# PIII&D におけるプラズマ挙動の PIC-MCC 法による計算機シミュレーション

## PIC-MCC Simulation of Plasma and Gas Flow Field for PBII&D Processing

## 宮川 佳子、田中 正明\*、宮川 草児 Y. Miyagawa, M. Tanaka\*, S. Miyagawa

### 産業技術総合研究所 中部センター National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST Chubu) \*ペガサスソフトウェア(株) PEGASUS Software Inc.

#### 要旨

PIII&D においては、低ガス圧で高密度のプラズマ中に試料を置き、これに負のパルス高 電圧を印加する。これにより、試料の周囲にイオンシースができ、シース端からのイオンが 負の電圧を印加した試料に向かって加速され、試料表面に垂直に注入される。プラズマ密度 が高くなるとイオンシースは薄くなり、形状に添った注入が可能となるが、高アスペクト比 のトレンチや細孔内壁へのイオン注入は簡単ではない。これを実現するためには、様々な条 件下での、試料周囲のシース形状、表面各位置におけるイオンのエネルギー等を知ることが 重要である。本稿では、低ガス圧気体の流れ場の解析をモンテカルロ法で、プラズマの解析 を PIC-MCC 法でシミュレーションし、トレンチや細管内部におけるプラズマの発生プロセ スやシースの形状等を求めた結果について報告する。

#### 1. はじめに

プラズマイオン注入法 PIII&D は、複雑形状被加工物表面への均一なイオン注入、あ るいはコーティングのために開発された技術であるが、多種イオン注入、イオンエネル ギー分布の制御、容器壁からの2次電子放出、基板加熱等、加速器を用いたビームライ ンイオン注入とは異なった問題を有している[1]。プラズマ中の電磁場の空間分布を求め、 イオン、電子、中性原子の動きを解析し、上記の問題を解決する上で、計算機シミュレ ーションは非常に有効である。

希薄気体・プラズマ解析統合シミュレーションツール PEGASUS は、プラズマイオ ン注入法で用いられるような低ガス圧プロセスの解析の場合、電磁場の解析と荷電粒子 の動きの解析には PIC (Particle in Cell)法を用い、粒子の衝突の解析にはモンテカル 口 衝 突 (MCC)法 を、また、イオンと固体表面との相互作用の解析には dynamic-SASAMAL コード[2,3]を用いている。さらに高ガス圧の系の解析の場合、 PIC-MCC 法では計算時間がかかりすぎるので、ガスの挙動を流体力学的に解析するプ ラズマハイブリッドモジュール (PHM)を用いる。PEGASUS には多くのモジュール があり、支配する場と計算時間を考慮して目的に適したモジュールの組み合わせを選択 するようになっている。

本稿では、プラズマイオン注入法に関して、PEGASUSを用いて行った次の4種類の シミュレーションの結果を述べる。

(独)日本学術振興会第132委員会・第167回研究会資料 宮川、田中、宮川

 (1) 低ガス圧、高密度の Ar プラズマ(10<sup>16</sup> m<sup>-3</sup>)中に置いたトレンチ形状の試料に 負のパ

ルス高電圧を印加した際のプラズマの挙動

- (2)低ガス圧の Ar ガス中に置いた試料に、正と負のパルス高電圧を印加した際に発生す るプラズマ強度の比較
- (3) Ar ガス中に置いた円筒状の試料の内部に発生するプラズマの挙動:中心線上にロッド を置かない場合と置いた場合。
- (4) PET ボトルの内部で発生するプラズマの挙動:ボトルの口からガスを注入するロッドを挿入し、これに正電圧を印加。ボトルの外側は設置電極で囲む。

