総 説

ナノテクノロジーと原子・分子加工単位の加工法

谷 口 紀 男*

Nanotechnology : Materials Processing with an Atomic or Molecular Size Working Unit

Norio TANIGUCHI*

1. ナノテクノロジーの意義

生産加工技術の展開の最近の大きな流れは、1つはその自動化や無人化や多様化、柔軟化などに見られる固有加工技術のシステム化、すなわちシステム生産加工技術(system manufacturing technology)の開発であり、いま1つはその固有生産加工技術そのものの極限と考えられる超精密加工技術や超微細加工技術の開発である。

ここに言う“ナノテクノロジー(nano-technology)”^{注1)}は後者に関する総合技術であり、部品加工の形状寸法の精度の極限やその加工寸法の最小限度を“ナノメータ”(nano-meter= $10^{-9}\text{m}=0.001\mu\text{m}=1\text{nm}$)と考え、それを実現する技術である。言い換えれば、1nmのオーダーの精(密)度(preciseness)や細(密)度(fineness)のものを製作する総合生産加工技術である。

これを総合技術というのは、単に1nmのオーダーの精度や細度のものを加工する直接的な加工技術だけでは、そのオーダーの精度や細度のものを生産することはできないことは周知の如くであるから、必ずそれ以上の、例えば0.1nmのオーダーの精度の形状寸法の測定やそのオーダーの位置決め制御の技術を完成し、それを直接的な加工過程にフィードバックさせ、総合技術として加工を行わなければならないからである。

もともと加工ということは、物体の形状寸法を所定の通りに、素材より変形・除去・結合などの工程によって作り出すことであると考えれば、その加工単位^{注2)}の最小の極限は物質の原子あるいは分子の大きさとなるといってよいであろう。したがって、それを結晶格子間隔のオーダーと考えれば、それは $1\sim 2\text{\AA}$ ($0.1\sim 0.2\text{nm}$)のオーダーとなるので、したがって加工単位の最小極限はこのオーダーと考えられる。これより加工寸法の最小は $1\sim 2\text{nm}$ と考えられるのである。

従来のいわゆる精密加工は $1\mu\text{m}$ の精度を目標として

おり、その方向の努力がなされてきたのである。また一方微細加工も同様に $1\mu\text{m}$ の細度のものを作り出すことが目標であり、一般にこれをマイクロ加工技術(micro-fabrication technology)といってきたのである。

しかし最近では機械部品についてもその特殊な用途のもので、高信頼度で高性能の要求のあるものについては、表面粗さを $0.002\mu\text{m}=2\text{nm}$ のオーダーとする要求も出され、精度も $0.01\mu\text{m}=10\text{nm}$ のオーダーが要求されるようになってきている。例えば宇宙超高压サーボアクチュエータ・パイロット弁、超高压インジェクションポンプ、あるいは超高真空軸受などがそれである。また曲面回折格子などの製作においても $\pm 2\text{nm}$ の寸法精度を確保する必要性が生じ、一部は既に実用化されている。

光学部品としてのレンズやプリズム、ミラーなどについては、表面粗さは既に1nmのオーダーが実現されているが、形状・寸法精度は $1\mu\text{m}$ が限度となっており、特別なものは試行錯誤的な加工と測定の繰り返しの方法で $0.1\mu\text{m}$ の精度のものを得ているのが現況である。例えば超精密回転鏡の如きものである。もちろん光学部品の場合は可視光の波長が $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ であるので、精度・細度については自ら限度はあると思われる。

これに対して1nmのオーダーの精度や細度をもっとも必要としているのは、固体電子素子(半導体素子)の製作に関してである。すなわちその素子においては、電子あるいは正孔が固体原子格子間を移動する現象がその主機能であるからで、そのためできれば、この固体原子格子間隔のオーダー($2\text{\AA}=0.2\text{nm}$)の製作精度を望んでいるのである。すなわち直観的には電子の大きさは、古典

注1) 電子工学では nano-electronics という言葉が用いられているが、これは 10^{-9}sec 以下の周期の超高速周波を取扱うエレクトロニクスである。

注2) ここに言う加工単位とは、物体を加工する場合に除去加工、結合加工あるいは変形加工のいずれの加工方法を採用するにしても、必ずある空間的な拡がりあるいは大きさを単位として加工が行なわれる。例えば切削加工の場合はそれは切屑の大きさであり、電解加工の場合はイオンの大きさである。

* 東京理科大学 (〒278 野田市山崎東亀山)
Tokyo Science University Higashi-kameyama,
Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278

的な取扱として、 $10^{-15}\text{m}(10^{-6}\text{nm})$ のオーダーと考えられるが、それが何個分かの原子格子間をどのように移動するかによって固体電子素子の性能は定まるからである。具体的には電子の移動しやすい領域や移動し難い領域をどのようにして生産的に製作するかが固体電子素子生産の基本的な課題なのである。

現実には、例えばシリコン単結晶中に不純物としてPやBなどの原子を、熱拡散によって侵入させ、半導体化するのであるが、それらをどの位の広さに、どの位置に、どの位の密度に、どの位の深さに、侵入させるかなどが問題であり、現在実用化されている高密度・集積回路(LSI)の製作技術では、それをさしあたり10nmのオーダーの精度や細度まで確実に直接制御することを要求しているのである(図1参照)。図1に示すのはそのLSIの基本となる最小寸法のMOSトランジスタの一例であるが、PやBなどの不純物拡散の位置や拡がりやをいわゆるマスクを用いて制御しているのである。しかしその不純物の拡散深さや密度は、すべてそれら不純物ガス濃度や温度、時間などのマクロ的な環境のふんい気の制御により、しかもオープンループで行なっているので、製品が所定の性能範囲に入るか否かは確率的な意味でしか期待できないのである。とくに固体電子素子の場合は、このようなマスクを用いての不純物の熱拡散方式を数回も繰り返して最終製品とするので、マスクの位置決め、繰返し精度の問題もでてくるので極めて低い製品歩留りしか期待できないのである。

