解 説

材料プロセスのためのプラズマ生成とその制御

真瀬 寛*, 田辺 利夫*, 池畑 隆*

Plasma Production for Material Processing and Control of Plasma Parameters

Hiroshi MASE*, Toshio TANABE* and Takashi IKEHATA*

Weakly ionized plasmas produced by gas discharge are widely used in material processing. Production and control of such plasmas are current interests.

In this paper, methods of producing plasma by gas discharge are classified into three groups—electron beam, dc diode and radio frequency (including microwave)—in accordance with the main characteristics of the discharge based on plasma physics. Some comments on various methods of producing plasma and of controlling plasma parameters are also discussed.

Key Words : Materials Processing, Dry Process, Plasma Production, Low Pressure Discharge, Plasma Parameter Control

1. ま え が き

弱電離プラズマ中の粒子反応,あるいはプラズマ粒子と固体表面の相互作用を利用した材料プロセスの低温化,ドライ化が急速に進められている^{1)~4)}。材料プロセスにおける道具としてのプラズマの重要性は,新素材の合成や,超 LSI の微細加工などの要求とあいまって,今後ますます拡大すると予想される。そこで,様々な要求を充たすようなプラズマの生成や制御に関する研究のなお一層の発展が望まれている。

プラズマの生成法は実に多様であるが,材料プロセスにおいては,その目的に合ったプラズマの生成法を適切に選択することが大切になる。したがって,プラズマ生成法全般の見通しをよくしておくことが重要と思われる。ここでは,まずプラズマ物理の成果を踏まえてできるだけ統一的な視点から,プラズマ生成法(低気圧放電による弱電離プラズマ生成に限る)の分類・整理を試み,それらの特徴について述べてみたい。また,材料プロセスにおいて重要な役割を果たすプラズマの諸量をいかに制御するか,その方法についても簡単に触れることにする。

2. プラズマの基本的性質

プラズマの生成・制御の具体的な話に入る前に,プラズマを特徴づける基本的な性質や物理量についてそのあらましを述べることにする。

よく知られているように,中性気体の温度を上げてゆくと,気体分子は原子に解離し,ついにはイオンと電子に分解(電離)する。このようにしてできた電離気体いわゆるプラズマは,中性気体とは質的に異なった性質を示す。それゆえ,プラズマは物質の第4態とも呼ばれている。通常“プラズマ”と称した場合は,すべての気体分子が電離した状態,すなわち完全電離気体(あるいは強電離気体)を指すが,中性気体分子のごく一部が電離された状態(弱電離プラズマ)でも,荷電粒子のふるまいに関する限り,プラズマとしての基本的性質が保存される。プラズマの状態は,その密度 n と温度 T とで表わすことができる。図1は,電子の密度と温度を軸にとり,いくつかの代表的プラズマを示したものである。プラズマは極めて広いパラメータ領域で存在することがわかる。このように広いパラメータ領域をもつプラズマを対象とするので,プラズマを特徴づける基本的な性質

Fig. 1 A log-log plot of electron density n vs. electron temperature T .

* 茨城大学工学部 (〒316 茨城県日立市中成沢町4-12-1)
Fac. of Eng., Ibaraki Univ. (12-1, Nakanarusawa-cho 4-chome, Hitachi-shi, Ibaraki 316)

質・量^{5),6)}を把握しておく、現象を理解しやすくなる。

プラズマ状態をつくりだすためには、電子の運動エネルギーが電子とイオンを結びつけるクーロンエネルギーより十分に大きくなければならない。電子の運動エネルギーは KT , 電子-イオン間の平均クーロンエネルギーは $e^2/4\pi\epsilon_0 d$ (d は粒子間平均距離, $d \sim n^{-1/3}$) で表わせるから、プラズマのできる条件は、

$$KT \gg \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \sim \frac{e^2 n^{1/3}}{4\pi\epsilon_0} \quad \text{または} \quad n\lambda_D^3 \gg 1, \quad \lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 KT}{\pi e^2}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

