連載講義

プラズマ利用技術の基礎 (I)

プロセスプラズマの性質とその生成* —プロセスプラズマ入門—

牛 尾 誠 夫**

Fundamentals of Plasma Processing

Fundamentals of Plasma and Its Generation for Materials Processing*

by Masao Ushio**

キーワード：プラズマ，プラズマ化学，解離，電離，
局所熱平衡，プラズマプロセス

1. 序論—プラズマとは何か—

『プラズマ (Plasma)』という言葉が最初に電離した気体に使用されたのは1928年である。I. Langmuir は、低圧水銀蒸気中の放電を研究しているとき、長いガラス管内で発光した部分を形成している電離した気体が全体に均一な電氣的、光学的性質を有することからこれを物質の特別な状態と考えプラズマと名付けた¹⁾。すなわち、電子とイオンが十分に含まれており、その正負の電荷がバランスして存在し、巨視的には電荷の総和がゼロであるような粒子集団をプラズマと定義した。

もちろん、電離気体そのものは、1801年のDavyによるアーク放電の発見、1835年のFaradayによるグロー放電の発見を経て学問の対象となっており、それが固体、液体、気体とは異なる第四の物質状態であるという指摘が1879年、Crooksによって既になされていた。しかし、電離気体中の高い振動数の振動についてのLangmuirの研究(プラズマ振動)がこの分野の研究者を著しく刺激し、それ以来

プラズマという言葉が広く用いられている²⁾。

一般に常温では物質は固体、液体、気体のいずれかの状態をとるが、温度を上昇させると数千度以上では全て気体となり、さらに、気体分子は(もしそれが多原子分子なら)解離して単原子分子の気体となり、 ~ 1 万度以上では原子は電離して、正イオンと電子になる。

固体から液体への変化(融解)、液体から気体への変化(蒸発)、もし気体が多原子分子で構成される場合には“解離”を経るが、気体からプラズマへの変化(電離)を生じるごとに大きなエネルギーが必要とされることから考えると、プラズマ状態のエンタルピが固体が液体と比べると桁違いに大きいことがわかるであろう³⁾。図1に酸素プラズマの組成を示す。

プラズマを構成する粒子は、したがって、電子、正イオン、負イオン、中性の原子、分子、および、光子等である。

気体の物性的性質を支配するのは構成粒子間の衝突現象である。プラズマではない通常の気体では、気体中にある粒子は(分子や原子等)は互いに衝突し合いながら熱運動を行なっている。もちろん分子は原子核と電子の集合体であるが、全体として電気

*原稿受付 平成3年2月19日

**正 員 大阪大学溶接工学研究所 Member, Welding Research Institute, Osaka Univ.

量の総和はゼロであり分子半径より少し外ではその電界はほとんど働かない。一方、プラズマのように粒子集団が電離した荷電粒子で構成される場合には、荷電粒子間にはクーロンの法則が働き、それぞれの粒子から遠くはなれたところまでその影響がおよぶ。したがって、中性の粒子に比較して荷電粒子の個数の比較的低い場合でも、このような荷電粒子間の相互作用が粒子の集団的挙動を支配する。対象としている粒子集団の中で、電離して生じた荷電粒子の占める割合が大きく、荷電粒子間の衝突（遠距離衝突）が粒子相互間の相互作用の主形態となるような場合を、強電離あるいは完全電離プラズマと呼

び、逆に、中性原子や分子の割合が圧倒的に多く、荷電粒子の少ない場合を弱電離プラズマと呼ぶ。弱電離プラズマの場合、相互作用としては電子—中性粒子間衝突（近接衝突）が支配的であり、やや温度の高い電子が含まれることを除けば気体としての性質は、通常の原子・分子の気体と大差ない。

対象とするプラズマが強電離的であるが、弱電離的であるかをプラズマを構成する粒子間の相互作用から考えると、電離度 1% 程度がその目安とされ⁴⁾、電離度がこれより高いプラズマは強電離プラズマとして扱うことが多い。図 2 に Ar プラズマの電離度を示す。

