

3. 薄膜合成法の種類とその環境

(1) 物理的蒸着法 (Physical Vapor Deposition: PVD法)

(2) 化学的蒸着法 (Chemical Vapor Deposition: CVD法)

PVD法による薄膜として実用化されているのは一般に単体金属、合金、酸化物、窒化物などであるが、CVD法では主として、酸化物・窒化物などの化合物、半導体などである。

3.1 真空⁷⁶⁾

薄膜合成のほとんどの共通の環境として真空がある。真空とは科学的には大気圧より圧力の低い場のことである。表面科学や薄膜合成に真空が欠かせない理由は、気体原子または分子の平均自由行程と深く関係がある。ここでは、蒸着過程の行われる環境と真空との関係について簡単に述べる。

まず真空が必要な理由について次のことが挙げられる。

- (1) 空気分子と蒸発源とが高温で反応し、化合物が生成され劣化するのを防ぐ。
- (2) 蒸発しつつある物質の分子が、空間で空気分子と衝突して基板面への到達が妨げられたり、化合物を生成したり、蒸発分子同士衝突して基板に到達する前に凝縮したりするのを防ぐ。
- (3) 基板に形成される薄膜の中に、空気の分子が不純物として混入したり、あるいは薄膜中で化合物を形成したりするのを防ぐ。

これらの理由から蒸着に必要な真空がどの程度かを見積もる。

3.1.1 単位面積に衝突する分子数

気体の分子は、ランダムな運動をしている。その速さを v 、 x, y, z 方向の成分を v_x, v_y, v_z で表すと、速さ $v(v_x, v_y, v_z)$ の分布関数 $f(v_x, v_y, v_z)$ および $f(v)$ は

Maxwell-Boltzmann分布で表せられる。すなわち

$$f(v_x, v_y, v_z) = g(v_x) g(v_y) g(v_z) \quad (3-1)$$

$$g(v_i) = (m/2\pi kT)^{1/2} \exp(-mv_i^2/2kT) \quad i=x, y, z \quad (3-2)$$

で与えられる。

$f(v)$ は、 v_x, v_y, v_z を直角座標とする空間で積分するときの積分素が $4\pi v^2 dv$ になるから、(3-1)に $4\pi v^2$ をかけて

$$f(v) = (m/2\pi kT)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT) 4\pi v^2 \quad (3-3)$$

となる。

したがって単位体積あたりの分子数を n とすると、速度の x 成分が、 v_x と v_x+dv_x との間にある分子の数は(3-2)より

$$ng(v_x) dv_x = n(m/2\pi kT)^{1/2} \exp(-mv_x^2/2kT) dv_x \quad (3-4)$$

速さが、 v と $v+dv$ の間の分子の数は、(3-3)より

$$nf(v) dv = 4\pi n(m/2\pi kT)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT) v^2 dv \quad (3-5)$$

となる。(3-5)によって古典的な気体の色々な性質が導かれる。例えば、気体分子の平均速さ \underline{v} は

$$\begin{aligned} \underline{v} &= 1/n \int_0^\infty n v f(v) dv \\ &= 4\pi (m/2\pi kT)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \exp(-mv^2/2kT) dv \\ &= (8kT/\pi m)^{1/2} \end{aligned} \quad (3-6)$$

である。

これを300 Kの H_2, N_2, Au の各分子の速度の計算に適用するとそれぞれの \underline{v} は、1780、480、130 m/sとなる。

ここで、 x 軸に垂直な単位面積を考え、この面に時間 dt の間に衝突する分子数 dn を計算する。式(3-4)より x 方向に v_x と v_x+dv_x の間の速度を持つ分子数は、単位体積あたり $ng(v_x) dv_x$ である。このうち考えている面を底面、長さを $v_x dt$ とする

円柱内の分子数と等しい数、すなわち、 $ng(v_x)v_xdv_xdt$ だけが単位面積に衝突すると考えられる。そこであらゆる速度の分子を考えると、 dn は

$$\begin{aligned} dn &= n dt \int_0^\infty g(v_x) v_x dv_x = n (m/2\pi m)^{1/2} dt \int_0^\infty \exp(-mv_x^2/2kT) dv \\ &= n (kT/2\pi m)^{1/2} dt \end{aligned} \quad (3-7)$$

したがって単位体積あたり単位断面積を通る分子数、すなわち流れの強さを J とおくと

$$J = dn/dt = n (kT/2\pi m)^{1/2} = 1/4 n \bar{v} \quad (3-8)$$

この式はHertz-Knudsenの式ともいわれ、よく引用される。圧力 p とするとボイル-シャルルの法則より $p = nkT$ である。そこで色々な物質に対する J の値を、 n を圧力 p (Torr)で置き換えて表3-1に示す。

物質名	分子量	温度(K)	J (cm ⁻² s ⁻¹)		
			p (Torr) 10 ⁻⁵	10 ⁻³	10 ⁰
H ₂	2	300	10 × 10 ¹⁵	10 × 10 ¹⁷	10 × 10 ²⁰
		1500	4.5 × 10 ¹⁵	4.5 × 10 ¹⁷	4.5 × 10 ²⁰
N ₂	28	300	0.73 × 10 ¹⁵	0.73 × 10 ¹⁷	0.73 × 10 ²⁰
		1500	0.32 × 10 ¹⁵	0.32 × 10 ¹⁷	0.32 × 10 ²⁰
O ₂	32	300	0.64 × 10 ¹⁵	0.64 × 10 ¹⁷	0.64 × 10 ²⁰
		1500	0.28 × 10 ¹⁵	0.28 × 10 ¹⁷	0.28 × 10 ²⁰
Si	28	300	0.73 × 10 ¹⁵	0.73 × 10 ¹⁷	0.73 × 10 ²⁰
		1500	0.32 × 10 ¹⁵	0.32 × 10 ¹⁷	0.32 × 10 ²⁰
Au	197	300	0.10 × 10 ¹⁵	0.10 × 10 ¹⁷	0.10 × 10 ²⁰
		1500	0.46 × 10 ¹⁴	0.46 × 10 ¹⁶	0.46 × 10 ¹⁹
Ti (i-OC ₃ H ₇) ₄	284.23	300	0.70 × 10 ¹⁴	0.70 × 10 ¹⁶	0.70 × 10 ¹⁷
		1500	0.14 × 10 ¹⁴	0.14 × 10 ¹⁶	0.14 × 10 ¹⁷

表3-1 気体分子の流れの強度

普通の固体の物質ではその表面の1cm²あたりの原子数は10¹⁵個程度である。こ

の表から、常温では、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torrの圧力のもとでは、およそ1秒間にある物質の表面全体を覆いつくせるだけの気体の分子数が表面に衝突することが分かる。

3.1.2 蒸発分子の衝突確率と平均自由行程

蒸発源から蒸発した分子は、残留ガス分子の飛び交う中でどれくらいの距離を自由に動けるのか、大体の値を計算する。

1個の分子がガス分子中を運動するとき、当然ガス分子と衝突する。長い時間、多くの分子について平均した、単位時間あたりの平均の衝突の数 Z を衝突確率と呼ぶことにする。1個の分子が単位時間あたりに進む距離は、(3-6)で与えられる \underline{v} である。したがって1個の分子が衝突せずに自由に進むことのできる距離の平均値 λ は、 $\lambda = \underline{v}/Z$ で与えられると考えてよい。 λ を平均自由行程(mean free path)と言う。

今、蒸発源から、 N_0 個の分子が直進し、分子線となって残留ガス中に進入すると仮定する。そうすると、分子線中の分子は残留ガス分子との散乱でだんだん減ってくる。分子線の進行方向を x 軸にとれば、分子線中の分子の数 N は、初期値 N_0 をもつ x の関数になる。分子線がある位置 x より $x+dx$ まで進む間に衝突して散乱される蒸発分子の数は、

$$NZdx/\underline{v} = Ndx/\lambda = -dN \quad (3-9)$$

となる。(3-9)を $x=0$ で $N=N_0$ という条件で解くと

$$N=N_0e^{-x/\lambda} \quad (3-10)$$

となる。すなわち λ は、分子線の分子数(強度)が $1/e$ になる距離である。

次に λ と分子の大きさとの関係を求める。分子は全て剛体球と考える。蒸発分子の半径を r 、残留ガス分子の半径を r' とする。残留分子が速さ \underline{v} で直進したと