このことからGSIやLSIなどの複雑なものについては、最近では無欠陥表面のシリコン単結晶ウエハの加工や、超微細マスクパターンの製作(電界放射型電子ビーム露光、X線露光)などが試みられ、1~10nmのオーダーの形状精度や間隙細度のマスクパターンや、不純物拡散深さのものを得ようとする研究が進んでいる。現に実は、 $\pm 2\text{nm}$ の精度・分解能(細度)でマスクの表面段差などを直接測定することの可能な機器も既に商品化され、また空気軸受を利用し、スチックスリップをほとんどなくし、

またレーザ光によってその位置を数nmの精度で測定し、フィードバック制御を行ない、10nmの位置決め可能な超精密送り装置も開発され、漸く1nmのオーダーに固体電子素子生産加工技術にも近づいた感じである。

また加工技術も後述するイオンビームなどの利用により1nmのオーダーの精度や細度を直接的に得る目鼻がつく状態となってきている。

これらのことから“ナノテクノロジー”の展開がすすめば、LSIなどの生産も現在の熱拡散方式による確率的な制御技術から、直接的な確定的な加工作業の制御技術へ移行し、しかもその歩留りの向上や性能の大きい発展が期待され、将来GSIなどの生産にも大きく貢献するものと思われるのである。

図1 最小寸法 MOS トランジスタ

表1 原子・分子加工単位加工法

	加工機構	加工法
分離加工 (除去加工)	化学分解 (気体・液体) (固体)	エッチング(光露出・電子ビーム露光)・化学研摩・機械化学研摩(軟質粒子)
	電気分解 (液体)	電解研摩・電解加工
	蒸発(熱的)(真空・気体)	電子ビーム加工・レーザー光加工・熱線加工
	拡散分離(熱的)(固体)	拡散除去加工
	溶解分離(熱的)(液体)	溶解除去加工
	スパッタ(力学的)(真空)	イオンスパッタ加工(プラズマ・イオンビーム)
結合加工 (付加工)	化学付着	化学めっき・気相めっき
	化学結合	酸化・窒化
	電気化学付着	電気めっき・電鍍
	電気化学結合	陽極酸化
	熱付着・熱結合	蒸着(真空)・結晶成長・分子ビーム付着
	拡散結合(熱的)	シンタリング、ドーピング、浸炭
	熔融結合(熱的)	ディップめっき、溶融めっき
	物理付着・結合(力学的)	スパッタ付着・イオン化付着(イオン化めっき)
変形加工 (流動加工)	打込(力学的)	イオン打込(注入)加工
	熱表面流動	熱流動仕上(気体焰・電気高周波・熱線・電子ビーム・レーザー光)
	粘性流動(力学的)	液体・ガス体流動仕上
	摩擦流動(力学的)	微粒子流動仕上

注: 付着(accretion)はファン・デル・ワールス結合による弱い結合のものを意味し、結合(joining)は共有結合、あるいはイオン結合、金属結合による強い結合のものを意味するものとする。

2. ナノメータの精度・細度加工法

現実はこの 1nm オーダの加工精度や加工細度をえる加工法は、前述の如く 0.1nm のオーダ（サブ・ナノメータ）の加工単位の加工法でなければならぬのである。このことは当然のことながら、原子・分子の加工単位の加工法が選択されなければならぬことを意味している。

具体的には原子・分子の加工単位の加工法は既に幾つか開発されており、これらは表 1 に示す如くである。すなわち分離加工によるものとしては、化学分解、電気分解、蒸発、拡散、溶解あるいはスパッタ（sputter）などがある。また結合加工によるものとしては、化学付着や結合、電気化学付着や結合、熱付着や結合、拡散結合や溶融結合、物理力学付着や結合、及び打込などがあげられる。また変形加工としては、熱表面流動や粘性流動、または摩擦流動などがある。なおここに用いている付着（accretion）という言葉は主としてファンデルワール結合に基づく分子間の弱い結合を意味し、結合（joining）という言葉は共有結合（covalent bond）、イオン結合（ionic bond）及び金属結合（metallic bond）による強い結合を意味する。

このような加工法は既に多く実用化されているが、具体的に 1nm のオーダの加工を行なうとすれば、1nm の精度や細度（分解能）の測定や制御が生産工程においてオン・ラインで実行されうる技術開発が先行せねばならないが、現段階ではそれらが不十分のため 1nm のオーダの生産加工は完全には実現されていない。しかしこのナノメータの加工法が“ナノテクノロジー”の中心の固有加工技術となることはいうまでもないと思われる。換言すれば、ナノメータの加工法は、物質の実質部より原子や分子を 1 個づつ取り除いたり（除去加工）、付加したり（付加加工）、あるいは流動させたり（流動加工）して加工する方法である。

まず除去加工について考えれば、加工物表面の除去すべき原子や分子をその表面より分離するのに必要な加工エネルギーはどの位必要なのか、どのような形のエネルギー

をどのようにして、どの場所に（位置、広がり）どのような割合で、どれだけの時間を与えればよいかなどの加工エネルギー供給装置（加工装置）がまず問題となる。またその目標の原子や分子が確実に除去されたかどうかを確認する検知装置（測定方式）が実現されねばならないし、その測定結果を再びエネルギー供給装置にフィードバックする制御方式が確立されねばならない。もちろん付加加工、流動加工についても同様である。

しかしここではまず加工技術の主体となる加工エネルギー供給の基本となる、原子・分子加工単位の加工エネルギーとは何かについての考察をまず行ない、測定や制御については個々の具体的な加工法を述べる際に説明することとする。

3. 原子・分子加工単位の加工と活性化状態

まず加工物の表面より原子や分子を 1 個づつ取り除いていく、除去加工に必要なエネルギーについて考察する。

無限に広がる固体の物質中での各原子は、それぞれ他の原子よりの作用の結果として、結合ポテンシャルエネルギー（bonding potential energy）をもっている。もちろんその他に各原子は、その原子格子点を中心とする運動（熱揺動）エネルギーをもっている。この両者を合せたのが各原子のもつ自由エネルギーである（ G で表わされる）。したがって 0°K での自由エネルギーは静的自由エネルギーと言い、これは結合ポテンシャルエネルギーに相当する。結合ポテンシャルエネルギーは隣接原子との間隔によってもっとも大きく変化し、その関係は図 2 に模式的に示す如くである。いわゆる原子の結合エネルギーと言われているのは、定常原子間距離 a_0 の結合ポテンシャルエネルギー $E_{\min}$ と無限大の距離をはなれたところの E_∞ との差を意味している。 $\text{C}-\text{C}$ 分子の例では約 $4 \times 10^{-19}\text{J} = 2.5\text{eV}$ である。

