

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18990

研究課題名(和文) 高密度Nラジカルと金属の反応による窒化物ナノ構造の形成

研究課題名(英文) Formation of Nitride Nanostructures by Reaction of High Density N Radicals with Metals

研究代表者

安武 潔 (Yasutake, Kiyoshi)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：80166503

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：次世代デバイス用III族窒化物ナノ構造の高効率形成プロセスの開発を目的として、プラズマ内部パラメータ(電子密度、電子温度、ガス温度等)をin-situ制御可能な大気圧プラズマプロセスを開発した。これは、インピーダンス整合装置を含めたプラズマリアクター全体の電磁場シミュレーション解析によって、プラズマパラメータを決定するものである。プラズマパラメータの制御条件依存性の測定結果にもとづいて、高密度活性窒素生成に向けてプロセスを最適化した。最適化条件でIn膜の大気圧プラズマ窒化を行うことによって、ブラックInNナノ構造(直径数nm)の高効率形成が可能になった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、狭ギャップの容量結合型大気圧プラズマの場合、プローブ挿入ができないため有効な内部パラメータ計測技術が存在しなかった。本研究によって、非侵襲かつ簡単な方法で大気圧プラズマ内部パラメータを測定する新手法が開発されたため、プラズマ反応機構の解明や新規プロセスの開発に有力な手段の提供が可能になった。また、大気圧プラズマ窒化によるInNナノ構造の高効率形成、および規則的ナノ構造配列の発見は、次世代半導体デバイス開発への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We have developed an atmospheric pressure plasma process that can control in-situ plasma internal parameters (electron density, electron temperature, gas temperature, etc.) for the purpose of developing a highly efficient process for forming group III nitride nanostructures for next-generation devices. This is to determine the plasma parameters by electromagnetic field simulation analysis of the entire plasma reactor including the impedance matching device. The process was optimized for high-density activated nitrogen production based on the measurement results of control condition dependences of plasma parameters. High-efficiency formation of black InN nanostructures (diameters of several nm) is possible by performing atmospheric pressure plasma nitridation of In films under optimized conditions.

研究分野：機能材料学

キーワード：InNナノ構造 大気圧プラズマ 電子密度 電子温度 電磁場シミュレーション

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

一般に、Si 半導体ナノワイヤの形成には、触媒金属ナノ粒子と SiH_4 ガスによる熱 CVD 法を用いた VLS (気-液-固相) 成長が用いられる。これに対し、Ga, Fe, Nb, Ti 金属のプラズマ酸化によって酸化物ナノ構造が形成される現象が 2002 年に報告され、金属中に固溶した O による界面酸化反応モデルで説明されている¹⁾。しかし、低温での高密度ラジカル生成がネックとなり、構造制御、高品質化、形成機構解明等は進んでいない。一方、窒化物については、N 原子と熔融 Ga 金属の反応で GaN 結晶が形成できることが 1997 年に米国のグループにより示されているが、ナノ構造の形成は報告されていない²⁾。本研究では、In, Ga, Al 金属のプラズマ窒化による窒化物ナノ構造の形成に挑戦する。

また近年、大気圧プラズマは、真空不要で高能率なプロセスの構築が可能であることから工業的に注目されている。我々は、狭ギャップ容量結合型大気圧プラズマを用い、高品質半導体材料をはじめとする機能材料薄膜形成のための大気圧プラズマ CVD 法、大気圧プラズマ化学輸送法等を開発してきた³⁾。本プラズマを用いて窒化物ナノ構造を形成し、今後様々な材料プロセスの効率的な開発に応用するためには、プラズマ内部パラメータを把握することが重要と考えられる。ただし、狭ギャップ中にはラングミュアプローブを挿入できないため、一般的に簡便な電子密度・電子温度計測ができないことが課題であり、プロセスの開発や制御に応用できる新しいプラズマ計測法の開発が必要となっている。

2. 研究の目的

次世代半導体デバイス用 In, Ga, Al 窒化物ナノ構造の高能率製造プロセスの開発を目的とする。我々が開発した狭ギャップ容量結合型大気圧プラズマ技術は、低温で高密度ラジカル生成に実績があり、金属と N ラジカルとの反応を用いて、通常では不可能な窒化物ナノ構造の高能率形成に挑戦する。さらにプローブ法に代わる *in situ* 大気圧プラズマ診断技術を確認することによって、プラズマ内部パラメータである電子密度および電子温度と形成条件の関係を明らかにし、III 族窒化物ナノ構造の高能率形成プロセスの開発に適用することを目指す。

