

第1章

ドライプロセスの基礎

ドライプロセス表面処理技術（単にドライプロセスという）は、めっきを中心とするウェットプロセスとともに、産業界にて表面処理に、また薄膜材料形成に広く使われている。私たちは、ドライプロセスを用いた身近な製品に囲まれていると言っても過言ではない。このドライプロセスを支える（1）真空技術、（2）プラズマ技術、（3）基板技術、（4）評価技術について述べる。

ドライブプロセス表面処理技術により、処理する基板に新しい機能を付加させることができる。また、形成される薄膜を、新しい材料を開発する場として役立てることもできる。図 1.1 に示すように、材料設計あるいは分子設計に基づき、新しい機能や材料を開発していくことが重要である。

本章では、ドライブプロセスの基礎として、真空技術、プラズマ技術および基板技術につき概略を述べる。

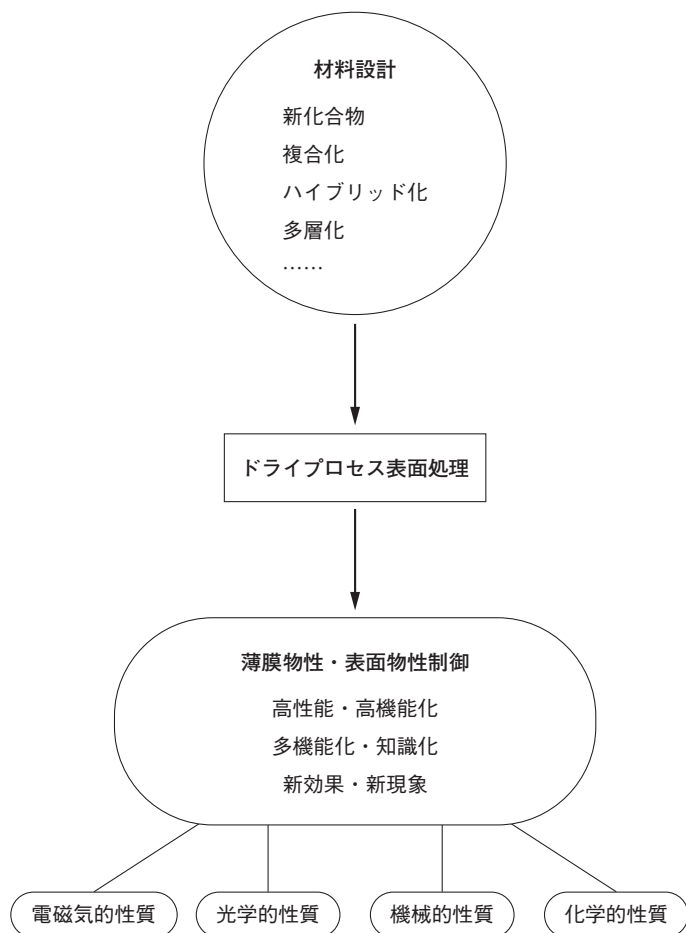


図 1.1 ドライブプロセス表面処理の目的

1.1

真空技術

ドライプロセスでは、真空 (vacuum)、大気圧、高圧を使うが、真空を使うことが多い。

真空とは、通常の大気圧 (20℃で 101.3 kPa ($\approx 10^5$ Pa)) より低い圧力の気体で満たされた空間の状態と定義される (日本工業規格 JIS Z8126-1 : 1999)。

圧力の SI 単位は Pa (パスカル) である。従来よく使われた単位 Torr とは、 $1 \text{ Torr} \approx 133.322 \text{ Pa} \approx 100 \text{ Pa}$ の関係がある。また、 $1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg}$ である。

真空下で表面処理を行うために、またガスの排気を行うために真空プロセスは必要である。図 1.2 に真空の領域の分類とよく使用されている真空ポンプおよび真空計とをまとめて示す。

日本工業規格 (JIS Z8126-1 : 1999) によると、圧力の領域により、下記のような名称が用いられる。

低真空 (low vacuum)	: $10^5 \sim 10^2 \text{ Pa}$
中真空 (medium vacuum)	: $10^2 \sim 10^{-1} \text{ Pa}$
高真空 (high vacuum)	: $10^{-1} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$
超高真空 (ultra-high vacuum)	: 10^{-5} Pa 以下の圧力

ただし、 10^{-9} Pa 以下の圧力の真空を、極高真空 (extreme high vacuum) と呼ぶこともある。

真空にするには、図 1.2 に記載の真空ポンプが必要である。低真空や中真空の場合、現在、ドライポンプ (ルーツ形、スクロール形、スクリュー形など機構による種類がある) とロータリポンプ (モータと直接つながった直結形が主流) が多く用いられている。ドライポンプの場合、ガスに接する個所に油が使われていないため、油が真空装置に入らない利点がある。ロータリポンプには油が使用されており、油が真空容器中に極めて少量残ることになる。これを避けるには、液体窒素などを用いたコールドトラップを使用する。

