

Title	プロセス用ECRプラズマの特性とその応用に関する研究
Author(s)	白井, 光雲
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3065973
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

プロセス用 E C R プラズマの特性とその応用
に関する研究

1992年 7月

白井光雲

目次

第一章 序論	1
§ 1. 1 プラズマプロセスの歴史的発展とその意義	1
§ 1. 2 ECRプラズマプロセス	3
§ 1. 3 プラズマプロセスの研究の現状	4
§ 1. 4 本研究における問題のとらえ方	7
§ 1. 5 本研究の目的及び構成	9
第二章 プラズマパラメータとプラズマ炉に対する予備的考察	12
§ 2. 1 プラズマ中の荷電粒子のエネルギー分布	12
§ 2. 2 プラズマ電位と電子温度	12
§ 2. 3 プラズマ反応炉のタイプによる分類	15
第三章 実験装置と方法	19
§ 3. 1 ECRプラズマ装置	19
§ 3. 1. 1 マイクロ波領域における放電	19
§ 3. 1. 2 プロセス用ECRプラズマ装置の磁場の役割	23
／磁場の役割（一様場の場合） ／非一様場の効果と共鳴点	
§ 3. 1. 3 装置の詳細と堆積の手順	26
§ 3. 2 プロープによるプラズマ診断	27
§ 3. 2. 1 プロープの作製	27
§ 3. 2. 2 プロープによる測定	28
§ 3. 3 薄膜の堆積、及び堆積膜の評価	28
§ 3. 4 装置と動作条件のまとめ	29
第四章 プラズマ特性	30
§ 4. 1 プロープ特性の解析	30
§ 4. 1. 1 プロープによるプラズマパラメータの測定	30
／電子温度 ／電子飽和電流 ／イオン飽和電流 ／電位	

§ 4. 1. 2	プローブ特性の検討 (磁場の影響を中心に)	36
	／電子電流とイオン電流から求めたプラズマ密度	
	／電子温度とプラズマ電位の関係	
§ 4. 1. 3	プローブ特性のまとめ	41
§ 4. 2	プローブによるプラズマ診断の結果	41
§ 4. 2. 1	プラズマパラメータの動作条件依存性	41
	／プラズマパラメータの空間分布	
	／圧力依存性	
	／パワー依存性	
§ 4. 2. 2	プラズマに関係した特性長及び特性時間	46
§ 4. 2. 3	プローブ測定結果のまとめ	48
§ 4. 3	電子温度	48
§ 4. 3. 1	電子温度のガス圧力依存性	48
§ 4. 3. 2	発散磁場の電子温度に対する影響	53
	／電子温度のプラズマプロセスにおける役割	
§ 4. 3. 3	他の ECR プラズマにおける電子温度との比較	55
§ 4. 3. 4	電子温度のまとめ	60
§ 4. 4	プラズマ電位	61
§ 4. 4. 1	プラズマ電位と電子温度	61
§ 4. 4. 2	プラズマ電位の意義	64
	／スパッタリング	
	／不純物の取り込み	
§ 4. 4. 3	プラズマ電位のまとめ	65
§ 4. 4	第四章のまとめ	66
第五章	プラズマ中のイオンエネルギーの制御	67
§ 5. 1	基板バイアス実験	68
§ 5. 1. 1	基板バイアスの配置及び実験手順	68
	／基板バイアス装置	
	／プラズマ特性の測定	
	／膜の堆積条件	
§ 5. 1. 2	基板バイアスの基礎理論	70
	／プラズマ電位の決定	
	／磁場の影響	
§ 5. 2	基板バイアスのプラズマに対する影響	73
§ 5. 2. 1	実験結果	73

§ 5. 2. 2	プラズマ電位に関する考察	75
	／プラズマ電位の決定機構 　／基板バイアスがプラズマ電位に影響する条件	
§ 5. 2. 3	プラズマ電位に関するまとめ	79
§ 5. 3	基板バイアスの薄膜堆積過程に対する影響	79
§ 5. 3. 1	実験結果	79
§ 5. 3. 2	プラズマ堆積の支配種	81
	／プラズマ中の中性種の化学反応における役割 　／粒子束からみたイオンの直接的寄与 　／付着係数	
§ 5. 3. 3	イオンの間接的寄与	86
§ 5. 3. 4	他の提案されている荷電粒子の役割	89
	／表面反応に対する荷電粒子の効果 　／イオンの化学的役割	
§ 5. 3. 5	正バイアスの効果について	92
§ 5. 3. 6	堆積過程への影響のまとめ	95
§ 5. 4	第五章のまとめ	96
第六章	ECRプラズマ堆積の気体輸送論	97
§ 6. 1	ラジカルによる表面反応の特徴	97
	／活性化エネルギーの逓減化 　／堆積速度決定機構	
§ 6. 2	低圧動作の効果	101
	／基板表面反応 　／気体の基板への輸送効率	
§ 6. 3	第六章のまとめ	104
第七章	ECRプラズマのアモルファス半導体薄膜作製への応用	106
	／ホウ素系アモルファス材料の特徴	
§ 7. 1	膜組成の柔軟性と格子振動	108
§ 7. 2	イオン衝撃の効果	111
	／真のイオン衝撃の効果 　／準安定相に対するイオン衝撃の効果	
	／エピタキシャル成長に対するイオン衝撃の効果	

§ 7. 3 水素の取り込みとその効果	114
／水素の効果 ／水素の結合と赤外吸収 ／作製条件と水素の取り込みの関係	
§ 7. 4 第七章のまとめ	118
第八章 結論	120
謝辞	122
参考文献	124
業績	138

本論文で使用した単位系は、特に単位が明示されている場合を除き、基本的に c g s 系である。

第一章 序論

§ 1. 1 プラズマプロセスの歴史的発展とその意義

プラズマ堆積法とは、気体放電現象を利用した気相からの薄膜の堆積方法 (chemical vapor deposition、略してCVD) のことで、近年大きく発展した技術の一つである。[†] しかしながら、気体放電を利用した物質の合成は、 H_2 と O_2 の気体放電からの水の合成のように良く知られていたし、その薄膜作製への応用も古くから知られていたようで、有機物薄膜に対しては、グロー放電重合 (glow-discharge polymerization) として少なくとも前世紀より文献に現れている。² 今日良く知られているグロー放電からのアモルファスシリコン (α -Si) の堆積にしても、既に1880年にグロー放電からのシリコンハイドライド膜の堆積として報告され、その後も主に化学の分野でかなりの数の研究が積み重ねられてきている。³⁻⁵ にもかかわらず、しばらくの間これらの研究はアモルファスシリコンの研究者から無視されてきた。^{††}

このように、気体放電を利用した物質合成の歴史は古いが、オゾンの生成のような例外を除いては、商用ベースの産業にはならなかった。その主な理由として、現象が複雑なこと、またそれゆえの制御の困難さが挙げられる。すなわちプラズマからの堆積現象は、原料ガスが導入されてから最終的に膜ができるまでの間、気体放電現象、気体の輸送現象、気相中の化学反応、基板表面への付着、表面反応、表面での核成長等の物理から化学的な過程までさまざまな過程全てが含まれ、かつそれらが同時に進行している複雑な複合過程だからである。

[†] プラズマ堆積法をCVDに含めるかどうかは意見が分かれる。通常CVDは真空蒸着のような物理的堆積法 (PVD) と対比するものとして、主に堆積が化学反応により行われるものを指す。問題はラジカル反応を化学反応と見るか、一つ一つの物理的素過程と見るかである。VossenとKernの

「Thin Film Processes」では、薄膜作製技術を physical method と chemical method とに分類しているが、プラズマプロセスはそのどちらにも属せず、別の範ちゅう physical-chemical method に分類している。¹ この研究では、一応プラズマ堆積法もCVDの中にも含める立場に立つが、そのような分類の煩わしさを避けるため、わざとCVDという言葉を使わず「プラズマ堆積法」と呼んでおく。また、特に熱反応によるCVDに言及するときは熱CVDと記することにする。この考えに従えば、スパッタリングのように放電を利用するものであっても、堆積過程としてPVDと同じものは、プラズマ堆積法に含まれない。

^{††} 興味深いことに、同じシランガスを放電させて α -Si 膜を作製しても、化学者はそれを plasma polymerization と呼び、一方、物理学者は plasma decomposition と呼んでいる。同じ現象を全く反対の二つのことばで呼ぶこの矛盾については § 6.2 で議論される。

しかしながら、1963年にプラズマ堆積法が最初にマイクロエレクトロニクスのプロセスに応用されてから⁶、エレクトロニクス産業界で次第にその有用性が認識されるようになり、1970年代には商用ベースの技術の地位を確立したのである。この頃から、応用される物質が半導体、無機絶縁体等、多岐にわたるようになり^{7,8}、放電を発生させる装置も従来のDCグロー放電以外に多くの装置が考案されるに至った。† またプラズマは、堆積と相補的な関係のエッチングにも応用されるようになり、今日、プラズマエッチングを含めて一般に「プラズマプロセス」という広範囲の分野を形成している。

プラズマプロセスの本質は、基本的にその非平衡プロセスにあり、そのため薄膜(特に無機材料)の作製に応用される動機は、第一に、熱平衡下では不可能なプロセスの低温化、および反応の促進である。すなわち、反応を高いエネルギーの電子中で行わせることにより、熱平衡下での反応温度よりも低い温度で実現しようというもので、この点が今日の半導体プロセスでは特に重要視されているものである。例えば、LSI作製工程では、通常Al電極を堆積した後、SiN膜で絶縁保護するのであるが、Alは600℃で熔融するのに対し、SiNの形成には熱平衡状態では800~900℃の高温を必要とする。明かにこの場合SiNを熱CVDで作ることは許されない。この問題はプラズマCVDを採用することで解決される。プラズマCVDでは350℃で十分良好なSiN薄膜が作製されている。^{9,10}

しかしプラズマ堆積法の役割は、単にプロセスの低温化のような作製条件を変えろという技術的な面にとどまるものでなく、作製された膜の性質を、質的に熱CVDによるものとは異なったものにできるという面が認識されている。その点が、プラズマプロセスを用いる第二の、そしてより重要な動機である。作製膜の質的な差異として、例えばプラズマ堆積で作製されたSiO₂薄膜の例でみられるように、熱CVDによるものに比べてより柔軟な組成比の化合物の作製が可能という点が挙げられる。⁸

しかしこの組成の柔軟性よりもっと重要な差異は、 α -Siにおけるように電子構造の違いを生じることであろう。それを示した歴史的出来事は、Chittick, Alexander,

† そのため、その範ちゅうや呼び名が人によってまちまちで、統一した呼び方は今日では不可能となっている。例えば、plasma-assisted deposition、あるいは plasma-enhanced, plasma-promoted, plasma-induced deposition、また単に plasma deposition と呼ばれたりしている。また、特に放電方法を特定した、glow discharge deposition という呼び方もなされている。あるいは、ラジカル反応であることを強調するため plasma-assisted chemical vapor deposition のように CVD を付けられることもある。

Sterlingによるシランガスを用いたグロー放電からの α -Si 薄膜の堆積の実験¹¹、さらに、水素化系のプラズマ中では膜の水素化により価電子制御ができることを示した SpearらDundee大学のメンバーによる実験であろう。¹² この価電子制御の成功は、この水素化アモルファスシリコン (α -Si:H) の有用性を不動のものにし、かつプラズマ堆積法の重要性をいっそう高めたのである。熱CVDの場合、それに単に水素を添加しただけでは、得られた α -Si 膜はプラズマ作製膜のような性質を得ることができない。¹³ 従って、プラズマ堆積法で α -Si 薄膜が水素化によって電氣的に活性なものになったのは、水素が単に不純物としての添加されるというより、水素のホスト原子との結合の仕方が重要であることを意味する。すなわち、プラズマ堆積法では熱平衡では実現されない Si—H 結合ができ、それがプラズマ堆積による α -Si:H 膜に価電子制御可能という性質をもたらしたと考えられている。[†]

以上のようにプラズマ堆積法は近年工業応用の面で急速に発展をしてきた。しかしその発展を可能にしたものは、プラズマ中に起きている現象が根本的に理解されたからではなく、主に装置技術の発展のおかげで、その中で起きている現象がどうなっているかわからなくても、最終的にある程度の製膜の再現性が得られるようになったという事情が大きい。

§ 1. 2 ECRプラズマプロセス

通常のプロセスで用いられる放電は、DC及びRF (その多くは、13.45 MHz) 放電であるが、近年使用周波数が高くなり、マイクロ波領域の放電、特に磁場を用いたECRプラズマ堆積法が注目されてきている。

ECR (electron cyclotron resonance) プラズマは、もともと、ミラー磁場の中にECR条件を満たすマイクロ波を導入し、高い電子エネルギー、かつ高い電離度が得られる装置として、多価イオン源^{18,19}、大電流イオン源²⁰⁻²²、偏光した強力X線源^{23,24}、さらに制御核融合研究用²⁵⁻²⁷ に応用されてきたものである。

ECRプラズマが、大容量イオン電流源であること、またそれが内部電極を持た

[†] この微視的構造がプラズマ堆積による膜固有のものだという点に関しては、必ずしも一般的に受け入れられているわけではない。例えば、水素雰囲気中でのスパッタリングによる α -Si:H 薄膜は、グロー放電 α -Si:H と同じであることを報告しているものもある。¹⁴ 実際、スパッタリングを用いてもある程度価電子制御が成功されている。¹⁵ 熱CVDの α -Si 膜においても、水素雰囲気中でのアニールにより電氣的性質が大幅に改善されたとするものもあるし¹⁶、ScottらによってHOMOCVDと呼ばれる方法で熱CVDでも電気特性の良い α -Si:H 膜を得る努力がなされている。¹⁷

ないがための、電極の消耗及びそれによるプラズマへの汚染がないという利点が注目され、1970年代後半より、主に日本人研究者により半導体プロセスにも応用され始めた。ここで、プロセスに応用されたECRプラズマは、もともとの制御核融合研究用のものとは磁場によるプラズマ閉じ込めの点で異っているということを指摘しておくことは有益である。制御核融合研究で使われるECRプラズマは磁場によってプラズマが良く閉じ込められ、電子温度が高いものを指す。一方、ここでいうECRプラズマは、磁場によるプラズマの閉じ込め機構をなんら持たないものを指す。特に区別の必要なとき、ここでは後者を「プロセス用ECRプラズマ」と称することにする。

先ず、応用はエッチングプロセスから始まり^{28,29}、たちどころに、その異方性エッチングの特徴が実証されるに至り、今日ではサブミクロンエッチング技術の最有力候補となっている。そしてその大きな異方性を持つこともプラズマの性質に立脚して説明されてきている。³⁰

薄膜作製の分野では、先ず Matsuoらは、 SiO_2 、 Si_3N_4 の絶縁保護膜の作製にECRプラズマを用いたが、全く基板を加熱しなくても熱CVDによるものと同じものができたことを報告した。^{31,32} それ以来、ECRプラズマは「低損傷、高速堆積速度の良質膜の作製方法」として、その応用は急激に広がり、前出の SiO_2 ³³、 Si_3N_4 ³⁴の例以外に、 TaO ³⁵、W系膜³⁶などの高融点材料、 α -C膜^{37,38}や、 α -Si:H³⁹⁻⁴²のような能動素子材料、さらにSi^{43,44}、GaAs、GaN⁴⁵等の、従来プラズマプロセスでは不適当と思われる単結晶エピタキシャル成長にまで応用されるようになった。

このように最近ECRプラズマの薄膜堆積への応用が急速に広まっているにもかかわらず、他のプロセスと比較したときのECRプラズマ堆積法の特徴のメカニズムについては、エッチングのようにはわかっておらず多分に現象論的にしか説明しなされていなかった。

§ 1. 3 プラズマプロセスの研究の現状

はじめに述べられたように、プラズマプロセスはあまりに複雑なので、プラズマ中でのプロセスの詳細を調べてみようとする動きが出てきたのは、その実用的有用性が一般に認識された後である。

多くの薄膜プロセスの実験家は現象論から出発するが、多くの場合、外部から制

御できるものは入力パワーとかガス流量、基板温度とかのマクロな量のみである。それと最終的に得られた堆積速度や膜の性質との相関を取るだけでは、その途中の過程はほとんどの場合わからないままとなる。加えて、最終的な堆積膜の評価に至っては、多くのプラズマ堆積膜が、結晶に比べてまだ理論が確立されていないアモルファスであることから、膜の密度や不純物濃度といった基本的な量でさえも、その解析に当っては最新の固体物理の知識が要求される。[†] 前述したような ECR による薄膜の性質が本当にプラズマの性質から由来するものであるのか、それとも単に作製条件のうち、たまたまそのような条件があっただけなのか、また、たまたまその材料のみがそうなたただけなのか判別するのが困難なのである。

プラズマプロセスを、もっと基礎的な素過程から調べる立場から見ると、ここ十年の間に、プラズマ中での素過程を実験的に研究する方法や理論的解析シミュレーションが大きく発展しているが、それでも未解決の問題はなお多く残されている。この場合の困難は二重である。

第一に、基礎データの不足と診断の困難さである。プロセスプラズマ中では、後述するように中性ラジカルが重要である。ところが中性ラジカルに関する基礎データは、各種断面積はおろか、その密度の絶対値でさえもほとんど判っていないのである。このことは、現在一番多く研究されているシランガス (SiH_4) からの α -Si 膜の堆積の場合でも例外ではない。ラジカルに関する情報は、簡便的には発光分析により行われるが、 SiH_4 プラズマからの発光分析ではラジカル種として Si と SiH が測定される。しかしこの発光分析は非発光種の同定ができないという欠点を持つばかりでなく、発光種に限ってみてもそのデータ解釈はそう簡単ではない。以前は、この二つの発光強度と堆積速度との相関により、Si と SiH が反応の前駆体と推定されていた。^{47,48} ところが、その後の研究の結果、発光種よりも SiH_3 や SiH_2 のような非発光種の方がより重要であることがわかり^{††}、改めてプラズマ診断が不十分であ

[†] 例えば、薄膜の密度を測定する方法の一つとして、固体中の素励起であるプラズモンのエネルギーを測定するものがあるが、最近の研究によれば、この測定はアモルファス固体に対して、実体に基づいた密度を与えないことが指摘されている。⁴⁶ また、膜中の不純物の濃度にしても、通常の赤外吸収の解析では、アモルファス固体に対して誤った値を出す恐れがある (§ 7.3 参照)。

^{††} 最近の研究では、 SiH_4 ガスからの α -Si:H 膜の堆積のうち SiH_3 の寄与が重要視されている。Matsuda は、37% が SiH_3 により、残り 43%、20% がそれぞれ SiH_2 と Si によると推定している。⁴⁹ また、Gallagher は、 SiH_n ($n=0-3$) のタイプのラジカルのうち SiH_3 の寄与が膜堆積の以上を占めていることを示している。⁵⁰

ることが認識されたのである。†

近年、レーザー分光の発展に伴い、L I F (Laser-Induced Fluorescence) 等による非発光種や基底状態に関する光学的な測定が可能になってきた。⁵² これによって、発光分析での問題点は克服されてきている。ごく最近になって、初めて SiH₃ についてその密度の測定ができるようになったが⁵³、SiH₂ についてはまだである。

光学的な測定以外には質量分析 (MS) の方法も用いられている。この方法はイオン種のモニターとしては良い方法であるが、中性ラジカル種に対しては、アイオナイザーがその付近の分子を分解してしまう問題がある。⁵⁴

ラジカル種の密度が測定できなければ、その種の様々の反応断面積は実験的に求まらない。現在のところ SiH₄ グロー放電で、電子衝撃による各種断面積がわかっているものは親種の SiH₄ だけである。^{55,56}

第二に、モデルの構築の問題がある。現実のプラズマ反応は、あまりにも多くの種と反応素過程を含んでいるのである。例えば、Tachibanaの行った CH₄ からの α -C 膜の堆積をシミュレーションした例をみると、そこでは 18 の中性種、20 のイオン種があり、それらについての反応素過程は全部で 56 通りを数えている。⁵⁷ またこのシミュレーションでは荷電粒子のエネルギー分布については全て単一のパラメータで表しているが、実際のプラズマは空間的に一様ではあり得ない。また後で述べられる放電を平均場によって記述することには限界がある。このようなときは時間的に変化する電場中での個々の種のエネルギー分布を Boltzmann の輸送理論に基づいて求めることが必要で、こういうことまで含めて全て一度にシミュレーションすることは、計算機的能力がいくら良くなってもそれだけでは解決されないように思える。良いモデルを作ることのほうがより重要である。††

† 発光分析は発光種に対してさえもその解釈に困難点を持っている。例えば、SiH からの発光は実はその励起状態 SiH* からのものである。SiH* は基底状態の SiH からの励起によって生じるのではなく、SiH₄ からの直接反応 $\text{SiH}_4 + e^- \rightarrow \text{SiH}^* + \text{H}_2 + \text{H} + e^-$ の結果生じると考えられる。⁵¹ これによると、SiH* の発光強度は SiH ではなく SiH₄ の密度に比例するものと解釈すべきである。

†† Makabe は様々の種類のプロセス用プラズマのシミュレーションを、それを考えている時間、空間によって幾つかの階層に分けて整理している。⁵⁸ 一番下の階層では、親種のみが存在の下で電子に関するスウォームパラメータを求め⁵⁹⁻⁶¹、次の階層で、それらのパラメータにより時間平均での電子の空間分布を決定する。⁶² 最後に、その電子分布の下で生成されたラジカル種間の二次反応を計算する⁵⁷、というものである。最近このような一貫した方法で、Kushner は SiH₄ からの α -Si:H 膜の堆積過程に対して、現在利用可能な限りの素過程に関するデータから出発して、膜堆積のシミュレーションをしている。⁶³

これらのプラズマプロセスを理論的に解明しようとする努力が最近、急速に発展しているにもかかわらず、プラズマ中で起きている現象はあまりに複雑で、高度のシミュレーションでもそのうちのごくわずかの量のみが追跡できるだけである。例えばラジカルの反応断面積がわかれば気相中の反応のシミュレーションができるが、基板表面の付着係数はほとんどの場合定量的な扱いができない。そのため、先ほどのTachibanaのシミュレーションの例では（基板への付着係数は先験的に与えられている）、気相中のラジカルの密度はこの先験的に決められた付着確率の値に左右されることになる。また、一般にプラズマプロセスが行われるのは低圧状態であり、その場合、気相中の反応よりも基板表面での反応の重要性が増加してくる。そのような理由で、グロー放電による α -Si:H膜の成長メカニズムでは基板表面反応が重要視されている。⁶⁴ この点では、プラズマ診断で、気相中での発光分析の結果と膜の成長や膜の性質は必ずしも直接関係するものではないという認識が出てきているし、そのことは本研究を通じて何度か指摘される場所である。[†]

従って、何か新しいプラズマ反応炉が出てきたときそれによってどのような膜ができるかは、理論的にシミュレートするよりも、実際にいくつかのマクロな外部条件を次々変えてみる「手探りの、条件振り」アプローチで行なう方が、未だに早いのが現状である。この事情は、旧来からのプラズマ炉で少し条件を変えるときも同じで、例えば基板にバイアスを印加して膜の堆積やその性質がどう変わるかは、実験で調べる方が遥かに手っとり早いし、多様な物質の前では計算機シミュレーションで予測できることは限られている。基板バイアスの実験で、さまざまな膜の堆積過程やその性質を変えられたという報告は多いが、その中で起きている過程はほとんどわかっていないのである。

§ 1. 4 本研究における問題のとらえ方

一つのプラズマプロセスの中には前述したように非常に多くの現象が含まれるが、明かに、これらの現象を一度に扱うことは不可能であるし、また問題を複雑にするだけである。そこで本研究ではこのプロセスの特徴を、物理的側面、より基本的なプラズマ特性の面より研究する。これによると、さまざまなプラズマ反応炉での薄

[†] もちろんこれは、気相中のラジカル種の分布の重要性を否定するものではない。逆に、 α -Si:H膜の堆積で作製条件を変えたとき、この気相中でのラジカル種の分布が変化していることを見逃がされている例を§ 5.3に見ることができる。

膜堆積特性の違いを、その中で電子やイオンのエネルギー分布の違いから、物質によらずに一般的に議論でき、従ってさらに詳しい反応過程の理解の基礎を築くことができる。

ところで、プラズマの物理的側面の研究に限っても、それにはさまざまなアプローチがある。従来のプロセス用プラズマを扱った教科書や研究の多くは、プラズマ本来の性質よりも、どちらかというと Townsend 放電の説明のように「どうして放電が起きるのか」という点に重点がおかれて、ともすればプラズマの性質は軽視ないしは無視されていた。しかし、「何故放電が起きるのか」ということは直流放電のような古くからある現象においてさえも未だに不明な点が多く、このようなアプローチでは実際起きているプラズマの性質を理解するにはあまりにも距離が隔たっている。

従来のプラズマプロセスの研究でプラズマの物理的特性がともすれば軽視されてきたのは、プロセス用プラズマは「プラズマ」という名はついているものの、非常に弱電離でかつ衝突も多く、従って理想的なプラズマからは程遠いものであると考えられていることが大きな理由に思える。確かにプロセス用プラズマは、理想的なプラズマに比べて「プラズマ」というための必要条件を余りよく満たしていない。しかしそれにもかかわらず、プラズマ本来の性質に基づいた描写は、Chapman が指摘するように、「いつも正確ではないかも知れないが、物理的な概念をむしろよく伝え、そして結局は多分そのまま正しい簡単なモデルに従う」⁶⁵ ため有用である。

プラズマの物理的性質に基づいた議論が有用であることは、次の例にも示される。プロセス用 RF プラズマでは、外部電界にイオンが追従できるかどうかの条件に、 $f_c = \mu_i E_0 / \pi L$ がしばしば用いられている (f_c 臨界周波数、 μ_i イオン移動度、 E_0 印加電界、 L 電極間距離)。^{66,67} この式に従うと、 f_c は平均自由行程と系の長さとの兼ね合で決ることになる。しかし低圧で動作する RF プラズマでは、シースが高周波変調され、それによって無衝突であってもイオンのエネルギーが減少させられることが指摘されている。^{68,69} すなわちデバイ遮蔽というプラズマの性質により電界はほとんどシースの部分に集中し、イオンが電界に追従するかどうかは、イオンの振幅とシース厚さ d との兼ね合いで決ることになる。この場合の臨界周波数は微小振動の近似の下に、 $f_c \sim (2eV_0/M_i)^{1/2} / d$ で見積もられる (V_0 印加電圧、 M_i イオン質量)。このことは、実験的にも、使用周波数に対するエッチング速度の変化などから示さ

れてきている。⁷⁰⁻⁷²

このように、弱電離プラズマでもプラズマの物理的性質によって記述することは十分意味のあることである。そこで、ここでは「何故放電が起きるのか」ということより、むしろ「プラズマが発生した結果」それがどのような性質を持つのかを議論することにする。

§ 1. 5 本研究の目的及び構成

プラズマ堆積は、放電の発生から始まり、プラズマ特性、気相中のラジカルの輸送現象、基板への付着、基板上での核成長という様々の段階を含むものである。異なった装置を用いたとき、あるいは同じ装置でもその動作条件を変えたとき、全ての段階の状態が変り得る。その変化を知るにはそれぞれの段階での研究分野について深く知る必要があるが、一方多くの場合、プラズマ堆積の実験家が知りたいのは、その途中での段階がいかに複雑であろうと、条件を振ったときの最終的な堆積や膜の性質の変化である。それゆえ、こうした応用にとっては、動作条件を変えたときの個々の段階での反応の詳細よりも、その段階の変化の定性的側面が理解できればそれだけでも非常に役立つ。本研究ではこうした観点より、ECRプラズマ堆積法において、プラズマパラメータを知り、それが堆積過程にどのように寄与するかを理解することを目的とする。

プロセスで利用される空間領域は、ECR条件を満たし電子が一番加熱される領域（プラズマ発生領域）ではなく、それから離れた領域（いわゆるアフタグローと呼ばれる領域であるが、ここでは反応領域と呼んでおく）である。プロセス応用を念頭におくこの研究では、プラズマ診断の対象となるのは、主に反応領域のプラズマである。

まず第二章で、プラズマパラメータはプラズマ発生源より、プラズマ炉の幾何形状の方が効くという観点より、プラズマ炉の分類をし、また以後の議論に必要ないくつかのプラズマ関係の電位についての定義を述べる。

第三章では、実験装置の説明を行なうが、特にプロセス用ECRプラズマが、放電の相図（動作圧力、入力周波数）から観てどのような領域にいるのか、またプロセス用ECRの磁場配置はどのような特徴を持つかという点に力点を置いて述べる。

第四章で、プローブによりプラズマ診断をした結果と考察を行なう。ECRプラ

ズマのプロープ診断自体は以前よりなされてきていることであるが、ここでは求められたプラズマパラメータの解釈、特にプラズマプロセスにおける意味に重点を置いて議論する。まず § 4.1 で、プロープ解析の検討、特に磁場の影響について考察する。§ 4.2 で、電子温度、プラズマポテンシャルといったプラズマパラメータが、動作条件でどう変化するかを調べる。特に電子温度の圧力依存性については、§ 4.3 でグロー放電との類推で考察する。この節の最後に高エネルギー研究用とプロセス用の ECR プラズマでの電子温度の違いについて考察する。§ 4.4 ではプラズマ電位と電子温度の関係について調べている。

第五章では、以上で示された電子温度が基板に入射するイオンのエネルギーに関係することを利用し、プラズマ中に置かれた基板にバイアス電圧を加えた状況でのプラズマパラメータと堆積過程の関係を調べる。この基板バイアスの実験は、ECR プラズマに固有のものではなく、他のプラズマプロセスでもイオンエネルギーの制御のためしばしば用いられるものである。しかし、多くの基板バイアスの研究では、必ずしもプラズマの特性が考慮されているとはいえない。ここでは、デバイ遮蔽の効果がこの基板バイアスの実験でどう現れるのかという観点から、プラズマ電位の振舞いを調べる。そしてそれがどのように膜の堆積に影響していくかを考察する。

第五章の後半では、負バイアスでの膜の堆積速度の増加を、主にプラズマ中における変化から考察するが、現在このような観点からのモデルが多数提案されているにも関わらず、その機構は依然未解決のままである。このことは膜の堆積にはプラズマ状態だけでなく、基板上の核成長も含めた堆積の他の全ての過程が効いてきていることの反映と見ることができる。これらのプラズマ過程以外の全ての過程をここで研究することは不可能であるが、物理的過程に限って、いくつかの過程を以下の章で研究する。

第六章では、ECR プラズマ堆積を一般の CVD としてモデル化し、それを気体輸送論の立場から解析する。この観点から ECR プラズマが CVD としては低圧動作することの効果のいくつかが導き出される。

第七章では、ECR プラズマ堆積の実際の応用例として、ホウ素系アモルファス薄膜の作製を取り上げ、プラズマ作製条件が関与すると思われる膜の性質のいくつかを研究する。取り挙げたトピックスは、膜組成の柔軟性、イオン衝撃の効果、そ

して膜中の水素の効果、特にこの水素添加による電子構造の変化である。

最後の第八章では、これまでの議論で明かにされたプラズマパラメータや気体輸送特性の物理的性質から、ECRプラズマ堆積法と特徴をまとめて結論とする。

第二章 プラズマパラメータとプラズマ炉に対する予備的考察

もともと、プラズマパラメータはプラズマ物理上は良く定義されているものである。しかし、序論で述べたように、プロセス用プラズマでは、その目的が非常に多岐にわたっていることより、個々の装置におけるそれらの定義、概念が著者によって微妙に異なっている。そこで、プロセス用プラズマにおいて便宜上使用されている用語を整理し、首尾一貫した用語の使用をするための予備的考察を行なう。⁷³ またそのため必要となる、プラズマ反応炉の分類について述べておく。プラズマ反応炉の分類の仕方は、プラズマパラメータがどう決るかという観点から行なった。

§ 2. 1 プラズマ中の荷電粒子のエネルギー分布

一般に、プロセス用プラズマ中の粒子の状態は次のようになっている。電子は、広いエネルギー範囲で分布をしており、電子温度 (T_e) というパラメータでその分布を特性付けられる。電子温度はプラズマを特性付ける一番基本的なパラメータである。熱プラズマでない場合は、実際には電子は複数の温度を持ち得る。

それに対しイオンの方は、通常のプロセスで用いられるプラズマでは、いわゆるコールドプラズマとなっており、バルクプラズマ中のイオンのエネルギーはほとんど室温程度の熱エネルギーしかない。しかし、プラズマに接している固体表面に到達するイオンは、シース電圧 (V_s) で決るところの有限の値の単一のエネルギーをもって衝撃する。

一方、高ガス圧では、シース中で衝突が支配的になり、基板に到達するイオンのエネルギーは0から V_s まで連続分布をするようになる。しかし、これからの議論では、低圧の場合について考えればよく、基板に到達するイオンは単一エネルギーであると考える理論を展開する。

§ 2. 2 プラズマ電位と電子温度

容器に閉じ込められたプラズマ中に細いプローブを挿入し、それに電圧を印加する場合を考える (図2-1 a)。一般にプラズマ中では、デバイ遮蔽のため、内部のほとんどの部分が一定でかつプラズマに接している他の物体よりも少し正の電位

を持つ。このプラズマ内部の電位はプラズマ電位 (V_p) と呼ばれ、静電プローブ特性の中では、図2-1 bのように電流-電圧特性のくびれの点に対応する。† また、プローブ電流がゼロとなる点は浮遊電位 (V_f) と呼ばれる。

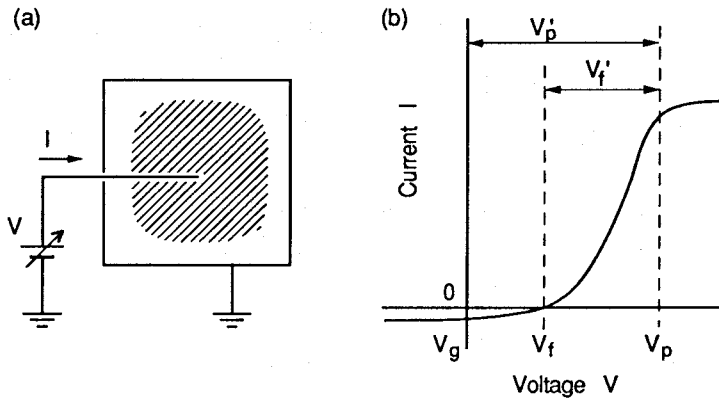


図2-1 (a) 静電プローブの設置、(b) プローブ特性。

実際の電位の測定では、何か電位の基準を決めなければならない。反応炉容器が接地された金属の場合には、接地電位 V_g を基準に、また容器が絶縁体のときはプラズマ電位自身を基準にすることが多い。

外部からプラズマにかけられる直流電場は、そのほとんどがプラズマと接触している物体の表面近傍のごく薄いプラズマ層（シース）だけに存在する。従って、プロセスで重要なのは、 V_p や V_f 自体よりもシース中での電位差、すなわちシース電圧である。電位の差 V_p' 、 V_f' 、

$$V_p' = V_p - V_g,$$

$$V_f' = V_p - V_f, \tag{2.1}$$

はプラズマを電位の基準に取ったときのプラズマ電位、浮遊電位の定義とも解釈できるが、接地電位 V_g は通常 0V なので、事実上 $V_p' = V_p$ である。

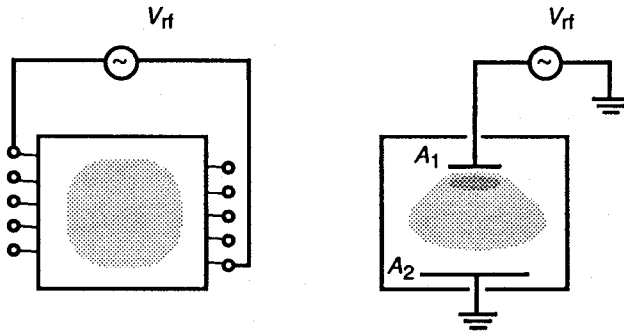
† プラズマ電位をスペース電位と呼ぶこともある。ここでは V_s は後に述べるシース電圧の意味で用いたいのでスペース電位の用語は避ける。また、プローブ理論を扱ったテキストの中には V_p をプローブ電圧の意味で用いる場合も多いが、ここではプラズマ電位の意味で用いている。

プラズマ電位 V_p は電子温度 T_e と次の式により関係づけられる。

$$\frac{e(V_p - V_f)}{kT_e} = \frac{eV_f'}{kT_e} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{2M_i}{\pi m} \right), \quad (2.2)$$

ここに、 e : 単位電荷、 m : 電子質量、 k : ボルツマン常数、 M_i : イオン質量である。 V_f の電位では、プローブに流れる電流は、電子電流とイオン電流が釣り合い、正味の電流がゼロにならなければならない。電子の移動度はイオンのそれより非常に大きいため、電流はそのほとんどが電子により決められる。電子温度が高ければ高いほど、高エネルギーの電子を追い返すため $V_p - V_f$ が大きくならなければならない。

(a) External-electrode type (Barrel type) (b) Internal-electrode type (planar-diode type)



$$\begin{aligned} V_p' &= V_f' \\ &= \frac{kT_e}{2e} \ln \left(\frac{2M_i}{\pi m} \right) \end{aligned}$$

$$V_p' = g \left(\frac{A_2}{A_1} \right) V_{rf} + V_f$$

図 2-2 RF プラズマ反応炉のタイプ。(a) 外部電極型。(b) 内部電極型。

図 2-2 a のような外部電極型 (または、誘導結合性、バレル型とも呼ばれる) の反応炉の場合は、図 2-1 b の電流-電圧特性は原点を通るはずである。すなわち、

$$V_p' = V_f', \quad (2.3)$$

が成り立つ。実際には、系に流れる様々の迷走電流等のために、たいてい電流がゼロになる点は原点から少しずれる。しかし、 V_f' 程度の大きさを問題にしている限り、良い近似で $V_p' = V_f'$ とみなすことができる。こういう事情から、この場合、 V_f' や V_p' あるいは V_f を浮遊電位と言ったりプラズマ電位と言ったりできるのである。

今の定義によれば、良い近似で $V_p' = V_f'$ が成り立つので、従って V_p' もやはり式 2.2 に従って T_e に支配されるはずである。

§ 2. 3 プラズマ反応炉のタイプによる分類

プラズマ電位が何で決めるかはプラズマ反応炉のタイプによって異なる。

一般に、プロセスで用いられるプラズマは、放電に使用される電源周波数により、直流放電の DC プラズマと、高周波放電の RF プラズマとに大別される。さらに RF プラズマ (ECR プラズマも含まれる) 反応炉は、放電電極が反応炉内部にあるか外部にあるかで、内部電極型と外部電極型とに分類される (図 2-2)。外部電極型反応炉の場合は (ECR はこれに属する)、先にも述べたように、 $V_p' = V_f'$ が成り立ち、従ってプラズマ電位は主に電子温度で決まってくる。

内部電極型 (または、容量結合性、ダイオード型とも呼ばれる) では、図 2-2 b で示されるように、面積 A_1 と A_2 の電極 1 と 2 がプラズマ中に浸されている。この場合のプラズマ電位は、内部電極 1 の電位 V_1 を基準にとると、

$$V_p - V_1 = g V_{rf} + V_f', \quad (2.4)$$

で与えられる。^{74,75} ここに V_{rf} は外部印加電位 (ピーク対ピークの値) である。通常の RF プラズマ装置では右辺のうち、第二項は第一項に比べて無視できる。 g は装置の幾何形状によって決る因子で、それは主に電極 1 と 2 の表面に形成されるシース電圧 $V_p - V_1$ と $V_p - V_2$ とへの分圧のされ方に関係する。簡単なモデルでは ($V_p -$

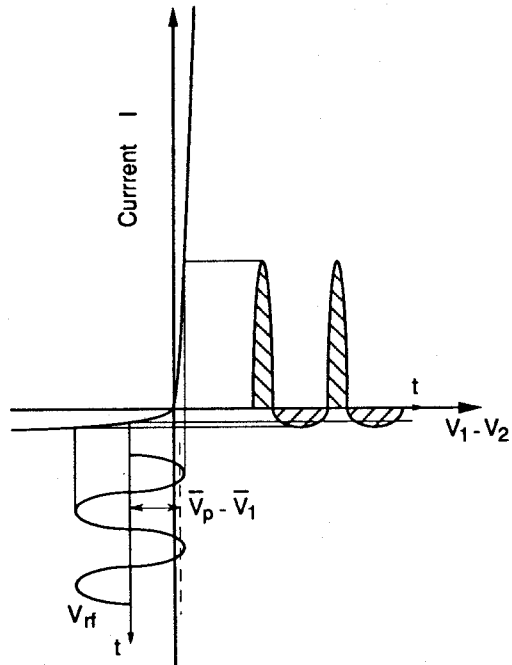


図 2-3 内部電極型 RF プラズマ炉中の電流-電圧特性。

$V_1)/(V_p - V_2) = (A_2/A_1)^4$ で与えられる。⁷⁶ 二つの極限形状があり、 $A_1 \ll A_2$ のときは、電極1に対するプラズマ電位 ($V_p - V_1$) は $V_{rf}/2$ になり、 $A_1 = A_2$ のときは $V_{rf}/4$ である。⁷⁷ このように、内部電極型の場合には V_p はプラズマの性質よりもむしろ装置の形状等の外部要因によって決り、一般に V_p は式2.2で与えられるよりもはるかに大きな値を取る。^{78†}

式2.4による V_p はまた、rfによる (dc) セルフバイアスとも呼ばれているが、同じプラズマ電位といっても式2.2の場合と発生機構が異なる。この場合の V_p も、やはり電子とイオンの移動度の違いに起因して発生するには違いないが、その効き方が式2.2の場合と異なる。式2.2の場合には電子電流とイオン電流は時間について各瞬間、瞬間釣り合わなければならないのに対し、式2.4の場合には、電子電流とイオン電流の釣り合い条件は少し緩み、その時間についての積分値が、交流の1サイクルを通じて釣り合えば良く、各瞬間で釣り合う必要はない (図2-3参照)。⁸⁰

この結果、内部電極型反応炉では、プラズマ電位、シース電圧 V_s 、ひいては基板に到達するときのイオンのエネルギーを制御し易いという特徴がでてくる。この際重要なのは、装置全体の等価回路の考察である。シース電圧は装置の幾何形状とともに、一般にその基板のインピーダンスにも依存する。そして、二つの極限に対しては簡単な式で与えられる。一つは、ゼロインピーダンスの電導体に対してで、それは $V_p - V_g$ で与えられる。もう一つの極限は、無限大インピーダンスの絶縁体に対してで、それは $V_p - V_f$ で与えられる。しかし、何が電導性で、何が絶縁性かは、用いている物質の性質 (直流抵抗) だけでなく、用いている周波数とか全体の等価回路がどうみなせるかで決ることである。^{74, 81††}

† もちろん、単純に図2-2 bだけの回路を見る限り、いくら A_1 と A_2 が非対称になつていようと、 $(V_p - V_1)/(V_p - V_2) = (A_2/A_1)^4$ で与えられる非対称性、言い替へれば、どちらがカソードでどちらがアノードであるかということとはでてこない。実際には、パワー電極の他にブロッキングコンデンサーが直列挿入され電極1と2での間の非対称性をもたらすのである。ブロッキングコンデンサーの役割は第一に最大出力を得るためのインピーダンス整合を取ることであるが⁷⁹、それだけでなく電極1と2での電圧配分を安定に行なうために本質的な役割をする。このブロッキングコンデンサーがないと電源内部の等価のコンデンサーがこれと同じ役割を果たし電源に対し余計な負担を強いることになる。

†† 直流的には純絶縁性のものであっても、RFプラズマ全体の等価回路上は、導体と見なせることもある。だからこそ、RF放電を用いれば、絶縁体に対しても大きなシース電圧を形成し、スパッタリングすることが可能なのである。⁸²

プラズマプロセスの歴史上は、内部電極型の炉は、絶縁性薄膜にも大きなエネルギーのイオンを照射できるという有用性により、特にプラズマエッチングの分野で広く用いられてきていた。⁸³ 薄膜堆積の分野では、この大きなイオンエネルギーはスパッタリングを引き起こしマイナス要因にもなる。にもかかわらず、薄膜堆積の分野でも内部電極型炉がよく使われるのは（Reinbergによる反応炉のデザインに負うところが大きいのであるが⁸⁴）このタイプでは外部電極型炉によるものと比べて膜の空間的一様性の点で優れていることが認識されたからである。このことは装置のスケールアップを図る際に有利となる。

内部電極型RFプラズマ装置では、堆積させる基板は放電電極か接地電極に載せるのが普通である。この場合基板にかかる電圧は、基板表面に到達するイオンのエネルギーを規定するものではあるが、もとは放電を維持させることが主要な役目である。それでこのダイオード型炉では放電状態を変えずに入射イオンエネルギーを制御することは困難である。これら二つの役割を分離するため、図2-4で示されるように、プラズマ中に第三の電極を置きそれに基板を載せる方法が取られることがある。^{85,86} これはプラズマプロセスではしばしば「トライオード型」と呼ばれている。

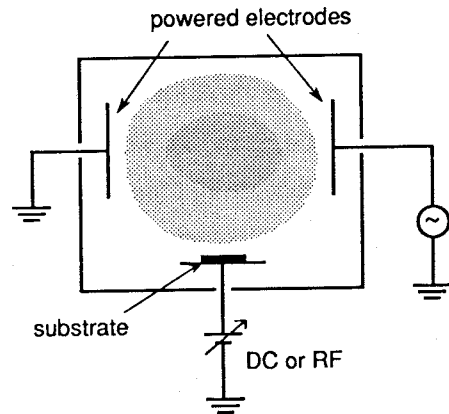


図2-4 トライオード型RFプラズマ炉。基板は第三の電極の上に置かれ、それにDCないしはRFによるバイアス電圧が加えられる。

最後に、「DCプラズマ」と「RFプラズマ」という用語について注釈を付け加える。通常これは外部印加電界が直流か交流かの区別を意味するものである。ところが、この意味以外に上記の用語が使われることがある。DC、RFを外部印加電界についていうのではなく、できたプラズマに対していうことがある。つまり、外部印加電界が高周波であっても、外部電極型の場合はプラズマと壁の間での電流は基本的には直流である。その意味でこのプラズマをDCプラズマと呼ぶ。それに対し、プラズマと電極に正味の交流電流が流れる内部電極型のようなプラズマはRF

プラズマと呼ばれる。つまりこの分類は、前述のプラズマ電位の決り方という観点からプラズマを分類したことになる。

この意味でのDCプラズマは、内部に荷電粒子のエネルギー分布を変えるような電磁場がなく、電子、イオンともランダムな速度分布を取る。これをここでは「静的なプラズマ」と呼ぶ。この静的なプラズマではデバイ遮蔽の特性がよく現れる。また、プラズマ内部に多少の巨視的流れがあるときも、プラズマを乱す電磁波動との相互作用のようなメカニズムが働かない場合は、やはり静的なプラズマに近いと見て「準静的なプラズマ」と呼んでおく。