となる。ここで λ_D は長さの次元をもつ量でデバイ長と呼ばれ、プラズマを特徴づける基本的な物理量である。これについては、後にやや詳しく説明することにする。

図1に $n\lambda_D^3=1$ の直線を示してあるが、それより左上の部分に古典プラズマ領域である。プラズマプロセスでよく用いられる低気圧放電プラズマは $n\lambda_D^3 \sim 10^4$ 程度である。一方、理想的プラズマは、 λ_D を有限に保ったまま n を ∞ にした極限状態で定義される。

プラズマにおいては、その構成粒子が個別の運動と集団運動という2つの対照的な運動形態を示す。これが中性気体とプラズマを質的に区別する特性である。個別の運動は、電子の運動エネルギーが大きく、他の粒子のクーロン力の影響を受け難いという事情による。理想プラズマは完全な無衝突系となる。一方、粒子間相互作用がクーロン力であることから、弱いと遠くまで及び、その範囲に含まれる個々には独立の運動をする多数の粒子をまきこんだ集団運動を起こし易いという側面をもつ。デバイ長は、この集団運動のひろがりの特徴づける長さであり、プラズマ中に電場が存在できる長さとして理解することもできる。前述の不等式はその中に沢山の粒子が含まれていることを意味している。

プラズマ中の個別運動は、本質的に単一粒子の運動と同じである。外場がなければ、粒子の運動は等速運動にすぎないが、電場 E や磁場 B が存在すると容易に加速され、一般には複雑な運動をする。電場はその方向に粒子を加速する。一方磁場は、その方向と粒子の運動方向の両者に垂直な方向にローレンツ力、 $e\mathbf{v} \times \mathbf{B}_\perp$ を生じ、粒子は磁力線にからみついたら旋運動をする(図2-(a))。その角周波数 ω_c (サイクロトロン周波数) は $\omega_c = qB/m$ (q : 電荷, m : 質量) となる。また旋回半径 ρ_c (サイクロトロン半径) は、磁場に垂直方向の速度を $v_\perp$ とすると、 $\rho_c = v_\perp / \omega_c$ となる。電場と磁場が直交している場合には、粒子は電場にも磁場にも垂直の方向にいわゆるドリフト運動をする(図2-(b))。その速さ v_d は、 $v_d = E/B$ で与えられ、電子もイオンも同じ方向になる。電場以外の外力や、磁場の空間的不均一性によってもこれに似たドリフト運動をひき起こすが、これらの場合は

Fig. 2 Motions of ion and electron in the E and B fields.

電子とイオンとはそれぞれ逆方向にドリフトする。

一方プラズマの集団運動には、2つの形が考えられる。ひとつは、特定の粒子(テスト粒子)の作る電位が周囲のたくさんの粒子の影響を受けて、媒質の電気分極をひき起こす効果、いわゆるデバイ遮へいに代表される効果である。もうひとつは、多くの粒子の規則的な運動が、個々の粒子をその運動にひき込む効果、波動現象である。

今止まっているイオンを考えてみる。真空中ではイオンの作るポテンシャルは $q/4\pi\epsilon_0 r$ となる。プラズマ中では、熱運動をしている多くの電子の遮へい効果でポテンシャルが $(q/4\pi\epsilon_0 r) \cdot \exp[-r/\lambda_D]$ のように変形される(デバイ遮へい)。ここで λ_D はデバイ長であり、遮へい距離の目安を与える量になっている。プラズマは等量の電子とイオンから成る電氣的に中性な気体であるが、電子とイオンの密度に局所的な片寄り $n\Delta x$ を生じたとすると、そこに発生した電場 $ne\Delta x/\epsilon_0$ により、軽い電子が動いて片寄りを回復しようとするが、電子の慣性のためにゆきすぎてしまう。その結果、 $\omega_p = \sqrt{ne^2/m\epsilon_0}$ の振動数のいわゆるプラズマ振動をすることになる。この特徴的振動現象によって、ラングミュアは電離気体を“プラズマ”と名付けた、電子の圧力効果による復元力が加わると、この振動は波(電子プラズマ波あるいはラングミュア波)となってプラズマ中を伝わって行く。プラズマ振動数 ω_p の逆数は、プラズマの集団運動の特徴的時間を表わし、デバイ長を電子が通り抜ける時間 $\lambda_D / \sqrt{KT/m}$ ($\sqrt{KT/m}$: 電子の平均速度) と等しい。イオンの集団運動の代表は、イオン音波である。プラズマ中では、イオンの圧力勾配による復元力より電氣的復元力(実は電子の圧力勾配)が強く作用するので、イオン音波の速度は $C_s = \sqrt{KT_e/M}$ (T_e : 電子温度, M : イオン質量, C_s がイオンの温度でなく電子の温度で決まることに注意する) で与えられる。イオン音速 C_s はイオンの挙動を支配する重要な量である。

