

氏 名	たか はし かず お 高 橋 和 生
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1995 号
学位授与の日付	平 成 13 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 電 子 物 性 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Solid Particle Formation and Strongly Coupled Phenomena in Non-equilibrium Plasmas (非平衡プラズマにおける微粒子の形成及び強結合現象に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 橋 邦 英 教 授 松 重 和 美 教 授 斧 高 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、半導体プロセスなどに用いられる非平衡プラズマ中で生成される微粒子に関して、その発生機構と微粒子集団に見られる強結合現象について研究した成果をまとめたものであり、10章から成っている。

第1章は序論であり、非平衡プラズマにおける原子分子過程、微粒子発生元となるプラズマ重合過程、微粒子を含むプラズマの特性に関する基礎的な知識を整理し、本研究に対する動機を述べている。

第2章では、フルオロカーボンプラズマ中に設置した基板表面上への膜堆積に関して、3種類の原料ガス(C_4F_8 、 C_3F_6 及び C_5F_8)について比較している。気相での原料の解離過程を解析するために、赤外半導体レーザー分光法を用いて、生成された CF_x ($x=1\sim3$)ラジカルや CF_4 、 C_2F_6 などの安定分子を測定し、それらと膜堆積速度との関連を調べている。その結果、生成される重合膜の量は気相中の CF_x の密度とは直接的な相関はないが、原料に比べて安定な CF_4 、 C_2F_6 の生成量とは逆の相関を示すことを見出している。

第3章では、 C_4F_8 プラズマにおける気相反応生成物の解析について述べている。ある圧力条件以上では気相中で重合反応が進んで、固体様の生成物(微粒子)が生成され、全圧力の低下が起こっていることを明らかにしている。その圧力からさらに安定分子種の生成量を差し引いた残りが膜堆積量とよい相関を示し、原料より高分子量の成分を含むそれらが重合反応の前駆体となっている可能性を示唆している。

第4章では、気相中で生成した微粒子と表面に堆積した薄膜から有機溶媒によって抽出した成分を、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて分析することによって、それらの分子量組成を調べている。堆積膜中と微粒子中には共に分子量が2,000以下の成分が含まれるが、分子量が100,000以上の巨大分子は微粒子中のみ含まれていることを明らかにしている。一方、X線光電子分光法によって、抽出の前後で微粒子中の $-CF_x$ 結合の組成が変化し、残存成分ではF含有量が少なく、C-C間のクロスリンクが進んでいることを示している。

第5章では、巨大分子や微粒子が生成される反応過程について考察している。まず、赤外半導体レーザー吸収分光法に加えてフーリエ変換赤外吸収分光法を用いることによって、気相中のラジカルや安定分子種のガス圧依存性や時間変化の様子を解析している。その結果、 CF_x ラジカルは微粒子を形成することには直接は荷担しないが、微粒子の生成によりその振る舞いが大きく影響を受けることを明らかにしている。また、親分子である C_4F_8 から、 C_2F_4 分子が形成されることを確認し、それが気相重合反応において重要な役割を果たしていることを、微粒子中の化学結合成分との相関から示唆している。その結論として、プラズマ中で C_2F_4 分子由来の $-CF=CF_2$ や $-CF=CF-$ などのラジカルが分枝化や重合を繰り返して巨大分子を形成し、微粒子発生の前駆体となるという反応モデルを提案している。

第6章では、プラズマ中の微粒子の集団的挙動について述べている。 CH_4 プラズマ中に注入した種の炭素系微粒子が、化学気相堆積によって成長する過程において、粒径の増大と共に帯電量が増加して微粒子間の相互作用が大きくなり、固体結晶における原子配列のような構造であるクーロン結晶を形成し、その構造が面心立方から一旦融解して単純六方晶系に変

化することを確認している。

第7章では、前章の実験で得られた単純六方構造のクーロン結晶について、その形成機構を議論している。この構造の形成には、微粒子間に働く引力が必要不可欠であり、負に帯電した微粒子間に働く引力が存在する可能性について示唆している。

第8章では、レーザー光からの放射圧を利用して非接触で気相の微粒子を操作する新しい手法を開発し、微粒子間の相互作用の解析を行っている。その結果、電極に向かうイオン流の上流にある微粒子が下流の微粒子に及ぼす非等方的な引力の作用が明らかとなり、理論的に提唱されてきた微粒子の周りの静電ポテンシャル（ウェイクポテンシャル）の存在を裏付ける結果を得ている。

第9章では、モンテカルロ法によるシミュレーションによって、クーロン結晶の形成過程を検証し、2次元の相転移現象が液晶などのようなミクロな系と同様に、マクロな系であるクーロン結晶においても起こり得ることを示している。

第10章は結論であり、本論文で得られた成果について要約し、得られた微粒子の生成やその挙動に関する知見を他の物理学現象のビジュアルな理解や工学的な目的に応用することへの展望も述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、半導体プロセスに用いられる非平衡プラズマ中での微粒子の形成過程と、プラズマ中で成長して帯電した微粒子が、互いのクーロン相互作用によって秩序的な配列を形成する現象についての一連の研究をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

(1)フルオロカーボンプラズマ中での薄膜の堆積と微粒子の生成過程の機構を考察するために、主として C_4F_8 ガスを原料に用いて、プラズマ中で生成された CF_x ($x=1\sim3$) ラジカルや CF_4 、 C_2F_6 などの安定ガス種の密度と膜堆積速度や微粒子生成量の相互関係を系統的に調べている。その結果、 CF_x ラジカルやそれらのイオンと原料分子の反応によって形成されるポリマーが薄膜や微粒子の形成に関与しており、 CF_4 、 C_2F_6 などが生成される条件ではポリマーの形成が抑制されていることを見出している。

(2)プラズマに捕捉されて成長した微粒子について、その分子量組成や、 $-CF_x$ などの化学結合組成を調べることによって、分子量が 10^5 程度の高分子成分が多く含まれ、骨格には $C-CF_x$ のような結合を有することを示している。このことから気相中で生成されたポリマーが会合して微粒子の核を形成するとともに、イオン衝撃またはそれによって支援された相互架橋反応でミクロンサイズにまで成長していることを明らかにしている。

(3)メタンプラズマ中へ炭素系の微粒子を導入してその成長を調べることにより、粒径の増加とともに負に帯電した微粒子の集団があたかも固体結晶のような秩序的な配列（クーロン結晶）を形成していく過程を観測している。その最終段階で形成される単純六方格子について、レーザー光による微粒子のマニピュレーション技法を適用して、面間における縦の配列を生み出している力の原因を解析し、微粒子の間を通過して陰極へ向かうイオン流の飛跡が作るウェイクポテンシャルが、その主要因であることを解明している。

(4)クーロン結晶の形成やその融解過程を調べるため、プラズマ中の微粒子に対してクーロン力と運動エネルギーの比で定義されるクーロン結合係数をパラメータとして用いて、モンテカルロ法によって最安定な配置を計算するとともに、実験データとの比較によって相転移の条件を解析している。

以上のように、本論文は、プラズマ中での微粒子の生成過程とその集団的挙動を系統的に解析したもので、プラズマプロセスにおける微粒子の除去法や、逆に微粒子の合成法についても有用な知見を与えており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成12年11月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。