すると、その中心の軌跡を軸とし、長さ \underline{v} 、底面の半径 $r+r'$ の円柱内に中心を持つ全ての残留ガス分子と単位時間に衝突するであろう。残留ガス分子の分子濃度を n_r とおけば、その数すなわち Z は

$$Z = n_r \pi (r+r')^2 \underline{v} \quad (3-11)$$

$$\therefore \lambda = \underline{v}/Z = 1/n_r \pi (r+r')^2 \quad (3-12)$$

(3-11)は、残留ガス分子中を蒸発原子が進むとき、自由に蒸発原子が進む距離を与える式として重要である。この式を n_r の代わりに残留ガス圧 p_r を使って書き直し、また、分子半径は一般に1.5 Å程度であることを勘案すると、常温での平均自由行程は、

$$\lambda \approx 10^{-2} / p_r \quad (\lambda: \text{cm}, \quad p_r: \text{Torr})$$

となる。この式から λ が $10^1 \sim 10^2$ cmになるためには $p_r \approx 10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torrの真空が必要であることがわかる。蒸発源から基板までの距離はたいていの装置は10～100 cm位の大きさのものが多く、したがってその距離を分子の平均自由行程程度にするためには、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torrの真空が必要になる。

3.2 物理的蒸着法(Physical Vapor Deposition: PVD)

上記方法には真空蒸着法、スパッタ法、イオンビームを用いる方法がある。これらは、蒸発源から飛び出して基板に衝突する粒子の運動エネルギーによって異なっている。蒸発する中性粒子の熱エネルギーのみで基板まで飛来する真空蒸着法では、粒子のエネルギーは小さく0.1～1 eV程度である。一方、粒子をイオン化させ、電場で加速して基板に堆積させるイオン線源法では、粒子のエネルギーを高くすることが可能で、一般に10～1eV程度のエネルギー粒子が利用されている。スパッタ法はこの中間に位置し、粒子エネルギーは1～数10 eV程度となっている。

3.2.1 真空蒸着法(図 3-1)

真空蒸着法は、高真空中に基板と蒸着させたい物質を入れた発熱体を入れ、物質の蒸発あるいは昇華により、物質を熱源から基板に輸送し堆積させる方法である。真空蒸着法の利点は、

- (1) 多くの物質が容易に薄膜化できる。
- (2) 非熱平衡状態での成長であるため、バルクと異なる構造や性質の膜を形成できる。
- (3) 大面積で一様な膜が得られる。
- (4) 基板材料の選択の自由度が大きい。
- (5) マスキングによるパターン形成が容易である。
- (6) ドライブプロセスであるため無公害である。
- (7) 工程の自動化、連続化が可能である。
- (8) 装置が容易に入手できる。

等の利点がある。

一方、欠点としては、物質の蒸発や昇華を利用するため、高融点物質、熱分解しやすい物質や、蒸気圧の低い物質には適さないこと、また薄膜と基板の密着性が低いことが挙げられる。

真空蒸着法で用いられる熱源としては、Ta、W、Moなどの高融点金属の抵抗加熱方式、電子ビームやレーザーによる加熱方式がとられる。

3.2.2 分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy; MBE) (図 3-2)

MBE結晶成長の原理は、端的に表すと「分子線源と基板からなる真空蒸着」と表現される。これは分子線源での加熱等によって発生した分子や原子のビーム

が真空中を飛来し、基板上に到達して堆積するという描像である。一般的な真空蒸着との相違は質的な違いのみで、形式的には差がない。質的な違いとは以下である。

(1) 低密度の結晶欠陥：薄膜形成のところでも述べたが、結晶欠陥の少ないエピタキシー結晶とするためには、基板表面に飛来した材料原子が、取り込まれるべき格子位置に到達できるような条件が必要である。そのためには、基板昇温による十分な表面拡散速度の確保と材料供給量の制御による結晶化時間の確保が必要である。さらに、複数の分子線源を同時に用いて結晶成長させる場合には組成比も制御する必要がある。

(2) 高純度：十分に清浄な基板表面が確保され、結晶成長の間その清浄な基板表面が維持されることが必要であるとされる。さらに飛来する分子線が異物・不純物を含まず十分に高純度であることが重要である。

これらの条件を満たすとき、一般的な真空蒸着とは区別してMBE法と呼ぶが、基本的には高品質な真空蒸着法を指すと考えて良いと言えよう。

3.2.3 スパッタ法(図 3-3)

スパッタ現象とは、原子や分子などの粒子が固体表面に衝突する際、固体を形成する原子や分子がこの衝突により飛び出す現象を言う。スパッタ法は、このスパッタ現象を利用して飛び出した粒子を基板上に堆積させ、薄膜を形成する方法である。

スパッタ装置の概念図を図に示す。一方の電極に基板を、もう一方の電極に(カソード)にスパッタしたい物質(ターゲット)を置く。真空槽内にArガスなどを導入して $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torr程度とし、電極間にDCまたは高周波(通常13.56 MHz)高電界を印加すると放電が生じる。この放電により生じたAr⁺イオンがター

ゲットに衝突し、図に示すように、その際の運動エネルギーと熱エネルギーによってターゲットを構成する原子や分子が叩き出され、基板に飛来し堆積する。絶縁物をスパッタするときには高周波が用いられ、金属などの良導体の場合は、直流でも高周波でも使用可能である。また磁場でプラズマを集中させ、薄膜堆積速度を速めることができ、収束コイルを用いたり、ターゲットの下部にマグネットを配置することがなされる。

スパッタ法にも真空蒸着法同様、反応ガスを放電ガスとすることにより化学反応させながら薄膜形成する反応性スパッタ法がある。スパッタ法の特徴は、利点として、

- (1) 比較的自由に物質の薄膜形成が可能である。
- (2) 粒子エネルギーが真空蒸着よりも高いため、基板との密着性が良い。

また欠点としては、

- (1) $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torrと真空度の悪い状態で薄膜形成するため、放電ガスが薄膜中に取り込まれやすい。
- (2) 真空槽の内壁も放電ガスにより叩かれるため、薄膜中に不純物が多く取り込まれやすい。

などがある。

3.2.4 レーザ・アブレーション法(図 3-4)

レーザ・アブレーション法とは、レーザ光のエネルギーをターゲットに集中させることによってターゲットを構成する原子あるいは原子集団がそのエネルギーを受けて飛び出し、基板に付着することにより再び物質が固体になり、薄膜を形成する方法である。表にレーザ・アブレーションに用いられるレーザを示すが、レーザ光の種類により、薄膜堆積メカニズムが異なることが知られてい

る。

レーザーの種類	波長
エキシマレーザー	193 nm(ArF), 248 nm(KrF), 308 nm(XeCl)
ルビーレーザー	694 nm
YAGレーザー	1064 nm(基本波), 532 nm(第2高調波)
炭酸ガスレーザー	10.6 μ m

表3-2 アブレーションに用いられるレーザー

例えば、高出力が得やすい連続発振可能な炭酸ガスレーザーでは、ターゲットにレーザービームをあてると蒸気圧の高いものから蒸発が起こり、ターゲット表面上では溶融した媒質中で偏析が生じる。これでは通常の蒸着と同じような問題が起こり、ターゲット材料の組成をそのまま薄膜として転写できない。一方、