以上は中性粒子の存在は考えていないが、プロセスに用いるプラズマでは荷電粒子に比べて圧倒的多数の中性粒子が存在している。当然のことながら、電子とイオンは中性粒子と頻繁に衝突するようになる。これらの衝突過程は、プラズマの性質を壊す方に作用する。衝突過程を特徴づける長さとして平均自由行程 λ あるいは平均衝突時間 $\tau_c = v^{-1}_e$ がある。 λ, τ_c は中性粒子密度 n_n に逆比例する。いうまでもなく、プラズマ励起反応は電子-中性粒子の励起衝突過程によるところが多い。また、中性粒子を仲立ちにした電子-イオンの衝突も起こり得る。この衝突により電子・イオンが消滅する（再結合）。このような弱電離プラズマでは、電子・イオンおよび中性粒子の温度 T_e, T_i, T_n が $T_e \gg T_i \sim T_n$ となるのが普通である。これは、電子の質量が中性粒子に比べて非常に小さく、弾性衝突によるエネルギー損失がほとんどないためである。換言すれば、エネルギー緩和時間 τ_E が長い ($\tau_E = v^{-1}_e (M/m)$) ために、電子のみが高い温度に保たれることになる。これに対して、イオン-中性粒子間ではエネルギー交換が盛んに行われるので $T_i \simeq T_n$ となる。

壁に囲まれた有限のプラズマの場合は、プラズマ粒子と壁との相互作用が問題になる。壁が絶縁物の場合は、電子とイオンはプラズマとしての電気的中性を保ち、かつ壁への流出を自ら抑制するようにふるまう。その結果、プラズマと壁の間には電子の拡散を抑えるようなポテンシャル ($\sim KT_e/e$) が形成される（両極性拡散）。この現象は、波動とは異なるがイオン音波と同様のプラズマの特性に起因しており、プラズマの特性長 L ($\simeq V/S$, プラズマの体積・面積比) またはイオンの平均自由行程 λ_i

とイオン音速 C_s に支配されている。

以上見てきたように、有限の大きさをもつ弱電離プラズマの構成粒子は、様々な理由からその状態 (n, T_e) を永く保持することができない。すなわちほうっておくと元の中性気体に戻ってしまう。したがって、プラズマ状態 (n, T_e) を定常に保つためには、外部からエネルギーを注入して絶えず損失を補う必要がある（プラズマバランス）。電場によって電子を加速し、そのエネルギーによってプラズマ粒子の発生と加熱をしようとするのが、気体放電によるプラズマ生成である⁷⁾。ただし n と T_e を独立に制御することは困難である。前おきが長くなってしまったが、次節でその具体例について説明する。

3. プラズマ生成法の分類

材料プロセスに用いるような弱電離プラズマは、わずかなエネルギー注入でも生成できるので、その方法は多種多様である。ここでは、電場によって加速された電子と中性分子の衝突で起こる電離過程

を利用した、気体放電によるプラズマ生成法を分類・整理してみる。通常、各種の気体放電の名称は、気体の条件、電源の種類、電源-プラズマの結合系を含む装置構造、磁場の有無や形状等に関連して適宜名付けられており、複数の名称をもつ例も少なくない⁸⁾。他分野の研究者から見ると、いささか繁雑で統一性に欠けているように映るのではなかろうか。もし、プラズマ生成を支配する本質的な現象による分類・整理をすれば、これらの繁雑さから解放され、放電によるプラズマ生成全般を見通す上ではるかに便利になるであろう⁹⁾。プラズマに印加

Table 1 Classification of plasma production methods by using gas discharge.