しかし具体的に目標の原子を加工物表面より引離すには、上述の結合エネルギーを加工エネルギーとして与えただけでは不十分である。これは加工物表面には、前述の無限体と異なって、図 2 中に点線で示す如く、必ず表面障

図2 原子間距離と結合ポテンシャルエネルギー

図3 反応状態と自由エネルギー

壁ポテンシャルエネルギーの場が存在し、したがってその分だけ余分に加工エネルギーを与えなければ表面より離れないのである。いまこれは機械的に表面の原子を引離す例について考えたが、逆に表面に原子を付加する場合や流動させる場合についても同様である。

このことを一般的に論じたのが、いわゆる化学反応過程における活性化エネルギーに関する理論である。すなわちどんな反応過程でも、1つの状態から他の状態に移移する時は必ずある活性化状態を経ねばならないという考え方である。この活性化状態は、上の分離加工の例で言えば、目標の原子の自由エネルギーを表面障壁ポテンシャルエネルギー以上にした状態と言ってよい。

これを模式的に表わしたのが図3である。いま初めに G_I という静的自由エネルギー（結合ポテンシャルエネルギー）の大きさをもつ状態に原子があり、それが G_F あるいは G_F' という静的自由エネルギー状態へ遷移する反応過程を考えられるが、いずれも G_A 、あるいは G_A' という活性化状態にその原子をせねばならない。この活性化状態においては、その原子は G_F 状態にいくか、もどって G_I になるか、あるいは G_F' 状態にいくか、 G_I にもどるかは等確率状態におかれたことになる。

この活性化状態にするために加えなければならない自由エネルギー（主として運動エネルギー）を活性化エネルギーといっており、 Q_0 あるいは Q_0' で表わされているものである。したがって加工が、これら反応を生ぜしめる方向に向けるものとすれば、加工エネルギーは当然この活性化エネルギーに相当するもので、これをどういう方法で与えるかがこの原子分子加工単位の加工の場合の最大焦点となるものである。

なおとくに注意すべきことは、反応前と反応後の静的自由エネルギーの差についてである。反応後の方が低い場合は両静的自由エネルギーの差を駆動ポテンシャル (driving potential) といい、その逆の場合を抵抗ポテンシャル (resisting potential) といっている。この両ポテンシャルはそれぞれの平衡状態の反応の方向に関係するもので、個々の反応速度そのものに直接関係するものでないことを注意すべきである。このことについては次節で改めて触れることにする。

4. 活性化エネルギーと加工速度

原子・分子加工単位の加工法のうち、分離加工を模式的に示せば図4の如くなる。すなわち(a)は化学的あるいは電気化学的に加工エネルギーを与える場合であり、(b)

図4 原子、分子加工単位 of 分離加工模型

図5 熱揺動エネルギー分布

は熱的に加工エネルギーを与える場合で、(c)は物理、力学的に加工エネルギーを与える場合である。

4-1 化学的及び電気化学的分離加工

図4(a)に示す如く、化学的あるいは電気化学的な反応作用が、反応作用原子と加工物原子との間に起って、両者が結合し、それによって目的の加工原子が加工物表面より分離するのがこの加工であるが、そのためには前述の如く、まずそれらを活性化状態にせねばならない。

また現実はこの反応を生ぜしめ、具体的な加工法とするにはその反応速度が経済的な大きさになってなければならない。もちろんこの反応が生ずる速度、すなわち反応速度 (reaction rate) は単位時間中に何個の原子が反応を起すかという形で表わされ、結局はこれが加工速度になるのである。

このことについては古くから、いわゆる反応速度論あるいは律速過程論 (reaction rate process theory) として、前述の活性化状態の考え方を中心として多く論じられている。すなわちある温度において、2つの物質原子が反応を起す確率あるいは反応速度 (レート) は、その物質原子の熱揺動エネルギーが Q_0 なる活性化エネルギーを超える大きさになる確率によって定まるという考え方である。すなわちその場合に、それら原子は活性化状態になって反応が生じるからである。

熱揺動エネルギーの分布確率については Boltmann らによって次の如くになることが示されている。(図5参照)

$$\frac{n}{N} = F(\exp(-(E - \bar{E})/kT)) \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここに N は全原子数、 n は E なる熱揺動エネルギーより大きい値をもつ原子の総数(斜線部分)、 $\bar{E}$ は全原子のその温度における平均の熱揺動エネルギーであり、温度とともにエネルギーの大きい方へ移動する。もちろん T はその絶対温度、 k はボルツマン常数である。なお E が十分に $\bar{E}$ より大の時、 A を常数として、

$$\frac{n}{N} = A \exp(-E/kT) \quad \dots\dots\dots(2)$$

の形で与えられる。 E の単位は例えば erg/atom、 $k = 1.38 \times 10^{-16}$ erg/(atom $\cdot$ K)である。

したがって温度 T を高くすれば E をこえる原子総数が多くなることは直ちに理解される。もちろん T が蒸発温度近くになり、 $E \approx \bar{E}$ などに近づけば、(2)式は成立せず、(1)式を用いねばならない。

いま活性化エネルギー Q_0 を E と考えれば、これより活性化反応速度 r は、前述の活性化状態の考え方より直ちに次の如くに表わされる。

$$r = \frac{n}{N} = A \exp(-Q_0/kT) \quad \dots\dots\dots(3)$$

この式より直ちに反応速度 r は温度 T とともに増大す

図6 原子・分子加工単位の場合結合加工過程の模型

図7 原子・分子加工単位の変形加工過程の模型

ることがわかる。なお A は常数であるが、

$$A = f(c) \cdot p \cdot \nu \exp(S_A/k) \quad \dots\dots\dots(4)$$

の形に与えられ、 c は反応作用粒子の濃度で、 $f(c)$ はほぼ c に比例すると考えられる。また ν は原子振動数、 p は形状係数、 S_A は反応前後のエントロピーの差である。詳細は専門書を参照されたい。