さて、プラズマを物性的に把握する場合の重要なパラメータは、電離度、あるいは温度と密度である。その理由はプラズマの有する電気的・中性の条件と関連付けられて次のような基本的性質を決定するからである。

荷電粒子間に働くクーロン力は、正と負の電荷が互いに引合い、同符号の電荷は互いに斥けあうように作用するが、それが実に多くの粒子間で同時に生じており、したがって、互いの粒子はその熱運動によって、ばらばらに運動していても、ある荷電粒子に注目してみれば、自分自身の大きさよりもかなり大きな範囲ではあるが、その電界が近傍に存在する多くの他の荷電粒子によって遮蔽されているように分布する。そこで、例えば、何らかの原因で、ある大きさの領域に電子の集団ができるとその影響を打

図 1 酸素プラズマの平衡組成

図 2 アルゴンプラズマの電離度

図 3 種々のプラズマの温度、密度、とデバイ距離

ち消すように粒子の再分布がおこる。この再分布は荷電粒子の集団的振動現象を引き起こす。これがさきに述べた Langmuir のいうプラズマ振動である。

このように空間電荷の影響を打ち消し、この距離以上ではそれぞれの粒子の電界は遮蔽されていて電氣的に中性の条件が満たされていると考えられる空間的尺度をデバイ距離 (Debye length) λ_D といい、時間的尺度を与えるものがプラズマ振動数 (Plasma frequency) f_p (あるいは角周波数表示で ω_p) と呼ばれるものである。この長さ以下あるいはこの振動周期より短い時間ではプラズマの電氣的中性条件は満たされていない。また、この振動数以下の電波はプラズマ中を伝搬できない (ただし、磁界のないプラズマの場合)⁵⁾。

$$\lambda_D = 7.43 \times 10^3 \sqrt{T_e/n_e} \quad (\text{m}) \quad (1)$$

$$\omega_p = 56.3 \sqrt{n_e} \quad (\text{rad/s}) \quad (2)$$

ただし、 n_e : 電子密度 (m^{-3})、 T_e : 電子温度 (eV) である。

図3に電子密度、電子温度、デバイ距離をパラメータにした実験室プラズマを示す。この図は、簡単に実験室で生成される放電プラズマがだいたい、

デバイ距離 $\lambda_D: 10^{-8} \sim 10^{-2} \text{m}$

電子温度 $T_e: \leq 20 \times 10^4 \text{K}$ ($\sim 20 \text{eV}$)

電子密度 $n_e: \geq 10^{14} \text{m}^{-3}$

の範囲に入ること示している。

2. プラズマ温度、平衡・非平衡—分子運動論的に—

さて、次に、温度について考えよう。

気体分子運動論では、熱平衡にある気体分子は乱雑な熱運動を行なっていて、互いに衝突を繰り返して、その運動量、エネルギーを交換しており、その速度分布はマクスウエル分布をなす。気体分子の熱運動エネルギーの平均値 $\langle (1/2) mv^2 \rangle$ はつぎの関係によって、その気体の温度 T と結びつけられている。

$$\langle (1/2) mv^2 \rangle = (3/2) kT, \quad (k: \text{ボルツマン定数}) \quad (3)$$

熱平衡にない気体の場合でも、気体中の粒子間の平均自由行程の程度の距離にわたって粒子の数密度や熱運動の挙動が変化しないと見なし得る場合には、気体中のある点の周囲で頻繁な衝突の結果として近似的に平衡が成立していると考えてもよく、このような場合を局所熱平衡 (Local Thermodynamic Equilibrium (LTE)) という。このようなときには局所的な温度が定義できる。