(1)のシミュレーションは、平坦部におけるシース長、及び試料に流れるイオン電流の時 間依存性を Child-Langmuir 則に基づいた解析的な方法により計算した結果と比較し、 また、トレンチ型試料の内部の底、側壁、上部、外壁に入射するイオン則の分布を求め るために、また、(2)のシミュレーションは、バイポーラパルス PIII&D 法の優位性を確 認するために行ったものである。(3)のシミュレーションは、パイプの内壁コーティング に PIII&D 法を用いるために行ったもので、様々なサイズの細長いパイプの内面に、例え ば DLC(アモルファス炭素)等、高硬度で耐摩耗性、耐腐食性の高いコーティングを行 うことが出来れば、高腐食性ガス用の配管、あるいは DLC は人体に無害であることもあ り、食品製造プロセス用配管等広い分野での応用が考えられる。(4)は PET ボトル内壁へ の DLC コーティングあるいはイオン注入による表面改質のために行ったものである。

#### 2.計算方法

PEGASUSでは、データの入出力にGUI (Graphic User Interface)を使用している。 シミュレーションを始める前、GUIを用いて荷電粒子と中性粒子の運動の解析に使うモ ジュールを選択する。電磁場の空間分布やその中での荷電粒子の運動を解析するプラズ マ解析用のモジュールとして、PHM: Plasma Hybrid Module(高密度ガス用)と PIC-MCCM: Particle in Cell + Monte Carlo Collision Module(低密度ガス用)がある。 PIC-MCCM では、電磁場中の荷電粒子の挙動を PIC で解析し、粒子の衝突をモンテカ ルロ法で解析している。PIC 法では、プラズマ密度によるが、例えば 10<sup>8</sup> あるいは 10<sup>9</sup> 個の荷電粒子をひとまとめにして一個の超粒子として、この超粒子の動きを追跡する。 超粒子の数を多くすれば計算の精度は高くなるが、計算時間は長くなる。

PIC-MCC 法の計算方法については文献[4]に詳しく述べたのでここでは簡単に述べ る。まず、空間内に超粒子を配置し、その電荷をグリッド上に振り分ける。そして指定 された境界条件の下で電位、電界を計算する。磁場のある場合は、磁場成分も用いて粒 子の運動を計算する。粒子の壁あるいは試料表面における挙動:吸着、散乱、スパッタ リング、2次電子放出なども解析する。2次電子放出係数は現在のところ場所に依存し た定数を入力する。電子と中性原子の弾性衝突、直接電離、間接電離、励起等のエネル ギーに依存した衝突断面積をデータベースとして持っていて、これによりプラズマの発 生過程のシミュレーション等が可能となっている。

プラズマの発生プロセスのシミュレーションでは、プラズマの初期密度として 10<sup>13</sup> m<sup>-3</sup>の極低密度プラズマを用いた。さらに低い密度から計算を始めることも出来るが、 その場合は計算時間がずっと長くなり、結果はほとんど変わらない。

典型的な計算では、セル数は 100x100=1 万程度で、1 セルあたり 10~100 個の粒子 を追跡した。1 ステップが 0.1 ns の時間ステップで 10 μ sec 程度まで計算した。計算時 間は Pentium 4、2.0 GHz の Windows マシンで数時間から数日である。

ガスの流れがある場合、まず、ガス流れ場の解析を定常状態に達するまで行い、この結果を用いて、PIC-MCCM によるプラズマ挙動解析とガス流れ場解析のカップリング計





Fig.1.Target shape and pulse shape of the applied voltage to the target.

Fig.2. Time evolution of plasma around the target. Ar gas pressure = 0.13Pa, plasma density =  $1 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ 

算を交互に行う。

#### 3. 結果

#### 3.1. 試料への負パルス電圧印加によるシース形成

Fig.1 にトレンチ型試料の模式図と試料に印加するパルス電圧の波形を示した。シミ ュレーションは2次元で、×軸とy軸に接した境界にはノイマン境界条件を適用した。 Ar ガス圧は0.01~2Pa、プラズマの初期密度は10<sup>16</sup>m<sup>-3</sup>である。Fig.2 にイオン密度の空 間分布が時間の経緯と共に変化していく様子を示した。電圧が上昇している間は試料の 表面に添ってシースができているが、電圧が最大となり変化しなくなると(2.4 μs 以降) 特にトレンチの内部では、シースはたちまち広がってしまうことが分かる。7.2 μs で電 圧が下降し始めるとシースは消えていく。それ故、表面が平坦でない試料の処理を行う 場合は、パルス長は短い方が望ましい。