TiO₂合成を例とした各種薄膜合成法

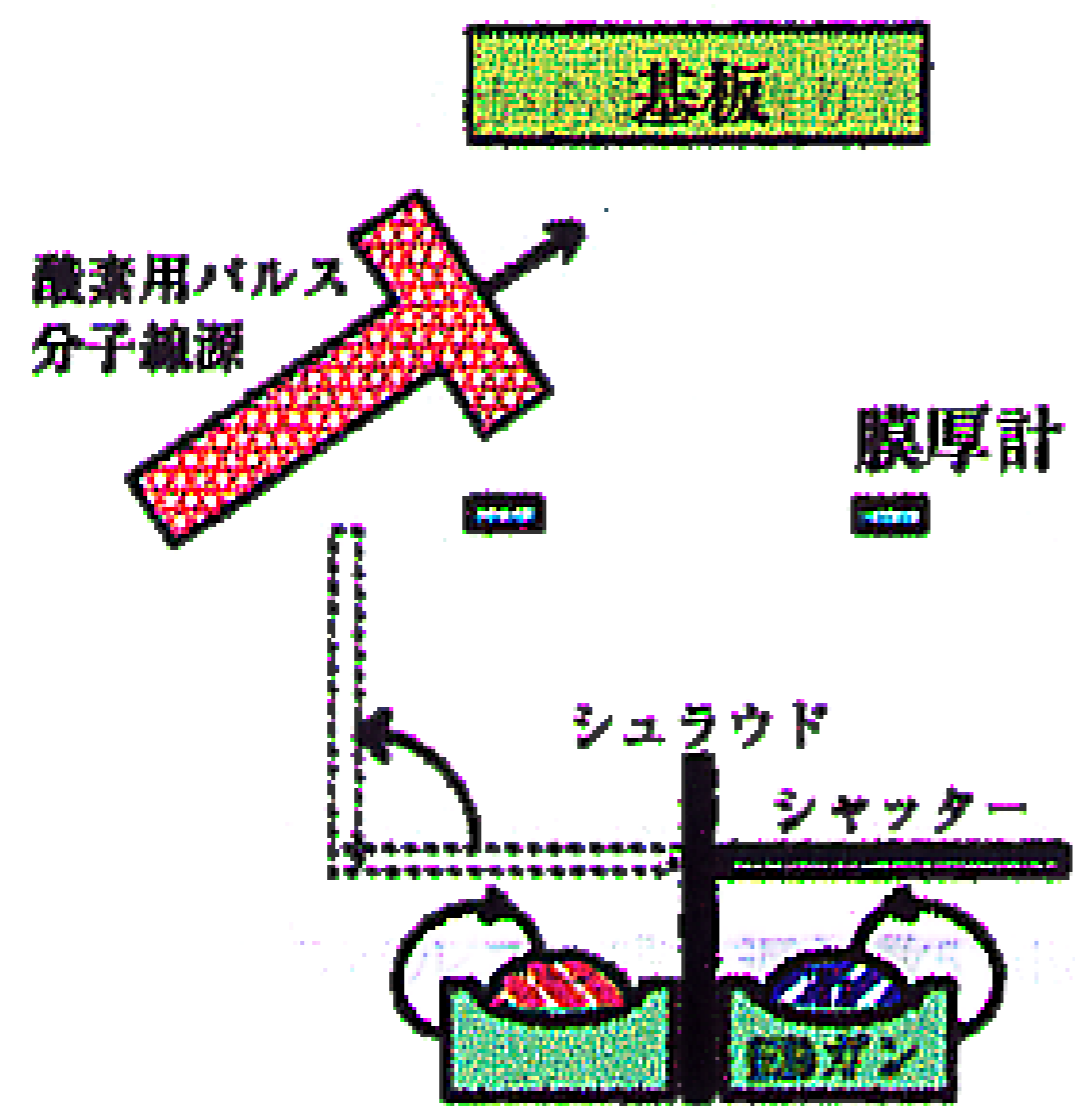


図 3-1 真空蒸着法

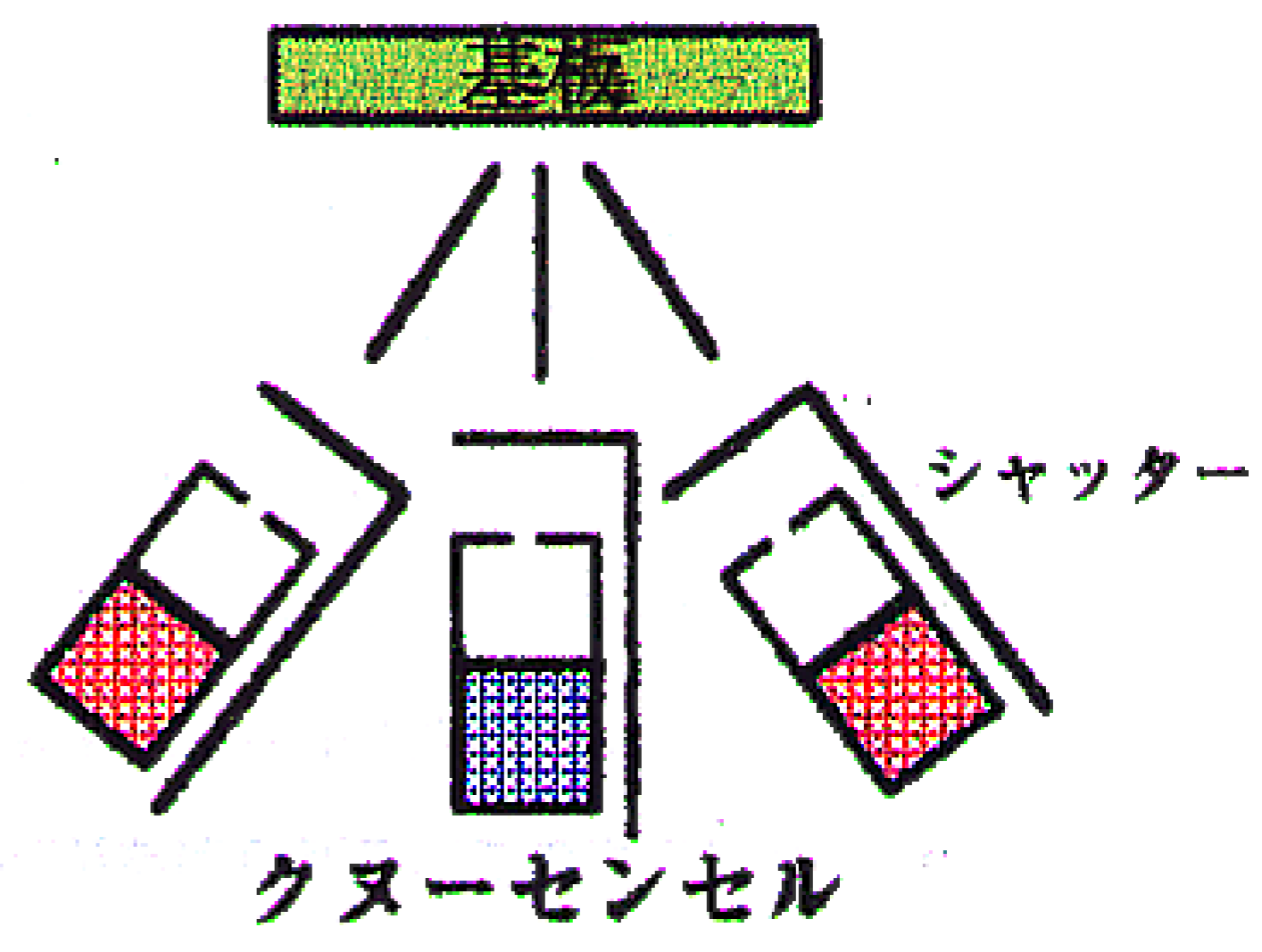
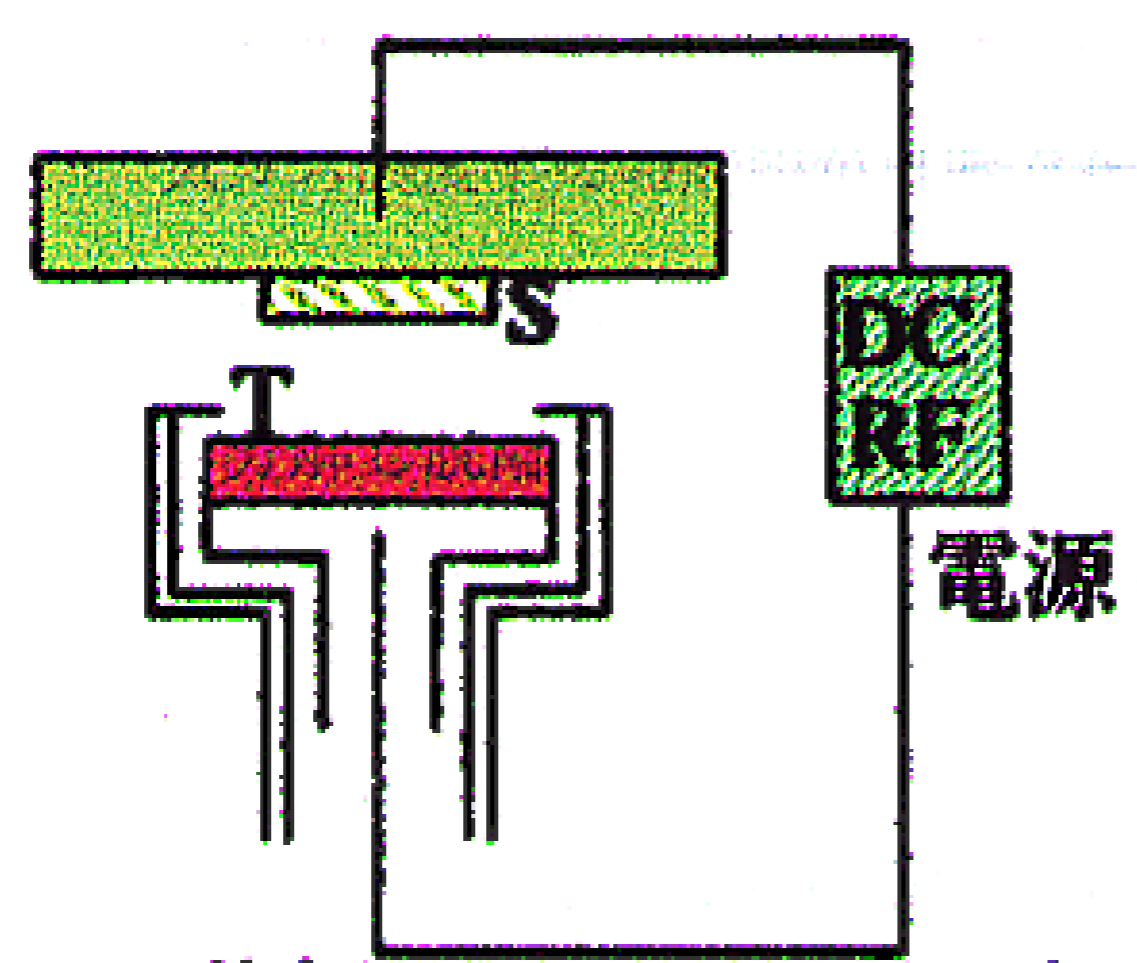