Electric field $E = E_0 \cdot e^{j(k \cdot r - \omega t)}$	Acceleration	Ionization	Electrodes in vessel	Conditions
$\omega = 0, k = 0$	outside of discharge space [beam discharge]	electron beam	not always required	$\lambda_e < L (B = 0)$ $\lambda_e > L (B \neq 0, \phi_{min})$
	inside of discharge space [DC discharge]	primary electrons emitted from negative electrode [arc discharge: cathode is heated glow discharge: cathode is cold]	always required	$\lambda_e < L (B = 0)$ $\lambda_e \gg L > \rho_{ce} (E \perp B)$ [PIG discharge] $\lambda_e > L (\phi_{min})$ [HC discharge]
$0 < \omega \ll \omega_{pi}$ $k^{-1} \gg L$	inside of discharge space [LF discharge]	trapped electrons	not always required [Electrodeless discharge]	$\omega > \nu_e > \tau_i^{-1}$ $\omega \gg \nu_e$ $\omega = \omega_{ce} = eB/m_e$ [ECR discharge]
$\omega_{pi} < \omega < \omega_{pe}$ $k^{-1} \gg L$	[RF discharge]			
$\omega > \omega_{pe}$ $k^{-1} < L$	[microwave discharge]			

Notes;
L: characteristic length of device, λ_e : mfp of electron-neutral collision
 ϕ_{min} : potential well, ρ_{ce} : electron cyclotron radius,
 τ_i : electron transit time ($= L/v_e$), ω_p : plasma frequency,
 ν_e : electron-neutral collision frequency, ω_{ce} : electron cyclotron frequency.

Fig. 3 Structures and potentials in the typical discharges.
(a) Electron beam, (b) dc diode,
(c) radio frequency and (d) microwave.

する電場を $E = E_0 e^{j(k \cdot r - \omega t)}$ において、 k および ω と前節で述べた現象を特徴づける長さ、時間との比較で、これらを分類すると表1のようになる。対応する項目には、従来の放電名を付けてある。

電力をどのようにしてプラズマに注入するかで放電方式を分けると、

〔1〕ビーム放電

〔2〕直流（二極）放電（含む LF 放電）

〔3〕RF 放電（含む μ 波放電）

に大別できる。これらの各放電の概念図と典型的な電位分布を示す（図3）。

〔1〕は、プラズマ生成空間外に設けられた電子ビーム源からあらかじめ加速された一次電子ビームを注入してプラズマを保持する。電子ビームエネルギー $e\phi$ は、加速電圧により適当に選ぶことが可能である。プラズマ中に電場は必要ない。

〔2〕は、放電空間内で一次電子ビームを作り出さなければならない。そのために陰極を電子源にして一次電子ビーム加速機構（陰極降下 ϕ_c ）が自己形成される。プラズマ維持のためのエネルギーの大部分は、この一次電子ビームによってまかなわれる。ただし、極端に細長い放電管（ $L = V/S \sim R$ （管径））の場合は、プラズマ中のジュール加熱 σE^2 が必要となる。 $0 < \omega < \omega_{pi}$ （ ω_{pi} ：イオンプラズマ振動数）では、電子もイオンも電場に追従して運動する。

〔3〕は、空間に存在する電子を直接加速するもので、電極から電子の注入は必要としない。 $\omega_{pi} \ll \omega \ll \omega_{pe}$ の領域はいわゆる RF 放電であり、イオンは静止、電子は電場に追従して運動する。この領域では、直流放電と同じく負極前面において電子が加速され、それによってプラズマが保持される。 $\omega > \omega_{pe}$ では、電子も電場に追従できなくなる。一方、電磁波（ μ 波）は、プラズマ中を伝搬可能になる。 μ 波により加熱された電子によりプラズ

