

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03809

研究課題名(和文)時空間的電場振動中のナノ粒子成長に関する研究

研究課題名(英文)Study on growth of nanoparticle in spatio-temporal electric field fluctuation

研究代表者

鎌滝 晋礼 (KAMATAKI, Kunihiro)

九州大学・システム情報科学研究所・助教

研究者番号：60582658

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、プラズマ中の振幅変調(AM)放電時における時空間的電場揺らぎが存在する中のナノ粒子の成長のメカニズム及び、プラズマプロセスにおける成膜機構におけるAM放電の効果の解明を目的に研究を行った。プラズマ中に発生したナノ粒子量とプラズマ発光の時空間構造を明らかにし、プラズマ発光の増減とプラズマ中の電場揺動とナノ粒子の位置揺動はAM周波数と一致しており、これらのことがナノ粒子成長の抑制に影響していることを明らかにした。また、TEOS-PECVD法によるSiO<sub>2</sub>成膜においてAM放電は、従来の方法に比べて、気相中のナノ粒子のサイズは小さく、成膜されたSiO<sub>2</sub>膜の膜質が向上することも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、AM変調放電による電場振動励起を明らかにし、変調周波数および変調レベルによって制御できるプラズマプラズマを選択できることは学術的・社会的に意義がある。これらの成果は、半導体プラズマプロセスなどにおけるイオンエネルギー分布とイオン角度分布の制御につながる。イオンのエネルギー及び角度の制御は、高いアスペクト比を持つトレンチ構造の側壁膜の膜質向上につながり、AM変調放電が、より精密な成膜方法になりうることを示した。さらに、電場振動とナノ粒子の浮遊位置の関係を明らかにしたことは、AM変調放電手法が、ナノ粒子成長制御だけでなく、ナノ粒子の輸送、成膜技術の向上につながることを示した。

研究成果の概要(英文)：We investigate effects of amplitude modulation (AM) discharge method on the growth of nanoparticles and the relation between growth of nanoparticles and plasma generation in TEOS/O<sub>2</sub>/Ar plasma. The amount of nanoparticles decreases as AM level increases. On the other hand, the plasma density is higher than that for CW discharge. Thus, AM discharges suppress growth of nanoparticles in TEOS plasma. We have shown oscillations of axial electric field  $E_z$  with AM frequency for AM discharge by the electric field measurement using an electro-optic probe. We have discussed that these fluctuations of  $E_z$  mainly lead to the vertically oscillation of the levitation position of nanoparticles trapped in the plasma sheath boundary region. Moreover, the AM discharge method enhances the dissociation rate in TEOS which leads to the high deposition rate of SiO<sub>2</sub> film and decreases the amount of O-H bonds in the films. Namely, the AM method improves the deposition rate and film quality of SiO<sub>2</sub> in PECVD.

研究分野：プラズマプロセス

キーワード：プラズマプロセス 電場 ナノ粒子生業 プラズマCVD AM変調放電 PIC-MCC 機械学習

## 1. 研究開始当初の背景

時空間的に電場が振動するような環境下において、ナノ粒子成長のどのようなメカニズムになっているのか。その時、電場、プラズマ密度、ナノ粒子成長の時空間的相互作用はどのようなになっているのか。核融合プラズマ研究において、乱流抑制の機構として電場は **Key Player** であることはわかっている(LH 遷移)。しかし、プラズマプロセスにおけるナノ粒子成長研究において、電場の揺らぎに注目した研究はあまりない。

ナノ粒子と周辺のプラズマとの相互作用はナノ粒子の静電的な帯電を引き起こす。この帯電現象はナノ粒子に対してもプラズマに対しても、物理的にそして力学的に重大な影響を及ぼす[Y. Watanabe et al., PFCF, 105(1997)A59 他]。しかし、従来のナノ粒子成長において静電気力が関係するフェーズ(時間)は非常に短く(数 ms オーダー)、研究対象することは非常に難しかった。本研究においては、振幅変調(AM)放電手法によって、人工的に電場を時空間的に揺らがすことで、その効果を顕著に取り出すことができるため、今まで難しかったナノ粒子成長において静電気力が関係するフェーズを研究対象とできることとなった。

従来のナノ粒子成長において核発生から急速成長期を通じて成長飽和期となるが、プラズマ中に AM 変調による電場揺らぎを印加すると、急速成長期が見られず、ナノ粒子は小さいサイズのまま安定期に入ってしまう(K.Kamatani et al., APEX(2011))。本研究では、AM 放電と通常の放電時におけるナノ粒子成長の違いを、電場の時空間揺らぎに注目して明らかにする。

研究の進捗とともに AM 放電におけるプラズマパラメータの時空間構造が明らかになり、プラズマプロセスへの大きな寄与が検討された。

## 2. 研究の目的

上述の通り、本研究の目的は、反応性プラズマ中において時空間的電場揺らぎが存在する中のナノ粒子成長のメカニズム及びプラズマパラメータの時空間構造を明らかにすることである。また、電場の振動とプラズマプロセスに関する物理量との関係が解明できれば、非常に学術的にインパクトがある。

## 3. 研究の方法

本研究における研究方法と解明する項目を以下に記載する。

- 1) 高速度カメラ計測を用いた AM 変調放電時のナノ粒子量とプラズマ密度の時空間構造の解明
- 2) EO プローブ計測と PIC-MCC モデルシミュレーションを用いた AM 変調放電時の電場構造の解明
- 3) プラズマプロセスにおける成膜機構における AM 放電の効果の検証