図 3-2 MBE法



S: 基板、T: ターゲット

図 3-3 スパッタ法

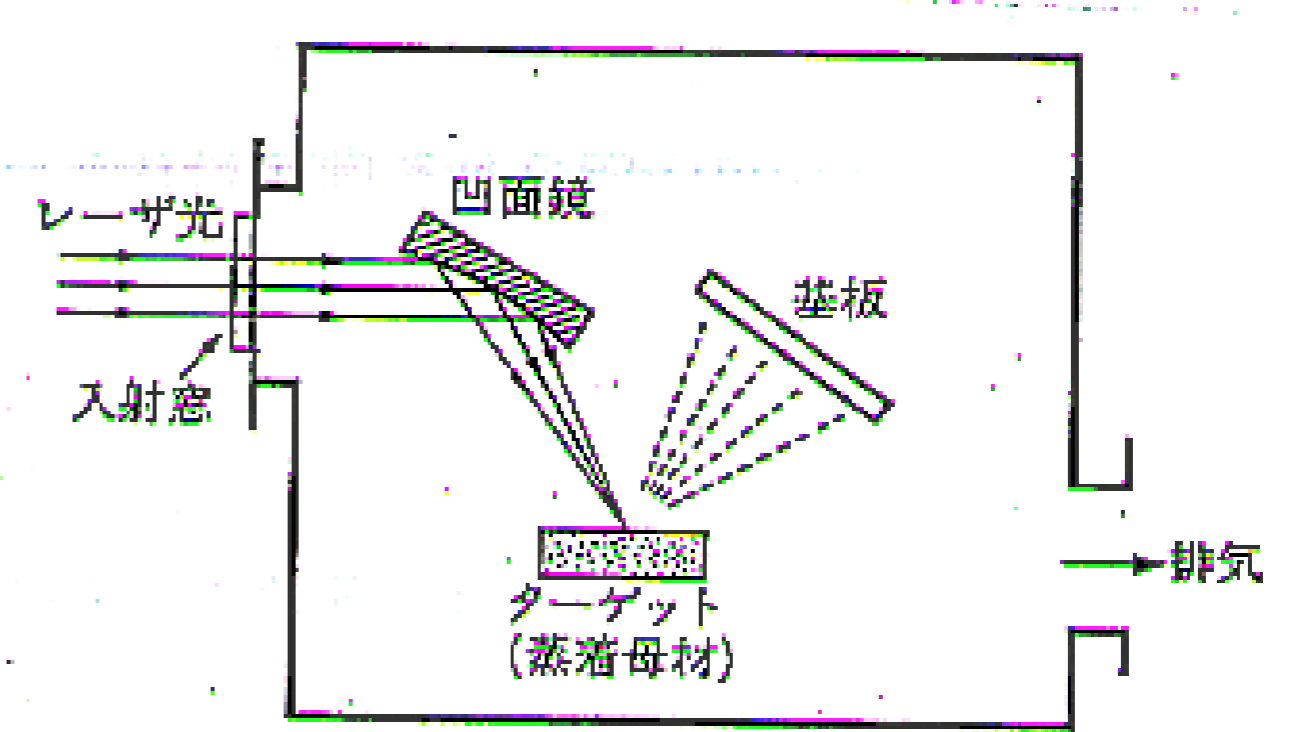


図 3-4 レーザー蒸着の原理

パルスレーザを用いた場合、光エネルギーが短時間に集中的に供給されるため、ターゲット表面から剥ぎ取り (ablate) が起こり、これがレーザ・アブレーションという名称の由来となっている。したがって、アブレーション用レーザとしては、パルス発振するものが多く、中でもエキシマレーザが一般的である。さらに、その波長はターゲットの光吸収係数と関係し、重要なパラメータである。例えば、ArFエキシマレーザの典型的な動作条件として、レーザパワーの尖頭値 10 MW、パルス幅 10 nsec、1パルスあたりのレーザエネルギー 100mj/shot、及び1秒あたりのパルスの繰り返し数 5 shot/sec があげられる。このように高尖頭出力を有するレーザによるアブレーションは、次のような特徴を持つ。

- (1) レーザ光を吸収する材料ならば高融点のものでも容易に薄膜化が可能である。
- (2) ターゲットの表面のみが瞬間的に分解し脱離するため、構成成分の組成比のずれが起こりにくい。
- (3) 蒸発ではなくアブレーションによるので、酸素ガスなど比較的高い雰囲気ガス濃度下での成膜が可能である。これは成膜された膜の再分解や再蒸発を抑える意味できわめて有利である。
- (4) 分解し脱離した原子団の一部は励起状態にあり、プルーム (plume) として発光するので、これらが膜質 (結晶性) の改善や低温成膜に寄与する可能性がある。

以上の点から、近年高温超伝導体薄膜の作製に適用され、目覚ましい成果をあげつつある。

3. 2. 5 イオン線源法 (図 3-5a, b, c, d)