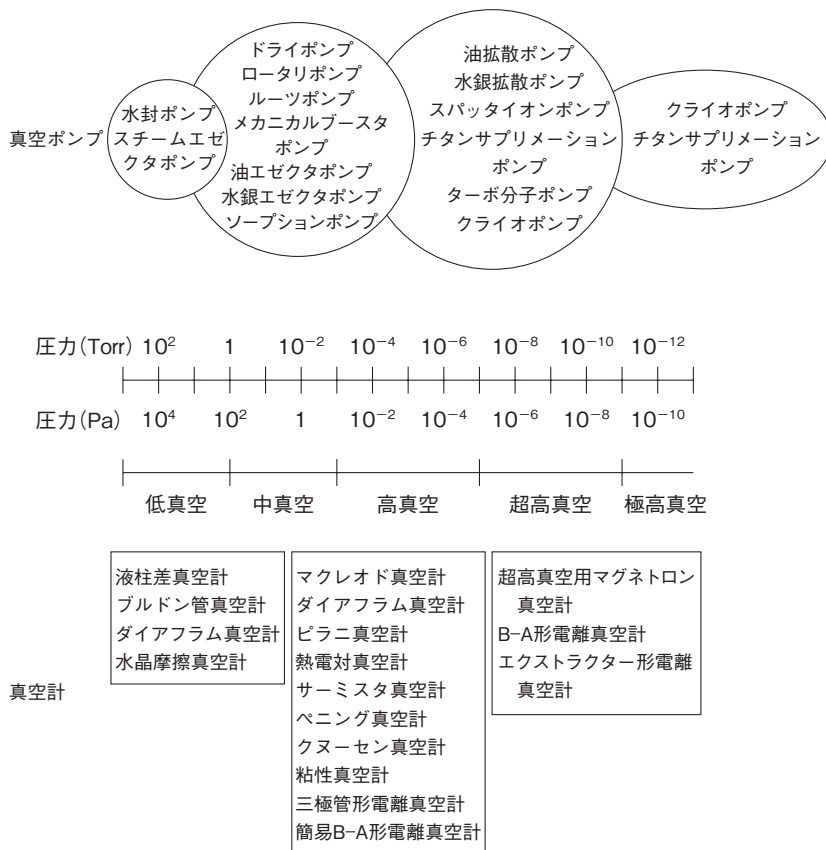


図1.2 真空の領域の分類とよく使用される真空ポンプおよび真空計

排気速度を大きくするには、メカニカルブースタポンプが併用される。

この他、油を用いないポンプとしては、ソープションポンプがあり、吸着を利用している。このポンプの場合、吸着を利用しているため、水素やヘリウム、ネオンなどの不活性ガスはほとんど除去できないので、取り扱いに注意が必要である。

表面処理、特に薄膜作製で用いられる高真空や超高真空にするには、1つのポンプで一度にこの状態にすることはできない。まず、粗引き用のドライポンプ、ロータリポンプなどで中真空にし、これから油拡散ポンプやターボ

分子ポンプに切り替えて、高真空あるいは超高真空にする。油拡散ポンプの場合、油残留の問題が残るため、コールドトラップを使用する。ターボ分子ポンプでは、油を使用していないため、この問題はない。また、クライオポンプ、イオンポンプ、チタンゲッターポンプも超高真空用に使用される。

真空の度合いを測る真空計についても、真空の全域で使用できる1種類の真空計はない。各真空領域に適した真空計が開発されている。

低真空～中真空では、ガスの種類によらない計測ができるダイヤフラム真空計（隔膜真空計；キャパシタンスマノメータともいう）、ピラニ真空計、水晶摩擦真空計（水晶真空計、クリスタルゲージなどとも呼ばれる）などが、中真空～高真空では、各種電離真空計（熱陰極形（B-A形）、冷陰極形など）が、超高真空では、超高真空用の電離真空計が多く使用されている。

真空プロセスによる表面処理では、より高性能の真空ポンプを用いることが良質の膜を得る、あるいは良質の表面改質を行うのに必要である。ただし、経済性との兼ね合いから、その使用は制限されることが多い。多くの場合、装置に吸着した水が悪影響を与えている。

1×10^{-8} Paの真空では、分子密度が266万/mL、平均自由行程が679 nm、入射頻度が285億/cm²である。ここでは、1分子層を形成するのに4時間掛かる。このように超高真空下では、