しかし、プラズマの場合には事情は異なる。プラズマは多種類の粒子で構成されているが、電子とイオンはその質量差が大きいために衝突によるエネ

ルギの移動量は少ない。簡単のために、質量 m 、速度 v の粒子が、質量 M の静止している粒子の中心にむかって衝突する場合を考えてみよう (中心衝突: 古典論)。衝突の結果、速度 v の粒子の速度が v' となり、静止していた粒子が速度 V' で動き出したとする。運動量、エネルギー保存則を用いてそのエネルギー移動量を求めると

$$(1/2) MV'^2 = (1/2) mv^2 \times \{4mM/(m+M)\} \quad (4)$$

となる。これは最も簡単な中心衝突の場合であるが、斜め衝突も含めて考えると、平均のエネルギー移動量は

$$\langle (1/2) MV'^2 \rangle = (1/2) mv^2 \times \{2mM/(m+M)\} \quad (5)$$

となる。同種粒子の場合には一回の衝突で移動するエネルギーはその $1/2$ であるが、 $m \ll M$ の場合にはそのエネルギーの $\sim 2m/M$ しか移動しない。速度 v の粒子を電子、静止粒子をイオンのうち最も軽い水素イオンとしても、 $2m/M \sim 10^{-3}$ であり、そのエネルギー移動量は非常に小さい。したがって、衝突周波数がかかなり大きく、電子同志、イオン同志ではエネルギー交換が十分に行なわれるような場合でも、電子とイオン間のエネルギー輸送は十分ではない場合がある。

荷電粒子間の衝突には、クーロン力が作用するので、遠隔衝突によるエネルギー輸送が支配的になるが、以上の議論から容易に分かるように、まず電子同志の衝突によるエネルギー緩和が最も早く、次いでイオン間のそれが生じ、電子—イオン間のエネルギー緩和は最も時間がかかる。このようにある粒子 (x 粒子) と他の粒子、および、 x 粒子と外部とのエネルギー交換率が、 x 粒子同志のエネルギー交換率に比較して小さいならば、 x 粒子の速度分布は近似的なマクスウエル分布に達し、したがって、 x 粒子の温度を定義することができる。このように、プラズマの場合は、運動論的に各粒子の速度分布について、それぞれマクスウエル分布を仮定して考えることができる場合があり、各構成粒子について運動論的温度が定義されて用いられる。すなわち、電子温度 (T_e)、イオン温度 (T_i)、ガス温度 (T_g)、また、光子によって観察される励起粒子の励起温度 (T_e) 等である。

さて、実験室や工場で作られる材料プロセスプラズマは、一般に放電、すなわち、電磁気エネルギーによって生成される弱电離プラズマである。電磁気エネルギーはまず最も軽い電子の運動エネルギーにその大部分が投入され、衝突によるエネルギー輸送を通じて他の粒子に分配されていく、と同時に、輻射および

容器壁への荷電粒子と中性粒子によるエネルギー移動によってその入力エネルギーは連続的に失われる。そしてその入出力エネルギーが等しい場合には定常状態が保たれている。

プラズマの構成粒子は、多種多様であり、いままで主に頭に思い描いた電子、イオン、中性粒子だけでなく、負イオンも存在し得るし、またそれらのイオンや中性粒子も種々の励起状態をとる。衝突は弾性衝突だけではなく、種々の非弾性衝突が生じるし、プラズマプロセッシングでは、むしろこの非弾性衝突で種々の化学種や適当な励起状態を作り出すことが、最も重要な課題である。上にも述べたように、このようなプラズマ構成粒子は輻射も行なうので、プラズマは一般に発光しているし、その輻射エネルギーも、プラズマ内で種々の相互作用に関わる。このように、プラズマ内で生じる各種のエネルギーのやり取りはきわめて多種多様であるが、それらの間に熱力学的平衡はなく、我々のつくるプラズマは、厳密には熱力学的に非平衡なプラズマである。しかし、プラズマが光学的に薄くて(プラズマ内部で放出された光が吸収されずに外部にまで放射される)輻射平衡が全く無いような場合でも、励起とその逆過程が殆ど電子衝突で支配されているような場合にはその平衡について熱平衡にかなり近い単純な近似を採用することができる。すなわち