この手法には、全分子あるいは原子をイオン化する方法と部分的にイオン化

する方法があり、後者の方がセラミックス薄膜の形成方法としては一般的である。

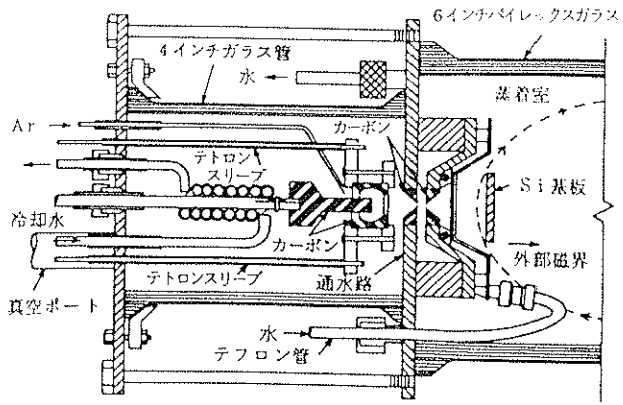


図 3-5a 非質量分離型イオンビーム蒸着装置

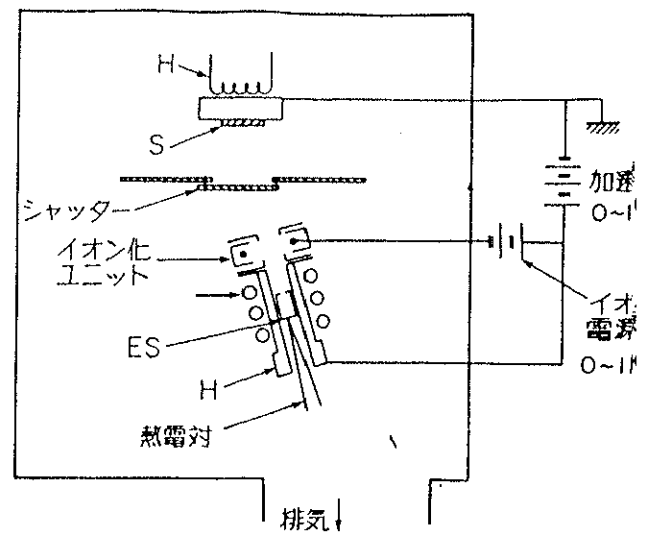


図 3-5b クラスタイオンビーム

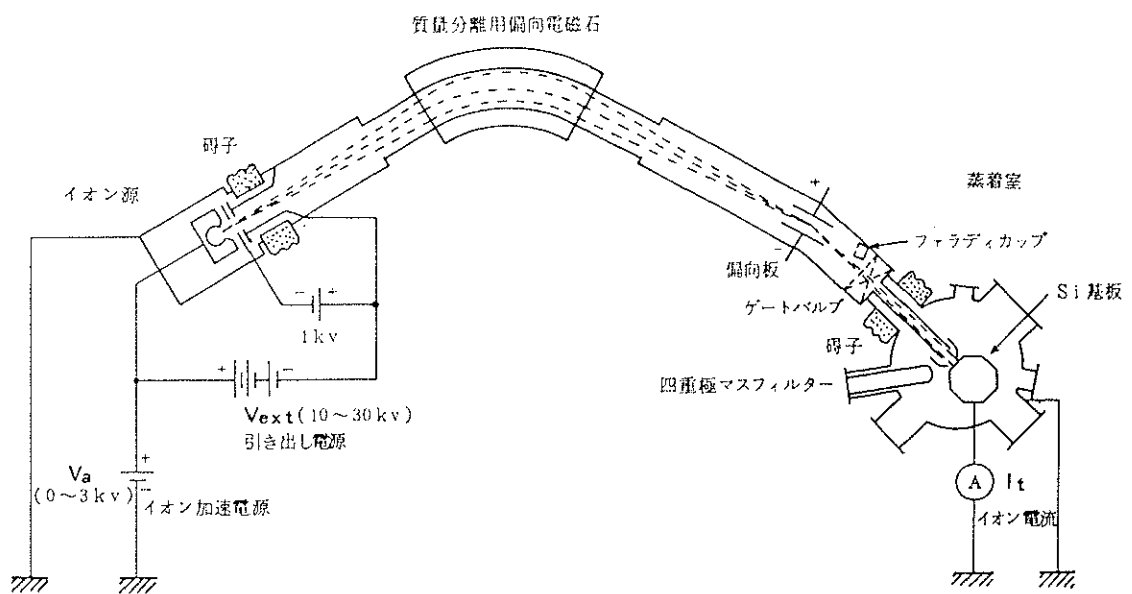


図 3-5c 質量分離型イオンビーム蒸着法

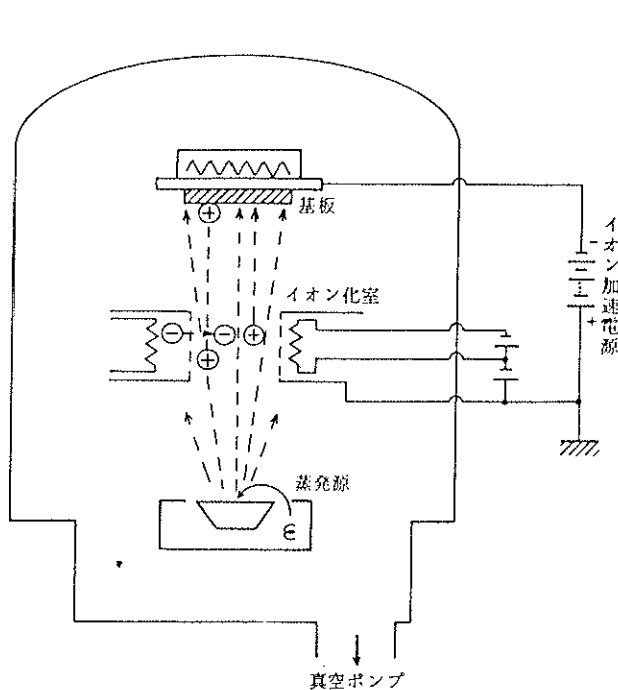


図 3-5d 部分化イオン蒸着装置

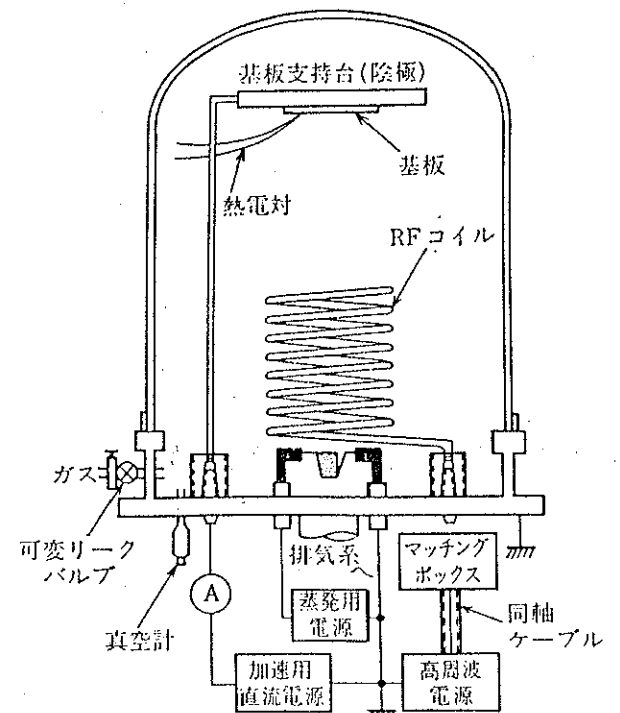


図 3-11 高周波イオンプレーティング装置

イオン線源法は、物質を蒸発あるいは昇華させ、生じた粒子を電子シャワーや高周波プラズマを用いてイオン化し、電場で加速して基板上に堆積する方法である。本手法の特徴としては、蒸着する粒子のエネルギーを任意に制御できることや、エピタキシャル薄膜形成温度の低下が期待できること、などが挙げられる。図 3-6はイオンプレーティング法という部分イオン化法の例である。装置は真空蒸着法とほとんど類似の系を使用する。異なる点は、粒子が蒸発、飛来していく過程で高周波プラズマを用いてイオン化させ、この粒子を電場で加速して基板表面に堆積させる点である。この方法では、スパッタ法と異なり 10^{-4} Torrでもプラズマを発生させることができるため、比較的清浄な基板表面への薄膜形成が可能である。

また、イオン化する方法に、電子シャワーによる電子衝撃法法を利用する場合がある。これは図 3-6の高周波コイル部の代わりに電子シャワー室を設けたものである。

3.3 化学気相蒸着法

3.3.1 化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD)

CVD法の定義

CVD法は一般にPVD (Physical Vapor Deposition) 法と対比して定義づけられている。形成させようとする薄膜材料を構成する元素からなる1種またはそれ以上の化合物・単体のガスを基板上に供給し、気相または基板表面での化学反応により、所望の薄膜を形成させる方法である。PVD法が材料の真空蒸着やスパッタリングなどによって薄膜を形成させるのに比べ、化学的手段であることが大きな相違点である。CVDは非常に広範囲かつ多様な物質の薄膜形成が可能であり、また種々の気体反応材料の組み合わせで自由な組成の制御が可能となり、今ま

で知られていなかった全く新しい構造・組成の薄膜を合成でき、しかもそれらの物質の融点よりも十分低い温度での形成が可能となっている。

3.3.2 CVD反応の形式

CVD法では様々な材料、組成の膜形成が可能であり、単体、化合物、酸化物、窒化物などの薄膜形成が可能である。それだけに多様な化学反応の応用が行われている。これらの各種の反応形式を用い、それに温度・ガス組成・濃度・圧力などのパラメーターを選択することにより多様な物性を持った膜が形成される。(図 3-7a, b)

