料特性が調べられてきた。また、核融合プラズマを模擬したビーム照射実験による損傷評価なども実施されている [111–115]。しかしながら、ITER 計画では、黒鉛の損耗が激しく、トリチウムを含んだ黒鉛の回収に関する問題があるため、第一壁は、ベリリウムアーマ、銅合金のヒートシンクおよびステンレス管によって構成される予定である。更には、次期大型核融合装置では、むしろ高 Z 材であるタングステンやモリブデンがプラズマ対向壁材料の候補材として有望視されており、これらの材料研究も報告されている [116–118]。さて、このようなプラズマ対向壁を構成する材料の特性や表面状態と密接に関連しているのが、本論文で述べるもう一つの放射損失過程であるシンクロトロン放射損失である。即ち、ITER のようにプラズマを閉じ込めるための磁場強度が 10T にも及ぶ場合には、プラズマから電磁放射損失となるシンクロトロン放射光が、その基本波から第 10 次高調波成分に至る広い波長レンジになることが知られている。それは、サブミリ波から赤外の周波数領域に相当する。数値解析の結果から、(1.1) 式のように、プラズマからの

純粋なシンクロトロン放射損失 P は、 $(1-R)^{1/2}$ として第一壁での反射率 R と関連付けられている [119]。すなわち、壁での反射率がより高くなるとシンクロトロン放射損失は、プラズマによる再吸収の為に次第に少なくなるのである。

$$P=4.14\times 10^{-7} n_e^{1/2} T_e^{5/2} B^{5/2} a^{-1/2} (1-R)^{1/2} \{1+18/(AT_e^{1/2})\}^{1/2} V_p [\text{MW}] \quad (1.1)$$

ここで、 n_e は、電子密度 [10^{20}m^{-3}]、 T_e は電子温度 [keV]、 a は副半径 [m]、 A は、アスペクト比、 V_p はプラズマの容積 [m^3]をそれぞれ示している。従って、炉壁材のサブミリ波から赤外域における反射特性の測定結果は、プラズマパワーバランスを考慮した次期核融合炉の設計に役立てるために極めて貴重なデータとなるのである。UCLAのグループによって設計されたARIES-Iでは、SiCを壁材として用いることが検討されているが、この設計では、壁での反射率は40%と設定されており、この場合のシンクロトロン放射損失は概ね250 MWになると見積もられている [120]。これは、実にプラズマ加熱電力の約半分に匹敵している。また、日本原子力研究所が概念設計したSSTRでは、反射率が80%の金属プラズマ対向壁が考えられており、プラズマ加熱電力の約15%に相当する約75 MWがシンクロトロン放射損失として見積もられている [121]。加えて、ITERでは、プラズマ中心部でのプラズマパラメータの数値を用いた場合には、約65 MWがシンクロトロン放射損失であると評価される。更に、コンパクトな将来の核融合 Rankine サイクル [122, 123] や Brayton サイクル [124] では、シンクロトロン放射光をMHDエネルギー変換や電流駆動に応用することが提案されている。このように、核融合炉の設計には、プラズマ対向壁の反射特性が運転を成功させるための重要な鍵を握っていると示唆される [125]。従って、より詳細で、正確な核融合炉の設計には、光学的な観点からの壁材の反射特性の評価が求められている。しかしながら、これまでにサブミリ波から赤外領域における電磁波の反射や吸収

に関する材料の特性評価は、ラマン分光技術 [126, 127] を用いたカーボン材の分光学的計測以外は、はっきりと調べられていないのが実情である。

プラズマ対向材料の反射特性に関するもう一つの観点は、炉内第一ミラーへの影響調査である。プラズマ計測のために炉内に設置されたプラズマ対向ミラーは、プラズマからの損傷をうけて、本来の性能を劣化させてしまう。ITERでのプラズマ診断においても、実験炉容器内に第一ミラーを設置して計測用レーザービームを炉外からプラズマ内に導入し、さらに別の対向ミラーを用いて信号ビーム、あるいはプラズマから放出される各種波長域の信号を炉外に取り出す光学計測システムが予定されている。例えば、波長 $10.6 \mu\text{m}$ の CO_2 レーザーを用いた Collective トムソン散乱計測や遠赤外域の波長を用いた干渉計測や波長域 $1-5 \mu\text{m}$ の赤外放射測定などが重要な計測となっている。このミラーのプラズマ相互作用による反射特性への影響に関する研究は、これまでにウクライナのグループにより Mo、W、Cu、Rh、SS などの金属ミラーを用いて、スパッタリングによる反射特性の変化が 200 nm から 1000 nm の波長範囲で調べられている [128]。また、日本原子力研究所により、重水素イオンビーム照射による反射特性への影響が波長域 $250-2000 \text{ nm}$ で調査されている [129]。本論文では、未測定波長領域である 2.5 から $20 \mu\text{m}$ における反射特性の測定およびビーム照射に伴う反射率劣化の原因を調べることを試みている。

以上に述べたように、核融合プラズマと炉内構成コンポーネントとの相互作用により、第一壁および第一ミラーなどが受ける損傷をこれまでほとんど実施されてこなかった光学的な観点から評価することは極めて重要であり、得られる成果に対する期待が大きいと考えられる。

1.4 本研究の目的及び本論文の構成

以上のような背景や課題を踏まえて、本論文の目的を以下に述べる。 フロロ

カーボンプラズマを対象とした研究では、最初に、フロロカーボンプラズマと真空容器との間の相互作用を取り扱う。プラズマ中のラジカル密度の不安定化を生じさせている堆積膜からのラジカル表面生成について、そのメカニズムやフロロカーボン堆積膜との相関を調べることを目的としている。堆積膜の分析には、フロロカーボン膜中の元素含有量だけでなく、膜中の分子構造に関する調査を行う。得られた分析結果から、どのような膜構造の場合に、表面におけるラジカル生成が多いかを明らかにすると共に、気相とフロロカーボン膜の間にやり取りされる炭素原子の脱離フラックス、吸着フラックスおよび堆積フラックスの評価を行う。このような評価は、これまでに報告されたことがないため、得られる成果は、フロロカーボンプラズマにおけるラジカルの表面生成機構の解明には有効である。

更に、本研究は、フロロカーボンプラズマによる SiO_2/Si 反応性エッチングにイオンやラジカルではなく安定な親ガスが直接及ぼす影響がどの程度あるのかをビーム実験を用いて明らかにすることを目的としている。前述したように、エッチングプロセス中に、プラズマからは多種類のイオンや中性ラジカルがそれぞれのエネルギーを持って同時に固体表面に入射し、その表面では様々な物理化学反応が生じている。この複雑な反応過程を一つずつ解明するには、プラズマそのものを直接扱うのではなく、イオン種を選択し、エネルギーを制御してターゲットに照射するビーム実験が有力な実験手法となるからである。本研究では、まず、 SiO_2/Si 基板に CF_4 、 C_4F_8 、 C_5F_8 フロロカーボン分子あるいは CF_2 ラジカルとアルゴンイオンを同時に照射して、表面におけるエッチング反応の変化を詳細に観察する。更に、ビーム実験による SiO_2 エッチングイールドをフロロカーボン分子とアルゴンイオンのフラックス比およびイオンエネルギーをパラメータにして求める。また、この得られたエッチングイールドの結果を、プラズマ実験によるエッチングイールドと比較することにより、親ガス分子がエッチングプロセスに直接的に及ぼす影響を解明する。これまでに、親ガスのエッチングへの影響につい

で報告された例はなく、本研究は、 SiO_2 表面で生じるプラズマアシストエッチングの物理的および化学的解明には極めて有意義である。

核融合プラズマにおけるプラズマ・表面相互作用の研究では、赤外・遠赤外レーザーおよびフーリエ変換赤外分光分析法 (FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy) を用いて材料の反射特性を評価することを目的としている。サブミリ波から赤外領域において光学的観点から材料評価がなされたことは皆無である。材料の反射率は、理論的には材料の導電率と深く関連しており、測定結果を解析し、プラズマが与えるコンポーネント材の反射特性劣化の原因究明や劣化した表面の回復など、プラズマ・表面相互作用について考察を行い、将来の大型核融合炉建設に貢献することや新たな知見を示すことが本研究の目的である。

以下に本論文の構成を述べる。本論文では、第2章および第3章において、フロロカーボンプラズマを対象としたプラズマ・表面相互作用について実験結果を示し議論を展開する。

第2章では、真空容器表面とフロロカーボンプラズマの相互作用に関する研究が展開されている。容器壁表面に堆積する膜の分析に関して、これまでに報告されたことがない負イオン質量分析法を用いて分子構造を解明すると共に、その表面組成を明らかにしている。また、プラズマ中のラジカル密度の空間分布の傾斜から求めることができるラジカルのフラックスを評価し、ラジカルの表面生成と膜構造に関する相関を明らかにする。更に、表面と気相との間でやり取りされる炭素フラックスの実効的流れをはじめ明らかにしている。

第3章では、エッチング基板の SiO_2/Si 表面で生じる物理化学反応過程について調査を行っている。 SiO_2/Si 表面へのフロロカーボン分子とアルゴンイオンの同時照射では、アルゴンイオンの物理的なスパッタリングの場合と比較してエッチング反応の増大が観測されている。特に、低い地球温暖化係数を持った C_5F_8 分子の場合には、反応の増大が顕著であり、 SiO_2/Si 選択エッチングが達成される

ことを示している。更に、エッチングイールドを調べ、イオンエネルギーが 400eV、分子とイオンのフラックス比が 1 の場合に最大値が得られることを示している。また、実験結果は、実プロセスプラズマである $C_4F_8/Ar/O_2$ や $C_5F_8/Ar/O_2$ プラズマでの親ガス分子/Ar の同時照射が及ぼすエッチングへの直接的な寄与が概ね 30–40%であることをはじめて明らかにしている。

第 4 章では、核融合プラズマを対象としたプラズマ・表面相互作用について、実験結果および議論を展開している。炭素系材料に対して、反射特性の波長依存性および角度依存性について実験値と理論値の比較検討を行い、両者でよい一致が見られることを示している。また、材料の温度を室温から約 1200 K まで変化させた場合の反射率の温度依存性を示している。更に、水素イオンを照射した炭素系材料の照射フルエンスと反射率との関係が明らかにされている。加えて、劣化した表面にベリリウムコートを実施することにより反射率の回復が見られることを初めて示している。更に、重水素および水素イオンビームが照射された核融合プラズマ計測用 Mo ミラーの反射特性の波長依存性が 2.5 から 20 μm の広い波長範囲で調べられている。

最後の第 5 章では、まとめとして、本研究で得られた成果、および今後の課題と展望について述べる。

第2章

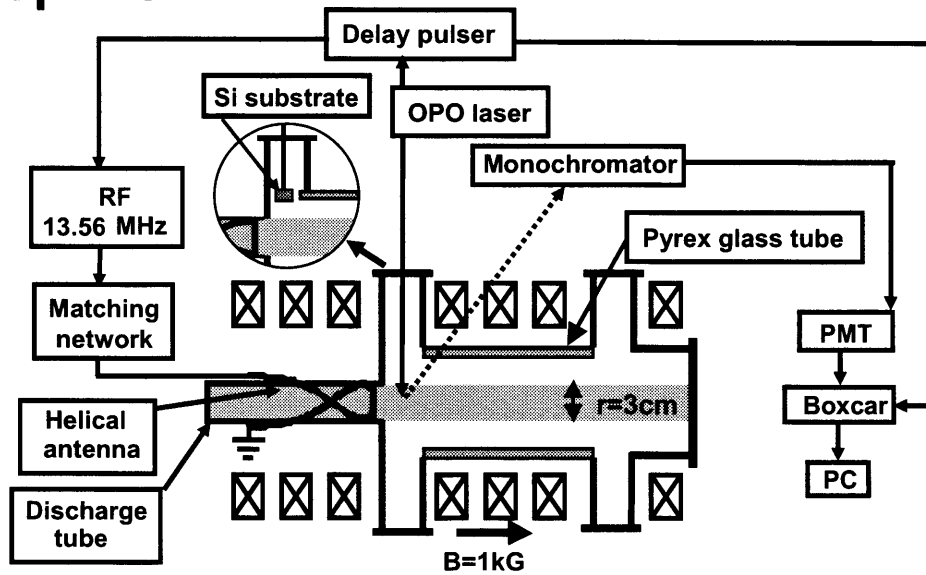
フロロカーボンプラズマエッチングにおける容器表面の反応過程

前章で触れたように、フロロカーボンプラズマによる誘電体エッチングでは、放電中に真空容器壁に絶縁性膜が堆積する。その膜表面がプラズマにさらされる結果、表面におけるラジカルの生成・消滅反応が起こり、プラズマ中のラジカル密度が経時変化して、エッチングの再現性が得られないことが大きな問題となっている。本章では、次節で述べるプラズマ実験装置内の容器壁近傍において堆積膜のサンプルを作成し、第2.2節から第2.6節において述べる各種分析手法によって、膜の元素組成や分子構造などに関する分析を行った。また、第2.7節では、レーザー誘起蛍光法を用いたプラズマ気相診断によりラジカル分布などを調べた。膜分析で得られた結果と気相診断で得られた結果をそれぞれ検討し、両者の相関について第2.8節および第2.9節で考察した。

2.1 ヘリコン波励起型プラズマ発生装置の概要

本章の研究では、図2.1に示したヘリコン波励起型プラズマ実験装置が使用された [29, 30, 50, 51]。この真空容器は、20 cm×20 cm×10 cmの二つの角型ステンレス製容器を直径9 cm、長さ33 cmのパイレックスガラス管で連結する形で構成されている。放電用のガスは観測部の下部から導入されている。本実験では、 C_4F_8 、 CHF_3 、 CF_4 が用いられ、水素を添加した場合と添加しない場合について違いを調べた。プラズマは、13.56 MHzの高周波電力を、直径3 cm、長さ25 cmの石英ガラス管の周りに巻かれたヘリカルアンテナに整合器を介して供給すること

Top View



Side View

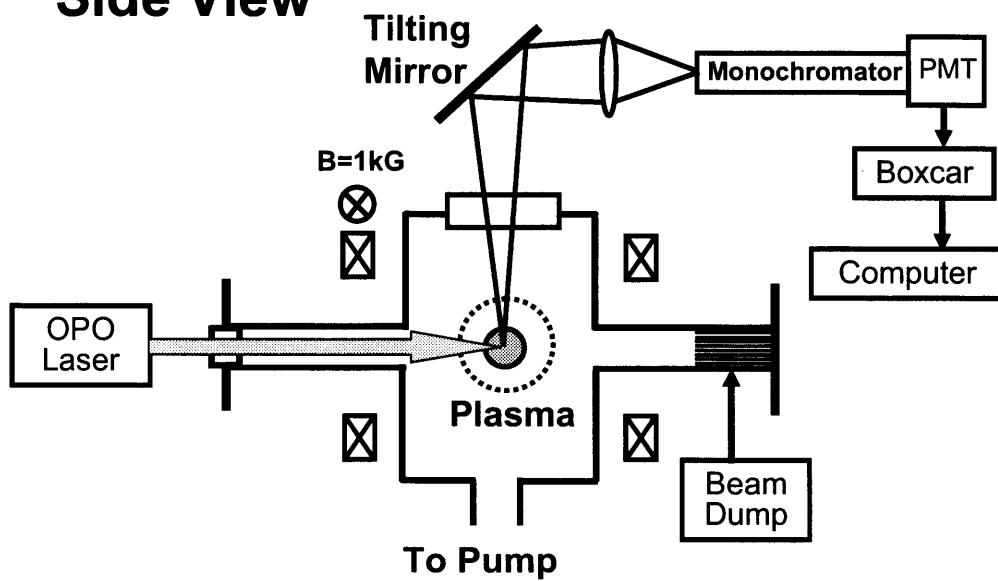


図 2.1 ヘリコン波励起型プラズマ発生装置の概略図

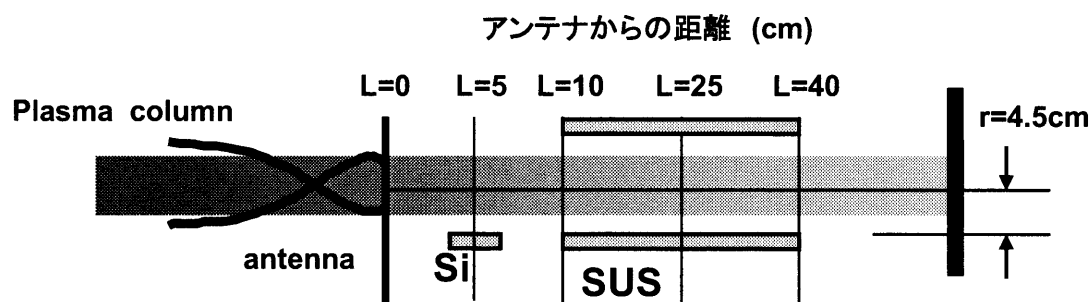


図 2.2 ヘリコン波励起型プラズマ発生装置内におけるフロロカーボン堆積膜の作成位置

により生成される。プラズマは、連続およびパルス放電（5 Hz の繰り返し、20 ms の放電時間）により生成した。真空容器は、円筒軸方向に沿って 1 kG の磁場の中に設置されており、プラズマの拡散は、径方向に制限されるので、真空容器の中心に位置づけられた直径 3 cm の細長なプラズマ柱を有する形状となった。また、プラズマ下流側の端は、接地されたステンレス製のエンドプレートで終端されている。真空容器はターボ分子ポンプで排気され、到達真空度は約 3×10^{-6} Torr である。膜分析に用いるための装置内でのサンプル作成位置の詳細を図 2.2 に示し、サンプル作成のためのフロロカーボンプラズマ放電条件をまとめて表 2.1 に示した。本章では、異なる二つのタイプの基板を用いた。一つは、プラズマ

表 2.1 堆積膜生成のための放電条件

Sample	rf power (W)	Partial pressure of H ₂ (mTorr)	Discharge gas & Pressure (mTorr)
1	100 pulse	0	C ₄ F ₈ , 10
2	500 pulse	0	C ₄ F ₈ , 10
3	100–500 pulse	3.3–6.7	C ₄ F ₈ , 10
4	25–1000 cw	0	C ₄ F ₈ , 10
5	100 cw	0–11.6	C ₄ F ₈ , 5
6	100 cw	0–3.3	CHF ₃ , 5
7	100 cw	0–5	CF ₄ , 5

軸方向と垂直な向に設置されたロードロック機構を有するポートから導入され、プラズマ中心から 4.5 cm 離れたところに固定されたシリコン基板である。この位置は、ステンレスの角型真空容器を連結するパイレックスガラス管の内壁と同じ位置である。また、サンプル 1,2,4-7 の基板は接地電位にある。サンプル 1,3 は、アンテナから 10-40 cm の位置に、パイレックスガラス管の内壁に巻くように接して設置されたステンレススチール製の薄板基板上に成膜した。この SUS の薄板は接地されていない。つまり、電気的な電位はフローティングである。サンプル基板への成膜は、各放電条件下でプラズマをつけてから平均的に 30 分間はウォーミングアップを行った後に実施した。すなわち、サンプルの成膜は、ほぼ常定状態に達した後に行われた。サンプル 3 の条件では、堆積中に断続的に水素の分圧を 3.3-6.7 mTorr、高周波電力を 100-500 W に変化させた。

C_4F_8 の流量は、水素の添加の有無にかかわらず 1.6 ccm にした。水素ガスの分圧は、ガス流量を変化させることにより調整をした。この装置ではガス流量が少ないため、粒子の滞在時間が比較的長く、秒のオーダーとなっていることが大きな特徴である。フロロカーボンプラズマ中で通常のシングルプローブを使用すると、プローブ表面にフロロカーボンの絶縁膜が堆積するため、電子密度、電子温度の測定が困難であった。そこで、プローブ表面をヒーターにより 1000 K 程度まで加熱することにより、絶縁膜の堆積を抑制して CF_4 プラズマ中でも適用可能な加熱プローブを開発した [9]。 CF_4 プラズマ中での電子密度は 10^{10} cm^{-3} ~ 10^{12} cm^{-3} のオーダーの範囲であるが、膜堆積用の基板が設置されたプラズマ周辺部分は、およそ 10^9 cm^{-3} のオーダーとなっていた。また、電子温度は、 CF_4 プラズマ中で典型的に 6 eV、プラズマ周辺部で 1 eV であった。なお、 C_4F_8 プラズマ中では、加熱プローブを用いても良好なプローブ特性が得られなかった。

堆積されたサンプル膜は、質量分析法、フーリエ変換赤外分光分析法 (FTIR:Fourier Transform Infrared Spectroscopy) (Perkin Elmer: Paragon 1000) および

X線光電子分光法（XPS: x-ray Photoelectron Spectroscopy）（Shimadzu : ESCA3300）による分析のために、必要に応じて小片あるいは粉体状に整形された。また、これらの分析は、その場ではなく、真空容器から一度大気中に取り出した後に行われた。一方、プラズマ中の気相診断としては、CF および CF₂ ラジカル密度の空間分布をレーザー誘起蛍光法（LIF）により測定した [28, 29] (後節で原理を説明)。LIF 測定は、同一条件でフロロカーボン膜の堆積を行った後に、サンプル導入用のポートを、観測窓に取り替えて実施された。プラズマ中のラジカル励起用の波長可変 OPO (Spectra-physics, MOPO-730, FDO-900) レーザー光を、この観測窓からプラズマの径方向に導入した。レーザービームに沿った方向の CF および CF₂ 密度の空間分布は、容器の上部に取り付けられた回転ミラーと集光レンズを調整することにより蛍光の観測位置を変化させて測定した。集光された蛍光は、可視分光器（ニコン、P-250）の入口スリットに導かれ、波長選択されたのち、分光器の出口スリットに隣接して設置された光電子増倍管（浜松ホトニクス、R955）によって検出される。検出された信号はボックスカー積分器に入力され、8 回の平均化処理が行われた。測定の時間分解能は、OPO レーザー光のパルス幅で決定されるので、本研究では約 8 ns となる。放電および OPO レーザー照射の時間的タイミングは、デジタル遅延パルス発生器によって制御した。測定可能範囲はプラズマ中心より系方向に約±7 cm である。空間分解能は分光器のスリット幅を狭くするほど向上するが、逆に信号強度は減少する。本実験では信号強度を優先し、スリット幅を広くしたので、分解能は 0.1–1 mm 程度であるが、ラジカル密度の空間的変化の長さと比較すると十分な分解能である。CF および CF₂ ラジカルを電子励起状態へ励起するために OPO レーザー出力波長をそれぞれ、232.66 nm ($X^2\Pi(v=0) \rightarrow A^2\Sigma^+(v=0)$) と 261.7 nm ($\tilde{X}^1A_1(0,0,0) \rightarrow \tilde{A}^1B_1(0,2,0)$) に設定した。また、誘起蛍光の観測波長は、CF および CF₂ に対してそれぞれ 255.2 nm

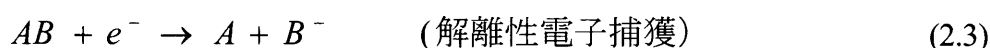
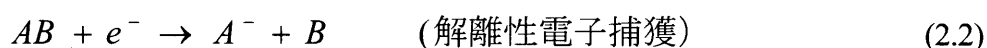
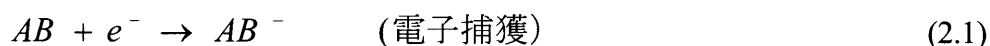
($A^2\Sigma^+(v=0) \rightarrow X^2\Pi(v=3)$) と 271.0 nm ($\tilde{A}^1B_1(0,2,0) \rightarrow \tilde{X}^1A_1(0,2,0)$) で行った。

2.2 質量分析法による堆積膜組成分析

生成された堆積膜について、まず、質量分析法によりその元素組成や化学結合構造の分析を試みた。本節で述べる質量分析には、日本電子製の JMS-700 (二重収束型高分解能質量分析計) を使用した。この質量分析計は、イオン化法をその用途に応じて変更することが可能である。サンプルの堆積膜は粉体状に整形され、450°Cまで加熱可能なプローブを用いて分析計内に導入された。サンプルからフロロカーボン分子を極力分解しないで蒸発させるためにその加熱温度を、128°C/分の割合で増加させる熱蒸発法が使用された。Beuhler らは、高温領域では試料の蒸発速度定数が分解速度定数よりも大きくなるので、試料の温度を急激に上昇させると試料の分解を抑えて蒸発を促進できることを報告している [130, 131]。この手法はエネルギーサドン法と呼ばれている。本分析では、この熱蒸発法を用いた間接的な方法であるので、イオン化室内での試料分子の再配列が熱プロセス中に起こる可能性が全くない訳ではないことに注意したい。さて、熱的に脱離した分子は 70 eV のエネルギーを持った電子ビームでイオン化が行われる。この方法は、最も一般的な電子衝突イオン化法 (EI: Electrical Ionization) [132, 133] である。この方法では、イオン化と同時に試料の分解が起こるので、得られるフラグメントピークを分析することにより、試料を構成している結合種に関連した情報を得ることができる。

本論文で採用したもう一つのイオン法は、Field と Munson [134] によって 1966 年に開発された化学イオン化 (CI: Chemical Ionization) 質量分析法である。CI では、分析の対象となる分子が、電子衝突ではなく化学反応でイオン化される。CI を試料の負イオン測定用に発展させた負イオン化学イオン化法 [135, 136] では、電子捕獲によってイオン化が進行する。堆積膜の分析には、堆積膜が電子親

和力の大きいフッ素を含んでいることを考慮してこの方法を用いた。分析では、試薬ガスとして用いたイソブタン (isobutann) でイオン化室を約 1 Torr の圧力に満たした。まず、イオン源内の試薬ガスが電子ビームによってイオン化されると同時に、電子を生成する。このとき、試薬ガスは、生成された電子および入射された電子ビームの高エネルギー電子を熱化する媒体として働く。熱化された電子は、蒸発した堆積膜分子と次に示したプロセスによって負イオンを生成する。



イソブタンは、電子を捕獲しないことが知られているので、検出された負イオンに関する信号は、堆積膜分子に関する情報となる。一方、EI では、負イオンを検出するのは非常に難しくなる。なぜなら、多くの有機化合物の EI イオン化では、分子負イオンあるいは疑分子負イオンを形成しないで、構造に関する情報を得るには価値の低い F^{-} イオンなどのような低質量イオンしか生成しないからである。従って、CI の利点は低エネルギー電子を補足した、フラグメンテーションの少ない負イオンを効率よく生成することにある。このようにして生成された正および負イオンを、高感度の二重収束型の電磁場分析装置を使って検出した [137, 138]。

フロロカーボン堆積膜の分析では、これまでに、XPS や FTIR が広く用いられてきた。そして、これらの分析手法を用いてサンプル中に含まれる元素や CF、CF₂ および CF₃ のような最も基本的な結合種に関する情報が報告されてきた [88,139]。一方、本研究で述べる膜中の分子質量数や詳細な分子構造に関する情報は、これまでに報告がなく、プラズマ CVD 法で生成されたフロロカーボン膜の分析に本質量分析法を適用することの意義は大きい。

2.2.1 電子衝突イオン化法

本節では、 C_4F_8 プラズマ中で生成されたフロロカーボン膜の分子構造を水素添加した場合と比較して調べた。まず、最初に、EI 法によりサンプルの分析を行った。図 2.3(a)–(c)は、サンプル 1 に対して測定された質量スペクトルを示している。図 2.3(a)は、プローブ温度が 70°C のときに測定されたスペクトルを示している。この図のように、 160°C 以下のプローブ温度に対しては、イオンカウントがノイズレベルに近い信号強度しか得られなかった。また、図 2.3(b)に示したように、 160°C でのプローブ温度では、信号強度が劇的に増加しているのがわかる。従って、サンプル 1 のフロロカーボン分子の熱脱離が生じるしきい値は平均的に 160°C 以下になると考えられる。プローブ温度が 160°C に保たれたとき、信号強度はそのままのスペクトル分布を保ちながら徐々に減衰し、スペクトル信号は約 3.5 分以内に完全に消えた。この 160°C における信号の消滅後、プローブ温度を 200°C まで再び増加させると信号強度は急速に回復した。しかし、 200°C に保たれたプローブ温度に対して、信号強度は再び図 2.3(c)で示されたように減少した。図 2.3(c)では、プローブ温度を 200°C に保ったまま約 2 分間が経過したときのスペクトルを示している。プローブ温度を上げると信号強度が増加し、そのままのプローブ温度を保つと信号強度が徐々に減衰するという繰り返しの現象が観測された。プローブ温度が 160°C から 450°C の範囲では、質量スペクトルに大きな違いは観測されなかった。図 2.4 では得られたスペクトルを拡大表示し、同定を行った結果を示している。図では、質量数が 500 までしか示されていないが、実際には、質量数 800 までの質量ピークが観測された。図 2.4 に示された全てのピークに対して同定を行うと、全て正数の x と y とからなる $C_xF_y^+$ のフロロカーボンイオンであることがわかる。主なピークは、 $n \geq 0$ と $m \geq 1$ に対して $CF_3(CF_2)_n^+$ と $CF(CF_2)_m^+$ の二つのグループに分類できる。また、相対的にマイナーなピークは、 $(CF_2)_i^+$ 、 $C(CF_2)_j^+$ 、 $F(CF_2)_k^+$ の構造を持つことがわかる。図中には、質量数 50

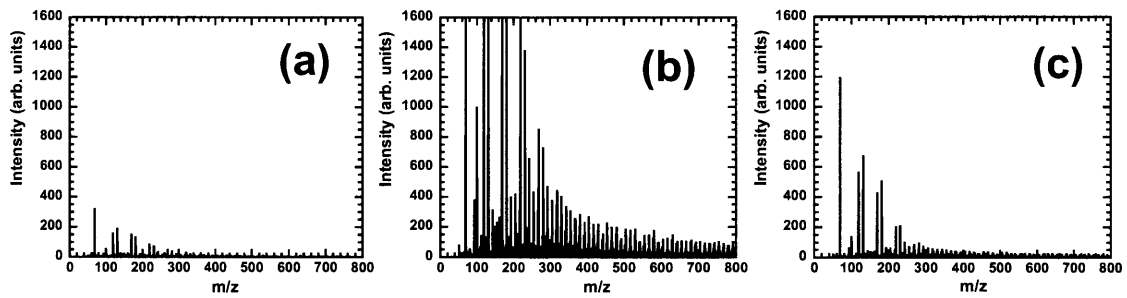


図 2.3 EI 法による堆積膜の質量分析結果

- (a) プローブ温度が 70°C のときに測定されたスペクトル
- (b) プローブ温度が 160°C のときに得られたスペクトル
- (c) プローブ温度を 200°C に保ち、約 2 分後に観測されたスペクトル

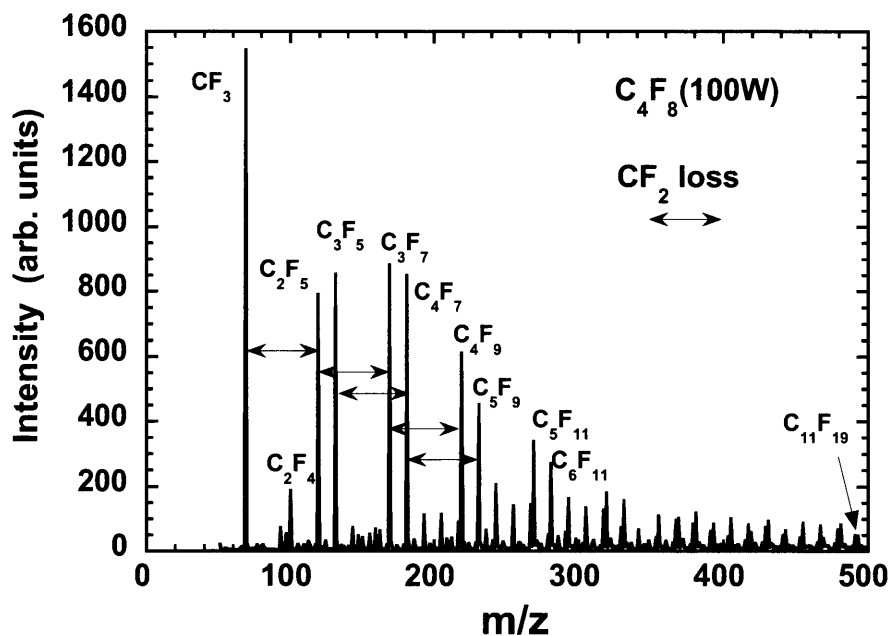


図 2.4 EI 法によるペクトルピークに対する同定結果

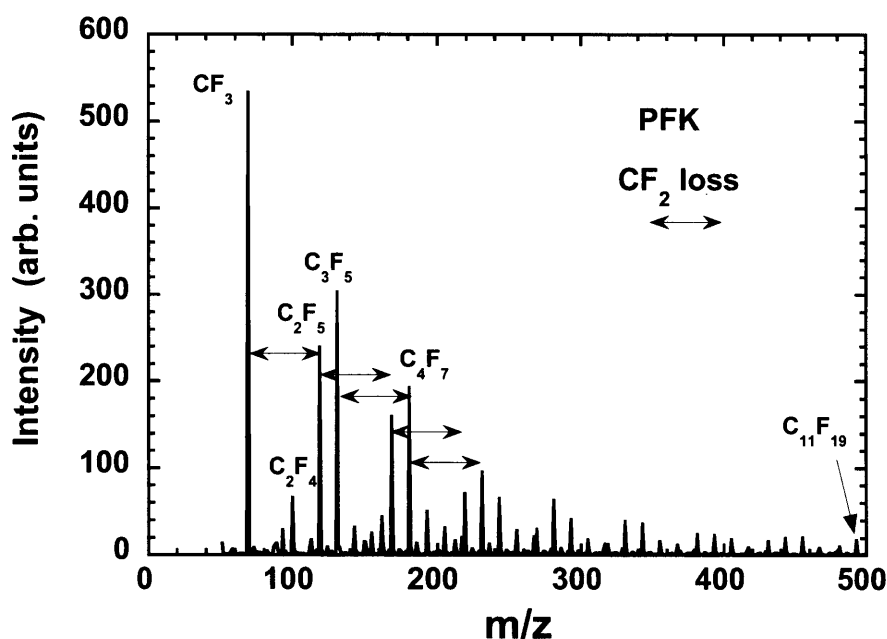


図 2.5 参照試料の PFK に対して行われた EI 法分析結果

の CF_2 に相当する幅を矢印で示した。検出されたスペクトルの主なピーク間隔は、この幅と一致することがわかった。特に質量数で 300 以下では明らかである。これらのピークは、温度によってその分布が変化しなかったことより、親分子から CF_2 が脱離をしてイオン化が起こっていると思われる。従って、サンプル 1 から脱離した分子は、 CF_2 の重合構造を含んでいると考えられる。このようなポリマー化した構造の直接的な観測としては、良く用いられる XPS 法に比べて EIMS 分析の方が優れている。それは、サンプル分子を構成している結合種のほぼ全てを直接的に得られるフラグメントピークから分析することができるからである。ここで、サンプル 2 から得られた EIMS スペクトルは図 2.4 に示されたものほとんど同じ結果であった。因って、サンプル 1 とサンプル 2 は、同じような分子構造を持っていると推測できる。次に、参照試料としてパーフロロケロセン (PFK : perfluorokerosene) を用いて EI 質量分析を行った。この PFK は、質量

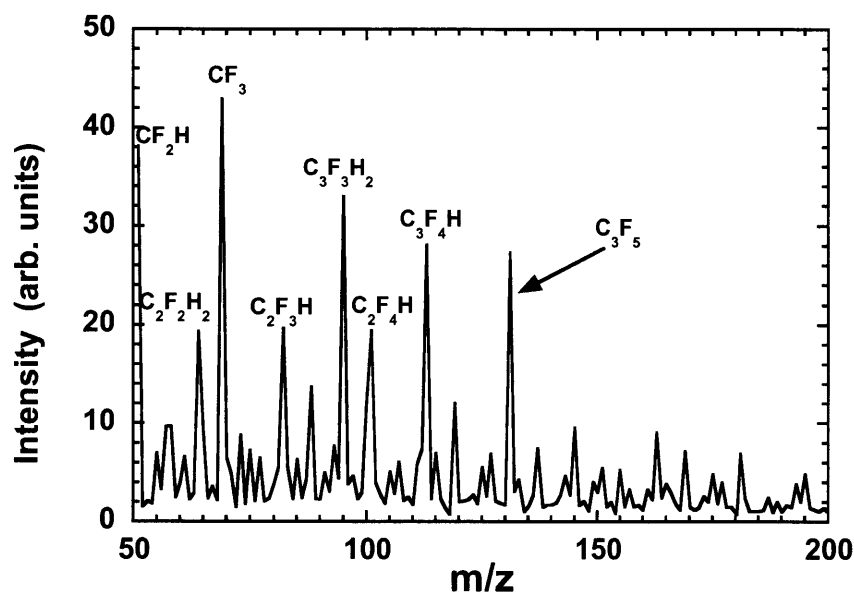


図 2.6 サンプル 3 に対する EI 質量分析結果

数が約 1000 においてピークを有する混合物であり、質量分析器の質量較正用試料として市販され、一般によく用いられている [140]。また、その分子構造は $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ ($n=16-18$) である。PFK の EI 分析の結果は、図 2.5 に示されているが、サンプル 1 の測定結果と非常に類似している。従って、サンプル 1 およびサンプル 2 の分子は、PFK と似た CF_2 分子の繰り返し構造をもっていると考えられる。一方、 C_4F_8 に水素を添加したサンプル 3 では、温度を 450°C まで上昇させても得られる信号が微弱であった。耐熱性が向上していると考えられる。検出された小さな信号を拡大して解析を試みると、 CF_3 、 C_2F_5 などのフルオロカーบอนを構成しているいくつかの F が H に置き換わっているピークがあることがわかった。図 2.6 には、その結果を示している。図中では、 CF_3 から CF_2H 、 C_2F_5 から $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}$ 、 C_3F_5 から $\text{C}_3\text{F}_4\text{H}$ や $\text{C}_3\text{F}_3\text{H}_2$ に分子構造が変化していると推測される。