最大電圧 -500V、-2 kV、-5 kV、-20 kV でパルス長 5 μs の電圧を印加した場合に ついて、試料表面の平坦な部分におけるシース長の時間変化を求めた。シミュレーシシ ョンで得られたそれらの結果は Child-Langmuir 則に基づいた解析的な計算結果[5]とよ

く一致した[6]。また、試料表面に到達す るイオン束の場所による違いも求めた。い ずれの最大電圧においてもトレンチの内 側の壁へのイオン束は低く、特に電圧が最 大電圧に達した後は、シースが広がってし まうために内側の壁に達するイオンはほ とんどが無くなることが分かった[7]。こ の結果は Keller らの結果と一致している [8]。トレンチの外側の平坦な部分の壁に 達するイオン束の時間依存性を Fig.3 に 実線で示した。Child-Langmuir 則に基づ いた解析的な計算で得られた結果を点線 で示したがシミュレーションの結果と良



Fig.3. Time dependence of ion flux (average of outside surface)

宮川、田中、宮川

く一致している。

#### 3.2.正及び負のパルス高電圧印加により発生するグロー放電プラズマの比較

現在、一般に普及しているプラズマイオン注入法においては、RF あるいは ECR 等、外 部プラズマ源によりプラズマを発生し、その中においた3次元複雑形状試料に負のパル ス電圧を印加して、試料表面に垂直にイオン注入あるいはコーティングを行おうという ものである。しかしながら、試料表面に到達するイオンやラジカルの量は、プラズマ源 からの距離や、プラズマ源に対する面の向きによって左右されるため、イオン注入量や 膜厚を均一にする事は困難である。そのため、外部プラズマ源を用いずに試料に印加し た負のパルス電圧によって発生するプラズマを利用することも考えられる。しかし、そ のためには、ガス圧を高くする必要があり、その結果、シース内でのイオンとガス原子 との衝突回数が増えてイオンエネルギーが低くなる[1]。また、プラズマ発生のために必 要な条件とイオン注入あるいはコーティングの条件を独立に変えることができないため、 最適な条件に設定することができない。これに対して、著者らはバイポーラパルスを用 いる方法を提案してきた[9]。この方法では正のパルス電圧と負のパルス電圧を交互に試 料に印加する。正パルスによって試料の周囲にプラズマを発生させ、引き続く負パルス 印加によりシースを形成するので、従来の方法と比較して、より複雑形状に対応したイ オン注入やコーティングを行うことが可能であり、また、外部プラズマ源を必要としな いため、装置構成が簡単になるという利点を持つ。また、正パルス印加時に起きる試料 表面への電子照射を積極的に利用することも出来る。

著者らの実験では 0.1Pa 程度のガス圧で 10<sup>13</sup> m<sup>-3</sup>程度の極めて低密度のプラズマ中に おいた試料に負のパルス電圧のみを印加しても試料電流は流れないが、先に正のパルス 電圧を印加した後に負のパルス電圧を印加した場合は、外部プラズマ源がなくても十分 な強さの試料電流が容易に得られ、プラズマイオン注入が可能となる。計算機シミュレ ーションによってもこれらを裏付ける結果が得られた[6,7]。

#### 3.3.円筒形試料の内部に発生するプラズマ

ホローカソード放電は、グロー放電より低い電圧で発生しプラズマ密度も桁違いに高いのでパイプ内面コーティングに利用することができる。Ar ガス中でこのホローカソード放電の起きる条件を調べた。Fig.4 に円筒形試料と無限に広い平面アノードの配置図を示した。パイプの半径は1 cm と2 cm、長さは10 cm から 30 cm、ガス圧は0.1 Pa から 600





Fig.4. Schematic of the simulated system: cylindrical target and planer anode.