3.3.3 CVD製膜反応過程

CVDによる結晶成長成膜過程は次のような一連の段階をとると考えられている。

- (1) 反応ガス分子の基板表面への輸送
- (2) 反応ガス分子の表面への吸着
- (3) 表面での反応 (熱分解、酸化反応)
- (4) 吸着酸化物の生成と副生成ガスの離脱
- (5) 結晶化反応 (表面泳動、格子点への定着)

これらのなかで最も遅い段階が析出速度を決定する。段階(1)は反応ガス分子の基板表面への輸送供給量によって析出速度が決まるCVD過程を原料供給律速と呼ぶ。段階(2)～(5)の反応は基板表面で起こり、これらいずれかの段階によって析出速度が決まり、表面反応律速と呼んでいる。例としてPZT系薄膜や、BST系薄膜の析出反応過程を理解するには、各種ソース原料の熱分解または酸化反応による各単独酸化膜の生成反応過程を別個に検討しておく必要がある。よっ

てこの二つに共通するTiO₂の成膜過程を詳細に調べることは大変重要である。

3.3.4 原子層エピタキシー法 (Atomic Layer Epitaxy; ALE) (図 3-8)

原子層エピタキシー法は1977年にSuntolaによって提案された原子層オーダーで結晶成長を制御できる新しい手法である。初期にはII-VI族化合物半導体多結晶や酸化物などの成長に用いられたが、その後II-VI族化合物半導体単結晶、またIII-V族化合物半導体の成長に応用され、現在ではIV族半導体を含む極薄膜半導体エピタキシャル成長法として注目されている。

ALEが、従来のMBEやMOCVDと成長法で大きく異なるのは、化合物材料の構成元素を含む複数の原料をMBEやMOCVDのように同時にではなく、交互に基板上に供給するところにある。この結果、温度や流量などの成長パラメーターに依存しないで、成長膜厚が自己停止的に結晶の単分子層厚のところまで一定となる領域が現れることが特徴である。

3.4 プラズマを用いた薄膜合成プロセス(図 3-9a, b)

3.4.1 ラジカルビーム源⁷¹⁾⁷⁷⁾

我々の研究グループでは、高強度のラジカルビーム源の開発及び高強度ラジカルビーム源を用いた新規成膜プロセスの研究を進めていることは既に述べた。ここではこの研究が行われた経緯を述べる。

1984年、野副らによってパルス分子線交互蒸着法が考え出された⁷⁸⁾。本蒸着法では蒸着した金属薄膜を、パルス分子線源からパルス状に照射される酸素との表面反応によって酸化させている。これまでの反応性蒸着法では困難であった金属の蒸着量を正確に定められ、かつ少量のガス導入量ですむために、ガス導入後、高真空領域に回復するまでの所要時間も大幅に短縮することが可能にな