2.2.2 負イオン化学イオン化法

次に、同じ質量分析計を用い、試料の導入方法やイオンの検出方法は同じであるが、イオン化法を負イオン化学イオン化法に変更して分析を行った。イオン化室内に導入される熱化した低エネルギー電子生成のための緩衝ガスには、イソブタンを用いた。このCI質量分析法の最大の特徴は、EI質量分析法と比較して試料分子のフラグメンテーションが少ないことである [134,141]。まず、図 2.7(a)には、参照試料 PFK の質量スペクトルを示している。図に示された質量スペクトルには、二つのグループが存在している。m/z が約 350 と 650 に現れている一連のピークである。このピーク質量数の和は概ね PFK の質量数と一致している。従って、これは、本節の初めに示した式 (2.2) あるいは式(2.3)のプロセスを経て、サンプル試料が負イオンと中性分子に解離していると考えられる。次に、CI 法によって観測されたサンプル 1 の質量スペクトルは、図 2.7(b)に示されている。CI 法の感度は EI 法よりも高かったので質量分析のために得られた信号強度は 160°C以下のプローブ温度で十分に高かった。図 2.7(b)で得られたスペクトルは 100°Cのプローブ温度で観測されている。サンプル 1 の質量スペクトルには PFK と同様に二つのグループが検出されている。この図 2.7(a)と 2.7(b)の間で見られる同様な分布は、サンプル 1 から脱離されたフロロカーボン分子は PFK と同様な分子構造を持っていることを示唆している。また、そのグループのピークが質量数 350 と 750 ぐらいにその分布の中心があることから、サンプル膜から脱離された分子の質量数が平均的に 1100 程度であると考えられる。しかしながら、この場合よりも高いプローブ温度では、質量スペクトルにこのようなはっきりと区別できる二つのグループを観測することはできなかった。これは、いろいろな質量数を持っているフロロカーボン分子が同時に脱離を行うことが原因であると考えられる。一般に、フロロカーボン混合物の沸点・融点は、分子中に含まれる炭素の数に応じて高くなる傾向がある[142]。加えて、同じ質量数であっても異なる

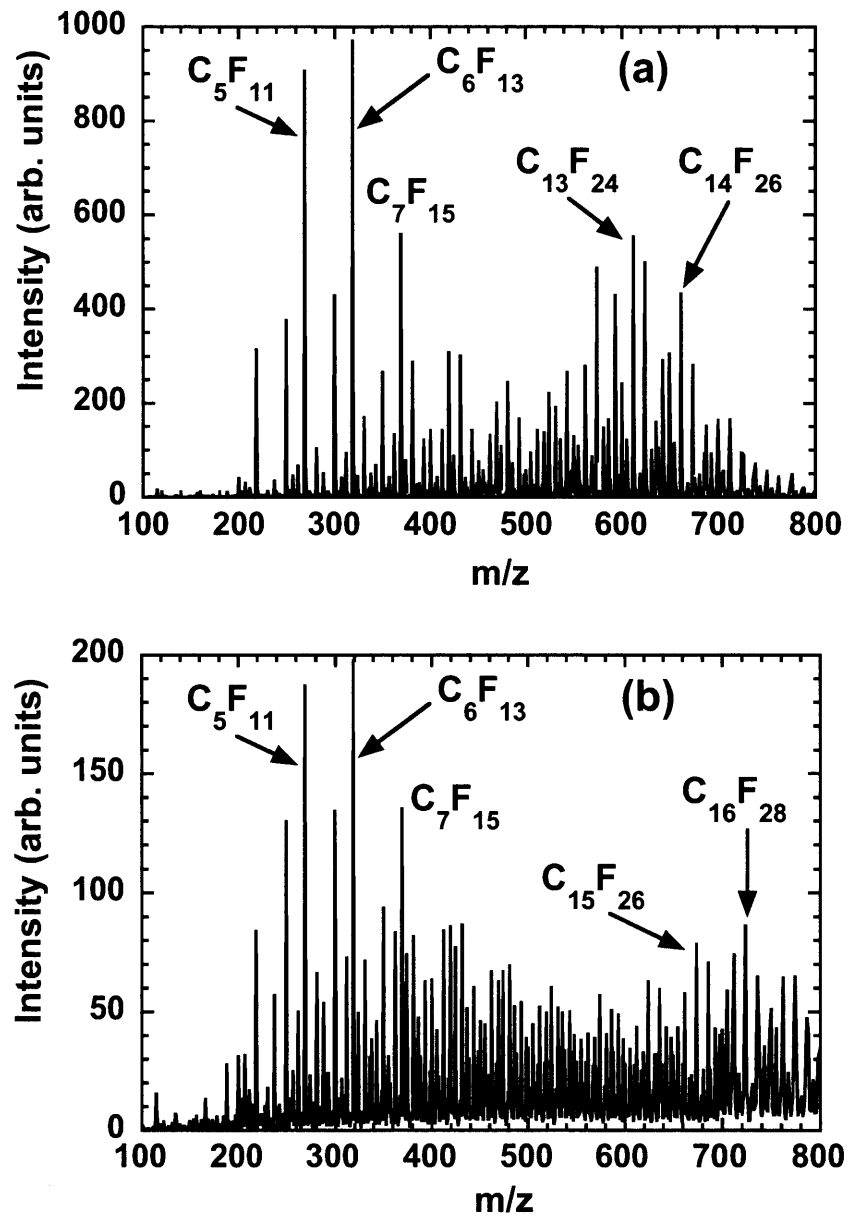


図 2.7 CI 質量分析法による質量スペクトル
 (a)参照試料の PFK、(b)C₄F₈ プラズマ中で生成された堆積膜

分子構造を有しているとは異なる沸点・融点を持っていることが知られている。故に、プローブ温度が 100°C で観測された質量数 1100 を持つ分子は、サンプル中に含まれる最も軽いオリゴマーの一つであると思われる。サンプル 2 について観測された CI 質量分析スペクトルは図 2.7(b) と同じ結果であった。サンプル 3 に対する CI 法の信号は、EI 法の測定結果と同様にプローブ温度を 450°C まで上げててもサンプル 1 と 2 に比べて極めて小さかった。この結果は、サンプル 3 がサンプル 1 や 2 と比べて遥かに大きな加熱耐性を持っていることを意味している。よりたくさんの炭素原子を含んだフロロカーボン分子がより大きな沸点・融点を有していることを考慮すると、サンプル 3 では、サンプル 1 や 2 と比べてより大きなポリマー化が起こっていると考えられる。これは、 C_4F_8 プラズマへの水素添加が膜中の C 原子の架橋構造を誘起しているのが原因であると思われる。サンプル 3 はフッ素原子が水素原子と置き換わったことを除いてはサンプル 1 と同じような分子構造を有することが EI 質量分析の精密な観測によってわかった。これは、 CF_2 、 CH_2 や CFH がサンプル 3 では重合の基本的な構造になっていることを示している。

2.3 フーリエ変換赤外分光分析法による化学結合分析

EI 法や CI 法による質量分析測定結果を一般的に良く用いられる分析結果と比較することは重要である。そこで、フーリエ変換赤外分光分析法 (FTIR) による分析を同じサンプル 1-3 に対して実施した。分析では、堆積膜を剥がして一般的によく用いられる KBr (臭化カリウム) 錠剤法で測定した。KBr 錠剤法では、堆積膜を粉体にして、一定分量を KBr 結晶と乳鉢の中ですりつぶし、カラールと呼ばれる型に入れ、プレスして透明な錠剤に成型して測定を行った。図 2.8 では、サンプル 1 と 3 に対して測られた FTIR スペクトルを示している。サンプル 1 では、図 2.8(a) に示す $1000-1400\text{ cm}^{-1}$ に広範囲の吸収が観測された。この

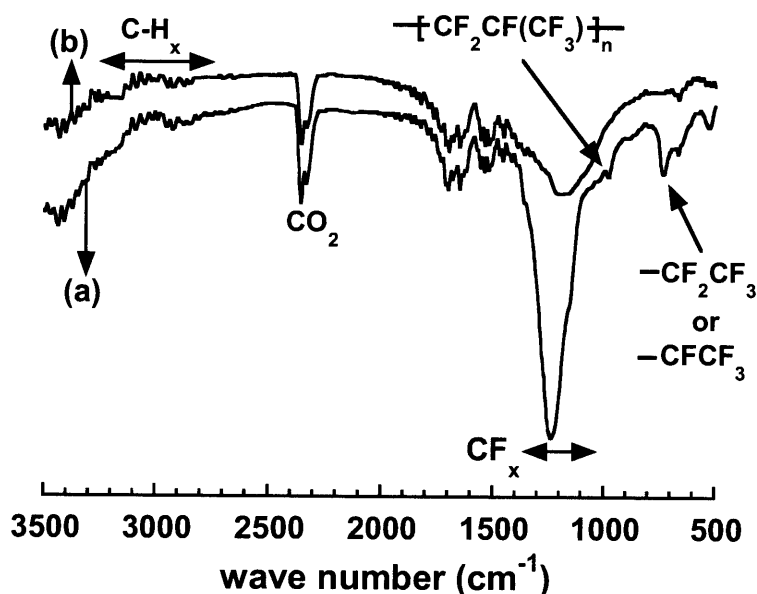


図 2.8 (a)C₄F₈および(b)C₄F₈-H₂ プラズマで生成された試料の FTIR 分析結果

吸収帯は、良く知られているフロロカーボン分子の吸収帯と矛盾してはいないと思われる [143, 144]。即ち、1000–1100 cm⁻¹ の CF、1050–1250 cm⁻¹ の CF₂、1300–1360 cm⁻¹ の CF₃ によるスペクトルが重畳されて図のように検出されているものと思われる。広い吸収に加えて、新しい吸収帯を 730–745 cm⁻¹ と 978–984 cm⁻¹ に見出した。これまでに報告されているフロロカーボン分子の吸収スペクトルに関する文献に基づいて、730–745 cm⁻¹ の吸収は–CFCF₃ あるいは–CF₂CF₃ の中の CF₃ の変角振動による吸収と同定した [145]。一方、978–984 cm⁻¹ は–CF₂CF(CF₃)–単位の繰り返し構造によるものであると決定した [146]。この FTIR による–CF₂CF₃ の観測は、CF₃(CF₂)_n の重合構造を持つ EIMS の質量スペクトル結果と一致している。また、–CF₂CF(CF₃)–の繰り返し構造の観測は、この構造がサンプル 1 の中の重合の単位になっている可能性を示唆するものである。サンプル 2 の FTIR スペクトルは、サンプル 1 のものと同じであった。一方、図 2.8(b)で示されたように、サンプル 3 の FTIR スペクトルは、サンプル 1 の

スペクトルとかなり異なっている。図からわかるように、 $730-745\text{ cm}^{-1}$ と $978-984\text{ cm}^{-1}$ に観測されていた吸収が消滅している。これは、フッ素原子と水素原子の入れ替えや炭素原子間の架橋構造の進行が原因であると思われる。 $1000-1400\text{ cm}^{-1}$ での広範囲の吸収は、その強度が弱くなり、ピーク位置は低波数側にシフトしている。この結果は、水素の付加がフロロカーボン堆積物からフッ素を奪って膜組成をフッ素希薄にしているという理解と矛盾がない。 $2700-3300\text{ cm}^{-1}$ に観測されるべき C-H_x の信号は、 C-H 結合がEI法やCI法で観測されたにもかかわらずサンプル3のFTIRスペクトルでは観測されなかった。この結果は、FTIR測定では、 C-H_x 結合の吸収が C-F_x 結合の吸収よりも感度がずっと小さいことを示している [147]。言い換えると、EI法やCI法は、水素化フロロカーボン膜の C-H 結合の検出において優れた方法であると言える。

2.4 走査電子顕微鏡による表面形状分析

前節までは、 C_4F_8 プラズマに水素を添加した場合としない場合の堆積膜の分子構造の分析について言及してきた。ここでは、SEMを用いて表面形状を視覚的に比較している。基板表面自身の表面形状の影響をなくすために、いずれの場合も、ヘリカルアンテナから $10-40\text{ cm}$ の位置でパイレックスガラス管内壁に巻くようにして設置されたSUS薄板を基板として用いた (サンプル1,3)。純粋な C_4F_8 プラズマで生成された膜のSEM写真を図2.9に示した。上から順番に倍率が、 $\times 5500$ 、 $\times 20000$ 、 $\times 70000$ 倍の写真を示している。これらの写真からわかるように、表面は比較的なめらかな形状をしており、数百nmの丸い形をした粒子状の形状が観測された。右上に示したスペクトルは、表面をSEMに付加されたエネルギー分散型X線分析装置 (SEM-EDS) で元素分析した結果である。堆積膜は、フッ素原子と炭素原子だけで構成されていることを確認した。また、F/C元素比を求めると、1.2となった。これに対して、水素を添加した場合には、F/C

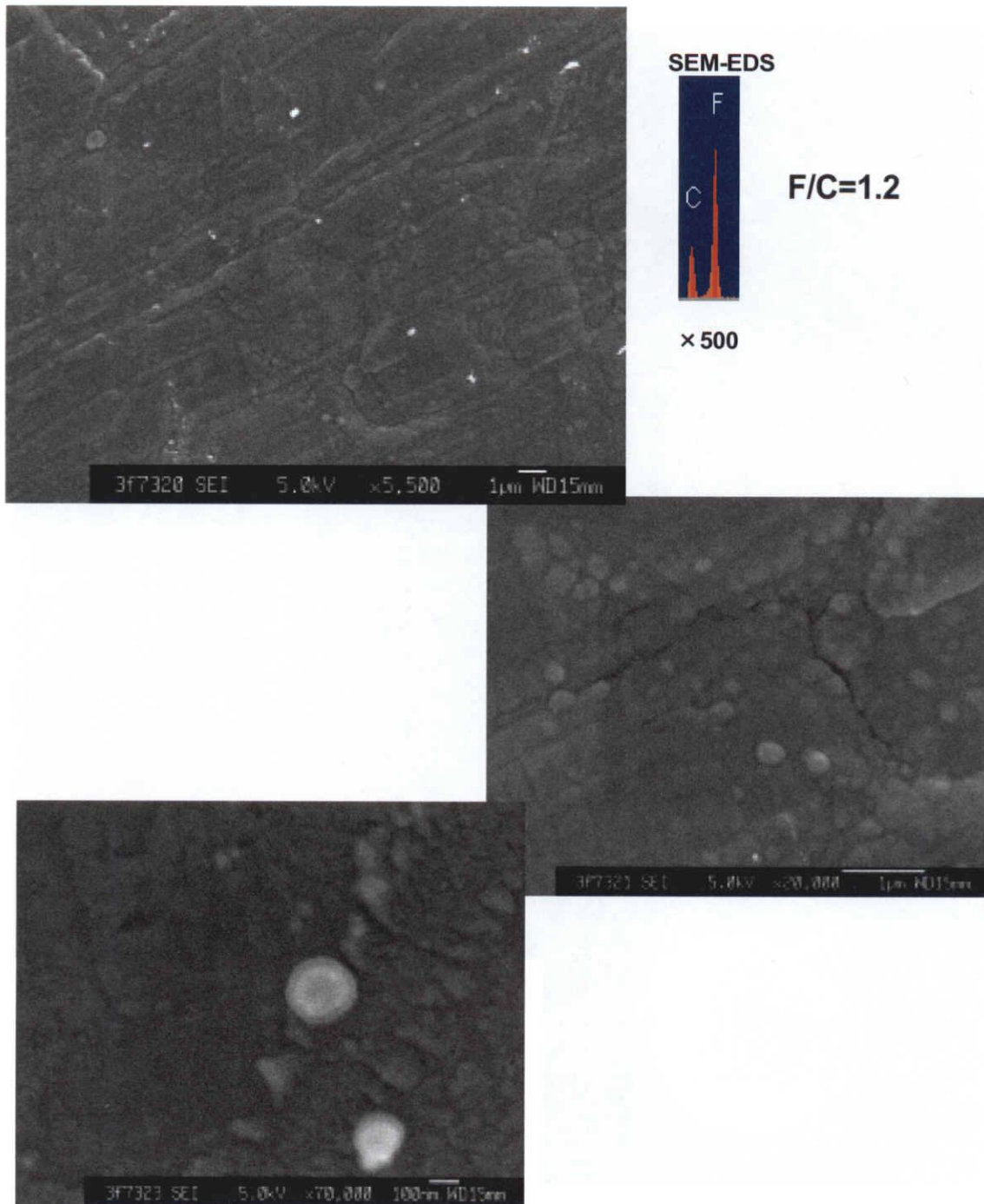


図 2.9 C₄F₈ プラズマ内で堆積された膜の SEM 写真および SEM-EDS 結果

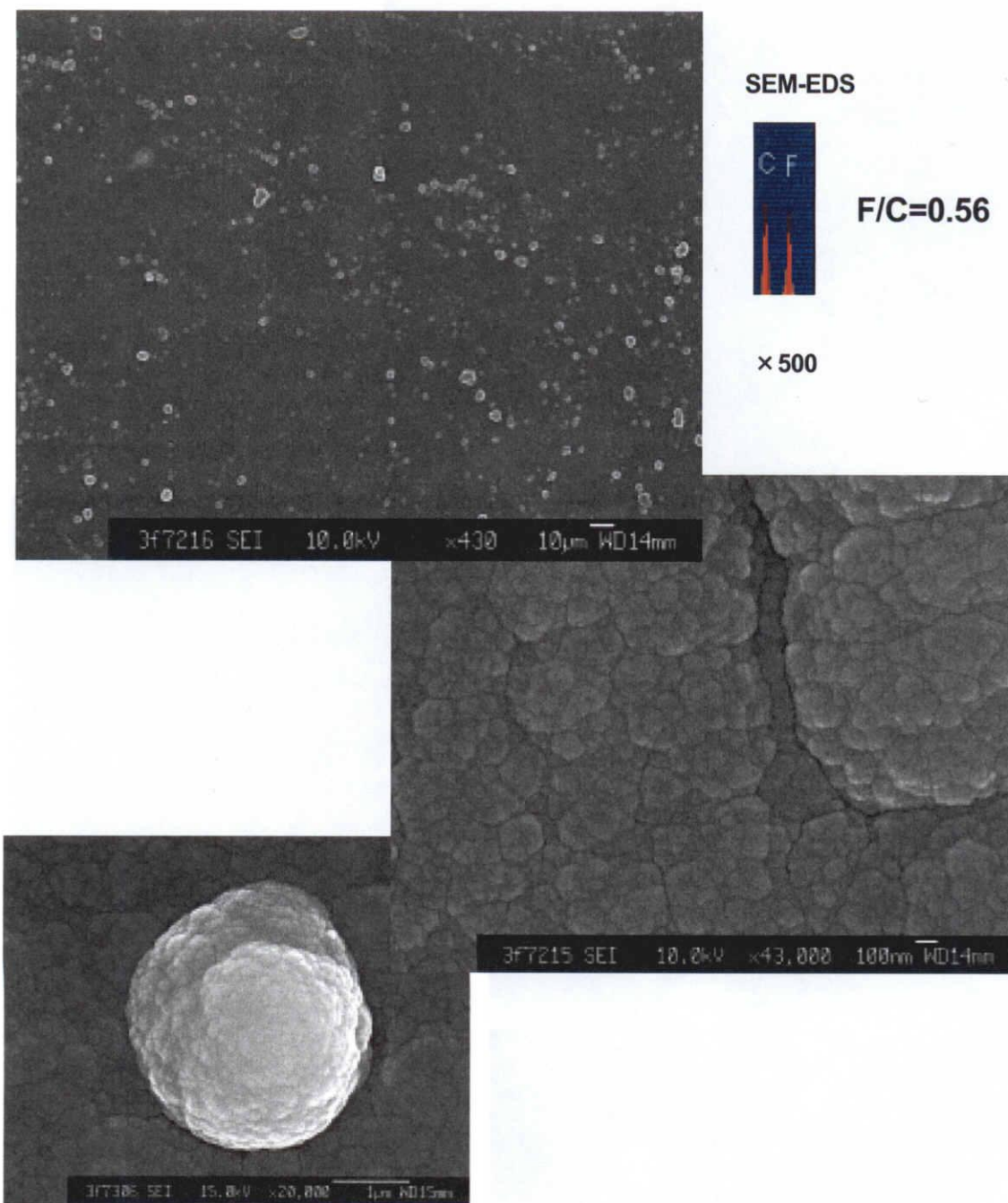


図2.10 $C_4F_8-H_2$ プラズマ内で生成された膜のSEM写真およびSEM-EDS結果

元素比は、0.56 となり、よりカーボンが多くなっていることがわかる。このときの表面 SEM 写真は、図 2.10 に示されている。倍率は、上から、 $\times 430$ 、 $\times 43000$ 、 $\times 20000$ 倍となっている。表面上には、水素添加しない場合と同様に、数百 nm から数ミクロンサイズの粒子が観測された。しかし、その個数を比較すると、極めて多くなっていることがわかった。粒子のない膜表面を拡大してみると、図に見られるように無数の凹凸が存在しているのがわかる。また、粒子の表面を更に拡大して観察すると、膜表面と同じような凹凸を有する形状であることがわかった。このような 3 次元的な表面形状は、炭素同士の結合が多くなり架橋構造が進行するためであると考えられる。この結果は、前節までの分析結果と矛盾のない結果であると言える。

2.5 X線光電子分光分析法による堆積膜組成分析

前節までは、 C_4F_8 プラズマで生成した膜の分析を水素添加した場合と比較をしながら進めてきた。この節では、異なる放電ガスを用いた場合の水素添加量に伴う堆積膜の特性変化の違いを調べた。放電ガスとしては、 C_4F_8 、 CHF_3 、 CF_4 に水素を添加して用いた。サンプル膜の化学結合は、XPS スペクトルにおける狭帯域のスペクトルを解析することによって調べられた。図 2.11(a)、図 2.12(a)、図 2.13(a)には、それぞれ、 $C_4F_8-H_2$ 、 CHF_3-H_2 、 CF_4-H_2 プラズマで準備されたサンプル膜 (サンプル 5-7) から得られた XPS C1s 信号のスペクトルが導入ガスへの水素添加量の割合に応じて示されている。ここで、図中の横軸は、結合エネルギーを示している。また、図中の破線は、ケミカルシフトによって同定される膜中に含まれる各コンポーネントの中心ピークの値をそれぞれ表している。 $-CF_3$ 、 $-CF_2$ 、 $-CF$ 、 $-C-CF_x$ 、 $-C-C$ の化学結合に一致した結合エネルギー値は、それぞれ 294.5, 292.5, 290.0, 288.0, 285 eV である。これらのスペクトルに対してガウシアン分布でフィッティングを行う波形分離法を用いて C1s スペクトルを分

解することにより各コンポーネントの含有量を評価した。また、その量は、各成分の積分された強度によって定義された。図 2.11(b)、図 2.12(b)、図 2.13(b)では、水素添加量の関数として、膜中に含まれる各コンポーネントの含有量の変化を示している。水素が 0-10% のとき、サンプル膜の支配的な結合は、 $-CF_2$ であることがわかる。水素添加しない場合に豊富に存在している $-CF_2$ や $-CF_3$ 結合は、水素の添加と共に減少した。一方、 $-C-CF_x$ 結合は、水素添加と共に増加する傾向が観測された。結果として、50% 以上の水素添加量のときに得られた膜の支配的な結合は、 $-C-CF_x$ 結合に変化した。 $-CF$ 結合は、30% の水素添加量でピークを示し、その時の膜中の支配的な化学結合となっていた。 CHF_3-H_2 プラズマで準備されたサンプル膜中における各コンポーネントの水素添加に伴う変化は、図 2.11(b) で示された $C_4F_8-H_2$ プラズマにおける結果と類似している。しかしながら、その変化は、 CHF_3-H_2 プラズマの方が水素添加量により敏感になっていることがわかる。一方、 CF_4-H_2 プラズマ中で生成された膜の場合には、より低い水素添加量における各コンポーネントの割合が、 $C_4F_8-H_2$ や CHF_3-H_2 プラズマで生成された膜とは完全に異なっている。水素添加 10% における膜の支配的な化学結合は、 $-C-C$ 結合となっている。 $-C-C$ 結合は、水素添加と共に急速に減少しているのに対して、 $-C-CF_x$ 結合の割合は、単調に増加している。そして、20% よりも多い水素添加の場合には、 $-C-CF_x$ 結合が支配的になっている。このように水素添加に伴う変化は完全に異なっているが、50% の水素添加量の場合に CF_4-H_2 プラズマ中で生成されたサンプル膜の化学結合の割合は、同程度の水素添加量の $C_4F_8-H_2$ や CHF_3-H_2 プラズマで生成された膜と極めて似ている。次に、図 2.14 では、 CF_4 、 C_4F_8 、 CHF_3 プラズマへの水素添加量をパラメータとしてサンプル膜中に含まれる F/C 元素比を示した。図に示されたように、F/C 元素比は、 $C_4F_8-H_2$ や CHF_3-H_2 プラズマでは水素添加とともに減少しているが、 CF_4-H_2 プラズマの場合には、水素添加量が 10 から 20% に増したときに F/C 元素比

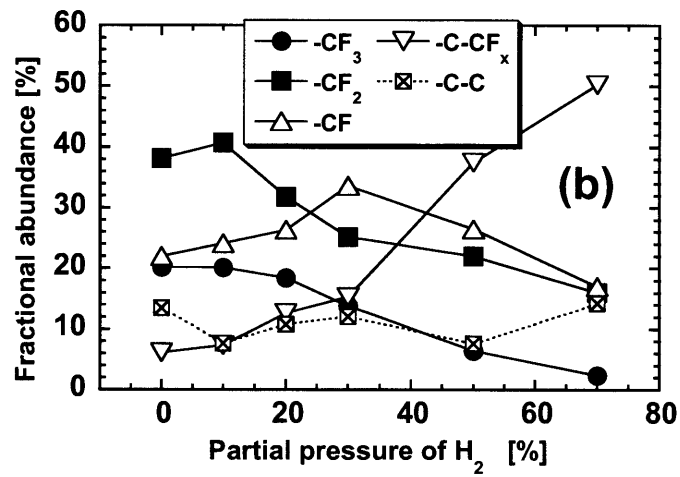
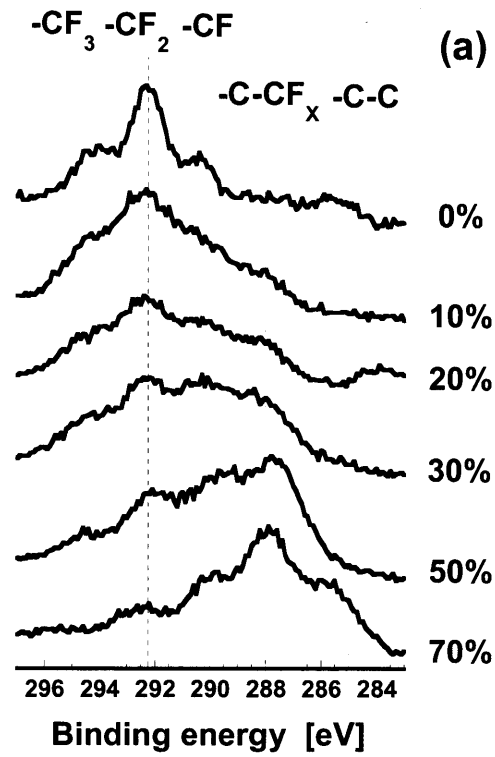


図2.11 C₄F₈-H₂ プラズマ中で生成された堆積膜に対する(a)C1s XPS スペクトルと(b)膜構成組成の水素添加依存性

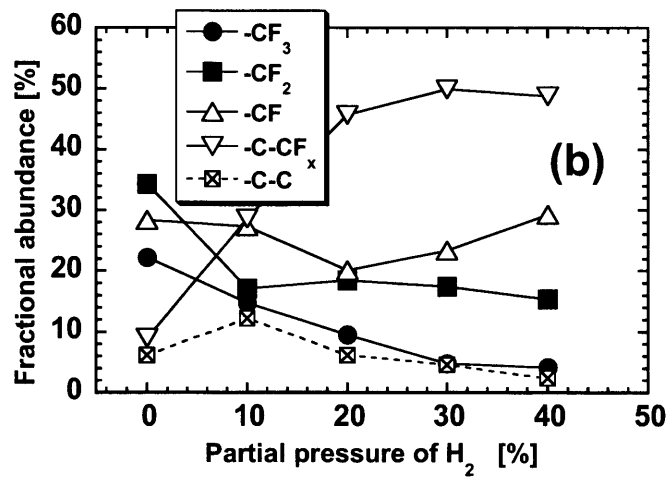
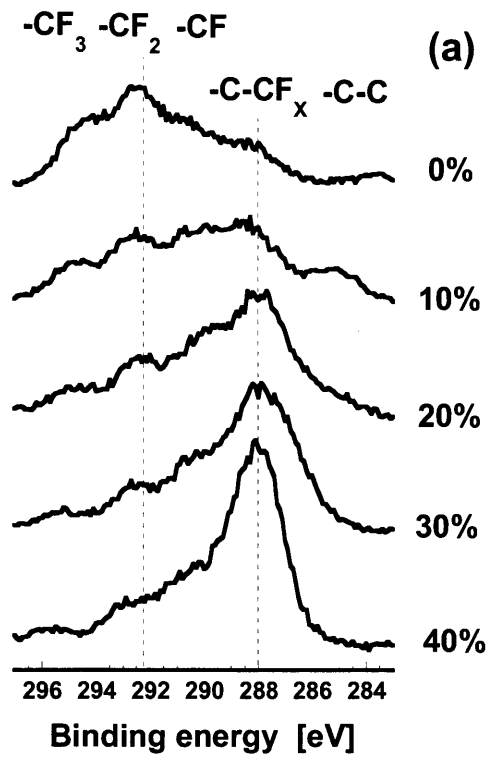


図 2.12 CHF₃-H₂ プラズマ中で生成された堆積膜に対する(a)C1s XPS スペクトルと(b)膜構成組成の水素添加依存性

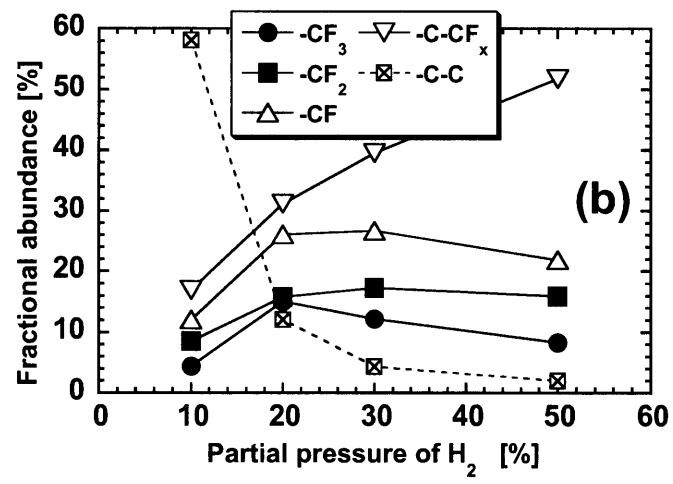
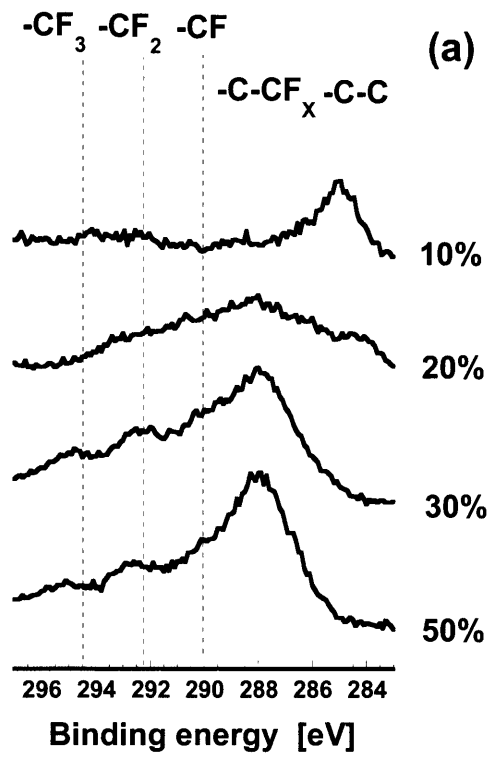


図 2.13 CF₄-H₂ プラズマ中で生成された堆積膜に対する(a)C1s XPS スペクトルと(b)膜構成組成の水素添加依存性

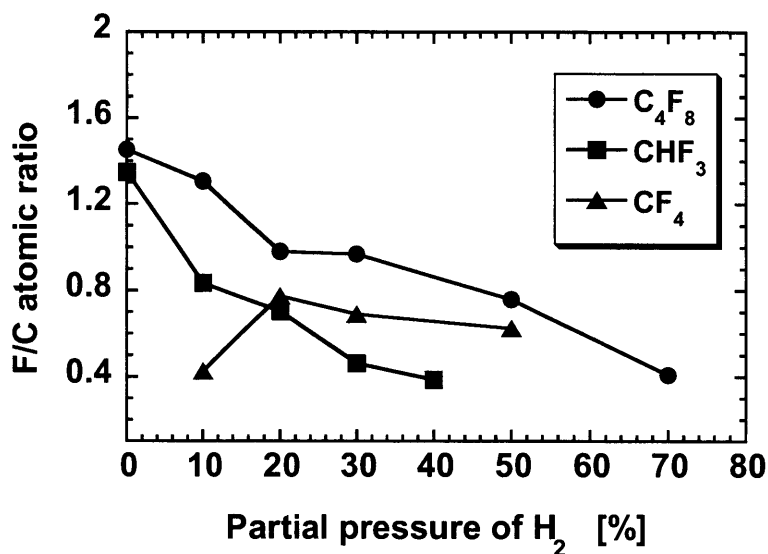


図 2.14 C₄F₈、CHF₃、CF₄ プラズマへの水素添加量に伴う膜中の F/C 元素比変化

が約 0.4 から 0.8 に増加することが観測された。引き続き 20%以上では、減少に転じることもわかった。水素を添加すると共に F/C 元素比に見られる減少傾向は、本質的に、フロロカーボン膜からの HF 生成による F 原子引き抜き効果によって理解される [26]。また、気相中での $F+H_2 \rightarrow HF+H$ の反応による F 原子密度の減少は、この実験結果と矛盾のない結果でもある [148]。しかしながら、水素添加量が 10 から 20%に増したときに CF₄ プラズマ中で観測された F/C 元素比増加の理由は、よくわかっていない。それは、水素の付加によって誘起される気相での重合反応と関連付けられる可能性があるが、このような F/C 元素比の特別な変化に対する納得のいく説明のためには、更なる研究が必要である。

2.6 堆積炭素フラックスの評価

これまでの分析結果が示しているように、堆積しているフロロカーボン膜を構成している元素は、主に炭素とフッ素である。また、フロロカーボンプラズマへの

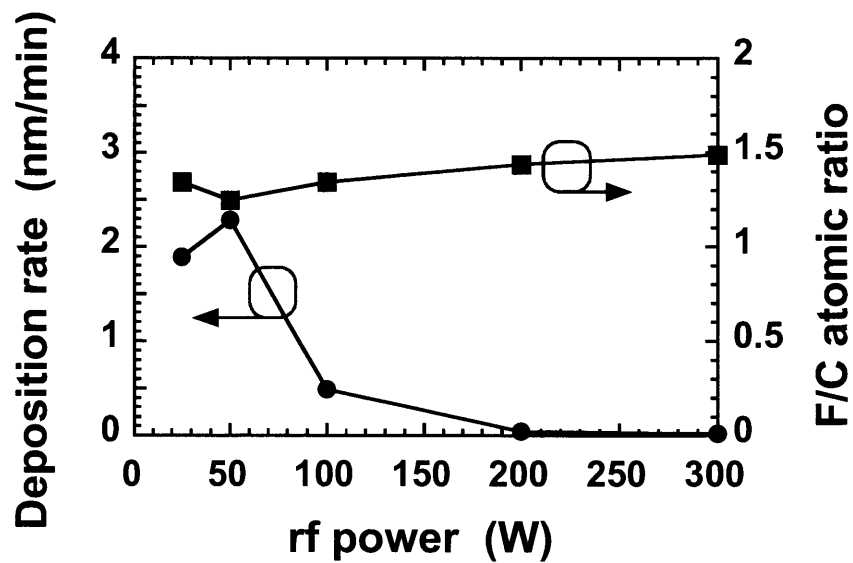


図 2.15 C_4F_8 プラズマ中で生成された膜の堆積速度、F/C 元素比の rf 電力依存性

水素添加によって膜中のフッ素原子が減少すると共に、炭素原子の割合が増えて炭素同士間の結合が増加し、架橋構造が進行しているものと考えられる。このように、膜中の炭素原子量は、堆積プロセスやエッチングプロセスを考える上で重要なパラメータになると考えられる。従って、後節で述べるような堆積膜と気相との間でやり取りされる炭素原子量を評価することは大変意義がある。そこで、この節では、フロロカーボン膜の中に取り込まれる炭素フラックスの評価方法や用いる物理量について述べる。また、評価結果に関しては、第 2.8 節で示される。なお、評価は、 C_4F_8 プラズマによって作成された膜を対象として rf 電力および水素添加量をパラメータにして実施した。