第三章 実験装置と方法

§ 3. 1 ECRプラズマ装置

§ 3. 1. 1 マイクロ波領域における放電

ほとんどのプロセス用 ECR プラズマ装置では、本実験のものと同様、2.45 GHz のマイクロ波を用いている。この周波数は、実験室的に容易に得られる磁場 ($\sim 10^3$ G) に対する、電子共鳴条件

$$\omega = \omega_{ce} \equiv eB/mc, \quad (3.1)$$

(B は外部印加磁場) を満たす周波数として商用的に利用し易い値だからである。始めに磁場がないときのマイクロ波領域も含めた RF 放電一般の特徴を述べる。⁸⁷

DC 放電の理論においては、通常の放電条件の範囲内ではいわゆる相似則が成り立つので、放電開始電場はその絶対値よりも、スケーリングされたパラメータ (E_b/p など) により評価される。⁸⁸ そして外部印加電圧よりも、電場 (放電開始電場 E_b など) の方が重要視される。これは、加えた電圧よりも実効的に気体中の電子により消費されたエネルギーが放電を決めるものであり、そして消費されたエネルギーが電場の大きさを決めるからである。

RF 放電においても、同様に有効放電開始電場 E_{eff} 、

$$E_{\text{eff}} = \frac{E_p}{\sqrt{2}} \frac{1}{(1 + (\omega/v_c)^2)^{1/2}}, \quad (3.2)$$

により放電条件を記述できる。[†]ここに E_p はピーク電場、 $E = E_p/\sqrt{2}$ 、 v_c は電子の衝突周波数である。ここでも時間や周波数に関する物理量は、やはりその絶対値よりも適当にスケーリングされたパラメータで評価される。そのようなスケーリングパラメータの選択には任意性があるが、 $p\Lambda$ 、 $p\lambda$ 、 $E\Lambda$ がよく選ばれる (p : 圧力、 λ : 波長)。ここに Λ は拡散長で、長さ L 半径 R の円筒形炉では、

$$\left(\frac{1}{\Lambda}\right)^2 = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2.4}{R}\right)^2, \quad (3.3)$$

で与えられる。

[†]平均場近似では、個々の電子のエネルギーを全て平均化するので、その平均場から得る電子のエネルギーは、一般に原子のイオン化エネルギーに比べてはるかに小さく見積もられる (およそイオン化エネルギーの 10^{-3} くらい)。このように平均場的な扱いは、個々の衝突素過程を記述するには限界があるが、実用的な有用性により放電現象を記述するときしばしば用いられる。

RF放電の起きる機構は動作条件によって異なる。ここではパラメータとして $p\Lambda$ と $p\lambda$ を選び、動作条件を図3-1に示されるように分類した。この例では Ar ガスの例を取り上げている。電子温度 T_e として 4 eV とすると、圧力 p [Torr]での電子の Ar 原子に対する衝突周波数 ν_c は $\nu_c = 2.28 \times 10^9 p$ である。電子の平均自由行程 λ_{eA} が拡散長 Λ [cm] より短い領域では、電子の拡散理論が有効である（その領域での放電は Diffusion controlled breakdown と呼ばれる）。今の例ではそれは $p\Lambda > 0.06$ を満たす領域に相当する。 $\lambda_{eA} = \Lambda$ で表される境界は Mean free path limit を与える。

一周期内で多くの衝突が起きる高圧側では、放電は衝突と次の衝突の間での電子の得るエネルギーで制限される。この領域内では、 E [V/cm] はエネルギーバランス

$$\frac{(eE)^2}{m\nu_c^2} = e\bar{u} \frac{2m}{M_i} \quad (3.4)$$

より与えられ (\bar{u} は電子の平均エネルギー)、今の例では $E = 0.568 p$ である (領域 1)。一方、一回の衝突内に多くの振動を繰り返す低圧側では、放電は生成された荷電粒子の損失によって制限される。すなわち、電離頻度 ν_i は荷電粒子の損失割合と釣り合わなければならない。すなわち

$$\nu_i = \frac{D}{\Lambda^2} \quad (3.5)$$

で、ここに D は拡散定数である。電離頻度は実効的に消費されたエネルギーによって決めらる。すなわち、

$$\nu_i = eE_{\text{eff}}^2 / m u_i \nu_i = (eE^2 \nu_i / m u_i) / (\nu_i^2 + \omega^2) \quad (3.6)$$

である。式3.5と3.6より、 E は $(2\pi c / \Lambda \lambda \nu_i) ((2/3) \bar{u} u_i)^{1/2}$ で与えられ、今の例では、 $\bar{u} = 4$ V, イオン化エネルギー $u_i = 15$ V であるので、 $E = 522 / \Lambda p$ である (領域 2)。領域 1 と 2 の境界では放電開始電場は極小で、最適放電領域 (Optimum beakdown) をなす。これはほぼ RF 周波数と衝突周波数が等しいときに相当する。その領域は前述の二式より、 $p\lambda = 920 / p\Lambda$ で与えられる。

もう一つ重要な動作条件は、電子の振幅 ($eE_{\text{eff}} / m \omega \nu_c$ で与えられる) と電極間距離との大小関係である。前者が後者より短い高周波領域では、電子は反応炉内に有効に閉じ込められ実効的な平均自由行程が長くなり、放電開始電場は小さくなる。反対に前者が長くなる低周波領域では、電子は反応炉の壁と衝突し始め、放電開始

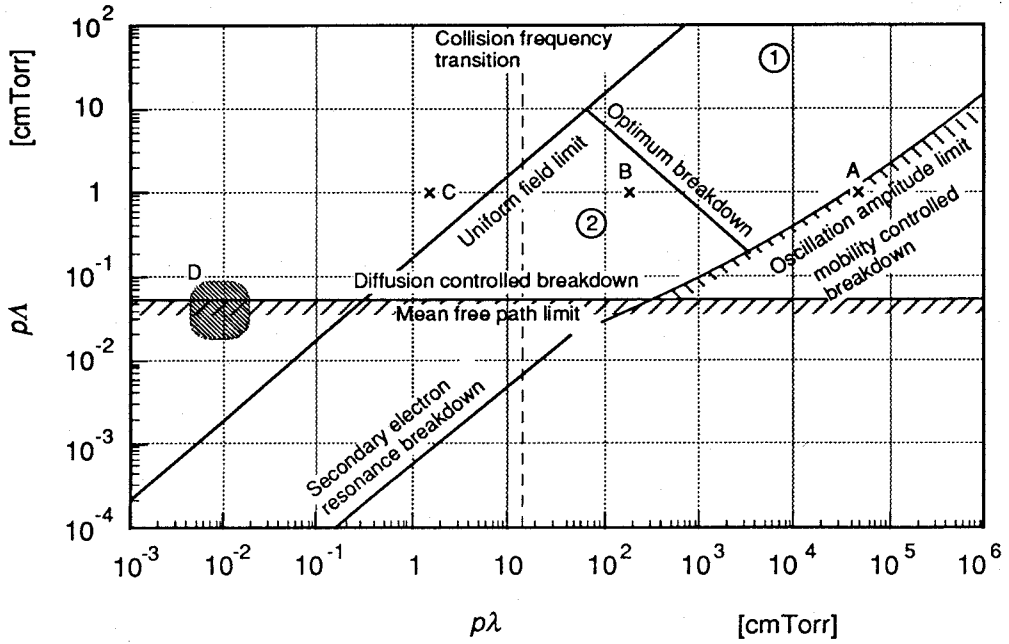


図3-1 $p\Lambda$ - $p\lambda$ 平面上に示された高周波放電のさまざまな放電領域。

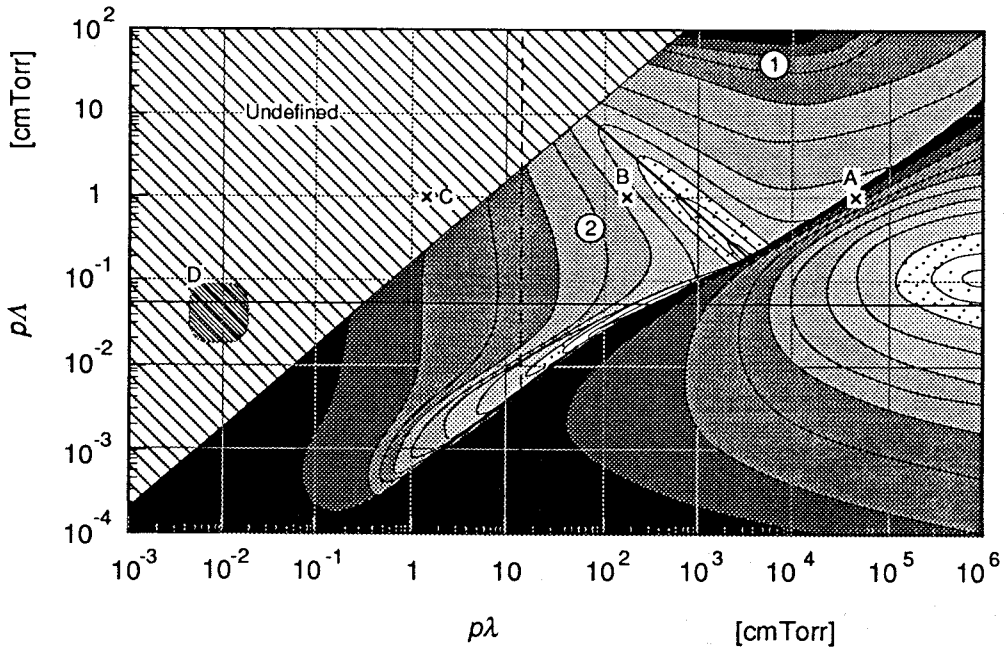


図3-2 $p\Lambda$ - $p\lambda$ 平面上に示された高周波放電の放電開始電場。

電場は大きくなる (mobility controlled breakdown の領域)。その境界は Oscillation amplitude limit と呼ばれる。さらに低い周波数では、イオンが電場に追従できるようになり、イオン衝撃による電極からの二次電子放出が主な放電機構になる。このときまた放電開始電場は下がる (DC 放電と似てくる)。⁸⁹ $p\lambda = 2\pi p\Lambda$ は一様場限界 (Uniform field limit) を与え、この限界より低周波であると一様場近似が有効となる。

以上のいくつかの放電機構をまとめて、図 3-2 に $p\Lambda$ - $p\lambda$ 平面上に EA の等高線を定性的に示す。薄い部分がより EA が小さい、すなわち放電が起き易いことを示している。但し、この等高線はあくまで $p\Lambda$ - $p\lambda$ 平面上で EA の増加減少の傾向のみを示したもので、その絶対値は正確でない。mobility controlled breakdown の領域では、放電開始電圧は電圧の加え方 (電圧を上げるのか下げるのか) により、 EA の定義がいくらか曖昧になる。さらに、非一様場の領域では、平均的な量 EA の定義が問題になるので EA の等高線は示されていない。

図 3-1 にはいくつかの代表的なプラズマ反応炉の放電条件がプロットされている。点 A で示される低周波放電 ($f = 50 \text{ kHz}$, $p = 0.1 \text{ Torr}$, $\Lambda = 10 \text{ cm}$) では、電子の振幅は系のサイズを越え、イオン衝撃による二次電子放出が支配的な放電メカニズムである。[†] 点 B では高周波放電では一番よく用いられる 13.56 MHz に対する典型的な動作範囲 ($p = 0.1 \text{ Torr}$, $\Lambda = 10 \text{ cm}$) を示してある。この場合、電子は系内に捕捉され EA は下がり、かつ最適放電条件に近いことがわかる。事実、典型的なグロー放電による SiH_4 から $\alpha\text{-Si:H}$ 薄膜の堆積では、入力パワーは 10 W 程度と非常に小さくて済んでいる。⁹⁰ 点 C ではマイクロ波放電の例 (2.45 GHz , $p = 0.1 \text{ Torr}$, $\Lambda = 10 \text{ cm}$) を示すが、このときは、一様場領域の範囲外である。従って入射電磁波は波動としての取り扱いをしなければならない。

ECR プラズマ装置の場合は、磁場を考慮せずに $p\Lambda$ や $p\lambda$ をプロットすると、図で D で示される領域を占める。この領域は、先ずマイクロ波放電の場合と同様、一様場領域の範囲外であるのでマイクロ波を波動として扱わねばならない。さらに他のプロセスと比較して $p\Lambda$ や $p\lambda$ が極端に小さいのが特徴である。これは、このプラ

[†] 図 3-1 では点 A は Oscillation amplitude limit ぎりぎりの点にある。しかし、ここでの mobility controlled breakdown の領域は多分、実際よりも過小評価されている。§ 1.4 で述べたように、特に低周波になればなるほど、放電の起きる領域として重要になってくるのはカソードシースという薄い層である。このときは、 Λ としては系全体の長さよりもシースの厚みを取るべきである。こうした理由から、 $f = 100 \text{ kHz}$ そして $f = 13.56 \text{ MHz}$ の放電の一部でも、mobility controlled breakdown になっているものと考えられる。

ズマが他のプロセスのものに比し衝突が少なくかつ電離度も高く、従っていわゆる真のプラズマ条件 (§ 4.2.2 で議論される) により近いことを意味する。従って、 EA を用いた記述よりもプラズマ中の波動との相互作用を考える必要がある。これは、次節や、さらに § 4.3.3 でプラズマの加熱を考えるとき必要となる。また $p\Lambda$ の値からは、ECR プラズマは、ちょうど mean free path limit の境界上に位置することが特徴である。このことは、§ 4.3.1 で電子温度の圧力依存性の議論や、§ 6.2 で気体運動論の議論のとき重要となる。

§ 3. 1. 2 プロセス用 ECR プラズマ装置の磁場の役割

磁場の役割 (一様場の場合)

次に磁場中での放電を考える。磁場の印加によりマイクロ波領域の高周波気体放電を促進させるというアイデアは古くからあり⁹¹、放電開始条件についての理論的研究も早くから行われていた。^{87,92} 放電における磁場の役割は二重である。一つに、外部から印加された高周波の共鳴吸収を起こさせること。今の場合は、式 3.1 より磁場が 875 G が共鳴条件である。共鳴吸収の効果は式 3.2 の有効電場 E_{eff} として

$$E_{\text{eff}} \equiv E \left[\frac{v_c^2}{(\omega + \omega_{ce})^2 + v_c^2} + \frac{v_c^2}{(\omega - \omega_{ce})^2 + v_c^2} \right]^{1/2}, \quad (3.7)$$

を用いることで前節で述べた放電理論の枠内に取り入れることができる。第二の磁場の役割は電子の拡散を押えることである。この効果は、式 3.3 の拡散長 Λ を有効拡散長 Λ_{eff} に置き換えることで実質上考慮したことになる。有効拡散長は、例えば円筒形炉の軸方向に磁場をかけた場合、

$$\left(\frac{1}{\Lambda_{\text{eff}}} \right)^2 = \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 + \left(\frac{\omega_{ce}}{v_c} \right)^2 \left(\frac{2.4}{R} \right)^2, \quad (3.8)$$

となる。図 3-2 の $p\lambda$ - $p\Lambda$ - EA ダイアグラムを使って言えば、磁場の効果は、 $p\Lambda$ の値を大きくし、かつ共鳴点での EA の値を小さくすることである。†

† 実際には、式 3.8 で示される程には磁場による電子の閉じ込めは有効でない。その理由の一つには、いわゆる Bohm の異常拡散が起き、磁場に垂直方向の拡散定数は $1/B^2$ で効くよりも $1/B$ に比例するようになる。⁹³ もう一つが、プラズマの集団的な振舞いによる。プラズマ中の様々な摂動、振動が電子に、磁場に垂直方向のドリフト運動を生じさせる。それに適当な正のフィードバックがかかったとき巨視的なプラズマ不安定が生じる。⁹⁴ これら異常拡散やプラズマ不安定は制御核融合研究用のプラズマで問題になるだけではない。中程度の強度の磁場を用いるプロセス用プラズマに対してもしばしば指摘されていることである (§ 4.1.1 の脚注参照)。

前節の最後で、本実験のECRプラズマは平均的な場 E_{eff} では表しきれなくなることを述べた。平均的な場で記述され得ない以上、磁場の効果を単純に式3.7のように取り入れるだけでは不十分である。磁場中での電磁波動とプラズマとの相互作用が重要となる。このことは、次のパラグラフや § 4.3.3 で何度も指摘されることである。

非一様場の効果と共鳴点

磁場の値と同時に重要なのはその分布である。例えば、制御核融合研究で非常に高い電子温度を得るには、ミラー磁場の配置がほとんどの場合必要条件である (§ 4.3.3 参照)。始めにも述べたように、プロセス用 ECR プラズマ装置では、このような磁場によるプラズマの閉じ込め機構はなんら持っていない。

図3-3にこの実験で用いた ECR プラズマ装置の概略図とその磁場分布を示すが、磁場は発散型である。共鳴点は空洞共振器のほぼ中心に、そして磁場はマイクロ波導入窓側から下の方へ減少するような分布をしている。

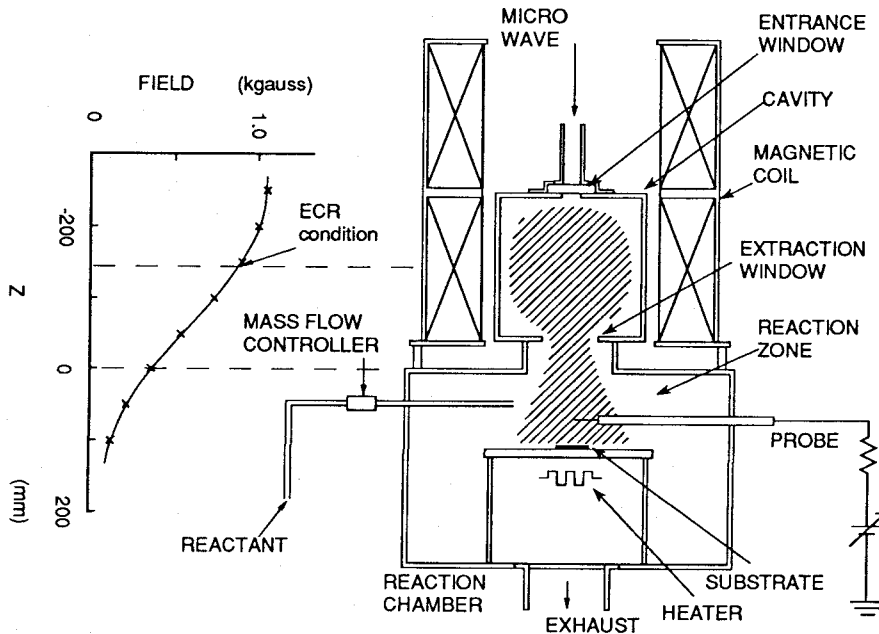


図3-3 実験に用いた ECR プラズマ装置と軸上の磁場分布。

この発散型の磁場は、プロセス用 ECR プラズマ装置としては最も一般的である。

その理由は、第一に、プラズマを閉じ込めない結果、プロセス用として必要以上に電子が加熱されずに済むことである。後で述べるが、制御核融合研究用のものはX線を発生するくらい電子が加熱されるのであるが、プロセス応用を考えると放射線が発生することは運転上障害となる。第二に、この磁場分布は大容量のイオンの引出しに有利であることが挙げられている。また、マイクロ波導入口からみて磁場が単調に減少するようにしてあるのは、一つに石英のマイクロ波導入口窓を電子衝撃から保護するためである。²²

また、共鳴磁場の位置よりもマイクロ波導入口側で磁場が大きな値になっているのは、プラズマ中のマイクロ波の伝播を可能にするため必要である。単純にはプラズマ周波数 ω_p

$$\omega_p = (4\pi n e^2 / m)^{1/2}, \quad (3.9)$$

よりも小さな周波数の電磁波はプラズマ中を伝播できない。ECRプラズマでは高電離が得られ、そのためプラズマ密度が式3.9から求まる場所の臨界密度 (2.45 GHz に対して $n_c = 7.46 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) よりも大きくなることがしばしば起き、入射マイクロ波が伝播できなくなる。しかし磁化プラズマでは事情が変わる。磁場が共鳴磁場強度よりも大きな領域では、磁場と平行な波数ベクトル k を持つ右偏光波 (ホイッスラーモード) は、分散式

$$\frac{c^2 k^2}{\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2 / \omega^2}{1 - (\omega_{ce} / \omega)}, \quad (3.10)$$

を持つ。このため $\omega < \omega_{ce}$ では臨界密度を上回る密度のプラズマ中でも伝播できる。⁹⁵ Sakudo らによると、共振器の中全体を共鳴強度以上の磁場にすることで有効に放電が起き、そのときのプラズマ密度が n_c を1~2桁くらい上回っていることを報告している。²²

磁場の共鳴点の位置は空洞共振器のほぼ中心にあるが、しかし実際の共鳴点の位置は簡単ではない。例えば、 ω_p が ω_{ce} と比較できるくらいプラズマ密度が大きくなると、

$$\omega^2 = \omega_{ce}^2 + \omega_p^2, \quad (3.11)$$

で与えられるところの upper hybrid resonance が起きる。また最近、ECRプラズマで入力パワーが大きくなると、共鳴磁場は式3.1で与えられるよりも大きな値にシフ

トすることが報告されている。⁹⁶ ということから、著しく磁場や密度に分布があるプラズマで、共鳴点を正確に言うのは常に可能というわけではない。

これらの報告されている共鳴点とは、放電の一番強いところ（プラズマ密度や発光強度のピーク）で求められたものであるが、そもそも ECR 共鳴点と放電が一番強く起きる場所は違うのかも知れない。Ikezawa らの 114 MHz を用いた低磁場 ECR プラズマ装置での実験は、ホイッスラーモードにより有効にマイクロ波が伝播し、共鳴点よりも高い磁場において放電が一番強くなることを示している。⁹⁷ 先ほど述べた共鳴点の高磁場側へのシフトはあるいはこれから説明できるのかも知れない。

以上述べてきたように、ECR プラズマ装置では、マイクロ波とプラズマの相互作用が複雑で、共振器内でのマイクロ波の分布を正確に述べることは困難である。しかしマイクロ波導入口側から見て共鳴点を越えた領域（すなわち反応領域）では、マイクロ波はほとんど減衰していると考えられる。⁹⁶ そこでのプラズマは、波動加熱のないいわゆる準静的なプラズマとみなして良いと考えられる。[†]

§ 3. 1. 3 装置の詳細と堆積の手順

用いた装置は、前述の図 3-3 のように発散型磁場で、かつプラズマ発生室と膜堆積室を隔離したタイプのもので、住友金属工業製（EC75）のものである。

空洞共振器は円筒形で、高さ $h = 19.7$ cm、内径 $2a = 20$ cm である。この円筒共振器に対して TE_{11n} のモードの共振波長 λ_0 は真空中で

$$\lambda_0 = \left[\left(\frac{1}{3.41a} \right)^2 + \left(\frac{n}{2h} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (3.12)$$

である。⁹⁸ 今の 2.45 GHz のマイクロ波 ($\lambda = 12.24$ cm) に対し、式 3.12 は TE_{113} のモードを与える。しかし前述したように一旦プラズマが発生するとこのモードはそれほど意味を持たなくなる。

マイクロ波は、マグネトロンタイプの発振器（最大出力 1 kW）により発生させ、矩形導波管により空洞共振器に導かれる。マイクロ波導入口の近くに、三本のスタブを置き、インピーダンス整合を取る。マイクロ波のパワーはパワーメーターによ

[†] このことは、反応室に全くマイクロ波が存在しないことを意味しない。プラズマ中を通過しては反応室に伝播しないが、プラズマと壁との間は非常にプラズマ密度が低くなっているなのでそこをマイクロ波が通ってくるができる。著者は、反応室内でプラズマから離れた容器の電流導入端子の小突部がときには赤熱されるのを観測したことがある。

り、進行波 (P_f)、反射波 (P_r) を測定する。そして入力パワーは $P_f - P_r$ で定義する。通常は P_r は P_f の 10% 以内に収まるようにしている。

空洞共振器にはプラズマ発生用のガス (主に不活性ガス) が導入され、そこで放電が起きる。発生したプラズマは、プラズマ引出し窓から反応室に導かれる。反応室では薄膜堆積用反応ガスが導入され、引き出されたプラズマ流の中で解離、反応し、最終的に基板の上に堆積する。但し ECR プラズマは効率よく気体を電離できるので、条件によってはプラズマ発生用のガスを導入せずに、反応性ガスのみあるいは残留ガスのみで放電させることもある。

基板はマイクロ波導入窓から見て共鳴点より遠い場所にある。この点がマイクロ波および ECR での高エネルギー電子による余計な基板のダメージを減少するのに役立っている。基板はその下にあるタンタルヒーターにより 700 °C まで加熱できる。

真空排気系は、1800 l/s の排気速度のターボ分子ポンプを主排気ポンプとしている。膜の堆積時は、反応性ガスをマスフローコントローラーを介して導入し、同時に反応室と主排気ポンプの間にあるスロットバルブによりコンダクタンスを調整し一定圧力を保つ。圧力測定には一番簡便な電離真空計を用いているが、ガスによる感度補正が必要である。Ar に対しては 1.19 で、He、Ne、H₂ に対してはそれぞれ、0.22、0.36、0.46 を用いた。⁹⁹

§ 3. 2 プローブによるプラズマ診断

§ 3. 2. 1 プローブの作製

プローブは、実験の初期にシングル及びダブルプローブ両方を試みたが、電子温度に対しては精度内でどちらも同じ結果を与えたので、それ以降、より情報量の多いシングルプローブのみを用いた。それゆえここでは議論をシングルプローブに限定する。¹⁰⁰

プローブの材質はモリブデンである。モリブデンの線または平板により、円柱プローブ (典型的なサイズは径 0.1 mm、長さ 2 mm)、及び平板プローブ (典型的なサイズは 1.5 mm の正方、厚さ 0.1 mm) を作製した。平板プローブの場合は平板と、同じくモリブデン製の導線をスポット溶接し、円柱プローブではプローブに用いた円柱形モリブデン線をそのまま導線とした。導線の部分はガラス管で覆い、ガラス間の先端部分を溶融して導線部分との隙間を埋めた (図 3-4)。

実際の測定の多くは平板プローブを用いた。それゆえ、以後特に断らない限りブ

プローブは平板プローブを指すものとする。

§ 3. 2. 2 プローブによる測定

ここでのプラズマ診断は、前述したように空間的には反応領域のみに限られるので、プローブは反応室に置いた。空洞共振器及び反応室には円筒座標が適合するので、図3-3のようにz軸を鉛直方向に取り、プラズマ引出し窓を座標の原点にする。プローブは常に軸上にある。プローブにかかる電圧に対する接地電位は、空洞共振器も含めたステンレス製の装置の容器全体が取られる。

円筒プローブは、その軸を水平にして置いた。平板プローブの場合は、その面が垂直、水平両方とも試みられているが、特に断らない限り水平方向に置かれたものとする。

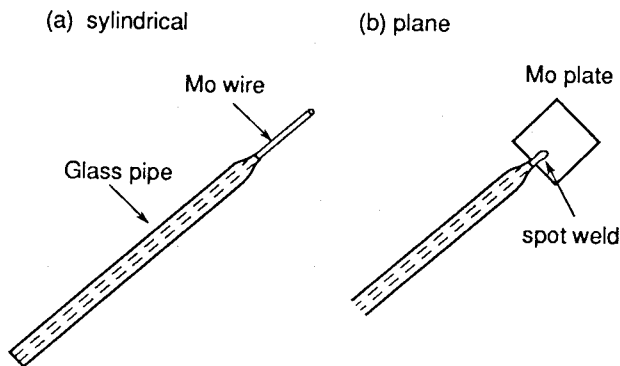


図3-4 プローブの形状

診断の対象とされるガスについては、反応性ガスを用いたときの様々な複雑さを避けるため主に希ガスを用いた。具体的には希ガスとして、Ar、He、Neを取り上げ、一方反応性ガスとしてプラズマプロセスで希釈用ガスとして一番良く用いられているH₂のみを取り上げた。調べた放電条件はマイクロ波入力パワーと圧力である。

またプラズマ電位の研究の応用として、プラズマ電位を制御するべく基板バイアスの実験を行ったが、その実験の詳細は第五章で述べる。

§ 3. 3 薄膜の堆積、及び堆積膜の評価

本研究で、薄膜の堆積の例として取り上げたものは、ジボラン系ガスからのアモ

ルファスホウ素系薄膜である。アモルファスホウ素 ($a\text{-B}$) に対しては $\text{B}_2\text{H}_6\text{-H}_2$ を、アモルファス炭化ホウ素 ($a\text{-B}_x\text{C}_{1-x}$) に対しては $\text{B}_2\text{H}_6\text{-CH}_4\text{-H}_2$ 混合ガスを用いた。基板として通常、 $12\times 5\text{ mm}$ の石英、 $10\times 10\text{ mm}$ の p -型シリコン (公称抵抗値 $10\ \Omega\text{cm}$) を用いた。その他必要に応じてサファイヤや Ge 基板も用いている。作製条件としては、マイクロ波パワー、ガス流量、混合ガス組成比、圧力、そして基板温度を変化させた。基板温度は赤外放射温度計で測定している。

堆積過程は、主に薄膜の堆積速度を測定することで議論した。堆積速度は作製された薄膜の膜厚より求めたが、膜厚測定には光学的多重干渉測定及びステップ表面粗さ計を用いた。

薄膜の評価は主に光学的な性質 (赤外から可視領域での吸収スペクトル) より行なった他、一部電気伝導度によっても評価した。

§ 3. 4 装置と動作条件のまとめ

プロセス用 ECR プラズマ装置は、放電条件から見ると、他のプロセスと比較して $p\Lambda$ や $p\lambda$ が極端に小さく平均場では記述しにくい非一様場の領域で、かつ拡散領域と無衝突領域の境界にあることで特徴付けられる。プロセス用の発散磁場の主な効果は、入射マイクロ波の有効的伝播と、大容量イオンの引出しと考えることができる。

第四章 プラズマ特性

§ 4. 1 プローブ特性の解析

§ 4. 1. 1 プローブによるプラズマパラメータの測定

Langmuir によって考えられたプローブの原理は非常に簡単である。にもかかわらず、現実のプローブ特性は理想どおりではない。従ってその解析も詳細を見ると非常に複雑である。^{101,102} それでプローブ特性は未だに理論研究の対象となっている。¹⁰³ そこで先ず本実験におけるプローブ解析の妥当性について検討した。¹⁰⁰

電子温度

図 4-1 に、平板プローブによって得られた電流-電圧 ($I-V$) 特性の一例を示す。電子温度は、 $I-V$ 特性で電子減速領域の傾きから得られる。Langmuir のモデルでは電子は Maxwell 分布をしていることを前提にしているが、多くのプロセス用プラズマでは非平衡状態であるので、このような単一の平衡パラメータになるとは限らず、あるものはいくつかの電子温度を持つものもある。¹⁰⁴⁻¹⁰⁷ 例えば、Amemiya らは ECR 装置内でプラズマを DC 放電によって発生させる装置で、DC 放電電圧が小さいとき電子エネルギー分布の尾部において高エネルギー成分の電子群 (DC 放電電圧 47 V に対し、主要な 6 eV に中心の Maxwell 分布の電子群に混ざり、31 eV くらいに小さなピークを持つ) を見つけている。¹⁰⁸

従って、一電子温度の記述が妥当であるかどうかを見るため、電子のエネルギー分布を調べる必要がある。それには電子エネルギー分布が等方的である場合、Druyvesteyn によるプローブの二次微分を取る方法がある。¹⁰⁹ 図 4-2 では、この方法に基づいてプローブの二次微分特性の例を示してある。電子のエネルギーは、プラズマ電位を基準にしたときのプローブ電圧 (負の電圧を正のエネルギーと見る) に相当する。これで見ると、低エネルギー側ではエネルギー分布の直線性は良く、従って一電子温度の Maxwell 分布の仮定は有効であることがわかる。これは、ダブルプローブによる電子温度の測定結果が (ダブルプローブ特性で求まる電子温度は電子エネルギー分布の高エネルギー側の尾部の部分である)、シングルプローブによるものと実験精度内ではほぼ一致したことも整合する。

しかし、これから Maxwell 分布から外れた高エネルギーの電子が存在しないこと

を結論はできない。本実験の場合では、プローブ電流の安定性の限界から、この方法によるエネルギー分布が信頼できるのは 20~30 eV のエネルギーくらいまでで、高エネルギーの電子分布は本実験での精度では検出できない。

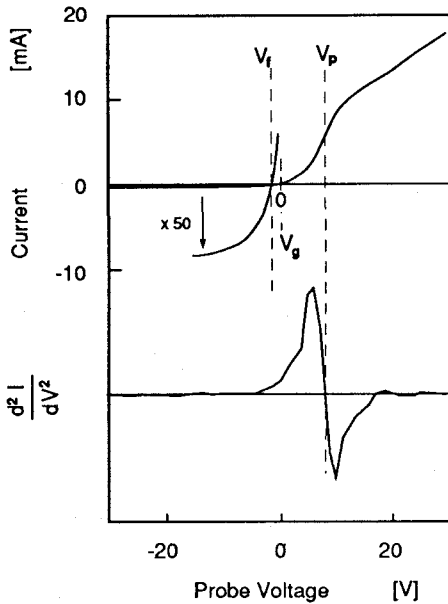


図 4-1 プローブ特性とその電圧についての二次微分特性。Ar プラズマ、 $p = 4.4 \times 10^{-3}$ Torr、マイクロ波パワー 300 W。

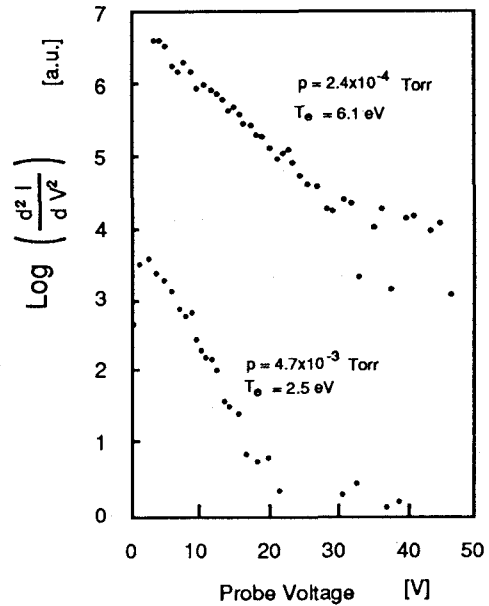


図 4-2 プローブ $I-V$ 特性の二次微分の片対数プロットより得られる電子のエネルギー分布。Ar プラズマ、マイクロ波パワー 300 W。

電子電流は磁場に強く影響される。このことは次に議論されるが、電子減速領域でもこの影響がでてくる。そのため一般には電子温度は、電子減速領域のできるだけプラズマ電位から離れたところで求めるべきである。磁場の影響がでてくる条件を簡単に求めてみよう。磁場の下では、エネルギー E_0 を持つ電子は $(2mE_0)^{1/2} c / eB$ で与えられるラーマー半径 r_L で旋回している。サイズが r_p であるプローブに対して磁場の影響がでる条件は

$$r_L < r_p, \tag{4.1}$$

と考えれば良い。1mm のサイズのプローブの場合、磁場を 875 G として、この条件より磁場の影響を受けない最低エネルギーを求めると 670 eV となる。これは事実上プローブ特性の全ての部分が影響されることを意味する。

しかし § 4.1.2 で、磁場による電子電流の減少は、単純なモデルで考えられる

よりはるかに少ないことが述べられる。また電子温度は電流の対数の傾きで与えられるので、経験的にはそのまま $\ln I - V$ の傾きから求めても実験精度上それほど問題ない。

電子飽和電流

シングルプローブ特性からは、プラズマ密度 n は通常、電子飽和電流 I_{es} を用いて求まる。すなわち、

$$I_{es} = A_s j_{es} = A_s en(kT_e/2\pi m)^{1/2}, \quad (4.2)$$

ここに A_s はシースの全表面積である。式 4.2 の解析で厄介な点はシースの表面積 A_s の評価の仕方である。シースは厚みがあり、かつその厚さ d_s がプローブ電圧とともに変化するので、 A_s はプローブの表面積 A_p と同じではなく、プローブの幾何形状補正が入る。

しかし、プローブサイズや形状を変えてみた予備実験の結果では、プローブ特性はほとんどプローブ形状や方向に関係なかった。それは、この実験条件では § 4.2.2 で示されるように thin sheath の条件、すなわち

$$d_s \ll r_p, \quad (4.3)$$

が成立しているからである。電圧 V がかかっているプローブに対して、そのシース面にほとんど平行すれすれで入射した電子でも、入射エネルギー E_0 が $E_0 \ll eV$ ($r_p/2d_s$)² を満たすような小さい値のものはほとんど完全にプローブに捕獲される。今の場合、後で示されるように r_p は d_s より 20 倍以上も大きいので、プローブ電圧が 10 V でもプローブ特性に効いてくるエネルギー範囲内の電子はほとんどその入射方向に関係なくプローブに捕獲されることになる。

プローブの形状効果よりも問題なのは磁場の影響である。電子電流は磁場の影響を受け易く、式 4.2 よりも小さな値となることが知られている。特に平板プローブにおいては、プローブ面の磁場方向に対する方向は大きく電子電流に影響するものである。しかしながら実際には、やはり thin sheath の条件が成立する限りは面方向はそれほど効いてこない。図 4-3 及び 4-4 に、平板プローブを用いた場合の、プローブ特性の磁場に対する面方向による違いを示した。図 4-4 では、浮遊電位的位置が $I_{||}$ と I_{\perp} とでは多少違うが、 $I_{||}$ と I_{\perp} の測定は一回ずつ設定を変えてから放電させて測定しているため、放電の再現性に原因があると思われる。

これらの図より、確かに I_{\perp} は、 $I_{||}$ より小さくなることがわかる。また電子に比べ

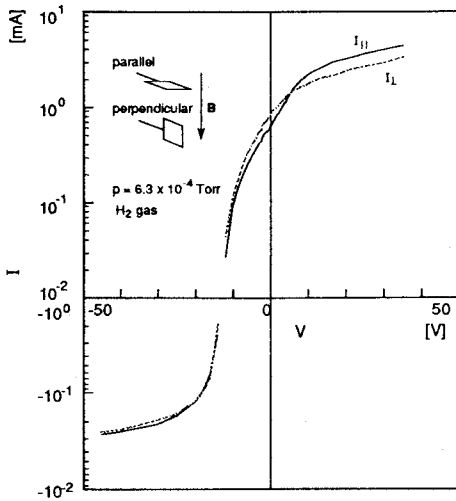


図 4-3 平板プローブ特性における、プローブ面の磁場に対する方向の影響。H₂ プラズマ、 $p = 6.3 \times 10^{-4}$ Torr、クロ波パワー 300 W。

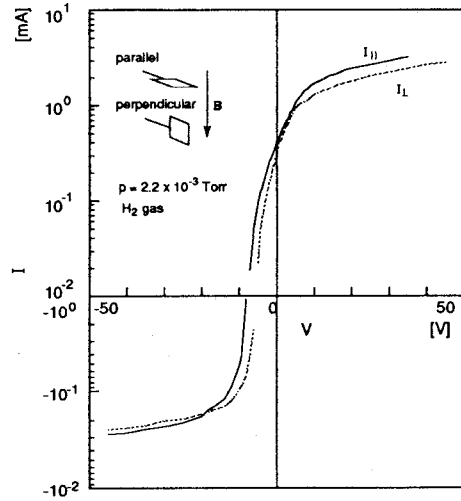


図 4-4 平板プローブ特性における、プローブ面の磁場に対する方向の影響。H₂ プラズマ、 $p = 2.2 \times 10^{-3}$ Torr、マイクロ波パワー 300 W。

てイオンの受ける影響が小さいこともわかる。しかし図で見る通り、 I_{\parallel} と I_{\perp} との差はそれほど大きくなく、 I_{\perp} は I_{\parallel} よりせいぜい数 10% 小さいだけである。この値は、次節で詳しく議論するが、単純な磁場に垂直方向の拡散定数

$$D_{\perp} = D_0 / [1 + (\omega_{ce} \tau)^2], \quad (4.4)$$

で見積もられる差よりもはるかに小さい。ここに τ は衝突時間で v_e の逆数で与えられる。図 4-3 や 4-4 から見る限り、プローブ面を多少傾けても、 T_e や n を求める際は実験精度内でそれほど効いてこない。以後、平板プローブは磁場の影響が比較的少なくなるように、常にその面を磁場に垂直になるように置いて測定するものとする。

磁場中では電子電流が小さくなることに加え、さらに電子電流はプラズマ電位より大きな電圧でも飽和せず、プローブ電圧とともに弱く増加することが知られている。このような場合本来は電子飽和電流を定義することはできない。しかし実際のプローブ特性は、磁場がなくとも、プローブ面からの二次電子放出やシース中でのイオン化等の様々な副次的効果により飽和領域が明確でなくなりがちである。このような不確定さを考慮すると、図より磁場による電流の増加領域と、電子減速領域は区別できるので、それら二つの領域の境界で電子飽和電流を求めることができる。

イオン飽和電流

イオン電流は、磁場の影響を受けにくい。そのため、ここではさらにイオン飽和電流 I_{is}

$$I_{is} = A_s j_{is} = A_s 0.61en(kT_e/M_i)^{1/2}, \quad (4.5)$$

からもプラズマ密度を求めた。式 4.5 の数値係数は、考えるモデルで少しずつ違ってくる。例えば、Bohm はその数値係数として 0.57 や 0.54 を与えている。^{110,111} 便宜上、 I_{es} から求めた密度を N_e とし、 I_{is} から求めたものを N_i と表した。

式 4.2 と 4.5 の表式中での温度に関する非対称性は、Langmuir の初めのモデルでは現れていなかったもので、Bohm によって見いだされたイオンシースに対する安定性条件 (Bohm 限界) に由来する。¹¹⁰ つまりイオンの移動度が電子のそれよりも非常に小さいため、イオンシースが安定に存在するためにはイオン速度 v_{i0} はシースに入る前にプレシースと呼ばれる領域で、

$$v_{i0} > (kT_e/M_i)^{1/2}, \quad (4.6)$$

を満たすまで加速されねばならない。¹¹²

その結果、イオンシースはシース中の電位の分布の仕方に依存し、最も簡単な場合でさえも、イオン電流は積分方程式で表され数値的にしか解くことができない。このBohm によって提起されたイオンシースの問題は、ゼロイオン温度の場合には Allen らによって¹¹³、また有限温度 (しかし単一エネルギー) の場合には Bernstein と Rabinowitz による綿密な理論によって¹¹⁴、そして、さらにイオンがエネルギー分布をしているときにも、Laframboise¹¹⁵ により解かれてきている。特にこの Laframboise の仕事は、実験的に興味ある条件の実質上ほとんどに対してイオン電流を数値的に与え、実験との比較が容易にできる形式で与えられている。

Laframboise によると、イオン電流 I_i は円筒プローブに対して、

$$I_i = enA_p (2\pi kT_e/M_i)^{1/2} i_i, \quad (4.8)$$

で与えられる。ここに i_i は無次元のイオン電流で、Laframboise はプローブ電圧に対して、プローブ径とデバイ長の比 r_p/λ_D をパラメータとしてその数値解をグラフで示してあるので、 I_i から n を容易に求めることができる (i_i も n の弱い関数であるので繰り返し計算を行う漸近的な求め方になる)。しかしながらこの Laframboise の仕事の中でも、イオン温度がゼロの場合、かつ $r_p/\lambda_D \gg 1$ の場合には (これは電子に対する thin sheath の条件 4.3 と同じである)、 i_i はほぼ 1 に飽和することが明らかに

なっている。すなわち、本研究における条件やほとんどのプロセス用プラズマでは、プラズマ密度は最も簡単な近似式4.5から求めても良いことが示されている。†

なおここでは、式4.5の評価においてイオン種として全て一価のものを仮定した。ECRプラズマは本来多価イオン発生源として用いられているが、本実験のようにプロセス用ECRプラズマでは後に示されるように通常のグロープラズマの陽光柱の延長上で考えることができる。従ってイオンの支配種として一価のもののみを考えれば十分であろう。また、負イオンの存在については無視した。負イオンは反応性ガスを用いたときしばしば現れるものである。H₂については負イオンH⁻を持つことが知られているので¹¹⁷、圧力が低くなって解離原子Hが支配的になってくると問題になる。

電位

シングルプローブ中に現れる電位について考える。V_fは定義どおりプローブ電流がゼロになる点で直ちに求まる。それに対しプラズマ電位V_pの方は、実際のプローブ特性のくびれがさまざまな原因によりぼやけるため求め方は難しく、そのためより正確には通常エミッシングプローブで測定される。ここでは図4-1で示されるようにシングルプローブのI-V特性を二次微分しそれがゼロになる点で求めた。このようなシングルプローブI-V特性上での変曲点はともすればプラズマ中に強い流れがある場合や衝突が支配的な場合には、真のプラズマ電位の位置以外にも生ずることが指摘され注意が必要である。¹¹⁸

磁場の影響はプラズマ電位に対しても困難な問題である。電子電流の項で述べた通り、厳密には磁場の下では電子電流は飽和しない。電子電流が飽和しない以上、プラズマ電位の定義自体が怪しくなる。が実用的にはやはり電子電流の項で述べた

† 磁場は一見イオン電流に対して影響を与えないように思える。しかし磁場中でのイオンシースが安定に存在する条件を考えるとそう単純ではない。イオンシースが形成される機構には、電子の移動度 μ_e がイオンの移動度 μ_i に比べて非常に大きいという前提がある。しかし磁場中では移動度も式4.4のタイプの補正を受ける。後で見積もられる $\omega_{ce}\tau$ の値を用いると、 $\mu_e \ll \mu_i$ となりこの前提条件が怪しくなる。しかしプロセスプラズマで用いられるような中程度の磁場強度の場合でさえも、プラズマの異常拡散や不安定性が起き磁場の閉じ込め効果は期待されるよりはるかに弱くなり、結局たいていの場合磁場中でもイオンシースは存在するものと考えられている。例えばここでの $\omega_{ce}\tau$ の値と同じ程度の動作条件にあるマグネトロンスパッタリング装置では、余程大きな電流を流さない限りその電流-電圧特性からイオンシースの存在が示唆されている。¹¹⁶ この理由には、いくつかのプラズマ不安定が電子に磁場に垂直方向の移動を容易にさせていることが挙げられている。

通り、図4-3や4-4で示されたように、電子飽和領域に相当する領域と電子減速領域との境界は実験精度内で区別できる。それゆえ二次微分を取るここでの方法は意味があると考えられる。

§ 4. 1. 2 プローブ特性の検討 (磁場の影響を中心に)

実際に得られるプローブ特性は、これまで述べてきたように、飽和領域や電子減速領域がはっきりしていない場合が多く、そのため T_e や n を求める際、とかく読み取り誤差が生じ易い。そこで、ここでは得られたプラズマパラメータ同志の相関を取り、全体的に整合性が取られているかどうかで得られた値をクロスチェックした。そしてプローブ測定に対する磁場の影響を考察する。¹⁰⁰

電子電流とイオン電流から求めたプラズマ密度

プラズマ密度は電子飽和電流とイオン飽和電流から求まるが、それらの違いを議論する。前節で述べたように、イオン電流には磁場の影響がでてこないの、真のプラズマ密度は N_i で与えられると考えて良い。一方、電子電流による N_e は磁場のために真の値よりも小さく見積られる。