熱分解

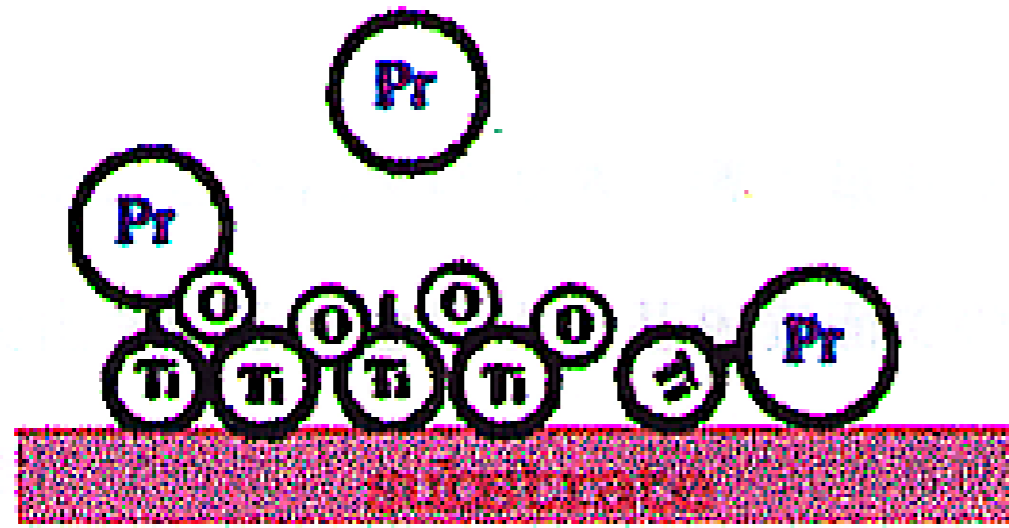


図 3-7a CVD法

H₂O

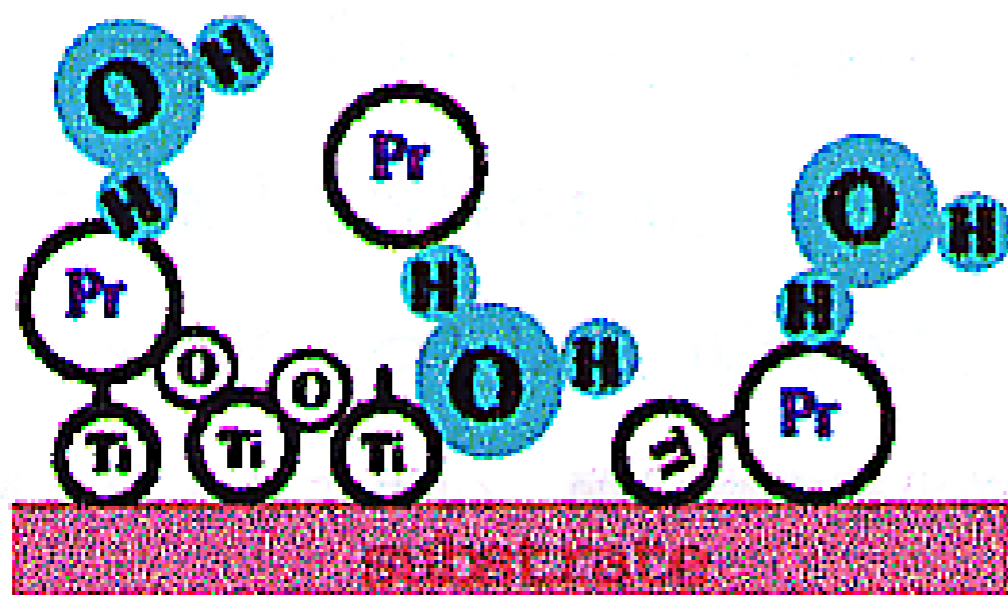


図 3-8 ALE法

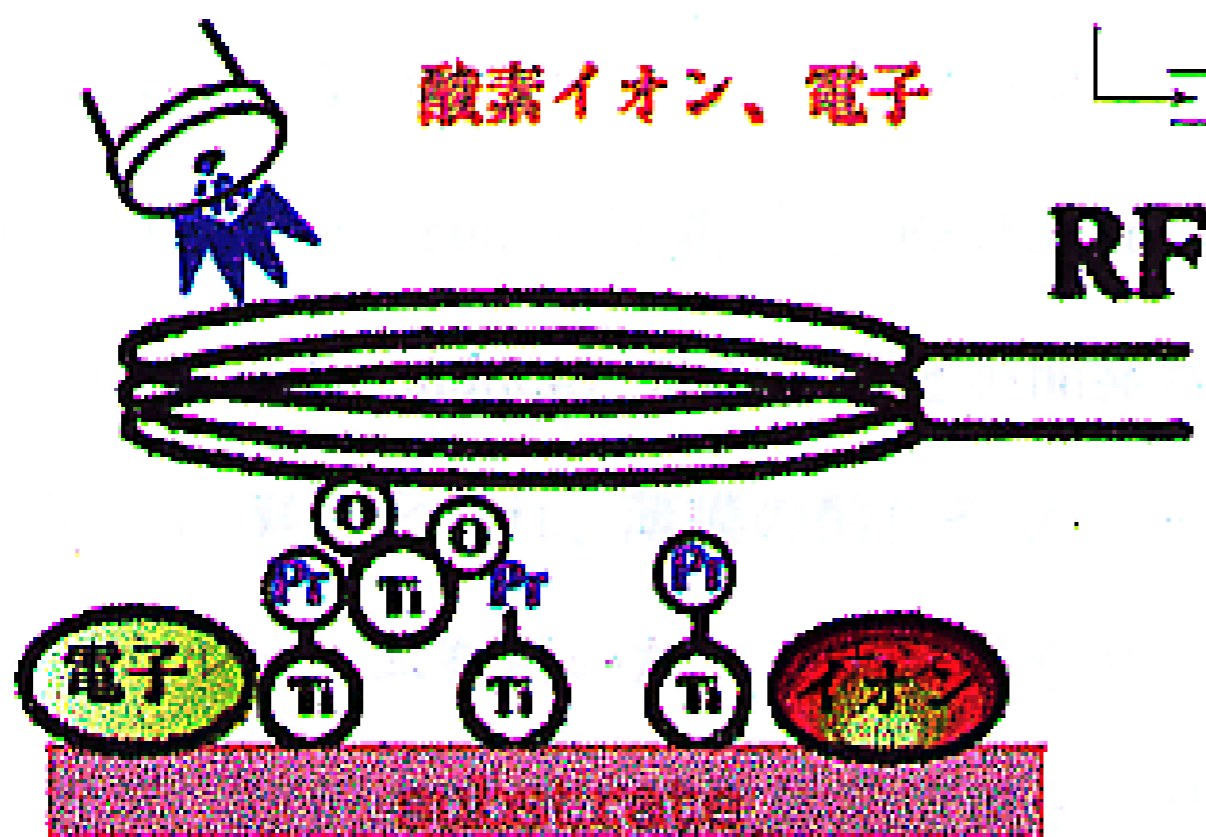


図 3-9a プラズマCVD法

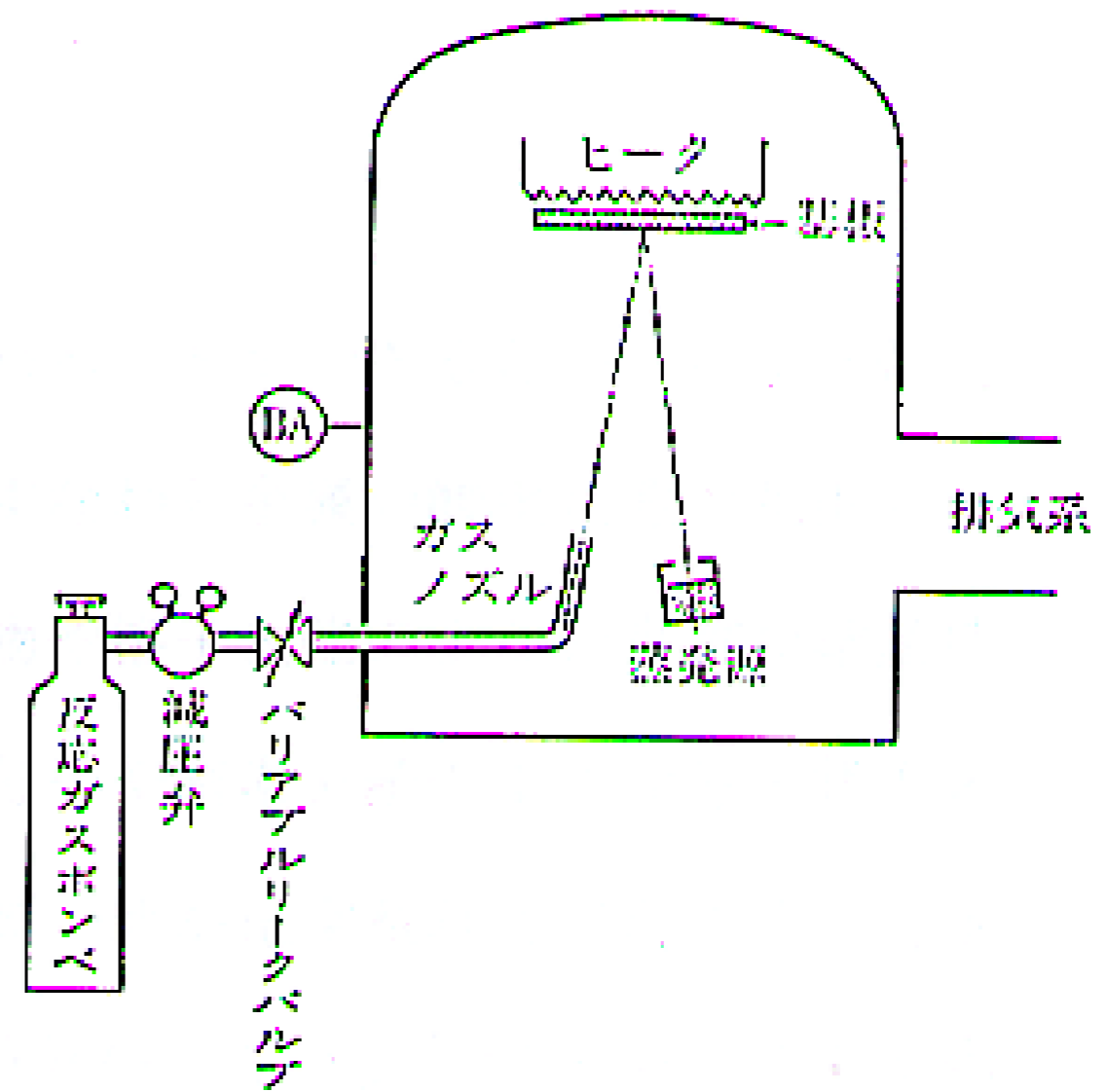


図 3-7b 化学蒸着法による化合物薄膜の作製

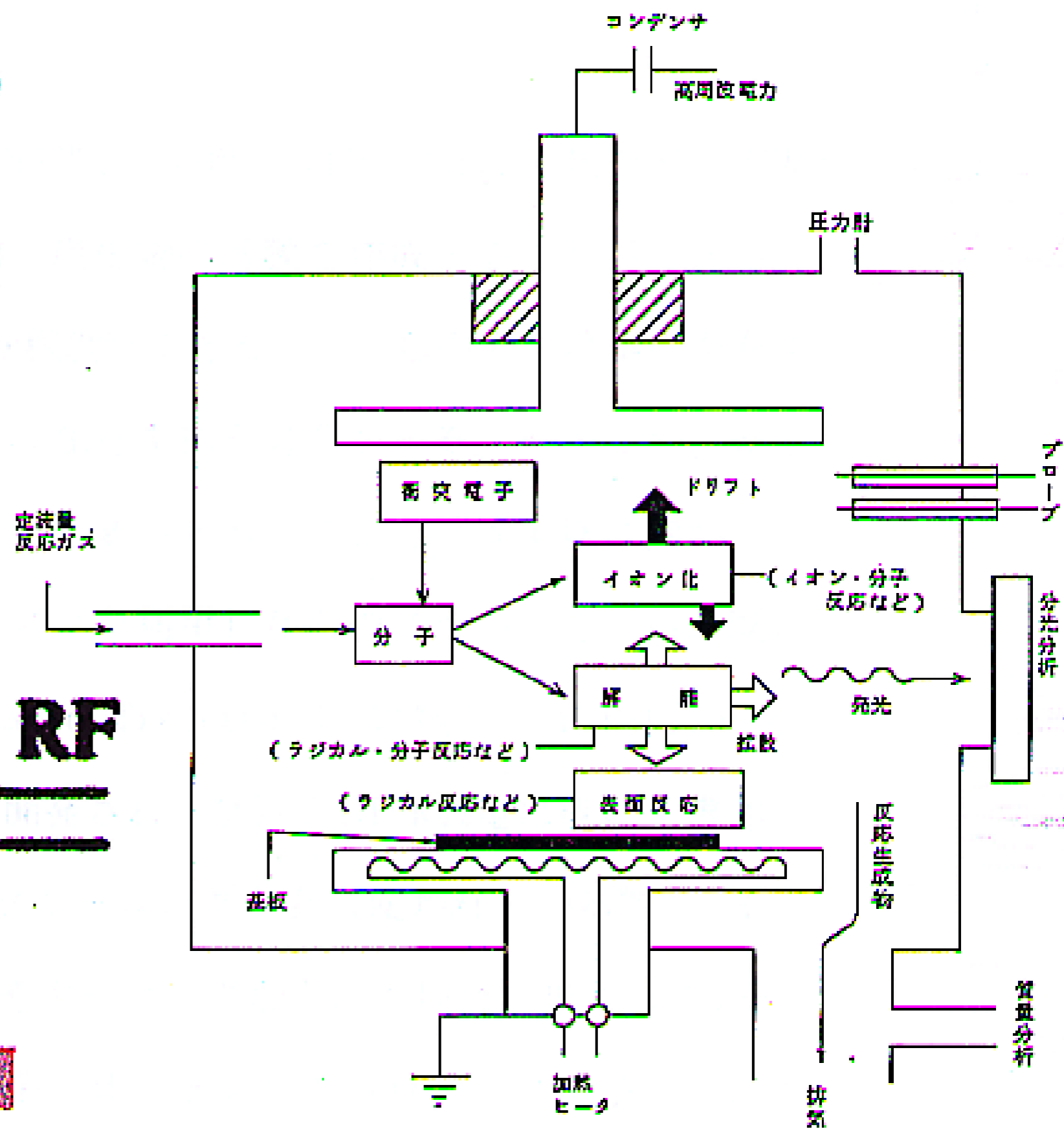


図 3-9b プラズマ中及び基板上での化学反応の模式図

った。さらに反応ガスの導入量も正確に求めることができるため、パルス数を変化させることにより基板表面での反応、すなわち金属の酸化状態の制御も可能になった。しかし、反応性蒸着法で不純物や格子欠陥の少ない良質な結晶性を持つ薄膜を合成しようとする場合、酸素分子や窒素分子のような分子状ガスでは効率が悪く、また、金属と反応ガスの原子比が化学量論比に近づくと急激に反応ガスの反応性付着率が低下することが分かっている⁷⁷⁾。より効率的な反応を望む場合、原料物質をプラズマ状態にして化学的に非常に活性である励起分子、原子、イオン、ラジカル種などをつ作り出し、反応を促進させ基板上に薄膜を作製する方法がある。

合成法の一つとして、 O_3 ⁷⁹⁾、 N_2 ⁸⁰⁾、 NO_2 ⁸⁰⁾、 N_2O ⁸¹⁾、 NH_3 ⁸²⁾、 C_2H_2 、 C_2H_4 などを雰囲気気体として用い、酸化物や窒化物、炭化物の薄膜を作成することができる。いずれの場合も圧力は $10^{-5} \sim 10^{-4}$ Torr程度⁸³⁾である。これらのガスは毒性を有するものもあるため、その取り扱いには注意を払う必要がある。そのため、安全かつ効率のよいガスソースを模索する必要がある。ここでは本実験に関わり合いの深い、気体放電で生成するプラズマを利用したものについて述べる。既にDC(Direct current)放電⁸³⁾、RF(Radio frequency)放電⁸⁴⁾、ECR(Electron Cyclotron Resonance)放電⁸⁵⁾などが開発され、なかでもECR放電は既に半導体の分野では実用化され、薄膜の酸化やクリーニングなどに使われている⁸⁶⁾⁸⁷⁾。また、ラジカルビームを用いたエッチングやドーピングなどにも期待が集まっている。

近年、超伝導素子、誘電体記憶素子、オプトエレクトロニクス素子などのエレクトロニクスデバイス材料に適応する新規機能性材料として、高品質な酸化物系または非酸化物系のセラミックス薄膜合成の有意性が増加傾向にある。

3.4.2 プラズマの原理

通常の気体分子は電氣的に中性であり絶縁性を示すが、電離状態に置かれると電子、イオン、そしてこれらによって二次的に生成したラジカル、励起分子、光子など化学反応を引き起こす活性種が多数、しかも、極めて幅広いエネルギー分布を持って存在する、導電性を有する電離気体となる。電離気体内では、正の電荷密度と負の電荷密度間の相互作用は非常に強いため、正電荷と負電荷の密度はほぼ等しくなり、電氣的中性状態を保つ。この状態をプラズマと呼ぶ。

プラズマ中の電子はMaxwell-Boltzmann分布で近似されるが、その裾野は数十eVに達する。普通の化学反応では1~2 eVで反応が進むので、この高いエネルギーを利用すれば、以前までの方法では反応が進行しないような困難な反応でも引き起こすことができるし、又非常に遅い反応に対しても速やかに行うことができ大変有効である。

プラズマの発生メカニズムは非常に複雑であるが、一般的に次のように考えられている。

- (1) 減圧容器中のガスに電界を加えると、気体中のわずかに存在する電子が加速され、低圧のため平均自由行程が大きいため容易に加速されて高速となり、中性原子や分子に衝突しエネルギーを失う。
