

用語解説(4)

『プラズマと表面』

活性化反応性蒸着

遷移金属の炭化物や窒化物の様な高融点かつ超硬性の被膜を作成するには

- ①それらの化合物を直接加熱して蒸発させ、析出させる方法 (真空蒸着法: Vacuum Evaporation)
- ②金属元素を加熱により蒸発させ、炭素あるいは窒素を含む反応ガス (例えば C_2H_2 , NH_3 など) と反応させることにより、所望の化合物被膜を析出させる方法 (反応性蒸着法: Reactive Evaporation)

が、まず挙げられる。しかしながら真空蒸着法では、膜の組成変化が生じるなど、析出膜の特性は良好とは言えない。また、反応性蒸着法 (以下 RE 法と略) では、析出速度が遅いことなど、問題点が多い。このような欠点を補うために Bunshah^{*} によって考案されたのが、活性化反応性蒸着 (Activated Reactive Evaporation; ARE) 法である。

ARE 法が RE 法と異なる点は、前者では反応ガスと金属蒸気との反応を促進させるための活性 (Activation) 化が行なわれていることである。活性化の手段としては、Bunshah らが最初に提案したイオン化プローブを用いる方法、イオン化プローブとは別に、更に熱電子放出のためのエミッターをプローブ付近に設置する方法 (Enhanced-ARE 法) などもある。活性化のメカニズムは次のようなものである。つまり、金属蒸発源上の局所プラズマから引き出された電子 (Enhanced-ARE 法では、エミッターから出た熱電子もこれに加わる) が、蒸発源と基板との間に設置された正電位のプローブに向かって加速され、金属蒸気および反応ガスの一部をイオン化あるいは活性化する、というものである。このような活性化を行うことにより、化学量論比を有した、遷移金属の炭化物あるいは窒化物などの膜を速い蒸着速度 (最高で $3.3 \mu\text{m}/\text{min}$ ^{*}, RE 法では約 $0.02 \mu\text{m}/\text{min}$) で作成することが可能となった。

^{*} R. F. Bunshah and A. C. Raghuran: J. Vac. Sci. Tech. 9 (1972) 1385. (土居)

これに類した方法として粒子の活性化をプラズマ放電で行なうイオンプレーティング法がある。 (森田)

ガス分子の励起

ガス分子は、安定な状態では、エネルギーの一番低い電子基底状態に居て、その結合ポテンシャル内で振動している。電子状態はそのまま、この振動状態を励起するのが、振動励起である。所が分子には、この電子基底状態より高いエネルギーを持った電子励起状態がいくつかある。その中には、安定な結合を保つ状態や、不安定で直ちに解離を起こす状態がある。前者

へ分子が励起されると、余分のエネルギーを放出して、元の基底状態へもどる。一方、不安定な励起状態へ励起されれば、分子は分解して、生成物として原子やラジカルを発生する。さらに、励起状態の中には、分子がイオン化された状態もある。

ガス分子の励起方法には種類が多いが、材料製作の際によく用いられるのは、熱励起、電子励起、光励起等である。熱励起は kT (k はボルツマン定数, T は絶対温度) のオーダーで行なわれ、常温では $1/40 \text{ eV}$ であり、適当に温度を上げれば振動励起 (約 0.1 eV) に有効であるが、電子励起 (数 eV 以上必要) には余程高温にしても効率が悪い。そこで、数 eV 以上の運動エネルギーを持つ電子線を用いたり、紫外光 (300 nm で光子の持つエネルギー約 4 eV) を照射すると、能率よく分子を電子励起できる。これが、プラズマ CVD や光 CVD の材料分子の励起機構であり、低温のまま分子を分解できる理由となっている。 (英)

グロー放電

グロー放電は定常的な気体放電の一形式で、通常 $10^{-3} \sim 10$ Torr のオーダの圧力範囲で mA のオーダの電流を流すときに発生する。この放電の特徴は、陰極直前に陰極降下部と呼ばれる正イオンの空間電荷層が発達することである。この陰極降下部の電位差は 100 V のオーダで、その中で生じる電子の衝突電離による電子正イオン対の増倍と陰極に向けて加速される正イオンの衝撃による陰極における 2 次電子放出によって放電の持続条件が満たされる。陰極降下部の電圧、厚さおよび電流密度は気体の種類、その圧力および陰極材料によって決まり、陰極の電流密度が一定に保たれる条件ではその電圧および厚さは一定である。これを正規グロー放電といい、電流密度の増大とともにそれらは増加する。これを異常グロー放電という。

陰極降下部の陽極側に発光強度および荷電粒子密度の高い負グロー、次いで暗いフェラデー暗部、さらに発光する陽光柱に続く。陽光柱では電界が弱く、電子および正イオン密度が等しく、プラズマを形成する。陽光柱と陽極との間には陽極降下部があり、電位差が現われる。この電位差は陽極に流入する電流の大きさによって正あるいは負の極性を持つ。 (奥田)

