



最近の低温プラズマ応用技術

神 沢 淳*

Recent Status of Cold Plasma Utilization

Atsushi KANZAWA

1. はじめに

プラズマは雷、太陽、火、オーロラ、電離層、星など自然界にもその例を見ることができたので、現象そのものに対する関心は古くからすであつた。しかし本格的にプラズマの研究がはじめられたのは、20世紀前半ラングミュアがプラズマという名前を用いてからである。以来、天文の分野で、放電の分野で、物理の分野でそれぞれプラズマに関する研究が進められてきた。1950年代になつて人工太陽を日指した核融合炉の建設が叫ばれ、にわかにプラズマの存在がクローズアップされてきた。1960年代に入るとプラズマの積極的利用の兆しがみられ、エネルギーの分野では核融合の他にMHD発電、宇宙の分野ではプラズマ推進やスペースプラズマ、化学の分野ではプラズマ化学が発展してきた。1970年代から現在にかけては上記の研究・開発に加えて、プラズマ化学・プラズマ物理をベースとしたプラズマプロセッシングやレーザーによるプラズマ生成・計測が発達してきている。

このように各方面でプラズマの利用が進められてきているが、一口にプラズマといつても温度、圧力、作動ガス、電離度などの違いによつて各種のプラズマが存在する。例えば、核融合反応炉に用いられる超高温プラズマ、プラズマプロセッシングに用いられる熱プラズマや低温プラズマ、MHD発電に用いられる燃焼プラズマなどである。そしてそれぞれのプラズマには特有の機能があり、それらの特色を活かした利用が図られている。

2. プラズマプロセッシング

プラズマの利用を大きく分けると、間接的利用と直接的利用とがある。間接的利用というのは利用源を生成するのにプラズマを利用するもので、これにはエネルギー源としての核融合やMHD発電、光源としてのレーザーや放電光がある。これらはいろいろな工業的利用の源として活用されていくものである。直接的利用というのは、プラズマを直接物質の処理や生成に利用するもの

で、プラズマプロセッシングがこれに相当する。

プラズマプロセッシングは、プラズマのもつ化学的高活性、高温度、電磁場制御、雰囲気選択性などの特徴を活用して、新しい物質を生成したり物質の機能的な処理・加工をおこなう技術のことである。すでに実用化しているものもあり、さらに質的・量的に広がりつつある。現在これに呼応して雑誌の特集企画や講習会の開催が頻繁におこなわれている。それらに関連する文献例を末尾に参考文献として示した(1)~(8))。

プラズマプロセッシングには二つの大きな特長がある。一つはこれまでできなかった物質の生成や処理が可能になること、もう一つは物質の生成と形状の制御が一つのプロセスでおこない得ることである。いわば、プラズマプロセッシングは新プロセス技術でありかつ省プロセス技術でもある。

プラズマプロセッシングに使用するプラズマ源には、熱プラズマと低温プラズマがある。主な応用例を図1に示す。熱プラズマは、熱容量が大きいことと高温の荷電粒子を含んでいることを利用し、溶解処理や反応処理に用いられている。低温プラズマは、ここで述べるものであり、低温プラズマのもつ化学的高活性、低ガス温度などの特徴を活かして、主としてプラズマ中での化学反応を利用した技術が開発されている。

3. 低温プラズマ

3.1 低温プラズマの特徴

低圧におけるグロー放電などによつてつくられるプラズマは、電子温度が 10^4 K程度と高いが、原子およびイオン温度(ガス温度という)は300~500Kと低い。このようなプラズマを、ガス温度が低いことから低温プラズマ、あるいは電子とガスの温度が異なることから非平衡プラズマなどと呼んでいる。

低温プラズマの特長として次のことが挙げられる。第一に、電子温度が高いので、プラズマ中に注入した反応性ガスを容易に励起したり解離したり、あるいはラジカル化したりすることができる。第二に、ガス温度が低い

昭和60年9月4日受付 (Received Sep. 4, 1985) (依頼解説)

* 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama 2-12-1 Meguro-ku Tokyo 152)