- (1) プラズマは粒子の平均自由行程の数倍にわたって均質であり、
- (2) 構成粒子の衝突が十分に頻繁でそれぞれの粒子についてはマクスウエル速度分布を仮定でき、
- (3) 励起および電離については粒子間の衝突による場合が支配的である(電子との衝突によるイオンあるいは原子の励起は、その逆過程である電子との第二種の衝突による de-excitation と釣り合い、また電子との衝突による電離は、その逆過程の三体再結合と釣り合っている)。

というような条件が満たされていると見なし得る場合には、このプラズマを『局所熱平衡』にあるという⁶⁾。このようなプラズマは実際には高密度でないと実現できないが、具体的に電子密度について条件の一つをあげると

$$n_e \geq 10^{18} T_e^{1/2} (E_k - E_i)^3 \quad (6)$$

(n_e は電子密度 (m^{-3}), T_e は電子温度 (K), $E_k - E_i$ は第一励起および基底準位間のエネルギー (eV)) である⁷⁾。例をあげると、水素プラズマでは $kT_e = 1 \text{ eV}$ で $n_e \geq 1.2 \times 10^{23} m^{-3}$ 。また $kT_e = 10 \text{ eV}$ で $n_e \geq 4 \times 10^{23}$

m^{-3} となる。このような高密度プラズマでは、実際に電子温度とイオンや原子のような重粒子の温度はほぼ等しい ($T_e = T_{\text{ion}} = T_{\text{atom}}$)。

『熱プラズマ』は、このような局所熱平衡状態にあるか、あるいはそれに非常に近い状態にあるプラズマを指す表現であり実際には、アークプラズマや、やや高い圧力の高周波プラズマがそれに相当する。このような熱プラズマの温度、密度はそれぞれ、7,8千度から数万度、 $10^{22} \sim 10^{24} (m^{-3})$ にわたる高温高密度であり、その保有熱量も大きい。したがって、これを用いれば高温処理や高温化学反応において短時間での加熱が可能であり、処理量の増大や処理時間の短縮化が図れる。

一方、低圧でのグロー放電や高周波放電でつくられるプラズマでは、密度が低く電子と他の重粒子との間のエネルギー輸送が十分でないためその温度に大きな隔りがある ($T_e \gg T_i \sim T_g$)。したがってこのようなプラズマを『非平衡プラズマ』あるいは『低温プラズマ』と呼ぶ。これら2種のプロセスプラズマの特性を表1に示す。

熱プラズマは一般にその高い保有熱量や、高温を利用した応用分野に適用され、一方、低温プラズマは、温度に非常に敏感で、わずかの温度差が目的とする生成化学種の種類や生成効率に大きく影響するようなプラズマプロセスに適用されている。これは、低温プラズマの方がプラズマ内の化学反応を制御しやすいと考えられるからであるが、しかし、最近では熱プラズマを利用した、超高温からの急冷過程という不均一系の反応による熱プラズマ CVD も注目されている⁸⁾。

後節でふれるが、基本的にはプラズマの化学反応を利用したプロセスでは、1) 電子温度が高い：通常の条件では作り出せない励起状態と反応確率をあたえる、2) 非平衡プラズマではガス温度が低い：反応生成物をすぐクエンチさせ得る、という2点に

表1 プロセスプラズマとその特徴

プラズマの種類	熱プラズマ	低温プラズマ
プラズマの状態	局所熱平衡	非平衡
電子温度	$0.5 \sim 5 \times 10^4 \text{ K}$	$10^3 \sim 10^5 \text{ K}$
ガス温度	"	$300 \sim 1500 \text{ K}$
圧力	$\geq 1 \text{ 気圧}$	$\leq 1 \text{ 気圧}$
電流	$\geq 100 \text{ A}$	$\leq 1 \text{ A}$
応用	溶解, 溶接, 溶射, 熱分解, CVD	エッチング, CVD, スパッタリング