マが生成される（ μ 波放電）。〔1〕-〔3〕のいずれの場合も、プラズマの部分を取り出してみると、ほとんど同じ現象が支配している。〔1〕-〔3〕はプラズマを囲む境界の条件をいかに選ぶかという違いといってもよい。事実、〔2〕の陰極降下部を〔1〕の電子加速部と置き換えると〔1〕と〔2〕は同じになる。また〔1〕の放電機構には電子ビームによる衝突電離の外に、ビームプラズマ系で励起されたプラズマ波によって加熱された電子によって電離が起きているとも言われている。これはまさに〔3〕の μ 波放電と類似の現象である。また、〔1〕-〔3〕において磁場やポテンシャル井戸中で一次電子を捕捉するよう工夫したり、共鳴現象を利用したりすると、より一層効率よくプラズマを生成することができる。

次に代表的なプラズマ生成法について述べることにする。

3.1 電子ビーム放電によるプラズマ生成

装置は高エネルギーの電子ビーム源と放電空間からなる。ある程度濃いプラズマ（ $n > 10^{10} \text{cc}^{-1}$ ）を得るためには、数 keV、数 10 mA 以上の電子ビームが必要とされる。電子ビームによって十分な電離が起きるためには、放電空間の長さを電子の電離行程より長くとる必要がある。電子ビームに沿った磁場を加えさらにコレクターを負電位にして、電子ビームを反射させると実効的な装置長を大きくした効果があり、その分だけ効率のよい電離が得られる（電子捕捉の効果）。電子ビーム放電の機構については、まだ充分明確でない点もあるが、一次電子ビームによる衝突電離の他に電子ビームによって励起されたプラズマ波動によって加熱されたプラズマ電子が電離に寄与しているとも言われている。

この方法は粒子を高いレベルへ励起するのに適している。多価イオン源（EBIS）¹⁰⁾、短波長の光源として利用されている。非常に高いエネルギーの電子ビーム（ β 線）であれば容器内にビーム源を設置する必要はなく、プラズマと電子ビーム源を分離することも出来る。プラズマの形成は、電子ビームの形状によって決まる。動作圧力は低い（ $< 1 \text{ Torr}$ ）のが普通であるが、高い気圧 1 atm）での動作も可能である。電子ビーム源は極く低圧に保たなければならない放電空間と電子ビーム源を差動排気する必要がある。

3.2 直流放電によるプラズマ生成法

容器内に 2 つの電極を置き、これに適当な直流電圧を印加することにより、容易に放電を起こすことが出来る。絶縁破壊後は電極間が極めて低インピーダンスになるので保護抵抗を必要とする。低周波（ $0 < \omega \ll \omega_{pi}$ ）の電圧を印加した場合も本質的な放電機構は直流放電と全く同一である。これは、放電プラズマを生成する最も簡単な方法として古くからよく用いられている。

この放電の特徴は、負電極（陰極）から一次電子が放出され、プラズマが維持される点にある。プラズマからのイオン衝撃によって電子が放出される放電モードをグロー放電といい、一般に放電電圧が高く、大電流放電は困難である。動作圧力にも制限 ($10^{-1} \sim 10$ Torr) がある。また、陰極からの熱電子放出による場合をアーク放電といい、加熱電源を外部に持つ放電を外部加熱アーク放電、放電電流で陰極を加熱するものを自己加熱アーク放電と区別している。アーク放電は、低電圧・大電流で作動し、圧力範囲も極めて広い (10^{-4} Torr から数 atm)。

外部加熱アーク放電は、濃いプラズマ ($n > 10^{10} \text{cc}^{-1}$) を極めて簡便に生成できるばかりでなく、プラズマ諸量の制御も容易である。にもかかわらず、材料プロセスにおいては極く限られた範囲で利用されているに過ぎない。その理由は、加熱された陰極が、プロセスに用いる反応性気体に極めて弱く、その寿命が短いことにある。プロセスの低温化という趣旨にも反することになる。