磁場中におけるプローブ特性を完全に扱った理論は現在のところ存在しない。[†] 式4.4で与えられる電子の磁場に対する拡散定数の差だけでプローブに集められる電子電流を評価すると、今の実験条件では $\omega_{ce}\tau$ の値は 10^3 くらいで (このことは § 4.2.2で示される)、従って N_e/N_i の比は 10^{-6} くらいにならなければならない。また、 N_e/N_i の比は ω_{ce} を通じて磁場の関数であると同時に、 τ を通じて圧力の関数でもある。図4-5に、磁場に垂直に置かれた平板プローブで得られた Ar プラズマ中での N_e/N_i の比を圧力に対して示してある。プローブ位置は $z=42$ mm で、この位置では磁場の強さは 220 G である。この図で示されるように、 N_e/N_i の比の値はほぼ 0.1 くらいのオーダーで、式4.4で与えられる比よりはるかに大きい。また明確な圧力依存性もない (わずかに圧力とともに増加しているだけである)。

プローブに集められる電子電流の磁場による減少分は式4.4で見積った値よりもはるかに少ないことは良く知られている。磁場中のプローブ特性を扱った理論はこ

[†] 統計熱力学の基本原理由れば、古典的には磁場は荷電粒子に対していかなる熱平衡状態も変えないはずである。¹¹⁹ 現実にはプローブ特性に磁場の影響が現れるのは、第一に対象とするプラズマ自身が真の熱平衡状態にないこと、及びたとえプラズマが熱平衡状態であったとしても、プローブ測定では電流を流すので、少なくともシース付近では熱平衡ではありえないからである。

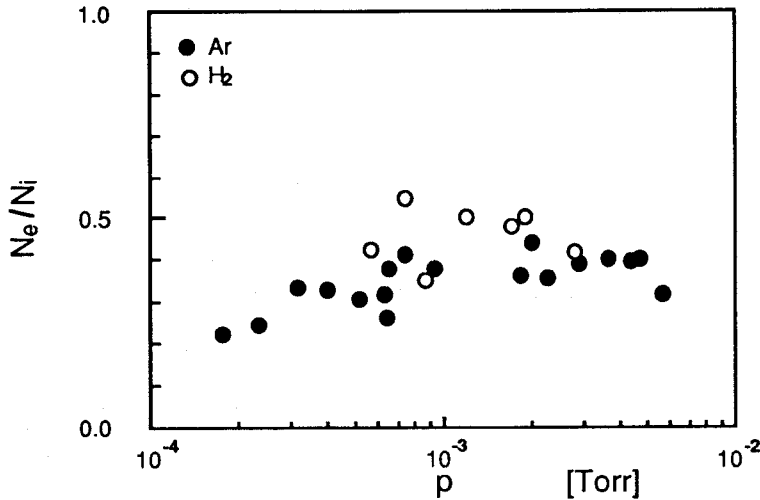


図4-5 磁場に垂直に置かれた平板プローブより得られた、電子飽和電流とイオン飽和電流から求まるプラズマ密度の比 N_e/N_i 。圧力の関数として示している。プローブ位置での磁場の強さは 220 G。

れを説明できるものでなければならない。一方向だけの電子の拡散だけを考えたときは式4.4で良いが、有限サイズのプローブの周りでは有限サイズのシース中での運動を考える必要がある。たとえ磁場に垂直に置かれた平板であっても、それが有限サイズである限りそのシース中では磁場に垂直な成分を持つ運動がある。この効果は、プローブを中心に電子が拡散できる領域として、磁場と垂直方向には r_L の、平行方向には電子の平均自由行程 λ_e のくらいの幅を持つ楕円形を考え、その拡散領域の周りでの電荷の保存により考慮できる。Bohm らはこの考えにより最初に磁場中の電子電流を評価し、以後の磁場中の電子電流の理論の基礎を築いた。¹²⁰ 磁場効果の取り扱いの難しさは、電子の垂直方向の実効的平均自由行程を λ_e から r_L へと非常に短くしたため、かえって衝突が非常に少ない場合でさえも衝突過程の詳細がプローブ特性に影響を与えることである。

Chen は Bohm らの考えを定式化し、磁場中の電子電流として適当な近似により、

$$I = \frac{n_0 v_e A_p}{4} \frac{4}{3} \frac{\lambda_e}{r_p} \sqrt{\alpha} \quad (4.9)$$

を導いている。¹²¹ ここに $\alpha = D_{\perp} / D_{\parallel} = (\omega_{ce} \tau)^{-2}$ である。この式によると、強磁場の条件では電子電流の磁場による減少分は、 $(\omega_{ce} \tau)^{-2}$ でなく $(\omega_{ce} \tau)^{-1}$ で見積もられるこ

とがわかる。Bickerton と Engel は、 $\lambda_D \ll r_L$ の場合、磁場に垂直方向におかれたプローブ面に集められる電子電流密度は

$$j_e = \frac{en}{4} \left(\frac{8kT_e}{\pi m} \right)^{1/2} \left[\frac{8 + (\omega_{ce}\tau)^2 \{1 - \exp(-2\pi/\omega_{ce}\tau)\}}{2[4 + (\omega_{ce}\tau)^2]} \right] \quad (4.10)$$

で与えられることを示した。¹²² この式に従うと、 $\omega_{ce}\tau \gg 1$ ではやはり磁場による電子電流の減少分は $(\omega_{ce}\tau)^{-1}$ で与えられ、式 4.4 で評価される値よりも大きくなる。だが実験との差は相変わらず大きい。

Bickerton と Engel の仕事ではシース端での密度は評価されていないが、Dote ら¹²³ や Swift¹²⁴ は、Bohm らの考えを具体的に半径 r_p の円板及び円柱プローブに当てはめて計算している。Dote らに従うと、有限サイズのプローブでは電子電流の式の中で $\omega_{ce}\tau$ ($\sim 1/p$) の補正因子だけでなく r_p/λ_e ($\sim p$) の補正因子も付け加わる。その結果、プローブ電場が全プラズマ領域に浸透するという近似の下で、電子電流は圧力には依存しないことが導かれる。この近似の下では Dote らは、磁場に垂直及び平行に置かれた円板プローブに流れる電子電流 (I_{\parallel} と I_{\perp})、および磁場に平行に軸を置いた円柱プローブが集める電子電流 I_{cyl} に対して、

$$I_{\parallel}/I_0 \sim (r_L/r_p) (8/\pi), \quad (4.11a)$$

$$I_{\perp}/I_0 \sim (r_L/r_p) (4/\log(4\omega_{ce}\tau)), \quad (4.11b)$$

$$I_{cyl}/I_0 \sim (r_L/r_p) (2/\pi), \quad (4.11c)$$

の式を導いている。これらの式から、 I_{\parallel} と I_{\perp} の比を求めてみると、

$$I_{\perp}/I_{\parallel} \sim \pi/2 \log(4\omega_{ce}\tau), \quad (4.12)$$

となる。すなわち、 I_{\parallel} と I_{\perp} の比には磁場はその対数としてだけ関係するので、その磁場依存性は弱いことが示される。 $\omega_{ce}\tau = 10^3$ に対しては式 4.12 は I_{\perp}/I_{\parallel} の比として 0.44 を与えるので、図 4-3 や 4-4 における I_{\perp} と I_{\parallel} との違いとオーダーで一致していることがわかる。

また、磁場中での電子電流の減少分については、Dote らは Ar プラズマの例で円柱プローブでは 220 G の磁場強度で N_e/N_i の値として約 0.3 を得ている (文献 123 の図 8 参照)。式 4.11 によると、 I_{\parallel} と I_{cyl} は同じ磁場依存性を持つので、この円柱プローブで得られた N_e/N_i の比は、そのまま本研究における磁場に垂直におかれた

平板プローブによって得られた N_e/N_i の比と比較することができる。図4-5から N_e/N_i の比は圧力に関係なく大体0.3くらいであることがわかり、Doteらの結果と一致している。

さらに、Doteらによると電子電流に対する磁場の効果には低磁場側にしきい値があり、それよりも低い磁場では磁場の影響はなくなる。そのしきい値 $(\omega_{ce}\tau)_c$ は λ_e/r_p の関数である。今の実験の場合は $\lambda_e/r_p \sim 10^3$ であるので、 $(\omega_{ce}\tau)_c$ としては 2×10^2 と見積もられる(文献123の図15参照)。これは本研究での条件は十分磁場が影響を与え得る範囲であることを示している。

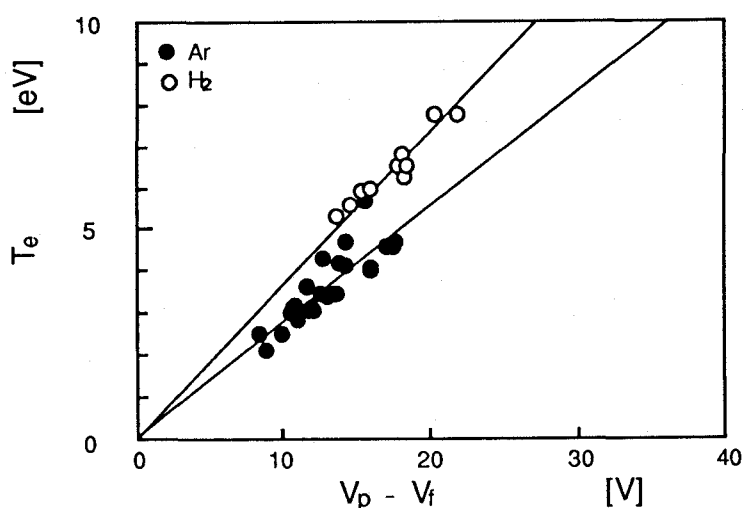


図4-6 磁場に垂直に置かれた平板プローブより求められた、電子温度 T_e と、プラズマ電位 $V_p - V_f$ との関係。

電子温度とプラズマ電位の関係

磁場中では前述したように電子電流が小さくなるし、電子減速領域でも低エネルギー側ほど電子電流は大きく減少させられる。そのため信頼できる電子減速領域が狭められ、それだけ電子温度測定の精度が落ちる。そこで得られた電子温度はプラズマ電位との相関を取るにより値の妥当性をチェックした。 T_e と $V_p - V_f$ の間には磁場のないとき式2.2の関係がある。図4-6は本研究で様々な条件で得られた T_e の値と $V_p - V_f$ の間の関係を示したものである。図より、ほぼ T_e と $V_p - V_f$ の間に直線関係があることがわかる。

表4-1 比 $(V_p - V_f)/kT_e$ の値。比較のため計算値も示す。

gas	M_i [a.u.]	Calculated	Experimental
H ₂	2	3.69	2.9
He	4	4.03	3.0
Ne	20	4.84	3.4
Ar	40	5.18	3.7

この直線の傾きから式2.2の比例定数を割りだし、計算値と比較してみる。表4-1にH₂、He、Ne、Arについての結果をまとめてある。但し、H₂プラズマについてはイオンの質量数を2としている。実験で求められた $(V_p - V_f)/kT_e$ の比は理論どおりイオン質量の順に大きくなっていることがわかる。

しかし、 $(V_p - V_f)/kT_e$ の値はどのガスでも計算値よりもおよそ1くらい小さい。これは定性的には電子電流に対する磁場の影響から説明できる。式2.2は V_f で電子電流とイオン電流が等しくなる条件より導かれるものである。値としては、 $(V_p - V_f)/kT_e$ はほぼ電子とイオンの飽和電流の比の対数 $\ln(I_{es}/I_{is})$ で与えられる。前節で見た通り、電子電流は本実験の磁場強度では、磁場がないときに比べて30~50%くらい減少する。従って、 $\ln(I_{es}/I_{is})$ の値ではおよそ1くらい減少することになり、実験での減少を説明することができる。

前節で議論されてきたところでは、プローブ電圧に対する条件としてイオンは全て反射されるほど高く、かつプローブ周辺の電子のエネルギー分布を変えるほどには高くないという条件が仮定されている。つまり式4.9から4.12までは、プローブ電圧がプラズマ電位近傍でのみ成立する。従って、ここで議論しているような浮遊電位程度の、電子にとって大きな減速電圧でもそのような議論が成立している保証はない。もっと広いエネルギー範囲での磁場中のプローブ特性は現在でも活発に研究が行われている分野である。 $r_L, d_s \ll r_p$ の場合には Sanmartin によって理論解析が行われた。¹²⁵ 一方、Laframboise と Rubinstein はそれとは相補的な条件での電位分布の理論解析を行なった。¹²⁶⁻¹²⁸ また磁場中のプローブ特性の実験的研究は、Dote と Sugawara¹²⁹ や Dote と Amemiya¹³⁰ などによって行なわれている。

このように磁場中のプローブ理論は、近年発展をしてきているものであるが、それは非常に複雑である。理論が精密になればなるほど、それらの理論が成立する前

提条件が厳しくなり、ここでの実験精度がこれらの理論と比較できるほどのものであるかが問題となる。本研究では研究の目的から見て、これ以上の比較議論は行わない。

§ 4. 1. 3 プローブ特性のまとめ

プローブ理論は以上に述べられたように非常に複雑であるにもかかわらず、プロセス応用としての本研究レベルでは、全体として（特に thin sheath の条件が成立しているときは）一番簡単なプローブ理論による解析で十分であるといえる。すなわち、電子温度は通常どおり $\ln I-V$ の傾きから求める。電子飽和領域に対しては、それが磁場中でも定義できるものとして式 4.2 を適用する。イオン電流に対しても、それは飽和するものと考え式 4.5 を適用する。複雑な数値計算をしなくても済むという簡便さは、特にプロセスモニターの応用にとって重要である。

電子温度とプラズマ電位との間の相関は良く、磁場の存在はプラズマ電位を小さくするように働く。プラズマ密度に対しては、式 4.5 による N_i を用いれば良い。さらに、相対的な変化だけを見るのであれば、磁場によって値が少し（1桁くらい）減少することを念頭に置きさえすれば、 N_e によって評価しても差し支えない。

磁場中のプローブ特性を詳しく調べると、プラズマ電位付近での特性、特に電子飽和電流の減少はだいたい Dote の理論に合うことがわかったが、測定プローブ電圧全体での磁場の影響については良くわかっていない。

プロセスモニター用としてのプローブ測定の問題は、ここで議論した問題以外に反応性ガスの使用、及びそれによる膜の堆積等の問題があるが¹³¹、本研究では、主に希ガスを診断対象とすることで、これらの問題を避ける。

§ 4. 2 プローブによるプラズマ診断の結果

§ 4. 2. 1 プラズマパラメータの動作条件依存性

ECR プラズマ装置の反応領域における様々の動作条件に対するプラズマパラメータの測定結果を以下に示す。

プラズマパラメータの空間分布

先ず反応領域内でのプラズマパラメータの z -軸上の空間分布を調べる。図 4-7 に、Ar と H₂ プラズマに対する反応領域内での電子温度 T_e 、プラズマ密度 N_e 及び

N_i の空間分布を示す。どのパラメータも、反応領域内で z とともにわずかに減少している。しかし電子温度の変化分は 10% 以下くらいで、以下の議論で反応領域での電子温度を一定値に考えても良いことがわかる。

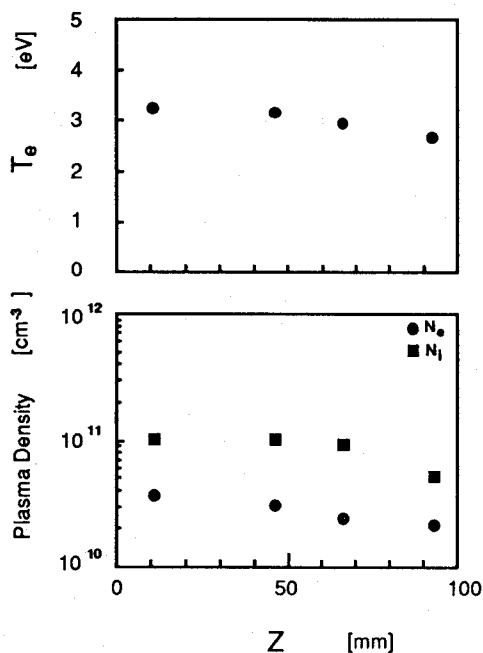


図 4-7 反応領域における、Ar と H₂ プラズマの T_e 、 N_e 、 N_i の空間分布。
 $p = 7.7 \times 10^{-4}$ Torr、マイクロ波パワー 300 W。円柱プローブを使用。

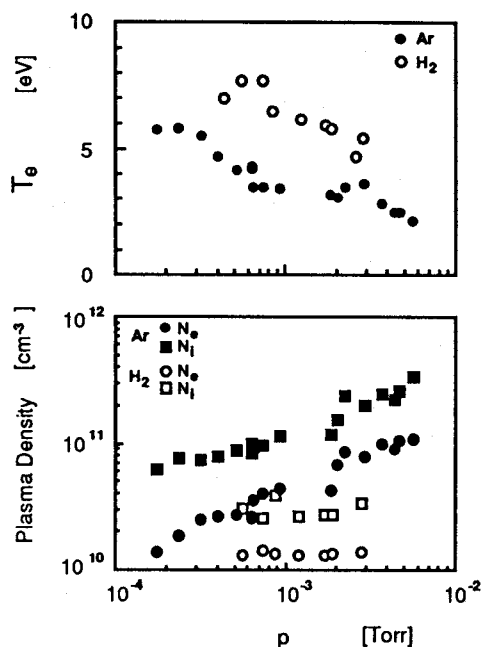


図 4-8 Ar と H₂ プラズマの T_e 、 N_e 、 N_i の圧力依存性。マイクロ波パワー 300 W、 $z = 42$ mm。

もちろんこの一様性はあくまで反応領域内のことである。一般には、プロセス用の装置であっても、ECR 共鳴点ではプラズマの密度及び電子温は著しく不均一な分布をしている。例えば Sakamoto¹³² や Miyake ら¹³³ によると、どちらも本研究における装置と少し違うが、ミラー磁場の中では電子温度はその外でのものより約 2 倍くらい高いことを示している。

一旦プラズマができてしまうと、第三章で述べたようにマイクロ波導入口から見て遠いところでのプラズマは、その中にもはやマイクロ波は存在せず静的なグロー

プラズマと見てよい。

以下、プローブ位置は $z = 42 \text{ mm}$ に固定する。

圧力依存性

図4-8に、ArとH₂プラズマに対する反応領域内の電子温度 T_e 、プラズマ密度 N_e 及び N_i の圧力依存性を示す。電子温度は圧力が減少するに従い増加している。一方、プラズマ密度は圧力の減少に伴い減少する傾向にあるが、H₂ に関しては測定範囲内でほとんど一定である。しかしながら H₂ プラズマに関しては、イオン種の存在形態が圧力範囲で大きく異ってくるので^{21, 134}、用いた圧力に関係なく H₂⁺ を唯一のイオン種としたことに問題があるかも知れない。

プラズマ密度は、 N_i で評価すると、Arで臨界密度 $n_c (7.46 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3})$ を上回っている。しかし、第三章で述べたように実際には ω_p 以下の周波数でも伝播するモードは存在するし、マイクロ波導入口側でのプラズマ密度と電磁場の不均一分布のため、プラズマ密度が臨界密度を越えたかどうかはそれほど重要な意味はない。

一般に、ECRプラズマは高電離のプラズマ発生装置として知られている。制御核融合研究用や多価イオン発生源用のECRプラズマ装置では、中性原子密度の数10倍から数100倍くらいもの電子密度を有するものがある。¹⁸ 本実験の場合、 10^{-3} Torr の圧力で臨界密度のプラズマができていたとすると、その電離度は0.2%となる。長距離クーロン相互作用が支配的になるいわゆる完全電離プラズマと呼ばれるものは、電離度 α が臨界値 α_c よりも非常に大きいときに成立する。すなわち、電子-中性原子間衝突断面積 σ_{eA} を cm^2 、 T_e を eV で表して、

$$\alpha \gg \alpha_c = 1.73 \times 10^{12} \sigma_{eA} T_e^2, \quad (4.13)$$

である。¹³⁵ $\sigma_{eA} = 6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 、 $T_e = 3.5 \text{ eV}$ とすると、 $\alpha_c = 0.013$ になる。それゆえ、プロセス用ECRプラズマは完全電離プラズマとはいえない。このようなプロセス用ECRプラズマと制御核融合研究用のものとの電子温度の差異については § 4.3.3 で議論する。

プロセスプラズマにおける電子温度は、基本的に荷電粒子の生成損失の釣り合いで決められる。電子温度の圧力依存性はこの点より説明できるので、次節で詳しく議論する。

パワー依存性

図4-9に、ArとH₂プラズマに対する電子温度 T_e 、プラズマ密度 N_e 及び N_i のマイクロ波入力パワー依存性を示す。どのパラメータも入力パワーの増加に伴い増加している。

荷電粒子の粒子数についての生成損失の釣り合いが電子温度を決めるが、電子に対して電場から得るエネルギーと損失エネルギーの釣り合いはプラズマ密度を決める。プラズマ中の単位体積当りのエネルギー釣り合いは、

$$jE = n_e v_c (2m/M_i) e \bar{u} + n_e v_c f_{ex} e V_{ex} + n_e v_c f_i e V_i + S, \quad (4.14)$$

である。ここに、 f_{ex} 、 f_i はそれぞれ励起、電離確率で、 V_i はイオン化電位、 V_{ex} は励起電位、 $e \bar{u}$ は電子の平均エネルギーで kT_e とすれば良い。 S はその体積要素から流失するエネルギー流である。

しかしながら、この実験で求めたパワーとは空洞共振器前の導波管内のマイクロ波のパワーであり、必ずしも式4.14でいうところの正味電子に蓄えられたエネルギーと等しくない。§3.1.2の脚注で述べられたように、入射エネルギーの一部は直接金属容器の加熱に費やされている。本研究で用いられているパワーメータはあくまでプロセスのモニター用くらいの意味しかないので、この実験値からだけでパワー釣り合いの式を議論するのは困難であるが、他の実験例を参考にしながら、入射パワーのうち、どのようなエネルギー損失過程にどれくらい費やされるかオーダーを評価してみる。

SakamotoはHeガスを用いたECRプラズマ（ここでの装置と少し違うタイプであるが）でのパワー損失実験の結果、入射マイクロ波パワーの約70%がプラズマに吸収されていることを報告している。¹³⁶ それからみて本研究で用いた装置でも同じくらいの入射パワー効率を持つものと仮定しよう。

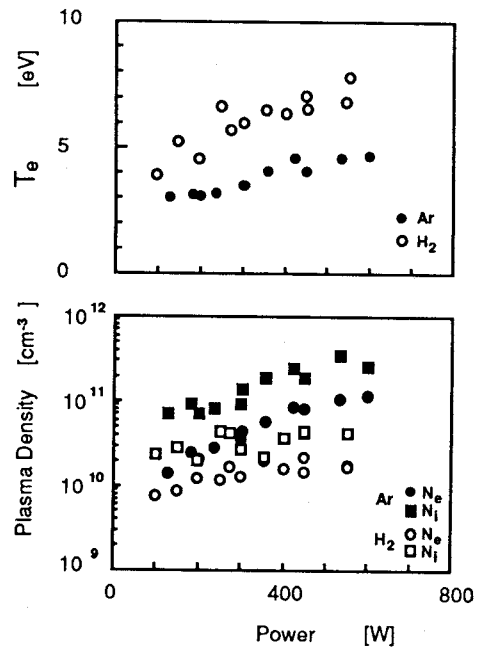


図4-9 ArとH₂プラズマの T_e 、 N_e 、 N_i のマイクロ波入力パワー依存性。 $p = 7.7 \times 10^{-4}$ Torr、 $z = 42$ mm。

加えられたマイクロ波パワーは、体積 V の空洞共振器の全体に一樣なプラズマを生じさせると仮定して、式 4.14 を空洞共振器全体に積分すると、電子に蓄えられた入力パワー P_{in} は、電子の全損失エネルギー P_{loss} と釣り合う。 P_{loss} は弾性衝突によるエネルギー損失 (P_{el})、励起による損失 (P_{ex})、電離による損失 (P_{ion})、及び壁への損失エネルギー (P_{wall}) の和である。従って電子に関するエネルギーの釣り合いは、

$$P_{in} = P_{loss} = P_{el} + P_{ex} + P_{ion} + P_{wall}, \quad (4.15)$$

と表される。

以下、ここでの代表的な動作条件の下でそれぞれの損失エネルギー分を数値的に評価する。Ar プラズマを例に取ると、 $p = 7.5 \times 10^{-4}$ Torr、 $P_{in} = 300$ W の条件で、反応領域では $T_e = 3.5$ eV、 $n = 10^{11}$ cm $^{-3}$ の実験結果を得ている。そこで他の文献を参考にして¹³³、空洞共振器内では電子温度、密度ともこの 2 倍の値だとしてみる。このときの電子の衝突頻度は $\nu_c = 2.7 \times 10^6$ s $^{-1}$ となる。 V として空洞共振器全体の体積 6.2×10^3 cm 3 を用いる。

これより弾性衝突によるエネルギー損失 $P_{el} = n_e \nu_c (2m/M_i) e \bar{u} V$ は 0.1 W となり、 P_{in} と比較して無視できる。

電離による損失、 $P_{ion} = n_e \nu_c f_i e V_i V$ の評価では、電離頻度 $\nu_i = \nu_c f_i$ が問題になるが、それは後に述べる式 4.21 により $T_e = 7$ eV に対し $\nu_i = 2.2 \times 10^4$ s $^{-1}$ と見積もられる。すなわち $f_i = 8.1 \times 10^{-3}$ である。Ar のイオン化電位 $V_i = 15.8$ V に対して $P_{ion} = 68$ W となる。つまり、電離のためのエネルギーは入射パワーのおよそ 1/4 が使われていることになる。

励起による損失 P_{ex} は f_{ex} がわからないため評価できないが、一般には f_i よりも 1 桁くらい大きいと考えられているので、ほぼ P_{in} と比較できるくらいの大きさ (数 100 W のオーダー) と推定される。Sakamoto の前出の論文では、 $p = 7 \times 10^{-4}$ Torr では主なパワー損失は He 原子からの発光損失であるとしているが、このことはここでのオーダー評価と整合性がある。

壁への損失エネルギー P_{wall} は空洞共振器底面 (底面積 A) への両極性拡散が支配的な機構だとして求めてみる。両極性拡散定数 D_a は、イオン温度が無視できるとして、

$$D_a = (kT_e/e) \mu_i, \quad (4.16)$$

で与えられる。イオンの移動度を中性原子のものと仮定して[†]、 $D_a = 4.8 \times 10^7$ cm²/sを得る。その結果、 $P_{\text{wall}} = AkT_e D_a (dn/dz) = (314)(1.1 \times 10^{-18})(4.8 \times 10^7)(1 \times 10^{11})/10 = 168$ Wと見積もられる。水素プラズマではこの値はもっと大きくなる。

結局、電子に蓄えられた入力パワーの多くは励起に使われ、残りが壁への拡散損失と電離に使われていると推定される。

§ 4. 2. 2 プラズマに関係した特性長及び特性時間

前節までに求めたプラズマパラメータの値を用いて、プラズマを特性付ける様々の物理量を求め比較することができる。¹⁰⁰

まず、プラズマの基本的特性の一つであるデバイ長 λ_D は、

$$\lambda_D = (kT_e / 4\pi n e^2)^{1/2}, \quad (4.17)$$

で与えられる。プラズマ中では多様な衝突が起きているが、代表的には、中性原子-中性原子間、電子-中性原子間、電子-電子間を考えれば良いだろう。X種とY種の間での衝突頻度を ν_{XY} とし、平均自由行程を λ_{XY} とする。ターゲットが中性原子であるときは、 n_0 は中性原子密度とし、 $\nu_{XY} = n_0 \sigma v$ で与えられる。ここに v は衝突する粒子が電子の場合 $(8kT_e / \pi m)^{1/2}$ で与えられる。Ar の場合、 p を Torr 単位で表すと中性原子-中性原子間衝突は $\nu_{AA} = 4.65 \times 10^6 p$ となる。電子-中性原子間衝突は $\nu_{eA} = 1.29 \times 10^9 p (T_e [\text{eV}])^{1/2}$ で与えられる。ここに σ_{eA} は単純に $\sigma_{AA}/4\sqrt{2}$ として計算した。

電子-電子間では Spitzer による式

$$\nu_{ee} = 8 \times 0.714 \pi n e^4 \ln \Lambda / m^{1/2} (3kT_e)^{3/2} = 3 \times 10^{-6} n \ln \Lambda / T_e [\text{eV}]^{3/2}, \quad (4.18)$$

によって見積もることができる。¹³⁸ ここに Λ は平均的な衝突パラメータ r_0 とデバイ長の比 λ_D / r_0 で表されるもので、電子温度には弱くしか依存しない。ここでのプラズマパラメータに対してはほぼ 10 くらいの定数と考えてよい。その他、イオン-電子間に対しては、 $\nu_{ei} = Z^2 \nu_{ee} / 2$ で評価される。イオンどうしの衝突は $\nu_{ii} = Z^4 (m/M_i)^{1/2} (T_e / T_i)^{3/2} \nu_{ee}$ で与えられるが、これによると一価の Ar イオンに対して ν_{ii} は ν_{ee} とほぼ同程度の値を与える。

図 4-10 に、Ar の場合 T_e と N_i の実験値から求めた各種パラメータを圧力の関数

[†] 実際にはイオンの移動度はここで与えた値よりいくらか小さいので、この P_{wall} の値は過大評価であろう。同じ中性原子中でも、中性原子よりもイオンの移動度が小さくなるのは、イオンが中性原子中を運動するとき、単なる衝突以外に、イオンの周りの中性原子を分極させその分極化した原子をひきずるためと考えられている。¹³⁷

として示してある。比較は長さの次元の上でも、時間の次元の上でも表すことができ、両者はほぼ等価とみなすことができる。この図より、電子の平均自由行程は中性粒子との衝突によって支配されることがわかる。電子の衝突の相手の粒子数が中性原子と電子では 10^{-2} から 10^{-3} くらい違うのに対し、 λ_{ee} が λ_{eA} の差は 10^{-1} くらいと小さくなっている。 σ_{eA} の評価には、電子のエネルギーが $< 1 \text{ eV}$ と低いときは、これまで述べてきた電子の粒子像がくずれ、いわゆる Ramsauer-Townsend 効果を考慮しなければならない。¹³⁹

次に、このプラズマが理想的な無衝突プラズマであるかどうかを見る。電離気体の振舞いが主に電磁的相互作用で支配される条件は、 $\lambda \gg \lambda_D$ (あるいは等価的に $\omega_p \tau \gg 1$) である。電子の平均自由行程で一番短いものは λ_{eA} であるので、 λ_{eA} と λ_D を比較すれば十分であるが、図で示されるように実験範囲内で無衝突プラズマの条件が良く成立していることがわかる。

シースのサイズとプローブ径を比較するとどのプローブ近似を用いるべきかがわかる。一般にシースの厚さ d_s は λ_D で代表されるが、プローブ測定では電圧がかかっているためプローブ電圧とともに変わってくる。特にイオンシースに関しては § 4.1.1 で述べたようにシース領域を定義するときある種の困難さがある。しかしここではイオンシースに関してはイオン電流密度 j が簡単な Child-Langmuir 則¹⁴⁰

$$j = \frac{(2e)^{1/2} V^{3/2}}{M_i 9\pi d_s^2}, \quad (4.19)$$

に従うとして、式 4.5 と連立して求めれば十分である。この考えに従えば、ここで

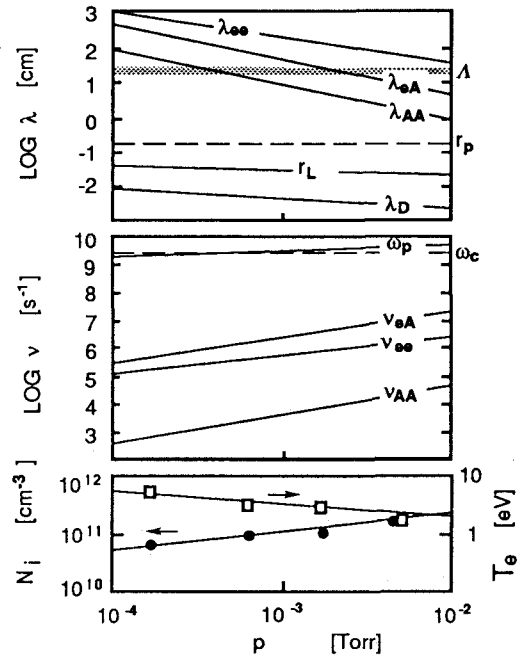


図 4-10 Ar に対する実験値 T_e , N_i から求めた衝突変数と ω_p , λ_D , r_p , r_L , Λ の比較。

の実験で行った範囲内のプローブ電圧では、 d_s は λ_D の数倍程度と見積もられる。これは、Bernstein と Rabinowitz によるもっと厳密な理論によって得られる結論と定性的には同じである。¹¹⁴ 従って、図より、必ずしも十分という訳ではないが thin sheath の条件 $r_p \gg d_s$ は成立していることがわかる。

また、さらにこの図には $B = 220 \text{ G}$ のときのラーマー半径も示されている。図より、 $r_L \ll \lambda_e$ (または等価的に $\omega_{ce}\tau \gg 1$) が成り立ち、磁場は明かに電子の運動に影響する。すなわち、このプラズマは磁化プラズマとみなせる。またプローブ特性に関しては、図から $\lambda_D < r_L < r_p$ であることがわかる。 $r_L < r_p$ が成り立つということは磁場がプローブ特性に十分影響することを示している。

§ 4. 2. 3 プローブ測定結果のまとめ

プローブにより ECR プラズマ装置の反応領域の電子温度、プラズマ密度を測定した。反応領域ではプラズマはほぼ準静的なグロープラズマとみなして良いことがわかった。それゆえ、この領域のプラズマを単一の電子温度によって記述することは十分意味のあることである。電子温度とプラズマ密度の圧力、マイクロ波パワー依存性が調べられた。

マイクロ波の入力パワーの多くは励起に使われ、残りが壁への拡散損失とイオン化に使われていると推定される。

得られたプラズマパラメータを用いて、このプラズマの特徴を述べるができる。電子の衝突で支配的なものは、中性原子との衝突である。プラズマは無衝突性 ($\omega_p\tau \gg 1$) の、磁化プラズマ ($\omega_{ce}\tau \gg 1$) である。プローブ特性に関しては、thin sheath の条件 ($r_p \gg d_s$) が成り立ち、磁場の影響を十分受ける ($r_p > r_L$)。

§ 4. 3 電子温度

§ 4. 3. 1 電子温度のガス圧力依存性

前節で反応領域の電子温度は圧力の減少とともに増加することを見てきた。これは他のガスでも同じで、図 4-11 から 4-13 に He、Ne、Ar の電子温度の圧力依存性を示す。いずれも圧力の減少に伴い T_e は増加している。反応領域内のプラズマは静的なグロープラズマとみなして良いことがわかったので、この電子温度の圧力依存性をグロープラズマの陽光柱理論に基づいて考察する。¹⁰⁰

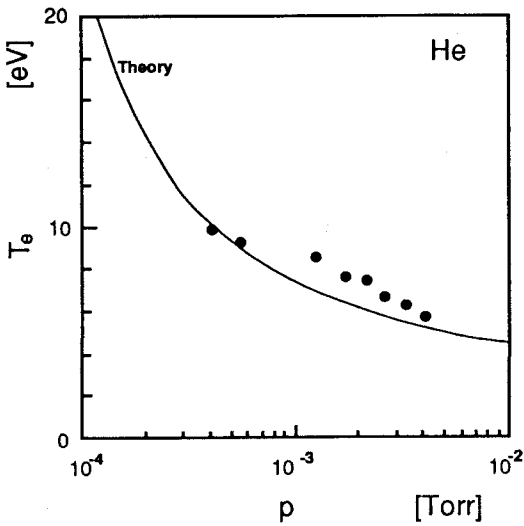


図4-11 Heの電子温度 T_e の圧力依存性。

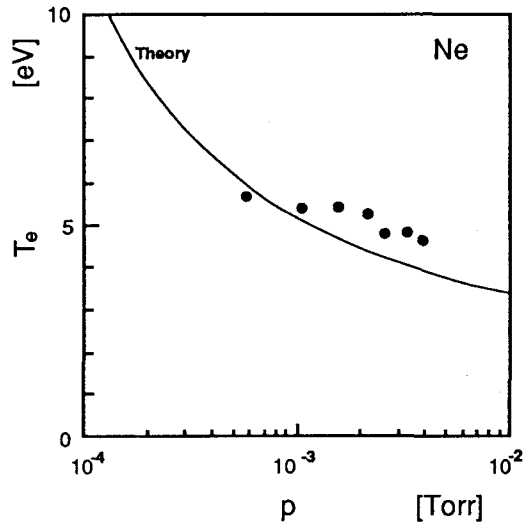


図4-12 Neの電子温度 T_e の圧力依存性。

グロープラズマの陽光柱における電子温度の理論は古くから研究され、現在でも多くの研究がなされている。^{122, 141-146} しかしながらそれらの研究はいずれも、本質的に Schottky¹⁴¹、及び Tonks と Langmuir¹⁴² の理論に基づいている。両者はお互い相補的な関係にあるので、ここではどちらのモデルに近いかという観点から議論する。それらの理論は、どちらもプロセス用プラズマのように弱電離プラズマでは、式3.5で与えられるように電子温度は荷電粒子の生成損失の釣り合いによって決められるということに基づく。

式3.5でのイオン発生項はどちらのモデルでも同じで、一電子当たりの平均イオンの生成率 ν_i は、

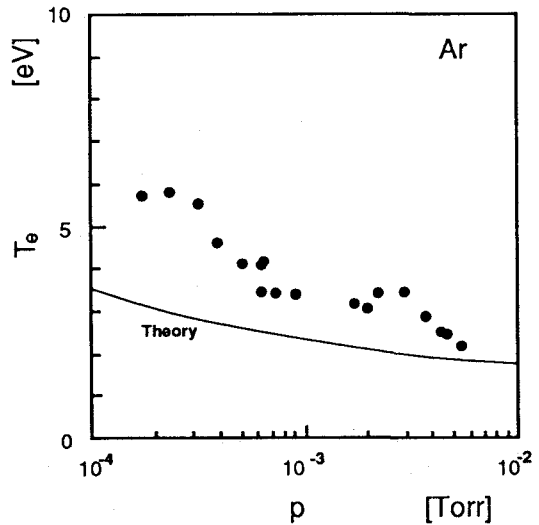


図4-13 Arの電子温度 T_e の圧力依存性。

$$v_i = \frac{1}{n} \int_{eV_i}^{\infty} N_0 \sigma_i(E) v(E) n(E) dE \quad (4.20)$$

で与えられる。電子のエネルギー分布 $n(E)$ として Maxwell 分布を仮定する。また電離断面積のエネルギー依存性 $\sigma_i(E)$ をイオン化しきい値の付近でエネルギーに対して線形と仮定する。すなわち $\sigma_i(E)N_0 = ap(V-V_i)$ で、ここに a は電離断面積の初期勾配である。その仮定の下で式 4.20 の積分を実行して

$$v_i = 2\sqrt{\frac{2}{\pi}} apV_i \left(\frac{kT_e}{m}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{eV_i}{kT_e}\right), \quad (4.21)$$

を得る。

一方式 3.5 における損失項で両モデルの差が現れる。高圧側では、損失過程として拡散が支配的である (Schottky の両極性拡散モデル)。拡散定数として両極性拡散定数 D_a を考え、半径 R の無限長円筒プラズマでは、

$$(2.4/R)^2 D_a = (2.4/R)^2 \mu_i (kT_e/e), \quad (4.22)$$

で与えられる。ここに μ_i はイオンの移動度で圧力に反比例する。また低圧側の場合は、損失過程として壁への衝突が支配的である (Tonks-Langmuir の自由落下モデル)。荷電粒子は速度 $(2kT_e/M_i)^{1/2}$ で R の距離を衝突なしに自由に運動すると考え、毎秒当たりの損失率は

$$0.77 (2kT_e/M_i)^{1/2}/R, \quad (4.23)$$

で与えられ、圧力に関係しない。ここに数値係数は考えている系の幾何形状によって決るもので、この値は Bickerton によっている。¹²²

式 4.21 から 4.23 までをまとめると、弱い電子温度依存項を無視して、結局

$$(p\Lambda)^y = \text{const} \exp(eV_i/kT_e), \quad (4.24)$$

を得る。どちらのモデルによっても、電子温度は圧力の減少とともに増加するが、増加の仕方が異なる。高圧では指数 y は 2 (Schottky の両極性拡散領域)、低圧では 1 (Tonks-Langmuir の自由落下領域) となる。今の実験範囲は、図 3-1 で示されたように、ちょうど両極限の中間に位置しているので、 y は 1 と 2 の間くらいであることが予測される。

式 4.24 に当てはまるかどうかを見るため、He、Ne、Ar について得られた電子温度を、 $\ln p$ 対 $1/T_e$ の形にプロットすると図 4-14 のようになる。図からわかる通

り、ほぼ $\ln p$ 対 $1/T_e$ は線形になっていて式 4.24 が成り立っていることがわかる。直線の傾きは指数 y の値を与え、それはほぼ 1 に近く、従って電子温度は Tonks-Langmuir のモデルに近いことがわかる。

しかし、式 4.24 には適用限界がある。たいていのガスは電子のエネルギー損失過程として電離過程以外に様々の励起過程を持っている。これは希ガスのように比較的単純なものでもそうである。例えば Ar では 15.8 eV のイオン化準位の下に、11.56 eV の準安定状態が存在することが知られている。また、途中励起状態を経て電離する多段階電離、準安定状態の原子が他の中性原子を電離する Penning 電離過程などが知られている。[†] 分子の振動励起でさえも放電過程に重大な影響を及ぼすと考えられている。^{††} 従って、式 4.24 に基づく y の値の実験精度はあまり良くない。

しかし、今の動作圧力範囲で、Tonks-Langmuir のモデルにより近似できることは他の実験報告からも支持される。Mickle と Hatanaka は ECR プラズマで、NO を用いたガス滴定により解離原子 N の生成効率 N/N_2 を測定した。¹⁴⁸ その結果、 $p = 0.015$ Torr を境に両極性拡散領域から自由落下領域へ遷移していることを見いだしている。さらに彼らは、共鳴点と非共鳴点では生成効率で多少の違いがあるが、それでもその圧力依存性はほとんど同じであることも述べている。つまり、プロセス用の場合は ECR プラズマは、共鳴点であっても定性的にはグロープラズマの陽光柱の理論

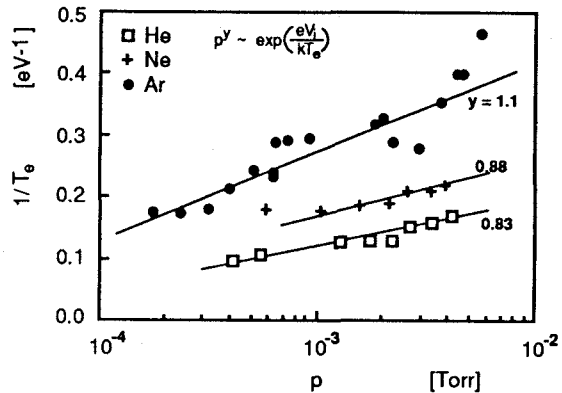


図 4-14 圧力の対数と電子温度 T_e の逆数の関係。

[†] 特に、Penning 電離過程は放電の相似則から許される過程であるので⁸⁸、場合によっては放電の支配的機構となり得る。実際、Coburn と Kay はいくつかのスバタリングターゲットと希ガスの組み合わせに対してこの効果を実証している。¹⁴⁷

^{††} Capitelli らの N_2 ガスの RF 放電のシミュレーションでこのことが示されている。⁶⁰ また、Kushner の SiH_4 プラズマのシミュレーションでは放電電力の多くの部分が SiH_4 分子の振動励起に消費されていることが示されている。⁶³

の枠内で理解できるということである。

ここで、Tonks-Langmuir のモデルが成り立っているとして、具体的に電子温度を理論的に計算してみる。式 4-21 と 4-23 を等しいと置き、 p を Torr で、 M_i を a.u. 単位で、 R を cm で表すと、

$$\exp(eV_i/kT_e) = 83.5 aV_i (M_i)^{1/2} pR, \quad (4.25)$$

となる。ここで R の値が問題になるが、ここでは取りあえずそれをプラズマの軸方向の長さの半分 150 cm を取る（この仮定は次節で論じられる）。

He、Ne、Ar に対して電子温度を圧力の関数として求めた結果を図 4-11 から 4-13 に実線で示してある。用いた各気体についてのパラメータをまとめて表 4-2 に示す。¹⁴⁹ ほぼ各気体とも計算値は実験値の傾向と合っている。

表 4-2 計算に用いたパラメータ。 V_i と a の値は文献 149 による。

gas	M_i [a.u.]	V_i [V]	a [cmTorrV]
He	4	24.6	0.046
Ne	20	21.6	0.056
Ar	40	15.8	0.710

表 4-3 希ガスに対する電子温度の比較（eV 単位）。

gas	calculated	experimental
He	7.5	8.6
Ne	5.1	5.6
Ar	2.3	3.6

異種気体間での電子温度の比較は、表 4-3 に 10^{-3} Torr の圧力での各気体の電子温度の計算値と実験値の比較をまとめて示してある。その大きさの順番は計算値も実験値も一致しているが、同じ気体で見ると実験値の方が少し計算値より大きくなっている。この計算値と実験値の差は、一つに計算に用いた R の値の不確かさ（この装置の幾何形状があまり対称性が良いものではないことによる）に原因があるが、特に次に述べる発散磁場の影響が主に効いてくるものと考えられる。

§ 4. 3. 2 発散磁場の電子温度に対する影響

前節では、磁場がないときの電子温度の圧力依存性について議論した。ここでは磁場の存在がこれにどう影響するか考察する。

先ず、軸方向に一様磁場を印加した場合を考える。磁場中のグロー放電における陽光柱プラズマの電子温度は、Bickerton と Engel によって研究された。¹²² 円柱プラズマの軸方向に静磁場をかけた彼らの研究によると、電子温度に対する磁場の影響は、やはり荷電粒子の生成と損失の釣り合いの式 3.5 の中に取り込んで考慮することができる。すなわち磁場の主な効果は電子の拡散を小さくすることである。式でいえば、式 3.8 で示されるように、径方向の実効的な拡散長を長くするのである。拡散長が長くなるということは、プラズマの損失が小さくなるということの意味し、従ってそれと釣り合うべきイオン生成速度は小さくて済む。式 4.21 によればそれだけ小さな電子温度でも良いということになり、結局この場合の磁場の印加は電子温度の減少をもたらす。この論文の図 7 にこの電子温度の磁場依存性がはっきりと示されている。

今の ECR プラズマ装置に対してこの議論を適用すると、さしあたり一様磁場で近似して、 $\omega_{ce}\tau$ は 10^3 くらいの非常に大きな値なので、式 3.8 の右辺で第二項は第一項に比べて無視できる。これは荷電粒子の損失は事実上軸方向のもので決ってくることを意味する。式 4.25 の計算で R を軸方向のものに取ったのはこの理由による。

次に、磁場が一様でない、今の場合のように発散型をしていることの効果を見る。磁場が不均一分布をしているとき、そもそも拡散長という一つのパラメータで磁場の効果を代表させることはできなくなるが、しかし定性的な議論であれば、この場合もその磁場の電子温度に対する影響は、荷電粒子の生成と損失の釣り合いにより考えることができる。つまり、単に磁場が発散形をしていることがプラズマの損失を増加させるか減少させるかを見ればすむ。磁場がこのような形をしているときは、より電子は共振器室から発散する。すなわち荷電粒子の損失を増加させる方向に働く。その結果、電子温度は大きくなる方向へ変化する。