もちろん、駆動ポテンシャルが存在する方向への反応の場合は、活性化エネルギーは Q_0 であるので、したがってその反応速度 r は

$$r_1 = A \exp(-Q_0/kT) \quad \dots\dots\dots(5)$$

の形となるが、逆方向の場合は活性化エネルギーは $Q_0 + \Delta G$ が必要となるので、その反応速度は、

$$r_2 = A \exp(-(Q_0 + \Delta G)/kT) \quad \dots\dots\dots(5')$$

となる。もちろん両者が等しい温度であるとしてである。したがって両方向の反応速度を差し引きすれば、全体としての反応速度、

$$r_t = r_1 - r_2 = A \exp(-Q_0/kT) \{-\exp(-\Delta G/kT)\} \quad \dots\dots\dots(6)$$

となる。この場合 $\Delta G > 0$ で、駆動ポテンシャルの方向反応を考えれば、 ΔG が大となれば、この(6)式より直ちに反応速度 r_t も大となることがわかる。もちろん $\Delta G = 0$ とすれば、この反応は全体として平衡してしまう。

また抵抗ポテンシャルのある方向へ反応を生ぜしめるには、反応前の状態の温度を反応後の状態の温度より高くして、 $r_1 < r_2$ とし総合としての r_t を逆方向にすすむようにせねばならない。もちろん熱揺動以外の加工エネルギーを用いて、その方向の反応を生ぜしめることはできる。これは後章で述べる。なお反応速度(加工速度)の絶対値を大とするには、 A を大にせねばならないが、このためには濃度 c を増すことが必要条件である。しかし反応後の物質を加工局所より速かに除去して逆方向の反応速度を下げることも大切なことで、そのため電解加工や腐食加工では超音波キャビテーション、振動かくはんなどが用いられている。

4-2 熱的分離加工

この場合は目的の原子・分子が加工物表面から分離するための活性化エネルギー Q_0 (表面障壁ポテンシャルエ

エネルギー、ほぼ蒸発潜熱に相当する)を、その分離加工物質の温度を高めて熱揺動エネルギーの高温の部分の分布確率を高めて、分離方向への反応速度を大としたものである(分離したものの温度は低い)。すなわち、この場合は(1)式において $\bar{E}$ は温度の関数で温度が大となるとだんだん温度の高いところに移動し、いわゆる蒸発温度では $Q_0 \approx \bar{E}_0$ となり、分離加工のための反応速度は最大となるのである。

加工の場合は目的の原子・分子のみを蒸発温度まで高めて(加工物全体の温度を高めてはいわゆる溶解となってしまうので)、そのものにのみ分離のための活性化エネルギーを与えることができれば、もっとも理想的である。そのため具体的な加工法として図4(b)に示す如く高エネルギーの電子や光量子を用いて目標原子・分子にのみ熱エネルギーを加える方向の努力が重ねられているが、なかなか困難である。これは後章で再び触れることとする。

4-3 物理・力学的分離加工

この加工の典型的なものは、アルゴンなどの不活性原子をイオン化し、電氣的に加速し、高エネルギー粒子とし、それを加工物表面の目標の原子・分子に衝突させ、表面より分離するに十分な活性化エネルギーを直接運動のエネルギーの形で与えて、それを除去しようとするものである。もちろん活性化状態において再び付着するものもあるので、必ず分離したものを排除する工夫が必要である。このようにして高エネルギーイオン粒子の衝撃によって、相手の原子・分子を加工物の表面より叩き出すことをイオンスパッタ (ion sputtering) というのである。

(図4(c)参照)

この場合加工物の温度を高めておいて、分離に必要なイオンの衝撃により付加すべき運動エネルギーの量を減少させたり、結果として加工速度を大にすることも考えられている。また化学的反應を生じうる物質をイオンとして同様に加速してやることにより、その加工点に化学的に駆動ポテンシャルを生ぜしめ、前述の如く総合的な加工速度を高める工夫もなされている。これらについても後章で再び触れることとする。

4-4 原子・分子的結合加工及び変形加工

以上は主として分離加工過程を中心にその活性化エネルギー等について考察したのであるが、当然これは結合加工過程や変形・加工過程にも、それぞれの過程の反応に必要な活性化エネルギーを何らかの形で供給せねばならないのである。もちろんその方法如何によって加工速度も大幅変化することはいうまでもない。

図6は原子・分子加工単位の結合加工過程の模型である。化学的や電気化学的な結合や付着は図6(a)(b)に示す如くであり、前の分離加工同様に律速過程となるし、熱的な、あるいは物理・力学的な結合や付着も同様で、図

6(c)に示す如くその反応に必要な活性化エネルギーは反応作用原子・分子の熱あるいは力学的運動エネルギーが主体となっている。

なお、図6(d)に示す如く、熱拡散による反応作用粒子の加工物内部への侵入は、両者が高温で活性化状態となり、お互いの方向への反応が活発に生じて、両者の混合速度が速くなるためと解釈される。なおレーザー光、電子ビームなどにより、加工物局所のみを高温化し、その部分のみに反応作用粒子を拡散させ、固体電子素子を製造する方式もこの方法の1つである。また図6(e)に示すイオン注入は直観的にわかる通り、高エネルギーイオン(数百keV)を加工物に衝突させることによって、その内部に侵入させるもので、いうまでもなく確定現象として処理もできるものである。

図7は原子・分子加工単位の変形加工過程の模型である。図7(a), (b)は加工物表面原子・分子に、電氣的あるいは熱光線によって、あるいは電子ビームなどによって、熱揺動エネルギーを与え、これによって、それら原子をその表面張力ポテンシャル(障壁エネルギー)にうちかかって移動しうる活性化エネルギーを与え、表面の平滑化をはかるものである。また図7(c)は流体(気体、液体)粒子あるいはイオン粒子による粘性摩擦など衝突によって、表面の原子・分子などに横すべりの運動エネルギーを与え、それによって同様に表面の平滑さをはかることも行なわれている。