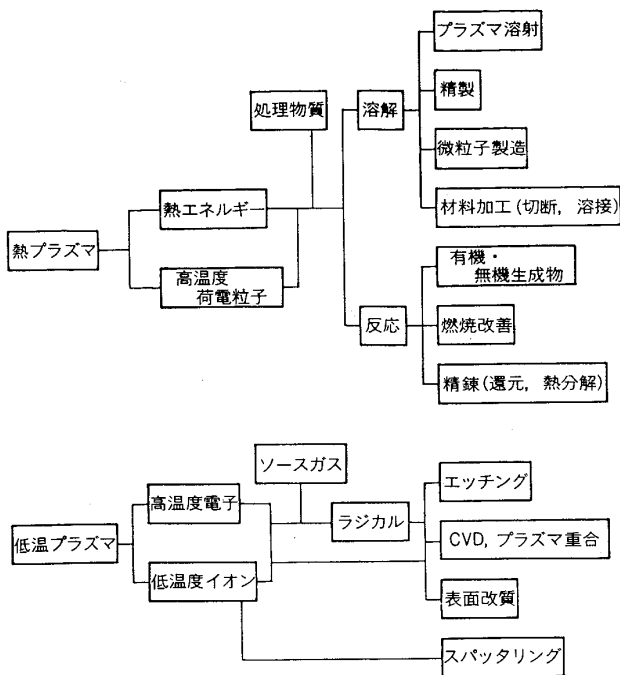


図 1 プラズマプロセッシングの利用状況

ので、熱的に不安定な物質の処理が可能でありかつ冷却など伝熱面での取扱いもしやすい。第三に、低圧なので、できたラジカルや原子の寿命が長くラジカル反応がおきやすい。第四に、プラズマが電磁場によつて影響を受けるので、それによるコントロールが可能であるなどである。

これらの特長に対し、低圧容器中でおこなわれるプロセスなので、原料や生成物の出し入れに工夫が要ること、真空機器が要ること、大量生産がしにくいことなどのマイナス面もある。

3.2 低温プラズマの発生

低温プラズマは主にグロー放電によつてつくることができる。グロー放電は、イオンまたは光子の陰極への衝突によつて放出される二次電子によつて持続される。簡単にグロー放電をおこなわせるには、圧力が 10^{-2} ~数 10 mmHg の放電管内に二枚の金属板を設置し、その間に $100\sim 1000\text{V}$ の直流または交流 (50 または 60 Hz) 電圧を印加させればよい。このときの放電電流はアーク放電と違って数 mA/cm^2 程度の小さいものである。この形式は内部電極型といわれている。図 2 (a) にその概略図を示す。

低温プラズマ化学でよく使用されるのは、ラジオ波を用いた無電極高周波グロー放電である。これには容量結合型と誘導結合型とがある。容量結合型は石英管外部におかれた対向電極間に高周波電圧を印加し管内にグロー放電をおこさせるものであり (図 2 (b)), 誘導結合型は石英管にまいたコイルに高周波電流を流し誘導起電力によつて管内に低温プラズマをつくるものである (図 2

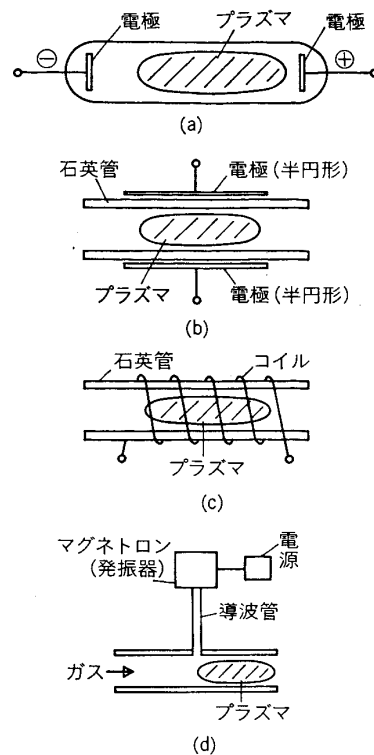


図 2 低温プラズマ発生方法

(c)). この形式は外部電極型といわれる。高周波放電に用いる周波数は $10^7\sim 10^9 \text{ Hz}$ で、よく用いられるのは 13.56 MHz や 27.1 MHz である。これによる低温プラズマは、電極からの汚染のないクリーンなものであり、かつ場所的にも均一なので化学反応に適している。