この発散磁場の効果は、Matuoka と Ono 論文の中でも示されている。^{150,151} 彼らの論文の中では、ここでの ECR プラズマ装置とほぼ同等の装置を用い、それにさらに、共鳴用メイン磁場が発散した場所、つまり反応領域に補助磁場を印加してい

る（文献150の図1及び2参照）。補助磁場がよりプラズマを閉じ込める方（ミラー磁場と称されている）にかけると電子温度は低くなり、反対によりプラズマを発散する方向（カスプ磁場）にかけると電子温度は高くなることが示されている。この結果は前述の議論と整合性がある。

ところで、MatuokaとOno論文でいうミラー磁場とは、§4.3.3で議論されたような制御核融合研究で通常使われるプラズマ発生用のミラー磁場とは異なる。後者では、ミラー磁場の中に共鳴点があり、そこでプラズマは生成され、かつ閉じ込められ加熱される。このときのミラー磁場は電子を加熱するために役立つ。それに対し前者では、ミラー磁場は主要なプラズマ発生場所である共鳴点付近から離れていて、そこにはマイクロ波はほとんど伝播してこない。そのためそこではもはやプラズマの加熱は行われず、この場合のミラー磁場は、既に生成されたプラズマの流失を防ぐ役目をするに過ぎない。それゆえこのミラー磁場は電子温度を下げる働きをする。

電子温度のプラズマプロセスにおける役割

これまで、反応室での電子温度が荷電粒子の生成損失の釣り合いで決まるということ述べた。プラズマプロセスにおける電子温度は、化学反応における「温度」（化学反応を支配するもの）とは役割の上で大きく異なっている。

しばしばプラズマプロセスでは、プラズマ中の反応は電子温度で支配されると考えられている。例えば、プラズマ中の電離の程度を直接電子温度と比較したり、あるいは、反応の促進のため電子温度の高いプラズマや放電条件を得るにはどうしたら良いかという議論がされたりする。

これらの議論は結果と原因を取り違えている。これらの議論の多くは、式4.2.1における電子温度の役割のみを過大評価した結果と思われる。この式によると、確かに電子温度が上がるとそれだけ電離が起きる頻度も大きくなる。しかし重要な点は、反応室内の電子温度の例のように、通常のプロセスプラズマでは電子温度は初めから決った量として外部から与えられるパラメータとしては扱えないということである。電子温度は、プラズマ中の反応の原因ではなく、反応の結果なのである。すなわち、式3.5（今の条件の場合は式4.2.4）により反応の結果決められる量なのである。

プラズマという非平衡状態では電子温度は反応の原因というより反応の結果であるという理解の仕方は他のプラズマパラメータでもやはり重要である。§1.3で述

べられたように、初期の頃の α -Si:H 膜の堆積過程の研究で見られた、Si や SiH ラジカルの発光強度と堆積速度の相関を取り、どれが堆積の支配種であるかを推定するという方法は反応の原因と結果を見違えた例である。また、プラズマ診断やシミュレーションで、最も密度の多いラジカル種を堆積の支配種とみなすことについても、やはり同様な注意が必要である。気相中のラジカル種の密度は、気相中での発生、消滅反応だけで決めるのではなく、基板上への付着係数にも依存する。従って、一番良く堆積する種では、基板への付着係数が高いがゆえに、かえって気相中の密度が減少するという結果になることもある。このことはいくつかのシミュレーションで示されている。⁵⁷

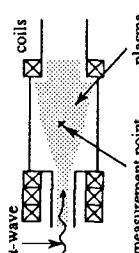
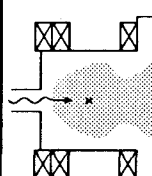
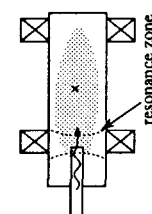
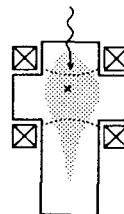
プラズマ堆積では、それに含まれる反応種及び反応素過程は非常に多く、プラズマ診断によりそのうちの一つのパラメータ（例えば電子温度やある種の濃度）がわかったとしてもそれから反応全体がどう動くかを知ることは非常に難しいのである。それらのラジカルは、多くの反応の途中での中間生成物であり、それは電子温度が他の反応次第でどうにでも変り得るのと同様、やはり変り得て、最終的な堆積速度とはとても一対一の関係を持つとは期待できない。

§ 4. 3. 3 他の ECR プラズマにおける電子温度との比較

ECR プラズマは、電子を効率良く加熱する装置で、通常高い電子温度を持つものとして知られている。実際、実験的にも ECR プラズマは制動輻射が発生するほど高い電子温度（1 keV 以上のもの。ここではそれを「熱い電子」と呼んでおく）を持つことが示されている。にもかかわらず、一方でプローブによる電子温度の測定では、本実験でも示されたように数 eV の程度で通常のグロー放電における陽光柱プラズマの延長上で説明できるものとなっている（これを「冷たい電子」と呼んでおく）。実際 GM 管を用いた放射線計測によると、この研究で用いた装置からは、通常の動作範囲では測定誤差範囲内で制動輻射は認められなかった。本節ではこの電子温度の大きな違いについて議論する。

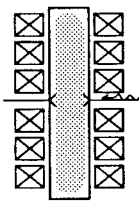
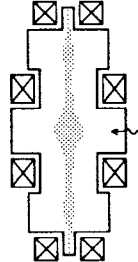
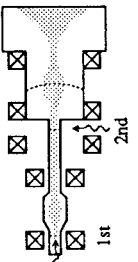
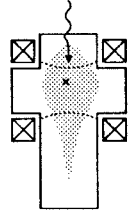
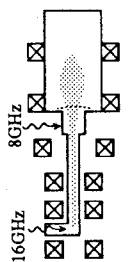
この電子温度の大きな開きの原因の一つには、何度か触れたように本研究で診断の対象としているプラズマは共鳴点で加熱されているプラズマでなく、既に加熱された後の反応領域のプラズマであることが挙げられる。共鳴点付近の電子温度は反応領域のものよりも高い。表 4-4 に、他に報告されているプロセス用 ECR プラズマの電子温度の比較を掲げる。空洞共振器内で電子温度の分布も示されているも

表4-4 プロセス用ECRプラズマ装置の電子温度 T_e とプラズマ密度 n の比較。

Researchers Ref. No.	f [GHz]	B [G]	Configuration	Power [kW]	Gas	p [Torr]	method	T_e [eV]	n [cm ⁻³]	notice
Y. Okamoto 21	2.45	875		0.1	H ₂	1.8x10 ⁻⁵ 3x10 ⁻³	probe	25 2	2x10 ⁹ 8x10 ¹⁰	T _i ~ 8 eV
N. Sakudo 22	2.45	>890		0.5	Ar	3x10 ⁻³	probe	4.5	3x10 ¹²	off resonance
Y. Sakamoto 132	3.8	1360 R _m =2		0.2	He	1x10 ⁻⁴ 1x10 ⁻³	probe	16 10	1x10 ¹⁰ 9x10 ¹⁰	
S. Miyake 133	2.45	875 R _m =2		0.46	H ₂	2.5x10 ⁻³	probe GEA	10	7x10 ¹⁰	

R_m: ミラー比 T_i: イオン温度

表4-5 高エネルギー用ECRプラズマ装置の電子温度 T_e とプラズマ密度の比較。

Researchers Ref. No.	f [GHz]	B [G]	Configuration	Power [kW]	Gas	p [Torr]	T_e method [eV]	n [cm ⁻³]	notice
J. L. Shohet 156	5.2 , 10.9	uniform		200 2-μsec pulse	He	6×10^{-4}	diamag. $T_L = 1.2k$ ExB anlz. $T_H = 147$ Brems. 12	1.2×10^{10}	
M. C. Becker 152	2.2 , 2.4	$R_m = 2$		1	residual H ₂	3×10^{-3}	diamag. $T_L = 10k$ Brems. 10~60k	10^{11} ~ 10^{12}	
R. Geller SUPERMAFIOS 18	1st 16 2nd 8	5.7k 2.8k		0.1 1	Ne Xe etc	$\sim 10^{-7}$	diamag. $T_L = 20k$	2×10^{11}	$n/n_0 = 80$
H. Ikegami 26	6.4	2.3k $R_{nr} = 5.8$		3	He	4×10^{-5}	$T_c = 10$ Brems. $T_H = 200k$	$n_c = 10^{12}$ $n_H = 2 \times 10^{11}$	
R. Bardet 27	8	2.9k		14	H ₂	2×10^{-7}	diamag. $T_L = 16k$ Brems. 100k	1.7×10^{11}	$n/n_0 = 100$ $T_H \sim 100 eV$

T_L : 磁場に垂直方向の電子温度 T_H : 磁場に平行方向の電子温度 c: 冷たい電子 h: 熱い電子

のはその最大値を選んである。この表では Okamoto と Tamagawa によるイオン温度の測定例²¹も同時に載せられているが、プロセス用プラズマのイオン温度を測定した例は非常に少ない。プロセス用プラズマでは、たいていイオン温度は室温程度と仮定されるが、この実験は 10^{-4} Torr 以下の圧力ではイオンも 1 eV 以上とかなり加熱されることが示されている。

この表から、放電条件や場所などが本実験のものと違うのでそのまま比較できないが、プロセス用 ECR プラズマの電子温度はオーダーとしては本実験で得られたものと同じ 10 eV くらいであることがわかる。つまりプロセス用 ECR プラズマでは、共鳴点付近では確かに反応領域よりも電子温度は高いが、それにしてもとても熱い電子と呼べるものではないことがわかる。従って、電子温度の圧力依存性は § 4.3.1 で展開した陽光柱の理論の枠内で議論しても、それは悪い近似ではない。

測定点が共鳴点付近であるかどうかを考慮してもなお残る、制御核融合研究用に代表される高エネルギー研究用の ECR プラズマ装置での電子温度との大きな隔たりは、従って電子加熱に対して別の機構が働くと

考えなければならないことを示す。表 4-5 に、高エネルギー研究用（多価イオン源のものも含む）の ECR プラズマでの電子温度の報告例を載せる。どの場合も熱い電子を持ち、かつその電子の速度分布は著しく非等方的であることが特徴である。また、プラズマ密度は中性原子の密度よりもはるかに高いことも多い。但し通常は、熱い電子を持つといっても全てが熱いわけではなく、一部にプロセス用プラズマと

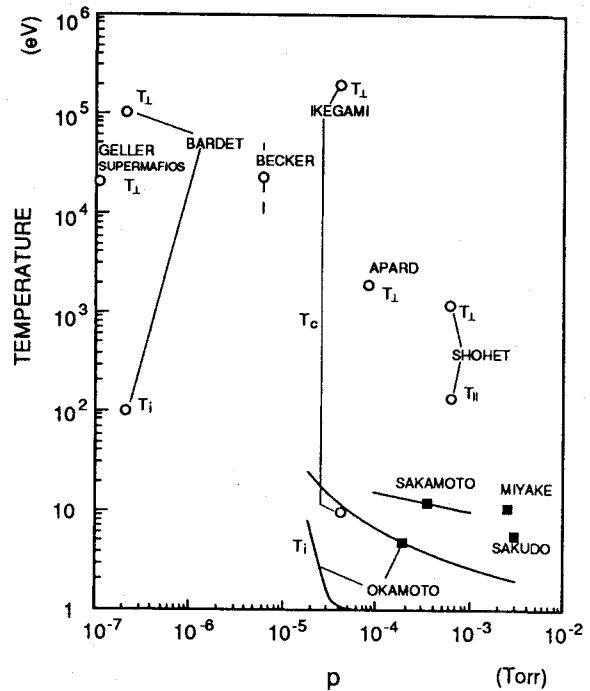


図 4-15 動作圧に対する様々の ECR プラズマ装置の電子温度。プロセス用のものは黒いシンボルで、高エネルギー用のものは白いシンボルで示してある。記号は表 4-4 と 4-5 のものと同じ。

同じく冷たい電子も含まれている。Ikegami らの実験例では、熱い電子 (200 keV) の密度は、冷たい電子 (10 eV) の密度の約 20 % くらいである。²⁶

これらの非常に高い電子温度は、いわゆるサイクロトロン加熱によるものである。このサイクロトロン加熱の機構は基本的に二つあり、一つに電子サイクロトロン共鳴による電子のエネルギー獲得である。¹⁵² この過程により電子は急速にエネルギーを獲得できる。この場合の獲得エネルギーの上限は相対論的效果によって与えられる。実際には、ほとんどの装置では磁場は一樣でなく、このため速い電子が共鳴点にいることはほとんどなく、この機構だけでは 10 keV くらいもの高い温度までの加熱に不十分である場合が多い。それよりも、電子が何度も衝突を受けエネルギーを失いながらも、少しずつ電磁波動との相互作用によりエネルギーを獲得してゆくいわゆる Stochastic 過程が重要であると考えられている。この Stochastic 過程では電子と電磁波動は共鳴条件にある必要はない。実際、Stochastic 過程が有効な加熱機構であることの証拠に、Dandl らは装置全体が共鳴点から外れたミラー磁場でよりエネルギーが高いものが得られたことを述べている。¹⁵³

ミラー磁場中での Stochastic 過程によるサイクロトロン加熱は理論的にも研究されているが^{154,155}、これに関する議論は明らかに本研究の枠組を越えるものである。そこで、ここではいくつかの具体例から、サイクロトロン加熱が起きる装置動作上の条件を現象論的に述べるにとどめる。

この Stochastic 過程による加熱は非常にゆっくりしている。例えば、Ikegami らの報告例だと電子温度の上昇速度は 10 MeV/s くらいである。²⁶ 従って、この Stochastic 過程が熱い電子を得るための有効的な加熱機構になるためには、定性的にはプラズマの閉じ込め時間が加熱時間よりも大きくなければならないと理解できる。この熱い電子を得るための加熱時間は、磁場形状と入力パワーによる。具体的には、Ikegami らのミラー磁場の例ではプラズマの閉じ込め時間は少なくとも数 ms 以上でなければならない。Becker らのミラー磁場の例だと、それは 20 - 80 ms くらいと報告されている。¹⁵² 本実験のように磁場による閉じ込め機構がなんら働かない場合は、電子が壁まで自由飛行するのに要する時間は 10^{-7} s くらいで、とてもこの Stochastic 過程が有効になるには短かすぎる。この過程が起きるためには、第一に、ミラー磁場によりプラズマが閉じ込められていることがほとんどの場合必要条件である。例外的に、Shohet と Gitomer は一樣磁場で (すなわちミラー磁場によるほど閉じ込めが

有効ではない) 熱い電子 (1.2 keV) を得ているが、しかしその代わりマイクロ波パワーは 200 kW と極端に大きい。¹⁵⁶ この場合は、Stochastic 過程よりも共鳴により一気に加熱される機構が支配的になっていると思われる。

次にマイクロ波入力パワーについての条件は、Geller らのグループの実験によると、同じ装置を用いて入力パワーが 300 W のときは電子温度は 10 eV くらいで冷たい電子であるが¹⁵⁷、入力パワーを 2 kW にすると 2 keV くらいの熱い電子が得られることを報告している。¹⁵⁸ 従って、マイクロ波入力が 1 kW くらい以上の大パワーであることが二番目の条件である。

さらに、ミラー磁場でかつ入力パワーが高くても、圧力が高いとやはりサイクロトロン加熱は有効でなくなる。Sakudo らのミラー磁場での実験では、 3×10^{-3} Torr の高い圧力で動作させているが、この場合入力パワーを 200 W から 1 kW まで増加させても、電子温度は 3.7 eV からせいぜいその 2 倍の 6.7 eV 程度までしか上がらないことを報告している。²² 従って、圧力がプロセス用のものよりさらに低いこと (典型的には 10^{-4} Torr 以下くらい) が三番目の条件である。

従って、典型的には、発散磁場、 $p > 10^{-4}$ Torr、マイクロ波パワー数 100 W の動作条件を持つ通常のプロセス用 ECR プラズマでは、熱い電子を発生させるのに有効なサイクロトロン加熱が起きないことがわかる。

§ 4. 3. 4 電子温度のまとめ

プロセス用 ECR プラズマでは、高エネルギー研究用におけるような熱い電子は発生していない。平均温度のオーダーで評価する限り、特に共鳴点であるか反応領域であるかではそう違いはなく電子温度は 10 eV くらいである。特に反応領域での電子温度については、通常グロー放電における陽光柱理論の枠内で理解できた。すなわち、電子温度は荷電粒子の生成と損失の釣り合いで決る。磁場が発散形をしている効果として、電子温度は高くなる傾向にある。この領域での電子温度は、熱化学反応の場合と違い、その中に起きている化学反応に対する活性度と直接結びつくものではない。

一方、本研究では診断は行なっていないが、他の研究から、共鳴点付近での電子温度はプラズマ反応に対してより積極的に寄与してくるものと考えられる。しかしこの領域でのプラズマ反応を理論的に扱うには、第三章で述べられたように ECR プラズマの動作領域からみて、高エネルギーの電子の発生やそのエネルギー損失機

構としてプラズマと電磁波動との相互作用から理解する必要がある。それを考慮したECRプラズマのプラズマ化学のシミュレーションは未だ十分行なわれていない。

§ 4. 4 プラズマ電位

§ 4. 4. 1 プラズマ電位と電子温度

プラズマ電位は§ 4.1で詳しく議論したように、磁場の存在の下でも実用的には十分定義できるものである。そしてそのプラズマ電位は§ 2.3で述べられたように、プラズマ反応炉のタイプで決ってくる。ECRプラズマは外部電極型プラズマ反応炉に属するので、プラズマ電位と電子温度の間には式2.2が成り立つはずである。そして§ 4.1.2で実際そのことがよく成り立っていることを見てきた。この式2.2で表される関係に対する磁場の影響もやはりそこで議論した。ここではさらにこのプラズマ電位と、浮遊電位の振舞いを詳しく見てゆく。^{100, 159}

図4-16は反応領域における、ArとH₂プラズマの V_p と V_f の空間分布、及び電子温度 T_e との関係を示したものである。 V_p と V_f はともに空洞共振器から遠ざかるに従い減少するが、 V_f は負の値である。 V_p と V_f の差を kT_e とで割った比 $(V_p - V_f)/kT_e$ はほぼ一定である。

これまでの議論では、反応領域でのプラズマはほぼ電位一定の準静的プラズマと考えた。シース中での電位変化に比較してみるとこのことは正しいが、しかしながらバルクプラズマ中でもそこに密度勾配などがある場合は、プラズマに巨視的な流れが存在し電位分布が生じる(拡散電位と呼ばれる)。図4-16からこの拡散電位は反応領域全体で数Vである。

Matsuoはエミッシングプローブによりプラズマ電位を測定し、この拡散電位に当

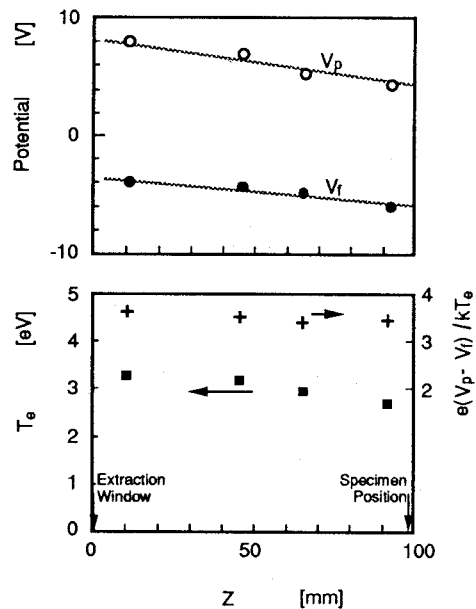


図4-16 反応領域における V_p と V_f の空間分布、及び電子温度 T_e との関係。円柱プローブを使用。 $p = 7.7 \times 10^{-4}$ Torr、マイクロ波パワー 300 W。

る反応領域全体での V_p の差を求め、およその値が 10 V と報告している。^{31,32} また Matsuoka と Ono はイオンエネルギーアナライザーでやはりこれくらいの値を得ている。^{150,160} Matsuo はこの電位差を発散磁場によるものとしている。磁場中では磁気モーメント μ は断熱不変量なので、磁場が B_0 から B まで変化するとき電子が受ける運動エネルギー W は

$$W = W_0(1 - B/B_0), \quad (4.26)$$

である。ここに W_0 は B_0 の位置における電子の磁場に垂直方向のエネルギーである ($W_0 = \mu B_0$)。 W_0 として反応領域の電子温度より少し大きい程度と考えれば、この磁場勾配による電子の受けるエネルギーは 10 eV くらいとなり、実験値と合うとされている。[†]

以下、プローブ位置は $z = 42$ mm に固定する。

図 4-17 は Ar と H_2 プラズマの V_p と V_f の圧力依存性、及び電子温度 T_e との関係を示したものである。 V_p はほぼ圧力に対し一定であるが (わずかに圧力の減少に伴い増加している)、 V_f は圧力の減少とともに、より負の方向に増加している。比 $(V_p - V_f)/kT_e$ はやはりほぼ一定であるが、圧力の減少とともに少し減少している。これは定性的には磁場の影響によるものと解釈できる。§ 4.1.2 で議論したように、圧力が小さくなると電子電流に対する磁場の影響が大きくなる傾向がある。その結果少なくとも原理的には、 I - V 特性のくびれの点から求まる V_p は小さくなる傾向になるであろう。従って、比 $(V_p - V_f)/kT_e$ は低圧で小さくなる。

この V_p と V_f の絶対値の圧力に対する傾向は他でも報告されている。¹⁶¹ § 2.2 で述べられたように、本来的に外部電極型炉では V_f は 0 V となるはずである。実際には V_f はそこに流れる電子電流とイオン電流が釣り合う微妙な点で決るので、この釣り合いを崩す他のいかなる要因もこの V_f に影響し得る。第五章で述べられるが、電流はループを描くべきものなので、空間の唯一点に関する電流の釣り合いにも、これと電氣的に結合している空間の他の場所での電流は全て影響することになる。結局、 V_f がなぜ 0 V からずれるのかは、接地を取ったつもりの研究室内のいくつか

[†] 電子は磁力線に沿って運動し、磁場の勾配がこの程度の電位をもたらすということに異議はない。しかしながら、オーダーの一致という点では密度勾配による拡散電位によっても説明可能であることを指摘しておく。密度が n_0 から n まで変化するとき生ずる拡散電位は、

$$[(D_e + D_i)/(\mu_e + \mu_i)](1 - n/n_0) \sim (kT_e/e)(1 - n/n_0), \quad (4.27)$$

で与えられるので、やはりこれも電子温度程度の電位変化を生じさせる。

の計測器が、それでもそれらの間にいくらかの電位差を持つ理由と同じ種類のもの
 で¹⁶²、プラズマ自体の性質から説明できず、電気的に接続された電源ラインも含め
 た実験室内のあらゆる回路上の問題から答えられるべきものなのである。

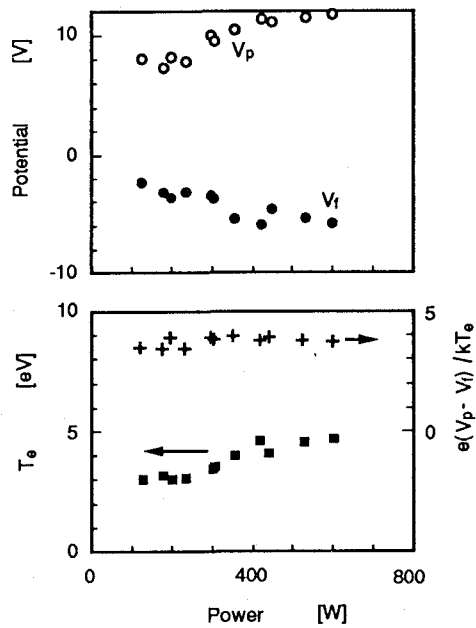
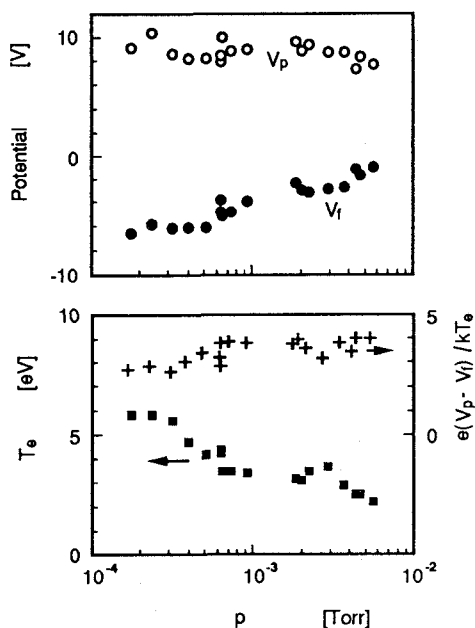


図 4-17 V_p と V_f の圧力依存性、
 及び電子温度 T_e との関係。マイ
 クロ波パワー 300 W、 $z = 42$ mm。

図 4-18 V_p と V_f のマイクロ波パワ
 ー依存性、及び電子温度 T_e との関係。
 $p = 7.7 \times 10^{-4}$ Torr、 $z = 42$ mm。

こうして、外部回路の接続の仕方次第で V_f は正にも負にもなり得るので、0 V からのずれはプラズマの性質にとってあまり重要でない。にもかかわらず、 V_f が決って圧力が下がると負の方向へシフトするのは何か意味があるのかも知れない。だが著者の知る限りこれを議論したものはない。[†]

さらに厳密には、この反応室のプラズマは、理想的な静的なプラズマではない。実際図 4-16 の電位の空間分布で見たとおり、プラズマ中にも電位勾配がある。従ってこのような場合、厳密に $V_f = V_g$ が成り立っている必要はない。

図 4-18 は Ar と H_2 プラズマの V_p と V_f のマイクロ波パワー依存性、及び電子

[†] Vossen と Cuomo は文献 161 でこのことを議論しているが、しかしその議論は厳密には正しくない。彼らの議論では、式 2.2 を用いているが、 $V_p - V_f$ を $V_p - V_g$ と取り違えている。

温度 T_e との関係を示したものである。ここでも、 $V_p - V_f$ と kT_e との相関は良いことがわかる。

§ 4. 4. 2 プラズマ電位の意義

プラズマ電位が電子温度で決められることのプラズマプロセスにおける意義は重要である。一般にプロセス用プラズマの電子温度は、§ 4. 3で議論したように、荷電粒子の生成と損失の釣り合いで決るのでせいぜい10eVくらいまでである。このとき式2. 2に従うと、 $V_p - V_f$ はその数倍程度であるので、基板を衝撃するイオンのエネルギー E_i は数10eVということになる。この値のプロセス上における意味を以下に議論する。

スパッタリング

E_i の値を典型的なスパッタリングのしきい値エネルギーと比較してみる。スパッタリング率は一般にはスパッターイオンの入射エネルギーに依存する。低エネルギー側にしきい値があり、それ以上のエネルギーでスパッタリング率は急激に増加し、高エネルギー側ではほぼ一定値くらいになることが知られている^{163, 164}

このスパッタリングのしきい値 E_{th} は、物質によるがだいたい100eVくらいである。¹⁶⁵⁻¹⁶⁷ 従って、今の場合の基板を衝撃するイオンのエネルギーはこのスパッタリングが起きるしきい値よりも小さいので、このことよりECRプラズマは低損傷のプロセスであることがいえる。ECRプラズマ堆積法が損傷に弱いエピタキシャル成長にも用いられているのはこの性質による（低エネルギーイオンによるエピタキシャル成長の影響の別の側面は§ 7. 2で議論される）。実際、エピタキシャル成長に用いられているプラズマ炉はほとんどの場合外部電極型である。¹⁶⁸⁻¹⁷⁰

なおここで、共鳴点付近での高エネルギーの電子のプロセス上への影響について付け加える。プロセス用ECRプラズマであっても、密度としては小さいがやはり高エネルギーの電子が存在するであろうことは先に指摘した。実際、空洞共振器付近では壁の損傷が大きかったことを報告しているものもある。²² この損傷は磁場の配置を変えることによって防いでいることから、高エネルギーの電子によるものであることが推測される。その意味では、プロセス用ECRプラズマが低損傷であることには、プラズマを発生させるところと堆積を行うところを分離した炉設計に負うところもある。¹⁷¹

不純物の取り込み

プラズマ堆積においては、熱CVDや真空蒸着と比べて高エネルギーの粒子が存在することより、それらのプロセスより不純物の取り込みが大きいと考えられている。不純物の取り込みは、気相中の粒子の純粋な物理的トラップ以外に、表面吸着反応等の化学反応的側面も含む複雑な過程であるので、スパッタリング現象以上に物質に依存し、従って異ったプロセス間での比較は非常に困難である。しかし、取り込まれる不純物を希ガス原子に限ると、ある程度の一般的傾向はつかめる。

この不純物の発生起源の一つは、間接的な過程で、高エネルギー粒子が容器の壁等を衝撃して表面からスパッタされる原子である。これについてはECRプラズマは基本的にはスパッタリングの少ないプロセスであるので、この点では清浄なプロセスといえる。

問題は、プラズマ中の不純物イオンが直接的にどれくらい取り込まれるかである。希ガス不純物に関しては、化学反応はないので純粋なトラップ現象として扱え、そのトラップ確率の入射エネルギー依存性をモデル化することができる。¹⁷² それによると、トラップ確率にもスパッタリング現象と同様しきい値があり、それ以下のエネルギーではほとんど希ガスの取り込みはない。そのしきい値はやはり100eVくらいで¹⁷³、従って外部電極型のプラズマ反応炉では希ガス不純物の取り込みが無視できることが推定される。[†] 実際、内部電極型のRFグロー放電によるSiH₄からの α -Si:Hの堆積では、カソード電極上に堆積された膜にはAr等の希ガス不純物が多いのに対し、アノード上に堆積された膜には少ないことが知られている。^{175,176} また、スパッタ堆積においても、同様の傾向、イオンエネルギーの増加に伴い希ガスの取り込みが大きくなることが示されている。¹⁷⁷

この不純物の取り込みという点でも、ECRプラズマが外部電極型であることは良質な成長膜を得るために貢献している。

§ 4. 4. 3 プラズマ電位のまとめ

プラズマ電位と電子温度は、式2.2で示されるような良い相関を持つことが示された。その結果、ECRプラズマが、少なくとも物理的な過程（スパッタリング、不純物の取り込みなど）に対して、低損傷、良質のプロセスであることがこのプラ

[†] 実際にはトラップとスパッタリングは同時に起きているのであるが、大まかな傾向としては、 $E_1 < 100 \text{ eV}$ くらいではトラップ確率よりもスパッタ率の方が大きい。¹⁷⁴

ズマ反応炉が外部電極型に属するという一般的な事項から説明できた。

ここでの議論はイオンの働きを物理的な過程の側面から考察したが、低エネルギーイオンの固体表面に及ぼす影響は、この他ストレス、選択的成長など様々のものがあり、これについては§ 7.2で述べられる。

§ 4. 5 第四章のまとめ

プロセス用ECRプラズマの反応領域のプラズマパラメータをプローブにより測定した。プローブ解析は簡便的な手法で、thin sheath 近似を用いたが、得られたパラメータ間の関係式の整合性が取れていることより、測定及び解析は妥当であることがわかった。磁場のプローブ特性への影響はほぼ Dote の理論で説明可能であるが、プラズマ電位から離れたプローブ電圧での特性は未解決である。

電子温度、プラズマ密度、プラズマ電位、浮遊電位の反応領域内の位置依存性、マイクロ波入力依存性、圧力依存性が調べられた。電子温度の圧力依存性から、電子温度は、荷電粒子の生成損失の釣り合いで決り、かつその中でも Tonks-Langmuir のモデルに近いことがわかった。反応領域での電子温度は、その領域でのプラズマ化学反応と直接結び付くものではない。プロセス用ECRプラズマでは、その動作条件から高エネルギー研究用装置におけるような熱い電子は発生していないが、エネルギー供給源としては、やはり共鳴点付近の電子温度が重要となる。この観点からのプロセス用ECRプラズマの特性の研究は、未だほとんど行なわれていない。

プラズマ電位は、外部電極型のモデルに良く合い、電子温度と良い相関を持つことが確かめられた。そのことの直接的な効果として、プロセス用ECRプラズマは、スパッタリングや不純物の取り込みに関して、低損傷かつ良質膜を得ることのできるプロセスであることが理解できる。

第五章 プラズマ中のイオンエネルギーの制御

プラズマプロセスでは、しばしばイオンエネルギーを制御するためプラズマ中の基板に電圧を重ねる基板バイアスの方法が用いられる。バイアスのかけ方やその環境は様々で、DC放電中で基板にDC電圧^{178,179}及びRF電圧¹⁸⁰を印加するもの、RF放電中で基板にDC電圧¹⁸¹⁻¹⁸³及びRF電圧^{38,184-188}を印加するものなどがある。近年はECRプラズマ堆積法にもこの方法が用いられている。^{43,44,189-196}しかしながら多くの研究では、バイアスを加えた結果本当にイオンのエネルギーが変わってくるのか、その途中の経過を考察しているものは少ない。ここでは、基板にバイアスを加えたときのプラズマ電位の変化を調べ、その結果基板に到達する荷電粒子のエネルギーがどう影響するか考察する。^{197,198}これまでの章の議論から、ECRプラズマ装置の反応領域のプラズマは準静的とみなして良いことがわかった。この領域では電子温度は反応に直接結びつくものではなく、むしろ基板に到達するときのイオンのエネルギーを規定するものであることを明かにしてきた。この章ではこの性質を十分に利用する。

この基板バイアスによるプラズマ電位への影響を見るため二つの方法を取った。一つはプローブによる方法である。もう一つがバイアス電流-電圧特性から調べるものである。前者の方がより直接的でかつ精度も良いが、しかし後者は基板バイアスがプラズマ電位に影響する機構を理解する上で役立つ。

プラズマ中に放電電極以外に補助電極を挿入したときのプラズマ電位に対する影響は以前から知られていたことではあるが^{199,200}、しかし多くのプラズマプロセスではこのことが未だに十分考慮されているとはいえない。その理由の一つとして、プラズマ電位が影響されるという結果は述べられても、その機構の定式化が十分行なわれていず、そのため違った装置での適用条件が明かでないことが挙げられるように思える。それゆえ、ここでは基板バイアスのプラズマ電位への影響の機構を一般的に定式化した上、プラズマ電位への影響が出始める条件についても導き出している。

さらに、ある条件ではイオンのエネルギーは基板バイアスによって変るが、その結果、薄膜の堆積過程にどう影響するかを調べる。このことはプラズマ堆積において支配的な堆積種がラジカルであるのかイオン種であるのかという点から興味を持

たれる。例として取り上げられる薄膜の堆積は、 $B_2H_6-CH_4-H_2$ からの $a-B_{1-x}C_x$ 膜という特殊な場合であるが、ここでの議論は主に気相中での物理的過程に限り、プラズマ化学反応の詳細には立ち入らない。

§ 5. 1 基板バイアス実験

§ 5. 1. 1 基板バイアスの配置及び実験手順

基板バイアス装置

図5-1にこの実験で用いた装置の配置を示す。基板は3x3 cm のステンレス製のバイアス電極の上に載せられる。通常、このバイアス電極の面積はプラズマを乱さないため小さくなるように注意が払われるが、通常、実験的に実現できる大きさはせいぜいこの程度くらいである。

このバイアス電極は装置内の他の部分と電気的に絶縁されている。そこに外部からDC電源がつながれる。装置の壁(ステンレス製)やDC電源の一方の電極はアースされ、接地電位を形成する。本研究を通じ、バイアス電圧の「正」「負」の意味はこの接地電位に対して用いられる。

基板として絶縁体と良導体の二種類を用いている。絶縁体には、0.5x1.0 cm の石英が用いられている。一方導体としては、*p*型シリコン($\rho \sim 10 \Omega\text{cm}$)を用いている。本実験では基板温

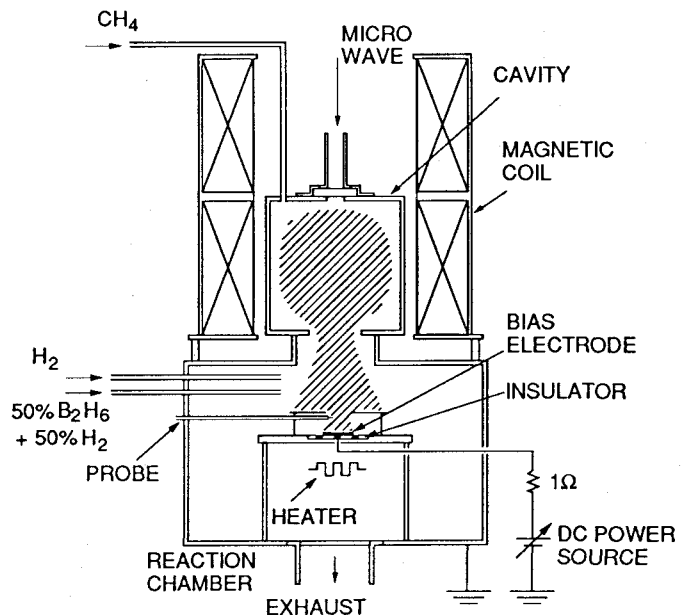


図5-1 基板バイアス実験の配置

度は400℃に保たれるので(この温度はシリコンの抵抗が本因性になる領域である²⁰¹⁾、この*p*-Si基板は十分導体とみなせる。また同じ理由でシリコン-金属界面の

ショットキー型障壁もなくなっている。両基板ともバイアス電極上にお互いだいたい 0.5 cm くらい離して置かれている。

プローブは円柱型で、かつその軸を磁場に垂直におかれている。測定場所は基板表面上 5 cm の位置にある。基板からのこの距離は、デバイ長はもとより、後で述べられる「カソードシース」の厚さよりも大きい。つまりこのプローブによる測定は十分バルクプラズマの特性を反映したものである。

プラズマ特性の測定

バイアス電流 I_b はバイアス回路に直列に挿入された $1\ \Omega$ の抵抗での電圧降下により測定した。バイアス電流-電圧特性 (I_b-V_b) は実際の反応性ガス $B_2H_6-CH_4-H_2$ と、解析を容易にするため用いられた Ar について調べられた。

バイアス電圧 V_b を加えたとき、それが基板表面のシースに実効的にかかっているシース電圧とみなせるためには、他の部分での電圧降下が無視できることが必要である。そのことを調べてみる。図 5-2 はこの基板バイアス実験の等価回路である。

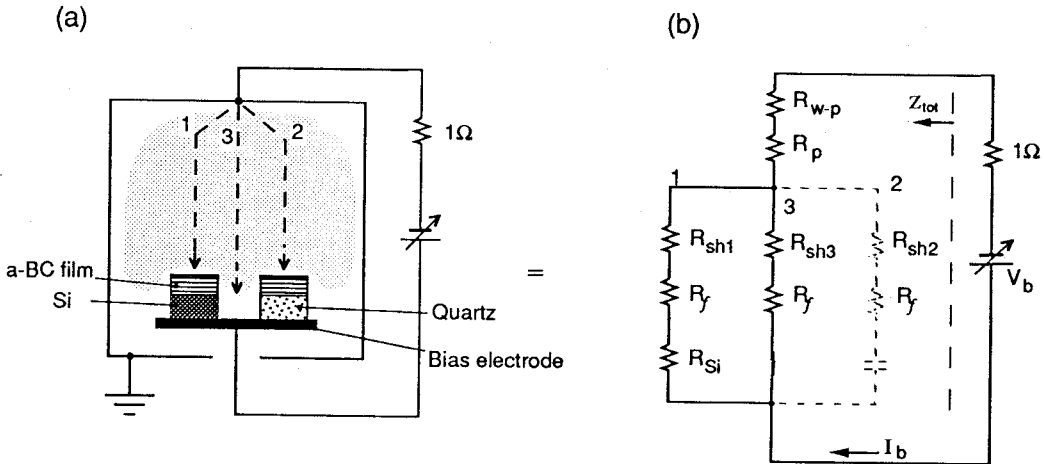


図 5-2 バイアス電流の経路 (a) とその等価回路 (b)。

DC電源からの電流は、壁とプラズマ間シース (抵抗 R_{w-p}) から、バルクプラズマ中 (R_p) を経て、バイアス電極上で3つに分流する。このうち絶縁基板の上の電流はゼロであるので、電流としては、Si基板 (R_{Si}) を通るものと、直接バイアス電極を通るものを考えればよい。それらの電流はそれぞれの表面上のシース (R_{sh1} と

R_{sh3}) と、薄膜 (R_f) を通る。

これらの抵抗要素をバイアス回路の全インピーダンス Z_{tot} と比較すればよい。後で示されるように、 Z_{tot} は数 $k\Omega$ くらいの値である。 R_p は一般にはシース中での抵抗よりはるかに小さいので無視できる。壁の面積はバイアス電極の面積に比べて非常に多きいので、シース抵抗のうち、 R_{w-p} は R_{sh1} または R_{sh3} に比べて無視できる。 $\alpha-B_{1-x}C_x$ 膜の比抵抗は非常に高いが ($\rho \sim 10^3 - 10^6 \Omega cm$)、膜が非常に薄いので ($d < 0.5 \mu m$) 膜に垂直方向の全抵抗は 50Ω 以下くらいの小ささである。また、Si 基板の抵抗は 1Ω くらいと見積もられる。以上よりバイアス回路の電圧-電流特性はバイアス電極上でのシース抵抗 R_{sh1} と R_{sh3} で決ることがわかる。

膜の堆積条件

膜の堆積は、基板温度 $T_s = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 、圧力 $p = 0.1 \text{ Pa}$ 、マイクロ波入力 300 W で行なわれた。導入された $B_2H_6-CH_4-H_2$ 混合ガスは全流量 50 sccm 、それぞれの流量比は、 $B_2H_6 : CH_4 : H_2 = 13 : 7 : 30$ である。

§ 5. 1. 2 基板バイアスの基礎理論

プラズマ電位の決定

基板にバイアス電圧が印加されたとき、基板に到達する荷電粒子のエネルギーは基本的には第二章で述べたことと変わらない。プラズマがデバイ遮蔽の性質を保有する限り、基板に到達するイオンのエネルギーは基板表面に形成されるシースの電圧で決る。実際には、§ 4. 4. 1 で述べられたように、さらに 10 V 程度の拡散電位が加わるが、それは基本的にはバイアス電圧と無関係と考えられるのでここでは考慮しない。

いま基板にバイアス電圧 V_b を加えたとすると、基板の周りに形成されるシース電圧 V_s は、絶縁基板に対し $V_p - V_f$ で与えられ、その大きさは式 2. 2 によって

$$V_p - V_f = \frac{kT_e}{2e} \ln \frac{2M_i}{\pi m}, \quad (5. 1)$$

で与えられる。式 5. 1 は絶縁体に流れ込む正味の電流がゼロとなる条件より導き出されたものであるのでバイアス電圧によらず成立するものである。

一方、金属基板に対してはシース電圧は $V_p - V_b$ で与えられる。バイアス電圧がないときはこれは $V_p - V_g$ となるが、第二章で議論したように本実験のような外部電

極型炉では、実質上このシース電圧は絶縁体に対するシース電圧 $V_p - V_f$ と等しい。問題は、基板にバイアスが加えられたときプラズマ電位 V_p が変化しないかどうかである。導体基板では、絶縁基板のときのような電流に対する拘束がないので、プラズマ電位は一般に変化し得る。

それを調べるため、バイアス電圧—電流特性 ($I_b - V_b$) にプローブ理論を当てはめて解析した。面積 A_1 のバイアス電極に電圧 V_b が加えられたとき、そこに流れる電流 I_b は、

$$I_b = A_1 \left[j_{es} \exp\left\{-\frac{e(V_p - V_b)}{kT_e}\right\} - j_{is} \right], \quad (5.2)$$

となる。ここに電子飽和電流密度は式 4.2 で与えられる。また、式 5.2 ではイオン電流は飽和していると仮定しているが、ほとんどの場合 (バイアス電圧がプラズマ電位より大きくない限り) この仮定は良い近似である。その飽和電流密度は式 4.5 で与えられる。プローブ解析のときは、式 5.2 で、 V_p は一定として電流から T_e を求めるのであるが、今の場合は T_e が与えられたものとして、電流から逆に V_p を求める。

式 5.2 によるプラズマ電位の決定は、電子電流がイオン電流に比べて大きいとき (すなわち、 $V_p - V_b$ が小さいとき) は有効である。しかし、電子電流が小さくなると、イオン電流のわずかな変化が $V_p - V_b$ の値に効いてくる。イオン電流は定性的には一定としてよいが、厳密には少し電圧依存性がある。その依存性は既に § 4.1.1 で議論したように非常に複雑で、対称性の良い形状のものでしか理論的に求まらない。結局、本実験の環境 (放電の一様性や安定性、また磁場が存在することなど) では、このイオン電流の電圧依存性から正確に $V_p - V_b$ を求めることはできない。

バイアス電流—電圧特性の解析の他、プラズマ電位はプローブにより求められる。普通はこちらの方が一般的であるし、また前述の $V_p - V_b$ が大きいときのバイアス特性の解析の欠点もない。但し、§ 4.1.1 で述べられたような $I - V$ 特性の二次微分を取る方法は一般に膨大なデータ処理を要するので、ここでは別の方法を取った。すなわち、プローブ特性より浮遊電位 V_f を求め、電子温度はわかっているものとして式 5.1 よりプラズマ電位を求めた。

磁場の影響

§ 4.2.2 で述べたように、このプラズマは磁化プラズマで磁場の影響を十分に

受けている。そして、既に § 4.1.2 で議論されたように、プローブの場合でさえその磁場の影響はあまりにも複雑で理論的解析が困難であるので、バイアス特性に対する磁場の影響を正確に知ることはできない。ここではバイアス特性に対する磁場の影響をまとめ、また基板バイアス特有の問題についても触れておく。

§ 4.1.2 でも見てきたように、磁場の影響はあるとはいうものの、依然としてプラズマ電位が定義でき、従って式 5.1 や 5.2 の関係の本質的な部分は有効である。そして、電流に対する磁場の影響も単純な式 4.4 で見積もられるよりもはるかに小さいことがわかっている。結局、磁場の影響は式 5.1 や 5.2 に対して比例定数の値を多少変える程度である。

次に、この比例定数の値について考えてみる。例えば式 2.2 (または式 5.1) での比例定数 $(1/2)\ln(2M_i/\pi m)$ の場合には、§ 4.1.2 で議論したように、Ar では磁場のため 5.2 から 3.7 くらいに減少することがわかっている。しかしこれはプローブという微小な場所で成り立つものである。ところで電流というものは環流を形成するものである。バイアス電極に流れる電流はどこか他の部分を通る電流によって釣り合わされなければならない。従って、原理上、他の部分を通る電流は全てバイアス電極を通る電流に影響することになり、特に基板バイアスのときのような大電流が流れる場合はこの影響は無視できない。このことは、他の場所での電流に対する磁場の影響が全てバイアス電流に反映することを意味する。従って、比例定数の磁場補正としてプローブの場合の値をそのまま使うことはできない。多分、定性的には様々の場所での磁場の影響の平均値が現れるだろうから、比例定数 $(1/2)\ln(2M_i/\pi m)$ の補正值として 5.2 から 3.7 の間の値になるであろう。