図8 フォトエッチング

5. 原子・分子加工単位の除去加工法

5-1 化学的及び電気化学的加工の具体化

これは表1に示す如く、化学加工としてはいわゆる腐食加工（ケミカルエッチング）や、化学研磨があり、最近では機械的エネルギーをも複合的に加える機械化学研磨なども行なわれている。電気化学加工としては、電解加工や電解研磨などが既に広く実用化されている。

これらの現在行なわれている加工法は、いうまでもなく原子・分子加工単位のそれであるが、これを1nmのオーダの精度や細度の加工法にまで展開しようとするには大きな隘路がある。すなわちこの加工反応の行なわれる領域の広がりや位置を1nmのオーダの精度や細度で限定することが現在では極めて困難であるからである。

これに対して現実には、加工物表面に感光性樹脂を塗布し、固化し、それを光学的パターンを用いて露光し、現像し、感光部を化学的に不動態化し、いわゆるパターンマスクを作り、それによって反応領域を限定する方式で、いわゆるフォトリソグラフィといわれている技術である（図8参照）。これによるもっとも高度なものは1 μm のオーダの精度や細度の化学腐食加工が可能となっている。

しかし平面的な反応領域はこの方式によってほぼ限定することができても、加工深さなどの制御は腐食液や腐食気体の濃度、温度や時間などによってマクロ的に行なうより仕方がないのである。そのため加工製品はかなり大きいばらつきを生ずるのである。

したがってこのままでは1nmのオーダの精度や細度の加工は困難と考えられるので、いろいろと多くの技術開発がなされつつある。例えば電子ビーム露光やX線露光を用いる高微細度マスクの製作、あるいは加工深さのオン・ライン計測・制御などがそれである。しかし現段

階ではこの方式では特別な工程をとっても0.01 μm =10nmの精度が限度で、0.1 μm =100nmが細度の限界であると考えられている。

5-2 熱的加工の具体化

1nmのオーダの精度や細度のものを、この方式で行なうのにもっとも身近に考えられていたのは、電子ビーム加工である（図9参照）。それは $10^{-15}\text{m}=10^{-9}\mu\text{m}$ などの極めて小さい電子を高エネルギー化して用いるものであり、そのビーム径を極めて小さく集束できることや（1 μm 以下）、エネルギーの大きさ、位置の制御も十分に高精度に行なえる可能性もあるからである。したがって、その高エネルギーの電子をビーム状にして加工物表面の目的の原子・分子に照射すれば、それら原子は容易に分離（蒸発）の活性化エネルギーをえて、加工表面より分離するので、極めて精度の高いかつ細度の良い加工ができるものと期待されていたのである。

しかし実際には、用いられる電子は上述の如くその大きさが小さいため、及び加工物表面の原子格子間がそれに比べて広いために、電子ビーム中の大多数の電子は表層の原子格子間を通り抜けて、かなり内部に入り、それから漸くその深いところの物質原子の電子殻につかまされ、その点の原子に電子のもつ運動エネルギーを熱として伝達するのである。例えば極めて低いエネルギーの10eVのものでも、表面より数分子層下まで透過するし、100keVともなれば鋼の場合に数 μm の下層、Alの場合は40 μm も下層のところまで電子は貫入し、そこでそのもつエネルギーを熱に変換するのである。

したがって加工物の表面の目的の原子・分子を狙って電子ビームを照射しても、それには直接熱エネルギーを与えることができないのである。すなわち電子ビームはその運動エネルギーを加工物表面よりかなり下のところで熱に変換し、そのところの原子に熱揺動エネルギーを与え、その熱が表層の原子のところまで熱伝導現象によって伝達されて、はじめて表面の原子は熱エネルギーをうるのである。したがって表面の原子はその熱により温度が上がり、表面より分離しうる活性化エネルギーを超える揺動エネルギーをもつ確率が増え、そこではじめて分離（蒸発）が起こり、いわゆる熱的分離加工が行なわれるのである。

このことから、電子ビームをいくら細く絞ってみても、その熱が表面に伝達されてくるまでにかなり広がってしまうので、微細加工に対しても限度があることになり、現実には細度としても1 μm のオーダしか望めないのである。

もちろん低エネルギー電子ビームを用いれば、この欠点は解消するが、逆に加工点を蒸発温度に近くするための電子ビームパワー密度が技術的に十分高くとれないので（蒸発には $10^6\text{W}/\text{cm}^2$ 程度が必要）、そのことから電子ビームによる微細加工には限度がある。

図9 電子ビーム加工装置

もちろん精度も熱伝達による現象が入ってくるので同様 $1\mu\text{m}$ オーダが限度と思われる。

レーザー光や赤外光による加工物表面の原子・分子への直接的な熱供給方式も当然可能性がある。これは電子ビームと異なって、加工物が不透明になれば、それら光エネルギーはほとんど表面で熱に変換されるので問題はない。しかし光は周知の如くその波長のオーダの空間的拡がりをもっているので、微細加工の限度から言えば同様 μm のオーダが限度と考えられる。

なおこのように加工物の表面の原子・分子に直接熱エネルギーを与えて分離加工を行なう場合に、そのもののみを蒸発温度まで上げ、他は上げてはならないのである。一方、加工物体は必ずかなりの熱伝導性をもっており、目的の原子や分子のみを蒸発温度にし、他は低い温度のままにしておくことはかなり技術的に困難であるということである。このことは次のマクロ的な熱計算より明らかとなる。

もっとも簡単にこのことを述べるために、いま熱伝導が問題とならない、原子の振動周期 10^{-15}sec の間のみにその目的の原子に熱エネルギーを加えることができたとする。一方、そのためにその原子を分離するための活性化エネルギー、例えば $20\text{eV} = 20 \times 1.6 \times 10^{-19}\text{J}$ とすれば、それを 10^{-15}sec の間に与えねばならないことになる。これをマクロ的な熱伝導論による熱加工法の解析と比較するために、原子格子間隔を $2 \times 10^{-8}\text{cm}$ として熱入力パワー密度を計算すれば、それは $10^{13}\text{W}/\text{cm}^2$ となる。したがってこのような高パワー密度の熱エネルギー供給はいまの