本研究では、膜の堆積に寄与している炭素フラックス Γ_d は次の式より見積った。

$$\Gamma_d = D_w \cdot R_d \cdot F / M_c \quad (2.4)$$

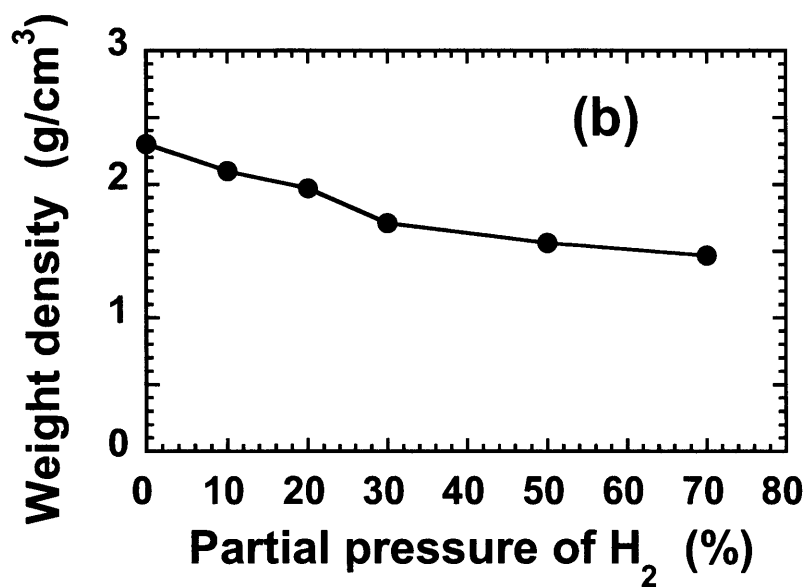
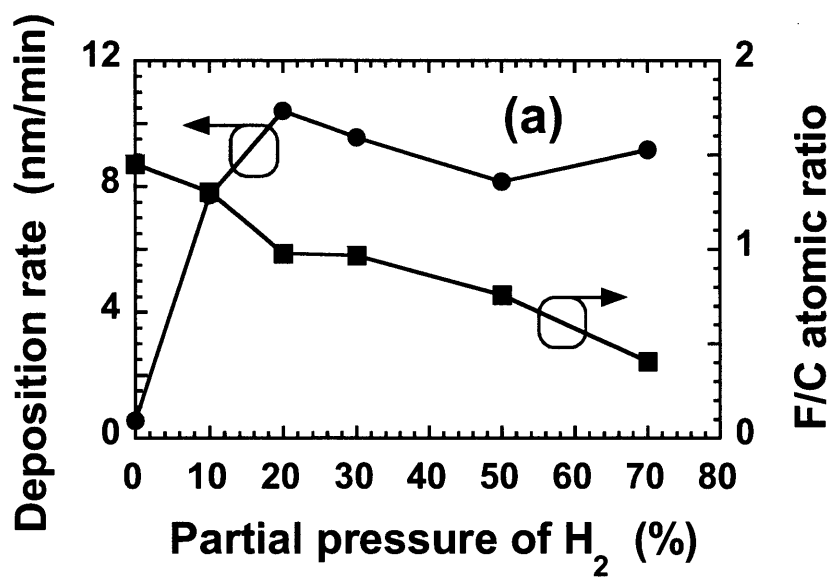


図 2.16 C₄F₈-H₂ プラズマ中で生成された膜の(a)堆積速度、F/C 元素比および (b)膜の質量密度の水素添加による変化

ここで D_w は膜の重量密度、 R_d は堆積速度である。 F は XPS を使って評価した膜中の炭素原子の重量比を示している。 M_c は炭素原子の質量を示している。 C_4F_8 プラズマによって作成されたフロロカーボン膜の C に対する F の割合や堆積速度は、放電電力をパラメータにして図 2.15 に示されている。 堆積速度は、放電電力が 50 W のときに最大となっているが、放電電力の増加と共に急速に減少している。 そして、300 W 以上の放電電力ではほとんど無視できる程度となっている。 このように堆積速度は放電電力に対して大きな変化を示しているのに対して、F/C 元素比は、ほとんど一定になっている。 ここで、質量密度の正確な測定は、低い堆積速度を有するサンプルに対しては非常に困難であった。 そこで、C1s ピークのスペクトルや元素比がほとんど放電電力に依存していなかったことから、膜の質量密度を放電電力に因らず一定の 2.2g/cm^3 と仮定した。 この値は、放電電力が 50 W の時に作成されたサンプル膜 (サンプル 4) について実際に測定した値である。 $C_4F_8-H_2$ プラズマで作成されたサンプルの堆積速度、質量密度、F/C 元素比は、図 2.16(a)-(b) に示した。 この図より、10% 程度の水素添加によって堆積速度が急激に増加するのに対して、フロロカーボン膜の質量密度は水素添加に伴って減少する傾向がわかる。 即ち、純粋な C_4F_8 プラズマでは、テフロンのような質量密度の高い膜が、ゆっくりと成長するが、水素を添加することによって、炭素が豊富な質量密度の低い膜が高速に堆積することがわかった。

2.7 脱離炭素フラックスの評価

前節では、フロロカーボン膜として堆積する炭素フラックスについて評価した。 本節では、フロロカーボン膜から気相へと脱離している炭素原子のフラックスが評価されている。 この脱離炭素フラックスは、気相中で支配的に存在している CF および CF_2 ラジカルの空間密度分布から評価された。

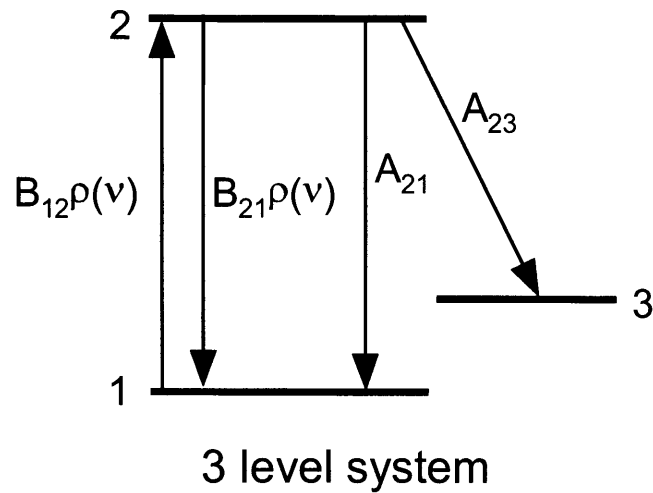


図 2.17 3 準位系 LIF 概念図

2.7.1 レーザー誘起蛍光法の測定原理

本節では、CF 及び CF₂ ラジカルの空間密度分布を測定する際に使用するレーザー誘起蛍光法の測定原理について説明する。プラズマ中に存在している原子や分子をその特定の遷移エネルギーに同調させたレーザー光を用いて励起すると、入射レーザー光がいくつかの条件を満たす場合には、プラズマ中の原子・分子の密度に比例した強度の誘起蛍光（LIF: Laser-Induced Fluorescence）が下準位に遷移するときに放射される。この誘起蛍光を、光電子増倍管などの検出器により電気信号として検出する。本実験では、プラズマ中の局所的な観測体積内からの LIF を観測できるように光学系を設置した。得られる LIF 信号強度は、励起前の基底状態の粒子密度に比例するため、誘起蛍光強度を測定することにより、プラズマ中の粒子密度を求めることが可能となる。このように、レーザー誘起蛍光法においては局所的な粒子密度を求めることができるという点が、大きな利点であり、観測位置を変えることにより、空間的な密度分布を容易に得ることができる。

ここで、レーザー誘起蛍光法による粒子密度測定のための3準位系の概念図を図 2.17 に示す。測定対象が原子の場合は、励起に用いた波長と同じ波長の蛍光を観測する二準位系を用いる場合が比較的多いが、本研究のように分子を対象にする場合には、同一の電子エネルギー状態に異なる振動・回転エネルギーを有する多数の準位が存在するので、図のように第三の準位への遷移にともなう蛍光を観測することが容易であり、励起と観測に異なる波長を選択することができる。したがって、LIF を観測する際に励起用レーザー光の容器内壁等での反射などによる妨害光を除去する必要がないという利点がある。各準位の占有密度に関するレート方程式を解くことによって、誘起蛍光強度の時間変化を求めることができる。実際は多準位系になっている場合がほとんどであるが、以下に述べる三準位系と同様に考えることができる。ここで、準位3の寿命が十分長いと仮定をすると、3準位系における各準位の占有密度に関するレート方程式は以下のように書ける。

$$\frac{dn_2}{dt} = B_{12}\rho n_1 - B_{21}\rho n_2 - (A_{21} + A_{23})n_2 \quad (2.5)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = A_{23}n_2 \quad (2.6)$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 \quad (2.7)$$

ここで n_i は準位 i の密度、 n はレーザー照射前の基底状態密度、 ρ は励起用レーザービームの単位周波数あたりのエネルギー密度 ($\text{J} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$) である。 A_{jk} 、 B_{jk} はそれぞれ準位 j から k への遷移にともなうアインシュタインの A 係数および B 係数であり、

$$g_j B_{jk} = g_k B_{kj} \quad (2.8)$$

および

$$A_{jk} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{jk} \quad (2.9)$$

の関係がある。ここで g_j 、 g_k はそれぞれの準位の統計重率であり、 ν は遷移にともなう放射光の振動数である。励起用レーザーの強度が十分強く、 $\rho(B_{12}+B_{21}) \gg A_{21}+A_{23}$ が成立する場合、レーザー照射直後の、第三準位への自然放射による遷移が無視できる時間帯では、誘導吸収と誘導放出が釣り合い、すぐに平衡状態に達するので、基底状態と励起状態の密度比は統計重率の比に等しくなり、

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2}{g_1} \quad (2.10)$$

$$n = n_1 + n_2 \quad (2.11)$$

とおけるので、

$$n_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} n \quad (2.12)$$

となり、励起状態の密度は励起前の基底状態の密度に比例し、レーザー強度に無関係な値となる。その後レーザー照射を続けた場合には、 n_2 は式(2.10)の関係を保ちつつ、第三準位への自然放射によるレーザー誘起蛍光を放射しながらゆっくと指数関数的に減少し、当初基底状態にあった粒子は、最後にはすべて準位 3 に移る。この場合の時間変化は、

$$n_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} n \exp\left(-\frac{g_2}{g_1 + g_2} A_{23} t\right) \quad (2.13)$$

で表される。

また式(2.10)の平衡状態に達した時点でレーザー照射を停止した場合には、

$$n_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} n \exp(-(A_{21} + A_{23})t) \quad (2.14)$$

となる [5]。準位 3 への遷移にともなう蛍光により、単位体積、単位時間当たりに放射される光子数は、 $n_2 A_{23}$ であるので、いずれの場合においても蛍光の時間波

形のピークまたは波形全体の時間積分を測定すれば、励起前の基底状態密度 n に比例した信号強度が得られる。

このようにして相対的な CF および CF₂ ラジカル密度が求められるが、これらの絶対値較正に関しては、本実験装置を用いて鈴木氏によって行われている [149]。絶対的な CF ラジカル密度は、類似の分子構造を有する NO (1 mTorr のガス圧力) からの LIF 信号強度と CF から LIF 信号強度を比較することにより較正された。CF₂ の絶対密度は、紫外吸収分光計測によって測定された。本論文でも、これらの較正結果に基づいて絶対密度が見積もられている。

2.7.2 ラジカル密度の空間分布測定

LIF 測定によるラジカル密度の空間分布測定結果の一例として、図 2.18 に rf 放電電力が 100W の時に観測された C₄F₈ プラズマ中の CF₂ ラジカルの径方向分布を示している。プラズマコラムの位置は、図の中でハッチされた部分として示されている。このとき、角型チャンバーの容器壁はプラズマコラムの中心から ±10 cm のところに位置している。図から見てわかるように、CF₂ ラジカル密度の分布はホロー型である。ホローの形をした分布が安定して維持されているという事実は、本実験装置で使用されたヘリコン波フロロカーボンプラズマ内での CF₂ の生成や消滅メカニズムに重要な情報を与えている。一般的に報告されているプラズマ源では、導入ガスの電子衝突解離の生じるプラズマ中心部に CF₂ のソースがあり、吸着が生じる真空容器壁が CF₂ の消滅場所になっている。従って、ラジカルの輸送はプラズマ中心からプラズマ周辺部へと向かうのが普通である。ところが、図が示すプラズマではそうはなっていない。即ち、ホロー型分布は、プラズマコラムの中の CF₂ 密度がプラズマコラム外の密度に比べて少ないことを意味しており、CF₂ の総合的な拡散輸送は、プラズマ周辺部からプラズマ中心部に向かう内向きの方向性を持っていることになる。ラジカル密度の分布は、生成と消滅のバラ

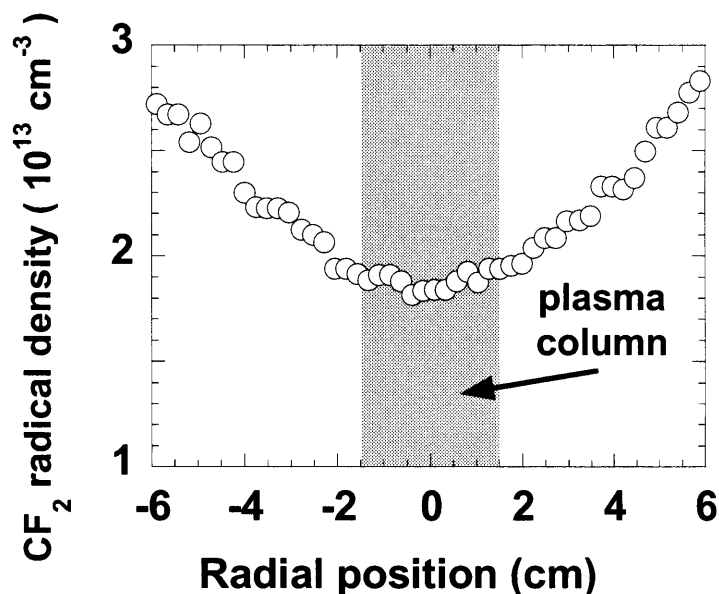


図 2.18 ガス圧力 10 mTorr、rf 電力 100 W の C_4F_8 プラズマ中で観測された CF_2 ラジカル密度の径方向空間分布

ンスによって決定されるので、ホロー型分布は周辺部に CF_2 ラジカルの生成部（ソース）があることになる。これに関しては、周辺部における CF_2 のソースの源が、真空容器壁に堆積したフロロカーボン膜表面へのイオン衝撃に伴う脱離現象にあると考えられる [28–30]。本論文では、プラズマ周辺領域からプラズマ中心方向への拡散による表面生成の度合いを評価しているが、この見積もりは、周辺部における CF_2 の消滅がプラズマコラムにおける消滅と比較して無視できるので、概ね正しいと考えられる [29]。この理由としては、周辺部における電子密度がプラズマ中心部よりも一桁程度小さく、周辺部における 1 eV 程度の電子温度がプラズマ中心部での電子温度と比較して 6 倍ほど小さいからである [21,22]。

図 2.19 では、 $C_4F_8-H_2$ 、 CHF_3-H_2 、 CF_4-H_2 プラズマを対象とした CF_2 密度の径方向の空間密度分布を示した。測定は、いろいろな水素分圧で繰り返し調べ

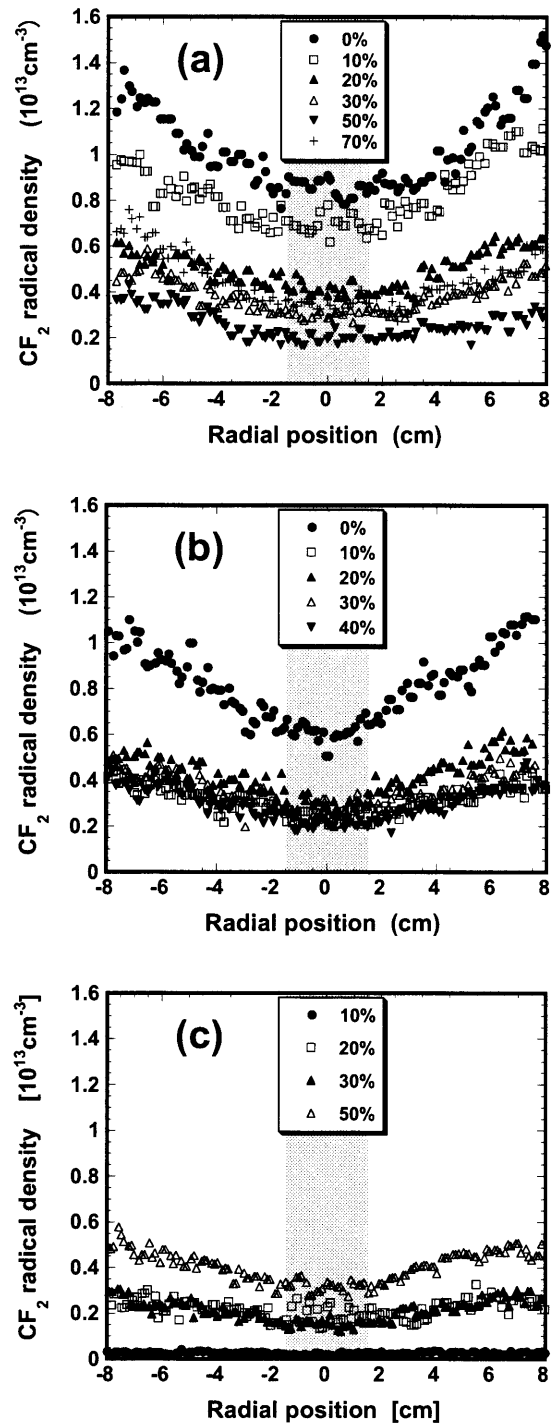


図 2.19 LIF で測定された (a) $\text{C}_4\text{F}_8\text{-H}_2$ 、(b) $\text{CHF}_3\text{-H}_2$ 、(c) $\text{CF}_4\text{-H}_2$ プラズマ中の CF_2 ラジカルの径方向空間密度分布

られた。図に示したように、10%水素添加された $\text{CF}_4\text{-H}_2$ プラズマの場合だけが空間的に平坦な分布をしており、この場合以外は全てホロー型分布となっている。 $\text{C}_4\text{F}_8\text{-H}_2$ 、 $\text{CHF}_3\text{-H}_2$ プラズマでは、水素添加の増加が CF_2 ラジカル密度の減少を招いている。これに対して、 $\text{CF}_4\text{-H}_2$ プラズマ中では、水素添加量を増すにしたがって CF_2 密度が逆に増加する傾向が観測された。

このように求められた空間密度分布から CF_2 ラジカルの内向きの拡散フラックス Γ_{CF_2} を次式の Fick の法則に従って評価した。

$$\Gamma_{\text{CF}_2} = -D \cdot \frac{dn}{dr} \quad (2.15)$$

ここで、密度勾配 dn/dr は、 CF_2 密度の径方向分布から評価された。また、拡散係数 D の精密な測定は、気相がいろいろな反応生成物によって構成されているため困難であった。そこで、簡単のために、 CF_4 プラズマの場合に実験的に決定された拡散係数を用いている [150,151]。

CF_2 に加えて CF ラジカル密度も LIF によって測定した。その結果、 CF ラジカル密度もまた水素添加10%での $\text{CF}_4\text{-H}_2$ プラズマの場合を除いた条件でホロー型分布が確認された。 $\text{C}_4\text{F}_8\text{-H}_2$ での CF ラジカルの絶対密度は CF_2 ラジカル密度と同じオーダーであった。一方、 $\text{CHF}_3\text{-H}_2$ および $\text{CF}_4\text{-H}_2$ プラズマ中の CF ラジカル密度は CF_2 ラジカル密度よりも少なかった。 CF の脱離炭素フラックスは、上述した方法と同じようにして見積もられた。最終的に、以上のようにして見積もられた CF と CF_2 の脱離フラックスの和から脱離する炭素のフラックスを評価した。ここで、 CF_3 のような他の種類の分布や絶対密度を測定していないので、今回の評価には含まれていない。従って、見積もられた脱離炭素フラックスは、フッロカーボン膜から脱離する炭素原子フラックスの下限を与えていることになる。

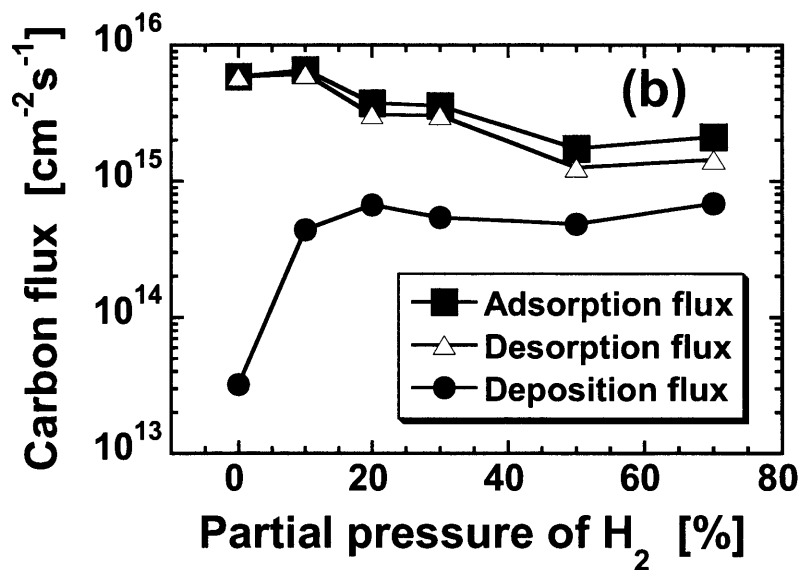
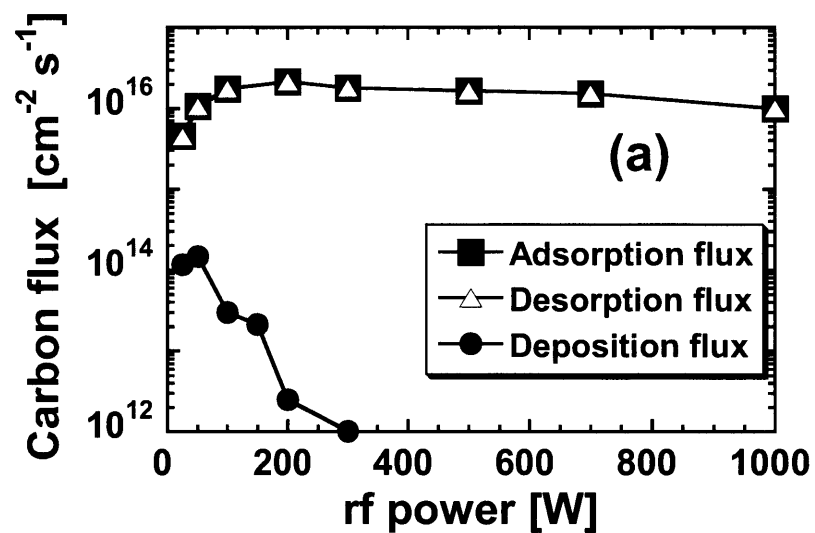


図 2.20 (a)純粋な C₄F₈ プラズマおよび(b)C₄F₈ -H₂プラズマにおける堆積、脱離および吸着炭素フラックス

2.8 表面における炭素フラックスのバランス

第 2.6 節と第 2.7 節でそれぞれ評価された堆積と脱離に寄与する炭素フラックスは、その和のフラックスと共に、図 2.20(a)および 2.20(b)にそれぞれ rf 電力 (C_4F_8 プラズマ) および水素添加量 ($C_4F_8-H_2$ プラズマ) をパラメータにして示されている。ここで、両フラックスの和として示されたフラックスは、容器壁方向へ向かう吸着炭素フラックスとして評価されている。図 2.20(a)で示したように、純粋な C_4F_8 プラズマ中では、脱離炭素フラックスが堆積炭素フラックスよりも遥かに高くなっている。言い換えると、吸着炭素フラックスは、フロロカーボン膜の成長にほとんど寄与していないで、気相中へとそのまま逆戻りしていることが明白である。一方、水素添加プラズマでは、脱離フラックスが水素添加量を増やすに伴って減少しているが、逆に堆積フラックスは、増加する傾向が観測されている。この結果として、堆積フラックスは、脱離フラックスと同程度になっているのがわかった。フロロカーボン膜からの CF および CF_2 の脱離フラックスは正イオンの衝撃によって誘起されているが [29,30]、図 2.20(b)は、100 W の固定された rf パワーで得られているので、イオンの衝撃の程度は変化していないと推測した。従って、脱離フラックスの減少は、フロロカーボン膜の特性の変化が原因であると思われる。また、脱離フラックスの減少は、部分的には堆積フラックスにおける増加に寄与していると考えられる。堆積フラックスは、脱離フラックスと吸着フラックスのバランスで決定されるからである。しかしながら、水素添加が 10% の時に見られる堆積フラックスの急激な増加は、脱離フラックスの変化と一致していない。従って、水素 10% 添加のときは堆積フラックスにおける増加に対する他の理由があるのかもしれない。例えば、フロロカーボン膜の前駆体である粒子種における変化であると予想できる。

2.9 堆積膜構造と脱離炭素フラックスの相関

前節では、プラズマ中の気相と表面との間でやり取りされる炭素フラックスの実効的流れを解明した。ここでは、どのような構造の膜表面において脱離炭素フラックスが多いのかを明らかにしている。図 2.21 では水素添加量をパラメータとして、堆積膜からの脱離炭素フラックスを CF および CF₂ ラジカル脱離フラックスの和として表示している。前節でも述べたが、CF および CF₂ の表面生成は、フロロカーボン膜への正イオン照射の衝撃によって誘起されている [29,30]。図では固定された 100W の rf 電力で得られているので、イオン照射の度合いは、ほとんど変化していないと思われる。故に、表面生成の変化は、フロロカーボン膜の特性の変化に帰していると考えられる。図 2.11–2.13 と図 2.21 を見比べると、表面生成の度合いと、支配的な化学構造の間に明らかな相関が見られる。即ち、図 2.21 で示されたように、内向きの拡散フラックスが、 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ よりも高いときには、その支配的な化学結合種は C₄F₈–H₂、CHF₃–H₂ プラズマの場合の –CF₂ となっている。C₄F₈–H₂、CHF₃–H₂ プラズマにおいて水素添加量が増加されたとき、内向きの拡散フラックスは、図に示された $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ から $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の範囲にある。このとき、支配的な結合は –CF 結合である。更に水素添加量が増加したときには、 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ よりも少ないフラックスとなり、–C–CF_x 結合が支配的な膜と関連付けられる。一方、CF₄–H₂ プラズマでの水素添加における増加は、内向きの拡散フラックスの増加に結びついている。それは、水素添加約 18% を境とする –C–C 結合から –C–CF_x 結合への変化と一致している。以上に述べたように、分析結果は、表面生成の度合いがフロロカーボン膜の支配的な化学結合と関連付けられることを明らかにした。そして、最も多い表面生成は、堆積膜が支配的に –CF₂ 化学結合を有しているときであることを示している。この相関は、三種類の異なる導入ガスがこの実験で使われたにもかかわらず満たされていることは注目に値する。付加的に、図 2.14 と図 2.21 を比べることにより、

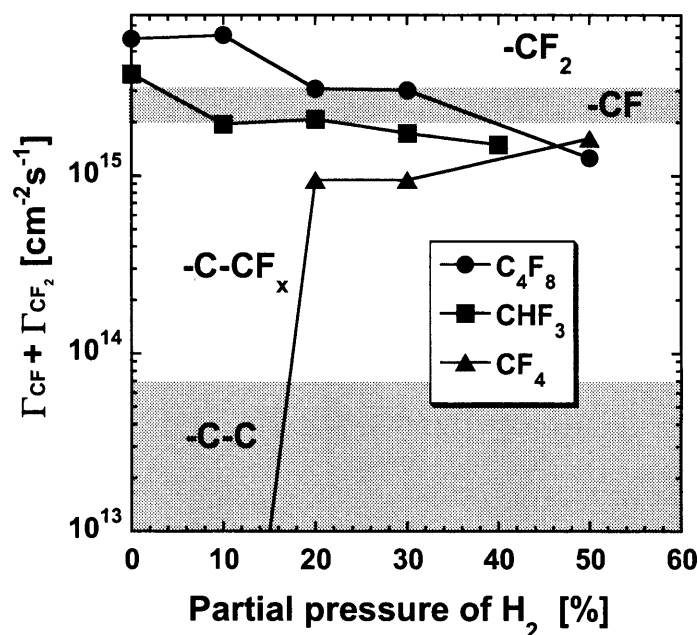


図 2.21 水素添加量を関数とした CF および CF₂ 脱離フラックスの和

フッ素を豊富に含んだフロロカーボン膜が CF_x ラジカルの豊富な生成に対する源であるということがわかる。実際のプラズマプロセスツールでは、CF_x ラジカルの表面生成が、再現性のあるエッチングを行うには厄介な問題となっている。本実験結果によると、表面生成を最小に抑えるための方法は、真空容器壁の温度を加熱により上昇させることも一つの選択種であると思われる。加熱された真空容器壁に堆積したフロロカーボン膜は、カーボンリッチになると報告されている [8]。故に、このときに CF_x ラジカルの表面生成をかなり抑えることが出来るという結果が導き出される。最後に、サンプル膜への酸素原子混入の影響について簡単に述べる。これは、CF_x ラジカルの表面生成によって作られるダングリング bond がプラズマ実験装置から XPS 測定装置までの輸送の間に大気にさらされるために酸素原子によって結合されることに因る。しかしながら、結果として XPS O1s スペクトルの積分された強度から評価された酸素原子の含有量は、平均的に 5%程度であった。ゆえに、酸素原子の組成と、表面生成の度合いの間には、

明らかな相関はないと考えている。

2.10 まとめ

第2章では、フロロカーボンプラズマ中の真空容器壁表面で起こるラジカルの生成・消滅過程に焦点を絞ってプラズマ・表面相互作用を議論した。以下に本章で明らかにしたことを述べる。

- ① 堆積膜に対する分析手法として、これまでに報告されたことがないCI質量分析法やEI質量分析法を用いるとともに、FTIRおよびSEMを用いて膜の分析を行った。その結果、純粋なC₄F₈プラズマによって生成されたフロロカーボン膜では、CF₃(CF₂)_n、CF(CF₂)_mおよび-CF₂CF(CF₃)-が膜の基本構造であり、フロロカーボン膜中の分子質量数は、1100よりも大きくなることをはじめて明らかにした。一方、C₄F₈に水素を添加した場合には、膜の中に炭素が多く含まれる架橋構造が進行し、CF₂、CH₂、CFHとなる基本構造を有している。
- ② 放電ガスとして、C₄F₈、CHF₃およびCF₄を用いた場合に水素添加が堆積膜に与える影響についてXPSを用いて調べた。堆積速度は、水素を添加した場合に大きく増加した。また、膜中の支配的な結合種は、C₄F₈、CHF₃プラズマ中では水素添加に伴い-CF₂結合から-C-CF_x結合へと変化した。CF₄を用いた場合には-C-C結合から-C-CF_x結合へと変化した。更に、分析結果を用いて膜の堆積に寄与する堆積炭素フラックスを評価した。
- ③ フロロカーボンプラズマ中のラジカル密度の空間分布をレーザー誘起蛍光法によって調べ、その密度分布の傾斜から真空容器壁表面で生成されたラジカルのプラズマ中心部に向かう脱離炭素フラックスを評価した。また、見積もられた堆積炭素フラックスと脱離炭素フラックスから、表面と気相との間でやり取りされる炭素フラックスの実効的流れをはじめて明らかに

した。即ち、純粋な C_4F_8 プラズマ中では、吸着炭素フラックスが、容器壁に堆積するフロロカーボン膜の成長にはほとんど寄与していないで、気相へとほとんど逆戻りしていることを解明した。また、 C_4F_8 プラズマ中への水素の添加は、フロロカーボン膜をカーボンリッチな膜へと変化させ、前駆体の変化が原因と考えられる堆積炭素フラックスの増加を引き起こすことを明らかにした。

- ④ 加えて、堆積膜からの脱離フラックスと XPS で調べられたフロロカーボン膜の特性を比較することにより、 CF_x ラジカルの表面生成に関する相関が見出された。表面生成の度合いは、親ガスの種類によっては決定されず、フロロカーボン膜の支配的な化学結合によって決定された。最も多くの表面生成は、支配的な化学結合が CF_2 のときに生じており、 $-CF_2$ から $-C-CF_x$ や $-C-C$ への支配的な結合種の変化が表面生成の減少を引き起こすことを明らかにした。

第3章

ビーム照射法によるフロロカーボン エッチング反応の研究

フロロカーボンガスの放電で得られるフロロカーボンプラズマは、現在、半導体製造におけるエッチングプロセスやプラズマ容器のクリーニングプロセス等に用いられている。本章は、主として酸化シリコン (SiO_2) のエッチングプロセスにおけるフロロカーボン分子のエッチング表面反応への寄与に注目する。実際のプロセスでは、多種類の粒子がそれぞれに影響を及ぼし合ってその反応過程は複雑となる。一方、ビーム照射法では限られた粒子を決められたエネルギーで表面に照射することにより、個々の粒子がプラズマ中で果たす役割について調べることが可能となる。そこで、本研究では、ビーム照射法を用いて SiO_2/Si 基板上で起こる放電ガス分子によるエッチング現象を調べる。次節では、本研究で用いたビーム照射表面分析装置の概略について述べる。また、第3.2節および第3.3節では、フロロカーボン分子とアルゴンイオンの同時照射およびフロロカーボン分子の単独照射を行った際の表面反応過程について議論する。更に、実プロセスのエッチングプロセスにフロロカーボン分子が直接的に及ぼす影響について第3.4節で言及する。

3.1 ビーム照射表面反応分析装置の概要

本節で述べる表面反応分析装置はこれまでに CF_x ラジカル及びイオンと SiO_2/Si の表面過程の研究に用いられてきた [69,74,152]。本研究では、これを分子に拡張し、選択された中性ガス、中性ラジカルあるいはイオンなどがコントロールされた入射フラックスおよび入射エネルギーで SiO_2/Si 基板に照射される。

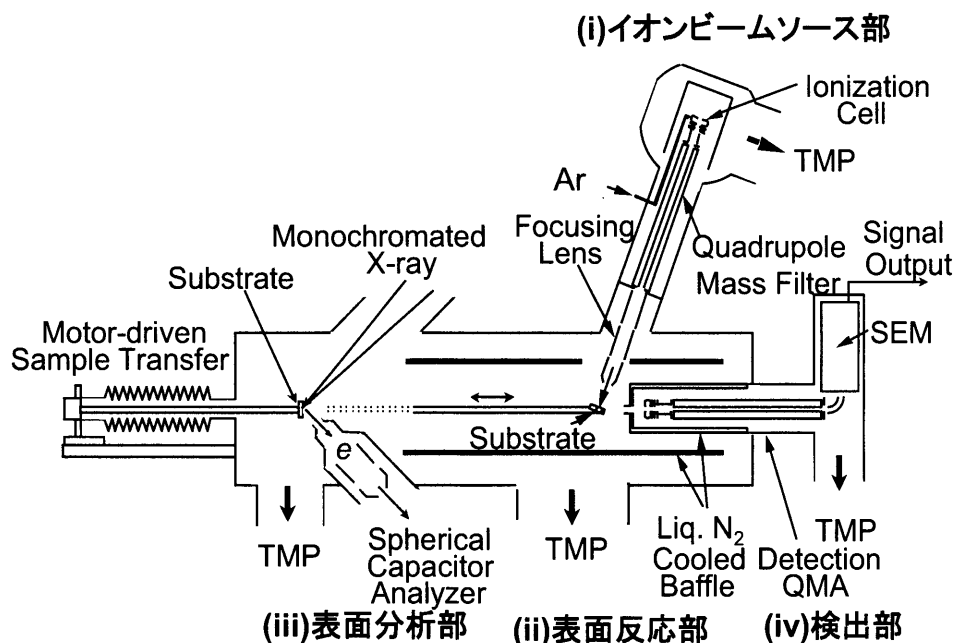


図 3.1 表面反応解析装置の概略

そして、表面の物理化学的な状態変化をその場観察することにより、表面に照射された粒子と表面との間の反応過程を分析している。装置は図3.1に示すように、概して4つの部分から構成されている。すなわち、(i) 基板に入射するための選択されたイオンを生成するイオンビームソース部、(ii) 基板を配置した表面反応部、(iii) 基板の表面状態をその場観測する X 線光電子分光装置 (XPS: x-ray Photoelectron Spectroscopy) を備え付けた表面分析部、および (iv) 基板表面において生成されたラジカルやイオンを測定する検出部である。これらの各部分の真空排気には、200 l/s、1600 l/s、800 l/s および 60 l/s のターボ分子ポンプが用いられている。更に、液体窒素冷却された二つのトラップが設けられており、真空到達度は $\sim 1 \times 10^{-9}$ Torr となっている。イオンビームソース部には四重極質量分析器 (Quadrupole Mass Analyzer; QMA) が設置されており、イオン種の生成・選択・加速に利用されている。本研究では、QMA のイオン化室にアルゴンガスを導入

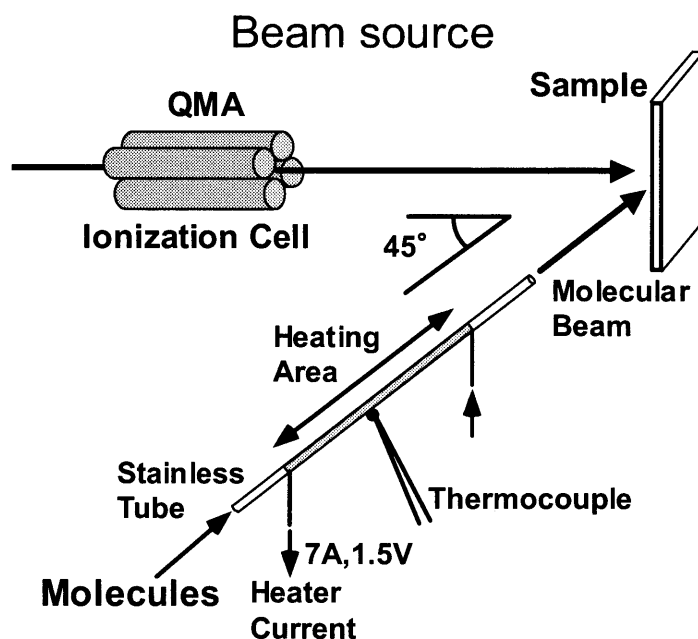


図 3.2 ビーム照射の概略図

し、70 eV のエネルギーを有する電子ビームにより電離し、Ar イオンを生成している。このイオンは QMA の四重極マスフィルタへ導かれ、そこで一価アルゴンイオンだけが選択されている。イオンビームのエネルギーは、イオンビームソース部全体および基板を接地に対して正および負にそれぞれバイアスすることにより、50~900 eV まで制御が可能となっている。選択および加速されたイオンは静電レンズによって基板表面上に集束される。基板表面に入射するイオンビームの直径は 3 mm 程度まで絞られており、このときのイオンビーム電流は、QMA に設置されている高感度電流計を利用して測定した。エネルギーが 400 eV の場合には、約 150 nA の電流が検出された。また、アルゴンイオンフラックス密度は、ビームの中心部における直径約 1 mm の範囲内の平均的なフラックス密度によって決定されている [152]。表面反応部では、直線導入機によって搬送されたサンプル基板表面にイオンが照射される。本研究にはサンプル基板として、シリコン（基板 20 mm×20 mm×0.7mm）上に熱酸化によって形成された厚さ 200 Å のシリ