結局、磁場の効果は式 5.1 や 5.2 の比例定数を少し変える程度とはいえ、その値を決めることさえできないことがわかった。こうしたことから、磁場により式 5.1 や 5.2 の定性的関係が変わらないのであれば、はじめから磁場による補正を用いずに式 5.1 や 5.2 を用いることにした。

最後に、シース中の磁場の荷電粒子の運動軌道に対する影響を述べる。ここでの基板バイアスは図 5-1 で見られるように、ほとんどの部分が電場が垂直方向になるようにかかるので、基板シース中の荷電粒子の運動は電場に沿って考えれば十分である。しかし、バイアス電極の端の部分では、電場は磁場と垂直な成分を持ち、その場合 $E \times B$ ドリフトが生じ、電子は基板の周りを回転する。この効果が膜の堆積

に影響するかどうかはわからないが、ここではこのドリフトは端の方だけの効果であるので無視する。さらにイオンに関しては、質量が重いのでシース中の運動はこれまで述べてきたようにシース電圧で決るという考えを通す。

§ 5. 2 基板バイアスのプラズマに対する影響

§ 5. 2. 1 実験結果

図5-3にArと $B_2H_6-CH_4-H_2$ ガスの I_b-V_b 特性を示す。両方とも典型的なプローブ特性に似ているが、電子電流のイオン電流に対する相対的大きさはプローブ特性のものより2桁ほど小さい。†

正バイアスでは電子電流が支配的であるが、どちらのガスでも電流はほとんど同じである。これは電子温度が両ガスではほぼ同じであることを意味する。 V_b に対する電子電流の傾きは、このバイアス電極の周りのシースのインピーダンスを与え、その値はだいたい $5\text{ k}\Omega$ くらいであることがわかる。

負のバイアスでは二つの曲線は離れ始める。これは、Arイオンの方が $B_2H_6-CH_4-H_2$ ガス中のイオンよりも質量が重いことが効いているものと考えられる。混合ガスでのイオンの質量に関する複雑さを避けるため、以下Arガスの場合のみを解析する。

Arガスの I_b-V_b 特性を式5.2に基づいて解析する。図5-3でイオン電流は良

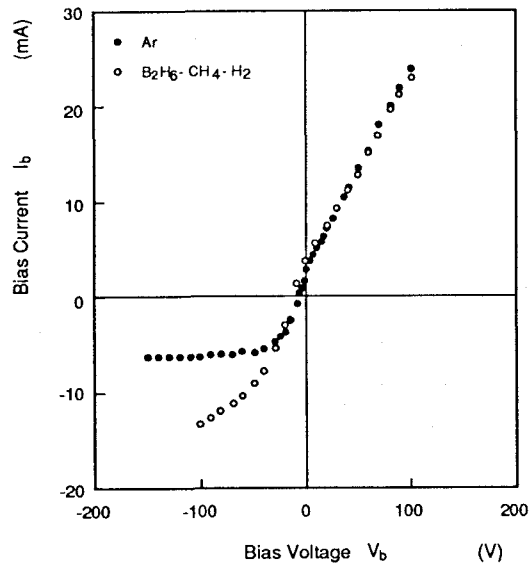


図5-3 Ar (●) と $B_2H_6-CH_4-H_2$ ガス (○) のバイアス電流-電圧 (I_b-V_b) 特性。

† このような、バイアス電流-電圧特性とシングルプローブ特性の見かけ上の相似性は、他でも報告させている。確かにこの I_b-V_b 特性でも、正バイアスでくびれの点があり、そこで電子電流が飽和しているように見える。しかしこのくびれの点をプラズマ電位とみなすことはできない。むしろこの特性はダブルプローブ特性に似ているのである。ダブルプローブでは、両方の電極の電位差が kT_e/e の数倍程度になったとき電流が飽和するが、この点は V_p とは直接の関係はない。 V_p は kT_e/e の数倍程度なので、このくびれの点で求めた値は結果的には V_p とほぼ同じ値になっただけである。

く飽和していることがわかる。式5.2でのイオン飽和電流 $A_1 j_{is}$ は図より6.4 mAである。プローブ測定により T_e は3.7 eVである。実効的なバイアス電極の面積 A_1 は 8.5 cm^2 であるので(バイアス電極の面積から石英基板の面積を引く)、式4.5よりプラズマ密度 n は $2.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ と計算される。その結果、電子飽和電流 $A_1 j_{es}$ は式4.2より0.4 Aと計算される。実際に得られる電子電流はこの値よりはるかに小さい。これは V_p が基板バイアスにより影響されていることを意味している。これらの値を用いて、 $V_p - V_b$ 及び V_p を求めた結果を図5-4に示す。バイアス電流が1 mAくらい以下になると、イオン電流の弱い電圧依存性が式5.2の評価に効いてくるので正確な V_p は求まらない。図より、正バイアスでは V_p は V_b とともに増加し、かつ V_b よりも常に大きくなっていることがわかる。

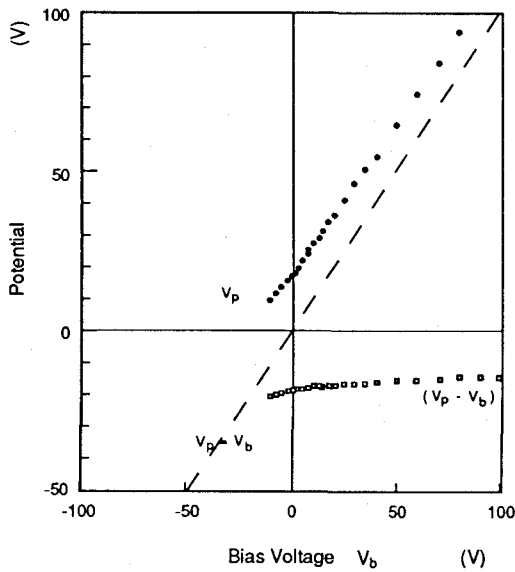


図5-4 $I_b - V_b$ 特性より得られたプラズマ電位 V_p (●)とシース電圧 $V_p - V_b$ (□)。

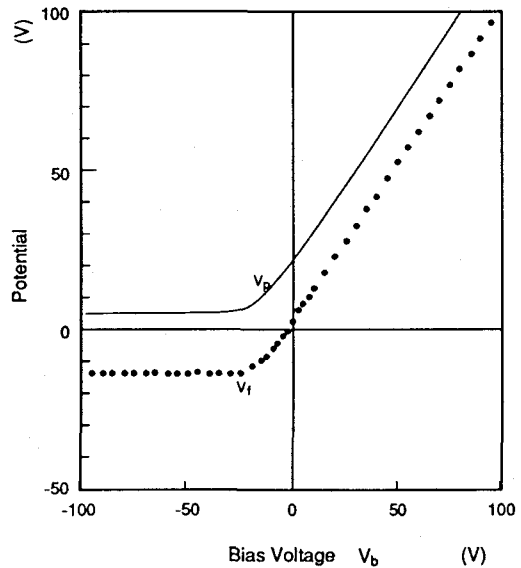


図5-5 プローブ測定より得られた V_f と V_p 。

この点をさらに確かめるため、プローブからも V_p を求めた。この場合 V_p は式5.1で、 $T_e = 3.7 \text{ eV}$ 、 $(1/2)\ln(2M_i/\pi m) = 5.2$ とすることで求めた。図5-5にその結果を示す。正バイアスでは、 V_p はバイアス特性から求められたものと良く一致していることがわかる。一方、負のバイアスでは、 V_p はほとんど一定でかつ0Vに近いこ

とがわかる。

図5-3と5-4をまとめると、結局負バイアスでは V_p は0Vに近く一定であるが、正バイアスでは常に $V_p > V_b$ になるように V_b とともに増加するということになる。このことは、負のバイアスに対しては、導体基板に対してはほぼ加えられた電圧と同じくらいのシース電圧が生じるのに対し、正のバイアスでは、導体基板に生じる正味のシース電圧はほとんど変化しないことを意味する。つまり正バイアスでは、基板に到達するイオンのエネルギーをほとんど変えることができない。

§ 5. 2. 2 プラズマ電位に関する考察

プラズマ電位の決定機構

このプラズマ電位に対するバイアス電圧の効果は他のタイプのプラズマ炉でも報告されているものである。例えば、CoburnとKayは平板ダイオード型のRFスパッタリング装置（内部電極型）で、正にバイアスされた第三の電極を挿入すると、その位置や大きさに関わらず、プラズマ電位が上昇することを述べている。一方その第三の電極を負にバイアスさせたときは、プラズマ電位は影響を受けていない。⁷⁷これはここで得られた結果と傾向的に同じである。

第二章で述べられたように、プラズマ電位の決定機構は、そのプラズマ炉が内部電極型か外部電極型かで異なる。そこでここでは、それらのタイプの違いを考慮しながら、第三の電極、バイアス電極を挿入したときプラズマ電位がどのように変化するかを考察する。

まず、簡単な外部電極型の場合を考える。バルクプラズマが一様なプラズマ電位 V_p を持つと考える。これに接している物質単位面積の表面に流れる電流密度 j は、一般に電子電流とイオン電流の和で表され、その表面電位を V とすると

$$j = j_{es} \exp\left\{-\frac{e(V_p - V)}{kT_e}\right\} - j_{is}, \quad (5.3)$$

となる。絶縁体のような場合は、式5.3で表されるような電子電流とイオン電流の釣り合いは空間の各点で（もちろん時間の各点でも）成立しなければならない。つまり、釣り合いは電流でなく電流密度に対して成立しなければならない。これは電流の「局所的な釣り合い」である。この条件により、絶縁体表面上の電位は常に式5.1で与えられる浮遊電位で帯電していることになる。

次に導体物質上に流れる電流を考えよう。電流は環流を形成すべきものであるか

ら、そこを流れた電流はどこか他の場所に流れる電流と相殺されなければならない。前の「局所的な釣り合い」はこの他の場所に流れる電流が影響されないときのみ、導体物質に対しても成り立つ。そうでないときは他の場所に流れる電流も電流の釣り合いに取り入れなければならない。これは「大域的な釣り合い」の考えである。この考えを具体例で議論する。

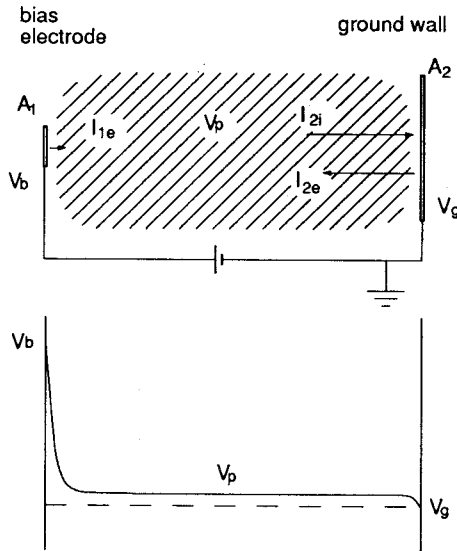


図5-6 プラズマ中に浸された、異なる面積を持つ二つの電極に流れる電子とイオン電流、及び電位の分布。電極1には大きな正の電位を与えるものとする。電流ベクトルの長さは電流の大きさの比較を表す。

異なる面積 (A_1 と A_2) を持つ二つの電極をプラズマ中に浸した場合を考える (図5-6)。一方の電極1に正の大きな電圧 (それを今の実験の場合のバイアス電圧 V_b と考えれば良い) を加えてみる。はじめに、 $A_1 \ll A_2$ のときを考える。大きな正電圧のため電極1に流れる電流としては電子電流 I_{1e} のみを考えれば良い。一方、電極2には電子電流 I_{2e} もイオン電流 I_{2i} も流れ得る。電極2の面積は非常に大きいので、 I_{2e} も I_{2i} も大きな値である。そして I_{2e} と I_{2i} との間の非常に小さい差が I_{1e} と釣り合うことになる。すなわち、

$$I_{1e} = I_{2i} - I_{2e}, \quad (5.4)$$

である。これは、式5.3を使って書き直すと、

$$A_1 j_{es} \exp\left\{-\frac{e(V_p - V_b)}{kT_e}\right\} = A_2 j_{is} - I_{2e}, \quad (5.5)$$

となる。ここにイオン電流は常に飽和していることを用いた。従って、式5.5の右辺は $A_2 j_{is}$ より大きくなり得ない。 A_2 は A_1 より非常に大きいので、電極2を流れるイオン飽和電流 $A_2 j_{is}$ は電極1を流れる電子飽和電流 $A_1 j_{es}$ よりも ($j_{is} \ll j_{es}$ にもかかわらず) 依然として大きい。従って、電極1に最大電流 $A_1 j_{es}$ を流しても、なおかつそれを補う電流を電極2に流すことができ、プラズマ電位は影響を受けることはない。

次に A_1 を次第に大きくしていく。プラズマ電位が一定のままであるとすると、式5.5に従って電極1を流れる電子電流 I_{1e} は増加し、それに従い電極2を流れる電子電流 I_{2e} は減少しなければならない。しかし、 $I_{2i} - I_{2e}$ は上限 $A_2 j_{is}$ を越えることができないので、それよりも I_{1e} が大きくなろうとすると、 V_p が上昇し、 I_{1e} を押えるようになる。これが基板バイアスによりプラズマ電位が影響される機構である。

内部電極型のプラズマ炉の場合は、空間的だけでなく時間的な釣り合いも考慮する必要があるが、やはり同様に考えられる。図5-7aで示されるように、面積 A_1 と A_2 の電極に V_{rf} のRF電圧が加えられた場合を考える。この場合の電流-電圧特性は電子電流よりイオン電流で制限されるようになるので、ダブルプローブの理論より、

$$I = A_1 j_{is} A_1 (e^y - 1) / (\alpha e^y + 1), \quad (5.6)$$

となる。ここに、 $y = eV/kT_e$ 、 $\alpha = A_1/A_2$ で、 V は電極1と2の電位の差 $V_1 - V_2$ である。ここでRF電圧が印加されたとき、 V は直流成分 V_{dc} に交流成分 V_{rf} が重畳されたもの、すなわち

$$V = V_{dc} + V_{rf} \sin \omega t, \quad (5.7)$$

と考える。式5.7を式5.6に代入し、電流の直流成分がゼロとなる条件を求める。それは初等関数では表されないが、Garscadden と Emelcus によるプローブ特性の中の揺らぎの理論を参考にすると、近似的に

$$V_{dc} = (kT_e/e) \ln[I_0(x) - \alpha I_1(x)^2 / 2(1 + \alpha) I_0(x)], \quad (5.8)$$

となる。²⁰² ここに $x = eV_{rf}/kT_e$ で、 $I_0(x)$ と $I_1(x)$ は第1種の変形ベッセル関数である。 $\alpha \ll 1$ かつ $x \gg 1$ の条件では式5.8は第二章で見たとおり $V_{dc} \equiv V_{rf}$ を導く。

ここにさらに正にバイアスされた第三の電極を挿入したとき、電流の釣り合いの式5.7に第三の電極への電流も付け加わる。この場合のプラズマ電位の式は解析的

に解くことが困難になるが、定性的な議論は以下のとおり明白である。すなわち、図5-7bで示されるように、印加電圧が正の期間はバイアス電極にも電子電流が吸い取られ、パワー電極の非対称的なダイオード特性が弱められる。[†] その結果、小さな $V_1 - V_2$ でも十分、電流の釣り合いが取れてしまい、負に大きかった V_1 は上昇する。つまり、正のバイアス電極の挿入は電極1の面積を増加させたのと同じ効

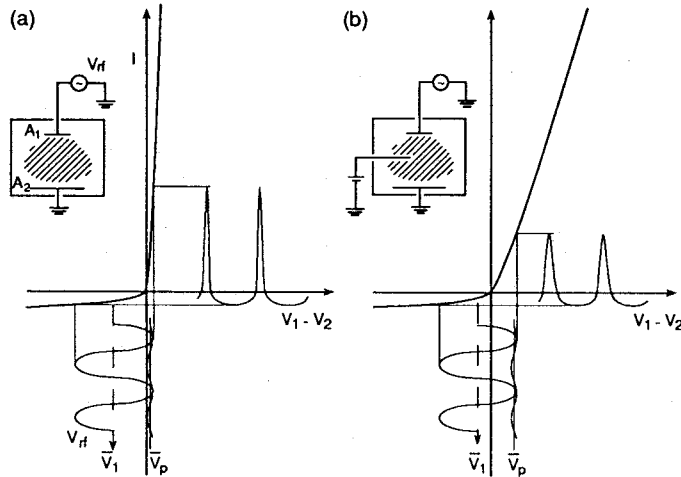


図5-7 内部電極型プラズマ炉におけるプラズマ電位の決り方。(a) $A_1 \ll A_2$ の場合は $V_1 - V_p$ はほぼ V_{rf} くらいとなる。(b) 正のバイアス電極がプラズマ中に挿入されると、 V_1 は正の方へ上昇し、 V_p も上昇する。

果を持つ。一方、印加電圧が負の期間はイオン電流が電極1に流れ込んでいるが、その間にも正バイアスのかかった第三の電極には比較的大きな電子電流が流れ込んでいる。しかしながら、前述の外部電極型での議論と同様、第三の電極に流れる電子電流は電極2に流れるイオン電流と釣り合わなければならない。今の場合は電極1にもイオン電流が流れるので、第三の電極に流れる電子電流と釣り合うべきイオン電流としては、電極2に流せるイオン飽和電流よりも多少大きくすることができる。とはいうものの電子電流は電位に対して指数関数的に増加するので、やはりプラズマ電位が上昇して第三の電極に流れる電子電流を抑えないと、電極1と2を流れるイオン電流と釣り合わせられなくなる。

[†] 原著論文197では、この内部電極型のプラズマ電位の定義と他のものとの整合が取れていなかった。この文献の図8における V_p は $V_1 - V_2$ とすべきである。 V_p はその図では書かれていない。

基板バイアスがプラズマ電位に影響する条件

プラズマ電位が基板バイアスによって影響される機構がわかった今、基板バイアスがプラズマ電位を乱さない条件を求めることができる。それは電極1の面積 A_1 が

$$A_c = (j_{is}/j_{es}) A_2 \sim (m/M_i)^{1/2} A_2, \quad (5.11)$$

で与えられる臨界面積 A_c よりはるかに小さいということである。プローブの場合はいわゆる暗黙のうちにこの条件が満たされている。一方、今のバイアス実験の場合にはどうなるか評価してみよう。 A_2 は約 1800 cm^2 である。Arに対しては A_c は 7 cm^2 と計算される。これは A_1 の大きさと同じ程度の大きさである。従って、今の基板バイアスは、プラズマ電位に十分影響を与える条件にあるといえる。

プラズマプロセスではプラズマ中に補助電極を挿入するとき、通常プラズマを乱さないため注意が払われるが、しかしその注意はパワーの釣り合いにのみ払われがちである。すなわち、補助電極による消費パワーが、放電維持のためのパワーに比べて十分小さければ良いとするものである。今の場合には、基板バイアスを挿入したときの消費電力は $I_b V_b$ で見積もられるので、だいたい 2 W くらいである。これは放電維持のためのマイクロ波パワー 300 W に比べて十分小さい。しかし、今の考察はたいていのプラズマプロセスではパワーの釣り合いよりも電流の釣り合いに関する制約の方が重大であることを示している。

§ 5. 2. 3 プラズマ電位に関するまとめ

プラズマ中におかれた基板にバイアスを加えたときの入射イオンエネルギーの変化を、その周りにできるシース電圧の変化から調べた。その結果、導体基板に対しては、そのシース電圧は正のバイアスではほとんど一定になるように、プラズマ電位が上昇した。負のバイアスではプラズマ電位は影響されない結果、正味のシース電圧は印加バイアス電圧にほぼ比例する。

この基板バイアスのプラズマ電位に対する影響の機構は、外部電極型、内部電極型にかかわらず電流の大域的釣り合いから理解できる。この考察より、基板バイアスがプラズマ電位を乱さない条件が導かれる。それによると、ほとんどのプラズマプロセスの実験条件では、プラズマ電位は乱されることになる。

§ 5. 3 基板バイアスの薄膜堆積過程に対する影響

§ 5. 3. 1 実験結果

前節で基板バイアスによってシース電圧がどう変わるかを見てきた。その結果シース電圧が実効的に変るのは、導体基板に対する負のバイアスのときだけであることがわかった。この節では、そのような基板バイアスによりシース電圧が変化した結果生ずる、膜の堆積に対する効果を調べる。膜の性質への影響については § 7.2 で述べられる。

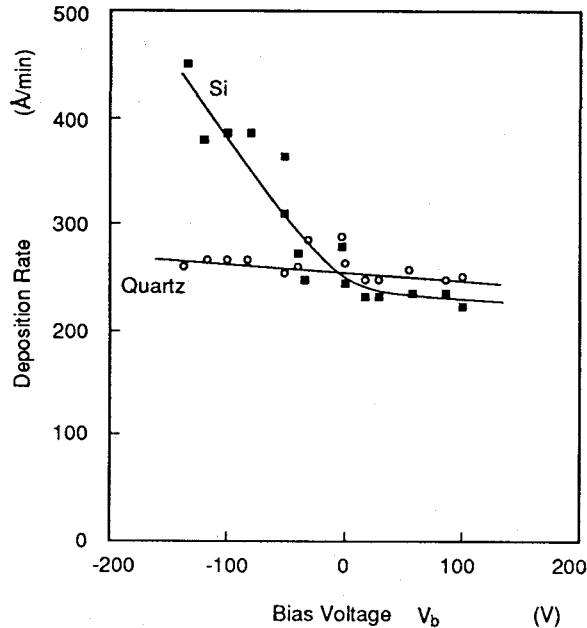


図 5-8 基板バイアスに対する $a\text{-B}_{1-x}\text{C}_x$ 膜の堆積速度の変化。○は石英基板上のもので、■は Si 基板上のものである。

図 5-8 が基板バイアスを変化させたときの $a\text{-B}_{1-x}\text{C}_x$ 膜の堆積速度の変化を示したものである。石英基板に対しては堆積速度はほとんど一定である。これは絶縁基板上のシース電圧が式 5.1 で定まる値で一定であることに対応する。Si 基板に対する堆積速度はバイアス電圧によって変化している。負のバイアスのときは、シース電圧 $V_p - V_b$ の増加に対し堆積速度は増加する方向に変化している。一方、正のバイアスでは、堆積速度はほぼ一定でかつ石英基板上のものとだいたい同じである。これは正バイアスでは、シース電圧が絶縁体に対しても導体に対してもほぼ同じくらい（電子温度の数倍程度）であることに対応する。

図より石英基板上の堆積速度もわずかに V_b に対して減少しているように見える。また、正バイアスでは Si 基板の堆積速度は石英基板のものより少し小さいように見

える。しかし、本実験での精度からしてこれらの差が誤差範囲を越えて意味あるものかどうかはわからない。

また、 V_b が -100 V よりさらに負の方に増加するとイオン衝撃が強くなり、堆積膜の表面が荒れはじめ正確な膜厚の測定が妨げられた。それゆえ $V_b < -150\text{ V}$ では実験は行なえなかった。一方、石英基板上の膜には荒れがなかったことも考え合わせると、これは基板表面のシース電圧が導体基板に対し $V_p - V_b$ 、絶縁基板に対し $V_p - V_f$ であることに良く対応している。

全体として、堆積速度のバイアス依存性はSi、石英基板ともシース電圧の変化(導体に対し $V_p - V_b$ 、絶縁に対し $V_p - V_f$) に良く対応していることがわかった。

§ 5. 3. 2 プラズマ堆積の支配種

基板に負バイアスを印加すると膜の堆積速度が増加することは他のDC放電による $\alpha\text{-Si:H}$ の堆積例でも報告されているし^{178,180}、最近ECRプラズマによる $\alpha\text{-Si:H}$ の堆積や¹⁹¹、 $\alpha\text{-C:H}$ の堆積¹⁹²でも報告されている。†したがって、負バイアスのとき膜の堆積速度が増加することはプラズマプロセスでは物質によらずかなり一般に成り立つことのように思える。この節以降では、この膜の堆積速度の増加の機構について考察する。

負バイアスでの堆積速度の増加の原因は、印加電場には荷電粒子のみが応答するので、単純に言えば、イオンの堆積への直接の寄与であると考えられるかもしれない。しかしこの考えには困難が伴う。第一には、一般にプラズマ堆積ではイオン種より中性ラジカルが堆積を支配していると考えられているからである。また第二には、既に何度か述べたとおり、負のバイアスを増加させてもイオン電流は第一近似として一定であることである。従って、基板に到達するイオン粒子束も一定である。実際には、図5-3で見られるようにこのイオン飽和が余りよく成り立っていない場合もあるが、少なくとも原理上はそうである。

それならば、なぜ負のバイアスを印加したとき膜の堆積が増加するのか。この問

† もちろんプラズマ堆積の複雑さを反映し、その反例もある。AokiらはやはりECRプラズマでDCバイアスを印加して膜の堆積速度には変化がなかったことを報告している。¹⁹³しかしこの実験では、印加電場は磁場と垂直方向にかけられている。このようなときは $E \times B$ ドリフトなどプラズマの振舞いは複雑になるので、これまでの議論が成立するか明かでない。理研のグループは $\alpha\text{-C:H}$ 膜の堆積でバイアス電圧を僅か2点だけ取って比較しているが、その限りでは膜の堆積速度が減少している。³⁷しかし堆積速度が増加している結果になっているものは多い。

題を議論する前に、プラズマ堆積における堆積の支配種が中性ラジカルであると考えられている根拠について、ここで改めて検討する必要がある。以下、この中性ラジカルが堆積の支配種である根拠について、現在一番詳しく調べられている SiH_4 プラズマからの $\alpha\text{-Si:H}$ 膜の堆積を例に取り述べる。

プラズマ中の中性種の化学反応における役割

SiH_4 プラズマからの $\alpha\text{-Si:H}$ 膜の堆積の初期の研究では、膜堆積の支配種が中性ラジカルであることは主に気相中の中性ラジカル種の密度 n_r とイオン種の密度 n_i との比較により推定された。中性ラジカルは、その種の検出自体が困難を伴い、その密度分布は未だに正確にわかっていない。しかしオーダー評価で見ると、イオン化準位と励起解離準位との比較から、 $n_r \gg n_i$ であることはほとんど明かである。

今日では、中性ラジカルの方が堆積の支配種であることは、単なる物理的な相違である密度の違いよりも、むしろその化学反応における役割の重要性から推定されている。^{203,204} このことを以下簡単に述べる。

Turban らは、プラズマ中のイオン種 SiH_n^+ と膜中の SiH_n 結合との間の関係を調べ、その結果それらの間には相関がないことなどから、イオン種の膜の堆積への寄与は少ないと推定している。²⁰⁵ こうしたことより、まず堆積の支配種はイオン種ではなく SiH_n ($n=0-3$) の形のラジカルであることが推定された。

中性ラジカル種 SiH_n ($n=0-3$) のうちどれが支配種であるかは、単なる密度の差だけから議論されることが多かった。ラジカルの分析には発光分析が用いられ、それにより Si^* や SiH^* の発光強度が調べられた。それらの発光強度と堆積速度との相関を取ることにより、 Si や SiH が堆積の支配種であることがいわれた。^{206,207} しかし既に述べられたように、発光分析の解釈には困難さが伴うので今ではこれらの意見はほとんど廃れたといえる。

どれが堆積の支配種であるかをみるにはラジカル種間の化学反応の側面からの詳細な考察が必要である。Kampas と Griffith は SiH_4 の光分解反応、及び熱分解反応からの類推で、 SiH_2 が支配種であることを議論している。²⁰⁸ Scott らも SiH_4 の分解反応を平衡反応と比較しながら詳しく検討し、その結果 SiH_2 が支配種であることを推定している。²⁰⁹ このように80年代初期には、 SiH_2 が支配種であるという意見が多数を占めていた。しかし Longeway らは、 NO ガスを SiH_3 のスクベンジャーとして用いることにより、Robertson らはいくつかの方法により SiH_3 がやはり支配種で

あることを示唆している。²¹¹ それ以降、 SiH_3 が支配種であることを示す議論が大勢を占めるようになってきた。

さらに中性ラジカルの役割を研究するため現在では、プラズマとそれから発生したラジカルを分離しラジカルのみによる膜の堆積が調べられているが、こうした研究からラジカルが堆積の支配種であることが明かにされている。[†]

以上の化学反応の面からの研究は、熱や光による反応からの類推で行なわれてきて、根拠も多く蓄積されている。しかしこれらの考察では、イオン種が堆積過程の反応種として排斥されるのは単にそれらの種の熱、光反応が知られていないからだけで、イオン種が支配種にならない積極的な理由にはならない。

粒子束から見たイオンの直接的寄与

プラズマ中での堆積過程が熱反応過程に従わなければならない先験的な理由は何もない。実際、 Si^+ を用いたイオンビーム堆積によってさえも $\alpha\text{-Si}$ 膜は堆積している。従って、イオンも膜の堆積に直接寄与できるはずである。そこでここでもう一度、物理的側面からみたイオン種の寄与を検討してみる。

前節での議論では、気相中の中性ラジカル種とイオン種の堆積に対する物理的側面からの違いは、単なる密度の違いであるとしてきた。そしてそれから見ると、プロセス用 ECR のように低圧で動作するものでも、そのイオン化効率は § 4.2.1 で見たとおり高々 1% であり、従ってこの場合にも、圧倒的多数は中性ラジカルであることは正しいように思える。

しかし基板に到達する粒子数は、密度でよりも粒子束 ϕ で効いてくるので、ラジカルとイオンの粒子束の比 $\phi_i/\phi_r = n_i v_i/n_r v_r$ が重要になる。ECR プラズマのように動作圧力が低くても、イオンの速度 v_i は室温 T_0 程度の熱速度と考えることは悪くないが、低圧ではこれまで見てきたようにプラズマの本来の性質すなわちデバイ遮蔽の性質を考慮しなければならない。つまり、基板に到達するときのイオン速度はイオンの熱速度ではなく、式 4.6 で表されるように T_e で与えられる非常に大きい値となる。従って、比 ϕ_i/ϕ_r は $n_i/n_r(T_e/T_0)^{1/2}$ で与えられ、 n_i が n_r より 1 桁小さくても、 T_e が T_0 より 2 桁大きいので、結局基板に到達するイオンの粒子束はラジカルのものと同じくらいということになる。

[†] 広島大学グループはラジカルビーム堆積法を提案している。²¹² また電総研グループはトライオード型プラズマ炉でラジカルを分離している。²¹³

基板上に流れるイオン電流密度 j_i からイオンのみによる膜の堆積速度 R_i を見積もることができる。膜の密度を n_f とすると、付着係数 s を 1 として、

$$R_i = j_i s / e n_f = 0.61 n_e (kT_e / M_i)^{1/2} / e n_f, \quad (5.12)$$

である。 $n_f = 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ とすると、図 5-3 より $j_i \sim 1 \text{ mA/cm}^2$ であるので、 $R_i \sim 6 \times 10^{-8} \text{ cm/s} = 375 \text{ \AA/min}$ となり、実験で得られる堆積速度くらいの大きさとなっている。[†]

以上の考察は、ECR プラズマのように低圧になってくると ($< 10^{-3} \text{ Torr}$)、イオンの寄与も無視できないことを示していて、従ってこの点が ECR プラズマ堆積法の通常の RF 放電と違う特徴となり得る。この低圧でのプラズマプロセスでイオン種が堆積の支配種であることは、他のタイプのプラズマ炉でも指摘されていることである。[‡]

例えば、Drebillon らは磁場中でのホットフィラメントを用いた DC 放電で、 $p = 0.1 - 5 \text{ mTorr}$ での SiH_4 からの $\alpha\text{-Si:H}$ 膜の堆積を実現しているが、 $p < 0.1 \text{ mTorr}$ でイオンの膜堆積への寄与は全体の 80% くらいにもなることを見積もっている。²¹⁴ またこの実験で、膜の堆積が著しく不均一な磁場分布と良く相関していることも見いだしているが、このことも併せて膜の堆積に荷電粒子が寄与していることを示唆するものである。名大のグループは、DC トロイダル放電を用いて、 $p = 0.1 - 10 \text{ mTorr}$ の範囲で SiH_4 からの $\alpha\text{-Si:H}$ 膜の堆積を行なっているが、さらに中性ラジカルとイオン種を分離させ、直接イオンのみによるものと中性種を含むものを比較することに成功している。²¹⁵ その結果は、 $p < 0.1 \text{ mTorr}$ ではイオン種が堆積の支配種であることを支持するものとなっている。

付着係数

ECR プラズマ堆積のように、 $p < 10^{-3} \text{ Torr}$ ではイオンと中性ラジカルの粒子束が同じ程度になるので、そうなってくるとどちらが堆積の支配種かは基板への付着係

[†] いつでも基板に到達するイオン流が式 4.5 で制限されるわけではない。基板面積 A が大きくなるとバルクプラズマ中での電離頻度 ν_i が追いつかなくなり、式 4.5 で与えられるイオン流を供給できなくなる。その場合にはバルクプラズマから基板に向かって巨視的な密度勾配ができイオン流は両極性拡散で制限される。電離頻度が式 4.5 で与えられるイオン流に追いつけなくなる条件は $0.6(kT_e/M_i)^{1/2} A > \nu_i V$ である。§ 4.2.1 で用いた値を使うと、 $A > 10^3 \text{ cm}^2$ である。

[‡] Kushner はデバイス品質の $\alpha\text{-Si:H}$ 膜が成長する経験的な条件として、(i) 低級のシラン (Si_nH_m , $n \leq 2$) により堆積が起きること、(ii) SiH_2 よりも SiH_3 による堆積への寄与が大きくなること、(iii) 基板に到達する粒子束比 ϕ_i/ϕ_r が小さいこと、を挙げている。⁶³ 比 ϕ_i/ϕ_r が大きい ECR でも、デバイス品質の $\alpha\text{-Si:H}$ 膜が得られるかどうかは、(iii) の観点から興味を持たれる。

数 s によって決ってくる。しかしプラズマ中のラジカル種やイオン種の付着係数を精密に測定することは、非常に困難であり実際に測定した例はごく僅かしかない。また、付着係数は表面状態に敏感であるので、同じ気体分子と基板物質の組み合わせでも表面状態で大きく変り得るので、違ったプロセス間では単純に比較できない。ここでは、いくつかの報告されているデータから中性ラジカル種及びイオン種の付着係数のオーダーを当てる。

まず、中性ラジカルについては、 CH_4 による $\alpha\text{-C:H}$ の堆積の場合、名大のグループにより測定されている貴重なデータがある。²¹⁶それによると、 CH_2 の付着係数が0.028、 CH_3 が <0.001 である。 SiH_4 による $\alpha\text{-Si:H}$ の堆積の場合、広島大学グループが前述のラジカルビーム堆積法において測定しているが、それによると SiH_n ラジカルの平均的付着係数は1に近いことを報告している。²¹⁷また、現在利用できる限りのデータを用いたKushnerの SiH_4 プラズマのシミュレーションでは、 Si_nH_m ラジカルに対し、 $m \leq 2n$ には1を $m = 2n + 1$ には0.15を用いている。⁶³これらの数値のオーダーは、 SiH_4 が CH_4 に比べて活性度が高いことと定性的には整合がある。

プラズマ中のイオンの付着係数についてはさらに測定例が少ないが、前出の名大のグループの実験より SiH_4 関係のイオンでは0.5くらいのオーダーであることが推測できる。²¹⁵またイオンの付着係数については、イオンビーム堆積法において、イオン電流と堆積速度の比から推定することは可能である。²¹⁸ C^+ イオンビームによる $\alpha\text{-C}$ 膜の堆積や²¹⁹、 Ge^+ イオンビームによるGe膜の堆積²²⁰、 Si^+ イオンビームによるSi膜の堆積の例などから、イオン種の付着係数は1に近い値である。イオンビーム堆積では、一般にプラズマ堆積に比べて清浄な高真空のもので行なわれているし、また基板表面の洗浄がよく行なわれているので付着係数が高いのは当然である。それにも関わらず、名大の実験等を併せて考えてみると、プラズマ中でもイオンの付着係数は中性ラジカルの付着係数と同じ程度のオーダーであると推定できる。

以上、本実験のような低圧 ($p < 10^{-3}$ Torr) では、イオン入射粒子束及び付着係数、両方の面から、膜の堆積にイオンも中性ラジカルと同程度あるいはそれ以上に寄与することが予測できる。従って本実験での負バイアスでの膜の堆積の増加は、イオンの直接的な堆積によるものと見ることができ。イオン電流は、第一近似として飽和して一定であるが、しかし実際にはある程度電圧とともに増加しているので、付着係数の値によってはその増加分は膜の堆積速度の増加を説明する程度の大きさ

になり得る。著者は、以前発表した論文で¹⁹⁷、この堆積速度の増加はイオンの直接的寄与ではなく、次節で述べられる間接的な寄与であろうと述べた。しかし、その論文では、ここで述べられた圧力によるイオンと中性ラジカルの粒子束の違いが考慮されておらず、現在では著者は、このような低圧領域での堆積速度の増加はイオンが直接的に寄与できるものと考えている。

§ 5. 3. 3 イオンの間接的寄与

前節で、ECRのような低圧領域では、堆積速度の増加はイオンが直接的に寄与できることを述べた。しかし、基板に負のバイアスを加えたとき膜が増加することは、イオンの寄与が非常に小さい高圧の領域でも認められている。¹⁸⁰ 従って、このような高圧の領域では、どうして電場を印加したとき堆積が増加するのかという問題が残る。そこで、ここで高圧での膜の堆積の増加の原因について議論する。

イオンの膜堆積への直接的寄与が小さい場合でも、基板バイアスにより膜の堆積が増加する原因を考える上で参考になるのは、Jansen らによるDC放電とRF放電での薄膜堆積速度の比較の実験である。²²¹ 彼らは、 SiH_4 からの $\alpha\text{-Si:H}$ の堆積で、同じ放電条件の下で、DC放電とRF放電による膜の堆積速度の比較、及びその両放電における堆積速度の分布と電場の空間分布を比較した。その結果、堆積の支配種は中性ラジカルであることを結論づけている。そして両放電の中で、DC放電の方が、さらにDC放電の中でもカソード電極上が一番堆積速度が大きいことを報告している。この堆積速度の違いは両放電の放電維持機構の違いから説明できるとされている。すなわち、DC放電では放電はカソード電極表面からの2次電子放出により維持されるのに対し、RF放電は、バルクプラズマ内での中性原子の電子衝撃による電離で維持される。そして一般に、固体表面からの放出2次電子による電離の方が大きいと考えられている。

著者はこの研究から、 ~ 0.1 Torr の高圧での負バイアスによる堆積の増加は、DC放電におけるカソード電極近くの現象と同じように、イオン衝撃により発生した2次電子が基板近傍での凝縮性ラジカルの局所的密度を増加させた結果であると推定している。しかしこのことを定量的に説明することは簡単ではない。

多くの教科書では、DC放電におけるカソード中での放電機構は次のように説明されている。^{222,223} 放電は主としてカソード中での電子による中性原子への衝突電離で維持される。イオンの主な役割は、カソード中で電極に向かって加速され、カ

ソード表面を衝撃し2次電子放出をさせるということにある。その表面から放出された2次電子は、カソード中でバルクプラズマに向かって電離を起こすのに十分なエネルギーまで加速させられ、電離増幅が起きるといふものである。

問題は以上の素過程だけを取り出して数値的に評価しても放電に直接結び付かないことである。先ず、印加電圧を増加させても500 eV程度まではイオン衝撃による2次電子放出係数 γ_1 はほぼ一定である。^{224,225} また、放出された2次電子がカソード中で加速されるが、一般に電離断面積 $\sigma_1(E)$ は電子のエネルギー E が増加すればするほど小さくなる。従って、これらの素過程だけを見たのでは、印加電圧の増加に伴って電離が増加しなくなるということになる。もちろんこれは多くの場合事実と反する。DC放電で印加電圧の増加につれ堆積速度が上がることは容易に予想できることである。実際、そのことは実験的にも示されていることであるし²²⁶、計算の上でも示されている。⁶²

通常のプロセス用DC放電は、電流が電圧とともに増加する異常放電領域で動作する。つまり電圧の増加とともに放電管全体での消費電力は増加する。電子がカソード中で加速されるにつれ電子による電離確率は減少するにも関わらず、消費電力は増加しているのであるから、ともかくも得られた電子のエネルギーは最終的にはどこかで消散されなければならない。結局、高速電子による直接の電離過程以外に様々の電子のエネルギー損失過程がDC放電の放電機構を説明するとき本質的となる。速い電子がカソード中を進行しながら、様々のエネルギー損失過程を経て遅い電子が次第に増える。遅い電子は高い電離確率を有するので結果的には電離が増大する。

高速電子が遅い電子に転化する過程には、多段衝突、壁との衝突等の様々の衝突過程が考えられる。さらに、個々の電子は無衝突でも電子集団全体としてはエネルギーは損失できる。プラズマと波動との相互作用がそうである。熱陰極放電では、カソード電極から放出された高速電子がエネルギーを失う機構として、プラズマ振動が起きている中で高速電子がパンチング現象を起こすということが挙げられている。²²⁷⁻²²⁹ 冷陰極のDC放電ではこの効果はそれほど強くないだろうが、§4.1で述べたようにプロセス用プラズマでもプラズマの不安定性などのプラズマの集団的振舞いが重要になる場合がある。従ってプラズマと波動との相互作用がいくらかでも高速電子のエネルギー損失に寄与することは十分考えられる。

こうして、DC放電の放電機構は複雑ないくつもの過程の総合として捉えられるので、これを定量化するときは Townsend の放電条件のような現象論的なパラメータを用いた記述に頼らざるを得ない。それによると、放電開始条件は Townsend の第一電離係数 α と呼ばれるパラメータを用い、

$$\gamma_1(e^{\alpha d} - 1) = 1, \quad (5.13)$$

と表される。この α は電子の走行距離当たりの電離数を表し、気体の種類とスケールリングされた平均的電場 (E/p) に依存するが、簡単な考察により

$$\alpha/p = A \exp\{-B/(E/p)\}, \quad (5.14)$$

と表される ($A = 1/\lambda_1$, $B = V_i/\lambda_1$, λ_1 は $p=1$ Torr における平均自由行程)。^{230†}

式5.14によれば、電場 E が強まればより α は大きくなる。それによって放電条件5.13はより容易に満たされることになる。今は電離について述べたが、励起や解離についても、 α と同じパラメータ、電子の走行距離当りの励起、解離係数 (ϵ と χ) といった量が定義できる。それらの量は α に比べてあまり測定されていないが²³³、 α と似た E/p 依存性を示すので、以上述べてきた議論は励起や解離に対しても有効である。

ここで、Townsend のパラメータを用いて、基板バイアスによりこのような局所的なDC放電似の現象が起き得ることを数値的に評価してみる。典型的には基板バイアス電圧は 100 V くらいである。基板表面に形成されるカソードシースの厚み d は圧力に依存するが、 $p=0.2$ Torr では 1 cm 程度である。このとき $E/p = 500$ V/cm·Torr である。Engel の前出書の図9.2の $\alpha/p - E/p$ の関係を参照にすると、このとき α/p の値は最大値10くらいのオーダーになることがわかる。従って、 $\exp(\alpha d) = 7.3$ で、 γ_1 として低エネルギーでの典型的な値 0.2 を用いると $\gamma_1(\exp(\alpha d) - 1) = 1.2$ となり、放電を起こす条件を満たす。 α/p の値は E/p だけでなく放電系の幾何形状にも大きく依存することが知られているので²³⁴、このような単純な数値評価は余り信頼のおける

†単純には、 α は電場方向に電子が単位時間当りの走行距離 v_d と、微視的量 $\sigma_1(E)$ を含む式4.2.1による電離頻度 ν_1 とを用いると、 $\alpha = \nu_1/v_d$ により結び付けられるはずである。しかし前に述べたように、 α には電子による直接的電離過程以外の様々の電子のエネルギー損失過程が全て含まれるので、 α は σ_1 といかなる線形関係にもない。Engel が述べているが未だに微視的量 $\sigma_1(E)$ からは巨視的なパラメータ α を厳密に計算することに成功している例はないのである。²³¹ Chapman は典型的なDCスパッタリング装置で、同様に微視的量 $\sigma_1(E)$ を用いて放電電流を求めようとしているが、やはり速い電子のみでは実験で得られるような放電電流は得られず、負グローにおける遅い電子が電離を支配していることを示している。²³²

ものではないが、より詳しい計算をするための出発点にはなり得るであろう。

それに対して、本実験のように低圧 ($p < 10^{-3}$ Torr) の場合は、 $E/p = 10^4$ V/cm·Torr となる。式 5.13 や 5.14 に基づく記述が有効であるのは、比較的高圧の $E/p < 10^3$ V/cm·Torr の範囲である。 $p < 10^{-3}$ Torr のような低圧では、 α は減少するか、もしくはそのエネルギーに関しての平均的量という意味を失う。

以上現象としては単純ではないが、いずれにしても、高圧における基板バイアスの場合も、バイアス電極の近傍で DC 放電似の現象が起きていることが期待できる。すなわち、バイアス電極近傍でこの DC 放電でのカソードシースに似た領域が形成され、そこでシース電圧の増加に伴い 2 次電子が増加し、その増加した 2 次電子が基板近傍の凝縮性ラジカル種の密度を増加させ、堆積速度の増加を引き起こすと解釈される。

バイアス電極表面で DC 放電似の現象が起きていることは、間接的ながら他の観測からも支持される。Hotta らは第二章で述べたようなトライオード型 RF プラズマ炉で、基板バイアスの実験を試みているが、バルクプラズマ中での発光はバイアス電圧 V_b に無関係であるのに対し、基板近傍からの発光は V_b とともに変化することを報告している。¹⁸² これは、基板バイアスをかけることで放電が基板近傍において変化したことの証拠と考えられる。また、Matsuda と Tanaka は内部電極型の RF プラズマ炉で基板にバイアスをかけたとき、基板に到達するイオン種の分布に変化が見られることを示している。¹⁸³ こうしたことから、基板にバイアスを印加したとき、基板表面でのラジカルの分布が変り最終的には膜の堆積速度の増加という結果になることは十分考えられる。

§ 5. 3. 4 他の提案されている荷電粒子の役割

これまでは、基板に負のバイアスをかけたときの堆積速度の増加を、イオンの直接的寄与と、DC 放電との類推からの間接的寄与で考察してきた。しかしプラズマ堆積は多くの過程を含む複合過程であり、基板バイアスが与え得る影響は他にも多く存在する。ここでは、提案されたいくつかの機構のうち、主に気相中での現象、あるいはプラズマが関係する限りでの表面現象について述べる。

表面反応に対する荷電粒子の効果 (ion- and electron- assisted surface reaction)

この問題を議論するとき、堆積ではないが、それと相補的な関係のプラズマエッ

エッチングが参考になる。薄膜の堆積の場合と同様、プラズマエッチングにおいてもエッチングの支配種がラジカルなのかイオンであるのかという大きな問題があり、やはり詳細は難しい。²³⁵ あるガスに対して、エッチングされる固体に選択性があることから物質により、その化学反応の側面が重要になる。ここでは、最も良く調べられている CF_4 ガスを用いたプラズマによる Si 基板のエッチングの例を取り上げる。