3. 研究の方法

(1) 大気圧プラズマ装置の電磁場解析による内部パラメータ計測技術の開発

図 1 にインピーダンス整合器を含めたプラズマ装置の模式図を示す。各条件におけるインピーダンス整合時の装置状態 (可変コンデンサー C_1 , C_2 の電極間ギャップの実験値を含む) について電磁場シミュレーションを実施し、装置各部の電界強度、電流分布を求めた。プラズマ電極部はインピーダンス ($Z = R + Xj$) の一様材質と仮定し、反射がゼロとなる R と X の組み合わせを探索した。整合状態における電磁場解析結果から、プラズマ部の高周波電圧、電流密度、およびプラズマ消費電力を求め、これらの実験値を元に、電子密度、電子温度、シース厚さを決定した。電磁場シミュレーションには、市販の有限要素解析ソフトウェア (COMSOL Multiphysics) を用いた。

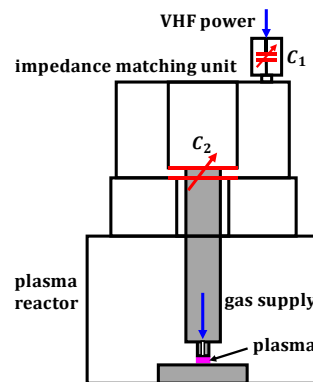


図 1. プラズマ装置模式図

(2) 金属窒化物ナノ構造の形成条件解明と構造評価

各種プラズマ条件において、プラズマ内部パラメータ (電子密度、電子温度、シース厚さ) を把握したうえで、In, Ga, Al 膜のプラズマ窒化実験を行った。ナノ構造の形態観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を、組成分析には、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を用いた。これらの実験を系統的に行い、窒化特性およびナノ構造形態のプラズマ条件依存性を明らかにした。

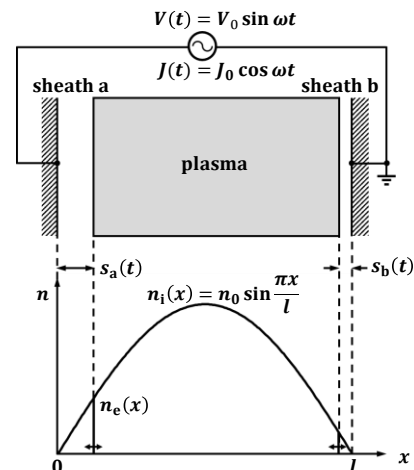


図 2. 容量結合型大気圧プラズマモデルと電子・イオン分布

4. 研究成果

(1) 大気圧プラズマ装置の電磁場解析による内部パラメータ計測手法の開発

プラズマ内部パラメータである電子密度や電子温度を求めるためには、種々の条件を仮定する必要があるが、実際のプラズマは複雑系であり、実験条件の変化や装置の違いによって成立する仮定が大きく変化する。関与するすべてのプラズマ反応を取り入れた上、電子衝突断面積データを用いたプラズマシミュレーションも行われているが、個々の条件に対

し厳密な結果を得るのは困難な現状である。Lieberman らは、厳密ではないが大胆な仮定を行うことにより、プロセス最適化などに使用できるプラズマのグローバルモデルを開発している⁴⁾。これにより、低圧プラズマの電子密度、電子温度の電力、圧力、パワー、および電極構造への依存性などが議論できるようになっている。このモデルを我々の大気圧プラズマに適用することはできないが、プロセス開発への応用のコンセプトは活かして、新たなモデルを開発した。

我々の大気圧プラズマ中での各種生成・消滅項の大きさを検討した結果、電子・イオン対は電極への拡散とガス流れによる流出によって消滅するイオン化プラズマと仮定できることが分かった。図2に、容量結合型大気圧プラズマのモデルを示す。シースは衝突性であり、電子・イオン分布は均一ではなく正弦関数的に分布している。また、シース端のイオン速度はボーム速度ではなく拡散速度とした。図2において、 l は電極間隔、 ω は励起角周波数 ($2\pi \times 150$ MHz) である。各プラズマ実験条件において電磁場解析から高周波電圧振幅 V_0 、電流密度 J_0 、およびプラズマ消費電力 P_{abs} を求め、これらの実験値を元に、電子密度 n_0 、電子温度 T_e 、シース厚さ s_0 、およびシースに掛かる直流電圧 \bar{V} の間に成り立つ関係を導出すると、次式の様になる。