コン酸化膜を用いている。基板表面はアセトンによる超音波洗浄を行った後、装置内に導入して、Ar イオンビームにより表面処理が施されている。また、回転導入機構を用いて、イオンビームに対する基板角度を変え、イオンビームの基板への入射角度を変化させることができるが、本研究では基板角度をイオンビームに対して垂直とした。

図 3.2 には、ビーム照射の配置に関する概略が示されている。フロロカーボン分子は基板に対して 45 度の角度で、基板表面から 18 mm 離れたところに設置された内径 1 mm のステンレス製のパイプから照射されている。フロロカーボンガス分子としては、 CF_4 、 C_4F_8 、 C_5F_8 を用いた。また、フロロカーボンプラズマ中に最も豊富に存在していると考えられる CF_2 ラジカルの照射実験も行った。 CF_2 ラジカルは、 $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ (Hexafluoropropylene oxide) を約 150°C 以上に加熱すると解離生成されることが知られている [153–158]。本研究では、図 3.2 に示された分子導入用のステンレスパイプを約 500°C (パイプ表面の測定値) に加熱した時に、 CF_2 が生成されていることを検出部の QMA で確認している。このときの加熱用電流は 7 A (1.5 V) であった。分子ビームのフラックスは、絶対圧真空計 (スピニングローター) とマスフローコントローラを用いることで較正された BA 真空計の値より算出している [152]。本研究では、フロロカーボン分子とアルゴンイオンのフラックス比を 0.1 から 280 まで変化をさせて測定を行った。表面反応部でイオンビーム照射された基板は、モータードライブにより表面分析部まで輸送され、*in-situ* XPS 測定が行われる。XPS には、Physical Electronics 社製の 50-096 X-Ray Source を用いた。この X 線源は単色化されており、アルミニウムの $\text{K}\alpha$ 線 (1486.6 eV) を分析に使用した。このため、観測スペクトルには、X 線サテライトがなく半値幅を小さくできるためケミカルシフトの解析には有利である。スペクトルの解析には、専用のソフトを使用した。スペクトルの波形を分離する必要がある場合には、ガウス型分布でフィッティングすることにより

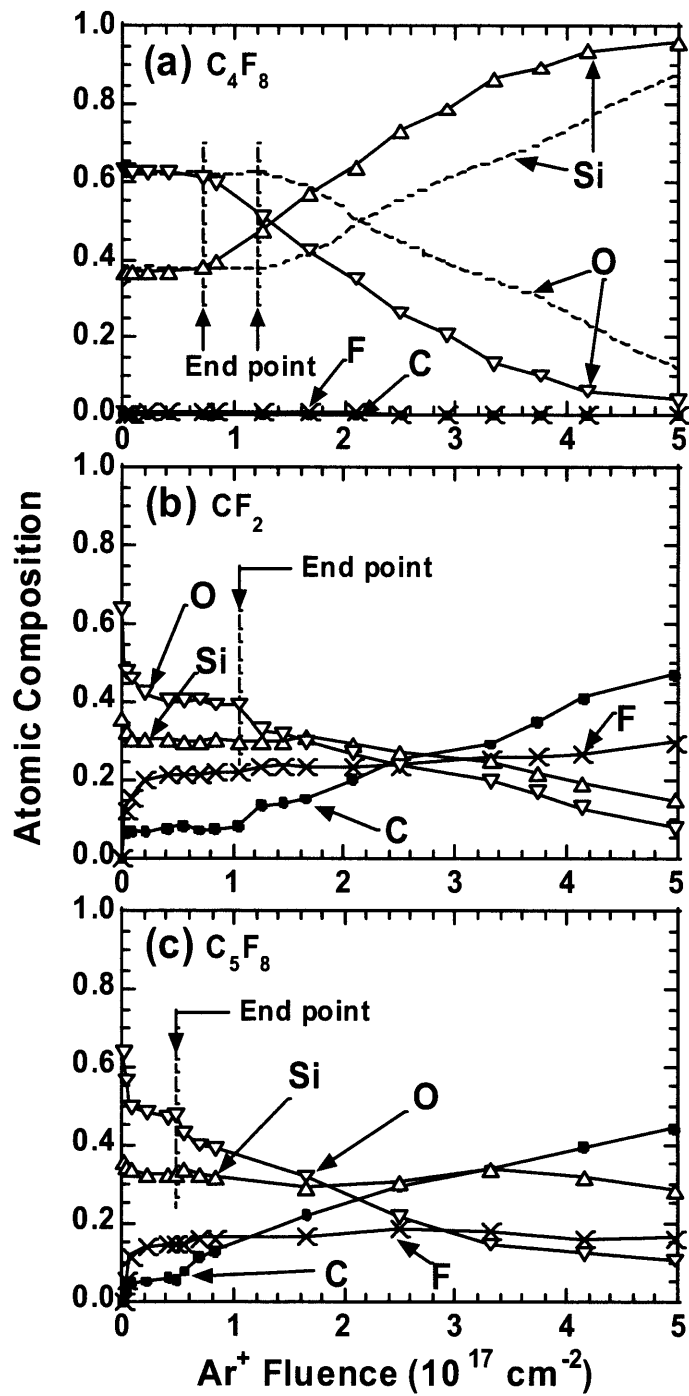


図 3.3 (a) C_4F_8/Ar^+ 、(b) CF_2/Ar^+ 、(c) C_5F_8/Ar^+ 同時照射下でのアルゴンイオンフルエンスによる表面元素含有量の変化 ($R = 2.5, E = 400 \text{ eV}$)

通常の波形分離手法に従った [159]。SiO₂ に対する光電子の脱出距離（非弾性平均自由行程）、即ち、表面からの平均的な測定範囲は、約 3 nm となっている [160]。

3.2 フロロカーボン分子とアルゴンイオンの同時照射

3.2.1 SiO₂/Si 表面のエッチング過程

本節では、フロロカーボンとイオンが同時照射された際に SiO₂ 表面で起こるエッチング反応過程について述べる。まず最初に、アルゴンイオンをエネルギー $E = 400$ eV に固定して、CF₄、C₄F₈ または C₅F₈ ガス分子とアルゴンイオンを同時に SiO₂ 表面に照射した場合の表面反応の変化を *in-situ* XPS 測定によって調べた。また、これらの結果と CF₂ ラジカル/アルゴンイオン同時照射の場合との比較も行った。図 3.3(a)–(c) はそれぞれ C₄F₈/Ar⁺、CF₂/Ar⁺、C₅F₈/Ar⁺ の同時照射下における SiO₂ サンプルの表面元素組成の変化をアルゴンイオンフルエンスの関数として示している。ここで、フルエンスはフラックスに照射時間を乗じたもので、単位面積当たりの全照射量を示す。なお、フロロカーボン分子の Ar イオンに対するフラックス比 (R) は 2.5 に固定をして行った。図中の破線は、SiO₂ 表面にフロロカーボン分子の照射を行わず Ar イオンだけの物理的なスパッタリングが行われているときの Si と O の元素組成の変化を示している。図に示したように、フルエンスがある値になったときから、Si の増加および O の減少が始まっている。これは、イオンビームの中心部においてサンプルとして用いた厚さ 20 nm の SiO₂ 層のエッチングが終了し (エンドポイント)、その後シリコン基板表面だけを残すことになることを意味している。このエンドポイントがシャープには現れないのは、サンプル表面においてイオンフラックスが分布をもつためである。すなわち、静電レンズで絞られた Ar イオンビームは、その強度が空間的に均一ではなく、XPS 測定の深さ範囲内に O と Si が分布して存在しているからである。

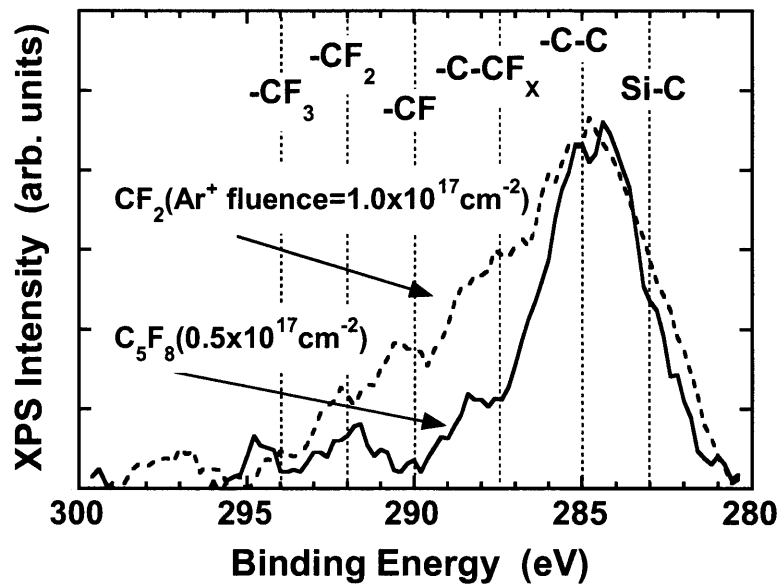


図 3.4 CF_2/Ar^+ (Ar^+ フルエンス : $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) および $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}^+$ (Ar^+ フルエンス : $0.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) 同時照射下での SiO_2 表面上の XPS C1s スペクトル

$\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}^+$ の同時照射の場合には、ビーム照射後、表面の O と Si の含有量は、Ar イオンフルエンスが約 $0.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ まで、O/Si 元素比は 2 の値をほとんど維持しており、この時点で厚さ 20 nm の SiO_2 層がほぼエッチングされている。即ち、物理スパッタリングの場合と同様にエンドポイントを境として、シリコン基板層が O の減少および Si の増加が現れている。このエンドポイントが SiO_2 エッチングの終了を表していることは、後で示す図 3.6(a)–3.6(b) によって、より明らかになる。ここで注目すべき点は、このエンドポイントまでの Ar イオンフルエンスが、純粋な Ar イオンによる物理スパッタリングの場合よりも少ないという点にある。即ち、 SiO_2 エッチングにおける C_4F_8 分子照射の効果を示唆している。

図 3.3(b) と 3.3(c) にそれぞれ示した CF_2/Ar^+ と $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}^+$ の場合には、図 3.3(a) の C_4F_8 の場合と比較して表面の元素組成の変化がより顕著になっているのがわかる。すなわち、ビーム照射後、直ちに、O の減少が F と C の増加と共に現れている。これは、 SiO_2 のエッチングだけでなく、同時にフッロカーボン層の堆

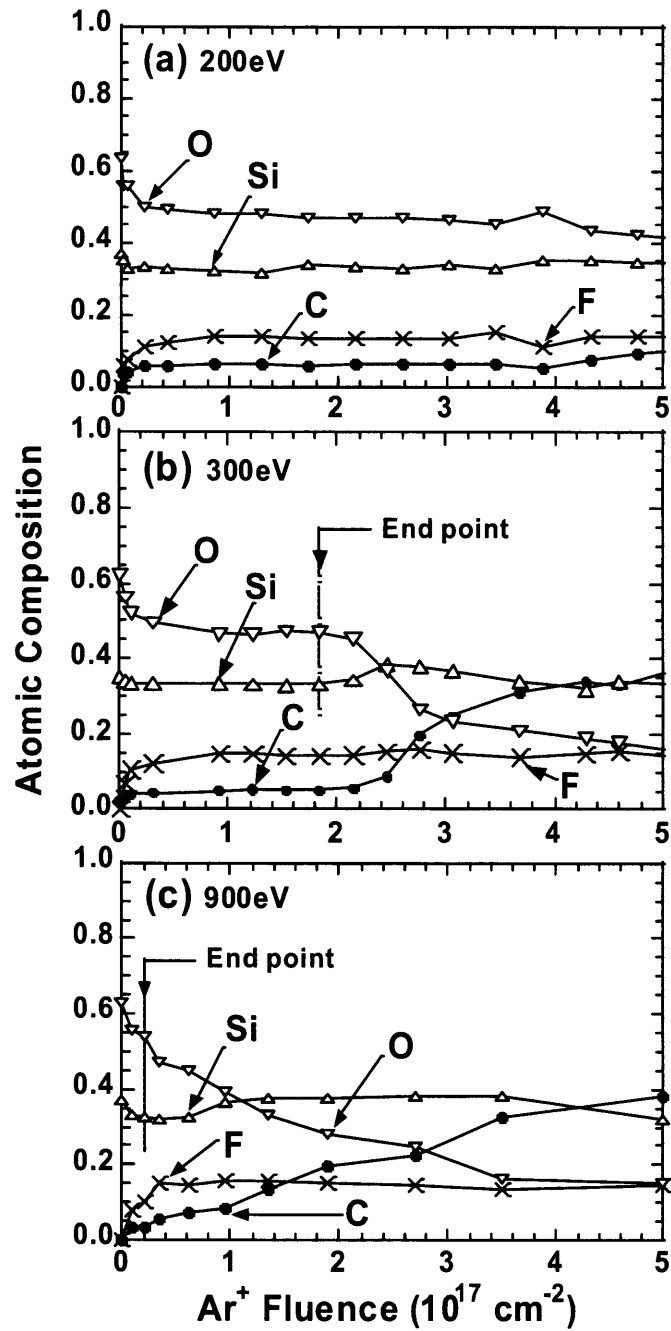


図 3.5 照射イオンエネルギーが、(a)200 eV, (b)300 eV, (c)900 eV のときの C₃F₈/Ar⁺ 同時照射における SiO₂/Si 表面の原子含有量の変化 (R = 2.5)

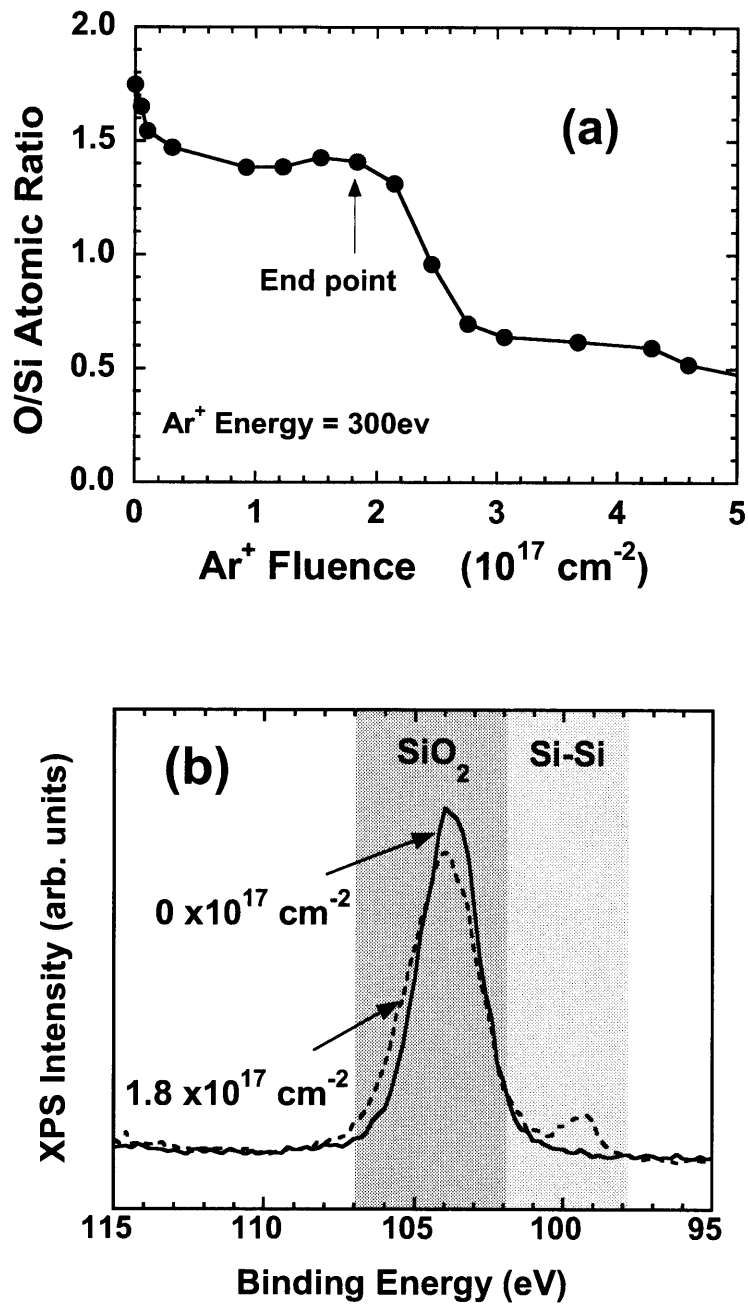


図 3.6 (a)XPS で測定された SiO₂ 表面上の O/Si 元素比, (b)XPS Si_{2p} スペクトルの Ar イオン照射に伴う変化 ($E = 300$ eV、 $R=2.5$)

積およびフロロシリル (SiF_x) 層の形成が表面において起こっている証拠である。一方、 SiO_2 層を取り除いた後 (すなわち、 C_5F_8 では $0.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 、 CF_2 では $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) の Ar イオンフルエンスにおいては C の急激な増加が見られており、カーボン層厚さの増加が予想される。 $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}^+$ 同時照射では、 C_5F_8 分子それ自身が化学的に安定であるにもかかわらず、ラジカルである CF_2 の場合と同様に、表面にフロロカーボン層を形成している。更に、エンドポイントに到達するまでの Ar イオンフルエンスは、 CF_2/Ar^+ の場合よりも少ない。これは、 C_5F_8 分子が Ar イオン照射下において、 CF_2 ラジカルのように表面上にフロロカーボン層を形成する高い化学的反応性を持っている証である。加えて、 SiO_2/Si 選択エッチングにおけるシリコン基板上へのフロロカーボン層堆積の重要性を考慮すると、Ar イオン入射下の C_5F_8 照射ではプラズマ実験と同様に SiO_2/Si 高選択エッチングの可能性があると考えられる。図 3.4 は、 CF_2/Ar^+ と $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}^+$ の同時入射のエンドポイントにおけるフロロカーボン層の $\text{C}1s$ の XPS スペクトルを比較している。図中の破線は、各結合種の化学シフトのピーク値を示している。 CF_2 の場合には、287 eV から 294 eV の結合エネルギーにおいてフッ素に関連付けられる多くの炭素ピークが観測されている。これは、フロロカーボン層がフッ素リッチであることを示唆している。一方、 C_5F_8 の場合のフロロカーボン層は、図 3.4 で見られるように、 CF_2 の場合と比較して含まれているフッ素量がより少ない。この一つの要因として、例えば、 CF_2 の元素組成比 F/C が 2 であるのに対して、 C_5F_8 では 1.6 と小さいことが考えられる。

次に、エッチングのイオンエネルギー依存性について考察した。図 3.5 は、200 から 900 eV までの異なるイオン入射エネルギーで、 $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}^+$ 同時照射した場合の表面元素組成の振る舞いを Ar イオンフルエンスのパラメータとして示している。このとき、フラックス比 R は 2.5 に固定されている。図 3.5(a) で示された $E = 200$ eV の入射エネルギーのとき、表面元素組成は、 $0.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ よりも少ない Ar イ

オンフルエンスにおける初期的な C と F の増加および O の減少を示した後、ほとんど一定となっている。しかしながら、図 3.3 で示したエンドポイントに見られるような元素組成の変化は、ビーム照射を $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ のイオンフルエンスまで続けても観測できなかった。これは一見、 SiO_2 エッチングが進行していないように見受けられるが、C がイオンフルエンスと共に増加していないことを考慮すると、これは SiO_2 エッチングが進行していないのではなく、連続的な SiO_2 エッチングが非常に低いエッチングレートでゆっくり起こり続けていると考えられる。対照的に、図 3.5(b) で示された $E = 300 \text{ eV}$ の入射エネルギーでは、明らかな表面反応による SiO_2 エッチングの完了が見られる。すなわち、照射直後の表面組成変化の後、エッチング中は各元素ともほぼ一定値となっているが、その後再び O の減少と C の増加が観測されている。このエンドポイントにおける O/Si 元素比および XPS Si2p スペクトルからは SiO_2 エッチング終了を確認することができる。即ち、図 3.6(a)–(b) に示したように O/Si 元素比がこのポイントを境にして減少を始める。更に、下地の Si 基板である Si–Si 結合の XPS ピークが観測され始める。また、このエンドポイントの Ar イオンフルエンス ($1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) は、 $E = 400 \text{ eV}$ (図 3.3(c)) の場合よりも大きい値を示している。このような一連の表面元素組成変化は、図 3.5(c) で示した $E = 900 \text{ eV}$ の場合には、エッチングスピードが非常に速いため、ビーム入射後に直ちに生じている。即ち、エンドポイントが僅か $0.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ のイオンフルエンスで一連の反応 (表面フッ化および O の減少) が始まっている。以上述べたように、 $E = 300 \text{ eV}$ 以上のアルゴンイオン入射エネルギーでは、 SiO_2 膜のエッチング中に常にフロロカーボン層の存在が認められる。この層は Si 基板のエッチングを抑制する働きをすることから、 300 eV 以上の入射エネルギーにおける $\text{C}_3\text{F}_8/\text{Ar}^+$ 同時照射によって SiO_2/Si 選択エッチングが可能であることが予想される。

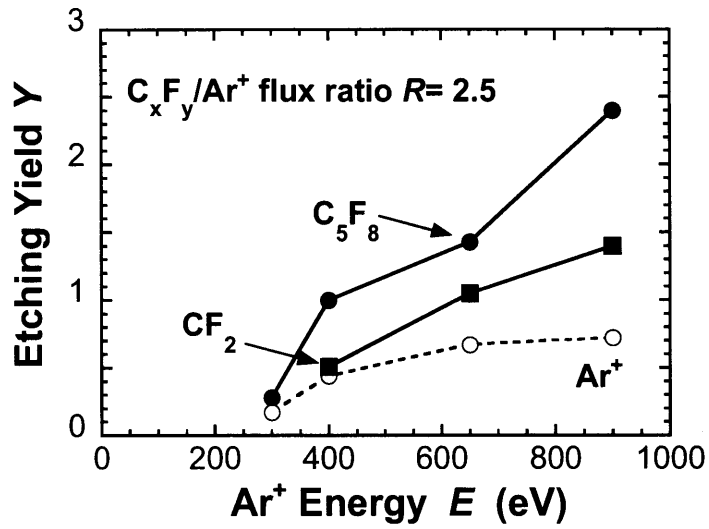


図3.7 C_xF_y/Ar⁺同時照射下におけるSiO₂エッチングイールドのイオンエネルギー依存性

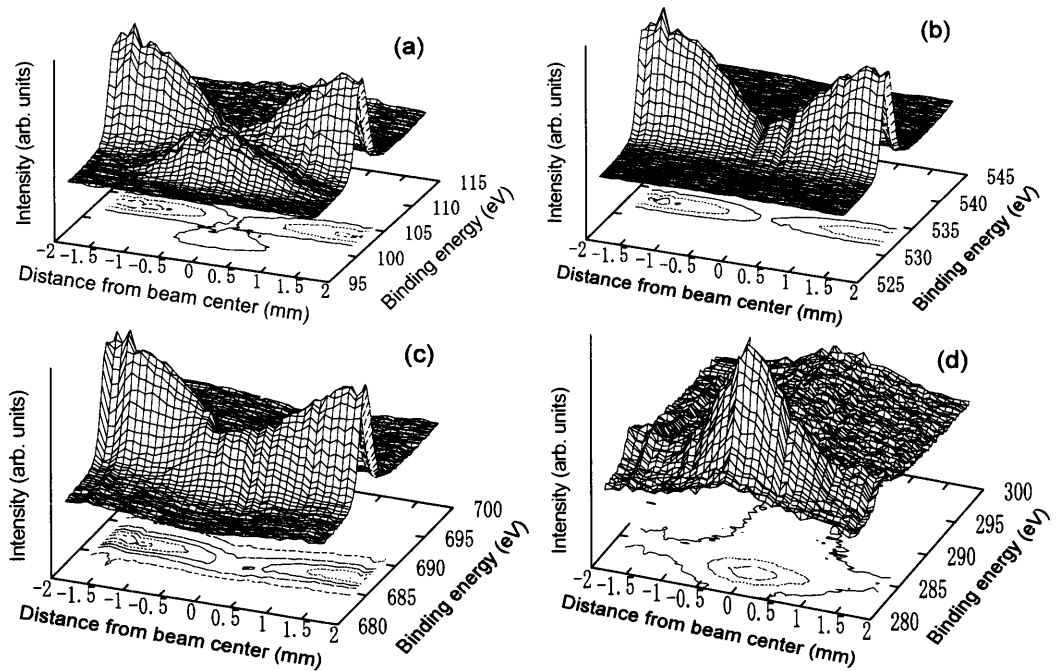


図3.8 ビーム中心からの距離によるXPS (a)Si2p, (b)O1s, (c)F1s, (d)Cl1s スペクトル空間分布

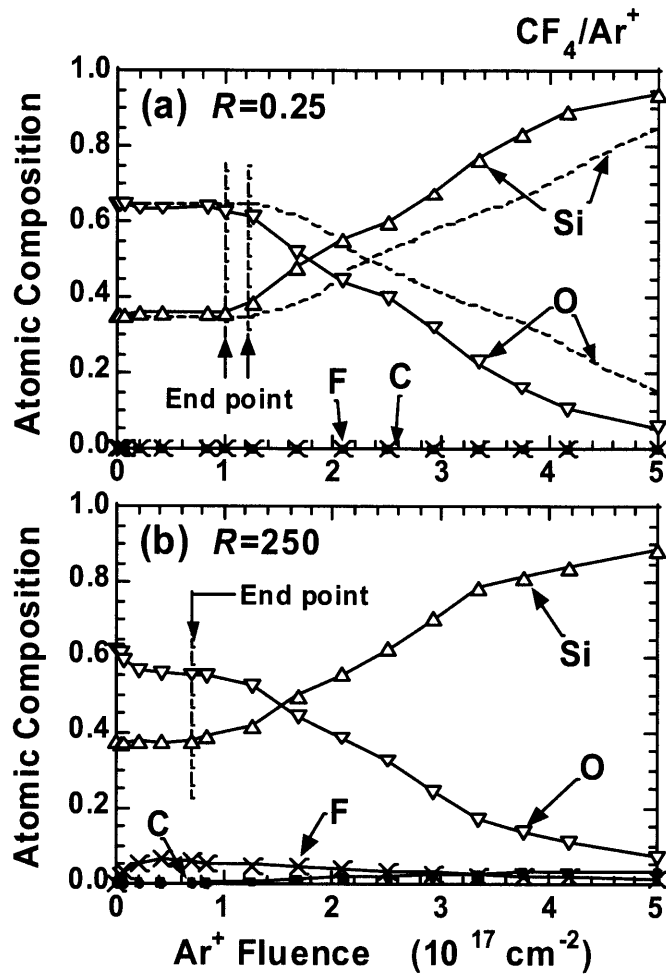


図 3.9 CF_4/Ar^+ 同時照射下における XPS による表面元素組成の変化
 (a) $R = 0.25$, (b) $R = 250$ ($E = 400$ eV)

図 3.7 では、フラックス比 $R = 2.5$ とし、Ar イオンエネルギーを変化させて $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}^+$ と CF_2/Ar^+ の同時照射を行った場合の SiO_2 エッチングイールドをまとめている。ここで、エッチングイールド Y は、 $Y = (\text{SiO}_2 \text{ の数密度}) \times (\text{SiO}_2 \text{ の膜厚}) \div (\text{エンドポイントまでの Ar イオンフルエンス})$ によって評価した。参考のため、Ar イオンだけによる物理的なスパッタリングの結果を同図に破線で示す。 CF_2 および C_5F_8 を用いた場合のエッチングイールドは、それぞれ 300 および 400 eV

以上において Ar イオンエネルギーと共に単調に増加している。特に、 C_5F_8/Ar^+ 同時入射の場合には、900 eV の Ar 入射エネルギーにおいて 2.4 の高いエッチングイールドの値が得られている。この値は、物理スパッタリングおよび CF_2/Ar^+ 同時照射と比較してそれぞれ約 3 倍及び約 1.5 倍となっている。

次に、エッチングのフラックス比 R 依存性について考察する。これまでも示したように Ar イオンビームは、その最大フラックスがビーム中心部にある。故に、フラックス比 R はビーム中心からの距離と共に増加することになる。なぜならば、分子のフラックスがイオンビームの全領域に亘ってほとんど一定だからである。このフラックス比 R の空間的な変化のために、XPS 測定で得られるスペクトルもまた空間的な位置に応じて変化すると予想される。そこで、 C_5F_8 を用いた場合について XPS スペクトルの空間的な変化を測定した (図 3.8)。ここに、同図(a)~(d)はそれぞれ、Si2p、O1s、F1s、C1s の XPS スペクトルのビーム中心からの距離に沿った空間変化を示している。測定条件は、Ar イオンエネルギー、フルエンスおよび C_5F_8 分子ビームのフルエンスがそれぞれ 400 eV、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ および $1.25 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ であった。図 3.8(a)の Si2p スペクトルでは、結合エネルギー 103.3 eV の Si-O 結合がビーム中心部で消滅すると共に 99.3 eV の Si-Si 結合が出現している。また、同図(b)の O1s スペクトルでは、ビーム中心部で O の消滅が観測できる。この結果は、Si2p の結果と良く一致しており、 SiO_2 膜がエッチングされて消滅したことを示している。更に、同図(c)~(d) では、表面上のフロロカーボン層の空間変化がみられる。ビーム中心部に見られる C の増加や F の減少は、中心部での SiO_2 エッチング終了後、カーボンリッチ層が堆積されたことを意味している。一方、ビーム中心とは対比的に、周辺領域では、フッ素リッチなフロロカーボン層の堆積を示しており、表面では引き続き SiO_2 エッチングが進行していることを示している。従って、周辺部領域におけるエッチングレートの減少は、フラックス比 R の増大あるいは Ar^+ エネルギーの減少に因る

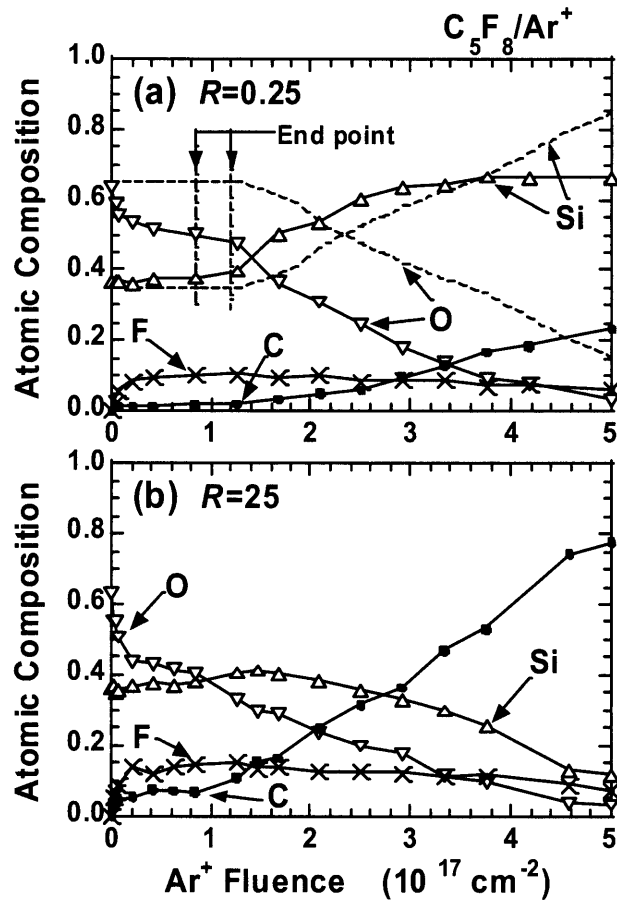


図 3.10 C_5F_8/Ar^+ 同時照射下における XPS による表面元素組成の変化
 (a) $R = 0.25$, (b) $R = 25$ ($E = 400$ eV)

と考えられる。

次に、イオンのフラックスが一定であるビーム中心部において、分子のフラックスを変化させた場合の結果について考察する。図 3.9 は、 CF_4 とアルゴンイオン同時照射下においてフラックス比 $R = 0.25$ と 250 の場合の表面元素組成のフルエンス依存性を示している。なお、図中の破線は、物理スパッタリングによる Si と O の変化を示している。エッチングのエンドポイントは、 $R = 250$ の場合の方がより小さいイオンフルエンス方向へシフトを示した。つまり、エンドポイントフルエンスは、 $R = 0.25$ での約 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ から $R = 250$ での $0.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$

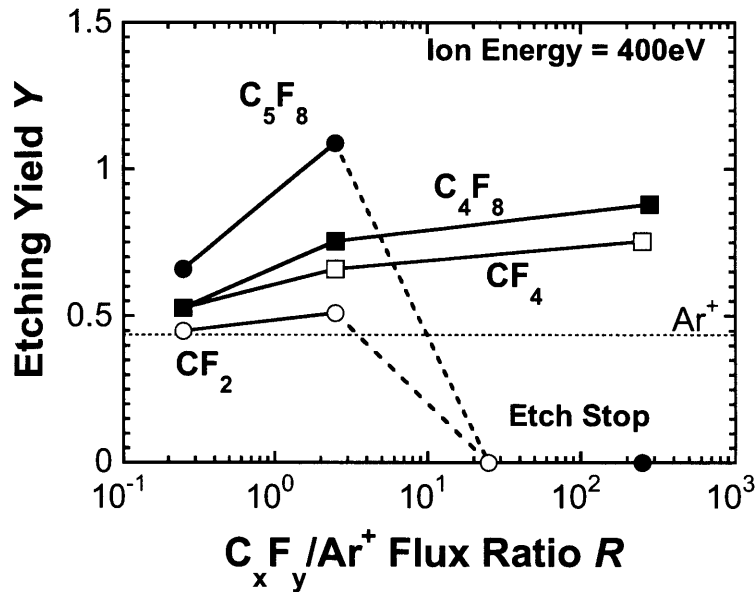


図 3.11 SiO₂エッチングイールドのフラックス比 R 依存性 ($E = 400 \text{ eV}$)

に減少している。後に示されるように、この違いは、エッチングイールドに換算して 0.53 から 0.75 に増加することに相当している。また、SiO₂エッチング表面上での C はフラックス比 R にかかわらずほとんど観測されなかった。しかしながら、フッ素 F に関しては、 $R = 0.25$ ではほとんど無視できる程度であるが、 $R = 250$ の場合には表面上で約 6%の含有量が観測された。なお、同様な実験を、 C_4F_8/Ar^+ 同時照射においても行ったところ、F と C は $R = 0.25$ では非常に低い含有量であったが、 $R = 280$ においてはそれぞれ、約 10%と 2%にまで増加した。CF₄ や C₄F₈ の結果に対して、C₅F₈ では図 3.10 に示すような表面元素組成の顕著な変化が観測された。 $R = 0.25$ の低いフラックス比においても F だけでなく明らかに C も SiO₂エッチング表面上に見られる。しかも、 $R = 25$ までのフラックス比の増加に対して、フロロカーボン層の堆積はより増大することが確認された。更に、 $R = 25$ かつ Ar イオンフルエンスが $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 以上の場合は、Si と O の双方の減少と、C の劇的な増加が共に観測されている。この現象は、照射初期時に見ら

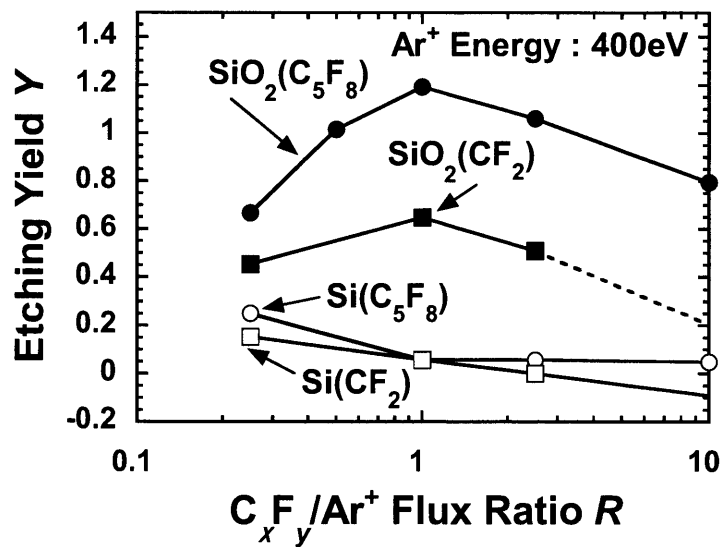


図 3.12 C_5F_8/Ar^+ および CF_2/Ar^+ 同時照射による SiO_2 および Si エッチングイールドのフラックス比 R 依存性 ($E = 400$ eV)

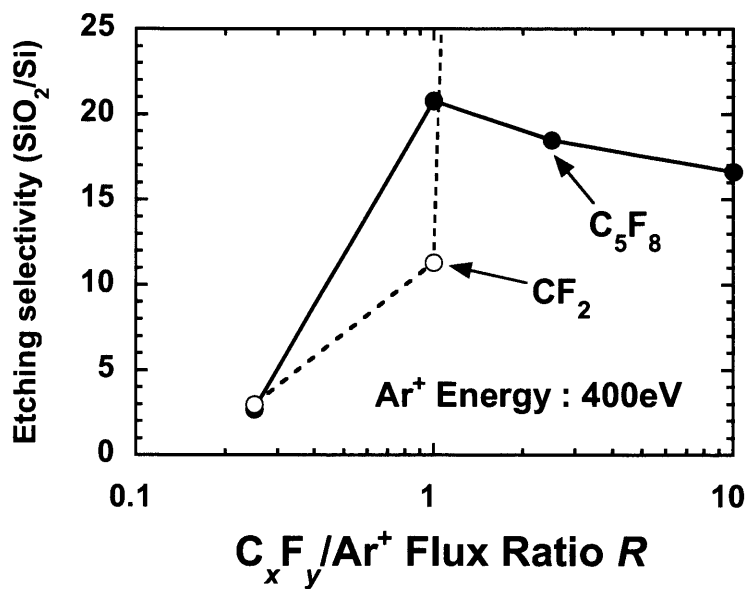


図 3.13 C_5F_8/Ar^+ および CF_2/Ar^+ 同時照射による SiO_2/Si エッチング選択比のフラックス比 R 依存性 ($E = 400$ eV)