最近ではマイクロ波放電をつかった方法もおこなわれている。図 2 (d) に示したように、マグネトロン (発振器) によつてマイクロ波をつくり、導波管で放電部へ導いて低温プラズマをつくるものである。周波数は $10^9\sim 10^{12} \text{ Hz}$ で代表的なものは 2450 MHz である。

3.3 低温プラズマ化学

低温プラズマの応用は前述したように化学反応を利用したものが多い。その基礎となるのは低温プラズマ化学である。一般に、化学反応をおこなわせるには活性化エネルギーに相当するエネルギーを与える必要があり、これまで熱、光、電気、放射線などのエネルギー源が用いられてきた。それらに比較してプラズマはエネルギー的に高く、活性化エネルギーの大きい化学反応をおこさせることが可能である。最近熱プラズマを用いた高温化学反応に対する研究も盛んであるが、低温プラズマ化学は上述の特徴のためそれとは異なつた化学的作用があると考えられる。

低温プラズマ化学の反応によつてこれまでに多くの興味ある結果が得られているが、その反応機構などについては現在明確でないものも多くこれからの研究課題となっている。プラズマ化学の取扱いの難しさは、第一に電

子にエネルギー分布があり生成されるラジカルが多種にわたること, 第二にプラズマの因子が多いこと, 第三にイオン, 電子, 原子, 分子, ラジカルが複雑にからみあつた反応であることなどによる。

低温プラズマ化学反応は, 反応物質と生成物質の相によつて次の四つに分類される。

- (1) 気体+気体→気体
- (2) 気体+気体→固体
- (3) 固体+気体→気体
- (4) 固体+気体→固体

(1)は反応物質, 生成物質とも気体の場合で, 空中窒素の固定やオゾンの生成など以前から放電化学としておこなわれているものである。(2)は反応物質は気体だが反応が固体表面でおこなわれる場合で, 反応生成物を固体表面上などに析出するものが多い。CVD やプラズマ重合がこれに相当する。(3)は固相・気相間で反応し生成物が気体になる場合で, これによつて固体を反応・除去するものである。ドライエッチングやプラズマ灰化などがある。(4)は固相・気相間で反応し固体表面を化学的に変化させる場合で, 物質の表面のみを改質させる表面窒化や表面酸化などがある。以下ではこの分類に沿つて少し詳しく述べていく。

4. 気体+気体→気体

プラズマ化学においては気相反応によつて効率よく目的生成物を得ることがむずかしいとされている。それは, プラズマが高エネルギーのため, 関係しない物質にまでエネルギーを与えるのでエネルギー効率が下がること, 様々な反応がおこつてしまうので選択性が悪いことによつている。

これまでおこなわれてきたものに, オゾン生成や窒素固定によるアンモニアまたはヒドラジンの合成がある。また最近では有機物のプラズマ反応がおこなわれている。例えば, ベンゼンの酸化によるフェノールの合成, アセトニトリルから芳香族ニトリルの合成などがある。その他各種の脱離反応, 異性化反応, 転位反応が試みられている。

5. 気体+気体→固体

5.1 プラズマ CVD

低温プラズマ中に反応物質(主にガス)を入れ, 固体生成物を固体表面上に析出させて生成物質の薄膜をつくることをプラズマ CVD という。CVD は Chemical Vapor Deposition の略である。図3にプラズマ CVD 装置の概略図を示す。(a)が容量結合平行平板型, (b)が誘導結合型である。いずれも基板温度を調節するためにヒーターが設けられている。