- (2) 弾性衝突であれば中性原子、分子のエネルギーが上昇し、気体の温度が上昇する。
- (3) 非弾性衝突であれば、励起、解離、イオン化が生じ各種のイオン、ラジカルが多数生じる。
- (4) これらの生成粒子は全て化学的に活性であり新しい粒子の生成や反応に寄与する。
- (5) 電子は再び同様に加速され別の原子や分子と衝突して同様の過程を繰り返す。

返し、気体は急速に電離が進みプラズマ状態となる。

3.4.3 プラズマの種類と発生方法

直流 (DC) 放電

直流放電は二つの電極間に直流電圧を加えグロー放電を起こすもので、カソード部分では急激な電位勾配があり、これによって加速された正イオンが基板を叩きながら膜を作る。アノード側での成膜速度はアモルファスシリコンの場合遅く、成膜はイオンによる部分が多いものと思われる。DCプラズマの特徴は、放電が均一に行われるのではなく、場所によって不均一である。

PIG放電プラズマ

Penningが高真空で動作する真空計を発明した原理を応用して、平均自由行程が長い場合にも十分電離が行われるようにしたものである。すなわち、円筒型陽極の軸方向に電子のラーマー半径が陽極半径より小さくなるような磁場が印加されており、中心軸近くの陰極から放出された電子は電場と磁場とで回転しながら気体分子と衝突を経て陰極に達するようになっている。このため、中性気体圧力が 10^{-3} Torr程度の低圧でも放電できるので比較的電離度の高いプラズマが得られ、密度が $10^{13}/\text{cm}^3$ にも達するのが、電子のマグネトロン運動や往復運動のためにプラズマ中の振動は比較的大きい。プラズマ源として片側の中心陰極より電子が放出され、反対側はプラズマ容器に結合されている。実験の一例としては、磁場の強さ3000 G中の半径約10 cmの円筒陽極内に 10^{-2} Torrの水素ガスで放電電圧500 V、放電電流10 Aで運転され、プラズマ容器中で $5 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ の密度で5 eVの電子温度をもつプラズマが得られた。

高周波 (RF) 放電

高周波放電は 10^{-3} ~10 Torrの広い圧力範囲で、安定したプラズマが大面積で得られることから、プラズマを利用した成膜技術においては最もよく使われる放電形式である。使用される高周波周波数は、13.56 MHzが一般的である。外部電極方式の高周波放電は無電極放電と呼ばれ、コイルを用いて誘起されたRF電界を放電管に印加するものと二つのリング状外部電極にRF電界を印加したものの二つの方式がある。外部電極放電の利点は、スパッタリングによる電極材料の混入がなくなるので不純物の少ないプラズマを容易に生成できることである。内部電極放電にも、誘導結合と容量結合式があるが、平行平板電極を用いた容量結合式の方がよく使用される。

マイクロ波放電

マイクロ波放電によって生成したプラズマは、別名ECRプラズマとも呼ばれる。ECRとは電子サイクロトロン共鳴のことである。ECRの技術は、加速器用イオン源としてスタートしており、プラズマとして使うことも、引き出し電極を用いてイオンビームとして使うこともできる。従ってECRをプラズマとして用いるかイオンビームとして用いるかによって用途が異なる。イオン源の中で発生した電子は、2.45 GHzのマイクロ波によって非常に速いスピードで振動する。このときイオン源にマイクロ波の進行方向と平行な磁場を印加すると、磁場とマイクロ波による電場との相互作用により電子がドリフト (サイクロトロン) 運動し、磁場の強度が電子サイクロトロン共鳴の条件を満たしたときに、電子がイオン源の中で加速される。このためにイオン源の中で電子衝撃による中性子の電離確率が高まり、 10^{-5} Torr台の比較的高真空度においても高電離プラズマが発生される。