この場合には、エッチングの主体は解離された中性 F 原子によるという考えが一般的に受け入れられている。²³⁶ エッチングの主体が中性ラジカルであることは、Horiike と Shibagaki による放電とエッチングの場所を隔離した装置におけるエッチング実験でも裏付けられる。²³⁷ イオン種による物理的スパッタリングはイオンが 1 keV 程度以上までに加速されないと重要でなくなる。²³⁸ 重要な点は、イオンのエネルギーが 1 keV 程度以下くらいであれば、プラズマ中での活性ラジカルによるエッチング速度は、単なる親種のエッチング速度よりも、また単なる物理的スパッタリングによるエッチング速度よりも桁違いに大きいことである。²³⁹ このことを表すため、化学的エッチングという言葉が使われている。[†]

エッチングの主体が中性ラジカルであるにもかかわらず、基板にバイアス電圧を印加してイオンエネルギーを増加させてやると、エッチング速度の目ざましい増加、そしてエッチングの大きな（印加電場方向とそれに垂直方向との間の）異方性があることが知られていて^{71,235}、これらの現象は膜の堆積の場合と同様、一見イオンが直接エッチングに寄与している証拠を与えるように見える。

しかしながら、このイオンエネルギーの効果は、Coburn と Winters による注意深い研究の結果、次のように理解されている。²³⁹ エッチングの主体はあくまで中性ラジカルであるが、エッチングは気相中のラジカルが基板を衝撃して直接行なわれるのではなく、ラジカルは一旦基板表面に付着し、エッチングはその後その付着した中間種（例えば F_2 ）と固体表面原子の化学反応によって行なわれる。イオン衝撃の効果はこの固体表面での反応を促進させること（反応の詳細は不明だが例えば表面に付着している F_2 分子をより活性な状態に励起したり、原子状 F に解離するなど）にあるというものである。また、Coburn と Winters はイオン照射の代わりに電子照射でも同様なエッチング速度の飛躍的増大を報告しており、電子が中間種と直接の

[†] 以上の研究では、質量的には似た Ar^+ と Cl^+ イオンのエッチング速度の違い（ Cl^+ の方が Ar^+ よりも大きい）を両者の Si に対する化学反応の違いに帰させている。Ar は化学的に不活性なので、両者の差を Cl^+ の「化学的スパッタリング率」としている。²⁴⁰

化学反応をしないと考えると一層上の考えが支持される。

以上、エッチングにおけるイオン（及び電子）照射が基板表面反応を促進させる効果があることを見てきた。この効果は、表面反応が膜の堆積を引き起こすとき、膜の堆積速度の増加になって現れると期待することは自然である。著者の知る限り、膜の堆積過程では、エッチングにおける上述の研究のように基板表面のシースにかかわる複雑さを避ける注意深い実験が行なわれていないので、現時点でははっきりした証拠はない。²⁴¹

最近、Nakayamaらは SiH_4 ガスを用いたECRプラズマによる $\alpha\text{-Si:H}$ 膜の堆積において、興味深い実験を行なっている。²⁴²用いている装置は基本的に本研究のものと同じであるが、空洞共振器と反応室の境界に接地電位に落したメッシュを挿入している。このときメッシュの影に当る部分の膜の堆積速度が小さくなり、基板上にメッシュのパターンが形成されることを観測している。その影のパターンの位置依存性は磁場分布から求まる電子の軌跡と対応している。膜の堆積速度に電子の軌道の影響がこれほどはっきり出てくることは、 SiH_4 ガスによる $\alpha\text{-Si:H}$ 膜の堆積の場合にもプラズマエッチングの場合と同様、電子衝撃が基板表面での反応を促進させる作用があることを示唆するものである。

イオンの化学的役割 (ion chemistry)

これまでは膜堆積へのイオンの寄与は、主にその粒子束の大きさから考察されてきた。しかし、化学の立場からはイオンの役割については別種類の考察が必要である。単なる粒子束の大きさ以外に積極的にイオンが膜堆積に寄与する可能性がある。

化学反応は主として原子の最外殻電子の軌道で決まるという立場からは、電子数18のArは確かに不活性の希ガスであるが、17個の電子を持つ Ar^+ はClと似た化学的活性さを持つと期待できる。これが「イオン化学」の立場である。²⁴³Clは水素と結合し易い性質があるが、これとの類推でいくと、 ArH^+ というような変ったイオン種が存在することが示唆される。実際、典型的なプロセス用プラズマで ArH^+ のような種があることが実験的にも見いだされている。^{147,244}このイオン種の化学的活性さは、気相中のイオン種と中性種間の反応は非常に速いことの根拠とされている。²⁴⁵

こうしたことより一部では、 SiH_4 ガスによる $\alpha\text{-Si:H}$ 膜の堆積の場合でもイオンが支配種であると主張されている。²⁴⁶実際、プラズマ中ではイオン種に関していえば、 SiH_4 プラズマではSi原子が6個のイオン種まで検出されているが¹⁰⁶、このことは

イオン種の反応が大きいことを示唆するものである。今のところ SiH_4 プラズマにおけるイオン種のこの速い反応は、第六章で述べられる気相中の polymerization を促進するかも知れないが monohydride のみを含む良質の $\alpha\text{-Si:H}$ 膜の堆積には直接寄与しないというのが一般的な考え方である。しかし現在のところ、典型的な水素系ガスを用いたアモルファス半導体の堆積ではこのようなイオン化学の役割については熱分解や光分解反応ほどわかっていない。²⁴⁷

以上、荷電粒子がプラズマ堆積に与える影響のうち主に気相中での変化が関係するものをいくつかを見てきた。気相中での変化に限ってもこの他にも考慮しなければならないことがあるに違いない。最近、DC放電を用いた CH_4 からの $\alpha\text{-C:H}$ 膜の堆積において、カソード付近でのCHラジカルの発光が気相中での電子衝撃による励起から予測される以上に強くなっていることが観測されている。^{248,249}このことは次のような気相中の C_mH_n 種のリサイクル分解と結び付けられている。²⁴⁹ C_mH_n^+ イオンがカソードで加速されて基板に衝突し一部は付着しながら、一部はもっと小さな分子に分解して気相中に戻る。そして分解した分子はまた電離して基板を衝撃しさらに小さな分子になる。

こうした提唱されたモデルはいずれも膜の堆積に寄与し得るが、それらのうちどれが一番支配的かを数値的に評価することは難しい。ほとんどが定量化できる段階ではないか、ある程度定量化が行なわれているとしても、それはそのモデルの中でなされているに過ぎず他のモデルとの絶対的比較は難しい。

§ 5. 3. 5 正バイアスの効果について

正バイアスではプラズマと基板との間のシー스는ほとんど変化せず、それに対応して膜の堆積でもほとんど変化がないことを述べてきた。それゆえ正バイアスにおける堆積の変化は興味ないものとして本研究では取り上げていない(基板バイアスの実験を注意深く行なっている論文では正バイアスは試みてさえもないものが多い)。しかし基板とプラズマとの間の関係ではそうであっても、いつでも膜の堆積に正バイアスは影響ないことを意味しない。

事実、基板に正バイアスをかけたとき膜の性質などに変化が見られたことを報告しているものもある。¹⁸¹⁻¹⁸³ 応用上興味ある現象として、SuzukiらはECRプラズマ装置で $p \sim 0.1$ Torrでは基板に正バイアスを印加したときのみダイヤモンド膜がで

きることを報告している。¹⁹⁵ プラズマ中の正バイアスの効果に関する研究は、負バイアスの効果に関するものに比べて少なく、ここで起こり得るプラズマの変化を系統的に議論することはできないが、いくつかの重要と思われる事項について以下に議論する。

先ず考えるべきは、正バイアスのときはプラズマ電位が上昇して基板とプラズマの間の正味のシース電圧 $V_p - V_b$ は変らなくとも、壁との間のシース電圧 $V_p - V_g$ は大きくなっていることである。このことが放電に影響する可能性がある。例えば、トライオード型炉では、バルクプラズマと基板との間のシースに関しては本実験での結果と基本的には同じであるが、基板と放電電極との間の電位差は正に増加する。この場合、放電電極表面から放出された2次電子がより加速されて高速電子として基板表面に到達する。このことはバイアススパッタリング装置で認められていることである。^{104,250}

第二に、プラズマの空間分布に対する影響である。バイアス電極の配置次第ではプラズマの空間分布に大きな影響を与え得る。Nakayamaらは前出の実験の中で、基板バイアス実験を行なっている。¹⁹⁶ バイアス電極 (Al) の上の、Alの部分とガラス基板の部分の上では、そのプラズマ密度が、前者で正のバイアスとともに大きく減少しているのに対し、後者ではかえって増加させることを報告している。つまり正バイアスがプラズマを追いやっているように見える。

Matsudaらは平行平板の放電電極と基板バイアス電極の間にメッシュでできた接地電極を挿入したトライオード型RFプラズマ炉で基板バイアスの実験を行なっている。⁸⁶ その結果、正バイアスで基板に到達するイオンが激減することを述べている。一見、正バイアスではイオンが追い返されるのでこの結果は当り前のように思えるが、正バイアスではプラズマ電位が上昇し正味のイオン電流はそれほど変化しないはずである。にも関わらずメッシュの挿入により基板に到達するイオン電流が激減したことはやはりメッシュによりプラズマが閉じ込められたことを示唆する。Tanakaらは同じようなRFトライオード型のプラズマ炉の中のプラズマ電位の分布を等価回路解析により求めている。¹⁸⁸

これらの例から考えると、トライオード型や、メッシュを挿入したプラズマ炉では第三の電極 (メッシュ) がプラズマの空間分布を変え得ることが示唆される。メッシュの間隔がデバイ長くらい以下であるとプラズマは閉じ込められることになる

が、先に引用された実験ではメッシュの間隔は1mmのオーダーなので少なくともデバイ遮蔽によりプラズマがメッシュにより閉じ込められることはない。しかしデバイ遮蔽が有効でなくとも正バイアスではプラズマは閉じ込められ得る。このことは定性的には次の等価回路に関する考察により示すことができる。

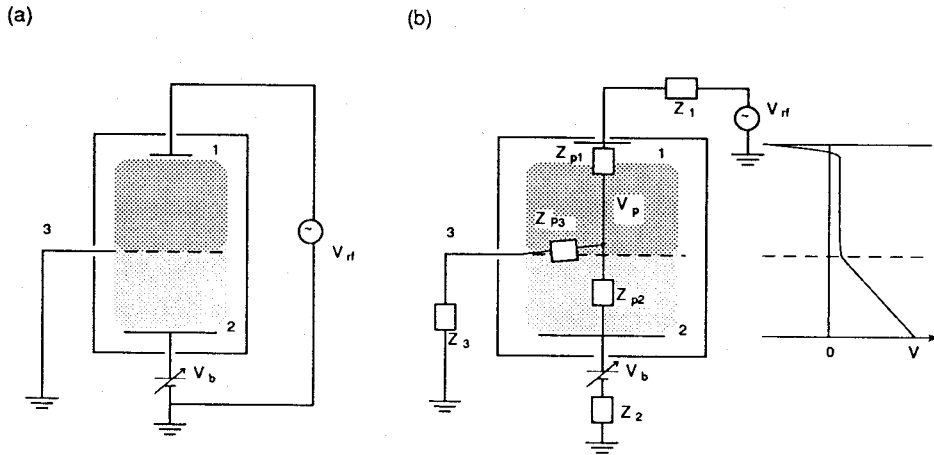


図5-9 (a) メッシュ電極を挿入したトライオード型プラズマ炉。(b) その等価回路と電位分布。

図5-9 aで、メッシュを第三の電極としたトライオード型プラズマ炉を示す。ここで重要な点は、プラズマ電位は電流の大域的な釣り合いから決まるということと、その電流は3つの電極に対する等価回路上のインピーダンスで決まるという点である。同図bでその等価回路を示す。電極2に正の大きなバイアスを印加した場合、もしメッシュ電極3がなかったなら前に議論したとおり V_p が V_b と同じくらい上昇する。この状態では、容器の壁は高インピーダンスである（高いシース電圧 $V_p - V_g$ に対して小さい電流 I_{is} しか流れない）。ところがそこにメッシュ電極3を挿入したとき、そのインピーダンスが小さくたまたまプラズマの大部分が電極3に流れたとしよう。すると、メッシュの下の部分の密度は下がり、極限的には電極2の空間電荷領域がメッシュ電極3の位置まで及ぶようになると、メッシュの上の領域のプラズマ電位は下がることができる。このとき容器の壁に対するインピーダンスは下がる。従ってこの状態の方が安定であることになる。

このように、トライオード型のような比較的複雑な系では正バイアスはプラズマの分布を変え得ることが示された。このことは逆にいえば、第三の電極を持たない

場合にはこのようなプラズマの空間分布の再分配はないということができる。実際、外部電極型のようにプラズマと接触している部分に余計な複雑さがない場合には、本研究での結果と同じく膜の堆積速度には際だった変化がなかったことを報告しているものは多い。178, 191,196

§ 5. 3. 6 堆積過程への影響のまとめ

$B_2H_6-CH_4-H_2$ 系ガスからの $a-B_{1-x}C_x$ 膜の堆積では、堆積速度はシース電圧の変化と良く対応した。負のバイアス $0 > V_b > -100$ V では膜の堆積速度は増加したが、 $V_b < -150$ V ではスパッタリングが支配的になった。

この負バイアスでの堆積速度の増加は、他のプラズマプロセスでもしばしば観測されているものである。その機構についても様々のものが提案されているが、最終的な結論は出ていない。しかし膜堆積の物理的過程に限れば、ある程度の傾向は掴むことができる。

まず考慮すべきは、プラズマプロセス中ではイオン種が膜の堆積に直接寄与できるかどうかである。ECRプラズマのようにデバイ遮蔽がはっきり現れるものでは、イオンに関する物理的側面、入射粒子束で見ると、 $p < 10^{-3}$ Torr ではイオンのそれが中性種のそれを上回れる。基板への付着係数に関する比較でも、イオン種とラジカル種との差は大きくはない。中性ラジカル種に関する熱、光反応からの類推は説得力があるが、一方ではそれはイオンに関する反応を否定するものではない。以上より、 $p < 10^{-3}$ Torr ではイオン種は直接的に堆積に寄与し得る。従って、負バイアスでの膜の堆積速度の増加は、バイアス電位に伴うイオン流のいくらかの増加が直接寄与したものと見ることは可能である。

この考えは、 $p \sim 0.1$ Torr での高圧での堆積速度の増加の説明にはならない。このときは中性ラジカル種が堆積の支配種となっているはずだから、イオンの役割は間接的であろう。一つの解釈として、バイアス電極近傍でDC放電でのカソードシースに似た領域が形成され、そこでシース電圧の増加に伴い2次電子が増加し、その増加した2次電子が基板近傍の凝縮性ラジカル種の密度を増加させ、堆積速度の増加に結び付くことが考えられる。これが実際起こり得ることを、荒い近似ながら数値的に示した。

正バイアスでは、本実験のように余計な複雑さがない場合では、膜の堆積過程への影響は認められなかった。しかし、内部電極型や、それに類した電極配置を持つ

場合には、プラズマ電位の変化よりも、プラズマの空間的分布がより重大な変化を引き起こし得ることを指摘した。

§ 5. 4 第五章のまとめ

プラズマパラメーターが膜の堆積にどう影響するかを、基板バイアスの場合について調べた。ECRプラズマの反応領域では、プラズマはデバイ遮蔽の性質を良く示している。従って、電子温度は入射イオンのエネルギーを規定する。その規定の仕方は基板バイアスがある場合でも同様、電流の大域的な釣り合いであり、それにより基板バイアスによるプラズマ電位の変化が説明できる。負バイアスではプラズマ電位はほとんど影響受けないのに対し、正バイアスでは大きく影響を受ける。このプラズマ電位の変化は、プローブ及びバイアス電流-電圧特性の解析より実験的に示された。

膜の堆積速度は、基板表面のシース電圧の変化に良く対応して変化することが示された。特に負バイアスでの堆積速度の増加は他の実験でもよく報告されているものであるが、その機構についての最終的結論は出ていない。いくつかの数値的評価により、低圧ではイオンが直接的に膜の堆積に寄与し、その結果負バイアスで堆積速度が増加し得ること、また高圧では中性ラジカルが支配種であるにも関わらず、負バイアスでDC放電似の現象が起きやはり堆積速度が増加し得ることを示した。また、特に内部電極型炉での正バイアスの場合のように、イオンエネルギーの変化よりも、放電の構造自体が変化することの方が膜堆積に効く場合がある。

第六章 ECRプラズマ堆積の気体輸送論

これまでは、ECRプラズマプロセスの特性をそのプラズマ特性の面から考察してきたが、前章の終りで膜の堆積速度の増加ということを説明するだけでも非常に多くの現象が絡んでいることを見てきた。さらに現実のプロセスは、プラズマ現象だけでなく気体中の拡散、表面反応等の過程が全て含まれていて、最終的には膜の堆積にプラズマ現象以外の過程がより効いてくることも十分あり得る。この章では、ECRプラズマ堆積法をCVDの一種というとりえ方で、その堆積特性について気体輸送論の立場から研究する。その際、ECRプラズマがCVDとしては例外的に低い圧力で動作していることの効果について特に注目する。²⁵¹

§ 6. 1 ラジカルによる表面反応の特徴

気体の輸送現象を議論する前に、ラジカルによる膜堆積の一般的特徴を述べておく。第五章で通常のプロズマ堆積では中性ラジカルが支配種であることを述べた。そして、その支配種という意味は単に気相中の密度が多いというより、その化学反応における役割からであることを述べた。その意味で、それらの支配種はしばしば「前駆体」と呼ばれている。一般に、プラズマ中の中性ラジカルの種類は非常に多いが、基本的には前駆体は親ガスの電子衝撃による一次反応の生成物（ SiH_4 プラズマの例では SiH_n の形の種の中で n が 0 から 3 までのもの）に限定される。

次に、それらの前駆体がどこで反応するのか、つまり気相中で反応して基板に付着するのか、それともラジカルのまま基板に付着してその表面で反応を起こすのか、が問題になる。これに関しては、一般に低圧のプロズマ堆積法で良質のアモルファス半導体膜が得られるのは、前駆体が主に基板表面で反応するときである。そこで気体輸送論の議論の前に、この凝縮性の前駆体を利用する表面反応の特徴を、堆積速度の基板温度依存性という点から見てみる。

活性化エネルギーの逡減化

一般に、熱CVDと比べてプロズマ堆積法で期待される効果は、凝縮性のラジカルを利用することで、基板への付着の促進と、付着後の基板表面反応の促進である。ラジカルが基板表面に付着して膜が形成されるまでの過程を最も簡単なモデルで考

察する。252

ラジカルは基板表面に到達し吸着されるが、ある程度の時間は基板表面に留まる。ラジカルが基板表面に滞在している時間 τ_1 は、吸着のエネルギー E_1 により、

$$\tau_1 = \tau_0 \exp(E_1/kT), \quad (6.1)$$

で表される。 τ_0 は典型的なフォノンの振動周期くらいで 10^{-13} s くらいの値である。凝縮性のラジカルという場合、実際的には E_1 が 20 kcal/mol より小さいことが必要である。また、吸着原子が一つの吸着位置に留まる時間（表面拡散時間） τ_2 は、表面拡散エネルギー E_2 により、

$$\tau_2 = \tau_0' \exp(E_2/kT), \quad (6.2)$$

で表される。数値的には、 $\tau_0' \equiv \tau_0$ としてよく、かつ一般には $E_2 < E_1$ である。これらのモデルで記述すると、ラジカルの膜堆積に対する役割は、親種に比べて E_1 と E_2 とも下げることにある。

実際には、一般に付着反応と付着後の表面反応の区別はそれほど明確ではなく、意図するしないにかかわらず、一まとめにして扱われる場合が多い。膜の堆積速度の基板温度依存性から見る活性化エネルギーの場合がそうである。このことを図6-1に図式化して示す。プラズマ堆積法では、堆積速度の基板依存性が少ないという特徴が示されている。この場合、吸着と表面の両反応をひっくるめた膜形成の活性化エネルギー E_a は下がり、基板温度 T_s の逓減化が図られたと解釈される。

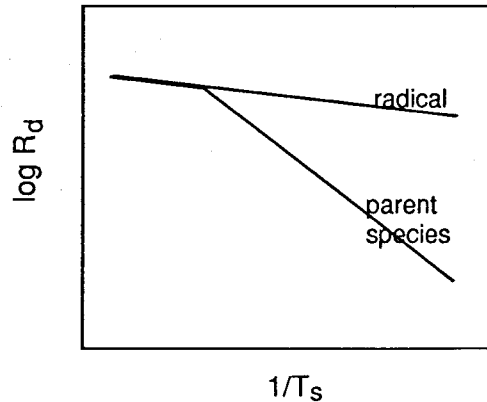


図6-1 熱CVD（親ガス）からとプラズマCVD（ラジカル）による堆積での、堆積速度(R_d)の基板温度(T_s)依存性の比較。

この堆積速度の基板温度依存性に現れるプラズマ堆積法の特徴は、 SiH_4 からの $\alpha\text{-Si:H}$ の堆積において知られている。 SiH_4 からの $\alpha\text{-Si:H}$ の堆積では、熱CVDの場合、 E_a は 34.6 から 47 kcal mol $^{-1}$ 程度である。^{253,254} それに対して、同じ親ガスを出発物質とするプラズマ堆積法の場合、 $T_s < 400$ °C では堆積速度の基板温度依存性は

全くないか²⁵⁵、あっても E_a は $0.74 \text{ kcal mol}^{-1}$ と非常に小さい。²⁵⁶

但し、堆積速度の基板温度依存性から実験的に求めた活性化エネルギーの解釈は一通りではない。なぜなら、実際の吸着、表面反応は多くの反応素過程を含むからである。表面反応の詳細は非常に複雑で、かつ物理と化学両分野にまたがる現象である。物理学からの見方では、表面移動度という言葉を用いて、活性化エネルギーが小さいことは、 SiH_2 や SiH_3 が基板表面で動き回るときの表面移動度が非常に大きいことと結び付けられている。²⁵⁷ 化学からの見方では、表面での反応素過程という言葉を用いて記述されている。^{258,259} いずれにしても、熱CVDに比してプラズマ堆積では活性化エネルギーが大きく逓減化できることは確かであろう。

本実験での $\text{B}_2\text{H}_6\text{-H}_2$ からの $\alpha\text{-B}$ の堆積の例を調べてみると、図6-2に示されるように、堆積速度の基板温度依存性から、 E_a として大体 0.1 eV くらいの値を得る。 B_2H_6 の熱解離過程は一次反応で表されるような簡単なものではなく、その中に何十通りもの素過程を含み、単純な一つの活性化エネルギーで代表されないのであるが、一般的には反応次数は 1.5 で、 E_a として 1.17 eV の値を持つと考えられている。²⁶⁰ この値と比べると、ここでの実験結果はラジカルの活性化エネルギーが親ガスに比べて小さいという効果が現れていると見ることができる。また、この活性化エネルギーの逓減化は基板温度の逓減化をもたらすだけでなく、堆積可能な動作圧力を下げる働きを持っている。²⁵¹

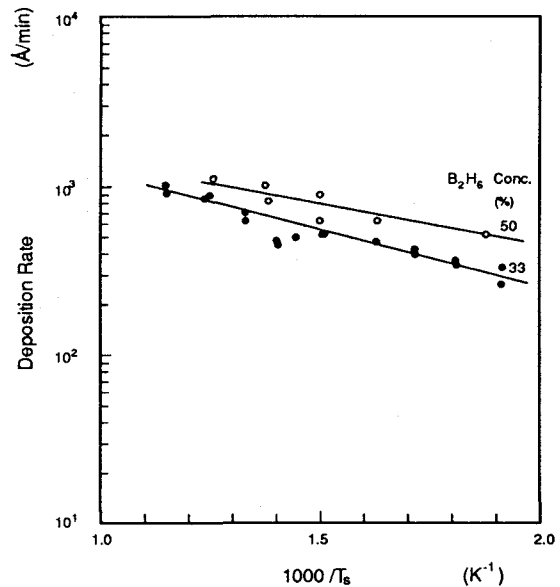


図6-2 $\text{B}_2\text{H}_6\text{-H}_2$ からの $\alpha\text{-B}$ の堆積における堆積速度の基板温度依存性。

堆積速度決定機構

堆積速度の基板温度依存性から求められた活性化エネルギーというものが何を意

味するののかということとは正確にはわからないことを述べたが、それ以外にプラズマ堆積法において実験的に求められた活性化エネルギーの解釈を困難にしている重要な要素がある。それは気相中のラジカルの輸送現象である。プラズマ堆積法はCVDの一つである以上、プロセスは基板温度のような熱平衡パラメータだけでは決らず、その動力学的パラメータにも依存する。

一番簡単なモデルでは、膜の堆積速度 R_d は、基板表面での表面反応速度定数 k_s と気相中の質量輸送係数 h_g との兼ね合いで決る。すなわち、

$$R_d = \frac{C_g}{N_1} \frac{k_s h_g}{k_s + h_g}, \quad (6.3)$$

である。^{261,262} 二つの極限があり、堆積速度は $k_s \gg h_g$ のとき質量輸送で律則され（質量輸送律則、または拡散律則）、 $k_s \ll h_g$ のとき表面反応で律則される（表面反応律則）。一般に、基板温度は、 $k_s \sim \exp(-E_a/kT_s)$ を通じて堆積速度に関係するので堆積速度から活性化エネルギーを求めることは表面反応律則のときのみ正しい。質量輸送律則のときは、堆積速度の基板温度依存性から求められた見かけ上の活性化エネルギーは真の値よりも小さくなる。また、一般には、高圧側で拡散が小さくなるので質量輸送律則が、低圧側では表面反応律則が成り立つ。

この観点より、 $B_2H_6-H_2$ からの $\alpha-B$ の堆積の例を調べてみる。図6-3に堆積速度のガス流量依存性を調べた結果を示す。堆積速度はガス流量とともにほぼ線形に増加することがわかり、この堆積では質量輸送律則が成立していることがわかる。従って、堆積速度の基板温度依存性より求められた活性化エネルギーが小さかったのは見かけ上のことである。にもかかわらず、依然としてプラズマ中のラジカルは

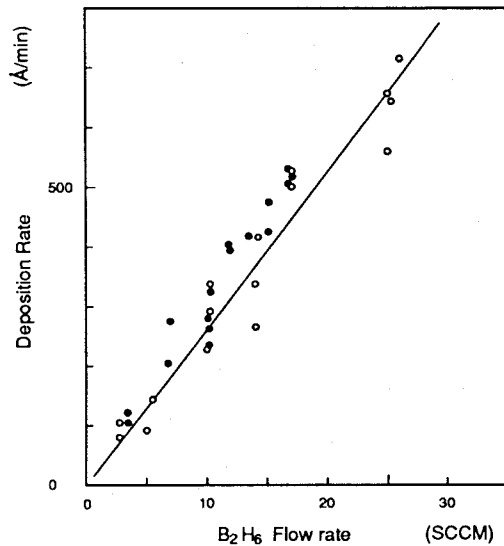


図6-3 $B_2H_6-H_2$ からの $\alpha-B$ の堆積における堆積速度の B_2H_6 流量依存性。○はガス中の B_2H_6 濃度を一定値 50% に保ち全流量を変化させたときのもの。●は全流量を一定値 50 sccm に保ちガス中の B_2H_6 濃度を一定値 50% に保ち全流量を変化させたときのもの。

親ガスよりも活性化エネルギーが小さいこと自体は、他の $B_2H_6-H_2$ からの $\alpha-B$ のプラズマ堆積の例より²⁶³、多分正しいと思われる。

§ 6. 2 低圧動作の効果

ところで、初めに述べたように、質量輸送律則は高压側で成立するものである。今の ECR プラズマのように、通常の CVD プロセスとしては非常に低い圧力で動作しているにもかかわらず、質量輸送律則が成り立っていることは、通常の CVD 理論の取扱に不十分な点があることを暗示している。

ECR プラズマの動作圧力が通常の CVD 理論の取り扱う圧力範囲 (10^{-3} Torr よりも高压) よりもさらに低いことより、そのような CVD としては例外的に低い圧力では式 6.1 で表されるようなモデルが適用できなくなったためと思われる。そこで、本節で、ECR プラズマの低圧動作の特徴を気体輸送論の観点より考察する。

図 6-4 で示されるような、CVD の一般的なモデルを考える。原料ガスが流量 Q で体積 V の反応炉の中に導入される。系全体は排気速度 S のポンプで排気され、一定の圧力 p を保つ。この中で、距離 L をおいた二つの電極間 (面積 A) に放電を起こし、密度 n_r の凝縮性のラジカルを発生させる。圧力 p のもとで、ラジカルは拡散時間 $\tau_d = L^2/D$ をかけて、電極 (基板) に到達する。ラジカルは、系内で気相中で粒子と衝突したり壁に反射されたりしながら、平均的に滞在時間 $\tau_r = V/S$ だけ系内に留まった後、排気される。

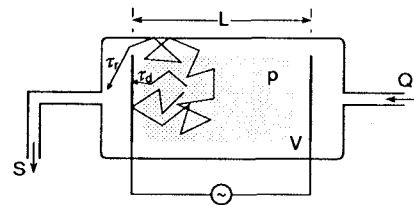


図 6-4 CVD の動作の一般的モデル。

もっと高压では気体の拡散及び気相中での反応のため、 n_r が空間的に不均一になり、 n_r の空間分布を考慮する必要がでてくる。そのような場合における CVD の気体輸送論の最も一般的取り扱いは、気相中の反応を考慮した拡散理論により行なうことができ、それは次元問題に対し Turban らにより²⁶⁴、さらに三次元問題に対する拡張は Chen によって与えられている。²⁶⁵ これによると、膜の堆積速度には反応炉の幾何形状が効いてくることが理解される。今の場合は低圧動作であるので、 n_r が空間的に均一と仮定できる。

基板表面反応

次にECRプラズマ堆積では、実際に反応が主に気体中で起きるのか（均一系反応、homogeneous reaction）、あるいは基板表面で起きるのか（不均一系反応、heterogeneous reaction）という点を考察する。

図6-4の系で均一系反応の起きる頻度 R_{homo} は $\sqrt{2}n_r^2 v \sigma V$ で見積もられる（ v はラジカルの速度、 σ は衝突断面積）。一方、不均一系反応の起きる頻度 R_{hete} は $1/4 n_r v A$ で見積もられる。それゆえ、均一系反応と不均一系反応との比 $R_{\text{homo}}/R_{\text{hete}}$ は $4\sqrt{2}n_r \sigma L$ で与えられる。すなわち、低圧であるほど不均一系反応が優勢であることになる。本実験での典型的な動作条件を当てはめてみると、 7.5×10^{-4} Torr (0.1 Pa) の圧力で、中性原子の密度は $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ で、イオンの密度は 10^{10} から 10^{11} cm^{-3} のオーダーなので、ラジカルの密度としては 10^{12} cm^{-3} くらいを考えれば良いであろう。 σ としては、典型的な衝突断面積の値 10^{-15} cm^2 を用いる。その結果、 L として実効的に反応室の中でのプラズマ中の長さ 10 cm を用いると、先ほどの反応頻度の比は 0.05 となり、不均一系反応が優勢であることがわかる。

ここで反応が不均一系反応であることの意義について述べる。一般に、 SiH_4 を用いたグロー放電による $\alpha\text{-Si:H}$ の堆積では、高圧側では気相中での反応が起き、粉末が発生し、低密度のポリマー状の電気的特性の悪い、好ましくない膜ができることが知られている。一方、電気的特性の良い（半導体らしい性質を持つ）膜は、低圧側で得られる。^{264,266} これらの膜の性質の動作圧による違いは定性的には Paschen 則で表されるDC放電維持機構との類推から理解することができる。²⁶⁶ 高圧側では電子は気相中で何度も中性原子と衝突し、放電は引き続き起きる衝突間で電子の得るエネルギーによって制限される。それに対し低圧側では、気相中での衝突は少なくなり電極表面との相互作用が主要になる。このときは放電はカソード中で電子が加速されるエネルギーで制限されるようになる。ラジカルの反応も同様であることが推測され、高圧側では、気相中でラジカル同志が何度も反応し、重合する。これがプラズマ重合（plasma polymerization）と呼ばれる場合である。この場合、silicon hydride (SiH_x)、さらにその発展した polysilane (SiH_x)_n と呼ばれる一つの Si 原子にいくつもの H 原子が結合している構造を取る。一方、低圧側では、プラズマ中では主に親ガスの電子衝撃による一次反応、解離のみがおきる（plasma decomposition）。この場合は、膜形成にとり基板表面上での反応が重要になり、一つの Si 原子に複数の

H原子が結合していない、いわゆる真のhydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) と呼ばれるネットワーク構造が生成される。²⁶⁷

従って、ECRプラズマ堆積が不均一系反応であることは、特に水素化アモルファス半導体に対し良質膜が得るために有利であることを意味する。

気体の基板への輸送効率

次に、堆積の重要な条件として、有効的に堆積する条件（必要条件であるが十分条件ではない）

$$\tau_r/\tau_d \gg 1, \quad (6.4)$$

について考察する。²⁶⁸ 排気速度 S は系に導入されるガス流量 Q と釣り合うので ($Q = pS$)、 $\tau_r = pV/Q$ となり、 τ_r は圧力に比例することがわかる。拡散時間 τ_d は、 $\tau_d = L^2/D$ の式で表されるように拡散定数 D に反比例するが、拡散定数は高压で圧力に反比例するので、結局 τ_d も圧力に比例する。従って、比 τ_r/τ_d は

$$\tau_r/\tau_d = CV/L^2Q, \quad (6.5)$$

で与えられ、圧力には依存しない、系の幾何形状によって定まるものとなる (C は定数)。通常のCVDでは、式6.4は暗黙のうちに十分満たされるように設計されていて、あまりそれが問題になることはない。

現に今のECRプラズマ装置に対しても、 $L = 20$ cm, $Q = 50$ sccm を用いて、式6.5から比 τ_r/τ_d を計算すると、40になり表面上は式6.4が満たされているように見える。ここでラジカルの拡散定数はほとんどの場合、正確にはわかっていないが、 B_2H_6 と似たような分子であるメタンの値 D [cm^2/s] = $121/p$ [Torr] で代用できるという仮定をした。²⁶⁹

しかしながら、ECRプラズマ堆積の典型的な動作圧力は、何回か議論されてきたように粘性流領域から分子流領域に移行する中間領域である。このような領域では拡散時間の意味が薄れていく。完全に分子流のとき、ラジカルが基板まで到達する時間は圧力に関係なく分子の温度だけで決ってくる。従って、このような圧力範囲で、式6.5から τ_r/τ_d の値を評価すると過大評価することになる。つまり、動作圧力が下がってくると、式6.4の有効に堆積が起きる条件が十分に成り立たなくなる。供給されたガスの一部は基板に到達する前に排気されてしまう。その意味で、 τ_r/τ_d の比は基板までの気体の輸送効率ともいうべきパラメータといえる。

このことから、ECRプラズマ堆積では、気体の輸送係数 h_g は高いのであるが、

輸送効率が悪く、実効的に基板まで到達する気体の割合が表面反応速度よりも小さくなり、結果的に低圧でも質量輸送律則が成立するものと考えられる。

このことは、次の実験からも支持される。原料ガスの流量を一定に保ったままで、(排気側のコンダクタンスを変えることで)排気速度を変えて、系内の圧力を変化させることを考えてみる。通常の質量輸送律則

の反応では、圧力を変えてもガスの供給量が一定ならば堆積速度も一定のはずである。これは次のように証明できる。

通常の質量輸送律則に従った堆積では、堆積速度 R_d は $R_d = h_g C_g / N_1$ で表される。 h_g は $D(\rho_m U / \eta L)^{1/2}$ で表される。ここに、 U は気体の流速で、 ρ_m は気体の質量密度、 η は粘性係数である。 $Q = pAU$ であるから、今の条件では U は p に反比例することになる。その他、 D は p に反比例、 h_g と C_g は p に比例、 η は p に無関係である。以上より、通常の質量輸送律則では、流量一定の下では、 R_d は圧力に無関係ということが導かれる。

ところが、今の場合のように、式6.4が十分に満たされていない場合はこうならない。前にも述べたように、拡散定数に相当する項がもはや圧力に比例しなくなる。それが圧力に無関係になる極限を考えると、結局堆積速度は圧力に比例することになる。図6-5の堆積速度の圧力依存性はこのことの証拠である。

§ 6. 3 第六章のまとめ

プラズマ堆積の一つの大きな特徴は、凝縮性ラジカルを利用することで膜形成の活性化エネルギーを下げることである。プラズマ堆積ではこの活性化エネルギーの意味を正確に述べることは困難であるが、活性化エネルギーの逓減化は、

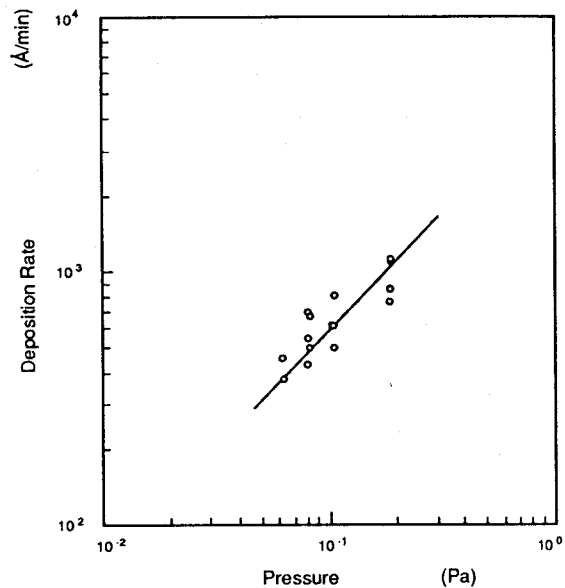


図6-5 $B_2H_6-H_2$ からの $\alpha-B$ の堆積における堆積速度の圧力依存性。

$B_2H_6-H_2$ からの $\alpha-B$ の堆積でも示された。

ECR プラズマ堆積法は、CVD としては例外的に低い圧力で動作する点が特色の一つである。この低圧動作の堆積過程への効果を、簡単な CVD のモデルを用いた気体輸送論から論じた。

その結果、ECR プラズマ堆積の低圧動作は

1. ラジカルの反応する場所に関しては、不均一系反応である。これは水素化合物ガスを原料とするアモルファス半導体の作製では有利に働く。
2. CVD として、その動力学的な側面をより重要にする。具体的には、原料ガスの基板への輸送効率というべき量が低圧では重要になってくる。その効果は、低圧でも質量輸送律則の反応が成立したり、その圧力依存性が高圧側のものとは異なるようになる点である。実用的な問題としては、それは原料ガスの有効利用という点で欠点になり得る。

という効果をもたらす。

第七章 ECR プラズマのアモルファス半 導体薄膜作製への応用

これまでに述べたように、放電過程は非常に複雑で、その中に起きている反応まで含めて考えると、少ないパラメータだけではとても記述しきれない。従って、熱平衡状態で作られた物質のように、その物性の作製条件（作製温度など）による変化を記述するようなことはとても望めない。むしろ、膜の堆積過程でそうであったように今の場合はいっそう、巨視的作製条件と得られた膜の性質と直接的に関係付けることは危険である。著者は ECR プラズマ堆積法を用いて、アモルファスホウ化物薄膜（具体的には $a\text{-B}$ と $a\text{-B}_{1-x}\text{C}_x$ ）を作製しその基礎物性（主に光学的性質）を研究しているが、この章では、これらの薄膜の性質のうち、プラズマ堆積の作製条件と関係すると思われるもののいくつかを取り上げ、現在可能な解釈を試みる。

プラズマの性質と作製された膜の性質との関係は間接的なので、よく研究されているグロー放電による $a\text{-Si}$ の場合でさえも、プラズマの微妙な違いが膜の性質に反映しているのかどうかはほとんどわかっていない。それゆえ、ここでの作製条件の記述に関しては、ECR プラズマ固有のものかどうかということより、ECR プラズマをプラズマプロセス一般としてとらえ、他の（真空蒸着など）プロセスと比較したときのプラズマプロセスの特徴について重点をおく。

またアモルファス膜の物性の評価に当っては、主に光学的手法を用いているが、アモルファス材料の物性に関しては結晶におけるバンド理論のような標準的な理論が確立しているわけではない。そこでここでは、得られた光学的実験データは、結晶の場合の光学スペクトルに準じて考察する。^{270,271}

ホウ素系アモルファス材料の特徴

本論に入る前に、ホウ素系アモルファス材料に関し、予備的な知識を述べる。この材料はアモルファス半導体の中でも特異なカテゴリーに属する。通常のアモルファス半導体は、その原子間結合様式によって、テトラヘドラル系と、カルコゲンに属するものとで二分されるが、それらはどちらも Mott によるいわゆる「 $8-n$ 」則と

呼ばれる共有性結合の理論の枠内で理解できるものである。^{272†}

それに対して、ホウ素系アモルファス半導体はそのどちらにも属しないばかりか、以下で見るように $8-n$ 則の枠内に収まらない点で特異である。その特異な性質は、基本的にその「電子欠乏」ということに起因する。電子が共有性結合の基本である二体中心結合を考える限り、どんな結合の仕方をしても電子数が不足するのである。このため、ジボラン B_2H_6 に代表されるホウ素系水素化物の分子では、「三体中心結合」という概念で説明される。^{277,278} 結晶の場合は、その結合要請を満たす配置はさらに複雑になる。ホウ素はいくつもの結晶多形を持つことで知られているが、そのどれもが二十面体構造を基本構造として持っている。図 7-1

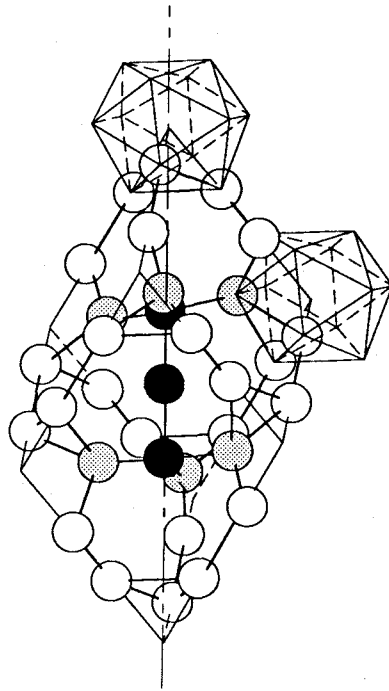


図 7-1 結晶ホウ素 α -B と炭化ホウ素 $B_{12}C_3$ の結晶構造。中心線上の●が $B_{12}C_3$ での C 鎖を表す。 α -B ではこの C 鎖がない。

1 にはこの中で最も簡単な構造を持つ α -B と炭化ホウ素 $B_{12}C_3$ の例を示してある。この結晶構造は、基本的には菱面体構造なのであるが、菱面体の各頂点に二十面体基本構造が位置する。炭化ホウ素の場合はその単位格子の中心線上に 3 個の C 原子が並ぶ。二十面体構造を取ったときのホウ素原子の結合の仕方は、二体中心結合では勿論のこと三体中心結合からでさえも説明できない。

† この $8-n$ 則は α -Si:H において価電子制御が可能であることが示される以前はアモルファス半導体が構造敏感でないことを理論付けるものとして広く知られていた。それゆえこの理論は α -Si:H での価電子制御の成功の後では破綻した理論と考えられたりしているが、しかしそれは正しくない。多くのカルコゲナイド系アモルファスの構造はこれにより合理的に理解できるし、アモルファス半導体での「欠陥」の起源を明かにしたいいくつかのモデルも²⁷³⁻²⁷⁵、アモルファス半導体の構造は個々の構成原子自身の結合要請を満たすように決り原子間結合はスピン対を持つ二体中心結合であるという点では、 $8-n$ 則と同じである。また従来 $8-n$ 則とは相い容れないものと考えられているドーピング可能という性質についても、この理論の枠内で取り扱う試みもある。²⁷⁶

ホウ素系化合物でなぜ二十面体構造を取りやすいのかは、Longett-Higgins と Roberts によって解明されている。²⁷⁹ それによると、各ホウ素の外殻 s^2p 軌道から供給される 36 個の電子は、13 個の二十面体内結合軌道と、12 個の二十面体間結合軌道に割り振られることが示される。従ってこの系では、従来の共有結合の見方からすると、一つの結合当たりの電子数は整数では表されなくなり、この系では $8-n$ 則という考えを捨てなければならない。[†]

注意すべきことは、こうしてホウ素系の固体は二十面体を基本構造とするが、それでも I_2 のような分子性結晶ではないということである。結晶の場合は、二十面体間の結合は共有性結合の性格を持ち、二十面体内での結合より強い。この結晶が標準的な半導体構造と異っているにも関わらず、やはり半導体に属されているのはこの理由による。こうしたことから、二十面体に基づくこの系はアモルファス半導体の理論に対して新しい問題を提起しているものである。^{281,282}

§ 7. 1 膜組成の柔軟性と格子振動

結晶の $B_{1-x}C_x$ では、C 組成比 x は化学量論的組成比である 20% くらいまでとなっている。²⁸³ この上限は前述の $B_{12}C_3$ の構造から必然的に決ってくるものと理解されている。²⁸⁴ プラズマ堆積法の特徴の一つは、序論で述べられた $Si_{1-x}O_x$, $Si_{1-x}N_x$ の例のように、得られる化合物の組成の柔軟性である。従って、この熱平衡での組成(化学量論的組成比)に束縛されないというプラズマ堆積の特徴を $a-B_{1-x}C_x$ の系でも試みることは興味あることである。

この系のアモルファス $a-B_{1-x}C_x$ では、20% までの C 組成比のものは既に得られている。²⁸⁵ しかし最近、Veprék²⁸⁶ および著者らは²⁸⁷、20% の上限を越えて C 原子を入れることに成功している。図 7-2 に著者らによる ECR プラズマ堆積法で得られた $a-B_{1-x}C_x$ 膜の C 組成と、気相中の C 原子の濃度との関係を示す。膜中の C 組成は電子プローブマイクロ分析 (EPMA) で得た。EPMA からの濃度の計算では、薄膜の場合、膜厚による補正等の問題があるが、この系で 20% を越える C 組成のものが得られていることは、他の測定からも支持されてきている。プラズマ堆積法に

[†] アモルファスでは一つの結合当り整数でない電子数が割り振られる理論は、既に Phillips によって提唱されている。²⁸⁰ しかしこれとホウ素系アモルファスの場合は根本的に異なる。Phillips のアモルファスの結合をトポロジカルに扱った理論は、結果として一つの結合に整数以外の数の電子が割り振られることを許すが、その出発点にはやはり共有性結合の概念が用いられる。それに対し、ホウ素の場合は結晶の場合でさえ整数の電子数が許されない。

よりこの系 $\alpha\text{-B}_{1-x}\text{C}_x$ でもバルク結晶の固溶限界に制限されない組成のものが得られたことは、プラズマ堆積法の優位性を実証するものの一つと考えられる。

プラズマ堆積による $\alpha\text{-B}_{1-x}\text{C}_x$ においては結晶におけるC組成以上の組成のものができたが、問題はC原子の入り方、すなわちアモルファス中でいかにして結晶の場合のC組成の限度以上に入れるのかである。入ったC原子は結晶のときと同じ様な役割、ホストネットワークを構成するものとして入っているのであろうかという基本的疑問が浮かび上がる。ある原子がホスト原子であるのか、あるいは不純物であるのかは、結晶の場合は明かである。一方アモルファス合金では、どの原子がホストでどの原子が不純物原子であるの