プラズマ CVD 法の特徴は熱的 CVD (900°C) より低温 (300°C) で可能なこと, 膜の電気的特性(電気的

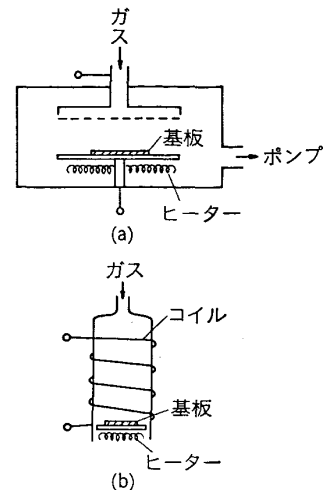


図3 プラズマ CVD 装置

絶縁性, 誘電性など) や物理的特性(薄さ, 均一性) がよいこと, ステップカバレッジが可能なことなどである。

これまで生成されている物質は, 窒化シリコン膜 (SiH_4 と NH_3 または SiH_4 と N_2 から主として Si_3N_4 をつくる), 酸化シリコン膜 (SiH_4 と N_2O から SiO_2 をつくる), アモルファスシリコン(原料に SiH_4 を用いる), ダイヤモンド状超硬質炭素薄膜(原料にメタンガスをを用い励起炭素原子にしてつくる)などである。これらの薄膜は, 絶縁保護膜, 層間保護膜, 各種機能性材料, 固体表面へのコーティングとして用いられる。

プラズマ CVD でつくられる薄膜の性質は, 析出させる基板の温度, 反応物質の注入流量, 反応物質の混合比, 放電圧力, 高周波出力, 電源周波数, 電極構造, 反応室の大きさや構造, 排気速度などによつて変化する。

5.2 プラズマ重合

有機モノマーガスをグロー放電中に注入するとプラズマ中の高速電子によつて励起モノマーとなり, できた活性種同士が反応して基板に厚さ 10 nm~数 μm の有機物の重合薄膜が生成される。これをプラズマ重合と呼ぶ。プラズマ重合では光や触媒では容易に励起しないものも励起しポリマー化することができる。

プラズマ重合の反応は, ガス分子の気相における励起過程, 励起分子の基板への輸送過程, 基板表面上での重合過程のプロセス順序でおこる。このうち輸送過程が律速過程になると考えられている。活性種が荷電粒子ならドリフトや空間電荷や両極性拡散の機構によつて, フリーラジカルなら拡散, ガス流によつて輸送がおこなわれる。表面での重合反応機構は, 素反応にラジカル反応やイオン反応があり, また吸着・脱着の現象がからみあうので複雑である。また条件によつてはエッチングもおこる可能性がある。

プラズマ重合の特徴は, ドライプロセスであること, 基板の形状に従つた薄膜が自由にできること, 原料モノマーの種類が広範囲に選べること, できたものが非晶質

ポリマーであること、耐熱性・絶縁性・誘電性にすぐれていることなどである。

物質としては、スチレン、ボロンカーバイド、メタクリル酸メチル、有機シリコン、エタン、エチレン、プロピレン、アセチレン、テトラフルオロエチレン、ふつ化ビニールなどの重合がおこなわれている。これらはコンデンサー用薄膜、レジスト膜、逆浸透膜、磁気ディスク、保護膜、コーティング（耐腐食性が増す）に使われる。

プラズマ重合に影響するものは反応性ガスと放電状況であり、ガスとして種類、流量、圧力など、放電として周波数、電力、電極間距離・形状などがある。また基板温度にも影響される。従つてこれによつて重合の制御が可能なる。

5.3 イオンプレーティング

金属蒸気をプラズマ化し反応性ガスと反応させて、その化合物を固体表面に蒸着させて被膜する方法をイオンプレーティングという。例えば、Ti 蒸気と窒素をプラズマ化し TiN 被膜をつくつたり、Ti 蒸気とアセチレンガスをプラズマ化し TiC 被膜をつくることのできる。この処理は 500°C 以下でおこなえるので、工具表面処理、装飾用 (TiN は金色) などに用いることができる。