$$V_0 = \frac{2.83\pi en_0 s_0^3}{3\epsilon_0 l} \dots (1), \quad \bar{V} = \frac{4\sqrt{2} en_0 s_0^3}{9 \epsilon_0 l} \dots (2), \quad s_0 = \left(\frac{2J_0 l}{\pi en_0 \omega} \right)^{\frac{1}{2}} \dots (3)$$

$$P_{\text{abs}} = 2n_0 \left(D_a \frac{\pi}{l} A \cdot \epsilon_T + \frac{Q}{\pi} \cdot \epsilon_c \right) \dots (4), \quad \epsilon_T = \epsilon_c + 2T_e + \bar{V} \dots (5)$$

$$\epsilon_c = \frac{1}{K_{\text{iz}}} \left(K_{\text{iz}} \epsilon_{\text{iz}} + K_{\text{el}} \frac{3m}{M} (T_e - T_g) \right) \dots (6)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 e は素電荷、 A は電極面積、 Q はガス流量、 T_g はガス温度、 D_a は両極性拡散係数、 ϵ_T は電極で消滅するイオン-電子対あたりプラズマから失われるエネルギー、 ϵ_c は生成されるイオン-電子対あたり失われる衝突性エネルギー、 K_{iz} はイオン化レート係数、 ϵ_{iz} はイオン化エネルギー、 K_{el} は弾性衝突レート係数、 m は電子の質量、 M はイオンの質量である。

実験と電磁場解析によって得られた V_0 、 J_0 を用いて、式(1)および(3)から電子密度 n_0 が決定できる。また、実験と電磁場解析によって得られたプラズマ消費電力 P_{abs} を用いた電力バランスの式(4)から、 ϵ_c を算出することができる。純 He および純 Ar プラズマについては、 ϵ_c の電子温度依存性が明らかになっているので T_e を決定することができる。ただし、反応性分子等を添加した He および Ar プラズマでは T_e の絶対値を決定できないが、プラズマ条件による変化は推定することができる。

(2) 大気圧 He および Ar プラズマの内部パラメータ計測結果

He および Ar 大気圧プラズマ中の電子密度および電子温度の投入電力依存性を、各々図3(a), (b)に示す。図中には粒子バランスおよびエネルギーバランスモデルで純理論的に求められる電子密度 n_0 、電子温度 T_e についても示した。Ar と He プラズマの違いを比べると、Ar の方が n_0 が高く、He の方が T_e が高くなっているが、これはイオン化エネルギーが、Ar に比べて He の方が高いことから理解できる。また、単純なバランスモデルでは、 n_0 は電力に線形的に比例し、 T_e には電力依存性がないのに対し、本実験結果では、 n_0 の電力依存性は線形からややずれており、 T_e は電力に若干依存している。実際のプラズマでは、バランスモデルにおける理想的な仮定が厳密には成り立たないことが原因と考えられるが、バランスモデルは、電力依存性に関する粗い予測のためには、十分有効であると言える。本研究で得られた n_0 および T_e の絶対値は、He ではバランスモデルと比較的良好に一致するが、Ar ではかなりずれることが分かった。このずれの原因については、純 Ar 大気圧プラズマはガス中に混入する微量不純物の影響を受け易いことが考えられる。

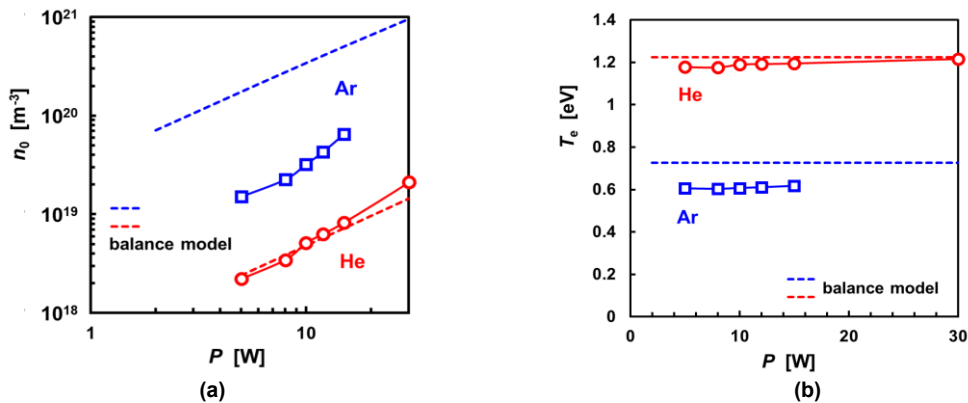


図3. He および Ar 大気圧プラズマ中の電子密度(a)および電子温度(b)の投入電力依存性

図 5 にシース厚さの電力依存性を示す。シース厚さはデバイ長に關係して $\sqrt{T_e/n_0}$ に比例する依存性 (一点鎖線) を示すと予想される。比較的良く一致していることから、我々の方法によってプロセス制御の目安として使用可能な電子密度、電子温度が求められるといえる。