冷陰極グロー放電は、濃いプラズマを生成するのには不向きであるが、陰極のプロセスガスへの耐力は熱陰極に比べて飛躍的に増大する。しかし、冷陰極放電にはプラズマからのイオンが放電電圧程度に加速されて陰極をたたき、電子とともに陰極物質を飛散させる現象（陰極スパッタリング）がある。陰極スパッタリング現象は、電極の消耗と雰囲気汚染を引き起こし不利な作用をするが、一方薄膜生成やエッチング等の処理過程に積極的に

利用されている。その例については後に述べることにし、次にグロー放電の欠点を改善する方法について説明する。

まず、グロー放電の動作圧力の制限について考えてみる。圧力下限は、電極間距離 L 内で電子の電離衝突が有効であるための条件 $L > \lambda_e$ によって制限されている。高い圧力では、プラズマ粒子の拡散が抑えられ、放電電流の集中が促進される。その結果、極めて小電流でアーク放電に転移する。圧力上限はこの現象で制限されている。プロセス用のプラズマは、比較的低压 ($10^{-4} \sim 10^{-2}$ Torr) で生成されることが多く、圧力下限の低压側への拡張に興味がある。高エネルギーの一次電子の捕捉（長寿命化）を図ればそれが実現可能である。磁場およびポテンシャル井戸を有効利用した例を次に挙げる。

PIG 放電、マグネトロン放電 ペニング電離真空計 (PIG) の測定子から名付けられた $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ ドリフトを利用した放電方式であり、マグネトロン放電とも呼ばれている。図 4 に示すように、放射状電場 $\mathbf{E}$ と磁場 $\mathbf{B}$ が直交するような配位で放電すると一次電子はサイクロトロン運動に $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ ドリフト運動が加わり、それらは中心軸周りに回転する。すなわち $\lambda_e \gg L \gg \rho_{ce}$ の条件を満たせば、A-K 間に電子が長く滞在することになる。したがって、電離効率が極めて増大し 10^{-5} Torr 程度でも放電可能になる（図 5）。

ホロー陰極放電 対向した 2 枚の陰極あるいは中空円筒陰極が空洞内に作るポテンシャル井戸に一次電子を捕捉して電離効率の向上を図っている（図 6-(a)）。圧力下限の引き下げには、PIG 放電程の効果は望めないが低压での放電電流を飛躍的に増すことが可能である（図 5）。ただし、従来のホロー陰極では電子捕捉が悪く、ホロー陰極効果を充分に利用しているとは言い難い。われわれの開発した、超高密度ホロー陰極は一次電子の捕捉を充分にするために小孔のあいた中間電極を付加し適当な電位（浮動電位でも可）に保っている（図 6-(b)）。このようにするだけで、冷陰極で 1 A/cm^2 の大電流放電が可能になる¹¹⁾。これは最も強力な熱陰極であ

Fig. 4 Crossed field discharge.

Fig. 5 V - I characteristics in the dc diode discharge in which primary electrons are not trapped (usual diode) and trapped by the fields (PIG and hollow cathode).

Fig. 6 Hollow cathode discharge.

(a) usual type and (b) superdense type.

Fig. 7 Radio frequency discharge.

(a) typical RF discharge and (b) microwave discharge.

る LaB_6 に匹敵する。

3.3 RF 放電によるプラズマ生成法

プラズマプロセスの分野で用いられているプラズマ生成法は、RF 方式、特に 13.56 MHz を用いる方式が他を圧して多い。典型的な RF 放電を $\omega_{pi} \ll \omega$ の周波数帯で定義すると現象を理解し易い¹²⁾。この定義によると $\omega = 13.56 \text{ MHz}$ の RF 放電は、そのプラズマ密度によっては、LF 放電的ふるまいをする範囲にあり、現象の単純な説明が困難になる。