プロセスのキーポイントがある。熱プラズマは温度勾配の急峻な外周部を有するので、同様の効果を期待できる場合があるわけである。

3. 解離と電離、化学活性⁹⁾—プラズマの生成—

プラズマを生成するには通常、放電を用いることが多い。放電はアーク放電、グロー放電、高周波放電等である。これらを用いたプラズマ生成法は、後に詳しくその機器とともに述べられるので、ここではその基礎である解離および電離の過程について主なもの述べる。

プラズマを得るには中性粒子をイオン化し、イオンを生成する必要がある。イオン化は1個またはそれ以上の電子を中性粒子から離すことによって達成される。簡単のために水素原子から考えてみる。よく知られているように、基底状態 ($n=1$ の状態) では、原子核の回りの電子は最も強く束縛されており最小半径の軌道を形成している (前期量子論)。電子の取り得る軌道は量子条件によって定まり (主量子数 n の値によって定まる)、その主量子数 n に対して原子のエネルギー状態が図4のように表わされる。便宜上基底状態を0に取ると電子が束縛から開放される $n=\infty$ に対応する準位は13.6eVとなり、これが電離電圧、あるいはイオン化エネルギーなどといわれるものである。すなわち、このエネルギー以上を原子内電子に与えることができれば水素原子はイオン化 (電離) される。また、 $n=2$ 以上の状態にある原子は励起されている、あるいは、励起状態にあると呼ばれ、よく知られているように一般的には $10^{-8} \sim 10^{-9}$ 秒の後に自発的に遷移し (このときそのエネルギー差に対応した光: 電磁波を放出する) 最終的には基底状態に落ち着く*。

電子の数の多い多電子原子では、原子核の正電荷は軌道面の異なるいろいろの軌道を占める電子によって囲まれており、核から遠く離れるとその電界はこれらの電子によって遮蔽されている。この状態

図4 水素原子のエネルギー準位 (n : 主量子数)

は、直感的に原子内電子の軌道が多層状の殻構造をなしており、それぞれの殻には限られた個数の電子しか入れないようなものであるとイメージすれば理解しやすいであろう。

希ガスは各殻が (排他原理で許容されている) 最大数の電子で占められており、内部電界の遮蔽の度合いが大きく、したがって化学的に不活性である。一方、周期律表の1つ手前にあるハロゲン、例えばフッ素 (F) では最初の核に2個の電子、2番目の核に7個の電子が入っている。ここには8個が入り得る電子の最大数であり、電荷数はつりあっているが電界の遮蔽は必ずしも十分ではない。したがって、電子を付着して負イオン (F^-) を容易に作る。ただし、付着電子は単純に開いている殻に入るのではなく、 $+9$ の正電荷と -9 の電子電荷の相互作用する電界によってゆるく捕獲されている。このようにハロゲン元素やその近傍の酸素等は電子付着を起こして負イオンを作りやすい。また、アルカリ金属元素はその最外殻に1個の電子しか持っておらず、その内側の殻までは最大数の電子で占められているので、容易に電子を放出しやすく電離電圧は低い。このように電離電圧は原子の内部構造によって異なる。これを図5に示しておく。以上原子を中心に考えてきたが、2原子以上で構成される分子では、それらを電離するのに一度解離の過程を経るものが多い。この解離エネルギーを表2に示す。分子を直接電離する確率も当然あり、その電離電圧の低いものもある。それらを光によって電離し、放電の一様性を得る試みが行なわれている。これを表3に示す。

さて、負イオンについてもう少し話を進めよう。電子の中性分子への付着の強さを電子親和力と呼ぶ (表4)。これは上述したように、原子あるいは分子の内部電界の遮蔽がどの程度不完全であるかの度合いと関係付けられるものである。水素原子の場合、基底状態にあっても電子軌道のすぐ外側では若干の漏洩電界があるため、自由電子がゆっくりと接近してくれば殻内電子はわずかにその軌道を変え、自由電子をゆるく捕獲する。Heの場合、基底状態では非活性であるが、その電界遮蔽の不完全性が生じる場合、すなわち、一方の電子がその軌道を変える励起