かは曖昧である。しかしアモルファス半導体に限定すれば、カルコゲナイド系における化学結合論的な考え方を採用することで、それを見極める基準をある程度うちたてられる。²⁸⁸つまり、共有結合に基づくアモルファスネットワークを形成するのはホスト原子となり、イオン性結合等により共有性結合のネットワークを乱すものが不純物 (foreign atom) と考えればよい。前者は network former と呼ばれ、後者は network modifier と呼ばれる。[†]

こうした構成原子のネットワークに対する役割上の違いは、実験的には格子振動の解析から調べることができる。²⁸⁹結晶の場合の振動は、ホスト原子による格子振動モードと、不純物原子による不純物モードに大別される。不純物モードは、さらに、ローカル、レゾナンス、ギャップモードと分類される。²⁹⁰アモルファスの場合

[†]この考え方は、Ovshinsky や Adler による、Normal Structural Bonding (NSB) にある原子をホストと呼び、それ以外の結合状態にあるものを欠陥と呼ぶ考え方と基本的に同じである。

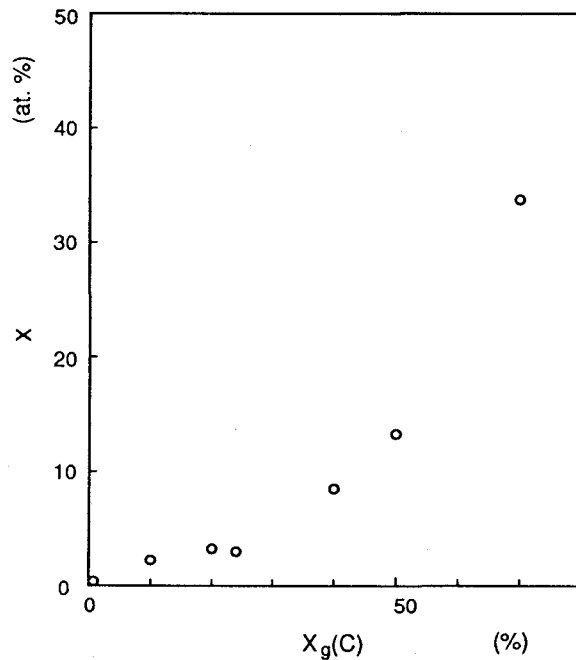


図7-2 $\text{B}_2\text{H}_6 - \text{CH}_4 - \text{H}_2$ ガスから作製された $\alpha\text{-B}_{1-x}\text{C}_x$ 膜のC組成比。原料ガス中のC濃度 $X_g(\text{C})$ の関数として表してある。

も、これと似た分類が可能であると考えられている。すなわち、ホスト原子のネットワーク全体の振動 (intrinsic vibration)、不純物原子による振動 (extrinsic vibration) と分類され、さらに後者は結晶の場合と同様に細分される。^{291,292} こうした格子振動の同定を通じて、その振動に関係した原子がホスト原子であるか不純物原子であるか推定できる。

次に、 $\alpha\text{-B}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ の場合のランダムネットワーク (CRN) の intrinsic vibration とは何であるかということが問題となる。この系では CRN の実体は何であるかは不明であるが、結晶との類推で仮想的な正二十面体ホウ素分子 B_{12} の分子振動及び結晶 $\alpha\text{-B}$ の格子振動近似で考えることができる。これらの分子振動や格子振動は、Weber と Thorpe によって基本的な解析がおこなわれている。²⁹³ その後、さらに実験や計算より正二十面体での分子振動や、結晶ホウ素における格子振動の研究が進められている。²⁹⁴⁻²⁹⁷ それらの研究結果によると、 $\nu < 1000 \text{ cm}^{-1}$ 特に 800 cm^{-1} 付近では二十面体内での振動が、 $1200 \text{ cm}^{-1} > \nu > 1000 \text{ cm}^{-1}$ では二十面体間での振動が存在することはほぼ間違いない。このことより、この系での二十面体に基づいた CRN は、 $\nu < 1000 \text{ cm}^{-1}$ 特に 800 cm^{-1} 付近に二十面体内での振動を持つことが期待される。

図 7-3 は様々の C 組成における $\alpha\text{-B}_{1-x}\text{C}_x$ の赤外吸収スペクトルであるが、著者はこうした考えに沿ってこの系での赤外領域で観測される吸収帯の同定を進めている。現在、さらにラマンスペクトルと比較することで、この系での B—C 結合が局所的なものであること、すなわちこの C 原子は network former でないという結論を

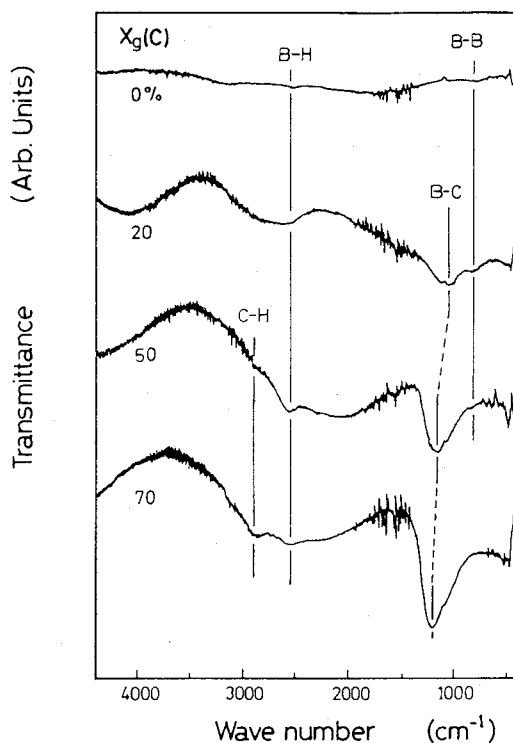


図 7-3 原料ガス中の C 濃度 $X_g(\text{C})$ をパラメータとしたときの、 $\alpha\text{-B}_{1-x}\text{C}_x$ の赤外吸収スペクトル。

固めつつある。

§ 7. 2 イオン衝撃の効果

一般に薄膜プロセスで膜堆積中において入射イオンのエネルギーを変化させ、膜質を変化させる実験は数多く報告されている。その効果は、膜の表面における核成長の促進²⁹⁸ から始まり、膜の基板との付着力の増進²⁹⁹、ストレスの緩和³⁰⁰、不純物原子の取り込み量の変化など膜の一次的な性質に関わるものから、結晶構造の変化³⁰¹、さらには力学的性質³⁰²、電気的性質³⁰³ など膜の物性などにまで及んでいて、実験家の興味を喚起している。しかし、これらのプロセスでイオンエネルギーを変えようとしたとき、他の条件まで変っていることは既に第五章で見てきたとおりである。それらの他の変化した条件はほとんどの場合把握されていず、そのため得られた結果に様々の論文の間で矛盾が見いだされる。

こうした困難さがあるにも関わらず、Greene は多くの論文より低エネルギーのイオン衝撃に関する一般的傾向を見いだすことに成功しているものに、^{304,305} これによると、イオン衝撃の効果をみるには、先ず膜の成長初期の段階がどうなっているかで区別する必要がある。薄膜の成長機構は標準的には次の3つのモデルに分類されるが、³⁰⁶ それぞれに対してイオン衝撃の効果は異るとされる。例えば、二次元的層状成長の場合（多くの半導体膜はこれに当てはまる）は、温度が低くかつ高速度堆積のとき、基板に付着した原子の表面移動度が小さいので、結晶粒が柱状になり易い傾向がある。³⁰⁷ これに対するイオン衝撃の効果は横方向の移動度を大きくし柱状の結晶粒界を和らげるということが理解できる。³⁰⁸ さらに、結晶粒の選択的異方性、ストレスに対するイオン衝撃の効果についても、主に選択的スパッタリングの考えにより理解できるとされている。

ストレスの緩和や不純物の取り込みなどに対するイオン衝撃の効果は文献304に譲り、ここでは最近興味を持たれている二つのトピックスを取り上げる。一には著者自身の研究に関係して、イオン衝撃による準安定相物質の作製に関してである。もう一つが応用上の重要性からと、これまで言及されてきたプラズマ堆積の様々な段階のうち残された「核成長」の段階について触れるという二重の意味から、イオン衝撃によるエピタキシャル成長の促進を取り上げる。

真のイオン衝撃の効果

イオン衝撃の効果を見る前に、膜の変化がイオン衝撃特有のものかどうかを検討する。一般に、イオン衝撃の結果基板は最終的には多少なりとも加熱される。RF放電中では良く熱的に絶縁された基板の表面温度はプラズマ照射により数百度も上昇した例もある。³⁰⁹ この基板温度の上昇による変化と真のイオン衝撃の効果とを区別すべきである。その区別は、入射イオンが膜表面に達した後、その運動エネルギーの大部分を失ってしまうまでに移動する距離 x_i が、その時間内での平均的拡散距離 x_d よりも長いかどうかである。もし

$$x_i > x_d, \quad (7.1)$$

であれば、真のイオン衝撃の効果があつたことになる。簡単なオーダー評価では、どちらも同じような大きさの程度を与える。[†]

式7.1よりも直接的な判定法は、実際にイオン衝撃による基板の上昇温度がどれくらいか見積もることである。Hayamaらは本実験と似たような（従って放熱条件も似ている）ECRプラズマにおける基板バイアス実験で数10℃くらいの温度上昇を観測している。¹⁹¹ 本実験では、基板バイアスを印加したときとしないときの差は測定していないが、簡単にイオン衝撃の基板温度に対する影響を評価することができる。基板に到達するイオン流によるエネルギー流は $0.6e(V_p - V_b)n(kT_e/M_i)^{1/2}$ で与えられ、 $V_b = 100$ V、 $n = 10^{11}$ cm⁻³、 $T_e = 3.7$ eVのAr⁺の場合0.3 W程度の大きさである。一方基板を $T_s = 500$ °Cに保つにはヒーター加熱に300 Wくらいのエネルギーが必要であった。従って、本実験ではイオン衝撃による基板温度の上昇は小さく、観測される膜の変化は正味のイオン衝撃の効果と考えられる。

準安定相に対するイオン衝撃の効果

膜堆積時における、入射イオンエネルギーを変化させて、準安定相を安定化させる試みは古くからあつたが、近年ダイヤモンド薄膜に関係して、アモルファスカーボン膜において特に注目されている。³¹⁰ Angusらはa-Cとa-C:Hの堆積の多くの論文をレビューし、作製膜の特性を入射粒子のエネルギーで整理しているが、その結果、入射エネルギーが高くなるほど膜は高密度になり、場合によってはダイヤモンド

[†] §6.1の議論により、入射イオンが熱化するのに要する時間はフォノン周期の数倍、 τ_0 程度（1 ps程度）と考えられる。その間のイオンの表面における平均的拡散距離 x_d は、 $a_0 \exp[(E_d - E_a)/kT]$ で与えられ（ a_0 は格子周期）、それは典型的には a_0 の数倍程度である。一方、入射イオンの移動距離もそれくらいのオーダーである。

ド状の膜になる傾向を見いだしている。^{311†}

この入射イオンエネルギーの増加に伴う膜の稠密化は、通常は膜表面に含まれる弱い結合がスパッタされることで説明されている。この効果は容易に期待されるものであるが、しかし弱い結合がスパッタされることと、膜の主要な結合が三配位から四配位に変わることとは必ずしも直接関係しないので、イオンエネルギーを変えることによる物質構造の変化は現在でも議論を呼んでいる。

入射イオンのエネルギーを変化させることで膜の構造を変えることは、アモルファスホウ素系化合物においても興味あるテーマである。この場合は、二十面体構造自体が不安定な

のでそれが入射エネルギーとともにどのように変化するかに興味をもたれる。前述したように、 $a\text{-B}_{1-x}\text{C}_x$ 膜の赤外吸収では二十面体内の振動は 800 cm^{-1} (B-B結合が対応) 付近に現れ、二十面体間の振動は 1100 cm^{-1} (B-C結合が対応) 付近に現れる。これらの吸収強度のバイアス依存性を図7-4に示す。これらの吸収線の強度は基板温度でも変わるが、バイアスを印加したときの変化量は、イオン衝撃による基板温度の変化分よりもはるかに大きい。これからもこの吸収線の強度変化は真のイオン衝撃の効果であることが支持される。図で見られるように、この場合のイオン衝撃の効果は、二十面体間の結合(この $a\text{-B}_{1-x}\text{C}_x$ 膜の場合はB-C結合に相当)を強め、二十面体内の結合を弱めるように働くように見える。

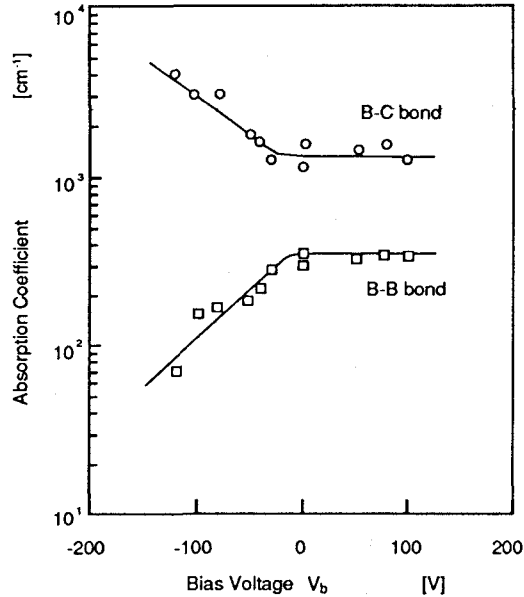


図7-4 基板バイアスによる $a\text{-B}_{1-x}\text{C}_x$ 膜中の結合の変化。

†これに対して反対の結果を示しているものもある。これらの比較では、本研究で何度も指摘された、イオンのエネルギーが本当に変わっているのか、それ以外の条件が変わっていないのか、そして膜の評価すなわちダイヤモンド状の膜であることを論証する上での困難さといった問題があるのでそれらの結果を無条件で比較することはできない。

エピタキシャル成長に対するイオン衝撃の効果

近年、半導体産業では成長温度の低温度化に対する要請が一段と強まってきているが、それに応える技術の一つとしてスパッタリングやプラズマ堆積法が注目されている。Siでは通常の方法でのエピタキシャル温度 1050℃をプラズマ堆積やイオン衝撃でアシストすることで 800℃くらいまで下げられることが報告されている。³¹²⁻³¹⁴ GaAsでも同様な効果が報告されている。³¹⁵

エピタキシャル成長には基板表面の酸化層の除去が必要となるので、研究の初期にはプラズマの役割は酸化層の除去、スパッタクリーニングというどちらかという控え目な役割であるとされていた。しかしその後の研究で、それ以外の効果、吸着位置の異方性 (preferred adsorption site) などが指摘されてきている。³⁰⁵

さらに核成長という面で重要なのは、イオン衝撃による吸着原子の表面移動度の増進である。この効果は、RFスパッタリングを用いた InSb/GaSb 超格子のヘテロエピタキシャル成長において示された。³¹⁶ 入射エネルギーがある最適値 E_i^* ($< 100\text{eV}$) にあるとき、イオン衝撃は表面に付着した原子の表面移動度を増進させ、エピタキシャル成長に必要な2次元成長を促進させると考えられている。³⁰⁴ この考え方は従来からも現象論的に言われてきたものであるが、あまり直接的な検証方法がなかったことより、定量的な議論がほとんどされていなかったものである。

Müllerは最近、成長膜表面付近での吸着原子にイオンを衝撃したときの膜成長過程を、分子動力学法によるシミュレーションによって行ない、このイオン衝撃の効果を視覚的に捉えることに成功している。³¹⁷ この計算は基板温度が絶対零度のときのものであるが、このときは島上の構造が得られ、前述した柱状粒塊ができ易いことを示している。イオン衝撃はこの柱状の粒塊を壊して横方向の原子の移動を促進させている。注目すべきは、このイオン衝撃による表面原子の再配列の重要な部分は数 100 fs の間に起きているということである。これは、式 7.1 から判断すると、イオンの効果が単なる基板温度の上昇の効果と同じでないことを意味している。

§ 7. 3 水素の取り込みとその効果

水素の効果

アモルファス半導体では、水素不純物の役割は特別である。それで次に膜中の水素について特に取り上げてその役割を議論する。

$\alpha\text{-Si:H}$ などのテトラヘドラル系アモルファス半導体では膜中の水素は他の不純物

の役割と大きく異なる。他の不純物は母材の性質を量的に少し修正するだけなのに対し、水素は膜の性質を質的に大きく変えることが知られている。[†] 一般には、 α -Si:H 膜中の水素の役割はエネルギーギャップ中に多くの局在準位をもたらす Si のダングリング結合を終端させることと理解されている。その結果、水素を含む α -Si:H は半導体特有のドーピング可能という電子的に有用な振舞いをすると考えられている。

α -Si:H と同じように、やはりアモルファス半導体である α -B 場合も、水素化することでこの材料を電子的に有用なものに変えられるかもしれない。このような期待で Duke 大学のグループにより α -B:H が作製された。³²¹ 彼らの研究では膜中の H 量により α -B:H のエネルギーギャップを 0.9 - 2.2 eV で制御できることが示された。さらに太陽電池応用のための基礎データである、 $\mu\tau$ 積 ($\approx 1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}$) が測定された。

著者自身の研究でも、 α -B:H 膜では、図 7-5 で示されるように膜中に水素が多く含まれていることがわかった。膜中の水素量 C_H は赤外吸収の 2560 cm^{-1} に現れる B—H 結合による吸収線強度 $\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ から、Beer-Lambert 則に従って、

$$C_H = A\alpha, \quad (7.2)$$

より求めた。式 7.2 における比例係数 A は Blum らによって求められた値 5.78×10^{-5} を用いた。³²² そしてこの膜中の水素の量 (ほぼ B_2H_6 濃度に比例する) により、図 7-6 に示されるように膜の光学特性 (吸収端) が大幅に変えられることがわかった。またそれに伴い電気伝導率も大きく変化した。³²³

しかし膜中の水素がいつでも母材の電子的な有用性と結びつくわけではない。最近

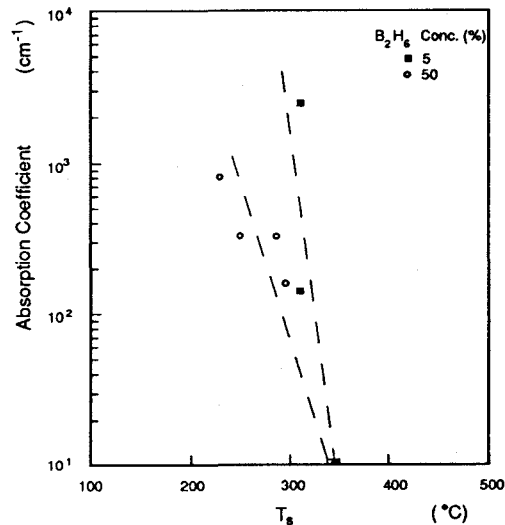


図 7-5 α -B:H 膜における作製条件による膜中の水素量の変化。

[†] 膜中の水素が膜の性質に影響するという認識がでたのは、Chittick らによって、 SiH_4 からの α -Si:H 膜が高い抵抗を示し、いくらかのドーピング効果も観測されたと報告されてから 5 年ほど後のことである。^{318,319} それまでは、様々のプロセスで作製された膜の電気的性質が異なることは、それらの膜の中の空孔の存在及びその大きさに関係づけられていたと Thompson は述懐している。³²⁰

の研究によれば膜中の水素が電子的に有用な役割を果たすにはかなり制約がつく。研究の初期の段階ではH量の絶対測定の信頼性の問題もあり、電子的に有用になるH量についてはかなり幅があった。しかし最近の研究では α -Si:Hの場合電子的に有用なH量はせいぜい16at%くらいまでとなっている。¹⁷⁷それ以上水素が入ると、水素の役割は単なるダングリング結合のパッシベーションという受動的な役割から、母材の半導体的性質を変質させるという役目を持つと考えられている。³²⁴

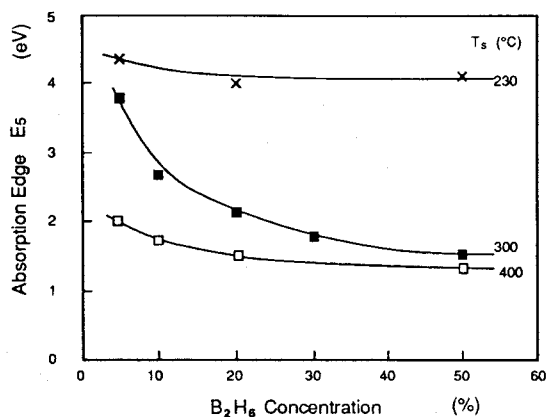


図7-6 α -B:H膜における光学的吸収端の変化。

これに関連し問題なのは、膜中のHの結合状態である。グロー放電膜では、電子的に有用な膜はSiH/SiH₂比が高いものとされている。³²⁵しかし、このHの結合状態と電子的な有用性との間には、必ずしも一対一の対応が見いだせるわけではない。スパッタ膜ではグロー放電におけるような関係は見いだされていない。³²⁶

α -B:Hの場合は、この材料がドーピング可能であるかどうかかわからないので電子的に有用になるH量の範囲もわからない。アモルファス半導体において母材がドーピング可能であるかどうかを知るには、その母材におけるCRNの本性と、それと表裏の関係の欠陥の本性が解明されなければならない。それらはやとtetrahedral系とカルコゲナイド系で理解され始めた状態である。二十面体をベースとするホウ素系材料でのCRNの本性、それに対応する「欠陥」とは何かはこれからの研究課題である。

水素の結合と赤外吸収

水素化することでアモルファスホウ素が電子的に有用な半導体となるかどうかは、ホストのCRNの本性と同時に、水素の微視的結合の仕方にもよる。 α -Siの場合には、それが電子的に有用な真の α -Si:Hになるときは、基本的にはHはホストのSi原子と単結合Si-HのみでCRN中に入る。それに対し膜中にもっと多くの水素が

入っているシリコンハイドライドの場合には、膜中には Si—H_2 , Si—H_3 のような高次水素結合が含まれている。²⁶⁷ それで H のホスト原子との結合の仕方がわかれば膜の特性がわかる。

水素の結合の仕方の研究には赤外吸収が有力な手段となる。^{267,291,327,328} $\alpha\text{-B:H}$ では、 B—H 結合に関係した様々の局所振動が現れるが、 $\alpha\text{-Si:H}$ における解析と同様にそれらの同定を分子振動から推定できる。³²⁹ B_2H_6 分子を参照にして、 $\alpha\text{-B:H}$ 膜における B—H 結合に関係した局所振動の同定がなされた。^{330,323} 現在のところ確実にわかっているのは、 2560 cm^{-1} に現れる吸収線でこれはターミナル B—H 結合 (B—H 結合にはこの他ブリッジ結合がある) のストレッチングモードである。またこの考察から B—H 結合の周りの局所的対称性が推定できる。²⁸⁷

さらに、この赤外吸収の強度から、式 7.2 を用いて膜中の水素濃度が求まる。しかしこの Beer-Lambert 則は、経験則であり第一原理ではない。この関係はさらに原理的な式により基礎付けられる。原理的には膜中の振動による光の吸収強度は、固体中の光の吸収と分散の関係より導き出された総和則

$$N = \frac{cn\alpha}{2\pi^2} \frac{\mu}{(e_s^*)^2} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (7.3)$$

で結び付けられる。通常の吸収線は狭い幅を持つ単一ピーク構造を取るので、式 7.3 の右辺の積分は近似的にピーク強度 $\alpha(\omega_1)$ に置き換えられ、結局式 7.2 に帰着する。この式を数値的に評価する際問題になるのは、有効電荷 e_s^* の値である。この有効電荷は分子に対しては明確に定義されるが、固体中の場合はその結合の周りの局所場による修正を受ける。そして局所場は一般にその結合の置かれている環境で変る。例えば $\alpha\text{-Si:H}$ では H は単独で膜中に存在するというより、膜中に Si のダングリング結合が密集している領域 (いわゆるマイクロボイドと呼ばれる「欠陥」) にかたまっていると考えられている。¹⁷⁷ このときの Si—H 結合にかかる局所場はそのマイクロボイドの幾何形状による。³³¹ 従ってアモルファス膜中での不純物による赤外吸収強度はその不純物濃度だけでは決らないことになる。³³²

作製条件と水素の取り込みの関係

膜中の水素の取り込みと作製条件にはどのような関係があるかは実用的観点からは大切な問題である。しかし前節の終りで、膜中の水素の評価法である赤外吸収の

測定には問題があることを述べた。この事情により、今日では膜中の水素については赤外吸収以外の核反応、水素蒸発、NMR等の方法が取られているが、いずれも一長一短で完全なものはない。¹⁷⁷ 従って、作製条件と得られた膜中の水素との関係には、その評価方法の持つ限界が反映され、異った評価方法での比較には注意が必要である。SiH₄ からの α -Si:H 膜の場合、その作製条件と膜中の水素との間に、どのような因果関係があるかを、いくつかの文献から調べる。

グロー放電中で、カソード上に堆積した膜とアノード上のもので比較すると、前者の方がより SiH₂/SiH 比が小さいとするものもあるが³³³⁻³³⁶、それと逆の結果を示しているものもある。³²⁸

常識的には、原料ガス中の H 濃度が上がれば膜中の水素量も増加することが期待されるが、しかしその関係は線形的な関係からは程遠いし、またある領域では負の相関を示す場合さえある。^{320,327,332}

また、一般には原料ガス中の H 分圧を下げる方が、SiH₂/SiH 比の小さい良質膜が得られると考えられている。スパッタリングでは実際そうになっていることを報告しているものもあるが³³⁶、しかし逆の結果を報告しているものもある。³³⁷

全圧力と SiH₂/SiH 比の関係は、§ 6.2 の議論より、圧力が下がると SiH₂/SiH 比は小さくなることが期待されるが、しかしそこでの議論は大まかな比較である（例えば、 $p > 1$ Torr と $p < 1$ Torr との比較）。 $p < 1$ Torr の低圧領域ではそう簡単ではない。逆に SiH₂/SiH 比が増加していることを報告しているものもある。¹⁷⁸

入力パワーに関しては、だいたい傾向は出ている。すなわちパワーの増加に従い SiH₂/SiH 比は増加する。^{328,338}

不純物の取り込みは基板に到達するときのイオンエネルギーに依存するが、水素不純物に関してはイオンエネルギーとの関係は一層複雑であり、以上で述べた文献を調べた限りでは、データの間には明確な関係はなかった。³³⁹ この場合にも、大まかにはイオン衝撃により膜はより稠密になることはほぼ一致しているが、それ以上の関連（SiH₂/SiH 比など）は無いといってよい。

§ 7. 4 第七章のまとめ

ECR プラズマ堆積法を、実際にホウ素系アモルファス薄膜の作製に用いて、得られた膜の性質と作製条件との関係を調べた。

プラズマ堆積による膜組成の柔軟性という点は α -B_{1-x}C_x膜において、バルク結晶以上のC組成比を持つものを得たことで実証された。しかし電子の微視的構造から見て、この過剰C原子がホストネットワーク上でどのように入り込んでいるかが問題で、現在のところ格子振動の解析よりC原子はホストネットワークを構成していないと考えられる。

入射イオンエネルギーの変化による膜物性の変化は興味あるものである。§ 4.4.2でも述べられたように、100 eV以下の入射イオンエネルギーでは構造敏感な半導体に対しても大きな損傷を与えないことを示してきた。多くの他の研究より、このような低エネルギーでのイオン衝撃は、逆に二次元成長を促進するという半導体の特性にとって望ましい効果を引き起こせることが示されてきている。この低エネルギーイオンの衝撃は、準安定相の作製に利用することができる。このエネルギーのイオン衝撃によりホウ素系アモルファス材料の二十面体構造の安定化を試みたが、現在のところ入射エネルギーの増加にともない二十面体構造は壊される方向に変化する結果がでた。この膜の性質の変化は、単なるイオン衝撃による基板加熱によるものではなく、真のイオン衝撃の効果とみなせる。

水素系化合物ガスを原料とするプラズマ堆積法では、膜中に少なからず水素が入り込むが、 α -B膜でも赤外吸収を用いてこのことが観測された。吸収強度から、Beer-Lambert 則を用いて膜中のH量を評価することができた。また吸収ピーク位置より、膜中のHとBとの結合様式が主にターミナル結合であることがわかった。そしてこのH量により、光学ギャップ、及び電気伝導度が大きく変化させられることがわかった。しかし、この系で水素添加により価電子制御ができるかどうかは、この二十面体に基づくアモルファスのCRNの本性がどのようなものであるかに依り、それは現在でも未解決の問題である。

またどのような作製条件のとき、水素がある特定の結合状態で膜中に入るかは、 α -Si:Hの場合でも非常に複雑で、今のところ明確な因果関係を持つものは見いだされていない。

この系 α -B及び α -B:H膜では、ここで述べられた以外にも、屈折率を通じて、その電子構造が大きく変化することなど興味ある特性が、著者らによって明かにされている。³⁴⁰しかしながら、そのような性質と膜の作製条件との関係は、なおいっそう複雑で未だ解明されていない。

第八章 結論

プロセス用 ECR プラズマの特徴を、主にプラズマパラメータから調べ、そのプラズマパラメータが膜の堆積過程にどう影響するかを調べた。調べられた空間領域は、共鳴点より離れた反応領域である。

第三章で述べたように、この領域でのプラズマは準静的と考えられ、デバイ遮蔽の性質がよく現れる。また動作圧力、周波数領域の点では、ちょうど拡散領域と自由落下領域の境界にあり、かつ非一様場の領域にある。

第四章では、シングルプローブ測定により、電子温度、プラズマ密度及びプラズマ電位のプラズマパラメータの、反応領域内での空間分布、圧力及び入力パワー依存性を明らかにした。磁場中ではいずれのパラメータも多少なりとも磁場の影響を受けるが、全体としてはプロセスモニターの目的では thin sheath の場合の簡単な解析で十分であった。電子電流から求められたプラズマ密度の真の値からのずれは、Dote の理論により説明可能である。

反応領域の電子温度の圧力依存性より、この領域の電子温度が定性的にはグロー放電の陽光柱の理論の枠内で理解できることがわかった。すなわち、電子温度は基本的には荷電粒子の生成と損失の釣り合いから決る。従って、この領域の電子温度は必ずしも直接にプラズマ反応と関連付けられるものではないことを示した。発散磁場の影響は、荷電粒子の釣り合いを通じて電子温度を高くする。電子温度は、このプラズマ炉が外部電極型であることより、直接的には基板に入射するイオンのエネルギーを規定するものである。このことをプラズマ電位、浮遊電位と電子温度の相関を取ることで実証した。その効果のために、プロセス用 ECR プラズマ炉では、入射イオンエネルギーは 20 eV くらいであり、従って物理的スパッタリングや不純物の物理的トラップが少ない、低損傷かつ高品質プロセス装置であることを示した。

第五章では、基板バイアスの膜堆積過程に対する効果を調べた。まず、バイアス電流-電圧特性及びプローブ測定より、反応領域において、デバイ遮蔽の性質が基板バイアス実験でも顕著に現れることを示した。その結果、負バイアスではプラズマ電位はほとんど変化しないのに対し、正バイアスでは大きく影響され正味のシース電圧はほとんど変化しないことがわかった。このことは、プラズマ炉全体の電流の大域的釣り合いから説明できる。そしてこの考察より、バイアス電極がプラズマ

電位を乱さない条件が導かれた。

基板バイアスの下での膜の堆積速度の変化は、このシース電圧の変化とよく対応していることがわかった。負バイアスでは膜の堆積速度は増加したが、これは他のプラズマプロセスでもしばしば認められていることである。しかしその機構はよくわかっていない。本論文では、膜堆積の物理的側面から、気相中での変化に基づくモデルについてオーダーで評価した。この考察の結果、 $p < 10^{-3}$ Torr の低圧ではイオンは直接的に堆積速度の増加に寄与し得ること。 $p \sim 10^{-1}$ Torr ではイオンの堆積への寄与は間接的で、DC放電におけるカソード電極近傍と似たように、バイアス電極表面から放出された2次電子がその近傍での凝縮性ラジカルの局所的密度を増加させることで堆積の増加に寄与できることを示した。

第六章では、気相中のラジカルの輸送現象について調べた。動作条件を変えたときの膜の堆積速度の変化を簡単なCVDのモデルにより考察した。その結果、このプロセスは、ラジカル反応としては不均一反応であり、基板表面の反応がより重要であること。またCVDとしては低圧での動作であるにも関わらず、質量輸送律則が成立していること。それには原料ガスの基板への輸送効率が効いてくることを示した。

第七章では、実際のECRプラズマの膜堆積の応用例として、ホウ素系アモルファス薄膜の作製に適用し、その膜の性質のうち作製条件に関係すると思われる事項について調べた。プラズマ堆積による膜組成の柔軟性という点は、 $a\text{-B}_{1-x}\text{C}_x$ 膜においても、バルク結晶以上のC組成を持つものを得たことで実証された。100 eV以下の入射イオンエネルギーでのイオン衝撃を、二十面体という準安定構造の作製に利用してみたが、現在のところ入射エネルギーの増加にともない二十面体構造は壊される方向に変化する結果がでた。水素添加により、 $a\text{-B}$ 膜でも電子構造を変え、価電子制御することを試みた。光学的性質からは、水素添加により膜の電子構造は大きく変化した。これが $a\text{-Si:H}$ の場合のように電子的に有用な性質となっているものかどうかは今後の研究課題である。

謝 辞

本研究の遂行に当り、研究の発端から終始直接のご指導を戴いた、大阪大学、権田俊一教授には心からの謝意を表します。また本論文に対して適切な助言を戴きました、石村勉名誉教授、三間罔興教授に深厚なる謝意を表します。あわせて、中井貞雄教授、西川雅弘教授、三宅正宣教授、青木亮三教授、井澤靖和教授、西原功修教授に厚く御礼申し上げます。

また、著者の属する大阪大学産業科学研究所・権田研究室の方々、朝日一助教授、浅見久美子助手、江村修一助手には常日頃お世話になっており、ここに深く謝意を表します。

本実験で用いられたECRプラズマ装置は、その作製、立ち上げに非常に多額、多人数の労力が要される。その大部分の仕事は住友金属工業株式会社、ECR推進事業部の多くの方の御尽力によって初めて可能になったものである。その後も、同社未来技術研の中山了博士、川勝久三博士をはじめとする研究スタッフらの恒常的な議論、支援がなければ本研究は不可能であった。ここに改めてそれらの住友金属工業の方々に深く謝意を表します。

著者のプラズマとの関わりは、著者が北海道大学工学部原子工学科在学時に、小沢保知教授の下でのプラズマ物理に関する研究を行なったことに遡れる。このときの基礎勉強は本研究で大いに役立った。著者はその後、半導体物理、光物性の分野に進んだが、最近ではアモルファス半導体の研究に従事している。アモルファス半導体の作製にはプラズマプロセスが多く用いられている。しかし序論で述べられたように、その作製プロセスには多くの未解決の問題が含まれており、そこでプラズマ物理の立場からこのプロセスについて研究することになった次第である。

本研究の領域は多くの異分野にまたがる境界領域であり、その総合的理解は極めて困難であった。従って、以下の分野ではその専門の方の有益な御教示を受けなければ、正確な理解はできなかつた。ここにそれらの方の名前を列記すると同時に感謝の意に代えたい（役職名はその当時のものである）。

著者はプラズマプロセスを研究しているが、著者自身が本格的に研究したものはECRプラズマだけである。しかしECRプラズマを始める前に、(株)田中貴金属工業でスパッタリングによる薄膜作製、また通産省工業技術院大阪工業技術試験所で、田畑三郎博士の下でRFスパッタリングについての研究経験は、その後のE

CRプラズマの研究において役立った。

著者は、ここ5年間くらい国内のプラズマプロセッシング研究会に参加させて戴き、多くのプラズマプロセス研究者に直接、あるいは間接的に多くのご指導を戴いた。特に、京都大学板谷良平教授には、著者のいくつかの論文に対して有益な議論をして戴いた。中部工大武田進教授にも多くのコメントを戴いた。また、本論文を執筆時には、さらに多くの方々から貴重な御意見を戴いた。本学、産研の山本幸佳助教授、溶接研の三宅正司教授、阿部信行助教授にはECRプラズマの電子温度を中心に議論して戴いた。基板バイアス効果については、名大の菅井秀郎教授から何度か議論をして戴いた。また、府立大中山喜萬助教授にはやはり基板バイアスでの荷電粒子の役割について助言して戴いた。基板バイアスに関しては、似たような実験を行なっている研究者、阪大工学部川原田洋助手、三菱電機羽山昌宏博士とお互いの実験条件の詳細について比較検討した。さらに、本論文でその論文を何度か引用したXerox社のJansenとは、文通でお互いのデータをやり取りし議論を深め、かつ励ましを受けた。

アモルファス材料の性質に関しては、 α -Si:Hの堆積例を何度も引用したが、著者自身はこの物質を直接研究していなく、その点で、特に成長機構に関しては電子技術総合研究所の松田彰久博士、広島大学宮崎誠一助手、またその物性に関しては、阪大基礎工の岡本博明助教授に助言を戴いた。著者自身の研究材料であるホウ素に関しては、研究の初期に日大中村勝光講師に、非常に多くのホウ素関係の論文を網羅したリストを提供して戴き、これによりホウ素関係の論文を捜し出す労力が大幅に省くことができた。そしてこの物質に関しては、全ての名前を挙げることは不可能であるが国際会議などを通じ多くの研究者と知り合い、有益な議論ができたことは嬉しいことであった。

最後に、著者と実質上最も多くの時間、研究を共にした大学院生達にも、多くの点で学んだり考えたりした。この場を借りて感謝したい。

参考文献

第一章

1. J. V. Vossen and W. Kern, eds., *Thin Film Processes*, (Academic, New York, 1978).
2. P. de Wilds, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **7**, 4658 (1874).
3. J. M. Ogier, *Annales de Chimie et de Physique* **20**, 5 (1880).
4. H. J. Eméleus, K. Stewart, *Trans. Faraday Soc.* **32**, 1577 (1936).
5. W. L. Jolly, *Adv. Chemistry* **80**, 156 (Am. Chem. Soc., New York, 1969).
6. L. L. Alt, S. W. Ing, Jr., and K. W. Laendle, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 465 (1963); S. W. Ing, Jr., and W. Davern, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 120 (1964).
7. M. J. Rand, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 420 (1979).
8. A. C. Adams, "Silicon Nitride and Other Insulator Films" in *Plasma Deposited Thin Films*, edited by J. Mort and F. Jansen (CRC, Boca Raton, FL, 1986), Chap. 5.
9. R. S. Rosler, W. C. Benzing, and J. Baldo, *Solid State Technol.* **19**, 45 (1976).
10. E. P. G. T. van de Ven, *Solid State Technol.* **24**, 167 (1981).
11. R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H. F. Sterling, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 77 (1969).
12. W. E. Spear and P. G. Le Comber, *Solid State Commun.* **17**, 1193 (1975).
13. D. Kaplan, "CVD Material" in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I*, edited by J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky (Springer, Berlin, 1984), Chap. 5.
14. A. J. Lewis, G. A. N. Connell, W. Paul, J.R. Pawlik, and R. J. Temkin, in *Proceedings of International Conference on Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors*, AIP Conf. Proc. **20**, edited by M. H. Brodsky, S. Kirkpatrick, and D. Weaire (AIP, New York, 1974), p. 27.
15. W. Paul, A. J. Lewis, G. A. N. Connell, and T. D. Moustakus, *Solid State Commun.* **20**, 969 (1976); N. van Dong and T. Q. Hai, *Phys. Stat. Sol.* **88**, 555 (1980).
16. N. Sol, D. Kaplan, D. Dieumegard, and D. Dubreuil, *J. Non-Cryst. Solids* **35-36**, 291 (1980).
17. B. A. Scott, R. M. Plecenik, and E. E. Simonyi, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 73 (1981).
18. R. Geller, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* NS-**23**, 904 (1976).
19. N. Abe, T. Yamamoto, K. Oda, and M. Kawanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 149 (1980); K. Oda, N. Abe, T. Yamamoto, M. Kawanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 955 (1981).
20. G. Lisitano, in *Proc. Int. Conf. Ioniz. Pheno. Gases, 7th*, Belgrade, **1**, (1966) p. 464.
21. Y. Okamoto and H. Tamagawa, *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 1193 (1972).
22. N. Sakudo, K. Tokiguchi, H. Koike, and I. Kanomata, *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 762 (1977).
23. P. A. Rainbault and J. L. Shohet, *Phys. Fluids* **15**, 1477 (1972).
24. N. Abe, T. Yamamoto, and M. Kawanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 1147 (1980).
25. V. V. Alikae, G. A. Bobrovskii, V. I. Poznyak, K. A. Razumova, V. V. Sannikov, Yu. A. Sokolov, and A. A. Shmarin, *Soviet J. Plasma Phys.* **2**, 212 (1976).
26. H. Ikegami, S. Aihara, M. Hosokawa, and H. Mikawa, *Nuclear Fusion* **13**, 351 (1973).
27. R. Bardet, P. Briand, L. Dupas, C. Golmezano, and G. Melin, *Nuclear Fusion* **15**, 865 (1975).
28. K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo, and I. Kanomata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **16**, 1979 (1979).
29. S. Matsuo and Y. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, L4 (1982).
30. K. Suzuki, K. Ninomiya, K. Tsujimoto, S. Okudaira, and S. Nishimatsu, in *Proceedings*

- of the 8th International Symposium on Plasma Chemistry, edited by K. Akashi and A. Kinbara, (Int. Union of Pure and Appl. Chem., Tokyo, 1987), p. 2399.
31. S. Matsuo and M. Kiuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L210 (1983).
 32. S. Matsuo, in *Extended Abstracts of the 16th Conference on Solid State Devices and Materials*, (Kobe, 1984), p. 459.
 33. T. V. Herak and D. J. Thomson, *J. Appl. Phys.* **67**, 6347 (1990).
 34. Y. Manabe and T. Mitsuyu, *J. Appl. Phys.* **66**, 2475 (1989).
 35. T. Ono, C. Takahashi, and S. Matsuo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L534 (1984).
 36. 赤堀孝、谷隆之、中山了、日本学術振興会薄膜第131委員会 第152回研究会資料 (日本学術振興会、大阪、1990)、p. 13.
 37. F. Sakamoto, H. Amemiya, Y. Ishibe, S. Kato, K. Okazaki, H. Oyama, K. Yano, K. Akaishi, N. Noda, T. Masuda, Y. Tsurita, S. Amemiya, H. Minagawa, T. Hino, T. Yamashina, and S. Matsumoto, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 2297 (1987); H. Minagawa, T. Hino, T. Yamashina, H. Amemiya, Y. Ishibe, S. Kato, K. Okazaki, H. Oyama, Y. Sakamoto, and K. Yano, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 2293 (1987).
 38. F. S. Pool and Y. H. Shing, *J. Appl. Phys.* **68**, 62 (1990).
 39. M. Kitagawa, S. Ishihara, K. Setsune, Y. Manabe, and T. Hirao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L231 (1987); M. Kitagawa, K. Setsune, Y. Manabe, and T. Hirao, *J. Appl. Phys.* **61**, 2084 (1987).
 40. H. Fujita, H. Handa, M. Nagano, and H. Matsuo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 1112 (1987).
 41. K. Kobayashi, M. Hayama, S. Kawamoto, and H. Murai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 202 (1987).
 42. K. Kato and I. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L343 (1989).
 43. H. Yamada and Y. Torii, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 386 (1987).
 44. I. Nagai, T. Takahagi, A. Ishitani, H. Kuroda, and M. Yoshikawa, *J. Appl. Phys.* **64**, 5183 (1988).
 45. S. Zembutsu and T. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 870 (1986).
 46. L. Ley, "Photoemission and Optical Properties" in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II*, edited by J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky (Springer, Berlin, 1984), p. 68.
 47. M. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **21-1**, 275 (1982).
 48. A. Matsuda, T. Kaga, H. Tanaka, L. Malhotra, and K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L115 (1983).
 49. 松田彰久、プラズマCVDによるシリコン薄膜の成長過程に関する研究 (電子技術総合研究所研究報告、第864号、1986)、p. 33.
 50. A. Gallagher, *J. Appl. Phys.* **63**, 2406 (1988).
 51. F. J. Kampas and R. W. Griffith, *J. Appl. Phys.* **52**, 1258 (1981).
 52. レーザー光によるプラズマ診断についての解説は、英貢、橘邦英「光、プラズマプロセッシング」、明石和夫、服部秀三、松本修編、(日刊工業新聞社、1986)第二章、を参照。また、この分野の最近の研究の発展についてはレビュー、T. Goto, "Measurement Methods of Neutral Non-emissive Radicals in Processing Plasmas", in *Proceedings of 2nd Japanese Symposium on Plasma Chemistry*, edited by T. Goto, Nagoya (1989) vol. 2, p. 23.を参照。
 53. N. Itabashi, K. Kato, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada, and E. Hirota, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 1565 (1988); **28**, 325 (1989).
 54. ごく最近になって、CH₄ に対して解離断面積のデータを用いてMS測定からCH₃

- の密度を求めることがなされた。H. Toyoda, H. Kojima, and H. Sugai, *Appl. Phys. Lett.* **16**, 1507 (1989).
55. J. Perrin and J. P. M. Schmitt, *Chem. Phys.* **67**, 167 (1982).
 56. G. Turban, Y. Catherine, and B. Grolleau, *Plasma Chem. Plasma Process.* **2**, 61 (1982)
 57. K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, and Y. Urano, *J. Phys.* **17**, 1727 (1984).
 58. T. Makabe, "Recent theoretical advances in modeling of low pressure processing plasma", in *Proceedings of 1st Japanese Symposium on Plasma Chemistry*, edited by T. Goto, Tokyo (1988) vol. 1, p. 1.
 59. T. Makabe and N. Goto, in *Proceedings of the 8th International Symposium on Plasma Chemistry*, edited by K. Akashi and A. Kinbara, (Int. Union of Pure and Appl. Chem., Tokyo, 1987), p. 223.
 60. M. Capitielli, R. Celiberto, C. Gorse, R. Winkler, and J. Wilhelm, *J. Phys.* **D21**, 691 (1988).
 61. Y. Ohmori, M. Shimosuma, and H. Tagashira, *J. Phys.* **D19**, 1029 (1986).
 62. Y. Yamaguchi, A. Sumiyama, R. Hattori, Y. Morokuma, and T. Makabe, *J. Phys.* **D22**, 505 (1989).
 63. M. Kushner, *J. Appl. Phys.* **63**, 2532 (1988).
 64. F. J. Kampas, "Chemical Reactions in Plasma Deposition" in *Hydrogenated Amorphous Silicon: A*, edited by J. I. Pankove (Academic, New York, 1984), Chap. 8.
 65. B. N. Chapman, 岡本幸雄訳, 「プラズマプロセスの基礎」 (電気書院、東京、1985) (Wiley, New York, 1980), p. 71.
 66. M. Hirose, "Chemical Vapor Deposition" in *Hydrogenated Amorphous Silicon: A*, edited by J. I. Pankove, (Academic, New York, 1984), p. 12.
 67. A. Matsuda, T. Kaga, H. Tanaka, and K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L567 (1984).
 68. P. Benoit-Cattin and L. C. Bernard, *J. Appl. Phys.* **39**, 5723 (1968).
 69. Y. Okamoto and H. Tamagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 187 (1970).
 70. R. H. Bruce, *J. Appl. Phys.* **52**, 7064 (1981).
 71. D. L. Smith and R. H. Bruce, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 2045 (1982).
 72. A. Manenschijn, G. C. A. M. Janssen, E. van der Drift, and S. Radelaar, *J. Appl. Phys.* **69**, 1253 (1991).