RF 放電は、プラズマ中に RF 電場をしみ込ませて、一次電子を加速(加熱)しその衝突電離でプラズマが維持されている(図7-(a), (b))。 $\omega \ll \omega_{pe}$ では RF 電場は電極近傍に集中する(λ_D の数倍~十数倍程度)。これに対して $\omega > \omega_{pe}$ では、RF 電場はプラズマ中に伝搬する。前者を一般に RF 放電と後者を μ 波放電と呼んでいる(図7-(a), (b))。 $\omega_{pi} \ll \omega \ll \omega_{pe}$ の RF 放電では RF 電場による一次電子の捕捉も同時に起こり、効率のよいプラズマの維持が可能である。この方式の長所は、(1)放電容器内に電極を挿入する必要がなく、いわゆる無電極放電が可能である。したがって、電極の消耗とそれに伴う汚染がない。(2)捕捉電子によって電離するので、低い圧力 ($10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ Torr}$) で濃いプラズマが容易に生成できる等が挙げられる。一方、プラズマと電源のインピーダンス整合がやっかいで、プラズマの制御が困難であるという欠点がある。RF 放電がプロセスに多用される理由は、上の2つの長所の他に給電方式により電極近傍に直流バイアス電圧が発生することが挙げられる。このバイアス電圧によるイオンの加速がエッチングやスパッタリング等表面改質に利用される^{13,4)}。この場合は、直流電流は流れることはないで、直流法と異なり絶縁物の処理が可能になる。RF 放電がよく用いられるようになった最大の理由はこの点にあるようである。13.56 MHz の RF 放電は、すでに生産ラインに組み込まれ種々のプロセスにおいてよい成果を収めている。にもかかわらず、疑問をさしはさむのは、RF プラズマの一般的なモデリングが極めて困難であり、したがってプラズマ中の現象を理解し難いと言うことによる。13.56 MHz の周波数帯では、装置の規模・電極配置・動作条件等の条件次第で、LF $\leftrightarrow$ RF 放電のどちらの現象もからみ合ってくる。装置や動作条件に固有の現象を取り扱わざる

Fig. 8 ECR (electron cyclotron resonance) discharge.

を得なくなる。このことは、新しい処理法を展望する際には障害になるだろうと思われる。なるべく単純なモデリングが可能な範囲の周波数帯を選ぶべきであろう。次に磁場を用いた μ 波放電について述べる。

ECR 放電 磁場中の荷電粒子はサイクロトロン運動をしていることを先に述べた。この方式は、電子のサイクロトロン周波数 ($\omega_{ce} = 1.76 \times 10^{11} B[\text{T}]\text{Hz}$) に等しい μ 波で電子を共鳴加熱し ($\omega = \omega_{ce} \gg \nu_e$)、加熱電子による電離でプラズマを生成するものであり(図8)、電子温度の高い極めて質のよい高電離プラズマが得られる。 μ 波の周波数は 2.45 GHz がよく使用される。ただし、アンテナの寸法が周波数によって決まるので、プラズマ直径の選択の幅は狭くなる。この欠点を取り除くために、周波数に無関係に直径の選べるリジターノコイルや、磁力線に沿って伝わる電磁波の利用によって大口径プラズマ生成も試みられている¹³⁾。

4. プラズマ諸量の制御

プラズマプロセスにおいては、気相における粒子反応ばかりでなく、反応生成粒子と固体との表面反応を利用するものが多い(図9)。

反応生成気体を用いた放電プラズマでは、非常に多くのチャンネルの反応過程が起こり得る。その理由は、電子

Fig. 9 Reactions and particle flows in the plasma and its boundary layer.

エネルギーが広い範囲で分布していることによる。少しでも選択的な反応を期待するには、電子温度の制御が重要になる。しかし、弱电離プラズマの電子エネルギーは、2節に述べたようにプラズマ状態を保持するための条件で決まり、所要の反応に適した電子温度に制御することは非常に困難である。もし、プラズマ粒子の損失を増減する工夫をすれば、ある程度電子温度を制御することができる。プラズマ粒子の損失が大きい系では、電子温度は高く、逆の場合は低くなる。実際に用いられる多くの反応では、低い電子温度が望まれる。この場合には、消極的な制御法であるが、放電を切って電子を冷却する方法（アフターグロー）、およびプラズマ発生領域を分離する方法（拡散プラズマ、流れアフターグロー）が用いられる。また、放電電流をパルス変調して、その波形により電子温度を制御して特定反応を増大させることが可能である¹⁴⁾。これは電子の加熱と冷却の特性時間の差を上手に利用した例である。