図 6 は、純 Ar 大気圧プラズマの電子密度の添加 N_2 あるいは O_2 分子密度依存性を示している。1%程度の微量な N_2 , O_2 分子の添加によって、 n_0 は 1 桁以上も低下することが分かる。この時、見かけの電子温度も大幅に低下する。Ar 原子に比べて N_2 , O_2 分子には電子励起状態が多数あるだけでなく、振動・回転準位の励起によって電子衝突ロスの確率が格段に高いため、式 (6) の ϵ_c が大きくなる。したがって、プラズマ中の種々の粒子間の詳細な反応が明らかにならなければ、(6) 式から電子温度を決めることはできない。しかし、実験データから n_0 は決定可能であること、および式 (6) から ϵ_c を決定することができるため、プロセス制御のための指標としては有効であると考えられる。

図 7 は、大気圧 Ar プラズマの ϵ_c の添加 N_2 および O_2 分子密度依存性を求めたものである。1%程度の微量な N_2 , O_2 分子の添加によって ϵ_c は 1 桁以上も上昇しており、純 Ar 大気圧プラズマへの原料ガス分子や不純物分子の混入は、プラズマパラータに大きな影響を与えることが明らかになった。 ϵ_c は電子温度の低下と共に指数関数的に増加する。したがって、He よりも電子温度が低い Ar は不純物分子の混入に敏感であると言える。また、本実験は大気開放条件で行っているため、電極やガス導入路周辺に大気中の水分が吸着していると考えられる。吸着水分子はガス分子やイオンの衝突によってプラズマ中に混入すると思われるが、He に比べて Ar 原子の質量は 10 倍大きいので、吸着分子の混入の影響が大きいと考えられる。このような理由によって、図 3 で純 Ar プラズマの測定結果がバランスモデルの値と大きく異なると考えられる。

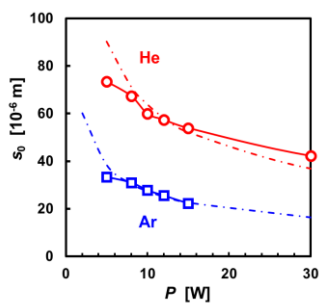


図 5. He および Ar 大気圧プラズマのシース厚さの投入電力依存性

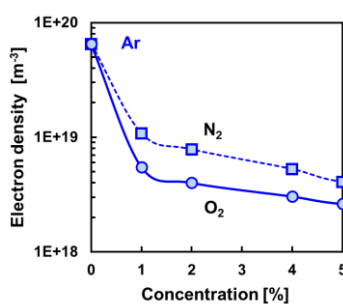


図 6. Ar 大気圧プラズマ中の電子密度の添加 N_2 , O_2 密度依存性

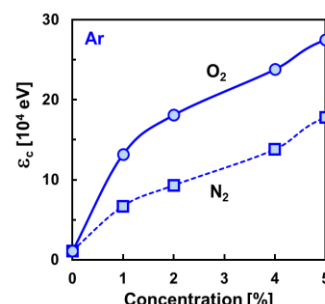


図 7. Ar 大気圧プラズマの ϵ_c の添加 N_2 , O_2 密度依存性

(3) 大気圧プラズマ窒化による金属窒化物ナノ構造の作製と評価

N_2 を He または Ar に混合した大気圧プラズマを用い、種々の条件で Al, Ga, In の窒化実験を実施した。ここでは、当初の目的であった窒化物ナノ構造の形成が確認された In についての結果をまとめる。まず、 N_2 を添加した各種プラズマ条件における内部パラメータの測定結果から、有効なプロセス条件を検討した。窒化反応は、活性窒素種が高密度になれば促進されると思われるため、電子温度、電子密度、ガス温度が高い条件が有利である。電子温度の電力依存性は小さく、電子密度は電力と共に増加する (図 3)。したがって、電子エネルギー分布がマクスウェル型で、電子温度が等しい場合、電子密度が高いほど高エネルギー電子の密度も高くなるため、高電力条件が有利である。He と Ar プラズマでは、電子温度は He が高く、電子密度、ガス温度は Ar の方が高いのでどちらも可能性がある。純 He、純 Ar プラズマに N_2 を添加すると、電子温度、電子密度共に低下する。したがって、添加 N_2 密度は低い方が有利と言えるが、全体の反応速度との兼ね合いで原料 N_2 濃度は十分に高くする必要がある。以上の条件を検討した結果、添加 N_2 濃度としては 10% が最適であることが分かった。