6. 固体 + 気体 → 気体

6.1 プラズマエッチング

プラズマ中の活性種によつて膜状基板 (ウエハ) を気化して除去する方法をプラズマエッチングという。現在半導体加工に実用化されており、主なものにシリコン膜や有機レジスト膜のエッチングがある。

シリコン膜 (ポリシリコンや窒化シリコン) のエッチングには反応性ガスとして主に CF_4 (フルオロカーボン) を用いる。利用する活性種としては、F ラジカルと CF_3 イオンがあり、Si と反応してガス状の SiF_4 にして除去する。

F ラジカルによるエッチングには図 4 に示すような反応管型が用いられている。半円形の電極に高周波電圧を印加してガスをプラズマ化し、ポート上のウエハをエッチングするものである。この方法は、膜厚の薄いポリシリコンや窒化シリコンのエッチングに実用化されている。

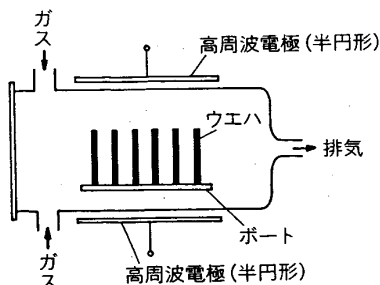


図 4 反応管型エッチング装置

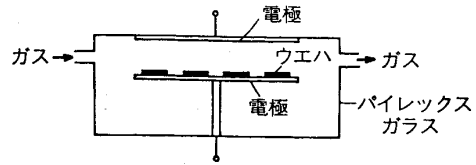


図 5 平行平板型エッチング装置

る。しかしラジカルは電界によつて影響されないので等方性エッチングとなり、微細パターンの形成には不適である。

CF_3 イオンによるエッチングには図 5 に示すような平行平板型が用いられる。この電極形状だと電極間に平行な電位分布ができ、イオンをウエハに垂直にあてることのできる。これを異方性エッチングといい、微細加工をおこなうことができるので現在の主流をなしている。

有機レジスト膜 (感光性樹脂でできたパターン形成用のフォトレジストマスク) のエッチングには酸素プラズマが用いられ、 CO_2 、 H_2O ガスとして除去する。

エッチングの対象としては以上のほか、Al、W、Mo などもおこなわれている。Al のエッチングには CCl_4 、 BCl_3 、 $SiCl_4$ などの塩素系ガスが用いられる。

エッチングの問題点は、試料内の均一性、残渣物の処理、アンダーカットの防止、エッチング速度の一樣性などである。エッチング速度はガス圧力、ガス組成、高周波出力、試料面積、試料枚数、レジストの種類などによる。

6.2 プラズマ灰化

酸素プラズマによつて有機物を低温で燃焼し灰化することができる。これをプラズマ灰化という。これを用いると含有する有機質のみ灰化し無機質の化学組成は保存されるので、物質の定量分析の前処理として用いられる。例えば、生物組織の構造を調べるのにプラズマ灰化法が用いられている。

7. 固体 + 気体 → 固体

7.1 表面改質

プラズマを使つて金属表面を硬化したり酸化被膜をつくつたりすることができる。プラズマによる方法は、バルクの性質をかえないで表面のみ改質できること、ガスの種類を変えることによつて各種の表面改質をおこなうことができること、表面の特性に関する処理効果が大きいこと、低温で短時間処理ができるので被処理物質の変形が小さくガスや電力の使用量を少なくできることなどの特徴がある。

表面改質の代表的なものにイオン窒化がある。これは、アンモニアまたは窒素雰囲気中のグロー放電中に被処理物質をおき、350~600°C の温度にしておこなうものである。図 6 に一例として誘導結合型グロー放電を用いたイオン窒化の装置を示す。電気炉は試料温度の調節に

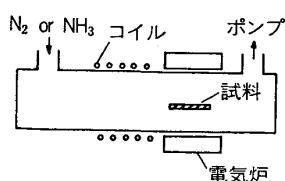


図 6 イオン窒化装置

用いられる。この方法で鋼をイオン窒化すると表面硬さが2倍以上にもなるといわれている。また耐摩耗性や疲労強度も大きくなる。

このほか、酸素プラズマによる表面酸化によつて金属表面に酸化物被膜を生成すること(例えば、陽極上にシリコンをおくと O^{2-} イオンによつて SiO_2 の被膜が生成される)や、ガス雰囲気をも HC ガスにし表面をイオン浸炭することもおこなわれている。いずれも耐摩耗性、耐食性などを向上させるものである。