スパッタリング

Sputtering は Sputter の名詞形であり、「はじき飛ばす」という意味を持つ。

加速粒子を固体 (ターゲットと呼ばれる) 表面に向かって照射した場合、加速粒子がターゲット表面の原子・分子と衝突してこれらの原子・分子を「はじき飛ばす」ことを一般にスパッタリングと称する。(impact evaporation という表現を用いる場合もある。) 照射する加速粒子はイオンや中性原子で、一般にプラズマを用いて発生させ電圧で加速する。スパッタリングは加速粒子とターゲット表面の原子・分子との間の運動量の交換によって起こり、熱による蒸発とは本質的に異なるものである。スパッタリングによってターゲット表面から飛び出してくる粒子をスパッタ粒子と呼び、熱蒸発粒子に比べて高い運動エネルギーを持っている。

スパッタリング現象の応用としては、①固体表面の原子をはじき飛ばして削り取ることによるエッチング (スパッタエッ

チ), ②飛び出してくるスパッタ粒子を基板上に堆積させる薄膜形成(スパッタ蒸着)がある。これらの手法は広い範囲の材料に対して有効であり, 半導体プロセス・弾性表面波素子の製造等へ広く用いられている。(北島)

超微粒子*

超微粒子(Ultrafine Particles)の大きさに対する明確な定義はないが, 一般的には $1\mu\text{m}$ 以下, 1nm 以上の粒子を超微粒子と呼んでいる。その対象物質も金属をはじめとして, 無機化合物, 有機化合物, 細菌……に至るまで極めて広範囲のものとなっている。

超微粒子の一般的特性は, 単位質量当りの表面積(比表面積)が極めて大きく, たとえば, 粒径 10nm の鉄超微粒子の比表面積は約 $76\text{m}^2/\text{g}$ にも達する。また粒径の減少とともに表面原子の割合が増大するため, 結晶内部の結合エネルギーに比較して表面エネルギーの影響が無視できなくなり, その結果, 融点降下, 蒸気圧の上昇, 化学反応性の増大(触媒作用), 焼結性の増大……などの現象が誘起される。金属の場合には, 粒径が小さくなると(5nm 以下), 金属中における電子の占めるエネルギー単位の間隔が大きくなって, 低温において伝導電子の帯磁率, 比熱などに異常が生ずる(久保効果)ことが量子統計力学的に予想されている。磁性材料の場合には粒子の大きさの順に多磁区構造粒子, 単磁区構造粒子, 超常磁性粒子に分けられるが, 超微粒子は後2者に属し, 単磁区構造粒子になると抗磁力が多磁区構造粒子の数倍にもなることが知られている。

塊状物質を超微粒子化することによって, 新しい特性またはさらに強調された特性(電磁氣的, 化学的, 焼結性, 光学的……)を示すようになる。これら超微粒子は新しい機能性をもった素材として, たとえば, 磁気記録材料, 導電材料, 超導材料, 極低温材料, エネルギー変換材料, 触媒材料……などへの利用が指向されている。

* 超微粒子, 金属物理セミナー, 固体物理別冊特集号, (1987), アグネ技術センター; 超微粒子の化学と応用, 日本化学会誌, No. 6 (1984). (宇田)

低温プラズマ・高温プラズマ

プラズマとは電子と正イオン密度が等しい電氣的中性導電性媒質で, 通常気体を電離して生成される。したがって構成粒子は中性原子・分子, 電子および正イオン(ときには負イオンを含む)である。これらのうちの荷電粒子の占める割合は通常の場合小さく, 弱電離プラズマといわれる。

プラズマの発生には, 通常電界電離が用いられる。電界で軽い電子が加速され中性原子・分子と衝突して電離する。電子は衝突によって熱化し, マクスウェル分布を持つ。衝突の少ない低い圧力では, 電子と中性原子分子とのエネルギー変換は少なく, 電子の温度は中性原子分子の温度よりかなり高い。すなわち非平衡状態となる。通常中性原子分子の温度は数 100K で, これを低温プラズマという。

一方, 圧力が高くなると電子と中性原子・分子のエネルギー交換は激しくなり, 等温の平衡状態になる。このような場合には高温の中性原子・分子相互の衝突によって電離が起こる。これを熱電離といい, このようなプラズマは $10^3\sim 10^4\text{K}$ のオー

ダの温度をもち, 高温プラズマといわれる。

通常低温プラズマはグロー放電, 高温プラズマは高圧力のアーク放電によって生成される。前者は高電圧, 小電流, 後者は低電圧大電流の特徴をもつ。(奥田)

ドライエッチング*

気相のイオンおよびラジカルを反応試薬とし, 気相中で完了するエッチングを, 液相反応試薬を用いるウェットエッチングに対してドライエッチングと呼ぶ。通常, 種々の方法で形成した低温ガスプラズマ中のイオンやラジカルを反応試薬として利用する。