図 8 に、In 膜を大気圧プラズマで 30 分処理した後の表面写真を示す。(a) は純 He プラズマ 50W、(b) は 10% N_2 添加 He プラズマ 30W、(c) は同 50W の場合である。(a) (b) では変化は見られず、(c) では中央のガス導入穴 (直径 1mm) の部分を除く電極直径 8mm のプラズマ曝露部分が黒色に変化していることが分かる。図 9 に、図 8 (b) (c) に対応する部分の走査電子顕微鏡観察結果を示す。(c) の SEM 写真から、 $1\mu\text{m}$ 程度の微粒子が集合して数 $10\mu\text{m}$ の粒状の凹凸構造が形成されており、この構造によって反射率が減少し黒色に見えたと考えられる。図 10 は、同様の実験を Ar プラズマ 40W で行った場合の SEM 写真である。この場合、数 10nm のナノ粒子が集まって数 μm の粒状の凹凸構造を形成していることが分かる。さらに、粒の間の基板表面上に、数 nm のナノ粒子が規則正しく配列する新しい現象が観察された。

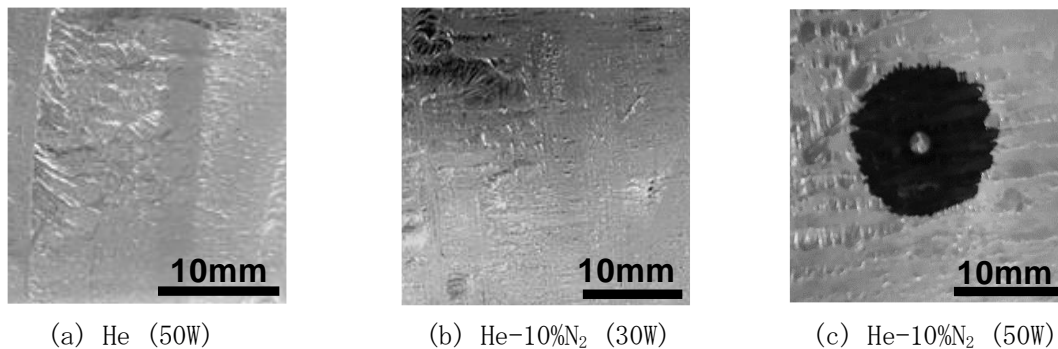


図 8. 大気圧プラズマ処理した In 膜の表面写真

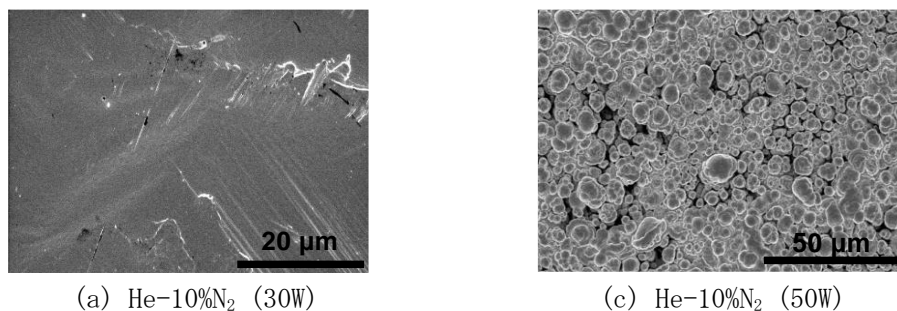


図 9. 大気圧プラズマ処理した In 膜の SEM 写真

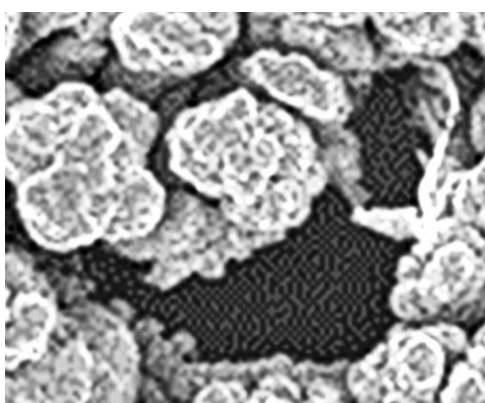


図 10. 大気圧 Ar プラズマ処理した In 膜の SEM 写真 (40W)