Fig.5 Evolution of spatial distribution of (a) electron density and (b) electron flux on the surface. Radius: 2cm, length 10 cm. Ar gas pressure: 50 Pa. Voltage: DC -3 kV.

(独)日本学術振興会第132委員会・第167回研究会資料

宮川、田中、宮川

Pa、電圧は 50 V から 20 kV で変化させた。mm サイズのパイプについても調べた。電子 と Ar イオンのそれぞれについて、密度、フラックス、温度の空間分布、表面に達するフ ラックス等の時間依存性を求めた。半径 2 cm、長さ 10 cm のパイプ(長さ/直径=2.5)に ついてシミュレーションで得られた結果の一部、電子密度の空間分布をFig.5(a)に、試料 とアノードの表面に入射する電子束の時間依存性を Fig.5(b)に示した。ガス圧は、50 Pa で電圧は -3 kV である。もっと低いガス圧、低い電圧、例えば 10 Pa、-200V の条件でも 同様のホローカソード放電が生じるが、その場合、放電に至るまでの時間は長くなる。 パイプに負の電圧を印加すると電子が接地したアノードに向かって素早く動き、それに よりパイプの入口近傍でプラズマが発生する。プラズマは徐々にパイプの中に進入し、 ついにはパイプの内部一杯にプラズマが広がり、やがて、パイプの壁の間で電子が振動 するようになり (Pendulum 効果) ホローカソード放電が開始される。 Fig.5(b) を見ると 最後にホローカソード放電が開始されるまでは、負電圧を印加した試料の内壁には電子 は入射していないが、ホローカソード放電が開始した時点では電圧印加の初期の段階で アノードに入射する電子と同程度の量の電子が入射していることが示されている。カソ ードに入射した電子による2次電子発生が Pendulum 運動によりさらに加速される現象 は、パイプ内壁の電子衝撃による2次電子発生率 δに強く依存する。2次電子発生率を 1、0.3、0.1 にした場合、ホローカソード放電が起きる条件がどのように変わるかもシ ミュレートした。半径 2 cm、長さ 10 cm のパイプの場合、 $\delta = 1$ の場合、2 Pa、200V で もホローカソード放電は起きるが  $\delta$ =0.3 では 6 Pa、200V でないと起きない。 $\delta$ =0.1 の場 合、ホローカソード放電が起きる条件は見つからなかった。また、ガス圧が 1 Pa 以下の 場合、電圧を高くするとパイプの外側で放電が起きて、パイプの中にはプラズマは発生 せず、電圧を低くするとプラズマは発生しない。ガス圧が高すぎると内部でグロー放電 が発生する。mm サイズのパイプの場合、ホローカソード放電の条件は cm サイズの場合 よりずっと厳しくなる[10]。

どのくらいの長さのパイプまでホローカソードプラズマが使えるかを調べるため、半 径が 2 cm のパイプについて長さを変えてシミュレーションを行った。その結果、長さ



Fig.6. Spatial distribution of electron density inside of a pipe without a rod (a) and with a grounded rod on the center axis(b). Pipe radius = 2 cm, length = 30 cm. (a) 50 Pa, DC -1 kV, (b1) 300 Pa, DC -1 kV (b2) 300 Pa, DC -500 V + RF 500 V (b3) 300 Pa, RF 1kV.



Fig.7. Time evolution of spatial distribution of electron and  $N_{2^+}$  ion densities. 10Pa, 500V

20 cm(長さ/直径=5)では、10 cmの場合と同様にホローカソード放電が起き、プラズマはパイプの内部全体を満たすが、30 cm(長さ/直径=7.5)になるとパイプ中央部にプラ