ところ、電子ビーム、レーザー光いづれにしても不可能である。このことからこの方式での理想的な原子分子加工単位の分離加工は無理であろうということになる。

逆に現在において、技術的に可能な $10^6 \sim 10^7\text{W}/\text{cm}^2$ の電子ビーム、レーザー光で、パルスの加工を行なった時（1パルスごとに蒸発除去する加工）どの程度の微小径までの加工ができるかを計算してみれば、鋼の場合その換算蒸発温度を 1900°C とし、パルス幅を 1ms 程度とすればほぼ $10\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ となることがわかる（末尾文献参照）。したがってこの方向からでもこれらによる分離加工に限界のあることがわかる。

なお熱拡散や溶解による加工も当然加工表面の原子に活性化エネルギーを与えねばならないが、この場合は化学加工などと同様にマスクなどの手法を用いなく加工領域の拡がりや位置を限定できないのである。もちろん、レーザー光や電子ビームによつての加工でその精度や細度をより高める工夫もなされている。

5-3 物理・力学的加工の具体化

この加工のうちもっとも典型的のものはイオンビームスパッタ加工 (ion beam sputter-machining) である。この加工装置は図10に示す構造のもので、ArやKr、Xeなどの不活性ガスを、低真空 (10^{-2}Torr 程度) のイオン銃室で直流放電によってイオン化し、そのイオンを加速電極 (10kV など) によって引出し、ビーム状に加工室 (10^{-6}Torr 程度) に導入する。途中で静電レンズなどでそのイオンビームを細く集束し、加工台上の加工物

図10 イオンビーム加工装置(デュオプラズマトロン型)

図11 イオン衝撃によるスパッタ加工の模型

図12 イオンスパッタ率とイオンエネルギー

(金属・非金属共加工可能)の表面に投射する。このような方法によって、高エネルギーのイオンは加工物表面の原子を1個ずつ衝撃することが可能となり、それによって十分大きい分離のための活性化エネルギーをその原子に与えることができ、目標の原子を、いわゆるスパッタによって加工物表面より叩き出し、分離加工を行なうことができる。

しかしこのイオン衝撃 (ion bombarding) による加工は、図1の模型に示す如き、形で行なわれるのであり、この場合、数keV以下のエネルギーをもつイオンは加工物表面層(数原子層内)中の原子と直接衝突するか二次衝突するかによって、それら原子を加工物表面より外に叩き出す、いわゆるスパッタ除去加工を行なうのである。しかしその原子や Ar イオンなどが加工物中にそのまま停留し、格子間原子となって残留することが起こり、そのため固体電子素子の製作の場合に、この方式を採用する時に問題となることもある。これらの固体中のイオンと

原子との衝突については、多くの研究がなされている注3)が、この数 keV 以下の低速イオンの場合の衝突は主としてイオンと加工物の原子核粒子との弾性剛体の衝突として理解されることが証明されている。即ち原子核のまわりの電子との衝突については考慮しなくてもよいことが示されている。

このイオンと原子核との弾性衝突の場合の運動エネルギーの伝達は、もっとも簡単な直線上正面衝突の場合については

$$E = E_0 \cdot 4M_1M_2 / (M_1 + M_2)^2 \dots \dots \dots (7)$$

の形となり、イオンの入射運動エネルギー E_0 の内、この E に相当するエネルギーが加工物原子核に伝達されるのである。ここに M_1 , M_2 はそれぞれ入射イオン及び原子核の質量であり、したがって $M_1 = M_2$ の場合にもっとも能率よくエネルギーが加工物原子に伝達されることがわかる。もちろん一般的には、いろいろな角度で球面形状をしたイオンと原子核が衝突する場合のエネルギー伝達がていねいに多く計算されているが、直観的には上の関係が類推できる。

図12にイオンスパッタ率 S (sputtering yield, sputtering ratio) とイオン入射エネルギーの関係の一例が示されているが、シリカ (SiO_2) の場合は Ar イオンによるのがもっともよいことがわかる。これは Ar の原子量は 40 amu, Kr は 84.9 amu, Xe は 131 amu で、これにたいして Si は 28 amu, O_2 は 16×2 amu であるので、(7)式で推測される如く、Ar イオンが Si 原子あるいは O_2 分子にもっとも近い質量をもっているから、入射イオンエネルギーが有効に伝達されるためと解釈できる。

注3) 最近では電子計算機の発達により、このイオン衝撃によるスパッタ除去加工を計算機上でシミュレーションを行ない、とくにモンテカルロ法を採用して、具体的な加工特性や条件を迅速にうる方式が開発されつつある。

図13 イオン入射角とスパッタ率

図14 高周波プラズマ型イオンスパッタ加工装置

図15 イオンシャワー型イオンスパッタ加工装置

なおこのスパッタ率は、図12に示される如く、20～50 keV でいずれも飽和する傾向があるが、これより相当大きいエネルギーをもつイオンは、加工物表面よりかなり深いところまで侵入してから、そこでの原子核と衝突することが多くなるため、当然そこで衝突された原子は加工物表面より外へ飛び出し難いのでスパッタ率が下るものと考えられている。なお高エネルギーイオンは高速であるため、原子の電子殻の電子と電気的に干渉してエネルギー吸収を受ける、いわゆる非弾性衝突の可能性が大となり、その吸収されたエネルギーはもちろん最終的に熱となり、温度上昇を生ぜしめる。なお、このことは数百 keV の高エネルギーイオンを用いて行なわれる Si 単結晶中への P や B などのイオン打込み（これは付加加工の分野であるが）の場合によりはっきりすることである。重要なことは、数 keV までのイオンによるスパッタ加工は、イオンと原子核との直接弾性衝突であるので、加工物はほとんど加熱されないはずである。しかし衝突模型でもわかる通り、入射イオンは数回の衝突をくりかえす内にその運動エネルギーを失って静止するが、その減少したエネルギーは当然加工物原子の熱揺動エネルギーとなるので、その分の温度上昇は当然おこる。