- (1) 輸送現象において散乱の影響がない
- (2) 衝突反応、主として酸化が無視できる
- (3) 蒸発温度が低下し、吸着ガスを追い出せる
- (4) 清浄表面が長時間維持できる

などの特徴がある。

このため、酸化を防ぎ、不純物の少ない高品質の膜を作製するには、超高真空を用いるのがよい。

1.2

プラズマ技術

プラズマ (plasma) とは、『正・負の荷電粒子を含み、全体として電氣的にほぼ中性を保つ粒子の集団』をいう。固体プラズマや液体プラズマも存在するが、ここでは気体プラズマのみを取り上げる。

このプラズマ中には、(1) 電子、正・負イオンなどの荷電粒子、(2) 中性原子・分子、ラジカルなど、および (3) 放射される光子が存在する。これらの粒子の存在のため、プラズマを用いると、反応を (1) ドライ、(2) 低温、(3) 高速の条件下で行わせることも可能になる。また、励起状態を用いた化合物の新しい合成が可能となり、プラズマの表面処理への応用が有効となる。プラズマ中からイオンのみ、あるいはラジカルのみを取り出し、イオンビームやラジカルビームとして使用することもできる。プラズマから、あるいは他の光源から光を取り出し、光を反応に用いることも行われる。

表面処理に用いるプラズマは、現在主として放電によって生成される。プラズマ中の各粒子に対し温度が定義され、求めることができる。図 1.3 に気体放電における圧力と電子温度およびガス温度との一般的な関係を示す。電子温度が数万 K と高く、ガス温度が数百℃と低いプラズマは低温プラズマと呼ばれ、低圧で発生する非平衡プラズマである。

この低圧・低温プラズマを表面処理に主として用いる。

プラズマ分野では電子温度を eV で示すことも多く、1 eV はおよそ $11600 \text{ K} \approx 1$ 万度に相当する。蛍光灯内のプラズマは低温プラズマで、その電子温度は数 eV、数万度という高い温度になっている。しかし、中性の原子に比べ、電子の数が圧倒的に少ないため、蛍光灯は手で触れられるほどの温度を保っている。核融合で用いられようとしているプラズマの温度は、約 10 keV、1 億度と極めて高い。

原子や分子を構成している電子に外部から何らかの力を作用させると、現在いる軌道から外側のより高いエネルギー状態の軌道に飛び上がらせたり、

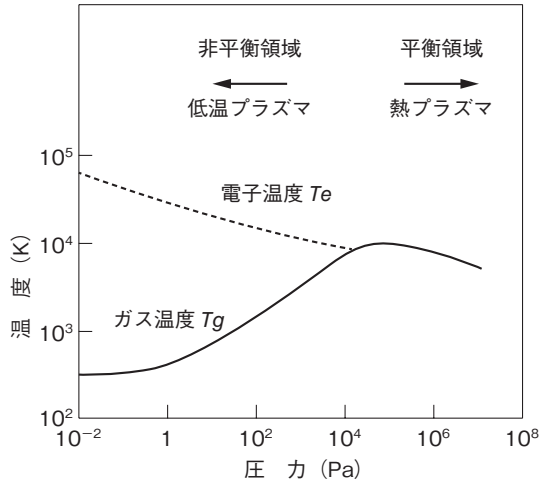
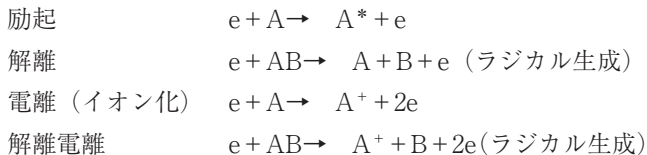


図 1.3 気体放電における圧力と電子温度およびガス温度の一般的な関係

さらには、原子や分子から飛び出させることができる。電子が与えられたエネルギーにより外側のより高いエネルギー状態の軌道に飛び上がることを励起という。さらに、高いエネルギー状態に励起されて、原子や分子から電子が飛び出してしまう場合を電離またはイオン化と言っている。

プラズマはこの電離によって生成する。電子と原子や分子との非弾性衝突（原子や分子の内部エネルギーの変化を伴う衝突）により、次のような現象が生じる。



この際どの現象が生じるかは、原子や分子の種類と電子のエネルギーの大きさによる。分子の解離によってラジカル（1個またはそれ以上の不対電子を有する原子あるいは分子）が生成し、このラジカルはイオンとともに極めて反応性に富んでおり重要である。水素原子Hは最も簡単なラジカルである。励起や電離などに必要なエネルギーは、原子や分子により異なっている。Arの場合、励起エネルギーは11.61 eV、電離エネルギーは15.760 eVである。