れる SiO_2 の表面組成の変化の後、引き続き緩やかに進行している。比較のために、 CF_2/Ar^+ 同時照射の場合について、同様な実験を行ったところ、 $R = 0.25$ において SiO_2 エッチング中に C は、 $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}^+$ のときよりも高く、約 5% 存在していた。また、 $R = 25$ では、 $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}^+$ の場合のように非常に小さなエッチレートを有するエッチストップのような現象が、 $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 以上のアルゴンイオンフルエンスにおいて観測された。これらの結果は、 CF_2 分子を用いた場合の方が C_5F_8 よりもフロロカーボン層を形成しやすいことを示している。

以上の結果を整理して、Ar イオンエネルギーが 400eV の場合の SiO_2 エッチングイールドのフラックス比 R 依存性を図 3.11 に示す。純粋な Ar イオンスパッタリングにおいては、図の中に破線で示したように 0.43 のエッチングイールドが得られている。 CF_4 と C_4F_8 の場合には、エッチングイールドは、フラックス比 R を増加させると緩やかに増加した。そして、フラックス比がそれぞれ $R = 250$ および $R = 280$ において 0.75 と 0.9 にまで達した。ここで、 CF_4 分子が他の分子に比べて表面に化学吸着するのが大変難しいと考えられるにもかかわらず、 CF_4/Ar^+ 同時照射は、 SiO_2 エッチングを増大させている結果は注目すべきである。一方、 C_5F_8 同時照射では、エッチングイールドが、 $R = 0.25$ から $R = 2.5$ までの増加と共に 0.66 から 1.09 まで増加した。しかしながら、 $R = 25$ および 250 では、非常に小さなエッチングレートを有するエッチストップのような現象が観測された。更に、この現象は、 CF_2/Ar^+ の同時照射の場合 ($R = 25$) でも同様に観測された。この非常に小さなエッチングレートを有するエッチストップのような現象が起こる最小のフラックス比は、 R の増加と共に堆積するフロロカーボン膜の厚さが増大することを考慮すると、 $R = 2.5$ から $R = 25$ の間に存在していると予想される。フロロカーボン膜は CF_2 ラジカルの場合に非常に容易に形成されるので、 CF_2 のエッチングイールドは、 $R < 25$ において C_5F_8 のエッチングイールドよりも小さくなっていることがわかる。この原因としては、 CF_2/Ar^+ 同時照射の場合に形成さ

れる厚いフロロカーボン層が SiO_2 エッチングを妨げているのではないかと考えられる。

以上述べたように、XPS の分析結果においては、ラジカルが入射していないにも拘わらず、Ar イオン照射下で C_5F_8 親ガス分子による明らかな表面化学反応性が観測されたことは従来の常識をくつがえす新しい知見である。

ここで、より詳細なエッチングイールドのフラックス比 R 依存性のプロファイルを求めるために、 $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}^+$ と CF_2/Ar^+ の同時照射されたサンプルをビーム実験装置から取り出し、エッチングされた深さとエッチングに要した時間からエッチングイールドを再評価した。図 3.12 は、 $E = 400 \text{ eV}$ の結果を示している。図から、 SiO_2 に対する最大のエッチングイールドは、 $R = 1$ のときに得られていることがわかる。このとき、 $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}^+$ の場合には、エッチングイールドは約 1.2 となっており、 CF_2/Ar^+ の場合に比べて約 2 倍になっている。一方、Si に対するエッチングイールドは、どちらの入射の場合もフラックス比 R と共に単調に減少している。これらの結果から、 SiO_2/Si エッチング選択比のフラックス比 R 依存性が図 3.13 にまとめられている。 $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}^+$ の場合には、最大の選択比は、 $R = 1$ のときの約 20 となっている。 CF_2/Ar^+ の場合のエッチング選択比はフラックス比 R と共に増加しており $R > 1$ で無限大となっている。これは、この条件のときに Si 表面上にフロロカーボン層の堆積によるエッチストップが現れるためである。これらの結果は、 SiO_2 エッチングだけでなく、 SiO_2/Si 選択エッチングもラジカルのない条件下の $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}^+$ の同時照射で実現可能であることを示唆している。

3.2.2 表面反応の考察

前節まで述べてきたように、フロロカーボン分子をアルゴンイオンに付加して SiO_2 表面に照射することによってエッチングが促進される。その効果は、特に、 C_5F_8 分子を用いた場合に顕著であった。本節では、Ar イオン照射下においてこ

の C_5F_8 分子が SiO_2 表面で起こす化学反応のメカニズムについて考察する。

気相中の C_5F_8 分子と電子の衝突において、2.1 eV のエネルギーを持った電子の付着によって解離が起こり、電子衝突励起によって二重結合の開列を伴う重合化あるいは解離による安定化が起こることが報告されている [20,40,161]。しかしながら、 C_5F_8 分子の熱運動フラックスと Ar イオンフラックスが SiO_2 表面に同時に入射するとき起こる物理的・化学的プロセスは、まだ良く理解されていない。しかしながら、次のような過程が考えられる。例えば、 SiO_2 表面に吸着している C_5F_8 分子は、次に示した過程を経て C_xF_y ラジカルに解離される可能性がある。

①アルゴンイオンと吸着 C_5F_8 分子の直接衝突

②アルゴンイオン照射によって誘起された衝突カスケードプロセスで運動エネルギーを得た格子原子 (Si や O) と吸着 C_5F_8 分子の衝突による振動励起

③アルゴンイオン衝撃によって内部からはじき出された Si および O 原子と吸着 C_5F_8 分子との衝突

このようにして C_5F_8 分子が解離した結果として生じた C_xF_y や F ラジカルは、表面上で Si や O と反応してフロロカーボン層の堆積や SiO_2 層のエッチングを増大させると考えられる。更に、 C_5F_8 に特有な次のようなプロセスの可能性も考えられる。すなわち、 C_5F_8 分子は、4つの一重結合と1つの二重結合を持つ環状構造を有している。二重結合は、Ar イオン照射によって連続的につくられる SiO_2 表面上のダングリングボンドによって壊され、 C_5F_8 分子は化学的に SiO_2 表面と結合する (これを裏付ける XPS 観測データは次節で述べる)。この化学吸着した C_5F_8 分子は、Ar イオン照射にさらされて、フロロカーボン層の形成や SiO_2 エッチングに寄与するラジカルを生成する。このような C_5F_8 分子特有のプロセスが他のフロロカーボン分子と異なった結果を導き出す原因となっていることも考えられる。

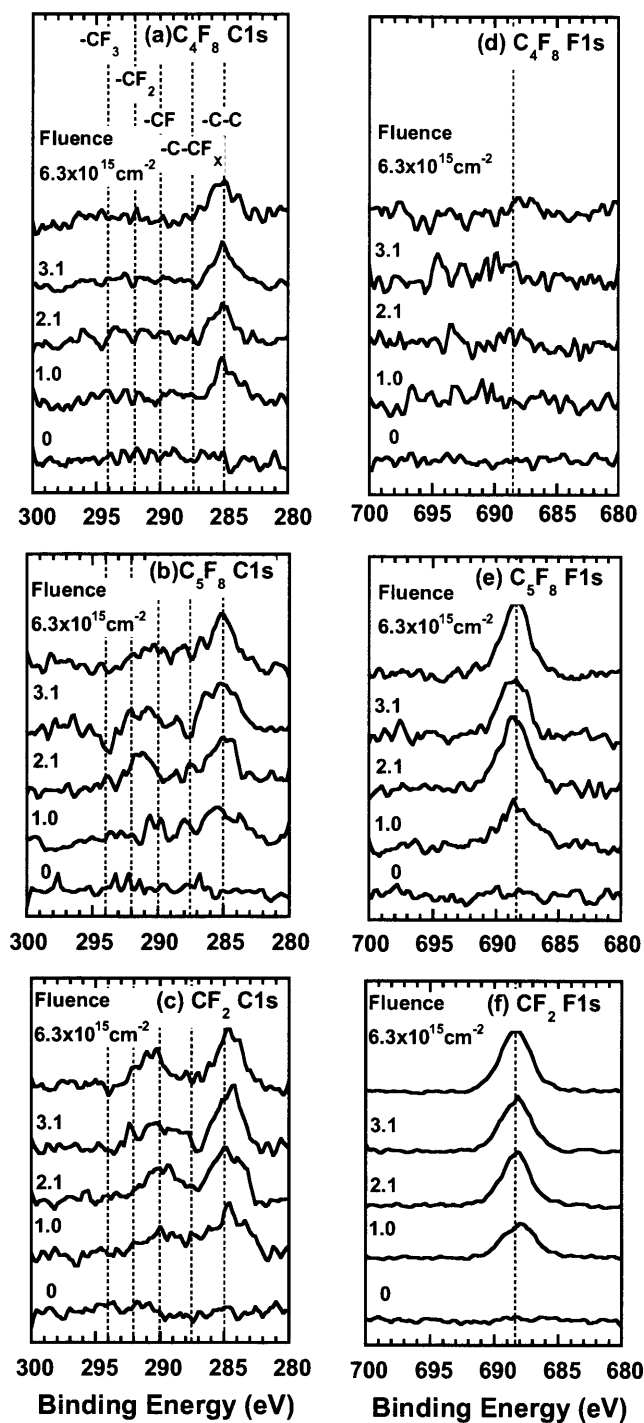


図 3.14 C₄F₈ (a,d)、C₅F₈ (b,e)およびCF₂ (c,f)によって照射された SiO₂ 表面の XPS C1s および F1s スペクトル

3.3 フロロカーボン分子の単独照射

ここでは、イオンおよびラジカルのない条件下で、フロロカーボン分子だけを SiO₂/Si 表面に照射した場合の表面組成変化を観察した結果について述べる。この実験においても、前節と同様に、SiO₂ 表面は予め Ar イオンによって表面洗浄が施されている。即ち、表面上には予めダングリングボンドが形成されていると考えられる。図 3.14(a)–(f)は、C₄F₈、C₅F₈ および CF₂ によって照射された表面の C1s および F1s の XPS スペクトルを示している。図では、照射フルエンスが $6.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ までを示しており、この値は、90 秒間の分子照射に相当する。図 3.14(a) および図 3.14(d) に示した C₄F₈ 照射の場合には、 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ のフルエンスで 285 eV における –C–C 結合が検出されている。これは、C 原子が、表面上のダングリングボンドに吸着したことを示している。しかしながら、その後の照射では、XPS C1s スペクトルの形や信号強度がほとんど変化していない。また、フッ素に関連したピークは全く観測されなかった。前節までに述べたように C₄F₈/Ar⁺ 同時照射によって SiO₂/Si エッチングが促進されることを明らかにしたが、これは表面上に C や F が吸着し、化学反応をアシストしていることを示唆している。したがって、C₄F₈ の吸着メカニズムはよく理解できていないが、F 原子が表面上にほとんど観測されないのは注目すべきである。

一方、図 3.14(b) および図 3.14 (e) に示された C₅F₈ 分子照射の場合には、表面上の C と F の存在を明らかに確認することができる。 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ のフルエンスでは、C₄F₈ の場合と同様に –C–C 結合のピークが観測されている。フルエンスを増加すると、–C–C のピークだけでなく –C–CF_x、–CF および –CF₂ 結合が観測された。これは、表面上の化学結合によるカーボンネットワークの変化を意味している。したがって、F 原子を含む堆積膜を形成する C₅F₈ 分子のほうが、炭素原子だけを堆積する C₄F₈ よりもエッチング反応への寄与は大きいと考えられる。前節では、C₅F₈/Ar⁺ 同時照射において高い SiO₂ エッチングイールドが示さ

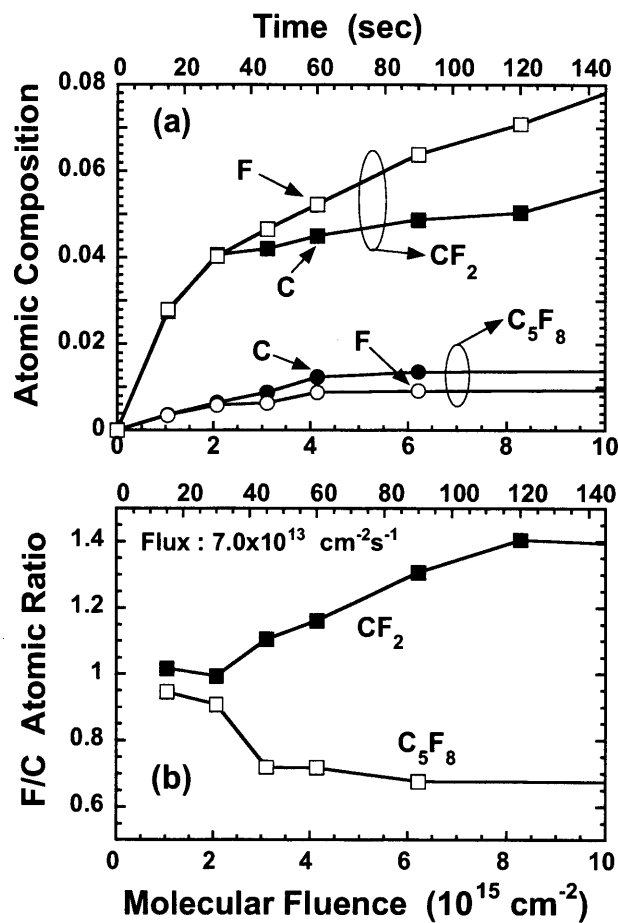


図 3.15 CF_2 および C_5F_8 照射中の表面の (a) C と F の元素含有量および (b) F/C 元素比の変化

れた。故に、 C_5F_8 分子それ自身の直接的な表面反応がエッチング反応を増大させている原因の一つであると考えるのは妥当である。 CF_2 を照射した場合には、図 3.14(c)で見られるように、 $-\text{C}-\text{C}$ および $-\text{CF}_x$ 結合の信号強度は、より高くなっている。 C_4F_8 や C_5F_8 の場合と比較してポリテトラフルオロエチレンのようなポリマー層が表面に堆積しているものと考えられる。

図 3.15(a)は、 CF_2 および C_5F_8 照射中の表面の C と F の元素含有量の変化を示し、また、それらの比をとって F/C 元素比の変化を図 3.15(b)で示す。 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ までのフルエンスでは、C と F の元素含有量は共にほとんど等しくなっている。と

ころが、その後の照射では、 C_5F_8 ではカーボンリッチに、 CF_2 ではフッ素リッチの状態に変化しているのがわかる。また、 C_5F_8 照射では、C と F の成分が $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ のフルエンスでほぼ飽和状態に達していることを考慮すると、 C_5F_8 分子は SiO_2 表面に化学吸着をして、フロロカーボンの単分子膜を生成していると推測できる。現段階では、吸着過程の詳細は不明であるが、表面上の不対電子と吸着分子との化学的な反応によると考えている。

一方、 CF_2 分子照射の場合には、C および F の成分は $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ のフルエンスにおいて、 C_5F_8 の場合の約 5 倍に増えている。更に、両コンポーネントは、引き続き照射でも飽和しないでゆっくりと増加することがわかった。この振る舞いは、堀らによって FT-IRRAS を用いて測定された結果と一致している [62]。したがって、表面におけるエッチング反応への寄与を、生成された堆積膜中の F/C 比から判断すると、 $CF_2 > C_5F_8 > C_4F_8$ の順になる。ここで、安定な C_5F_8 ガス分子が、ラジカルである CF_2 分子照射の結果と比較できる程度に反応性が高いことは注目に値する。

最後に、初期的な Ar イオンによる表面処理を施されていない SiO_2 基板表面へのガス分子照射の実験を行った。即ち、表面にダングリングボンドがない場合について調査した。この場合、表面上に C と F の成分は、一切観測されなかった。この事実を考慮すると、ガス分子が表面にフロロカーボン層を形成するための鍵は、表面上に存在しているダングリングボンドにあると判断できる。

3.4 実プロセスにおけるガス分子の直接的なエッチングへの寄与

この節では、実際のプラズマエッチングプロセスにおいて、解離されずにプラズマ中に残存しているフロロカーボンガス分子がエッチングに直接及ぼす影響を

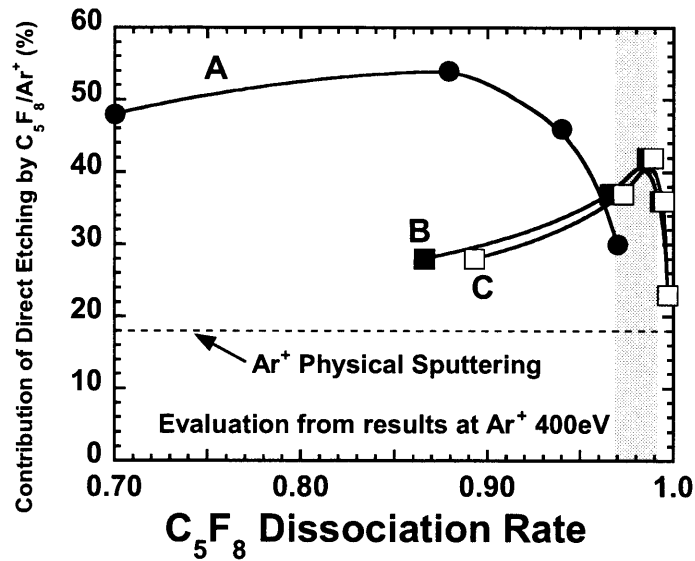


図 3.16 プラズマによる C_5F_8 分子の解離度をパラメータとした、 $C_5F_8/Ar/O_2$ プラズマにおける C_5F_8 ガス分子によるエッチングへの直接的な寄与 (A:[85], B:[86], C:[87])

評価する。フロロカーボン分子による SiO_2/Si の代表的なエッチング条件では、 CF_2 ラジカルが重要なエッチングの鍵を握る粒子種の一つであると信じられている。実プロセスで用いられている $C_4F_8/Ar/O_2$ プラズマでのエッチング条件やプラズマ診断を基に、 CF_2 フラックスと総イオンフラックスは、それぞれ $10^{17} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ と $10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ のオーダーになると報告されている [162,163]。そして、総イオンに対する CF_2 フラックスが約 1.5 から 5 のときに最も高い選択エッチングが達成されている。また、代表的なエッチングレートは、ガス圧力 30 mTorr、rf 電力が 1450 Vp-p、総ガス流量 419 sccm (C_4F_8 : 11sccm, Ar: 400 sccm, O_2 : 8sccm) のときに得られており、550 nm/min と報告されている [162, 163]。この値は、総イオンフラックスが $10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ に対して 2.4 のエッチングイールドを与えている。ここで、 C_4F_8 分子による直接的なエッチングへの寄与を評価するために、プラズマ中の C_4F_8 分子 (質量 M) のフラックス Γ を次式を用いて見積った。

$$\Gamma = \frac{N}{4} \sqrt{\frac{8\kappa T}{\pi M}} \quad (3.1)$$

ここで、 N はプラズマエッチング条件下での C_4F_8 分子の密度、 T は分子の温度である。ここで、導入したガス分子の 90%がプラズマによって解離していると仮定をすると、生き残っている C_4F_8 分子による SiO_2 表面へのフラックスは、分子温度 T を 350 K とするとほぼ $10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ になる。この値は、 C_4F_8 分子と Ar イオンのフラックス比が 1 であることに対応する。一方、図 3.11 に示されたビーム実験結果では、 $E = 400 \text{ eV}$ 、 $R = 1$ のときにエッチングイールドが 0.7 であることが読み取れる。更に、図 3.7 では、プラズマ実験で示されたような高いエネルギーにおいては、より高いエッチングイールドを持つことが示されている。従って、本ビーム実験では、 C_4F_8 分子による直接的なエッチングへの寄与は、0.7/2.4 のエッチングイールド比によって見積もられ、概ね 30% になることがわかった。

また、本ビーム実験で得られた結果を用いて、 C_5F_8 プラズマ内で、 C_5F_8 ガス分子による直接的なエッチングへの寄与についても C_4F_8 の場合と同様な手法で評価することができる。 C_5F_8 分子の場合に、最大の選択比が得られている放電条件下で、プラズマによる C_5F_8 ガス分子の解離度をパラメータとして C_5F_8 分子と Ar イオンのフラックス比を求めることができる。そこで、本ビーム実験で得られたエッチングイールド（図 3.12）とプラズマ実験で高選択エッチングが達成されたときのエッチングイールドを比較することによって、 C_5F_8 分子によるエッチングへの寄与を求めて図 3.16 に示した。ここでは、これまでに報告された $C_5F_8/Ar/O_2$ プラズマを用いた SiO_2 高選択エッチングに関する 3 件の論文を基に評価が行われた [85–87]。図に示された評価では、文献に表示されていないイオン密度及び主なイオン種をそれぞれ $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ および $C_4F_6^+$ と仮定をして評価した。これらの評価の結果 C_5F_8 が、 C_4F_8 と比較して容易に解離されることを考慮して [162]、プラズマによる C_5F_8 分子の 97–99% の解離を仮定すると（図中にハッチで示し

た)、概ね 30–40%が C_5F_8 分子によって SiO_2/Si エッチングに直接的に寄与されていることが明らかになった。しかしながら、本評価では、イオンエネルギーが異なっていること、および図の中で示されたように、総エッチングイールドの内、 Ar イオンだけの物理スパッタによる寄与が約 18%あることに注意する必要がある。

3.5 まとめ

第 3 章では、フロロカーボンプラズマによる SiO_2/Si エッチングに親ガスであるフロロカーボンガス分子が直接的に及ぼす影響についてビーム実験を用いて考察した結果を述べた。以下に、本章で明らかにしたことをまとめた。

- ① フロロカーボン分子とアルゴンイオンを SiO_2/Si 基板に同時照射した結果、アルゴンイオンの物理的なスッパッタリングと比較してエッチング反応の増大が観測された。また、エッチング中およびエッチング後の表面におけるフロロカーボン層の形成は、特に、低い地球温暖化係数を有する C_5F_8 分子を用いた場合に顕著に観測された。これは、 SiO_2/Si 選択エッチングが達成される可能性を示唆している。 SiO_2 エッチングイールドは、400 eV 以上のアルゴンイオン入射エネルギーにおいて単調に増加する傾向を示した。また、分子とイオンのフラックス比が 1 の場合に最大値が得られることを示した。このようにラジカルが入射していないにも拘らず明らかな表面反応性が確認されたことは従来の常識を覆す新しい知見である。
- ② 表面へのイオン照射を伴わないで、 C_5F_8 分子だけを照射した場合に、フロロカーボン単分子層の形成が、表面上にダングリングボンドがある場合のみ観測された。この結果は、 C_5F_8 分子自身のエッチング反応への寄与を示唆しており、 C_5F_8/Ar^+ 同時入射下で高エッチングイールドが得られた結果と矛盾がない。

- ③ 本実験で得られたエッチングイールドの値を、実際のエッチングプロセスに用いられている $C_4F_8/Ar/O_2$ や $C_5F_8/Ar/O_2$ プラズマで SiO_2 高選択エッチングが得られるプラズマ条件でのエッチングイールドと比較をして、プラズマ中のフロロカーボンガス分子の解離度を仮定することにより、ガス分子/ Ar^+ の同時照射が及ぼすエッチングへの直接的な寄与を概ね 30–40%と見積もった。従って、本研究で示した結果から、エッチングプラズマ中に解離をしないで生き残っているプロセスガス分子によるエッチングへの直接的な寄与を考慮すべきであることを証明した。

第4章

核融合プラズマ対向表面の光反射特性

この章では、核融合プラズマにおけるプラズマ・表面相互作用を取り上げる。相互作用が生じる表面は、プラズマと対向する炉内構成材料の表面であるが、第1章でも述べたように、その炉壁材料の種類は豊富である。第一壁材料としては、プラズマからの放射損失の観点から低Z材である炭素系材料が有望であるが、損耗が大きいことが欠点である。このため、ITERのような強磁場プラズマでは、構成材としてはベリリウム、高熱負荷領域にはタングステンのような金属材料が候補として考えられている。これらの材料特性に関する研究では、機械的強度やトリチウム回収などの観点から、多くの調査がなされてきた。しかしながら、光学的な立場から材料研究を行い、プラズマ・表面相互作用を議論した報告はほとんど無いのが実情である。本章では、パワーバランスを考慮したシンクロトロン放射損失およびプラズマ計測用第一ミラーに影響を及ぼす各種構成材料の反射特性について議論する。炭素系材料としては、日本原子力研究所のJT-60で使用した核融合炉内壁の試料片を用いた [164]。これらの炭素系材料の物理的および化学的特性については、表 4.1 にまとめた [164]。表中の CC-312 や PCC-2 S はカーボン/カーボンファイバー複合材 (C/C 複合材)、PD-330S は等方性黒鉛である。また、 $B_4C/PD-330S$ と表示しているのは PD-330S の表面に 100 μm ほど B_4C を成膜したものである。また、MFC-1 はカーボンファイバーによって一次元方向のみに熱伝導率を高めた材料である。このほか、金属試料の SUS-316、タングステン、モリブデンおよび SiC [165–167] を用いた。試料に対する反射特性測定は次節で述べる測定システムを用いて行った。本章では、まずそれらの材料表面のシ

表 4.1 炭素系材料の物理的・化学的特性表

Item	CC-312	PCC-2S	PD-330S	MFC-1
	C/C composite	C/C composite	Isotropic graphite	C/C composite
Density (g/cm ³)	1.84	1.81	1.80	1.83
Electrical resistivity (mΩcm)	0.46	0.34	0.80	
Thermal conductivity (W/mK)	276	316	181	360–460
Coefficient of thermal expansion (10 ⁻⁶ /K)	<0.1	0.9	4.4	–0.9
Ash contents (ppm)	4	8	6	<20
Strength (MPa)				
Tensile	104–106	26–27	37–38	>400
Flexual	86–103	31–32	~41	250
Compressive	75–80	47–48	82	~280

シンクロトロン放射域の反射特性について、波長、入射角度および温度依存性などを測定した。また、試料表面へのイオン照射による反射率への影響やベリリウムコートによる反射率の改善効果に関する議論を行った。なお、本研究では、すべての試料表面の凹凸が 25 μm 以下となるように予め研磨が施されている。

4.1 反射特性測定システムの概要

この節では、核融合炉内構成材料の反射特性測定のための実験装置などについて述べている。第 1 章でも述べたように、核融合プラズマからのシンクロトロン放射光は、その基本波および高調波が赤外からサブミリ波の領域にあり、それぞれがスペクトル幅を有しているために重なり合って連続的なスペクトルとなり、指向性がよく、磁力線に垂直な向きに強く直線偏波する性質を持っている [168]。

表 4.2 反射特性測定に用いたレーザー波長一覧

Wavelength (μm)	Frequency (GHz)	Pumping CO ₂ laser line	Sub-mm laser molecule	Polarization
9.7	30927	9P34	—	—
70.6	4249	9P34	CH ₃ OH	Perpendicular
118.8	2525	9P36	CH ₃ OH	Perpendicular
293.6	1020	9P24	CD ₃ Cl	Perpendicular
383.3	783	9R34	CD ₃ Cl	Parallel
443.3	677	9P10	CD ₃ Cl	Parallel
791.0	379	9P28	CD ₃ Cl	25° (*)

[(*) : 励起用レーザーの偏波面に対して約 25°傾いている]

本研究では、この赤外からサブミリ波の領域における反射特性測定用の模擬光源として連続発振の炭酸ガスレーザーおよび光励起型の遠赤外 (FIR:Far-Infrared) 域分子レーザーを使用した。このサブミリ波領域の分子ガスレーザー出力光は、分子ガスの吸収線に励起用の炭酸ガスレーザーの発振線を調整して合わせることでより得られる [169–173]。レーザー装置の概略は図 4.1 に示されている。測定に使用した光源の波長に関する詳細については、表 4.2 にまとめた。分子ガスには、CH₃OH (methyl alcohol) と CD₃Cl (isotope chloromethane) を 70.6 μm から 791.0 μm までのサブミリ波の発振線を得るために用いた [174, 175]。CO₂ レーザーは (アポロ社製: 550B) 繰り返し周波数が 200 Hz のパルス発振で駆動された。そして、その出力ビームはミラーおよびレンズを介して FIR レーザーの共振器を構成する金属ミラーの中心に開けられた直径約 2 mm の穴から共振器内に注入した。共振器はこの金属ミラーと金属メッシュミラーによって構成されている。また、レーザー出力側のメッシュミラーは、縦モード調整のためにマイクロメータによ

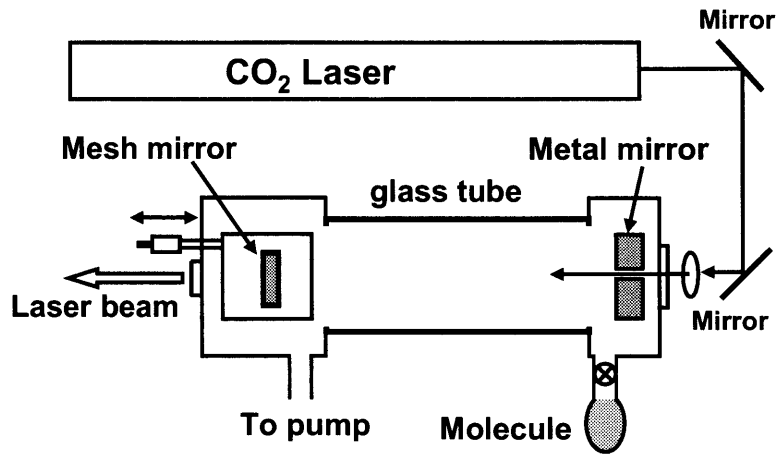


図 4.1 CO₂ 励起型遠赤外域レーザーの概略図

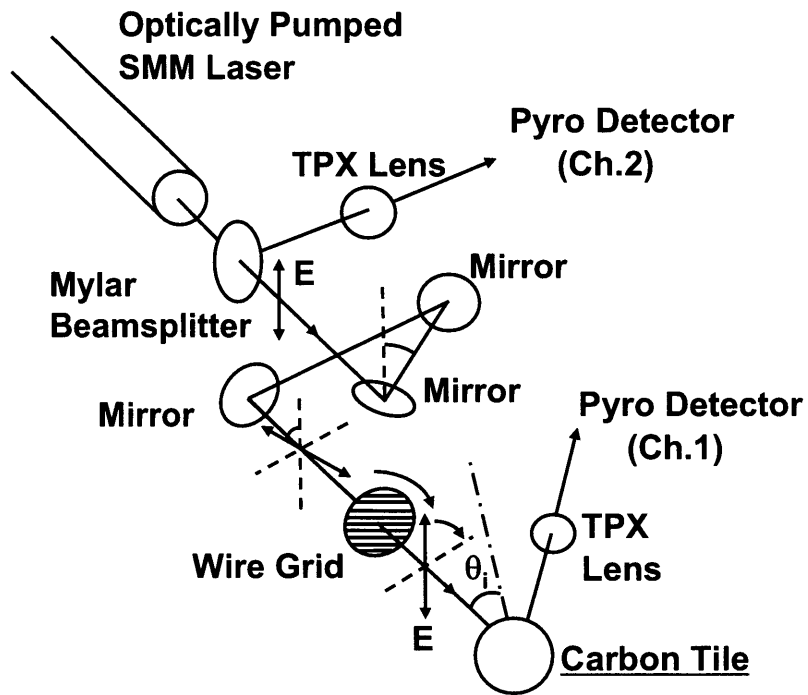


図 4.2 炉壁材の反射特性測定システムの概略 (293.6–791.0 μm)

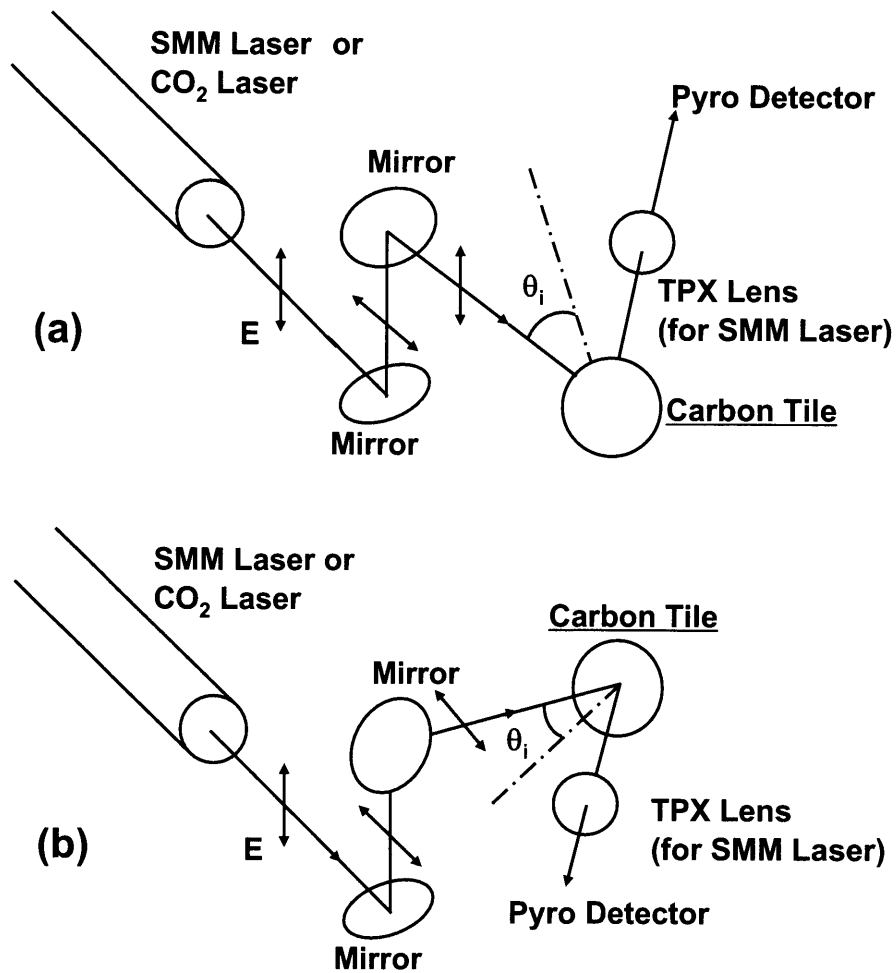


図 4.3 118.1 μm よりも短い波長での光学測定システムの概略
 (a) R_{\perp} 測定用、 (b) R_{\parallel} 測定用

り微動が可能である。FIR レーザーの出力偏波は、表 4.2 に示したように、各放射線に依存している。ここで、表中の記号「Parallel」と「Perpendicular」は、サブミリ波の偏波が、励起用の炭酸ガスレーザーの偏波に対して「平行」および「垂直」をそれぞれ示している [176, 177]。791.0 μm の場合は、特別であるがその偏波が平行および垂直のどちらでもなく、励起用 CO_2 レーザーの偏波面とおおよそ

25°だけ傾いていた。FIR レーザー出力光は、マイラーで作られたビームスプリッターでその一部をパイロ検知器 (Ch.2) (Molelectron PD-12) によってモニターした。残りの出力は、反射特性測定用に使用した。図 4.2 には反射特性測定システムの概略を示した。反射特性の基準用参照ミラーとしては、パイレックスガラス上にアルミニウムをコーティングしたものを使用した。その大きさは、材料の試験片と同じサイズの直径 54 mm で厚さ 8 mm である。参照ミラーとサンプルは、交互に同じミラーホルダーに取り付けて測定を行った。反射率は、入射ビーム強度の校正の後、参照ミラーの反射率に対するサンプルの反射率の比として求めた。この際、試料の取り付けおよび取り外しによる反射率の再現性は非常に良好であった。この測定手法による測定誤差は、数%以下であった。反射光は、パイロ検知器 (Ch.1) を使って検出された。反射波信号とモニター信号は同時に 2 チャンネルデジタルオシロスコープ (Biomation 4500) を使って記録し、自動的にパルス発振レーザー光の反射信号の平均化が行われる。293.6 μm より長い波長では、出力ビームの偏向を一对のミラーを用いて約 45 度回転させるとともに、図 4.2 に示したようにワイヤーグリッドの偏向板 (250 lines/inch) を調整することによって、入射面に対して入射波の電界成分が垂直および平行の場合の結果を、一つの光学システムで測定できるようにした。しかしながら、118.8 μm 以下の波長では、ワイヤーグリッドのワイヤの間隔が入射波の波長と同程度かあるいは長くなるので、ワイヤーグリッドを使用することができなかった。そこで、図 4.3(a)および図 4.3(b)に示されたように二つの異なる光学測定配置を採用した。図説に示された R_{\perp} および R_{\parallel} はそれぞれ入射面に対してレーザー光の偏波が垂直および平行な場合の反射率を示している。ここで、図 4.3 の中の TPX レンズは CO_2 レーザーを用いた IR 測定の場合には取り除いて測定を行った。入射光は、直径 100 mm、焦点距離 530 mm を有する TPX レンズで試料の表面上に集光している。入射ビームの試料表面上でのビームウェイトは約 1 cm で、その強度分

布はほぼガウシアン有形であることを確認した。従って、入射ビームは、ミラーホルダーの外周でその一部が切り取られるということはない。一方、反射されたビームは、直径 54 mm、焦点距離 100 mm の TPX レンズで、直径 2 mm のパイロ検出器の素子の表面上に集められた。反射率の入射角度依存性は、検出器を回転ステージにより回転させ、118.8 μm および 383.3 μm のレーザー波長で測定を行った。

4.2 第一壁構成材料の反射特性

この節では、まずプラズマによる損傷を受けていないプラズマ対向壁材料の反射特性測定結果を示す。最初に、図4.2に示した反射特性測定システムで使用する二つの検出器の増幅度特性を調べた。図4.4は、反射測定用とモニター用のために二つの異なる場所に置かれた検出器の直線性が二つのサンプルに対して調べられている。この図からわかるように、約 $\pm 4\%$ 以内の良い直線性が示された。従って、本較正手法によって生じる誤差は $\pm 4\%$ 以内であり、得られたデータのバラツキは、主にレーザー出力の揺らぎに因るものと考えられる。CC-312、PCC-2S、PD-330S、 $\text{B}_4\text{C}/\text{PD-330S}$ の炭素試料に対する反射測定の実験結果を、図4.5(a)–(d)に示した。レーザーの入射角度を45度に固定して、その偏波面が入射面に対して平行(R_{\parallel})および垂直(R_{\perp})の場合に得られた反射率をそれぞれ示している。CC-312とPD-330Sの測定結果を比較すると、両者は非常に良く似た反射特性を示しているが、PCC-2Sはこれらの反射率と比較すると小さくなっている。一方、 B_4C をコーティングした $\text{B}_4\text{C}/\text{PD-330S}$ の反射率は、他の材料と比べてかなり小さくなっているのがわかる。

