

## ナノ・微粒子材料のプラズマプロセスとその場観測

### Plasma Processing of Nano and Fine Particle Materials and *In-Situ* Monitoring

京都工繊大院工芸科学 林 康明

Kyoto Inst. Tech., Yasuaki Hayashi

E-mail: hayashiy@kit.ac.jp

プラズマ化学気相堆積 (CVD) 法の産業応用は、集積回路の最終パッシベーションとして用いるシリコン窒化膜の低温成長から 1970 年台に始まった。熱 CVD 法により作製したシリコン窒化膜 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) と同等の化学量論組成 ( $\text{SiN}_x : x=1.33$ ) が得られているかは屈折率が指標となり、膜厚と同時に評価できる偏光解析法が多く用いられた。評価は薄膜作製後に大気中で行われていたが、その頃、筆者は偏光解析装置をプラズマ CVD 装置に組み込んで、その場でモニタリングし制御するための研究開発を始めた。1980 年台には、水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) が太陽電池の半導体材料として注目され、その作製技術であるプラズマ CVD 法は大きく発展した。同時に、膜質を向上させるため、反応気相をその場で観測し制御することの重要性が認識され、レーザー光の利用を中心としたラジカル計測技術が進展した[1]。基板表面を直接その場観測する技術の開発も行われ、FTIR や偏光解析法によるモニタリング法の研究が進められた。一方、a-Si:H の作製において発生するダストの挙動を解析したり制御するための研究が、1990 年前後から盛んとなった。ダスト挙動の解析は、機能材料としての微粒子合成プロセスにおいても利用され、現在はナノ・微粒子材料の合成に役立っている。他方、1980 年台以降はほぼ 10 年ごとに、ダイヤモンド、カーボンナノチューブ、グラフェンと炭素系の材料が現れ、プラズマプロセスはこのような結晶・ナノ材料の合成にも大きな役割を果たしている。

こうしたプラズマプロセスの技術展開の流れの中で、筆者は偏光解析法を中心としたその場観測技術と、ナノ・微粒子材料合成の研究開発を進めてきた。最初に、日本真空技術(株)においてモニタリング用の偏光解析装置を独自で開発することから始め、プラズマ CVD によるシリコン窒化膜作製、ドライエッチングのエンドポイント判定などへ応用した。京都工芸繊維大学に移ってからは、a-Si:H の成長や結晶化過程の偏光解析法によるその場観測や、微粒子の成長過程を観測するミー散乱偏光解析法の開発を行った。一方、偏光解析法では、表面状態の変化を膜厚に換算して 0.1 nm の精度で捉えることができ、成長初期過程やナノ材料合成過程のその場観測と解析・制御に有用である。そこで、ダイヤモンドの核発生過程や、配向カーボンナノチューブの成長初期過程の解析への応用に関する研究を行ってきた。近年注目されている単層グラフェンは 1 nm 以下の厚さであるが、偏光解析法によるその場観測と制御は可能と考える。そこで現在、プラズマ CVD によりグラフェンが成長する過程を解析・制御するためのその場観測法の研究を進めている。

一方、プラズマ中の微粒子個々の挙動をレーザー光散乱によって観測・解析することができ、その研究も進めている。微粒子はプラズマ中で負に帯電するため一種の荷電粒子として振る舞い、電子・イオンと一体となってプラズマが自己組織化する。こうした性質を踏まえて、微粒子を作製するプラズマを制御することが必要となる。また、単層カーボンナノチューブがプラズマ気相流動法で成長する過程において、RF 放電の自己バイアスの変化によるモニタリングも行った。

プラズマプロセスは熱的非平衡状態で材料合成ができるため新規材料・プロセスや低温成長の開発に有用ではあるが制御が重要であり、その場観測技術が今後展開されることを願いたい。

[1] 林康明・中野俊樹・堀勝・豊田浩孝・白藤立 共著、「最新プラズマプロセスのモニタリング技術と解析・制御」, リアライズ社, 1997 年