

氏 名	おかだ ありふみ
学位(専攻分野)	岡田 有 史
学位記番号	博 士 (工 学)
学位授与の日付	博 甲 第 2 9 8 号
学位授与の要件	平成 15 年 3 月 25 日
研究科・専攻	学位規程第 3 条第 3 項該当
学位論文題目	工芸科学研究科 材料科学専攻
	アルゴン－シラン－メタン系誘導結合型熱プラズマの分光学的 手法を用いたモニタリングに関する研究 (主査)
審 査 委 員	教 授 木島 弼倫
	教 授 中山 敏弘
	教 授 石川 洋一
	助教授 田中 勝久

論文内容の要旨

熱プラズマは超高温や非平衡相の合成が達成可能であることから、粉末合成、製膜、焼結など、セラミックス材料を扱う分野において広く用いられている。とりわけ誘導結合型プラズマを用いると超高純度が実現できることから、これを利用した材料プロセッシングの利用価値は非常に高いといえる。しかしながら、プラズマを用いた合成等の場合では、その中で起こる化学反応については理解が進んでいないのが現状であり、ナノサイズの材料合成など厳しい要求を伴う状況が増加する中で、生成物の組成及び構造等を制御する上では、プラズマのモニタリングが重要となる。本研究の目的は SiC 超微粒子の合成プロセスに用いられる誘導結合型熱プラズマを対象とし、プラズマフレーム中に存在する化学種の同定を行うと共に温度等のプラズマパラメータを明らかにすることである。以下に、各章の概要を示す。

- 第 1 章 緒言：無機材料分野における熱プラズマプロセッシングについて、特に高周波誘導結合型プラズマを中心に最近までの研究・開発の概観を述べ、計測の重要性について論じると共に、本研究の目的を掲げた。
- 第 2 章 化学種の同定に関する研究：SiC 超微粒子の合成に用いられるアルゴン－シラン－メタン系誘導結合型プラズマの発生及びその計測法を示した。化学種の同定と簡易な温度測定を行い、Ar と Si で著しく温度が異なることを明らかにした。また Ar, Si, 及び C 原子の代表的な線スペクトルの強度について Abel 変換を行い、発光強度の半径方向分布を求めた。
- 第 3 章 Ar の励起温度の半径方向分布に関する研究：プラズマフレームの形状の変動を抑制した上で 400～435nm 及び 690～800nm の範囲に現れる Ar の線スペクトルの相対強度を Abel 変換し、算出された励起温度の半径方向プロファイルが他の系における温度と類似した傾向を示すことを明らかにした。
- 第 4 章 C₂ の回転温度の半径方向分布に関する研究：516 nm 付近にバンドヘッドを有する C₂ の (0,0) Swan バンドについて、種々の回転温度及び装置関数を仮定した上で理論式に基づくシミュレーションスペクトルを構築し、実測スペクトルとのフィッティングを行った。これら一連の処理を通じ、回転温度の半径方向プロファイルを求め、プラズマフレームの中心部で温度が 4000K 付近まで低下していることを明らかにした。
- 第 5 章 Si の励起温度の半径方向分布に関する研究：第 2 章及び第 4 章の結果に立脚し、紫外線領域に現れる Si の線スペクトルの相対強度に関する補正法を提案した。この補正を用いて Si の励起温度の半径方向プロファイルを求めた。

- 第6章 平衡組成及び電子密度に関する考察：Ar, Si, 及び H_{β} 線のプロファイルをAbel 変換して面積を求めることにより強度分布を精密に求め、プラズマの中心でH 原子の発光が弱まることを明らかにした。 H_{β} 線の半値全幅を用いて電子密度の半径方向プロファイルを求めた結果、平衡のプロファイルと異なることがわかった。さらに気相中の平衡組成との比較を行った。
- 第7章 プラズマの尾炎部に関する計測：反応管を改良して粉末のヒュームが目視で確認できる位置からの発光スペクトルを測定した。キャリアガス流量を変化させながら計測を行い、 SiC_2 の発光を直接検出することに成功した。
- 第8章 総括：第2章～第7章の結果を総括し、これら一連の研究を通じて得られた知見について述べた。

論文審査の結果の要旨

本研究は、SiC 粉末の合成に用いられるアルゴン-シラン-メタン系誘導結合型プラズマフレームに関して、発光分光を主とした診断を行うことによって、プラズマフレーム中の温度分布や電子密度分布に対する考察を行っている。この研究の背景には、近年においてナノサイズの材料の重要性が高まり、製造プロセスに対する要求が厳密になったことが挙げられる。本研究で測定対象としているプラズマではアルゴンを作動ガスとして、その中心部に原料ガスであるシランとメタンを導入し、最も外側にシースガスとしてアルゴンを流している。圧力は8kPa で低压条件としている。

原料ガスの分解が支配的である高さにおいてプラズマフレームの中心部からの発光を分光計測し、アルゴン原子の他にケイ素原子、炭素原子、水素原子、 C_2 ラジカル、及びCH ラジカルのスペクトルを明確に観測した。このうち400～435nm の範囲に見られるアルゴン原子の発光スペクトルから求めた励起温度は約9,000K であった。それと同時に分光器のスリット幅を変化させながら288.158nm に見られるケイ素原子の最も強い線スペクトルの幅を測定し、スリット幅ゼロまで外挿した値を真のスペクトルの幅としてケイ素原子の並進温度を求めたところ約4,000K となった。