図4.6(a)–(d)では、波長383.3 μm において両方の偏波に対する入射角度依存性を示している。ここで入射角度がゼロの垂直入射の場合には、試料の前面にビーム

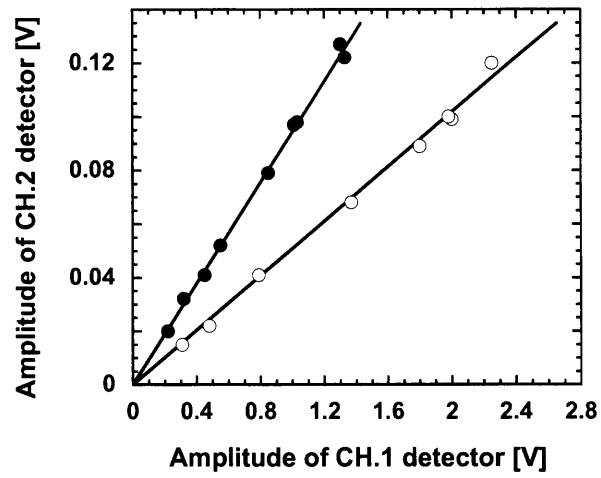


図4.4 反射測定用とモニター用に使用された検出器の直線性

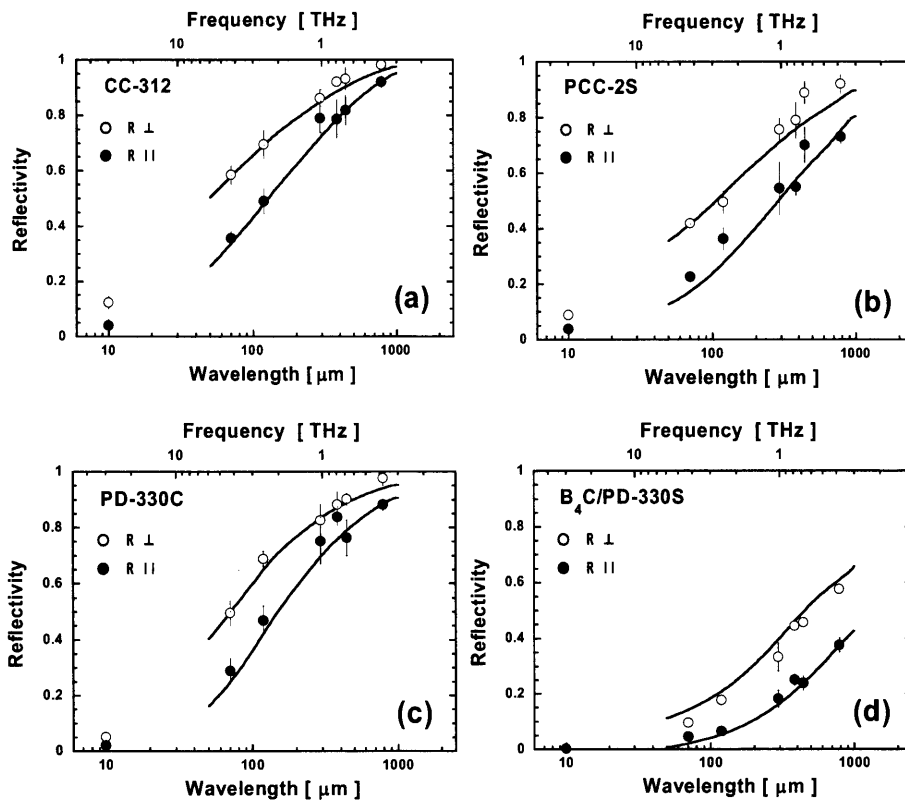


図4.5 (a)CC-312、(b)PCC-2S、(c)PD-330S、(d)B₄C/PD-330Sの炭素系試料に対する反射特性の波長依存性 (入射角度：45度)

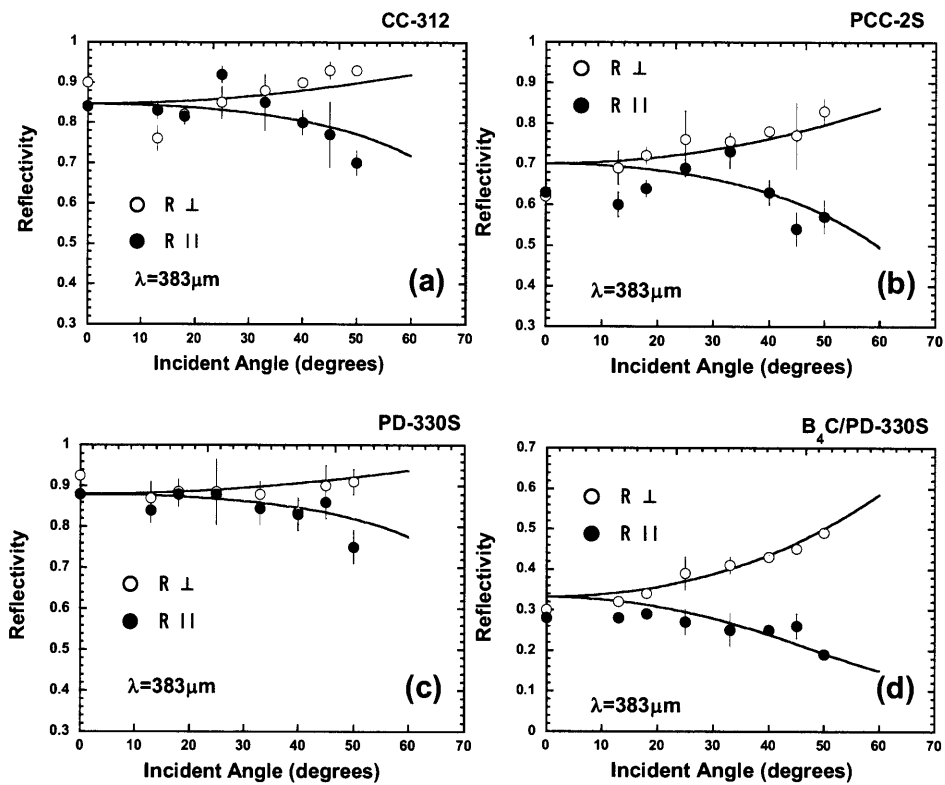


図4.6 波長 $383.3 \mu\text{m}$ 、垂直および平行偏向の場合の炭素系材料に対する角度依存性 (a)CC-312, (b)PCC-2S, (c)PD-330S, (d)B₄C/PD-330S

スプリッターを挿入して測定した。C/C材であるCC-312とPCC-2Sの R_{\parallel} は入射角度に対して単調に減少する曲線に重畳した大きな振動が見られる。一方、 R_{\perp} は R_{\parallel} に比べて振動幅が小さく単調に増加しているのがわかる。グラファイト材のPD-330SおよびB₄C/PD-330Sの R_{\parallel} および R_{\perp} は、共にC/C材料と同様な傾向を示したが、C/C材の R_{\parallel} で見られたような大きな振動は、理由はわからないが抑制されていた。なお、ここでは示していないが、波長 $118.8 \mu\text{m}$ で測定した結果についても同様な測定結果となった。更に、モリブデン、タングステン、SUS-316およびSiCに対する反射特性の測定を炭素系材料の場合と同じように測定した。これらの結果は、それぞれ図4.7(a)–(d)に示した。モリブデンとタングステンは $9.7\text{--}791.0 \mu\text{m}$

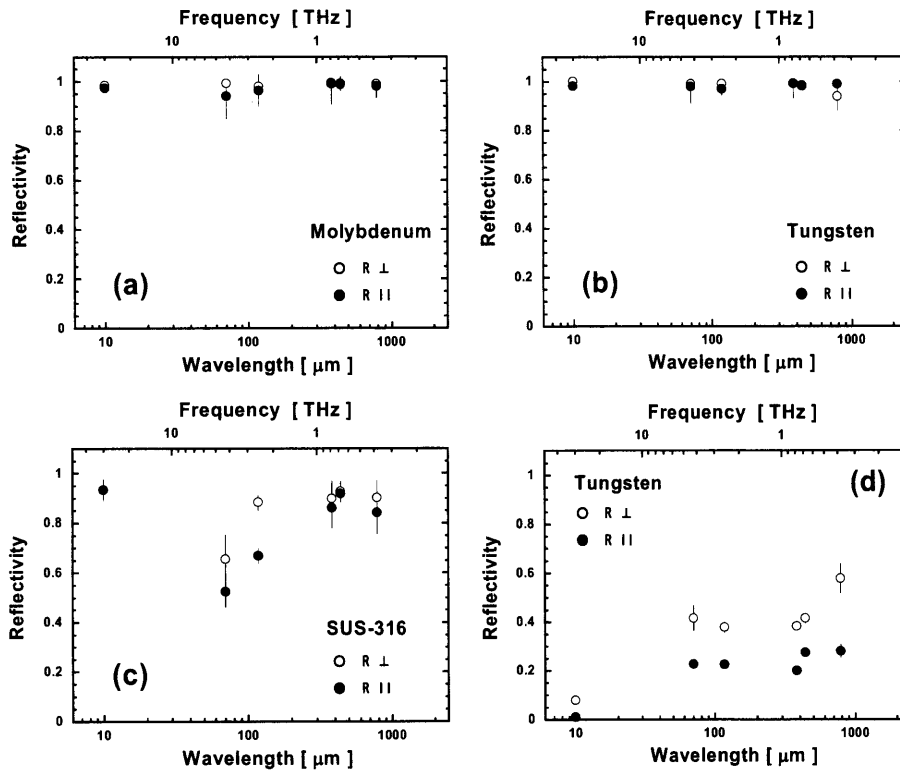


図4.7 入射角度45度で測定された(a)モリブデン、(b)タングステン、(c)SUS-316、(d)SiCの反射特性測定結果

の波長範囲で1に近い高反射率が得られた。SUSでは、モリブデンとタングステンに比べて若干少ない反射率を示している。また、70.6と118.8 μmで反射率の落ち込みが再現性良く観測された。更に、SiCに関しては、図4.5(d)に示したB₄Cがコートされた場合と同様に低い反射率が観測された。

4.3 反射特性の理論的検討

前節では、材料の反射特性を波長9.7–791.0 μmの範囲で入射波の偏波面および入射角度を変えて測定した。本節では、実験で得られた反射測定結果を理論的な予想と比較した場合の正当性について検討した。理論的な反射率を評価するため

には、測定波長領域である赤外からサブミリ波領域での本サンプルに対する誘電率や電気抵抗などの光学的定数の値が必要である。直流の導電率は表4.1でも示したように、すでに得られている。しかしながら、高周波域での導電率の値は、測定されていないのが実情である。そこで、実験結果が理論的な取り扱いと矛盾しないかどうかを調べることにした。最初に、図4.6に示した角度依存性の反射率の実験結果を検討する。一般的に、入射角度 θ_i に対する導電材料の反射率 R_{\parallel} および R_{\perp} は、実効的な屈折率 n を使って次式で求められる [179, 180]。

$$R_{\parallel} = \left| \frac{n \cos \theta_i - \cos \theta_t}{n \cos \theta_i + \cos \theta_t} \right|^2 \quad (4.1)$$

$$R_{\perp} = \left| \frac{n \cos \theta_t - \cos \theta_i}{n \cos \theta_t + \cos \theta_i} \right|^2 \quad (4.2)$$

ここで、 θ_t は屈折角である。これは、入射角 θ_i と $\sin \theta_t = n^{-1} \sin \theta_i$ のスネルの公式を用いて関連付けられる。屈折率 n は、一般に複素量であり、複素屈折率 $n = n_r + jn_i$ として表される。ここで、添え字の r や i は実数部および虚数部をそれぞれ表している。また、 σ を直流の導電率、 ω を入射波の角周波数、複素誘電率を $\varepsilon = \varepsilon_r + j\varepsilon_i$ と表す。材料が今回のように非磁性材料の場合には、透磁率は1としてよいので、次の式によって決定される実効的な導電率、

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma + \omega \varepsilon_i \quad (4.3)$$

を用いることにより、屈折率の実数部と虚数部が以下のように与えられる。

$$n_r = \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_0} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\varepsilon_0 \omega} \right)^2} + \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_0} \right\}} \quad (4.4)$$

$$n_i = \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_0} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\varepsilon_0 \omega} \right)^2} - \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_0} \right\}} \quad (4.5)$$

ここで、 ε_0 は真空中の誘電率である。 $\sigma_{\text{eff}} \gg \omega \varepsilon_r$ のような $\omega \varepsilon_r$ より大きな導電率を有する材料に対しては、屈折率 n_r と n_i は近似的に、次式のようにになる。

$$n_r \approx n_i \approx \sqrt{\frac{\sigma_{\text{eff}}}{2\varepsilon_0\omega}} \quad (4.6)$$

さて、入射角度が $\theta_i = 0$ の時には、式(4.1)と式(4.2)の R_{\parallel} と R_{\perp} は共に次式で与えられる。

$$R = \left| \frac{n-1}{n+1} \right|^2 = \frac{n_r^2 + n_i^2 + 1 - 2n_r}{n_r^2 + n_i^2 + 1 + 2n_r} \quad (4.7)$$

もし、不等式 $\sigma_{\text{eff}} \gg \omega\varepsilon_r$ のような低い ω あるいは長い入射波長（たとえば383.3 μm ）の条件がカーボン材で満足できるのであれば、 σ_{eff} の値は式(4.6)と式(4.7)から図4.6の測定値を使って求めることが可能となる。一旦 σ_{eff} の値が求まると、任意の入射角に対する理論的な反射率 R_{\parallel} および R_{\perp} を導出することができる。このようにして計算された理論曲線は、図4.6の中の実線で示されている。実験データは、PCC-2SとCC-312の R_{\parallel} の場合を除いて、ほぼ理論的な曲線と一致していることがわかる。PCC-2SとCC-312の R_{\parallel} では、理論的なカーブの周辺で振動した振る舞いをしている。この原因は、表面粗さから生じる干渉などのためであると予想される。次に、図4.5に示された反射率の波長依存性について議論を行う。図4.5で示した理論曲線からわかるように、反射率 R_{\parallel} と R_{\perp} の平均値は、垂直入射 ($\theta_i = 0$)での反射率にはほぼ一致している。このことより、上述された手法を用いて各波長での実効的な屈折率や導電率を評価することができる。そこで、図4.5に示された両偏波の反射率の平均値を使って導電率の波長依存性を図4.8のように評価した。しかしながら、この手法は、低い反射率が得られている低波長領域では $\sigma_{\text{eff}} \gg \omega\varepsilon_r$ の不等式を保つことができなくなるため用いることができない。すなわち、 σ_{eff} を得るために採用された簡単な近似では、短い波長領域への適用は難しくなる。したがって、9.7 μm における導電率の理論的評価は行わなかった。図4.8で示されたCC-312、PCC-2SおよびPD-330Sの σ_{eff} の値は、 $\varepsilon_r/\varepsilon_0 = 5$ を仮定して計算された。B₄C/PD-330Sに関しては、 $\varepsilon_r/\varepsilon_0 = 5$ では満足できる結果が得られなかった。

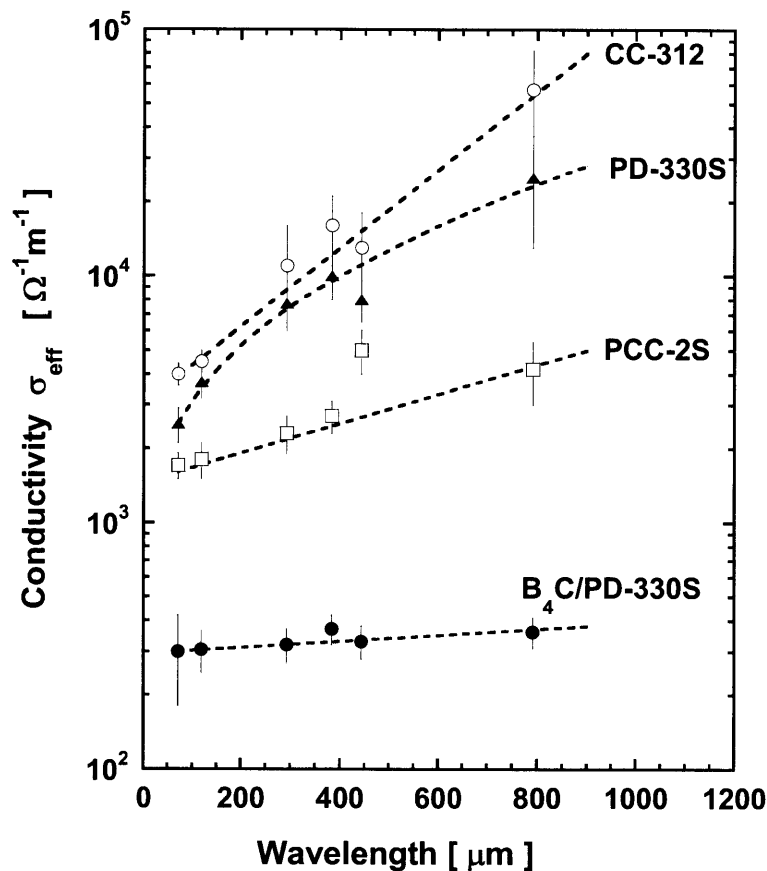


図4.8 導電率 σ_{eff} と測定波長の関係

$\epsilon_r / \epsilon_0 = 2$ を使った。CC-312、PCC-2SおよびPD-330Sの導電率の波長依存性は、 $\epsilon_r / \epsilon_0 = 1$ を使って求めた結果とそれほど違ってはいなかった。図から見られるように、対数表示された導電率は、CC-312およびPCC-2SのC/C材では、波長に対して直線的に増加している。PD-330Sでは、単調に増加しているが飽和傾向が見られる。一方、B₄C/PD-330Sに関しては、サブミリ波の波長領域で導電率はほとんど一定であり、 $300 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ のオーダーであることがわかる。この値は、 $330 \text{ m}\Omega \text{cm}$ の抵抗率と換算できる。以上のようにして得られた導電率の値に対して、図中の点線で示されたようにフィッティングを行い、この曲線上の値を用いて両偏波入射

光に対する反射率の計算を行った。この結果は、図4.5の中の実線で表示した。測定された反射率は、この計算された曲線と非常によく一致していることがわかる。

炭素系材料以外の試料に対する反射率の波長依存性の測定結果は図4.7に示したが、モリブデンとタングステンの場合には、理論的な計算結果とほぼ一致していた[181]。SiCとSUSに関しては、観測された値は、数値計算から求めた値に比べて幾分低くなる結果が得られた。また、SUSでは、70–100 μm で見られた落ち込みは、再現性良く観測されたが、現在のところ原因がよくわかっていない。

以上に述べたように、本節では、9.7–791.0 μm の波長域において反射率の波長依存性および角度依存性について実験値および理論値の比較検討を行い、両者の間に良い一致が見られることを明らかにした。測定に用いられた材料は、現実的には、強力な磁場の中に設置されており、放電中に1000–2000 Kにまで熱せられる環境下にある。本節で導出した材料の導電率（即ち、反射率）もまた、温度変化によって変化することが予想される。そこで、次節では反射率の温度依存性について議論する。

4.4 反射特性の温度依存性

本節では、材料の反射率に関する温度依存性が、真空容器内で試料を加熱する事によって測定されている。高さ200 mm、外径235 mmのステンレス製の真空容器は水冷ジャケットにより冷却されている。試料は、真空容器の中心に位置しているミラーホルダーに取り付けられ、裏側で直径1 mmのモリブデンワイヤーヒーターと密着している。そのワイヤーヒーターは、10 V、20–25 Aを通電することにより約900 Kまで試料表面温度を上昇させた。表面温度をモニターするために、精度1 Kの熱電対タイプのデジタル温度計を設置した。試料への入射角度を45度に最適化された内径50 mmの二つのポートが反射測定のために使用された。真空容器の圧力は、ピラニゲージをモニターする事によって反射率測定中約3 mTorrに保た

れた。測定後、TPX製の真空容器窓の光学的透過率は加熱に因って影響されていないことを確認した。本実験では、入射面に平行な偏波成分のレーザービームを用いて測定を実施した。全ての測定において実験誤差は数%よりも少なかった。

CC-312、SiC、タングステン、 $B_4C/PD330S$ に対する温度依存性の実験結果を図4.9(a)–(d)に示した。CC-312、SiC、タングステンの反射率は300 から~900 Kまでの温度に亘ってほとんど一定であった。モリブデンやSUSに関しては、ここでは示していないが、同様に温度による変化はなく約99%と約90%でそれぞれ一定であった。これらの結果は、反射特性に及ぼす金属表面上での酸化の効果は、数 mTorr オーダーの真空容器を利用して取り除くことが出来るということ証明し

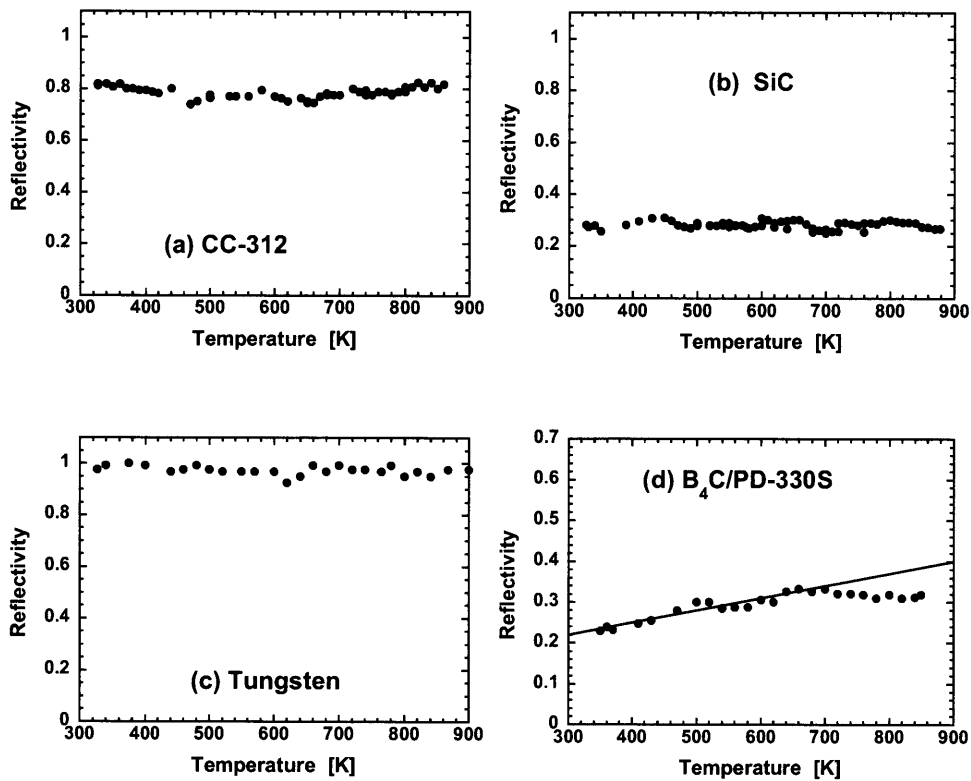


図 4.9 真空中で測定された波長 $443.3 \mu\text{m}$ 、入射角 45 度における R_{\parallel} の温度依存性 (a)CC-312、(b)SiC、(c)Tungsten、(d) $B_4C/PD-330S$

ている。一方、これらとは対象的に $B_4C/PD-330S$ では、図 4.9(d)に示したように、明らかに異なる傾向を示した。反射率 R_{\parallel} は、300–700 K の温度範囲で直線的に増加している。また、約 700 K を超えてかすかな減少が見られた。ここで、これらの実験結果を理解するために、材料の実効的な導電率を考慮に入れて反射率を評価した。理論的に、垂直入射角度での反射率の実験値から実効的な導電率 σ_{eff} を計算することは前節でも述べたように可能である。CC-312 と $B_4C/PD-330S$ の室温での導電率は前節の図 4.8 で既に示されている。ここでは、新たに室温における SiC の σ_{eff} の波長依存性が図 4.7(d)の結果から見積もられ、

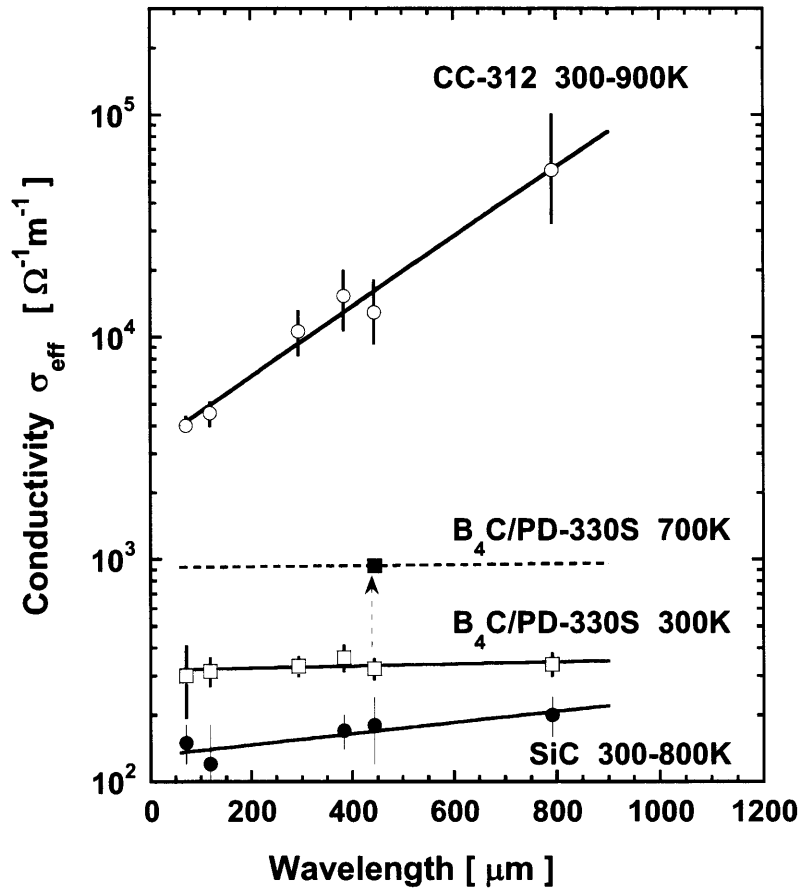


図 4.10 観測値 R_{\parallel} を使用して評価された実効的な伝導率の温度および波長依存性

図 4.10 にその結果が示されている。図 4.9(a)–(b)に示したように、CC-312 や SiC の場合には、反射率が温度に対して敏感ではない為に、300 K での σ_{eff} の値は、800–900 K での σ_{eff} の値と同じである。従って、反射率から評価した σ_{eff} の温度依存性は、実質的には直流の導電率の温度依存性を反映していることになる [182]。B₄C/PD-330S の場合には、図 4.9(d)より 700 K の時に反射率は約 0.33 と読み取ることができる。これより σ_{eff} の値を見積もると、300 から 700 K への温度変化に対して導電率は 320 から 950 $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ に上昇する。この σ_{eff} の変化は、文献値に見られる B₄C [183] の 293 K から 900 K への温度変化に伴う 100 から 2600 $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ への導電率変化と概して一致している。また、700 K を越えたところに観測された減少の原因は不明であるが、脱離反応による表面状態の変化が原因である可能性が考えられる [184]。

最後に、金属の場合には、 σ_{eff} を評価することができなかった。これは、反射率の 1% 程度の微小変化が σ_{eff} の大きな変化を生じるためである。しかしながら、図 4.9(c) のタングステンの反射率は荒く見積もって、直流の導電率を使って計算した反射率と一致する [182]。例えば、300 K で 99.5% および 900 K で 98.9% であった。

以上、述べたように本節では、反射率の温度依存性を測定した。結果として、測定した材料の中で温度依存性を示したのは B₄C/PD-330S だけであり、その σ_{eff} の温度変化を明らかにした。

4.5 ビーム照射された材料の反射特性

この節では、プラズマによって損傷を受けた材料について評価を行う。本研究では核融合プラズマを対象としているが、実際に核融合プラズマが照射された試料を用いることは、放射線の影響等があり困難であるため、プラズマを模擬したビーム実験によるプラズマ対向材料の評価を行った。本節では、中性粒子束の効果

表 4.3 (a)等方性黒鉛 (PD-330S) と二次元 C/C 材 (PCC-2S) および
(b)一次元 C/C 材 (MFC-1) への水素イオンビームの照射条件

	Sample	Particle flux ($10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	Time duration (min)	Particle fluence (10^{24} m^{-2})	Weight loss (mg)
(a)	PD-330S,PCC-2S	3.0	120	2.0	
(b)	MFC-1				
	Sample 1	5.3	50	1.6	0.6
	Sample 2	6.0	100	3.7	1.46
	Sample 3	4.7	200	5.6	2.59
	Sample 4	5.1	400	12.0	4.83

を調べるために、50 eVの低エネルギーおよび $3 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の高粒子束を有する水素イオンビームが120分間、PCC-2S（二次元C/C材）とPD-330S（等方性黒鉛）に照射された [113]。このフルエンスは、ITERクラスの核融合炉において約5秒間のプラズマ放電に相当している。更に、MFC-1（一次元C/C材）に対して $4.7 - 6.0 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ のイオンビーム束を4つのサンプルに対して $1.6 - 12.0 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ の4種類のビームフルエンスで照射し、反射特性を調べた。表4.3には、イオンビームのターゲット材に対する照射条件が示されている。MFC-1のカーボンファイバー繊維の配向方向に沿った熱伝導度は 640 W/mK となっており、室温で銅よりも優れている。PD-330SとPCC-2Sのサンプルサイズは、 $25 \times 25 \times 10 \text{ mm}$ で、MFC-1は $25 \times 25 \times 3 \text{ mm}$ であった。イオンビームの照射面積は $60 \times 100 \text{ mm}$ であり、サンプルの全ての表面を照射するには十分である。照射中、試料の表面温度は $200 - 300^\circ\text{C}$ になっていた。なお、この試料へのイオンビーム照射は日本原子力研究所で実施された。反射特性測定は、レーザーの入射角度を 25° に固定をし、 $118.8 \mu\text{m}$ から $791.0 \mu\text{m}$ の波長領域で行った。

最初に、照射されていない材料の表面粗さが与える反射率への影響について簡単に考察する。試料の表面粗さは、接触型の段差計で測定した。測定された表面

の最大高さは、PD-330SおよびMFC-1では 3 μm 以下であった。しかし、PCC-2Sでは、0.1 mmから1 mmの直径を有するピンホールが表面上に散在しており、その平均的な深さは、数百 μm であった。そのようなピンホールを除いた表面の最大高さは、5 μm よりも少ないことが判明した。理論的解析によると[185]、金属板の電力反射率は、次のような式により波長 λ 、入射角度 θ 、および自乗平均粗さ δ_{rms} と関係付けられる。

$$R = R_0 \exp\left\{-\left(4\pi\delta_{\text{rms}}/\lambda\right)^2 \cos^2 \theta\right\} \quad (4.8)$$

R_0 は完全に平坦な表面に対する反射率の値である。PD-330S および MFC-1 に対する自乗平均粗さは約 0.6 μm であり、入射角度 25 度、波長 118.8 μm と共に式(4.8)に代入すると、 R/R_0 は約 0.997 となる。図 4.11(a)–(b)では、それぞれ 118.8 μm における R_{\parallel} と 443.3 μm における R_{\perp} がイオンビーム照射された PD-330S、PCC-2S および MFC-1 に対して示されている。図中のフルエンスがゼロの点は、未照射の場合を意味している。故に、未照射表面の粗さの影響は小さく、イオンビーム照射による反射率変化と比較しても十分無視できることがわかる。また、PCC-2S に関しては、その反射率は PD-330S よりも低くなっている。これは、表面上に存在しているピンホールがレーザービームダンプのような働きをすることが原因であると考えられる。ピンホールの直径は、イオンビーム照射による表面損傷（典型的には 5 μm よりも小さい）の特徴的な深さよりも大きい。故に、波の減衰に拘わらず、ピンホールはイオン照射のある場合もない場合も同じような役割をすると思われる。従って、図 4.11 で観測された反射率の変化は、ピンホールのない部分のイオンビーム照射による効果を表していると考えられる。

図4.11(a)–(b) のPD-330Sでは、イオン照射後の反射率は、両方の波長において

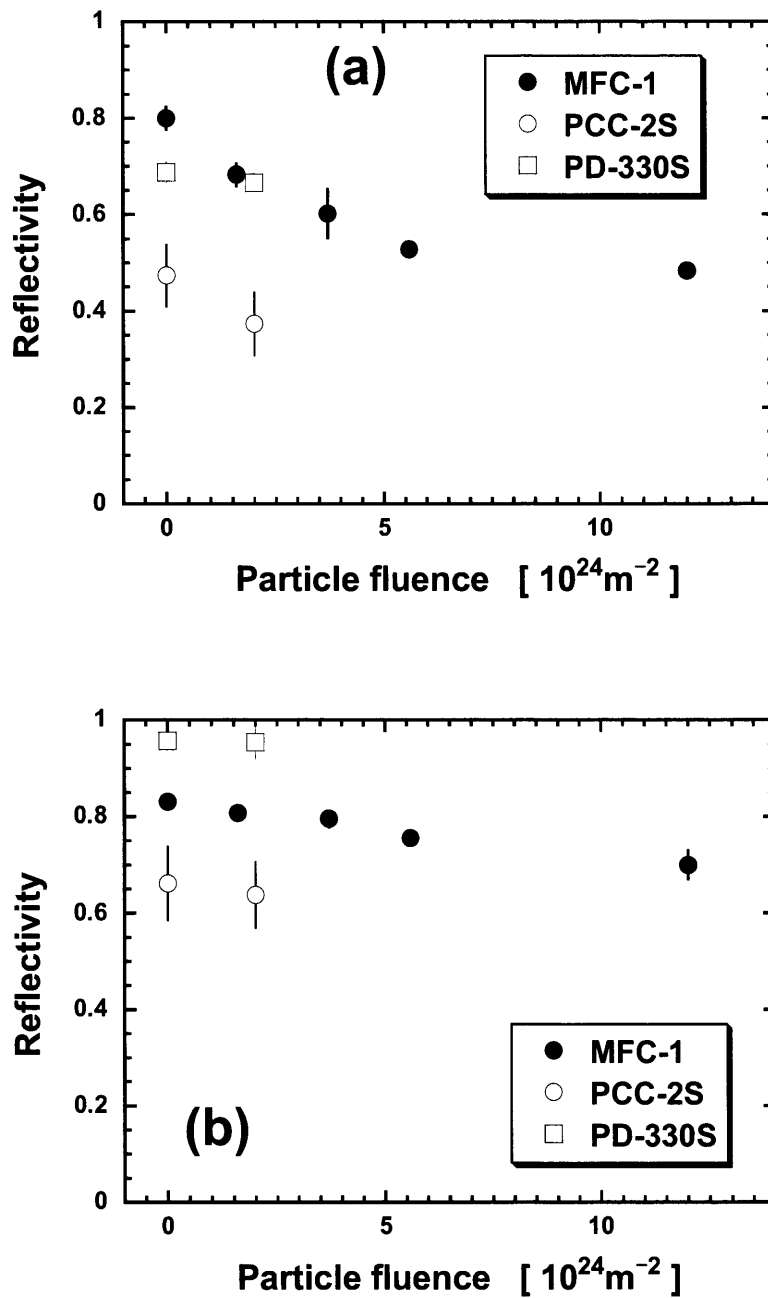


図4.11 水素イオンビームによって照射された一次元C/C材 (MFC-1)、二次元C/C材 (PCC-2S) および等方性黒鉛 (PD-330S) に対する(a)118.8 μm での R_{\parallel} と(b)443.3 μm での R_{\perp} の粒子フルエンス依存性

未照射のサンプルとほとんど同じであった。二次元C/C材のPCC-2Sに関しては、照射されたサンプルの反射率は初期的な値からそれぞれの偏波光に対して、118.8 μm で8-10%、443.3 μm で2-4%だけ減少した。これは、イオンビーム照射による照射された表面の電導率の減衰が原因であると考えられる。その根拠としては、イオンビーム照射されて黒く変色した部分の粗さ測定の結果は、照射前とほとんど変わらない表面粗さを維持していたことがあげられる。本実験結果は、ITER規模のプラズマ内でのエッジプラズマと壁の相互作用は、僅か5秒間の放電時間でさえ壁反射率にはかなり影響するというを示唆している。また、異なるイオンビームフルエンスで照射されたMFC-1に対する結果では、波長を短くしていくと試料の反射率の差が次第に大きくなった。波長118.8 μm で測定された R_{\parallel} はイオンビームフルエンスが $1.2 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ にまで増加したときには、元の反射率80%から50%にまで減少していた。そして、443.3 μm での R_{\perp} は元の反射率82%から70%に変化した。この反射率の落ち込みは、 $1.2 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ よりも高いイオンフラックスで飽和するように思えるが、確認するには至っていない。

一般的に、C/C材は優れた熱伝導性を持っている。即ち逃走電子やプラズマデイスラプションのための熱粒子束によって引き起こされる昇華を減らすことができると期待されている。一方、等方性黒鉛は、低い熱伝導性を有しているので、熱負荷による影響は大きいと考えられる。実際に、同じ熱負荷を受けた黒鉛とC/C材の表面形状の違いが報告されている [186]。しかしながら、本節で示した反射率の測定結果は、材料の熱伝導度に依存していないことになる。本実験では、低エネルギーの水素イオンが照射源として用いられているので、支配的な損耗メカニズムは化学スパッタリングであると思われる [187, 188]。反射率減衰の可能な説明としては、表面粗さあるいは表面伝導率のような表面の特性変化であると考えられる。これまでに、水素イオンビームを照射された表面の表面形状は、SEMを使って日本原子力研究所のグループによって調べられた [113]。 $1.2 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$