ズマが十分に発生しない内に外部に放電が広がってしまう事が分かった (Fig.6(a))。そこ で、中央に電極を通して接地しアノードとして用い、ガス圧を上げた場合の結果が Fig.6 (b1,b2,b3)である。パイプの半径は 2 cm、長さは 30 cm、ガス圧は 300 Pa である。ここで 発生しているプラズマは中央の電極とパイプ内壁との間のグロー放電プラズマである。 このグロー放電プラズマはどんなにパイプが長くても管の中央まで一杯に発生する上に、 ホローカソード放電よりも制御し易い利点を持つ。だが、(b1)あるいは(b2)の結果から、 直流電圧あるいは直流に RF 電圧を組合わせた負の電圧をパイプに印加し、中央の電極 を接地した条件でのシミュレーションでは、発生するプラズマにむらが生じている。こ れに対して(b3)のRF電圧の印加ではむらのないプラズマがパイプ内部に一様に発生して いる。mm サイズの細管についても同様のシミュレーションを行ない似たような結果を 得た。

以上の結果から、パイプの内面コーティングを行う場合、パイプが短ければ(長さ/ 半径 < 7 程度)ホローカソード放電プラズマが効果的に利用できるが、さらに細長いパ イプの場合は、中央に電極を通してアノードとし、ガス圧を少し高くして発生するグロ ー放電を用いると、これは、パイプが長くてもプラズマはパイプの内部全体に発生する ので有効であると結論できる。

#### 3.4. ボトル内部に発生するプラズマ

最近、PETボトル内面への DLC コーティングが、酸素を始め各種ガスの透過度が劇的 に減少することから注目を集めている。ボトルに N<sub>2</sub>ガスを流し 10Pa とし、中心電極に 最高電圧-500V のパルス電圧を印加した際のプラズマの挙動をシミュレートした結果を Fig.7 に示した。同時に、N<sub>2</sub>分子、N 原子、N<sub>2</sub>\*ラジカル密度、温度、速度、流速の空間 分布も求めた。壁面に入射する電子及びイオンの粒子フラックス、エネルギーフラック ス、角度分布、エネルギー分布も求めた。また、各観測点における電子、イオン、ラジ カル、ガス原子の空間密度、流速、速度、エネルギー束、発生率、温度等の時間変化も 求めた[11]。

#### 4. むすび

プラズマ・希薄気体解析統合シミュレーションツール PEGASUS の PIC-MCC モジュール を用いて、プラズマイオン注入法におけるプラズマ挙動の解析を行った結果を述べた。 シミュレーションで得られた知見に基づき実験を行ない、予測通りの結果を得た。

#### 引用文献

- (1) A. Anders, Handbook of Plasma Immersion Ion Imp.& Dep., (New York : Wiley, 2000).
- (2) Y. Miyagawa, M. Ikeyama, G. Massouras, and S. Miyagawa, J. Appl. Phys. 70, 7289 (1991).
- (3) Y. Miyagawa, H. Nakadate, M. Tanaka, and S. Miyagawa, Surf. & Coat. Tech., 156, 87 (2002).
- (4) Y. Miyagawa M.Tanaka, H. Nakadate, S. Nakao, and S. Miyagawa, Proc. of Int. Conf. on Ion Implantation Technology, 213 (2000).
- (5) J. R. Conrad, J. Appl. Phys. 62, 777 (1987).
- (6) Y. Miyagawa, M. Ikeyama, S. Miyagawa, H. Nakadate, Nucl. Instr. & Meth. B206, 767 (2003).
- (7) 宮川、田中、中舘、中尾、宮川、電気学会論文誌 A、H15 年 8 月号 724 (2003).
- (8) G. Keller, S. Mandel, U. Rude, and B. Raushcenbach, Surf. & Coat. Tech. 177 (2001).
- (9) S. Miyagawa and Y. Miyagawa, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 647, O11.7.1 (2001).
- (10) Y. Miyagawa M. Tanaka, M. Ikeyama, S. Miyagawa, Surf. & Coat. Tech 186(2004) 2.

(11) Y. Miyagawa M.Tanaka, M. Ikeyama, S. Miyagawa, Nucl. Instr. & Meth. (2005). in print

(独)日本学術振興会第132委員会・第167回研究会資料 宮川、田中、宮川