一方、プラズマ中で生成された粒子と固体表面の相互作用を利用する場合は、粒子束とそのエネルギー制御が大変重要となる。プラズマと固体表面の間には電位をなめらかに接合するために、境界層が形成され、その厚さはプラズマ諸量と固体の表面状態によって決まる（ $\sim 10 \lambda_D$ ）。したがって、粒子束制御には境界形成とその中の粒子の挙動について正しい理解をする必要がある¹⁵⁾。しかし、複雑な粒子構成のプラズマ境界層の問題は、充分明らかにされていない。現在、問題解決の努力がなされている¹⁶⁾。境界層内で粒子衝突が起らないような場合で、しかも帯電粒子に対しては、逆電位法や $E \times B$ 分析器の手法等を取り入れることにより、粒子の種類とエネルギーを制御することが可能である¹⁷⁾。

これらの具体例については、紙面の関係で簡単な記述にとどめた。詳細は参考文献を参照して戴きたい。

5. ま と め

プラズマ励起反応の応用分野は、実に多岐にわたっている。これは、プラズマ中で多種多様な反応が起こり得ることと無縁でない。プラズマプロセスは、反応の選択

性においては光を利用した方法などに比べて劣るものの、エネルギー効率は格段によく、今後の発展が期待される。それには、利用目的に適したプラズマの生成法と制御法の確立が必要であろう。

本稿で試みたプラズマ生成法の分類は、従来のそれと比較して全体を見通せるよう整理したつもりである。プラズマ源を選択する際に役立てば幸いである。なお、プラズマの診断の問題があるが、これについては省略した。

(1988-4-9 受理)

文 献

- 1) B.N. Chapman ; Glow Discharge Processes Sputtering and Plasma Etching (John Wiley and Sons, 1980)
- 2) J.I. Pankove ; Semiconductors and Semimetals, vol. 21 (Academic Press, 1984)
- 3) 菅野卓雄編 ; 半導体プラズマプロセス技術 (産業図書, 1981)
- 4) 小林春洋, 岡田 隆, 細川直吉 ; ドライプロセス応用技術 (日刊工業新聞社, 1984)
- 5) F.F. Chen ; Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion, vol. 1 (Plenum Press, 1984)
- 6) 水野幸雄 ; プラズマ物理 (共立出版, 1984)
- 7) H. Mase, T. Tanabe, T. Ikehata ; *XVIII Int. Conf. Phenomena in Ionized Gases.*, 1, 746 (Swansea, 1987)
- 8) 電気学会編 ; 放電ハンドブック (電気学会, 1984)
- 9) 真瀬 寛, 田辺利夫, 池畑 隆 ; 茨城大・工研究集報, **33**, 172 (1985)
- 10) D.J. Clark ; Proc. Int. Ion Eng. Congress, ISIAT '83 & IPAT '83, p. 1, p. 161 (Kyoto, 1983)
- 11) H. Mase, Y. Ono, T. Ikehata and T. Tanabe ; Proc. ISIAT '85, p. 23 (Tokyo, 1985)
- 12) H. Mase, T. Tanabe, T. Ikehata ; 第5回プラズマプロセス研究会資料, p. 255 (1988)
- 13) M. Tanaka, T. Ohi, N. Harada, A. Komori and Y. Kawai ; 第5回プラズマプロセス研究会資料, p. 9 (1988)
- 14) R. Itatani ; 第5回プラズマプロセス研究会資料, p. 307 (1988)
- 15) H. Mase, T. Tanabe, T. Ikehata ; Proc. Symposium on Dry Process DPS 1986, p. 18 (1986)
- 16) 板谷良平 ; 第2回プラズマプロセス研究会資料, p. 40 (1985)
- 17) 菅井秀郎, 豊田浩孝, 奥田孝美, 吉田 明 ; 第4回プラズマプロセス研究会資料, p. 317 (1987)