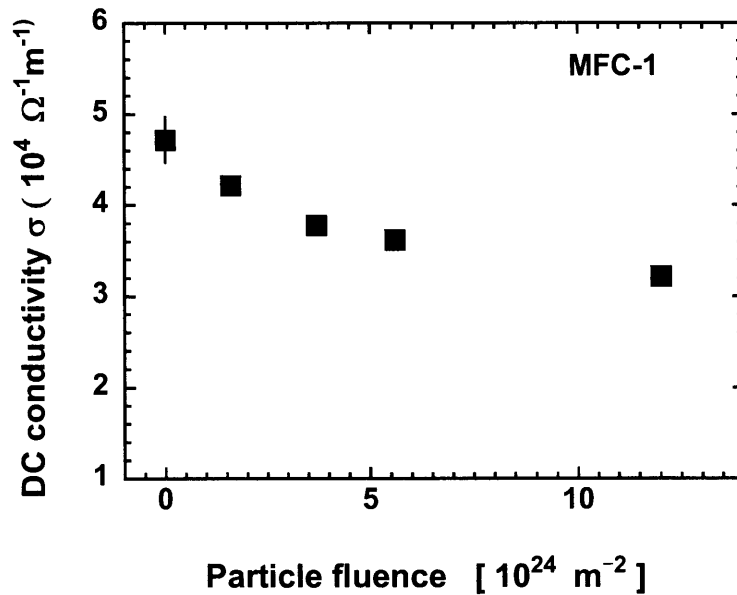


図4.12 照射されたMFC-1の表面を4端子法にて測定した直流の導電率変化

の粒子フルエンスで、表面の形状は、照射されていないものよりも荒く見える。しかしながら、段差計を使った測定では、最大高さは5 μm より小さいことが証明された。その値は、測定に使われた波長よりも十分に小さいことになる。従って、実効的な表面の導電率の変化を直接的に観測することはできないけれども、反射率の減衰がカーボンクラスターのスス、あるいは揮発的な炭化水素複合物の生成などを経て生じる表面導電率の変化が原因であると推測することができる。そこで、実際に、照射されたMFC-1に対して4端子法を用いて直流の導電率の測定を行った [189]。実験結果は、図4.12に示されたように $1.2 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ のイオンフルエンスで元の値から27%だけ減少している。測定された導電率は照射された表面の導電率と等しくはないと考えられる。なぜなら、照射された層や高い導電率を有するC/C材のバルクを含む表面全体の導電率であるからである。つまり、実際の表面層自体の導電率は、観測された導電率と比較して少なくなると予想される。

これまでの結果から、反射率の減少の理由としては、主に表面の物理的な特性の変化が考えられる。しかしながら、イオンビーム照射によって導電率がどうし

で変化するのは明らかになっていない。イオンビーム照射とともに、表面状態が金属的な光沢のある表面から、光沢のない黒色の表面に変化したということは明らかな事実である。故に、導電率の変化の理由の一つとして反射率の減少を引き起こしている低い導電率を有するカーボンクラスターやアモルファスの炭化水素の表面生成を推測するのは妥当であろう。今後、表面材料の組成を調べるためには、XPSや質量分析法を使って更に表面分析を行うことが重要であると思われる。

以上のように、観測されたイオン照射による反射率の減少は、将来的な核融合炉を構成するデバイスに対しては厳しい問題である。本節での実験結果は、繰り返し発生する中性粒子束によるプラズマ・壁相互作用は、シンクロトロン放射損失を考慮したプラズマエネルギーバランスの観点から、壁反射率の致命的な減少を引き起こすことを示唆している。

4.6 ベリリウムコートの効果

本節では、これまでに得られた壁の反射特性測定結果を考慮したシンクロトロン放射電力損失について議論する。参考文献[119]によると、壁におけるシンクロトロン放射光の反射が無い場合の実効的なシンクロトロン放射パワー $W_{\text{syn}}(a)$ は、平均的に $1/\sqrt{a}$ と比例関係にある。ここで、 a はプラズマ半径である。もしも壁での反射の効果を検討すると、実効的なプラズマ厚さは a から $a(1-R)$ に等価的に変更される。従って、反射のある状態でのシンクロトロン放射損失は、近似的に $W_{\text{syn}}(a(1-R))^{1/2}$ で与えられる。故に、壁での多重反射を考慮したシンクロトロン放射パワーは、 $\sqrt{1-R}$ に比例することになる。このシンクロトロン放射パワーのより詳細な関係式は、第1章の式(1.1)で示した。シンクロトロン放射パワーの総合的な損失は、電子温度やプラズマ密度に関して式(1.1)を積分して求められる。この関係式は、反射率 R が大きくなると、放射損失は小さくなることを意味して

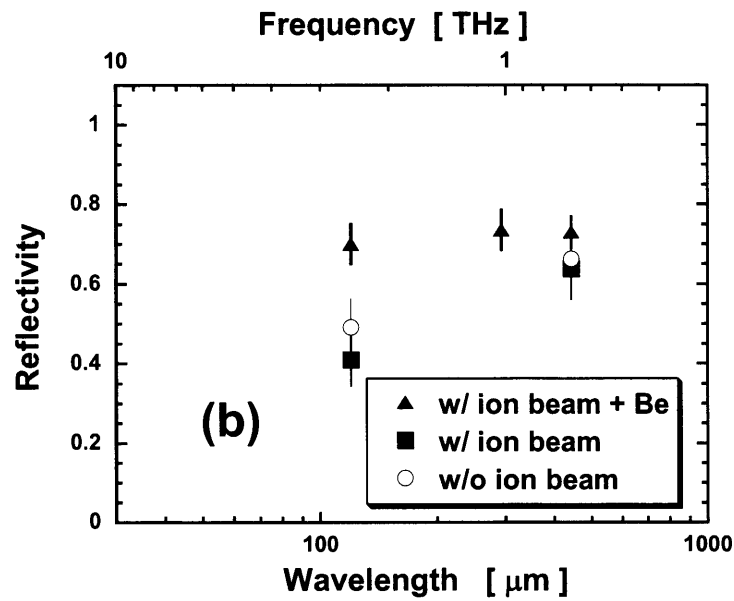
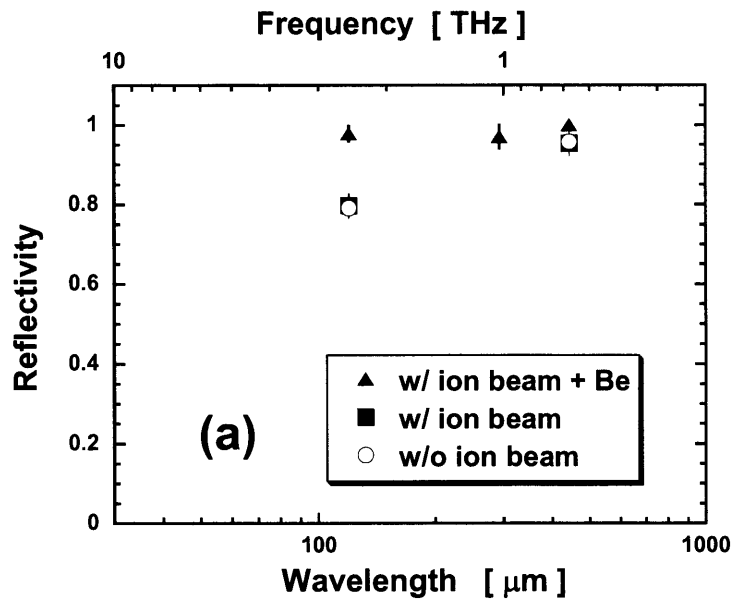


図4.13 波長領域118.8 μm から433 μm におけるベリリウムコートによる R_{\perp} 改善の効果 (a)PD-330S、(b)PCC-2S

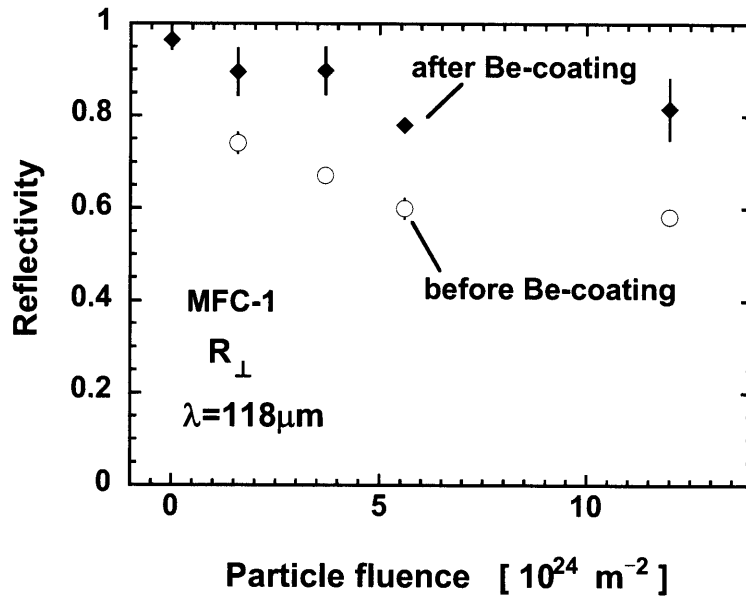


図4.14 波長118.8 μm で測定されたベリリウムコート前後のMFC-1の反射特性

いる。20 keVの電子温度を有するARIES-Iプラズマの場合には、たとえば壁での反射を考慮しないシミュレーション結果では、プラズマパワーの48%がシンクロトロン放射として放出され、4%が制動放射として放出されるとしている [120]。高い反射率の金属壁を有するSSTRでは、プラズマパワーの約15%が、シンクロトロン放射損失として考えられている [121]。また、ITERでは、プラズマパラメータの最大値と80%の壁反射率を仮定すると大雑把にシンクロトロン放射パワーは65 MWと評価される。もし、反射率が、プラズマ・壁相互作用の結果として、前節で示したMFC-1の反射率減少を参考にして、80%から50%へ変化したならば、総合的なシンクロトロン放射電力損失は、65 MWから概ね104 MWまで増加することになる。シンクロトロン放射に関する反射率減衰の効果はこのようにプラズマパワーバランスを考慮する上でとても重要である。したがって、反射率の向上は、将来的な核融合炉を設計する上で重要な課題の一つになるのである。そこで、本研究では、その場的反射率の改善技術としてベリリウムコートを提案している [190, 191]。まず、図4.11に示した水素イオンビームによって照射

された PD-330S と PCC-2S の反射率を表面へのベリリウム真空蒸着によって回復させることを試みた。ITER での第一壁概念設計において、低 Z であるベリリウムの薄い板の使用が有望視されているので、本研究でのベリリウム金属の使用は、妥当である [192]。真空蒸着は、ターゲットサンプルをタングステンヒータのボートから約 10 cm 上部に置いて行った。成膜されたベリリウム蒸着膜の厚さは、約 500 nm であった。この厚さは、本研究で使用される周波数での表皮の厚さと比較しても十分な厚さである。ベリリウムコートされた PD-330S と PCC-2S に対して、118.8–443.3 μm で測定された R_{\perp} を図 4.13(a) と図 4.13(b) にそれぞれイオンビーム照射前後の測定結果と比較をして示している。PD-330S の場合には、ベリリウムコート後に測定された反射率は 90% 以上に増加した。この観測された値は、ベリリウムの直流の導電率の値を使って評価された反射率と極めて近い。一方ベリリウムコート後の PCC-2S の R_{\perp} は初期値を超えているが、その最大値は、約 70% でとどまっている。表面に存在しているピンホールは、ベリリウムコートの厚さよりも深いので、ピンホールは、ベリリウムコート後でさえ入射光のビームダンプとして働いていると推測できる。これが、PCC-2S の反射率回復を約 70% に制限している理由の一つと考えられる。照射されていない表面の反射率と比べると、ベリリウムコート後の反射率は、118.8 μm で 30%、443.3 μm で 10% 改善されている。このように、PCC-2S や PD-330S の反射率の改善は、平坦な部分へのベリリウムコートにより達成されていると思われる。もしベリリウムコートが表面上のピンホールを埋めてしまうような十分な厚さを確保できれば、更に良い改善が期待できる。

次に、イオン照射された MFC-1 サンプル表面へのベリリウムコートの結果は、図 4.14 に示した。 $6 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ の粒子フルエンスの場合には、 R_{\perp} は 60% から 80% へとかなりの改善が観測された。ここで、この時のベリリウムコートの厚みは 2–3 μm のオーダーであった。従って、その場的な表面コーティングの将来的な研

究は、ベリリウムやタングステンを用いた表面の厚いコートを達成することにあると考えられる。

以上、この節までは、第一壁材料の反射率に対するレーザー入射光の入射角度、偏波面および周波数依存性を明らかにした。さらに、反射率に関する材料の温度依存性を始めて評価した。この第一壁構成材料に関する今回の実験データは、シンクロトロン放射のプラズマによる再吸収を考慮したパワーバランスの正確な数値解析には不可欠であり[126]、本研究の意義は大きい。

4.7 プラズマ対向ミラーのプラズマ損傷に関する考察

この節では、前節までの壁材の反射測定とは異なり、炉内に設置されたプラズマ計測用ミラーに対するプラズマ損傷（中性粒子）の影響を調べる。ITERでのプラズマ診断では、実験炉容器内に第一ミラーを設置して各種計測用に利用することが予定されている。この計測には、遠赤外域の波長を用いた干渉や波長域1–5 μm の赤外放射測定などが重要な計測として含まれている。従って、このミラー表面へのプラズマ相互作用による反射特性への影響に関する研究は、極めて重要となる。これまでにウクライナのグループや日本原子力研究所 (JAERI) により金属計測ミラーの反射特性への影響が2 μm 以下の波長領域で調査されている[128, 129]。本節では、これまでに調べられていない波長領域である2.5から20 μm における反射特性の測定およびプラズマを模擬したイオンビーム照射に伴う反射率劣化の原因を調べた。測定には、FTIR (Perkin Elmer 社製 Paragon 1000) を用いた。この分析器では、通常は試料を透過させて測定を行っているが、本研究では、図 4.15 に示したように試料による反射を測定できるシステムを用いた。この測定のために、図に示した反射測定用光学アクセサリーを用いた。このアクセサリーでは、入射角度を15度から80度まで変えて測定することができる。測定方法としては、アルミコーティングが施された参照用ミラーのスペクトルをバ

ックグラウンド(BG)として記録を行った後、直ぐに試料の反射率を測定した。また、測定する度にBGを取り直し、16回平均をしてスペクトルを得た。更に、空気中の水分や二酸化炭素によって生じる測定誤差を可能な限り少なくするために、装置本体の検出器室および試料取り付け室を窒素ガスで置換し、得られるスペクトルの再現性を確認した。本研究で用いた試料は、サイズが25×25 mm、厚さ5 mmのモリブデンミラーである。ミラー表面は光学研磨され、表面の凹凸は数nm程度となっている。しかしながら、表面全体に平均して約0.48 μmの穴があいていた。試料へのイオンビームの照射は、日本原子力研究所および

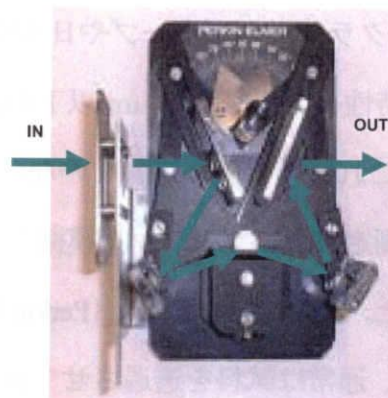
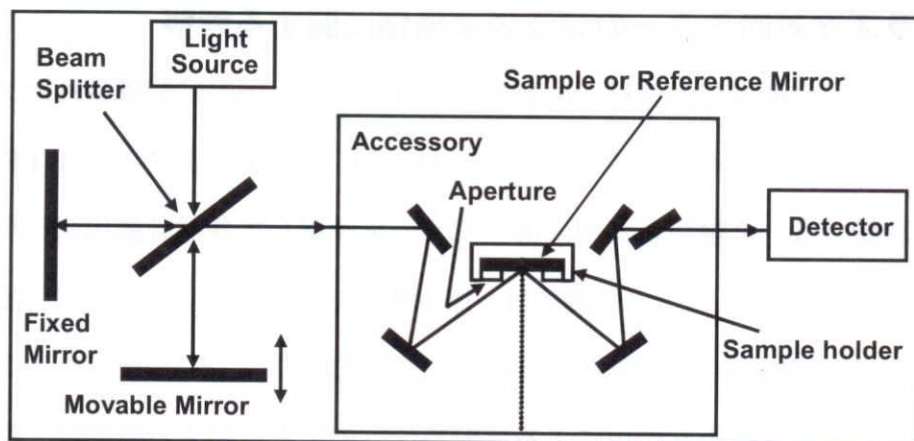


図 4.15 FTIR による反射特性測定システム (上図) 及び光学アクセサリー (下図)

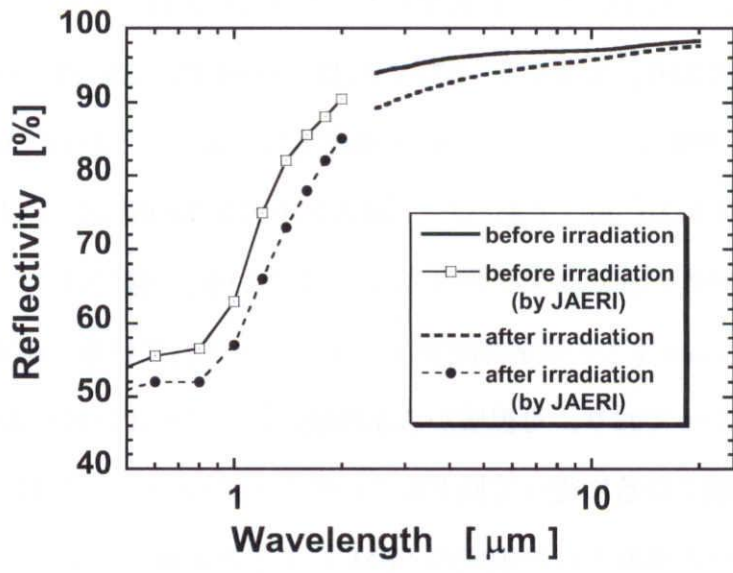


図 4.16 重水素イオン（フルエンス： $1.3 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ ）照射前後の Mo ミラー反射測定結果の比較

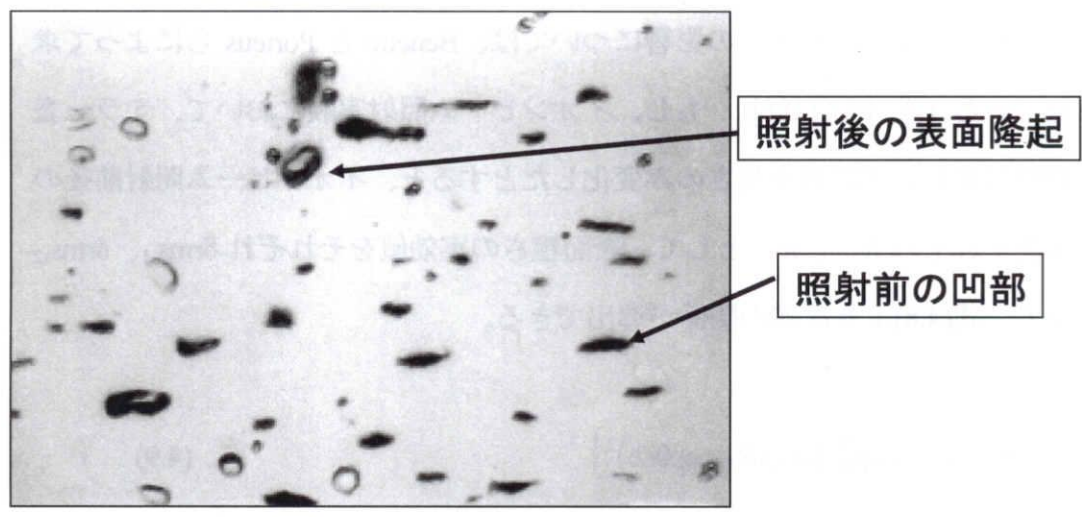


図 4.17 照射後の Mo ミラー表面の SEM 写真

名古屋大学において行われた。日本原子力研究所で行われた照射では、イオン種に重水素を用いており、エネルギー67 eVの D_3^+ が92.3%、200 eVの D^+ が7.7%となっていた。照射イオンビームの粒子束密度は、最大で $5.2 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、照射フルエンスは $1.3 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ であった。最大フルエンスの場合におけるMoミラーに対する反射特性の測定結果を図4.16に示している。図では、日本原子力研究所で得られた $2 \mu\text{m}$ までの反射測定結果を加えて示されている。両者の結果が、ほぼ滑らかに繋がっており、可視域から赤外域においてイオンビーム照射により反射率は波長が短くなるに従って低下していることがわかる。なお、図4.17に示したイオンビーム照射された領域のSEMによる表面解析結果から、ミラー表面に微粒子の付着のようなものが観測されており、特性X線のエネルギー解析の結果、これらの微粒子状の付着物はMo元素のみで構成されていることがわかっている。観測された反射率の低下は、このMoミラー表面上へのMoの再付着あるいは表面隆起による表面凹凸の増大が原因であると予想される [129,193]。金属表面の粗さによる反射率への影響については、BenetteとPorteusらによって求められている(式4.8) [185]。もし、イオンビーム照射実験において、ミラー表面の物性は変わらずに表面粗さのみ変化したとすると、イオンビーム照射前後の反射率をそれぞれ R_1 、 R_2 として、表面粗さの実効値をそれぞれ $\delta_{\text{rms},1}$ 、 $\delta_{\text{rms},2}$ とすると、式(4.8)より次式の関係が導出できる。

$$R_2 / R_1 = \exp\left\{-\left(4\pi\Delta\delta_{\text{rms}}\cos\theta/\lambda\right)^2\right\} \quad (4.9)$$

ここで、 $\Delta\delta_{\text{rms}} = \delta_{\text{rms},2} - \delta_{\text{rms},1}$ とおいた。

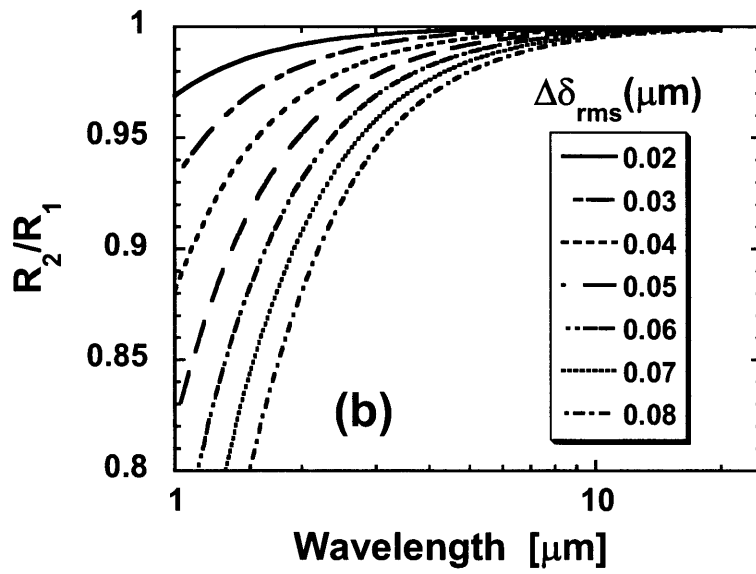
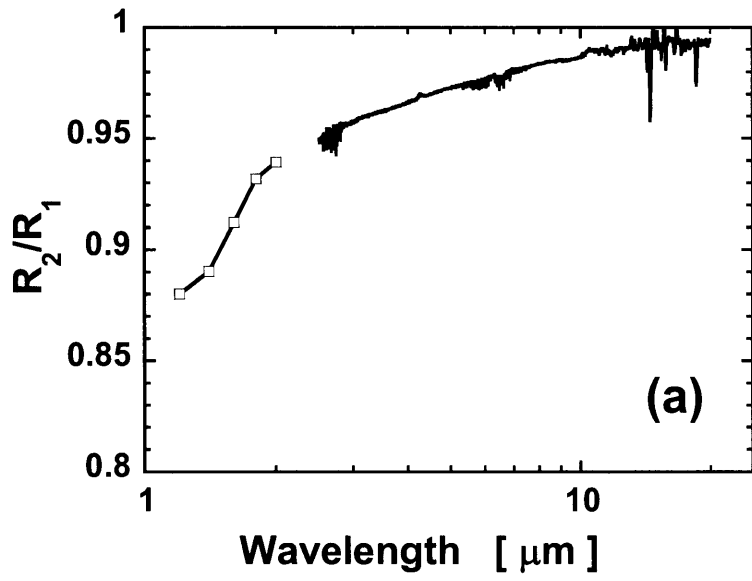


図 4.18 (a)イオンビーム照射前後の反射率の比 R_2/R_1 の波長依存性
 (b) $\Delta\delta_{\text{rms}}$ をパラメータとする R_2/R_1 の計算結果

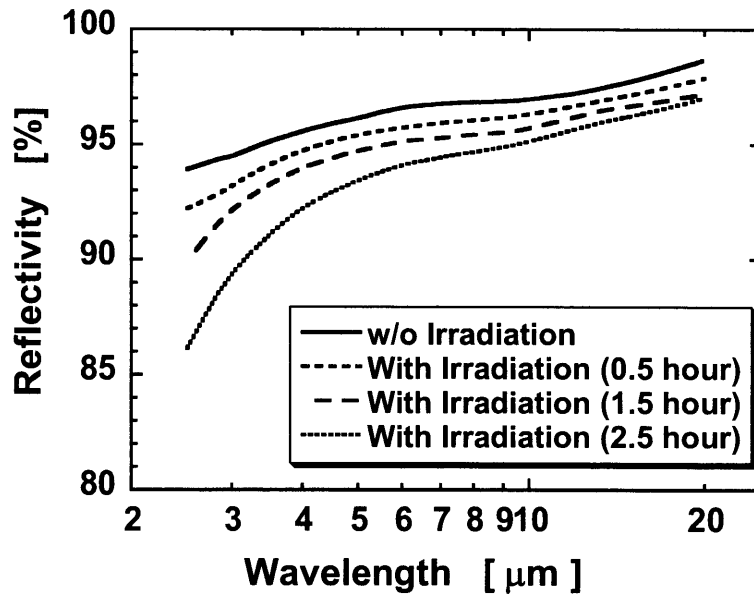


図4.19 NAGDISによって水素イオン照射されたMoミラーの反射特性の照射フルエンスに伴う変化

図4.18(a)は、図4.16の測定結果を縦軸にこの R_2/R_1 をとって改めてプロットした結果を示している。図4.18(b)には、粗さの変化量 $\Delta\delta_{\text{rms}}$ をパラメータとして式(4.9)を用いて R_2/R_1 を計算した結果を示している。図4.18(a)と図4.18(b)を比較することによって、 $\Delta\delta_{\text{rms}}=40\sim60\text{ nm}$ のとき、ほぼ実験結果と計算結果が一致しているのがわかる。

図4.17に見られる照射後の表面隆起部の高さは、 $1\ \mu\text{m}$ から $2.5\ \mu\text{m}$ 程度となっていた。ここで、表面の自乗平均粗さ δ_{rms} を評価するために、SEM画像から穴部および隆起部をその面積に応じて深さあるいは高さが相似的に変化すると仮定をした。その結果、照射前のMoミラーの表面粗さ $\delta_{\text{rms},1}$ として約 19 nm 、照射後の $\delta_{\text{rms},2}$ として約 $52\sim72\text{ nm}$ が見積もられた。従って、照射による面粗さの増加分は、 $33\sim53\text{ nm}$ と見積もられる。この値は、実験結果より評価した、 $\Delta\delta_{\text{rms}}=40\sim60\text{ nm}$ と矛盾の無い結果である。

次に、同じMoミラーへの照射は、名古屋大学エネルギー理工学専攻高村教授

のご協力を得て、プラズマ実験装置（NAGDIS）により実施された。試料は、プラズマを制限するタングステンリミターから 18 cm 隔てたサンプルホルダー上に固定され、水素プラズマが照射された。イオンエネルギーは、約 80 eV であり、日本原子力研究所のイオンソースと同程度である。イオンフラックスは、 $3 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で 0.5、1.5 および 2.5 時間照射を行い、最大の照射フルエンスは $2.7 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ となっている。反射率の変化は、図 4.19 に示されている。この結果は、図 4.16 に示したように照射に伴い反射率が低下する傾向を明らかに示している。また、照射された部分の SEM 観察の結果より、照射前には存在していなかった隆起によると見られる無数の粒子状の形状が観測された。ミラー表面の物理的な特性変化などは測定されていないが、日本原子力研究所で照射を行ったサンプルの場合と同様に、反射率の減少の直接的な原因は表面形状の変化であると現段階では考えている。

これまでに述べたように、本節では、核融合プラズマの計測のために必要不可欠なプラズマ対向ミラーの反射特性を、これまでに調べられていない 2.5–20 μm の波長領域で測定した。この結果は、ITER をはじめとする次期大型核融合炉の光学計測装置の設計において大変有益であると考えられる。

4.8 まとめ

第4章では、核融合プラズマと炉内の構成材料の表面との間で生じるプラズマ・表面相互作用について光学的な観点から述べた。以下に本章で明らかにしたことを述べる。

- ①シンクロトロン放射損失を考慮した核融合プラズマのエネルギーバランスの観点から、第一壁として有望視される炭素系材料および金属材料などについて、9.7 μm から 791.0 μm までの波長領域での反射率の波長依存性および角度依存性を測定し、得られた結果が理論的に評価した結果と一致すること

を示した。また、材料の実効的な導電率の波長依存性をはじめて評価した。更に、約 1200 K までの範囲で反射率に関する材料の温度依存性を調べたところ、 B_4C をコートした炭素材料が顕著に変化することを示した。

②プラズマからの中性粒子束による炉内構成材料の損傷を模擬して、50 eV の低エネルギーを有する水素イオンビームを炭素系材料に照射した。その結果、反射率は、照射フルエンスの増加に伴い減少した。この減衰は、照射による表面粗さが原因ではなく、むしろ表面の導電率の変化であることを示した。加えて、劣化した表面にベリリウムコートを実施することにより反射率の回復が見られることを基礎実験として初めて明らかにし、ベリリウムコートの有効性を示した。

③プラズマ計測用に炉内に設置される Mo ミラーのプラズマ損傷を評価するために、重水素および水素ビーム照射が及ぼす反射特性への影響を調べた。実験では、反射率の波長依存性がこれまでに調べられていない 2.5 から 20 μm の波長範囲で FTIR を用いて調べた。炭素系材料へのイオン照射の結果と同様に、照射フルエンスの増加と共に Mo ミラーの反射率が減少する傾向を観測した。重水素イオンを照射した場合に見られた反射率の減少は、材料表面の特性変化ではなく、ミラー表面上への Mo の再付着あるいは表面隆起による表面粗さの増大が原因であることを示した。水素イオンを照射した場合にも、重水素イオンを照射した場合と同様に、照射によって反射率が減少する傾向を観測した。これらの結果は、異常放電ではなく、通常運転によるプラズマからの損傷を示唆しており、次期大型核融合炉の光学的な装置の設計において重要な結果であると考えられる。

第5章

結論

5.1 本研究のまとめ

本論文では、プラズマによって生じるプラズマ対向表面における物理化学反応過程の学術的理解を深めるために、半導体プロセスにおいて絶縁膜のエッチングに用いられるフロロカーボンプラズマ及び磁場核融合における高温・高密度水素プラズマを対象として、表面反応を観測すると共に、得られた結果を解析することによりプラズマ・表面相互作用の基礎過程を明らかにする研究を行った。

近年、プラズマを用いてナノサイズの精度で制御や加工を行う技術が注目されており、プラズマ内に存在している多くの粒子種について、そのプロセス中に果たす個々の役割を明らかにすることが求められている。本論文では、プラズマ容器壁表面で生じるラジカル生成について議論し、生成の源になるフロロカーボン膜の詳細な分析をこれまでにない方法で行い、気相と表面の間で起こる炭素原子の実効的流れをはじめて解明した。さらに、 SiO_2/Si の高選択エッチングに用いられているフロロカーボンプラズマ中におけるプラズマ・表面相互作用について調査および検討を進めた。 SiO_2 基板表面において進行するエッチングでは、これまで考慮されてこなかったエッチングへの親ガスの寄与を初めて明らかにした。一方、核融合プラズマ閉じ込め容器内で生じる表面相互作用に関する研究においては、プラズマからの高熱粒子束と容器材料表面との相互作用がこれまで広く議論されてきた。本研究では、これまであまり調べられてこなかった光子と容器材料表面との相互作用に注目して研究を行った。以下に各章で得られた主要な成果を要約する。

第2章では、真空容器壁に堆積する膜の分析をこれまでに報告されたことがない負イオン化学イオン化質量分析法を用いて分子構造を明らかにすると共にその組成を示した。純粋な C_4F_8 プラズマによって生成されたフロロカーボン膜は、 $CF_3(CF_2)_n$ や $-CF_2CF(CF_3)-$ の重合構造を有していること、および堆積物から熱的に蒸発したフロロカーボン分子の質量数は、1100 よりも大きくなることをはじめて明らかにした。FTIR や XPS の測定結果は、質量分析結果と良く一致していた。質量分析法は、オリゴマーの直接的な観測であるという点で有利性を持っているので、汎用的によく用いられる FTIR や XPS 分析などと相補的であると言える。

更に、本研究では、フロロカーボンプラズマ中のラジカル密度の空間分布を LIF によって調べ、その密度分布の傾斜から真空容器壁からプラズマコラムに向かうラジカルのフラックスを求め、脱離炭素原子のフラックスを評価した。また、XPS を用いた堆積膜の分析結果から膜の堆積に寄与する炭素原子のフラックスも評価した。これらの見積もられた炭素フラックスから、表面と気相との間でやり取りされる炭素フラックスの実効的流れをはじめて明らかにした。即ち、純粋な C_4F_8 プラズマ中では、吸着炭素フラックスが、容器壁に堆積するフロロカーボン膜の成長にはほとんど寄与していないで、気相へとほとんど逆戻りしていることを解明した。また、 C_4F_8 プラズマ中への水素の添加は、フロロカーボン膜を CF_2 、 CH_2 や CFH の基本構造を含むカーボンリッチな膜へと変化させ、前駆体の変化が原因と考えられる堆積炭素フラックスの増加を引き起こすことを示した。

加えて、堆積膜からの脱離フラックスと XPS で調べられたフロロカーボン膜の特性を比較することにより、 CF_x ラジカルの表面生成に関する相関が見出された。表面生成の度合いは、親ガスの種類によっては決定されず、フロロカーボン膜の支配的な化学結合によって決定された。最も多くの表面生成は、支配的な化学結合が $-CF_2$ のときに生じており、 $-CF_2$ から $-C-CF_x$ や $-C-C$ への支配的な

結合の変化が表面生成の減少を引き起こすことを示した。

第3章では、 SiO_2/Si エッチングへのフロロカーボン分子ガスの影響がビーム実験装置を用いて調べられた。アルゴンイオン照射下でのフロロカーボン分子による SiO_2 のエッチング反応は、純粋なアルゴンイオンによる物理スパッタリングおよび CF_2/Ar^+ 同時照射した結果と比較しながら調べられた。エッチング中およびエッチング後の表面におけるフロロカーボン層の形成は、特に、 C_5F_8 分子を用いた場合に顕著に観測された。 SiO_2 エッチングイールドは、400 eV 以上のアルゴンイオン入射エネルギーにおいて単調に増加する傾向を示した。そして、 $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}^+$ 同時入射の場合にイオンエネルギーが 400 eV では、分子とイオンのフラックス比が 1 の場合に最大のエッチングイールドが得られた。フロロカーボン層の形成に伴う非常に小さなエッチレートを伴うエッチストップのような現象は、フラックス比が 25 以上において $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}^+$ と CF_2/Ar^+ 同時照射の場合に観測された。これらの結果から、フロロカーボン分子による SiO_2 のイオンアシストエッチングの存在を明らかにした。また、本実験で得られたエッチングイールドの値を、実際のエッチングプロセスに用いられている $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}/\text{O}_2$ や $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}/\text{O}_2$ プラズマで SiO_2 高選択エッチングが得られるプラズマ条件でのエッチングイールドと比較をして、プラズマ中のフロロカーボンガス分子の解離度を仮定することにより、フロロカーボンガス分子/ Ar^+ の同時照射が及ぼすエッチングへの直接的な寄与が概ね 30–40%であることをはじめて示した。更に、表面へのイオン照射を伴わないで、 C_5F_8 分子だけを照射した場合に、フロロカーボン単分子層の形成が、表面上にダングリングボンドがある場合のみ観測された。この結果は、 C_5F_8 分子自身の表面におけるエッチング反応への寄与を証明しており、 $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}^+$ 同時入射下で高エッチングイールドが得られた結果と矛盾がない。従って、以上に示した結果から、エッチングプラズマ中に解離をしないで残存しているプロセスガス分子によるエッチングへの直接的な寄与を考慮すべきであることを証明した。

第2章および第3章で述べた実験結果は、フロロカーボンプラズマ中でのプラズマ・表面相互作用を理解する上で非常に有益であり、フロロカーボンガスを用いたプラズマプロセッシングの最適な制御には重要な結果であると考えられる。

第4章では、核融合プラズマによって損傷を受ける炉内構成材料の表面プロセスについて光学的な視点から議論を展開した。シンクロトロン放射損失を考慮したプラズマのエネルギーバランスの観点から、第一壁として有望視される炭素系材料および金属材料などについて、 $9.7\ \mu\text{m}$ から $791.0\ \mu\text{m}$ までの波長領域での反射率の波長依存性および角度依存性が示された。また、材料の実効的な導電率の波長依存性をはじめて評価した。更に、約 $1200\ \text{K}$ までの範囲で反射率に関する材料の温度依存性を調べたところ、 B_4C をコートした炭素材料のみに顕著な変化が観測された。更に、プラズマからの中性粒子束を模擬して、 $50\ \text{eV}$ の低エネルギーを有する水素イオンビームを炭素系材料に照射した。その結果、反射率は、照射フルエンスの増加に伴い減少した。この減衰は、照射による表面粗さが原因ではなく、むしろ表面の導電率の変化であることを示した。加えて、劣化した表面にベリリウムコートを実施することにより反射率の回復が見られることを基礎実験として初めて明らかにし、ベリリウムコートの有効性を証明した。本実験で得られたシンクロトロン放射領域での反射率データや材料表面での導電率変化は、表面でのシンクロトロン放射光の多重反射によるパワーバランスを考慮した将来的な核融合炉設計には有益な情報になると考えられる。