第二章

73. 白井, 応用物理 **58**, 1637 (1989).
74. J. H. Keller and W. B. Pennebaker, *IBM J. Res. Dev.* **23**, 3 (1979).
75. K. Köhler, J. W. Coburn, D. E. Horne, E. Kay, and J. H. Keller, *J. Appl. Phys.* **57**, 59 (1985).
76. H. R. Koenig and L. I. Maissel, *IBM J. Res. Dev.* **14**, 168 (1970).
77. J. W. Coburn and E. Kay, *J. Appl. Phys.* **43**, 4965 (1972).
78. J. L. Vossen, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 319 (1979).
79. J. S. Logan, N. M. Mazza, and P. D. Davidse, *J. Vac. Sci. Technol.* **6**, 120 (1969).
80. H. S. Butler and G. S. Kino, *Phys. Fluids* **6**, 1346 (1963).
81. J. S. Logan, *IBM J. Res. Dev.* **14**, 172 (1970).
82. G. S. Anderson, Wm. N. Mayer, and G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.* **33**, 2991 (1962).
83. B. N. Chapman, *Glow Discharge Processes* (Wiley, New York, 1980), Chap. 7.
84. A. R. Reinberg, in *Spring Meeting of The Electrochem. Soc. Extended Abstracts*, Vol. **1974-1**, (San Francisco, May 12-17, 1974), p. 21; A. R. Reinberg, *U. S. Patent No.* 3,757,733, Sept. 11, 1973.

85. V. J. Minkiewicz and B. N. Chapman, *Appl. Phys. Lett.* **34**, 192 (1979).
86. A. Matsuda, K. Kumagai, and K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L34, (1983).

第三章

87. S. C. Brown, "Breakdown in Gases: Alternating and High-Frequency Fields" in *Handbuch der Physik XXII*, edited by S. Flügge, (Springer, Berlin, 1956).
88. G. Francis, "The Glow Discharge at Low Pressure" in *Handbuch der Physik XXII*, edited by S. Flügge, (Springer, Berlin, 1956), p. 70-80.
89. E. W. B. Gill and A. von Engel, *Proc. Roy. Soc. London A* **197**, 107 (1949).
90. M. Hirose, "Glow Discharge" in *Hydrogenated Amorphous Silicon: A*, edited by J. I. Pankove (Academic, New York, 1984), Chap. 2.
91. J. S. Townsend and E. W. B. Gill, *Phil. Mag.* **26**, 290 (1938).
92. B. Lax, W. P. Allis, and S. C. Brown, *J. Appl. Phys.* **21**, 1297 (1950).
93. F. F. Chen, *Introduction to Plasma Physics* (Plenum, New York, 1974), p. 169.
94. F. F. Chen, in Ref. 93, Chap. 6.
95. F. F. Chen, in Ref. 93, p. 116.
96. 第8回「プラズマプロセッシング研究会」のナイトセッションにおける河合良信氏による口頭報告。
97. S. Ikezawa, T. Yamazumi, T. Ito, Y. Taki, and K. Kida, in *Proceedings of the 1st Japanese Symposium on Plasma Chemistry*, edited by T. Goto (Tokyo, 1988), vol.1, p. 233; S. Ikezawa, T. Ito, H. Okada, K. Kida, Y. Hayashi, and S. Takeda, in *Proceedings of the 2nd Japanese Symposium Plasma Chemistry*, edited by T. Goto (Nagoya, 1989), vol. 2, p. 275.
98. 藤澤和男 改版「マイクロ波回路」(コロナ社、1972)、p. 157.
99. 1982年度真空ハンドブック編集委員会編、改訂版「真空ハンドブック」(日本真空技術株式会社、1982) p. 31.
100. K. Shirai, T. Iizuka, and S. Gonda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 897 (1989); **28**, 1529 (Errata) (1989).

第四章

101. F. F. Chen, in *Plasma Diagnostic Techniques*, edited by R. H. Huddlestone and S. L. Leonard (Academic Press, New York, 1965), Chap. 4.
102. J. D. Swift and M. J. R. Schwar, *Electrical Probes for Plasma Diagnostics*, (Iliffe, London, 1970).
103. 最近のプロープ測定の見込みは次のレビューに見られる。土手敏彦、応用物理 **38**, 598 (1969)；雨宮宏、日本物理学会誌 **39**, 119 (1984)。
104. D. J. Ball, *J. Appl. Phys.* **43**, 3047 (1972).
105. E. Eser, R. E. Ogilvie and K. A. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 199 (1978).
106. H. A. Weakliem, "Diagnostics of Silane Glow Discharges Using Probes and Mass Spectroscopy" in *Hydrogenated Amorphous Silicon: A*, edited by J. I. Pankove (Academic, New York, 1984), p. 201.
107. J. Perrin, J. P. M. Schmitt, G. de Rosny, B. Drevillon, J. Huc, and A. Lloret, *Chem. Phys.* **73**, 383 (1982).
108. H. Amemiya, S. Ishii, H. Nakamura, S. Teii, K. Nakai, and Y. Sakamoto, in *Proceedings of the 6th Symposium on Plasma Processing*, edited by I. Kato and R. Itatani, (held in Kyoto, 25-27 Jan 1989), p. 259.
109. J. D. Swift and M. J. R. Schwar, in Ref. 102, p. 76-85; F. F. Chen, in Ref. 101, p. 136-

- 138.
110. D. Bohm, in *The Characteristics of Electrical Discharge in Magnetic Fields*, edited by A. Guthrie and R. K. Wakerling (McGraw-Hill, New York, 1949), Chap. 3.
 111. J. E. Allen, R. L. F. Boyd, and A. von Engel, *Proc. Phys. Soc. London* B69, 468 (1956).
 112. この条件の物理的意味は Chen によって明かにされている。F. F. Chen, in Ref. 101, p. 120-124. さらに、Friedman と Levi によってこの条件はより一般的な場合に拡張されている。H. W. Friedman and E. Levi, *Phys. Fluids* 13, 1049 (1970).
 113. J. E. Allen, R. L. F. Boyd, and P. Reynolds, *Proc. Phys. Soc. London* B70, 297 (1957).
 114. I. B. Bernstein and I. N. Rabinowitz, *Phys. Fluids* 2, 112 (1959).
 115. J. G. Laframboise, University of Toronto, *Institute for Aerospace Studies Report No.* 100 (1966). 但し、著者はこの論文を所有していない。この論文にかかわる記述や図は全て、この論文を紹介しているレビュー論文 R. M. Clements, *J. Vac. Sci. Technol.* 15, 193 (1978) から引用した。
 116. J. A. Thornton and A. S. Penfold, "Cylindrical Magnetron Sputtering" in *Thin Film Processes*, edited by J. V. Vossen and W. Kern (Academic, New York, 1978), Chap. II-2; J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* 15, 171 (1978).
 117. A. von Engel, *Electric Plasmas: their nature and uses*, (Taylor & Francis, London, 1983), p. 10.
 118. そのような具体的例は、例えば次の論文の中に見られる。N. Hershkowitz and M. H. Cho, *J. Vac. Sci. Technol.* A6, 2054 (1988).
 119. van Leeuwen の定理として知られているこの原理は次の本で述べられている。J. H. van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, (Oxford, London, 1932), p. 97-102.
 120. D. Bohm, E. H. S. Burhop, and H. S. W. Massey, in *The Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Fields*, edited by A. Guthrie and R. K. Wakerling (McGraw-Hill, New York, 1949), Chap. 2.
 121. F. F. Chen, in Ref. 101, p. 168.
 122. R. J. Bickerton and A. von Engel, *Proc. Phys. Soc. London* B69, 468 (1956).
 123. T. Dote, H. Amemiya and T. Ichimiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* 3, 789 (1964).
 124. J. D. Swift and M. J. R. Schwar, in Ref. 102, p. 271.
 125. J. R. Sanmartin, *Phys. Fluids* 13, 103 (1970).
 126. J. G. Laframboise and J. Rubinstein, *Phys. Fluids* 19, 1900 (1976).
 127. J. Rubinstein and J. G. Laframboise, *Phys. Fluids* 21, 1655 (1978).
 128. J. Rubinstein and J. G. Laframboise, *Phys. Fluids* 25, 1174 (1982); 26, 3624 (1983).
 129. T. Dote and M. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.* 17, 1662 (1962).
 130. T. Dote and H. Amemiya, *J. Phys. Soc. Jpn.* 19, 1915, (1964); 22, 270 (1967).
 131. 著者の知る限り、 SiH_4 プラズマにプローブ診断を行なった報告は、Kocian が最初である。P. Kocian, *J. Non-Cryst. Solids* 35 & 36, 195 (1980). 反応性ガス中のプローブ測定固有の問題としてプローブ面への膜の堆積があるが、それを避ける方法として、様々のプローブ形状のものや、或は加熱する等の工夫がなされている。それらの初期の研究は次の文献に見られる。Refs. 55 and 107; E. R. Mosburg, R. Kerns, and J.R. Abelson, *J. Appl. Phys.* (1983).
 132. Y. Sakamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 16, 1993 (1977).
 133. S. Miyake, W. Chen, and T. Ariyasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, 2491 (1990).

134. C. C. Goodyear and A. van Engel, *Proc. Phys. Soc.* **79**, 732 (1962).
135. J. L. Delcroix, *Introduction to the Theory of Ionized Gases*, (Wiley, New York, 1960), p. 128.
136. Y. Sakamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **16**, 1993 (1977).
137. A. von Engel, *Ionized gases*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1965), Chap. 4 and 5.
138. L. Spitzer, Jr., *Physics of Fully Ionized Gases*, (John Wiley & Sons, New York, 1962) 2nd ed., Chap. 5.
139. A. von Engel, in Ref. 137, Chap. 3.
140. F. F. Chen, in Ref. 101, p. 248.
141. W. Schottky, *Phys. Zeits.* **25**, 635 (1924).
142. L. Tonks and I. Langmuir, *Phys. Rev.* **34**, 876 (1929).
143. A. von Engel, in Ref. 137, Chap. 8.
144. G. Francis, in Ref. 88, p. 114-145.
145. T. Dote and M. Shimada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 286 (1982).
146. 土手敏彦、市川幸美、電気学会論文誌 **99A**, 369 (1979).
147. J. W. Coburn and E. Kay, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 435 (1971).
148. S. Meikle and Y. Hatanaka, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1648 (1989); **57**, 762 (1990).
149. A. von Engel, in Ref. 137, p. 63.
150. M. Matsuoka and K. Ono, *J. Vac. Sci. & Technol.* **A6**, 25 (1988).
151. 松岡茂登、小野堅一、応用物理 **57**, 1301 (1988).
152. M. C. Becker, R. A. Dandl, H. O. Eason, Jr., A. C. England, R. J. Kerr, and W. B. Ard, *Nuclear Fusion* **1**, Suppl. 1, 345 (1962).
153. R. A. Dandl, H. O. Eason, P. H. Edmonds, and A. C. England, *Nuclear Fusion* **11**, 411 (1971).
154. A. J. Lichtenberg and G. Melin, *Phys. Fluids* **16**, 1660 (1973).
155. M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Plasma Phys.* **15**, 125 (1973).
156. J. L. Shohet and S. J. Gitomer, *Phys. Fluids* **10**, 1359 (1967).
157. R. Geller, *Appl. Phys. Lett.* **16**, 401 (1970).
158. P. Apar, S. Bliman, R. Geller, B. Jacquot, and C. Jacquot, *Phys. Lett.* **44A**, 432 (1973); P. Apar, S. Bliman, R. Geller, B. Jacquot, and C. Jacquot, *Jpn. J. Appl. Phys.* **12**, 1099 (1973).
159. K. Shirai, T. Iizuka, and S. Gonda, in *Proceedings of 1st Japanese Symposium on Plasma Chemistry*, edited by T. Goto, Tokyo (1988) vol. 1, p. 125.
160. M. Matsuoka and K. Ono, *J. Appl. Phys.* **64**, 5179 (1988); *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1864 (1987).
161. J. L. Vossen and J. J. Cuomo, in *Thin Film Processes*, edited by J. V. Vossen and W. Kern (Academic, New York, 1978), p. 55; private communication to H. Kawarada.
162. H. W. Ott, *Noise Reduction Techniques in Electronic Systems*, (Bell Telephone Laboratories Inc., 1976) (日本語訳、松井訳「実践ノイズ減減技法」、ジャテック出版、1978)
163. B. N. Chapman, in Ref. 83, Chap. 6.
164. Y. Yamamura and T. Itoh, "Sputtering Yield" in *Ion Beam Assisted Film Growth*, edited by T. Itoh (Elsevier, Amsterdam, 1989), Chap. 4.
165. G. K. Wehner, *Phys. Rev.* **108**, 35 (1957).
166. D. Rosenberg and G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.* **33**, 1842 (1962).
167. R. V. Stuart and G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.* **33**, 2345 (1962).
168. W. G. Townsend and M. E. Uddin, *Solid State Electronics* **16**, 39 (1973).

169. T. J. Donahue, W. R. Burger, and R. Reif, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 346 (1984); R. Reif, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**, 429 (1984); J. H. Comfort and R. Reif, *J. Appl. Phys.* **65**, 1053 (1989); **65**, 1067 (1989).
170. T. Hariu, K. Takenaka, S. Shibuya, Y. Komatsu, and Y. Shibata, *Thin Solid Films* **80**, 235 (1981).
171. A. Sherman, *Chemical Vapor Deposition For Microelectronics*, (Noyes, New Jersey, 1987), p. 61.
172. G. Carter, D. G. Armour, S. E. Donnelly, D. C. Ingram, and R. P. Webb, *Rad. Eff.* **53**, 143 (1980).
173. E. V. Kornelson, *Can. J. Phys.* **42**, 364 (1964); E. V. Kornelson and M. K. Sinha, *J. Appl. Phys.* **40**, 2888 (1969).
174. H. F. Winters and E. Kay, *J. Appl. Phys.* **38**, 3928 (1967).
175. K. Tanaka, S. Yamasaki, K. Nakagawa, A. Matsuda, H. Okushi, M. Matsumura, and S. Iizima, *J. Non-Cryst. Solids* **35/36**, 475 (1980).
176. C. C. Tsai and H. Fritzsche, *Solar Energy Materials* **1**, 29 (1979).
177. J. C. Knights, "Structural and Chemical Characterization" in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I*, edited by J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky (Springer-Verlag, Berlin, 1984), p. 39.

第五章

178. H. Sugai, H. Toyoda, A. Yoshida, and T. Okuda, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 1048 (1985).
179. B. Drevillon, J. Perrin, J. M. Siefert, J. Huc, A. Lloret, G. de Rosny, and J. P. M. Schmitt, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 801 (1983); B. Drevillon, *J. Appl. Phys.* **58**, 535 (1985).
180. K. Ando, M. Aozasa, and R. G. Pyon, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 413 (1984).
181. H. Okamoto, T. Yamaguchi, Y. Nitta, and Y. Hamakawa, *J. Non-Cryst. Solids* **35&36**, 201 (1980).
182. S. Hotta, Y. Tawada, H. Okamoto, and Y. Hamakawa, *J. de Physique* (Orsay, Fr.) **42**, Suppl. **10**, C4-631 (1981); S. Hotta, N. Nishimoto, Y. Tawada, H. Okamoto, and Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, Suppl. **21-1**, 289 (1982).
183. A. Matsuda and K. Tanaka, *Thin Solid Films* **92**, 171 (1982).
184. J. C. Knights, *Jpn. J. Appl. Phys.* **18**, Suppl. **18-1**, 101 (1978).
185. A. Bubbenzer, B. Dischler, G. Brandt, and P. Koidl, *J. Appl. Phys.* **54**, 4590 (1983).
186. J. W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt, and B. Dischler, *J. Appl. Phys.* **65**, 3914 (1989).
187. M. A. Tamor, J. A. Haire, C. H. Wu, and K. C. Hass, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 123 (1989).
188. M. Tanaka, K. Ninomiya, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano, M. Ohnishi, and Y. Kuwano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 14 (1988).
189. M. Matsuoka and K. Ono, *J. Appl. Phys.* **64**, 5179 (1988).
190. H. Kawarada, J. Suzuki, K. Mar, and A. Hiraki, *応用物理* **57**, 1912 (1988).
191. M. Hayama, H. Murai, and K. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* **67**, 1356 (1990).
192. I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda, M. Yoshikawa, and N. Nagai, *J. Appl. Phys.* **67**, 2890 (1990).
193. T. Aoki, S. Kato, M. Hirose, and Y. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 849 (1989).
194. K. Akiyama, E. Tanaka, A. Takimoto, and M. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 2192 (1988).
195. J. Suzuki, H. Kawarada, K.-S. Mar, J. Wei, Y. Yokota, A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.*

- 28, L281 (1989).
196. Y. Nakayama, M. Kondoh, K. Hitsuishii, and T. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 1801 (1990).
 197. K. Shirai and S. Gonda, *J. Appl. Phys.* **68**, 4258 (1990).
 198. K. Shirai, T. Iizuka, and S. Gonda, *Proceeding of 2nd Japanese Symposium Plasma Chemistry*, edited by T. Goto, Nagoya (1989), vol. 2, p. 299.
 199. O. Christensen, *Thin Solid Films* **27**, 63 (1975).
 200. スパッタリング装置でのDC及びRFバイアスのレビューは次の文献にある。B. N. Chapman, in Ref. 83, p. 215-237.
 201. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (Wiley, New York, 1981), p.19.
 202. A. Garscadden and K. G. Emeleus, *Proc. Phys. Soc.* **79**, 535 (1962).
 203. F. J. Kampas, "Chemical Reactions in Plasma Deposition" in *Hydrogenated Amorphous Silicon: A, preparation and structure*, edited by J. I. Pankove (Academic, New York, 1984), Chap. 8.
 204. P. A. Longeway, "Plasma Kinetics" in *Hydrogenated Amorphous Silicon: A, preparation and structure*, edited by J. I. Pankove (Academic, New York, 1984), Chap. 9.
 205. G. Turban, Y. Catherine, and B. Grolleau, *Thin Solid Films* **67**, 309 (1980).
 206. K. Tachibana, H. Tadokoro, H. Harima, and Y. Urano, *J. Phys.* **D15**, 177 (1982).
 207. M. Hirose, T. Hamasaki, Y. Mishima, H. Kurata, and Y. Osaka, in *Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors*, edited by R. A. Street, D. K. Biegelsen, and J. C. Knights (AIP, 1981, New York), p. 10.
 208. F. J. Kampas and R. W. Griffith, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 407 (1981).
 209. B. A. Scott, M. H. Brodsky, D. C. Green, P. B. Kirby, R. M. Plecenik, and E. E. Simonyi, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 725 (1980).
 210. P. A. Longeway, R. D. Estes, and H. A. Weakliem, *J. Phys. Chem.* **88**, 73 (1984); P. A. Longeway, H. A. Weakliem, and R. D. Estes, *J. Phys. Chem.* **88**, 3282 (1984).
 211. R. Robertson, D. Hils, H. Chathan, and A. Gallagher, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 544 (1983).
 212. M. Hirose, "Plasma-Deposited Films: Kinetics of Formation, Composition, and Microstructure" in *Plasma Deposited Thin Films*, edited by J. Mort and F. Jansen (CRC, Boca Raton, FL, 1986), Chap. 2.
 213. A. Matsuda and K. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **60**, 2351 (1986); *J. Non-Cryst. Solids* **97&98**, 1367 (1987).
 214. B. Drevillon, J. Huc, A. Lloret, J. Perrin, G. de Rosny, and J. P. M. Schmitt, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 646 (1980).
 215. H. Toyoda, H. Sugai, K. Kato, A. Yoshida, and T. Okuda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1648 (1986).
 216. H. Kojima, H. Toyoda, and H. Sugai, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1292 (1989); H. Sugai, H. Kojima, and H. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2616 (1990).
 217. S. Miyazaki, H. Hirata, S. Ohkawa, and M. Hirose, *J. Non-Cryst. Solids* **77/78**, 781 (1985).
 218. イオンビーム堆積法は一次イオンビーム堆積法とも呼ばれる。イオンビーム堆積のレビューは次の文献にある。J. M. E. Harper, "Ion Beam Deposition" in *Thin Film Processes*, edited by J. V. Vossen and W. Kern (Academic, New York, 1978); K. Miyake and T. Tokuyama, "Direct Ion Beam Deposition" in *Ion Beam Assisted Film Growth*, edited by T. Itoh (Elsevier, Amsterdam, 1989), Chap. 8.
 219. T. Miyazawa, S. Misawa, S. Yoshida, and S. Gonda, *J. Appl. Phys.* **55**, 188 (1984).

220. K. Miyake and T. Tokuyama, "Direct Ion Beam Deposition" in *Ion Beam Assisted Film Growth*, edited by T. Itoh (Elsevier, Amsterdam, 1989), p. 293.
221. F. Jansen, J. Mort, and M. Morgan, *Can. J. Chem.* **63**, 217 (1985).
222. A. von Engel, in Ref. 137, Chap. 7 and 8.
223. G. Francis, in Ref. 88.
224. H. D. Hagstrum, *Phys. Rev.* **104**, 672 (1956); *Phys. Rev.* **103**, 317 (1956); *Phys. Rev.* **96**, 325 (1954); *Phys. Rev.* **96**, 336 (1954).
225. D. B. Medved, P. Mahadevan, and J. K. Layton, *Phys. Rev.* **129**, 2086 (1963).
226. Y. Uchida, "DC Glow discharge" in *Hydrogenated Amorphous Silicon: A*, edited by J. I. Pankove (Academic, New York, 1984), p. 44, Fig. 3.
227. H. H. Merrill and H. W. Webb, *Phys. Rev.* **55**, 119 (1939).
228. T. K. Allen, *Proc. Phys. Soc. (London)* **68A**, 696 (1955).
229. A. B. Cannara and F. W. Crawford, *J. Appl. Phys.* **36**, 3132 (1965).
230. A. von Engel, in Ref. 137, p. 180.
231. A. von Engel, in Ref. 137, p. 183.
232. B. N. Chapman, in Ref. 83, Chap. 4.
233. 希ガス、及び H_2 の ϵ と χ についてはいくらか測定されている。次の文献参照。
S. J. B. Corrigan and A. von Engel, *Proc. Phys. Soc. London* **72**, 786 (1958); *Proc. Royal Soc. A* **245**, 335 (1958); D. T. Stuart and E. Gabathuler, *Proc. Phys. Soc.* **72**, p. 287 (1958).
234. G. Francis, in Ref. 88, p. 97-100; A. von Engel, in Ref. 137, p. 190-193.
235. プラズマエッチングに対しても、Plasma ashing, Sputter etching, Reactive sputter etching, Reactive ion etching 等の様々の呼び名がある。それらの名の使い分けは、基本的にはエッチングの主体を何に想定しているかによるのであるが、エッチングの主体が不明である以上、それらの使い分けは必ずしも実体に基づいたものとなっており、しばしば混乱の原因となる。しかし、それらの使い分けは定性的には Coburn と Winters が分類しているのが参考になる。J. W. Coburn and H. F. Winters, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 391 (1979).
236. B. N. Chapman, in Ref. 83, p. 307-322.
237. Y. Horiike and M. Shibagaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**, Suppl. **15-1**, 13 (1976).
238. J. W. Coburn, H. F. Winters, and T. J. Chuang, *J. Appl. Phys.* **48**, 3532 (1977).
239. J. W. Coburn and H. F. Winters, *J. Appl. Phys.* **50**, 3189 (1979).
240. S. Tachi and S. Okudaira, *J. Vac. Sci. Technol.* **B4**, 459 (1986).
241. この荷電粒子の衝撃により、表面に吸着された原子や分子が励起され、そのため表面反応が促進される効果は、ion- and electron-assisted surface reaction として表面化学の分野では従来から知られているようである。R. Clampitt, "Interaction of Ions and Electrons with Adsorbed Gases" in *Adsorption-Desorption Phenomena*, edited by F. Ricca (Academic, London, 1972), p. 203.
242. Y. Nakayama, M. Kondoh, K. Hitsuishi, M. Zhang, and T. Kawamura, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2297 (1990).
243. その他の具体例とともに手短なイオン化学のレビューは次に見られる。W. F. Libby, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 414 (1979).
244. J. W. Coburn, *Rev. Sci. Instrum.* **41**, 1219 (1970) では、スパッタリング装置内でのイオンの質量分析を行なっているが、その結果によると ArH^+ は Ar^+ よりはるかに大きな信号強度を示している。
245. T. -Y. Yu, T. M. H. Cheng, V. Kempter, and F. W. Lampe, *J. Phys. Chem.* **76**, 3321

(1972).

246. I. Haller, *J. Vac. Sci. Technol.* **A1**, 1376 (1983).
247. H. Chatham and A. Gallagher, *J. Appl. Phys.* **58**, 159 (1985).
248. J. Wagner, Ch. Wild, F. Pohl, and P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 106 (1986); Ch. Wild, J. Wagner, and P. Koidl, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 2227 (1987).
249. Y. Yamashita, K. Katayose, H. Toyoda, and H. Sugai, *J. Appl. Phys.* **68**, 3735 (1990); Y. Yamashita, H. Toyoda, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1647 (1989).
250. R. K. Waits, in *Thin Film Processes*, edited by J. V. Vossen and W. Kern (Academic, New York, 1978), p. 157.

第六章

251. K. Shirai and S. Gonda, *J. Appl. Phys.* **67**, 6281 (1990).
252. 日本学術振興会薄膜第131委員会編「薄膜ハンドブック」(オーム社、1983)、p. 64-76.
253. M. Hirose, *J. Physique Suppl.* **10**, C4-705 (1981).
254. D. Kaplan, in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I*, edited by J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky (Springer-Verlag, Berlin, 1984), p. 180.
255. Matsuda, in Ref. 49, p. 16.
256. S. Hotta, H. Okamoto, and Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L562 (1983).
257. J. C. Knights, *J. Non-Cryst. Solids* **35/36**, 159 (1980).
258. F. J. Kampas and R. W. Griffith, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 407 (1981).
259. B. A. Scott, "Homogeneous Chemical Vapor Deposition" in *Hydrogenated Amorphous Silicon: A*, edited by J. I. Pankove (Academic, New York, 1984), Chap. 7; B. A. Scott, R. M. Plecenik, and E. E. Simonyi, *J. Physique* **42**, C4-635 (1981).
260. N. N. Greenwood, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, edited by J. C. Bailar, H. J. Emeléus, Sir R. Nyholm, and A. F. Trotman-Dickenson, (Pergamon, Oxford, 1973), p. 770.
261. A. S. Grove, *Physics and Technology of Semiconductor Devices*, (Wiley, New York, 1967), Chap. 1.
262. A. Sherman, in Ref. 171, Chap. 1.
263. S. Komatsu and Y. Moriyoshi, *J. Appl. Phys.* **64**, 1878 (1988).
264. G. Turban, Y. Catherine, and B. Grolleau, *Thin Solid Films* **60**, 147 (1979).
265. I. Chen, *Thin Solid Films* **101**, 41 (1983); I. Chen and F. Jansen, *J. Non-Cryst. Solids* **59&60**, 695 (1983).
266. M. H. Brodsky, *Thin Solid Films* **40**, L23 (1977).
267. hydrogenated amorphous silicon と silicon hydride の使い分けはネットワークの振動特性に基づいてなされている。次の文献参照。M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, *Phys. Rev.* **B16**, 3556 (1976).
268. F. Jansen, "Plasma Deposition Processes" in *Plasma Deposited Thin Films*, edited by J. Mort and F. Jansen (CRC, Boca Raton, FL, 1986), Chap. 1.
269. この仮定はジボランのような無極性分子では許されるであろう。ここに引用したメタンのデータは次の文献から求めた。J. H. Hildebrand, in *Viscosity and Diffusivity*, edited by J. H. Hildebrand (Wiley, New York, 1977), p. 99.

第七章

270. 固体の光学的性質に関しては次の文献を参考にした。固体の光学的性質全般について、J. N. Hodgson, *Optical Absorption and Dispersion in Solids*, (Chapman and

- Hall, London, 1970); F. Stern, "Elementary Theory of the Optical Properties of Solids" in *Solid State Physics* **15**, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1963), p.299-408; S. Nudelman and S. S. Mitra eds., *Optical Properties of Solids*, (Plenum, New York, 1969); 特に半導体の電子構造に関しては、D. L. Greenaway and G. Harbeke, *Optical Properties and Band Structure of Semiconductors*, (Pergamon, Oxford, 1966); J. C. Phillips, "The Fundamental Optical Spectra of Solids" in *Solid State Physics* **18**, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1966), p.55-164; M. Cardona, "Modulation Spectroscopy" in *Solid State Physics Suppl.* **11**, edited by F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich (Academic, New York, 1969); また固体のラマン散乱については W. Hayes and R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals* (Wiley, New York, 1978); M. Cardona ed., *Light Scattering in Solids I* (Springer, Berlin, 1983); アモルファスの光学特性については L. Ley, "Photoemission and Optical Properties" in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II*, edited by J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
271. 結晶の場合、光学スペクトルの解釈をする上で不可欠の数学的手段の群論については次の文献を参考にした。G. Burns, *Introduction to Group Theory with Applications*, (Academic, Orlando, 1977); M. Lax, *Symmetry Principles in Solid State and Molecular Physics*, (Wiley, New York, 1974); G. F. Koster, "Space Groups and Their Representations" in *Solid State Physics* **5**, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1957), p.173-256; C. J. Bradley and A. P. Cracknell, *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*, (Clarendon, Oxford, 1972); J. F. Cornwell, *Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids*, (North-Holland, Amsterdam, 1969); R. S. Knox and A. Gold, *Symmetry in the Solid State*, (Benjamin, New York, 1964).
272. この $8-n$ 則に関しては N. F. Mott, *Phil. Mag.* **19**, 835 (1969) の原著論文がよく引用されるが、この論文自体は $8-n$ 則を詳しく議論していない。具体例とともに、この $8-n$ 則を良く解説してあるのは R. Zallen, in *The Physics of Amorphous Solids*, (Wiley, New York, 1983), p. 101-104 である。
273. R. A. Street and N. F. Mott, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1293 (1975).
274. M. Kastner, D. Adler, and H. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1504 (1976).
275. D. Adler, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1755 (1978).
276. R. A. Street, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1187 (1982).
277. E. Cartmell and G. W. A. Fowles, *Valency and Molecular Structure*, 3rd ed. (Butterworth, London, 1966), Chap. 13.
278. 化学的立場からのホウ素系物質のレビューは N. N. Greenwood, "Boron" in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, edited by J. C. Bailar, H. J. Emeléus, Sir R. Nyholm, and A. F. Trotman-Dickenson, (Pergamon, Oxford, 1973), Chap. 11.
279. H. C. Longuet-Higgins and M. de V. Roberts, *Proc. Roy. Soc. (London)* **230A**, 110 (1955).
280. J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* **34**, 153 (1979); **43**, 37 (1981).
281. この系の物理的性質の現代的な手短なレビューとしては、いくつかの将来的に期待できるアプリケーションとともに D. Emin, *Physics Today* **40**, 55 (1987) にある。O. A. Golikova, *Phys. Status Solidi a* **51**, 11 (1979) も参考にした。この物質系に関する最近の国際会議のプロシーディングスも役立った。 *Proceedings of the 9th International Symposium on Boron, Borides and related Compounds*, edited by H. Werheit (Universität Duisburg, Gesamthochschule, 1987); *Proceedings of the 10th*

- International Symposium on Boron, Borides and related Compounds*, edited by T. L. Aselage, C. L. Beckel, D. Emin, and A. C. Switendick (Albuquerque, 1990); *Boron-Rich Solids, Proceedings of an International Conference on the Physics and Chemistry of Boron and Boron-Rich Borides*, Albuquerque, 1985, edited by D. Emin, T. Aselage, C. L. Beckel, I. A. Howard, and C. Wood (AIP Conf. Proc. No. 140, New York, 1986).
282. 二十面体に関する対称性の議論はスピンの効果も含めて K. Shirai, *J. Phys. Soc. Jpn.* 投稿中、でなされている。
283. V. I. Matkovich, *J. Less-Common Metals* 47, 39 (1976); E. Amberger, M. Druminski, and K. Ploog, *J. Less-Common Metals* 23, 43 (1971).
284. D. Emin, *Phys. Rev.* B38, 6041 (1988).
285. C. Feldman, H. K. Charles, Jr., F. G. Satkiewicz, and J. Bohandy, *J. Less-Common Metals* 47, 141 (1976).
286. S. Veprék, in *Proceedings of the 10th International Symposium on Boron, Borides and related Compounds*, edited by T. L. Aselage, C. L. Beckel, D. Emin, and A. C. Switendick (Albuquerque, 1990).
287. K. Shirai, S. Ae, and S. Gonda, in *Proceedings of the 10th International Symposium on Boron, Borides and related Compounds*, edited by T. L. Aselage, C. L. Beckel, D. Emin, and A. C. Switendick (Albuquerque, 1990).
288. R. Zallen, in *The Physics of Amorphous Solids*, (Wiley, New York, 1983), Chap. 3.
289. 格子振動の理論はほとんどの標準的な固体物理の教科書に書かれている。例えば、N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt-Sanders, Tokyo, 1976), Chap. 21-27 さらに具体的な格子振動の計算には R. F. Wallis, *Lattice Dynamics* (Pergamon Press, Oxford, 1965); P. N. Keating, *Phys. Rev.* 145, 635 (1966) を参照した。またその赤外吸収に関する理論は M. Lax and E. Burstein, *Phys. Rev.* 97, 39 (1955); R. Zallen, *Phys. Rev.* 173, 824 (1968) など参照した。
290. L. Genzel, "Impurity-Induced Lattice Absorption" in *Optical Properties of Solids*, edited by S. Nudelman and S. S. Mitra (Plenum, New York, 1969), Chap. 15.
291. G. Lucovsky and W. B. Pollard, "Vibrational Properties" in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II*, edited by J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky (Springer, Berlin, 1984), p. 301.
292. M. Cardona, *Proceedings of the 2nd International Conference on Phonon Physics*, edited by J. Kollár, N. Kroó, N. Menyárd, and T. Siklós (World Scientific, PA, Philadelphia, 1985), p. 2; *J. Molecular Structure* 141, 93 (1986).
293. W. Weber and M. F. Thorpe, *J. Phys. Chem. Solids* 36, 967 (1975).
294. 正二十面体ホウ素に関するもの C. L. Beckel and J. P. Vaughan, in *Boron-Rich Solids, Proceedings of an International Conference on the Physics and Chemistry of Boron and Boron-Rich Borides*, Albuquerque, 1985, AIP Conf. Proc. No. 140, edited by D. Emin, T. Aselage, C. L. Beckel, I. A. Howard, and C. Wood, (AIP, New York, 1986), p. 305.
295. α -B に関するもの W. Richer and K. Ploog, *phys. stat. sol.* b68, 201 (1975); H. Binnenbruck and H. Werheit, *Z. Naturforsch.* 34a, 787 (1979).
296. β -B に関するもの W. Richter, A. Hausen, and H. Binnenbruck, *phys. stat. sol.* b60, 461 (1973).
297. B_4C に関するもの H. Werheit, *J. Less-Common Metals* 117, 17 (1986); H. Werheit, H. Binnenbruck, and A. Hausen, *phys. stat. sol.* b47, 153 (1971); D. R. Tallent, T. L.

- Aselage, A. N. Campbell, and D. Emin, *J. Non-Cryst. Solids* **106**, 370 (1988).
298. M. Marinov, *Thin Solid Films* **46**, 267 (1977).
299. J. E. Griffith, Y. Oiu, and T. A. Tombrello, *Nucl. Instrum. Methods* **198**, 607 (1982).
300. J. J. Cuomo, J. M. E. Harper, C. R. Guarnieri, D. S. Yee, L. J. Attanasio, J. Angilello, C. T. Wu, and R. H. Hammond, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 349 (1982).
301. D. Dobrev, *Thin Solid Films* **92**, 41 (1982).
302. J. W. Patten and E. D. McClanahan, *J. Appl. Phys.* **43**, 4811 (1972); A. W. Stephens, J. L. Vossen, and W. Kern, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 303 (1976).
303. W. D. Westwood and P. S. Wilcox, *J. Appl. Phys.* **42**, 4055 (1971); J. L. Vossen and J. I. O'Neill Jr., *RCA Review* **29**, 566 (1968); L. I. Maissel and P. M. Schaible, *J. Appl. Phys.* **36**, 237 (1965); J. L. Vossen, *J. Vac. Sci. Technol.* **8**, S12 (1971).
304. J. E. Greene, S. A. Barnett, J.-E. Sundgren, and A. Rockett, "Low-Energy Ion/Surface Interactions During Film Growth from The Vapor Phase" in *Ion Beam Assisted Film Growth*, edited by T. Itoh (Elsevier, Amsterdam, 1989), Chap. 5.
305. J. E. Greene, *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **11**, 47 (1983); **11**, 189 (1983).
306. 日本学術振興会薄膜第131委員会編「薄膜ハンドブック」(オーム社、1983)、p. 76-85.
307. J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 666 (1974); R. F. Bunshah and R. S. Juntz, *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 1404 (1972).
308. R. C. Ross and R. Messier, *J. Appl. Phys.* **52**, 5329 (1981); R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**, 500 (1984).
309. S. S. Lau, R. H. Mills, and D. G. Muth, *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 1196 (1972).
310. S. Aisenberg and R. Chabot, *J. Appl. Phys.* **42**, 2953 (1971); C. Weissmantel, K. Bewilogua, C. Schürer, and K. Breuer, and H. Zscheile, *Thin Solid Films* **61**, L1 (1979); C. Weissmantel, G. Reisse, H.-J. Erler, F. Henny, K. Bewilogua, U. Ebersbach, and C. Schürer, *Thin Solid Films* **63**, 315 (1979); C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H.-J. Erler, H.-J. Hinneberg, S. Klose, W. Nowick, and G. Reisse, *Thin Solid Films* **72**, 19 (1980).
311. J. C. Angus, P. Koidl, and S. Domitz, *Plasma Deposited Thin Films*, edited by J. Mort and F. Jansen (CRC, Boca Raton, FL, 1986); J. C. Angus and C. C. Hayman, *Science* **241**, 877 (1988); J. C. Angus and Y. Wang, *NATO Advanced Study Institute on Diamond and Diamondlike Materials*, Castelvechio Pascoli, Italy, July 22 - Augst 3, 1990; 最後の論文は未だ原稿段階のものである。未発表論文を送っていただいた Prof. Angus に感謝する。
312. W. G. Townsend and M. E. Uddin, *Solid State Electronics* **16**, 39 (1973).
313. T. J. Donahue, W. R. Burger, and R. Reif, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 346 (1984); R. Reif, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**, 429 (1984); J. H. Comfort and R. Reif, *J. Appl. Phys.* **65**, 1053 (1989); **65**, 1067 (1989).
314. T. Narusawa, S. Shimizu, and S. Komiya, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 66 (1979).
315. T. Hariu, K. Takenaka, S. Shibuya, Y. Komatsu, and Y. Shibata, *Thin Solid Films* **80**, 235 (1981); S. A. Barnett, G. Bajor, and J. E. Greene, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 734 (1980).
316. A. H. Eltoukhy and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **51**, 4444 (1980); *Appl. Phys. Lett.* **33**, 343 (1978); *J. Appl. Phys.* **50**, 505 (1979).
317. K.-H. Müller, *Phys. Rev.* **B35**, 7906 (1987); *Surf. Sci.* **184**, L375 (1987).
318. A. J. Lewis, G. A. N. Connell, W. Paul, J.R. Pawlik, and R. J. Temkin, in *Proc. Intern.*

- Conf. Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors*, edited by M. H. Brodsky, S. Kirkpatrick, and D. Weaire (AIP, New York, 1974), p. 27.
319. A. Triska, D. Dennison, and H. Fritzsche, *Bull. Am. Phys. Soc.* **20**, 392 (1975).
320. M. J. Thompson, in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I*, edited by J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky (Springer-Verlag, Berlin, 1984), p. 137.
321. F. H. Cocks, P. L. Jones, and L. J. Dimmey, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 970 (1980); B. L. Zalph, L. J. Dimmey, H. Park, P. L. Jones, , and F. H. Cocks, *Phys. Stat. Sol.* **a62**, K185 (1980); J. P. Schaffer, H. Park, J. H. Lind, and P. L. Jones, *Phys. Stat. Sol.* **a81**, K51 (1984).
322. N. A. Blum, C. Feldman, and F. G. Satkiewicz, *Phys. Status Solidi A4* **1**, 481 (1977).
323. K. Shirai and S. Gonda, *J. Appl. Phys.* **67**, 6286 (1990).
324. M. H. Brodsky, "The Effect of Hydrogen and Other Additives on the Electronic Properties of Amorphous Silicon" in *Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors*, edited by F. Yonezawa (Springer, Berlin, 1981), p. 56-71; M. H. Brodsky, *Solid State Commun.* **36**, 55 (1980).
325. J. C. Knights and R. A. Lujan, *Appl. Phys. Lett.* **35**, 244 (1979).
326. M. J. Thompson, "Sputtered Material" in *Hydrogenated Amorphous Silicon: A*, edited by J. I. Pankove (Academic, New York, 1984), Chap. 4.
327. E. C. Freeman and W. Paul, *Phys. Rev.* **B18**, 4288 (1978).
328. G. Lucovsky, R. J. Nemanich, and J. C. Knights, *Phys. Rev.* **B19**, 2064 (1979).
329. E. B. Wilson, Jr, J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations* (Dover, New York, 1955).
330. O. A. Golikova, D. N. Mirlin, A. S. Umarov, and T. Khomidov, *Sov. Phys. Semicond.* **7**, 1091 (1974); C. C. Tsai, *Phys. Rev.* **B19**, 2041 (1979).
331. M. Cardona, *Phys. Status Solidi B11* **8**, 463 (1983).
332. C. J. Fang, K. J. Gruntz, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, G. Müller, and S. Kalbitzer, *J. Non-Cryst. Solids* **35&36**, 255 (1980); S. Oguz, D. A. Anderson, W. Paul, and H. J. Stein, *Phys. Rev.* **B22**, 880 (1980).
333. J. A. Reimer, R. W. Vaughan, J. C. Knights, *Phys. Rev.* **B24**, 3360 (1981).
334. C. C. Tsai and H. Fritzsche, *Solar Energy Materials* **1**, 29 (1979).
335. K. Tanaka, S. Yamasaki, K. Nakagawa, A. Matsuda, H. Okushi, M. Matsumura, and S. Iizima, *J. Non-Cryst. Solids* **35&36**, 475 (1980).
336. T. S. Nashashibi, T. M. Searle, I. G. Austin, K. Richards, M. J. Thompson, J. Allison, *J. Non-Cryst. Solids* **35&36**, 675 (1980).
337. R. C. Ross, I. S. T. Tsong, R. Messier, W. A. Lanford, C. Burman, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 406 (1982).
338. J. C. Knights, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **18-1**, 101 (1979).
339. K. Shirai and S. Gonda, *Proceedings of International Seminar on Reactive Plasmas*, held in Nagoya, 17-19, June 1991.
340. K. Shirai and S. Gonda, *J. Phys. Chem. Solids* (in press). この論文では、屈折率の変化を主にバンド吸収端と比較することで、この物質の大きな屈折率の変化にはバンド端よりも高吸収領域での吸収が効いていると論じている。さらに 6eV までの基礎光学スペクトルによりこのことがより支持されている。日本物理学会第47回年会講演予稿集、1992、慶応大、第II分冊、p. 185

業績

プラズマプロセス関係論文

学会誌論文

1. Electric probe measurements in an ECR plasma CVD apparatus: K. Shirai, T. Iizuka, and S. Gonda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, pp. 897-902 (1989): **28**, 1529 (Errata) (1989).
2. Study of the substrate bias in plasma depositions using an electron cyclotron resonance plasma: K. Shirai and S. Gonda, *J. Appl. Phys.* **68**, pp. 4258-4267 (1990).
3. Very-low-pressure deposition by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition method: K. Shirai and S. Gonda, *J. Appl. Phys.* **67**, pp. 6281-6285 (1990).

プロシーディングス等

4. Electric probe measurements in an ECR plasma CVD apparatus – Space potential and floating potential: K. Shirai, T. Iizuka, and S. Gonda, *Proceedings of 1st Japanese Symposium on Plasma Chemistry*, edited by T. Goto, Tokyo (1988) vol. 1, pp. 125-130.
5. Effects of substrate bias on film deposition in ECR plasma CVD: K. Shirai, T. Iizuka, and S. Gonda, *Proceeding of 2nd Japanese Symposium Plasma Chemistry*, edited by T. Goto, Nagoya (1989), vol. 2, pp. 299-304.
6. Substrate-bias effects on the hydrogen incorporation in plasma-deposited films: K. Shirai and S. Gonda, *Proceeding of International Seminar on Reactive Plasmas*, edited by T. Goto, Nagoya (1991), pp. 197-200.
7. プラズマ電位、電子温度は何で決めるのかー松岡・小野論文に対するコメントー: 白井, *応用物理* **58**, pp. 1637-1640 (1989).

プラズマ堆積膜の性質

学会誌論文

8. Characterization of hydrogenated amorphous boron films prepared by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition method: K. Shirai and S. Gonda, *J. Appl. Phys.* **67**, pp. 6286-6291 (1990).
9. Refractive indexes of amorphous boron films prepared by a plasma deposition: K. Shirai and S. Gonda, *J. Phys. Chem. Solids*, (in press).

プロシーディングス等

10. Infrared study of local vibrations in hydrogenated a-B and a-B_{1-x}C_x alloys prepared by plasma deposition: K. Shirai, S. Ae, and S. Gonda, in *AIP Conference Proceedings* **231**, *Boron-Rich Solids*, edited by D. Emin, T. L. Aselage, A. C. Switendick, B. Morosin, and C. L. Beckel, Albuquerque, 1990, pp. 336-339.
11. Preparation of boron carbide thin films by ECR plasma CVD: Iizuka, K. Shirai, S. Emura, and S. Gonda, *Proceeding of 1st Japanese Symposium on Plasma Chemistry*, edited by T. Goto, Tokyo (1988) vol. 1, pp. 327-332.

その他の論文 (K. Sasaki は著者の旧名)

12. High-temperature electrical properties of 3C-SiC epitaxial layers grown by chemical vapor deposition: K. Sasaki, E. Sakuma, S. Misawa, S. Yoshida, and S. Gonda, *Appl. Phys. Lett.* **45**, pp. 72-73 (1984).
13. Schottky barrier diodes on 3C-SiC: S. Yoshida, K. Sasaki, E. Sakuma, S. Misawa, and S. Gonda, *Appl. Phys. Lett.* **46**, pp. 766-768 (1985).
14. The basis functions and the matrix representations of the single and double icosahedral point group: K. Shirai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, pp. 2735-2747.

投稿中論文

15. Theories of Point Groups in Solid State Physics: K. Shirai, submitted to *The Mathematica Journal*.