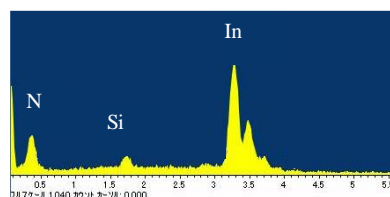


図 11. InN 膜の EDX スペクトル

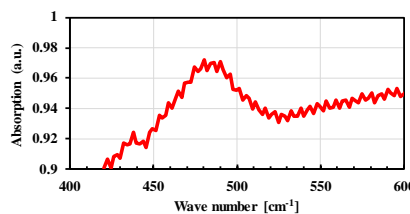


図 12. InN 膜の FTIR スペクトル

図 11 は、エネルギー分散型蛍光 X 線スペクトル (EDS スペクトル) を示す。報告されている InN のスペクトル⁵⁾と同様であり、報告値とほぼ同じ In/N 強度比を示していることから形成されたナノ粒子の組成は InN であると言える。また、図 12 に示した FTIR スペクトルにおいて、InN の TO フォノンモードに対応する E1(TO) ピークが 479cm^{-1} 付近⁶⁾に観測されることから InN 結晶であることが確認された。

以上の結果から、40W 以上の高電力で Ar-10%N₂ を用いた大気圧プラズマ窒化を行うことによって高効率に InN ナノ構造が形成されることが示された。

<引用文献>

- 1) S. Sharma and M. K. Sunkara, J. Am. Chem Soc. 124 (2002) 12288.
- 2) A. Argoitia et al. Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 179.
- 3) H. Kakiuchi, H. Ohmi and K. Yasutake, J. Vac. Sci. Technol. A32 (2014) 030801.
- 4) M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Material Processing (Wiley, New York 2005).
- 5) Bagavath, Appl. Phys. A123 (2017) 287.
- 6) M. Amirhoseiny, J. Nanomater. 2011 (2011) 579427.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉田和史, 田中恭輔, 首藤光利, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武潔
2. 発表標題 電磁場シミュレーションを用いた大気圧プラズマパラメータの解析
3. 学会等名 2018年度 精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中恭輔, 吉田和史, 首藤光利, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武潔
2. 発表標題 大気圧プラズマ装置の電磁場シミュレーションとプラズマパラメータ解析 ヘリウム及びヘリウム酸素混合プラズマの内部パラメータ比較
3. 学会等名 精密工学会2018年度関西地方定期学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中恭輔, 吉田和史, 首藤光利, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武潔
2. 発表標題 大気圧プラズマ装置の電磁場シミュレーションとプラズマパラメータ解析 酸化プラズマパラメータと酸化膜特性の関係
3. 学会等名 2018年度 精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田和史, 田中恭輔, 首藤光利, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武潔
2. 発表標題 電磁場解析によるマイクロ波プラズマの電子密度算出手法の開発
3. 学会等名 精密工学会2017年度関西地方定期学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中恭輔, 吉田和史, 首藤光利, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武潔
2. 発表標題 大気圧プラズマ装置の電磁場シミュレーションとプラズマパラメータ解析
3. 学会等名 2017年度 精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉田和史, 田中恭輔, 首藤光利, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武潔
2. 発表標題 電磁場シミュレーションを用いたマイクロ波水素プラズマの電子密度解析
3. 学会等名 2017年度 精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉田和史, 新田健, 首藤光利, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武潔
2. 発表標題 電磁場シミュレーションを用いた大気圧プラズマパラメータの解析 - シース厚さを含めた高精度解析 -
3. 学会等名 2019年度 精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田和史, 新田健, 首藤光利, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武潔
2. 発表標題 電磁場シミュレーションによるシースを考慮したプラズマパラメータ解析
3. 学会等名 精密工学会2019年度関西地方定期学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 新田健, 吉田和史, 首藤光利, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武潔
2. 発表標題 電磁場シミュレーションを用いた大気圧プラズマパラメータの解析 不均一密度モデルによる解析
3. 学会等名 2020年度 精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	大参 宏昌 (Ohmi Hiromasa) (00335382)	大阪大学・工学研究科・助教 (14401)	
研究分担者	垣内 弘章 (Kakiuchi Hiroaki) (10233660)	大阪大学・工学研究科・准教授 (14401)	