また、重水素および水素ビームが照射された Mo ミラーの反射特性の波長依存性をこれまでに調べられていない 2.5 から $20\ \mu\text{m}$ の波長範囲で、FTIR を用いて調べた。炭素系材料へのイオン照射の結果と同様に、照射フルエンスと共に Mo ミラーの反射率が減少する傾向が観測された。重水素イオンを照射した場合に見られた反射率の減少は、材料の特性変化ではなく、ミラー表面上への Mo の再付着あるいは表面隆起による表面粗さの増大が原因であることを示した。水素イオ

ンを照射した場合にも、重水素イオンを照射した場合と同様に、照射によって反射率が減少する傾向が観測された。これらの結果は、通常運転によるプラズマ誘起損傷の可能性を示唆している。以上、第4章で得られた材料の反射率に関する結果は、次期大型核融合炉の装置設計において光学的な観点から重要な情報を提供するものであると考えられる。

5.2 本論文の課題と今後の展望

以上のように、本研究においては、幾つかの観点からプラズマとプラズマ対向表面との相互作用について示したが、まだ検討されるべき多くの課題が残されている。

本研究では、フロロカーボンプラズマ中の真空容器壁から脱離する炭素フラックスを評価する際に、CF と CF₂ ラジカルのみ密度空間分布を用いて評価した。これは、他の分子に関する評価がなされていないためである。よって、見積もられた脱離炭素フラックスは、フロロカーボン膜から脱離する下限を与えていることになる。より正確な評価のためには、LIF が可能な粒子に関してはその密度分布を測定し、LIF 測定が不可能な分子、原子に関しては、質量分析法等の方法で炭素の脱離量を見積もる必要がある。

SiO₂/Si 基板表面で生じる反応プロセスに関する調査では、Ar イオン照射下において CF₄、C₄F₈ および C₅F₈ 分子を用いた場合のエッチングイールドは、アルゴンスパッタのみによる物理スパッタと比較して全て増大した。即ち、フロロカーボン分子の添加によるエッチング反応促進の効果が明らかにされた。このメカニズムとして、第2.2.2節で考察を行い、表面上でのいくつかの解離反応過程を提案した。しかし、現在までにその明白な機構について理解を得ることはできていない。従って、さらにマイクロな表面分析による物理的、化学的表面構造の変化を調べ、より詳細な知見を得ることが必要である。

また、特に顕著な表面反応過程は、 C_5F_8 分子を用いた場合に観測された。ダングリングボンドが存在している表面に C_5F_8 のみを照射したときに、単分子層を表面に形成することが確認された。このフッ素を含むフロロカーボン膜が、イオン照射下で高いエッチング特性を示す原因になっていると結論付けた。ここでは、安定な分子が表面に照射されたときに、どのような過程を経て吸着するかが明らかにされていない。よって、より詳細な STM などを用いた微小領域の表面分析をさらに進める必要がある。

更に、核融合炉内のプラズマ対向材料について光学的な観点からその反射特性を調べた。本実験では、中性粒子による照射を模擬して水素イオンや重水素イオンが材料表面に照射されている。これは、逃走電子やプラズマディスラプションによる局所的な表面損傷ではなく、通常の運転で受ける損傷であり、極めて重要であると思われる。また、材料表面では、この中性粒子の他にプラズマからの中性粒子による損傷が不可避である。この場合の材料評価は、放射線の影響で困難であると思われるが、照射損傷を評価する上で不可欠である。

以上のような課題を解決し、表面反応プロセスにおける物理的および化学的な現象をより深く理解するためには、さまざまな気相および表面における計測手段を併用することが最も重要であり、分析結果をより信頼の高いものへ導くと考えられる。本研究においても、表面分析として XPS、FTIR、EIMS、CIMS が用いられ、それぞれの分析手法の特色を活かした結果が得られた。更に、気相診断では、LIF などが用いられた。この両者の分析結果を総合的に検討することにより、新たな結論が展開されており、プラズマ・表面相互作用の研究には極めて有効であると考えられる。

また、表面分析では、進行するプロセスをその場的に、しかもその場を乱すことなく観察を行い、表面で生じている現象を解明することが最も重要である。本研究では、イオンや分子の照射と表面分析が繰り返し交互に実施されていた。そ

ここで、粒子が照射されているプロセス中の表面分析を *in-situ* で行うことにより、極めて重要な情報が得られることが予想されるので、今後の発展が期待される。

また、近年、表面プロセスをモデル化し、計算機シミュレーションにより解析を行う研究が活発に報告されている。今後は、これらとの協調した研究も望まれる。

最後に、本研究ではプラズマが対向表面と接する界面で生じる相互作用について基礎研究を行った。プラズマ中に存在している多種類の粒子が表面で物理的・化学的反応を起こしており、その現象は極めて多様であり複雑である。プラズマを制御し、自由自在に操るためには、今後より一層の研究・開発の努力が必要であると思われる。

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、懇切丁寧な御指導、御鞭撻を賜りました名古屋大学工学研究科教授・菅井秀郎博士に深甚の謝意を表します。

本研究を遂行するに当たり、故名古屋大学工学研究科教授・門田清博士には多数の有益な御助言と御議論を頂きました。ここに謹んで感謝の意を表すると共に、心より御冥福をお祈り申し上げます。

本研究の遂行ならびに本論文作成におきまして、懇切丁寧なる御指導を賜り、適切な御助言、御討論を頂きました、静岡大学工学部教授・永津雅章博士、名古屋大学工学研究科教授・河野明廣博士、名古屋大学工学研究科助教授・佐々木浩一博士、工学研究科助教授・豊田浩孝博士に心から御礼申し上げます。

本研究を進めるに際し、多くの御教示と御助言を賜りました名古屋大学工学研究科教授・大熊繁博士に深くお礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、フロロカーボン膜などの分析を行う際に、御指導およびご協力を頂きました名古屋大学エコトピア科学研究機構教授・伊藤秀章博士、名古屋大学エコトピア科学研究機構助手・笹井亮博士および名古屋大学全学技術センター技術職員・尾山公一博士に心より御礼申し上げます。

XPS 測定に際し、苦勞を共有した菅井研究室の大学院生・木下欣紀君に感謝します。

お世話になりました旧築島研究室、旧門田研究室および菅井研究室の皆様、電気系技術室の皆様、電気系教室教職員の皆様に心よりお礼申し上げます。

最後に、温かく見守ってくれた妻と二人の子供に感謝します。

研究業績（本研究関係分）

1. 原著論文

- (1) M. Nagatsu, N. Takada, T. Tsukishima, and M. Shimada:
Reflectivity Measurements of Graphite in the Infrared and Submillimeter Wave Regions,
Journal of Nuclear Materials, Vol. 209 (1994) pp. 204-211. **(第2章, 第4章)**
- (2) M. Nagatsu, N. Takada, T. Tsukishima, and M. Shimada:
Reflectivity Characteristics of Wall Materials in the Synchrotron Radiation Range,
Journal of Nuclear Materials, Vol. 220-222 (1995) pp. 846-850. **(第4章)**
- (3) N. Takada, M. Nagatsu, and M. Shimada:
Temperature Dependence of Power Reflectivity of the First-Wall Materials in the Synchrotron Radiation Range,
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 34, No. 7A (1995) pp. L849-L851.
(第2章, 第4章)
- (4) M. Nagatsu, N. Takada, and M. Shimada:
Effect of Beryllium-Coating on Power Reflectivity of SiC and C/C First-Wall Materials,
Journal of Nuclear Materials, Vol. 226 (1995) pp.256-259. **(第4章)**
- (5) M. Nagatsu, N. Takada, M. Akiba, K. Nakamura, and M. Shimada:
Effect of Electron and Ion Beam Irradiation on Power Reflectivity of C/C First Wall Materials,
Journal of Nuclear Materials, Vol. 233-237 (1996) pp. 1284-1288. **(第4章)**
- (6) N. Takada, M. Nagatsu, I. Tsuchikura, S. Sasaki, M. Akiba, and K. Nakamura:
Reflectivity Characteristics of Carbon Materials Irradiated with Hydrogen

Ion-Beam,

Journal of Plasma and Fusion Research, Vol. 72, No. 8 (1996) pp. 776-782.

(第 2 章, 第 4 章)

- (7) M. Nagatsu, N. Takada, I. Tsuchikura, S. Sasaki, M. Akiba, and K. Nakamura:

Effect of Ion-Beam Irradiation on Power Reflectivity of Boron-doped CFC Materials,

Journal of Nuclear Materials, Vol. 241-243 (1997) pp. 1180-1184. **(第 4 章)**

- (8) N. Takada, K. Shibagaki, K. Sasaki, K. Kadota, and K. -I. Oyama:

Analysis of the Molecular Structure of Fluorocarbon Deposits Produced by C_4F_8 and $C_4F_8-H_2$ Plasmas,

Journal of Vacuum Science & Technology A, Vol. 19 (2001) pp. 689-692.

(第 2 章, 第 3 章)

- (9) N. Takada, K. Sasaki, T. Iida, K. Shibagaki, and K. Kadota:

Estimation of Carbon Fluxes Interchanging between Chamber Wall and Gas Phase in Fluorocarbon Plasmas,

Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 42, No. 7A (2003) pp.4510-4512.

(第 2 章, 第 3 章)

- (10) N. Takada, T. Iida, K. Shibagaki, and K. Sasaki:

Chemical Bonds of Fluorocarbon Films which can be a Source of CF_x Radicals,

Journal of Vacuum Science & Technology A, Vol. 22 (2004) pp.413-418.

(第 3 章)

- (11) N. Takada, H. Toyoda, I. Murakami, and H. Sugai:

Evidence of Direct SiO_2 Etching by Fluorocarbon Molecules under Ion Bombardment,

Journal of Applied Physics, Vol. 97 (2005) pp.0135341-0135345.

(第2章, 第3章)

- (12) N. Takada, H. Toyoda, and H. Sugai:

Evidence of Radical-free Etching of SiO₂ by Fluorocarbon Molecule under Ion Bombardment,

Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 30[1], (2005) pp.319-322. **(第3章)**

2. 国際会議

- (1) M. Nagatsu, N. Takada, T. Tsukishima, and M. Shimada:

Reflectivity Characteristics of Wall Materials in the Synchrotron Radiation Range, The 11th International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices (23-27 May 1994, Mito) p.163. **(第2章, 第3章)**

- (2) M. Nagatsu, N. Takada, M. Akiba, K. Nakamura, and M. Shimada:

Effect of Electron- and Ion-Beam Irradiation on Power Reflectivity of C/C First Wall Materials,

The 7th International Conference on Fusion Reactor Materials (25-29 September 1995, Obninsk) p.175. **(第3章)**

- (3) M. Nagatsu, N. Takada, I. Tsuchikura, M. Akiba, and K. Nakamura:

Measurements of Wall Reflectivity of Fusion Reactor Materials Using the Infrared and Far-Infrared Lasers,

The 20th International Conference on Infrared and Millimeter Waves (11-14 December 1995, Florida) pp.24-25. **(第2章, 第3章)**

- (4) M. Nagatsu, N. Takada, I. Tsuchikura, S. Sasaki, M. Akiba, and K. Nakamura:

Effect of Ion-beam Irradiation on Power Reflectivity of Boron-Doped CFC Materials,

The 12th International Conference on Plasma Surface Interaction in Controlled Fusion Devices (20-24 May 1996, Saint-Raphael). (第 3 章)

(5) N. Takada, K. Sasaki, T. Iida, K. Shibagaki, and K. Kadota:

Evaluation of Interchanging Carbon Fluxes between Chamber Wall and Gas-Phase in Fluorocarbon Plasmas,

Frontiers of Surface Engineering 2001 Conference (28 October-1 November 2001, Nagoya) p.218. (第 3 章)

(6) N. Takada, K. Sasaki, K. Shibagaki, and K. Kadota:

Molecular Structure of Fluorocarbon Deposits Analyzed by EIMS and CIMS Combined with Thermal Desorption Technique,

American Vacuum Society 48th International Symposium (28 October-2 November 2001, San Francisco) p.52. (第 2 章, 第 3 章)

(7) N. Takada, K. Sasaki, T. Iida, K. Shibagaki, and K. Kadota:

Chemical Bonding of Fluorocarbon Films which can Produce CF_x Radicals,

The 16th European Conference on Atomic & Molecular Physics of Ionized Gases and the 5th International Conference on Reactive Plasmas Joint Conference (14-18 July 2002, Grenoble) pp.159-160. (第 3 章)

(8) H. Toyoda, N. Takada, and H. Sugai:

Observation of SiO_2 surface Irradiated by Fluorocarbon Neutrals and Energetic Ion Beam,

The 25th International Symposium on Dry Process (13-14 November 2003, Tokyo) pp. 259-264. (第 2 章, 第 3 章)

(9) N. Takada, H. Toyoda, and H. Sugai:

Observation of SiO_2/Si Surface under Co-incidence of Fluorocarbon Molecules and Energetic Argon Ions,

International COE Forum on Plasma Science and Technology (5-7 April 2004, Nagoya) pp.209-210. (第3章)

(10) N. Takada, H. Toyoda, and H. Sugai:

Chemical Reactivity of Fluorocarbon Molecules on SiO₂/Si Surface under Co-incidence with Energetic Argon and Ions,

The 7th Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology (29 June-2 July 2004, Fukuoka) p.368. (第3章)

(11) N. Takada, H. Toyoda, and H. Sugai:

Observation of Direct SiO₂ Etching by Fluorocarbon Molecules with Argon Ion Bombardment,

The 26th International Symposium on Dry Process (30 November-1 December 2004, Tokyo) pp. 59-62. (第3章)

参考文献

- [1] J. M. トーマス、マイケル・ファラデー: (東京化学同人, 1994).
- [2] 高村秀一: プラズマ理工学入門 (森北出版, 1997)
- [3] 菅井秀郎: プラズマエレクトロニクス (オーム社, 2000).
- [4] 板谷良平: 応用物理 **64** (1995) 526.
- [5] プラズマ・核融合学会: プラズマ診断の基礎 (名古屋大学出版会, 1990).
- [6] 内田岱二郎: プラズマ物理入門 (丸善, 1977).
- [7] 宮本健郎: プラズマ物理・核融合 (東京大学出版会, 2004).
- [8] H. Sugai, K. Nakamura, Y. Hikosaka and M. Nakamura: *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, (1995) 887.
- [9] 高田昇治、林 大雄、佐々木浩一、門田 清: プラズマ・核融合学会誌 **74** (1998)758.
- [10] H. Kokura, K. Nakamura, I. P. Ghanashev and H. Sugai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 5262.
- [11] H. Sugai, I. Ghanashev, M. Hosokawa, K. Mizuno, K. Nakamura, H. Toyoda, and K. Yamauchi: *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** (2001) 378.
- [12] Y. Hikosaka, H. Toyoda and H. Sugai: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **32** (1993) L353.
- [13] H. Sugai and H. Toyoda: *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, (1992) 1193.
- [14] J. W. Coburn and M. Chen: *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 3134.
- [15] Y. Kawai, K. Sasaki and K. Kadota: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **36** (1997) L1261.
- [16] M. Magane, N. Itabashi, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada and E. Hirota: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **29** (1990) L829.
- [17] M. Haverlag, E. Stoffels, W. W. Stoffels, G. M. W. Kroesen and F. J. de Hoog: *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (1994) 3102.
- [18] E. Stoffels, W. W. Stoffels and K. Tachibana: *Rrv. Sci. Instrum.* **69** (1998) 116.
- [19] W. W. Stoffels, E. Stoffels and K. Tachibana: *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 87.
- [20] S. Imai and K. Tachibana: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **38** (1999) L888.
- [21] N. Takada, D. Hayashi, K. Sasaki, K. Kadota: *Jpn. J. Appl. Phys. Part2* **36** (1997) L1702.
- [22] D. Hayashi, M. Nakamoto, N. Takada, K. Sasaki, K. Kadota: *Jpn. J. Appl. Phys. Part1*

38 (1999) 6084.

- [23] P. J. Hargis, Jr. and M. J. Kushner: *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982) 779.
- [24] Ninomiya, K. Suzuki, S. Nishimatsu and O. Okada: *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 1791.
- [25] J. P. Booth, G. Hancock, N. D. Perry and M. J. Toogood: *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 5251.
- [26] C. Suzuki and K. Kadota: *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2569.
- [27] C. Suzuki, K. Sasaki and K. Kadota: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L824.
- [28] C. Suzuki, K. Sasaki and K. Kadota: *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 5321.
- [29] C. Suzuki, K. Sasaki and K. Kadota: *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 2222.
- [30] C. Suzuki, K. Sasaki and K. Kadota: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) 5763.
- [31] K. Sasaki and M. Okamoto: *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 1935.
- [32] M. Nagatsu, Y. Tsubouchi, N. Takada, K. Sasaki, T. Tsukishima, T. Okada, S. Okajima, K. Sato, S. Sudo, Y. Tsunawaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 3873.
- [33] T. Tsukishima, M. Nagatsu, N. Takada, K. Sasaki: *Plasma Phys. Control. Fusion* **35** (1993) 1229.
- [34] K. Sasaki, O. Takahashi, N. Takada, M. Nagatsu, T. Tsukishima, T. Okada, S. Okajima, Y. Tsunawaki, S. Sudo, K. N. Sato, K. Kondo, H. Arimoto, K. -I. Sato: *Optics Communications* **113** (1995) 535.
- [35] K. Sasaki, N. Takada, O. Takahashi, M. Nagatsu, T. Tsukishima, T. Okada, S. Okajima, Y. Tsunawaki, S. Sudo, K. N. Sato, K. Kondo, H. Arimoto, K. -I. Sato: *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 1378.
- [36] K. Sasaki, O. Takahashi, N. Takada, M. Nagatsu, T. Tsukishima, T. Okada, S. Okajima, Y. Tsunawaki, S. Sudo, K. N. Sato, K. Kondo, H. Arimoto, K. -I. Sato: *Int. J. Infrared and Millimeter Waves* **16** (1995) 2133.
- [37] 高田昇治, 佐々木浩一, 高橋 修, 永津雅章, 築島隆繁: *電子情報通信学会誌 J77-C-I*, **6** (1994) 408.
- [38] E. Mazzucato, R. Nazikian: *Plasma Phys. Contr. Fusion* **33** (1991) 261.
- [39] 永津雅章、築島隆繁: 日本原子力研究所委託調査研究報告書, 平成 4 年.
- [40] K. Takahashi, A. Itoh, T. Nakamura, K. Tachibana: *Thin Solid Films* **374** (2000) 303.
- [41] T. Shirafuji, H. Motomura and K. Tachibana: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (2004) R49.
- [42] International Technology Roadmap for Semiconductors 2003 Edition Interconnect

(2003).

- [43] J. W. Coburn and H. F. Winters: *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 3189.
- [44] 林久貴、関根誠: *プラズマ・核融合学会誌* **75** (1999) 785.
- [45] S. Ito, K. Nakamura and H. Sugai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L1261.
- [46] R. d'Agostino, F. Cramarossa, F. Fracassi, and F. Illuzzi: *Plasma Deposition Treatment and Etching of Polymers*, edited by R. d'Agostino (Academic, 1990) p.95.
- [47] R. d'Agostino, F. Cramarossa, V. Colaprico, and R. d'Ettole: *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 1284.
- [48] M. M. Millard and E. Kay: *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 160.
- [49] C. Suzuki, K. Sasaki, and K. Kadota: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 6869.
- [50] K. Sasaki, H. Furukawa, C. Suzuki, and K. Kadota: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L954.
- [51] K. Sasaki, H. Furukawa, K. Kadota, and C. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **88** (2000) 5585.
- [52] M. Haverlag, E. Stoffels, W.W. Stoffels, G.M.W. Kroesen, and F.J.de Hoog: *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1996) 384.
- [53] J. P. Booth, G. Cunge, P. Chabert, and N. Sadeghi: *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 3097.
- [54] C. I. Butoi, N. M. Mackie, K. L. Williams, N. E. Capps, and E. R. Fisher: *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** (2000) 2685.
- [55] B. A. Cruden, K. K. Gleason, and H. H. Sawin: *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 915.
- [56] N. M. Mackie, V. A. Venturo and E. R. Fisher: *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 9425.
- [57] N. E. Capps, N. M. Mackie and E. R. Fisher: *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 4736.
- [58] K. L. Williams, C. I. Butoi and E. R. Fisher: *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** (2003) 1688.
- [59] M. Schaepkens, R.C. M. Bosch, T. E. F. M. Standaert, G. S. Oehrlein, L. M. Cook: *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 2099.
- [60] G. Cunge and J. P. Booth: *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 3952.
- [61] J. P. Booth: *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** (1999) 249.
- [62] M. Inayoshi, M. Ito, H. Hori and T. Goto: *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 233.
- [63] R. A. Heinecke: *Solid-State Electron.* **18** (1975) 1146.
- [64] G. S. Oehrlein: *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, (1993) 34.
- [65] Y. Hikosaka, H. Sugai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 3040.

- [66] K. Nakamura, K. Segi, H. Sugai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L439.
- [67] K. Sasaki, Y. Kawai and K. Kadota: *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 1375.
- [68] J. P. Booth, G. Cunge, F. Neuilly and N. Sadeghi: *Plasma Sources Sci. Technol.* **7** (1998) 423.
- [69] H. Sugai, H. Mituoka, Y. Toyoda: *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 290.
- [70] T. E. F. M. Standaert, M. Schaepkens, N. R. Rueger, P. G. M. Sebel, G. S. Oehrlein, and J. M. Cook: *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 239.
- [71] H. Kokura, H. Sugai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 2847.
- [72] T. Tatsumi, M. Matsui, M. Okigawa, and M. Sekine: *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** (2000) 1897.
- [73] K. Kurihara and M. Sekine: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 1369.
- [74] H. Toyoda, H. Morishima, R. Furute, Y. Hori, I. Murakami, and H. Sugai: *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 5172.
- [75] A. Kono, M. Haverlag, G. M. W. Kroesen, and F. J. de Hoog: *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 2939.
- [76] A. Kono and Y. Ohya: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 1365.
- [77] A. Kono and K. Kato: *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 495.
- [78] A. Kono, M. Konishi, K. Kato: *Thin Solid Films*: **407** (2002) 198.
- [79] N. R. Rueger, J. J. Beulens, M. Schaepkens, M. F. Doemling, J. M. Mirza, T. E. F. M. Standaert and G. S. Oehrlein: *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1997) 1881.
- [80] Li Ling, X. Hua, X. Li and G. S. Oehrlein, F. G. Celii, K. H. R. Kimse, P. Jiang, Y. Wang, H. M. Anderson: *J. Vac. Sci. Technol.* **22** (1997) 1881.
- [81] K. Ishikawa, K. Karahashi, H. Tsuboi, K. Yanai and M. Nakamura: *J. Vac. Sci. Technol.* **21** (2003) L1.
- [82] M. Schaepkens, T. E. F. M. Standaert, N. R. Rueger, P. G. M. Sebel, G. S. Oehrlein, J. M. Cook: *J. Vac. Sci. Technol.* **17** (1999) 26.
- [83] C. F. Abrams and D. B. Graves: *Thin Solid Films* **374** (2000) 150.
- [84] H. Ohta, S. Hamaguchi, M. Wakatani, and H. Yamada: *Proc. XXVI Int. Conf. Phenomena in Ionized Gases, edited by J. Meichsner et al.* (Greifswald, Germany, July, 2003) p. 97.
- [85] T. Tatsumi, M. Matsui, S. Kobayashi, K. Kinoshita, and M. Sekine: *Proc. Int. Symp. Dry Process* (Tokyo, 2000) p37.

- [86] M, Ooka and Shin Yokoyama: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) 3586.
- [87] S. Takagi, S. Ooue, K. Iyanagi, K. Nishitani, T. Shinmura, M. Kanoh, H. Itoh, Y. Shioyama, T. Akiyama and D. Kishigami: Plasma Source Sci. Technol. **12** (2003) S64.
- [88] S. Nakamura, M. Itano, H. Aoyama, K. Shibahara, S. Yokoyama and M. Hirose: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 5759.
- [89] K. Takahashi, A. Itoh, T. Nakamura, K. Tachibana: Thin Solid Films **374** (2000) 303.
- [90] H. Motomura, Shin-ichi Imai, K. Tachibana: Thin Solid Films **374** (2000) 243.
- [91] H. Motomura, Shin-ichi Imai, K. Tachibana: Thin Solid Films **390** (2001) 134.
- [92] T. Goto, M. Hirayama, H. Yamauchi, M. Moriguchi, S. Sagawa and T. Ohmi: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 1887.
- [93] Min Tae Kim: J. Electrochem. Soci.: **150** (2003) F33.
- [94] ITER Conceptual Design Activities Final Report, IAEA, Vienna, ITER EDA Documentation Series, **16** (1991).
- [95] Summary of The ITER Final Design Report, ITER EDA Documentation Series **22**, IAEA, Vienna, (2001).
- [96] プラズマ・核融合学会誌: **73** Supplement (1997).
- [97] プラズマ・核融合学会誌: **78** Supplement (2002).
- [98] “ITER TECHNOLOGY R&D” Fusion Engineering and Design, **55** (2001).
- [99] R. J. Groebner: Phys. Fluids, B **5** (1993) 2343.
- [100] H. Serizawa, S. Sato, A. Kohyama: J. Nucl. Mater. **212-215** (1994) 1250.
- [101] A. Hassanein, D. A. Ehst, J. Gahl: J. Nucl. Mater. **212-215** (1994) 1272.
- [102] P. D. Rockett, J. A. Hunter, J. M. Gahl, J. T. Bradley III, R. R. Peterson: J. Nucl. Mater. **212-215** (1994) 1278.
- [103] E. Vietzke, V. Philipps: Fusion Technol. **15** (1989) 108.
- [104] T. Yamashina and T. Hino: J. Nucl. Sci. Technol. **27** (1990) 589.
- [105] JT-60 team: J. Nucl. Mater. **162-164** (1989) 93.
- [106] 安藤俊郎、高津英幸、中村博雄、山本正弘、児玉幸三、新井貴、神永敦嗣、笹島唯之、堀池寛、清水正亜、大久保実、衛藤基邦、深谷清、奥達雄: 核融合研究 **65** (1991) 27.
- [107] T. Ando, H. Takastu, M. Yamamoto, M. Shimizu, T. Arai, K. Komada, H. Horiike, K. Teruyama, T. Kiuchi, Y. Goto: TANSO **152** (1992) 120.

- [108] P. H. Rebut, K. J. Dietz and P.P Lallia: Nucl. Mater. **162-164** (1989) 172.
- [109] H. F. Dylla, M. Ulrickson, M. G. Bell, D. K. Owens, D. Buchenauer, R. V. Budny, K. W. Hill, S. J. Kilpatrick, D. M. Manos, P. H. LaMarche, A. T. Ramsey, G. L. Schmidt, M. Zarnstorff: J. Nucl. Mater. **162-164** (1989) 128.
- [110] I. Fujita, S. Amemiya, T. Hino, T. Yamashina, M. Akiba, T. Ando, M. Seki: J. Nucl. Mater. **196-198** (1992) 168.
- [111] K. Nakamura, M. Akiba, S. Suzuki, K. Yokoyama, M. Dairaku, T. Ando, R. Jimbou, M. Saidoh, K. Fukaya, H. Bolt, J. Linke: J. Nucl. Mater. **196-198** (1992) 627.
- [112] S. S. Elovikov, V. A. Eltekov, N. N. Negrebetskaya, J. V. Sushkova, V. E. Yurasova, I. I. Shkarban, O. I. Buzhinskij, I. V. Opimach: J. Nucl. Mater. **212-215** (1994) 1335.
- [113] K. Nakamura, A. Nagase, M. Dairaku, M. Akiba, M. Araki, Y. Okumura: J. Nucl. Mater. **220-222** (1995) 890.
- [114] H. Takatsu, M. Seki, M. Araki, M. Yamamoto, K. Fukaya, M. Ogawa, M. Etoh, S. Yamazaki, S. Koga, T. Kobayashi: J. Nucl. Mater. **179-181** (1991) 344.
- [115] K. Nakamura, A. Nagase, M. Dairaku, M. Akiba, M. Araki, Y. Okumura: J. Nucl. Mater. **220-222** (1995) 890.
- [116] V. Philipps, T. Tanabe, Y. Ueda, A. Pospieszczyk, M.Z. Tokar, B. Unterberg, L. Konen, B. Schweer, U. Samm, P. Wienhold, J. Winter, M. Rubel, B. Emmoth and N.C. Hawkes: Nucl. Fusion **34** (1994) 1417.
- [117] 大野哲靖、高村秀一：プラズマ・核融合学会誌 **77** (2001) 864.
- [118] M. Kojima, et al. J. Plasma Fusion Res. **73** (1997) 452.
- [119] B. A. Trubnikov: *Review of Plasma Physics* (Consultants Bureau, New York-London, 1973) p345.
- [120] F. Najmabadi, et al. : *The Aries-I Tokamak Reactor Study, Final Report* (University of California, Los Angeles report, 1991) UCLA-PPG-1323.
- [121] M. Kikuchi, R. W. Conn, F. Najmabadi and Y. Seki: Fusion Eng. & Design **16** (1991) 253.
- [122] H. A. Hoffman, R. Campbell, B. G. Logan: Fusion Technol. **15** (1989) 1254.
- [123] K. Yoshikawaa, D. Shimohiroa, Y. Yamamotoa, H. Tokua, Y. Inuib, M. Ishikawab, J. Umotob, N. Mikib, A. Fukuyamac, O. Mitaraid, M. Okamotoe, H. Sekimotoe, Y. Fujiie, Hu Kime, K. Watanabee, T. Ishiie, T. Takagif, T. Suzukig, I. Mutohg, K. Miyazakih, M. Saitohh, B. G. Logani, W. L. Barri, M. A. Hoffmanj and R. B.

- Campbellk: Fus. Eng. Des. **18** (1991) 239.
- [124] K. Yoshikawa et al.: *Proc. 3rd Int. Symp. On Fusion Nucl. Technol.* (USA, Los Angeles, 1994).
- [125] M. Kikuchi, R. W. Conn, F. Najmanadi, Y. Seki: *Fusion Engineering and Design* **16** (1991) 253.
- [126] K. Ashida, K. Kanamori, K. Watanabe: *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988) 2232.
- [127] R. O. Dollin, J. A. Woolman, V. Katkanant: *Phys. Rev. B* **29** (1984) 3482.
- [128] V. Voitsenya, A. E. Costley, V. Bardamid, et al.: *Rev. Scientific Instrum.* **72** (2001) 475.
- [129] 杉江達夫、河西敏、谷口正樹、他: 第 3 回核融合エネルギー連合講演会 (2000).
- [130] R. J. Beuhler, E. Flanigan, L. J. Greene, and L. Friedman: *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 3990.
- [131] G. D. Daves, Jr: *Mass. Spectrom.* **12** (1979) 359.
- [132] A. J. Dempster: *Phys. Rev.* **18** (1921) 415.
- [133] A. O. Nier: *Rev. Sci. Instrum.* **18** (1947) 398.
- [134] M. S. B. Munson and F. H. Field: *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 2621.
- [135] D. F. Hunt, G. C. Stafford, F. W. Crow, J. W. Russell: *Anal. Chem.* **48** (1976) 2098.
- [136] H. Budzikiewicz: *Mass Spectrom. Rev.* **5** (1986) 345.
- [137] H. E. Duckworth, R. C. Barber, V. S. Venkatasubramanian: *Mass Spectroscopy, Second Edition* (Cambridge University Press, 1988).
- [138] R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. R. Lester: *Metastable Ions* (Elsevier, 1973).
- [139] K. Takahashi, M. Hori, M. Inayoshi and T. Goto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 3635.
- [140] I. Dzidic, D. M. Desiderio, P. F. Crain, J. A. McCloskey: *Anal. Chem.* **43** (1971) 1877.
- [141] E. D. Pellizzari: *J. Chromatogr.* **98** (1974) 323.
- [142] T. M. Reed III: *Fluorine Chemistry Vol. V* (Academic, 1964) p. 133.
- [143] J. K. Brown and K. J. Morgan: *Advances in Fluorine Chemistry Vol. 4* (Ed. M. Stacey, J. C. Tatlow, and A. G. Sharpe, Butterworths, London, 1965) p.254.
- [144] 平石次郎: フーリエ変換赤外分光法 (学会出版センター, 1985).
- [145] L. J. Bellamy, R. F. Branch: *Nature* **173** (1954) 634.

- [146] M. Hauptschein, M. Braid and A. H. Frainberg: *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 851.
- [147] D. G. Weiblen: *Fluorine Chemistry Vol. II* (Ed. J. H. Simons, Academic Press, New York, 1954) p.449.
- [148] Y.Hikosaka, H. Toyoda, H. Sugai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L690.
- [149] 鈴木千尋 : 博士学位論文 (名古屋大学大学院工学研究科)
- [150] K. Horikoshi, M. Murakami, S. Mashino, M. Goto, T. Arai: *Proc. 3rd Asia-Pacific Conf. Plasma Science & Technology* (Tokyo, Japan, 1996) p. 201.
- [151] C. Suzuki, K. Sasaki and K. Kadota: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 1282.
- [152] 村上勇夫: 平成 15 年度修士学位論文 (名古屋大学大学院工学研究科).
- [153] C. B. Labelle, S. M. Karecki, R. Reif, K. Gleason: *V. Vac. Sci. Technol. A* **17** (1999) 3419.
- [154] W. Mahler and P. R. Resnick: *J. Fluorine Chemistry* **3** (1973) 451.
- [155] R. C. Kennedy, J. B. Levy: *J. Fluorine Chemistry* **7** (1976) 101.
- [156] P. B. Sargeant: *J. Organic Chemistry* **35** (1970) 679.
- [157] H. Millauer, W. Schwertfeger, G. Siegemund: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 161.
- [158] K. K. S. Lau, S. K. Murthy, H. G. Pryce Lewis, J. A. Caulfield, K. K. Gleason: *J. Fluorine Chemistry* **122** (2003) 93.
- [159] 日本表面科学会編 : X線光電子分光法 (丸善, 1998).
- [160] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn: *Surf. Interf. Anal.* **21** (1993) 165.
- [161] T. Nakamura, H. Motomura, K. Tachibana: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 847.
- [162] M. Sekine: *Applied Surface Science* **192** (2002) 270.
- [163] M. Matsui, T. Tatsumi, and M. Sekine, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** (2001) 2089.
- [164] M. Yamamoto, A. Ando, H. Takatsu, M. Shimizu, T. Arai, K. Kodama, H. Horiike, K. Teruyama, T. Kiuchi, Y. Goto: *JAERI-M* (1990) 90.
- [165] R. H. Jones, C. H. Henager, Jr.: *J. Nucl. Mater.* **212-215** (1994) 830.
- [166] L. Fabbri, E. Scafe: *J. Nucl. Mater.* **212-215** (1994) 835.
- [167] S. Raghuraman, J. F. Stubbins, M. K. Ferber, A. A. Wereszczak: *J. Nucl. Mater.* **212-215** (1994) 840.
- [168] 日本物理学会編: シンクロトロン放射 (倍風館, 1986).
- [169] T. Y. Chang, T. J. Bridges: *Opt. Commun.* **1** (1970) 423.
- [170] D. T. Hodges, T. S. Hartwick: *Appl. Phys. Lett.* **23** (1973) 252.

- [171] 岡島茂樹 : 光学 **13** (1984) 190.
- [172] 山中正宣 : 応用物理 **49** (1980) 813.
- [173] N. Skribanowitz, M. J. Kelly, M. S. Feld: Phys. Rev. A **6** (1972) 2302.
- [174] D. T. Hodges, F. B. Foote, R. D. Reel: Appl. Phys. Lett. **29** (1976) 662.
- [175] G. Duxbury, H. Herman: J. Phys. B **11** (1978) 935.
- [176] M. Rosenbluh, R. J. Temkin, K. J. Button: Appl. Opt. **15** (1976) 2635.
- [177] G. Graner, J. C. Deroche: Reviews of Infrared Millimeter Waves, Vol. **2** (Plenum, 1984) p. 43.
- [178] M. Born, E. Wolf: *Principle of Optics*, 5th ed. (Pergamon, Oxford, 1975) chap. 13.
- [179] 草川徹、横田英嗣: 光学の原理 (東海大学出版会, 1975) 第8章.
- [180] R. A. Krajcik: Nucl. Fusion **13** (1973) 7.
- [181] As for tungsten and molybdenum, *Metals Reference Book 5th ed.* (Butterworths, 1976).
- [182] As for graphite, SiC, *Tungsten, Metals Handbook* (American Society of Metals, 1980) p. 646.
- [183] As for B₄C, N. N. Zhuravlev, C. N. Makarenko and C. V. Samsonov: *Lzv. Acad. Nauk S. S. S. R., Metallurgia No. 1* (1961) p. 133.
- [184] Y. Tamauchi, Y. Hirohata, I. Fujita, T. Hino, T. Yamashina, T. Ando, M. Akiba: J. Vac. Soc. Jpn. **37** (1994) 359.
- [185] H. E. Benette, J. O. Porteus: J. Opt. Soc. Am. **51** (1961) 123.
- [186] K. Nakamura, S. Suzuki, K. Satoh, M. Arai, K. Yokoyama, M. Dairaku, M. Akiba: J. Nucl. Mater. **212-215** (1994) 1201.
- [187] J. Roth: *Physics of Plasma-Wall Interactions in Controlled Fusion* (Plenum Press, 1984) p.389.
- [188] D. M. Goebel, J. Bohdansky, R. W. Conn, Y. Hirooka, W. K. Leung, R. E. Nygren G. R. Tynan: Fusion Tech. **15** (1989) 102.
- [189] A. Uhler, Jr.: Bell System Tech. J. **34** (1955) 105.
- [190] P. R. Thomas, JET team: J. Nucl. Mater. **176 & 177** (1990) 3.
- [191] A. Hassanein, D. A. Ehst, J. Gahl: J. Nucl. Mater. **212-215** (1994) 1272.
- [192] ITER Joint Central Team: J. Nucl. Mater. **212-215** (1994) 3.
- [193] 永津雅章、高田昇治、杉江達夫: 第17回プラズマ・核融合学会年会 (2000 北海道).