* 励起状態の寿命の中には 10^{-4} 秒、場合によっては1秒以上のものもあり、これらの準安定状態にある原子は衝突によって、持っている励起エネルギーを相手に与える確率が高く、その際の相手の電離電圧が低い場合にはこれを電離する (このような過程の生じている現象をペニング効果という)。また、準安定状態にある原子自身もその電離には、基底状態からよりも小さなエネルギーしか要しないので電離しやすく、このような累積的な電離過程は極めて重要な役割を演じる。

図 5 元素の電離電圧

表 2 解離エネルギー

解離反応	解離エネルギー
$H_2 \rightarrow H + H$	4.4 (eV)
$H_2O \rightarrow OH + H$	4.7
$O_2 \rightarrow O + O$	5.1
$NO \rightarrow N + O$	6.1
$CO \rightarrow C + O$	10.0
$N_2 \rightarrow N + N$	9.1

表 3 分子の電離電圧と対応する光の波長

分 子	電離電圧 (eV)	波長 (nm)
H_2	15.4	80
O_2	12.1	102
CO	14.0	86
OH	13.8	90
NO	9.25	134
C_6H_6	9.6	129

表 4 主な元素の電子親和力

元 素	H	C	N	O	F	Na	Cl	O_2
エネルギー (eV)	0.76	1.37	0.04	3.80	3.94	0.08	3.75	1.0

He 原子には電子付着が起こり得る。以上の議論から分かるように負イオンを作りやすいのはハロゲンや酸素原子、分子等である。また同様に OH^- や CN^- のようなラジカル種についても同様のことが言える。負イオンが重要なのは、自由に動き回る自由電

子が質量の大きな原子、分子に付着して、それらのガスの放電特性を変えたり、内部で生じる各種の原子分子の励起、反応過程に大きな影響を与えるからである。表からも分かるように電子付着現象は電子のエネルギーが $\sim 10\text{eV}$ 以下で重要であり、多くのプロセスプラズマはこの範囲に入る。

電子と原子・分子の衝突から始まる電離の種々過程の記述がこれから成されなければならないが紙数がつきたので以後を省略する。プラズマの原子・分子現象は複雑ではあるが、これを理解することは重要である。それらについては適当な成書¹⁰⁾を参考にされたい。

4. あ と が き

本論で意図したのは材料プロセッシングに用いられるプラズマを種々紹介することではなく、プラズマプロセスを理解するための入門となる基礎概念を分かり易く記述することであった。基礎的に重要で紙数の関係で書けなかったのは、プラズマ内反応、プラズマ—固体（液体）界面の現象の基礎、プラズマ物性値、粒子的現象と流体的現象である。機会があれば補完したい。

参 考 文 献

- 1) I. Langmuir, Proc. Nat. Acad. S., 14 (1928), 627.
- 2) N. A. Krall and A. W. Trivelpiece, "Principles of Plasma Physics", McGraw-Hill (1973), 1.
- 3) 武田紘一, 熱プラズマの利用技術, 第 129, 130 回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会(1989), 227.
- 4) H. Alfven and C. G. Fälthammer, "Cosmical Electrodynamics, 2nd ed.", Oxford Press (1963).
- 5) V. E. ゴラント, A. P. ジリンスキー, I. E. サハロフ, "プラズマ物理学の基礎" (下條隆嗣, 田井正博共訳, 現代工学社, 1981).
- 6) W. Lochte-Holtgreven, "Plasma Diagnostics", North-Holland (1968).
- 7) H. R. Griem, "Plasma Spectroscopy", McGraw-Hill (1964).
- 8) 明石和夫, 服部修三, 松本 修, "光プラズマプロセス", 日刊工業新聞社 (1986).
- 9) A. von Engel, "ELECTRIC PLASMAS: THEIR NATURE AND USES", Taylor & Francis (1983).
- 10) 例えば, J. S. Chang, R. M. Hobson, 市川幸美, 金田輝男, "電離気体の原子・分子過程", 東京電機大学出版局 (1982).