いま1つ特徴的なことは、イオン入射角（加工物表面の垂線に対してなす角）によって、スパッタ率が大幅に変化することである。その1つは図13の実験例に示す如くである。すなわちスパッタ率はイオン入射角が 0° （垂直入射）の時がもっとも小さく、入射角が増すと大となる。これは直観的にも理解できるように、衝突された原子が加工物表面より飛び出しやすいことや、また表面に斜めに入ったイオンは加工物の表面の原子との衝突のチャンスが多いためと考えられている。

しかし 80° 以上に大となると、入射イオンのうち反発するものが多くなるので、当然のことながら再びスパッタ率は低くなることが示されている。なお、最近では入射したイオンによってターゲット加工物の表層中の原子が格子点より移動したまま残ったり、入射したイオンが表層中に留まると、半導体や磁性体では機械加工ひずみを生じたと同じことになるので、この斜入射の方が優れているという考え方も出てきている。

また図12に示す比加工深さ速度 V_s ((cm/sec)/(A/cm²)) は、スパッタ率よりも加工速度をより具体的に表わすために採用されているものである。これは入射イオンビームの単位電流密度あたりの加工物の垂直深さ方向の加工速度を表わすもので、その特徴は、入射角 θ が 60° 位で最大となる。なお $V_s = Se \cos \theta$ で与えられ、 Se は単位イオン電荷 (e) あたりの加工体積 (cm³) としてスパッタ率 S より求められるものである。

またイオンスパッタ加工装置としては、図14に示す如き高周波プラズマ型のものや、図15に示すイオンシャワ

ー型のものが開発されている。前者は 10^{-2} Torr 程度の低真空中に Ar ガス等を入れ、13.5MHz の高周波によって電離した電子を2つの電極間に往復させ、Ar ガスを衝撃しイオン化し、プラズマ状態を作り出し、加工物を電子とイオン両者によって衝撃する方式である。したがって電子衝撃も含まれるので加工物の温度の上昇がかなり生ずるのが欠点である。しかし十分に大きなイオン電流がえられ、かつ広い領域で高能率のスパッタ加工が行なわれるのが利点である。一方後者のイオンシャワー方式のものは、直流放電などによって 10^{-2} Torr 程度の低真空中の Ar ガスをプラズマ化し、その下部に別に設けた多孔式の引出電極（静電レンズを兼用）によって、プラズマ中のイオンのみを加工室中にシャワー状に引出し、加工物を衝撃する方式で、前者と同様広い領域の加工が高能率で行なわれる。この場合は電子衝撃は行われず、イオンのみの衝撃が行なわれる。

最近では不活性ガスの代りに、活性のガス、例えばフロンガス (CF₄) などに O₂ を数%混合して入れ、これを高周波によってプラズマ化し、活性化エネルギーを付加することによって Si などの加工対象（エッチング）との反応速度を増大し、かつ、反応生成物を揮発性のものとし高能率のイオンスパッタ除去加工を行なう例も見られる。これを活性反応スパッタ加工 (active reactive sputtering) といっている。またドライエッチングとも言われている。

6. 原子・分子加工単位の付加加工法

6-1 化学的及び電氣的加工の具体化

これらも、前述の化学的・電気化学的除去加工の場合と同様に、原子・分子を付加する（化学めっき、気相めっき、電気めっき、あるいは表面酸化、窒化など）領域の拡がりや位置を1 nm の精度や細度で制御・測定する技術開発が未開発であるため、現在では、前項同様にまだマスクなどを用いる手段しかないのが現況である。このため付加すべき原子や分子の移動を1 nm のオーダーまで積極的に制御し、測定する技術の開発が“ナノテクノロジー”の完成のためにはどうしても必要となる。

6-2 熱的加工の具体化

これは具体的には、すでに真空蒸着、分子ビーム付着、気相結晶生長、気相拡散などの気相よりの付着・結合加工が開発されている。また液相よりの液相結晶生長や溶融めっき、(ディッピング) など、また固相よりの直接拡散、(シンタリング、ドーピング、侵炭、窒化) なども行なわれている。この場合も前項同様その付加加工すべき拡がりや位置を制御・測定する方式に1 nm のオーダーの加工に用いられる方法が見いだされていないのが現況である。しかしレーザ光や電子ビームを用いて、加工点の温度や位置、拡がりをも十分に精度高く制御し、そ

の場所のみに不純物を拡散させようとする試みも、マハクレスの加工法として開発されつつある。

なお別の考え方として、分子ビーム結晶生長方式 (molecular beam epitaxy) としての IBM の研究などもあり、これは 10^{-4} Torr の真空中で基板上に蒸着によって付着結合する原子・分子を直接測定し、かつ制御しつつ結晶生長を行なうものである。この方式は、位置決め精度はまだ不十分であるが、基板上に付着・結合するものの厚さや成分、構造などが当然 1 nm のオーダーまで電子回折その他の解析法によって確認されつつ加工が行なわれるものである (図16参照)。

この方式は、次項で取扱うイオンなどを用いる物理・力学的な加工方式と関連があるものが、これは純粋に熱エネルギーによって付加加工のための活性化エネルギーを供給するのに対し、後者は電気的に付加加工のための活性化エネルギーを供給するものである。

6-3 物理・力学的加工の具体化

イオンスパッタ付着加工 (ion sputter deposition)、俗にスパッタめっき、といわれる加工はこの典型的なものである。これは前述のイオンスパッタ加工によって加工物表面より叩き出された原子・分子粒子は相当大きな運動エネルギー ($10 \sim 100$ eV) をもって飛び出しているの、これをスパッタ加工の加工物と対抗して置かれた別の加工物 (付着すべき) に衝突させれば、それら原子・

分子は、加工物の表面障壁ポテンシャルを越えてその加工物の表面原子を衝撃し、十分に強くその表面に付着することができるのである。

これに対していま1つ新しく、イオン注入加工 (ion implantation) という加工法が開発されている。これは固体電子素子 (半導体) の製作に際し、その表層中に不純物として P や B を侵入させねばならないが (いわゆるドーピング)、この方式は不純物の P や B をイオン化し、それを数百 keV のエネルギーをもつように加速し、シリコン単結晶の表層中に叩きこむ方式である。この方式によれば、イオンの種類や量、またその打込みの深さや位置や拡がりなどがある程度まで電気的に高精度に制御することが可能になってくるのである。しかし、まだ 1 nm のオーダーまでには達していないが、その方向に開発がすすめられている。