イオンビームエッチング(IBE)では, カウフマン形イオン源, マグネトロン型イオン源, 電子サイクロトロン形イオン源等に形成されたプラズマからイオンを引き出し, 10^{-4}Torr の真空中に置かれたエッチングすべき試料に衝突させる。イオンの平均自由行程が十分大きいので, マスクに対して直角に切り立ったエッチングプロファイルを与える(異方性エッチング)。試料と化学的に反応するイオンを用いる場合を, 特に反応性イオンビームエッチング(RIBE)と呼んでいる。

平行平板電極の一方を接地し, 他方にコンデンサーを介して高周波電圧を印加すると, 電極間のガスはプラズマ状態となるが, イオンと電子の易動度が異なるため, 電極電位は常にプラズマ電位より低くなる。このため, 電極付近のイオンは, この電位差によって加速され, 電極上に置かれた試料に垂直に衝突する。 10^{-3}Torr 程度であれば, イオンは事実上他の分子と衝突せず, 垂直に入射するから, 異方性エッチングが進行する。通常, 試料と化学的に反応するイオンを用いるので, 反応性イオンエッチング(RIE)と呼ばれるが, 同時に生成しているラジカルも, もちろん, エッチングに寄与する。コンデンサーと結合している電極は, 接地電極より, 当然, 低い電位となるから陰極と呼ばれ, 陰極に試料を置く装置を陰極結合型, 接地電極に試料を置く装置を陽極結合型と呼ぶ。陰極結合型が, 異方性エッチングに優れているが, イオン衝撃による試料のダメージが大きい。不活性イオン(Ar^+ など)を用いる場合を, 特にスパッタエッチングと呼んでいる。

円筒型装置は, 通常, 数 Torr のガス圧で用いられ, 主としてプラズマ中のラジカルによる試料の等方性エッチングが進行する。これをプラズマエッチングというが, RIEを含めて同じ名前と呼ぶこともある。

マスク付ドライ現像は, レジストのドライエッチングであるから, これまでの記述がそのまま当てはまる。しかし, マスクレスドライ現像の場合は, 露光部と未露光部のレジストの性質が全く異なっているので, 円筒型装置を用いても異方性エッチングが進行する。イオンの衝突効果はエッチレートの増加に寄与するだけであり, 平行平板装置を用いると現像時間を短縮できる。ドライ現像には, この他, 熱現像や, 多量の光や電子ビームを照射することにより, 露光と現像を同時に行なう方法もある。

* 半導体プラズマプロセス技術, 産業図書(1980); 超微細加工の先端技術, 経営システム研究所(1982); 超LSI時代のプラズマ化学, 工業調査会(1983); 超LSI技術 ④ 微細加工, 工業調査会(1977). (津田)

(次のページに続く)

TECHNICAL TERMS (4)

プラズマ重合*

有機化合物蒸気中で放電を行なわせると重合物が生成する。放電は主としてグロー放電が用いられる。放電中では電子と分子の衝突により種々のラジカル、イオン、励起原子、分子などの活性種が生成する。これらとの衝突によって有機化合物にラジカルあるいはイオンが形成され重合する。重合の機構にはラジカル重合説とイオン重合説があるが、現在のところ明らかになっていない。放電中の活性種の持つエネルギー (2~8 eV) は有機化合物の結合エネルギーに比べ大変大きく、このため通常の高分子の重合と異なり、ほとんどの有機化合物が重合し、これまで得られなかった新たな物性をもつポリマーが得られる。生成したポリマーはきわめて高度に架橋した網目構造をもち、高密度でかつ剛直で、耐薬品性、耐熱性に優れ、しかもピン

ホールがほとんどない薄膜が比較的容易に得られる。このためエレクトロニクス材料、光学材料、分離膜、機能膜、医用材料をめざした研究が進められている。

* 小林弘明: 低温プラズマ化学, 穂積啓一郎編 (南江堂, 1976) p. 59.

M. Millard: Techniques and applications of plasma chemistry (J.R. Hollahan et al. ed., John Wiley & Sons, Inc. 1974) p. 177. (畑田)

用語解説(4)担当委員

太田 英二, 中沢 正敏, 真下 正夫, 宮崎 栄三, 森田慎三 (50音順)

索引 (139 ページの続き)

TECHNICAL TERMS

- (1) 励起(入射)と検出信号のいずれも電子 (BSE, Cryo-TEM, DAPS, EBIC, ECP, EELS, LLE) 1—80
- (2) イオンが関与した表面分析法 (AP-FIM, ESD, FAB-SIMS, GDS, IBS, ICISS, LIMS, PIXE) 2—178
- (3) X線が関与した表面分析法 (ARXPS, EDX・WDX, PSD, Scanning ESCA と Imaging XPS, SEXAFS, SXAFS, SXANES, SXAPS) 3—382
- (4) プラズマと表面 (活性化反応性蒸着, ガス分子の励起, グロー放電, スパッタリング, 超微粒子, 低温プラズマ・高温プラズマ, ドライエッチング, プラズマ重合) 4—524.

正 誤 表

「表面科学 Vol. 5, No. 3(1984)」

用語解説(3)上段のノンブル	誤	282, 283
	正	382, 383