7.2 高分子材料のプラズマ処理

N_2 や NH_3 ガスをプラズマで N にして高分子材料表面と反応させると親水性の官能基(アミノ基)ができる。親水性が増すと接着性、染色性、印刷性がよくなるので表面処理として利用することができる。また、ふつ素化モノマーのプラズマを作用させて表面をふつ素化させると逆に疎水性になり、これによつて防水、防曇の処理をすることもできる。その他不燃性、導電性を増すものもある。

8. そ の 他

8.1 スパッタリング

スパッタリングとは、母材金属(金やチタンなど)を陰極にし、正イオンをたたきつけることによつて金属表面から原子を飛び出させ、それを他の電極表面に堆積・蒸着させ薄膜をつくる方法である。最近ではプラズマ中に反応性ガスを注入し、陰極から飛び出してきた原子と反応させ、その化合物を堆積させる方法もおこなわれている。これを反応性スパッタリングという。いずれにしてもプラズマによるスパッタリングはこれまでにこなわれてきた蒸着方法に比べて、金属の溶解や蒸発が不要であることが特長である。

8.2 単結晶成長

グロー放電中の高速電子によつて熔融し、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 の単結晶をつくることができる。ただし、この過程には熔融過程があり、単結晶成長には熱的容量の大きい熱プラズマを使用することが多い。

8.3 プラズマ触媒反応

通常の触媒反応をプラズマ中でおこなうと生長速度を

増加させることができる。これをプラズマ触媒反応という。例として、窒素・水素ガスからのアンモニア生成がある。

8.4 プラズマ開始重合

先に述べたプラズマ重合がすべての過程をプラズマ中でおこなうものであるのに対し、プラズマ開始重合は重合活性種生成にのみプラズマを用い重合の成長はプラズマ不在でおこなわせるものである。これによると、出発モノマーの化学構造が壊されることがなく様々のポリマーの合成が可能になる。

9. お わ り に

現在おこなわれている低温プラズマの応用技術について定性的に概観してきたが、日進月歩のこの分野を十分に網羅することは不可能に近く、ここで述べたもの以外にも多くの応用が試みられている。しかし低温プラズマのもつ機能的特徴がいろいろな方面に利用されつつあることは理解していただけたかと思う。そして今後さらに広い分野に進展していくであろうことも想像できよう。

低温プラズマの応用を進めていく上で二つの大きな課題があると思われる。一つは、低温プラズマ化学のプロセスがいかなる機構でおこなわれるのか、生成物がどんな機能を有するのかという化学的課題であり、もう一つは低温プラズマを用いてつくられたものを生産性、経済性へどうむすびつけるのか、工業用装置としてどのようなものがよいかという工学的課題である。そのために、より多くの研究者・技術者が、それぞれの分野で情熱的関心をもつてこれらの課題にとりくんでいくことがなにより大切であろう。

文 献

- 1) 早川保昌, 松本 修: プラズマ化学とその応用 (1971) [裳華房]
- 2) 低温プラズマ化学(穂積啓一郎編) (1976) [南江堂]
- 3) 特集プラズマと化学, 化学と工業, 31 (1980), p. 337
- 4) 特集プラズマプロセッシング, 化学工学, 47 (1983), p. 413
- 5) 最新のプラズマ材料プロセスの応用と研究開発の実際(講習会テキスト) (1984) [日刊工業新聞社]
- 6) プラズマ反応による物質合成と材料処理(理化学研究所編) (1984) [アイオニクス]
- 7) プラズマ化学(野村興雄編) (1984) [日本工業新聞社]
- 8) プラズマプロセッシング(シンポジウムテキスト) (1985) [化学工学協会関東支部]