各化学種の発光強度について、その空間分布を明らかにするためにアーベル変換を用い、観測されたスペクトルの発光強度を局所的な値に換算したところ、アルゴン原子と水素原子がプラズマの中心軸から離れたところで発光強度の最大を持つのに対し、その他の化学種については中心軸付近で発光強度が最大となっていることがわかった。アルゴン原子が発光していない部位でケイ素原子等が発光することについては、アルゴン原子の励起エネルギーと比較してシラン等の原料ガスの原子化エネルギー及びケイ素原子の励起エネルギーがいずれも小さいということから説明した。

これらの発光スペクトルのうちアルゴンと C_2 ラジカルに関するものを対象として、プラズマフレームの形状の変動を抑えることで計測時間の延長を図り、より詳細な温度測定を行った。その結果、アルゴン原子の発光スペクトルの強度比から求めた励起温度はプラズマの中心部から約5mm 外側に離れたところで最も高くなり、10,000K を超えていることがわかった。また、アルゴンに関しては中心付近で強度がゼロとなる線スペクトルがあったことから、温度がアルゴンの発光スペクトルから測定できる範囲を下回っていたことが示された。その一方で513～517nm にある C_2 ラジカルの発光スペクトルに関して、2,000～6,000K の条件でシミュレーションしたスペクトルと実測のスペクトルとのフィッティングにより回転温度を求めたところ4,000K 付近となってお

り、 C_2 が自発的に分解し得る温度よりも低いことがわかった。この値はケイ素原子について求められたガス温度と矛盾しておらず、プラズマフレームの中心部分における温度の詳細が明らかとなったといえる。これらの結果より、 C_2 が生成粉末における遊離炭素の含有量に関係していると考えられた。

ケイ素原子のガス温度と C_2 の温度分布の結果により、紫外線の領域にあるケイ素原子のスペクトルから反応管の構成・形状を考慮し、励起温度を算出する際の補正係数の算出も行った。それと同時にアルゴンの励起温度を仮定して H_β 線の半値幅から電子密度を算出することも試みた。その結果、電子密度の半径方向のプロファイルは電離平衡とは異なることがわかったが、それらの値は他で行われているガスの系の異なる大気圧プラズマに関する計測と比較して妥当性があることを示した。電子密度の算出と並行して、1000~12000K における気相の平衡組成を実験に用いた圧力条件で求めた。その結果は、実験より算出された温度域すなわち 4000K 付近より低温で 3 原子分子などの比較的大きな化学種が多く生成し、プラズマの中心で水素原子のスペクトル強度が低下することを示唆していた。SiC 粉末の生成過程をモニタリングするために、反応管に窓を付け、プラズマフレームの尾炎部の分光計測を行った結果、尾炎部では粉末の熱放射と共に C_2 のスペクトルとケイ素原子の線スペクトルが検出された。特にケイ素原子の線スペクトルの強度が大きく、粉末が生成している際にケイ素が原子状態で存在し続けていることが明らかとなった。このことは、原料ガスのメタン/シラン比が 2.3 以上でなければ結晶相に遊離ケイ素が含まれるという、これまでに経験的に得られている知見とよく一致した。

本論文は SiC の合成に用いられるアルゴン-シラン-メタン系誘導結合型プラズマの基礎的研究のみならず、セラミックス、半導体の製造プロセスに対する精密応用化学の分野に貢献するところが大きいものと考えられる。

なお本研究の成果はレフェリー制度のある下記の学術雑誌に投稿されて、4 報が掲載され 1 報が現在審査中である。

- (1) 岡田 有史, 木島 式倫, “高周波誘導結合型プラズマにおける Ar の可視スペクトルの解析”, 日本セラミックス協会学術論文誌, **108**(1), 70-73 (2000).
- (2) Arifumi Okada and Kazunori Kijima, “Analysis of Optical Emission Spectra from ICP of Ar-SiH₄-CH₄ System”, ADVANCES IN APPLIED PLASMA SCIENCE (Proceedings of The Third International Symposium on Applied Plasma Science, July 2-6 2001, Alaska, USA), **3**, 41-46 (2001).
- (3) Arifumi Okada and Kazunori Kijima, “Analysis of optical emission spectra from ICP of Ar-SiH₄-CH₄ system”, *Vacuum*, **65**, 319-326 (2002).
- (4) Arifumi Okada and Kazunori Kijima, “Measurement of C_2 rotational temperature in Ar-SiH₄-CH₄ inductively coupled plasma flame with Abel inversion”, *Journal of Physics D : Applied Phys.*, **35**, 2126-2132 (2002).
- (5) Arifumi Okada and Kazunori Kijima, “Measurement of radial distribution of Ar excitation temperature from optical emission spectra in Ar-SiH₄-CH₄ inductively coupled plasma flame”, *Japanese Journal of Applied Physics*