このイオン注入方式はまた光通信用のガラスファイバの表層の屈折率を最適勾配をもつようにするため、適当な物質をイオン化し、その量や深さなどを制御しつつ注入する方式もほぼ完成しているといわれている。もちろんこの方式は他の光学部品の表面コーティングの代りに利用されようとしている。

その他、真空蒸着に際し、その蒸発原子や分子は低いエネルギーしかもっていないので、どうしても付着力が弱いので、それら蒸発原子・分子に二次的に電子を衝突させ、その一部をイオン化し、それを他の電極で加速し、加工物表面に当て蒸着と併用して強い付着薄膜を得る方式が、イオン化めっき法として開発されている。

また窒素ガスなどを 10^{-2} Torr 程度の低気圧力で高周波などでイオン化し、いわゆるプラズマ状態にし、その中に各種の機械部品を置いて、低エネルギーの窒素イオンなどをそれらの表層に侵入させ、表面処理する方式も拡がりつつある。これは直接的なイオン注入というより、熱拡散の方が大きい要因かもしれないが、表面処理方式としては有効な方法と思われる。これをイオン窒化法などといっている。

しかしこれらも、いずれもまだ加工点の拡がりや場所 (位置) を 1 nm の精度や細度に制御する技術が十分でないため、“ナノテクノロジー”の有効な手段としてはまだ距離がある。

7. 原子・分子加工単位の変形加工法

図7のこの方式の機構模型から予測される如く、直接的に化学的、電気化学的による方式のものはないと思われる。しかし電解研摩などの結果からみられる如く、反応ずみ物質を流体的な粘性摩擦によって表面より除去することで、その加工速度を高め、同時にその幾何学的表面精度や表面粗さを高めることは考えられ、現に広く応用されている。また熱的な方式としては、直接輻射熱や

図 16 分子ビーム結晶生長装置

レーザ光電子ビームなどによる加熱や高周波表面加熱、高温熱流体による加熱もある。いずれにしてもそれらの加熱によって、加工物表面の原子分子は活性化状態となり、その表面の障壁ポテンシャルを越えて移動し、平滑面をうるのである。ガラス加工などにおいては、この方式を応用し、いわゆる熱仕上として1 nm のオーダのあらさの鏡面をえている例がある。

加工物の表面の原子・分子に、その表面に沿って流れる流体やイオンの粘性摩擦によって、その表面に沿う移動エネルギーを保たせ、それによって1 nm オーダの粗さの平滑な面を得ようとする試みも多くなされている。もちろん広い領域での幾何学的平面度をうることは困難であろうが、局部的によい1 nm のオーダの鏡面をうることは当然可能である。

8. む す び

以上1 nm すなわち0.001 μm の精度や細度をもつ機器部品の生産を目標とする原子・分子加工単位の加工法がこの“ナノテクノロジー”の主体であることを述べ、そ

の基本的な加工エネルギーのあり方や具体的な加工法や応用について述べた。

しかし現実には、この1 nm のオーダの加工は、はなはだ困難で、0.1 μm あるいは0.01 μm を目標とする、いわゆるサブミクロン加工(Submicron-fabrication)の完成の方が手近の目標であろうと思われる。しかしこの際にも上述の“ナノテクノロジー”の手法が当然その骨格となるべきものと思われる。

文 献

- 1) 谷口紀男, 金釜憲夫, 近藤正雄, 松本高志, 渡辺国男; スパッタ加工面特性—イオンビームスパッタ加工の研究—, 精機学会誌, **39**, [7] 753 (1973)
- 2) 谷口紀男, 宮崎俊行, 金釜憲夫; Ion Beam Sputter-Machining of Glass in Aspheric Lens Making, *Annals of the CIRP*, **23**, [1] 47 (1974)
- 3) 谷口紀男; 材料と加工, (1974, 共立社)
- 4) マイクロ加工技術; (1977, 日刊工業新聞社)
- 5) 電子・イオンビームハンドブック; (1975, 日刊工業新聞社)

技 術 解 説

開放循環冷却水系におけるスケール防止技術

山本 大輔*・植木 洸*・高橋 知行*

Scale Control Technology in Open Recirculating Cooling Water System

Daisuke YAMAMOTO*, Hiroshi UEKI* and Tomoyuki TAKAHASHI*

1. ま え が き

冷却水処理の分野において、水中の溶解成分の一部が熱交換器の冷却管に析出し熱伝導を阻害する、いわゆるスケール障害がしばしば問題になる。冷却系において障害となるスケール成分としては、炭酸カルシウムが第一に挙げられるが、腐食抑制剤としてリン酸系の薬剤が使用される場合、リン酸カルシウムの析出もしばしば経験するところである。

炭酸カルシウムの析出の有無を予測する指標として、

* 栗田工業株式会社 総合研究所 (〒240 横浜市保土ヶ谷区仏向町1723)
Kurita Central Laboratories
1723, Bukko-cho, Hodogaya-ku, Yokohama 240

Langelier¹⁾による飽和指数が良く知られている。これはある与えられた水の実際の pH (pHa) と、その水から炭酸カルシウムが析出も溶解もしない場合の理論 pH (pHs) との差 ($\Delta\text{pH} = \text{pHa} - \text{pHs}$) に相当するもので、飽和指数の値が正の場合にはスケールの生成が可能であり、金属は腐食しにくく、また逆に負の場合にはスケールは生成せず、金属に対して腐食性の環境にあると判定される。Langelier による飽和指数の考え方は、炭酸カルシウムの析出に関し古典的なものではあるが、水溶液中における析出を考える場合には、今日もなお良く利用されている。また炭酸カルシウムの析出抑制剤に関して多くの報告があるが、最近では新しい析出抑制剤であるホスホン酸類の利用についての報告が見られる²⁾。しかし析出または抑制の過程についてはあまり論じられて