## 4. 研究成果

### 1) AM 変調放電時のナノ粒子量とプラズマ密度の時空間構造の解明

プラズマ中に発生したナノ粒子量とプラズマの発光情報の同時計測を行い、それぞれの関係を明らかにした。従来のナノ粒子成長は核発生から急速成長期を通じて成長飽和期となるが、プラズマ中に AM 変調による電場揺らぎを印加すると、ナノ粒子の浮遊位置が AM 周波数で変動し、急速成長期が見られず、ナノ粒子は小さいサイズのまま安定期に入ってしまうことを、様々な実験条件で確認した。AM 変調を印加することで、ナノ粒子量が抑制されると、ナノ粒子が生成される場所であるプラズマシース境界領域のプラズマ密度は微増する現象を明らかにした。また、ガス圧力や変調周波数などの条件違いにおいてナノ粒子量の抑制に至らない実験条件があることがわかった。

また、プラズマ発光の増減と電場揺動とナノ粒子の位置揺動は AM 周波数と一致しており、それぞれ非常に高い相関をもっていることがわかった。

さらに、AM 放電プラズマ中に浮遊するナノ粒子にかかる力を検討した。これらの結果から、電場揺動起因のナノ粒子の浮遊位置揺動により、ナノ粒子がシーストラップから離脱することがわかった。これが、時空間的電場振動中のナノ粒子成長の抑制に影響していることを明らかにした。

### 2) EA プローブ計測と PIC-MCC モデルシミュレーションを用いた AM 変調放電時の電場構造の解明

AM 変調放電において電極間の電場が AM 周波数で振動することを、実験でも数値計算に

においても確認した。実験ではEOセンサー、数値計算ではPIC-MCCモデルを用いた。

さらに、AM変調放電によるプラズマパラメータの変化を、数値シミュレーションを用いて解析すると、軸方向電場だけでなく、電子密度、電子温度も時間変化することがわかった。また、イオンエネルギー分布及びイオン角度分布もAM周波数で変化することがわかった。これらのイオンの振る舞いは、低圧において軸方向の電場強度の時間変化に強い相関があることもわかった。そして、それらの物理量の時間変化幅は、AM変調レベルに依存することも明らかにした(K. Abe, K. Kamataki et al., JJAP(2022), in press)。

### 3. プラズマプロセスにおける成膜機構におけるAM放電の効果の検証

シリコン酸化膜SiO<sub>2</sub>膜は、半導体デバイスなどの保護膜や絶縁膜などに多く利用されている。SiO<sub>2</sub>成膜において比較的低温で行えるTEOSガスを使ったプラズマCVD(PECVD)法がよく用いられる。TEOS-PECVD法によるSiO<sub>2</sub>成膜において課題の一つに、成膜速度が速い分、気相中のナノ粒子ができやすいというものがある。そのため、SiO<sub>2</sub>膜の膜質を担保したまま、ナノ粒子成長を抑制できる成膜方法が求められている。そこで、AM変調放電におけるナノ粒子抑制効果(K.Kamataki et al., APEX(2011))が、TEOSプラズマで効果があるのか、また、膜質にどのような効果があるかを検証した。その結果、TEOSプラズマにおいても、AM変調放電によってナノ粒子の成長は抑制されること、成膜速度が増加し、膜中のOH比が減少するなどの効果があることがわかった。従来の連続(CW)放電に比べて、AM放電は、気相中に生成されるナノ粒子のサイズは小さく、成膜されたSiO<sub>2</sub>膜の膜質は向上することがわかった。これらは、AM放電によって、TEOSガスの解離度があがる、基板近くのラジカル密度が増加する、イオンエネルギーが増加することなどが原因と考えられた。また、少ない成膜データで、成膜における重要パラメータの予測を行える機械学習手法を開発した。

本研究は、AM変調放電による電場振動励起を明らかにし、変調周波数および変調レベルによって制御できるプラズマパラメータを選択できることは学術的・社会的に意義がある。これらの成果は、半導体プラズマプロセスなどにおけるイオンエネルギー分布とイオン角度分布の制御につながる。イオンのエネルギー及び角度の制御は、高いアスペクト比を持つトレンチ構造の側壁膜の膜質向上につながり、AM変調放電が、より精密な成膜方法になりうることを示した。さらに、電場振動とナノ粒子の浮遊位置の関係を明らかにしたことは、AM変調放電手法が、ナノ粒子成長制御だけでなく、ナノ粒子の輸送や成膜技術の向上につながることを示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

|   |                        |
|---|------------------------|
| 1. 著者名<br>Kohei Abe, Kunihiro Kamataki, Akihiro Yamamoto, Iori Nagao, Michihiro Otaka, Daisuke Yamashita, Takamasa Okumura, Naoto Yamashita, Naho Itagaki, Kazunori Koga, Masaharu Shiratani                                    | 4. 巻<br>-              |
| 2. 論文標題<br>Effects of amplitude modulated capacitively coupled discharge Ar plasma on kinetic energy and angular distribution function of ions impinging on electrodes: particle-in-cell/Monte Carlo collision model simulation | 5. 発行年<br>2022年        |
| 3. 雑誌名<br>Japanese Journal of Applied Physics   | 6. 最初と最後の頁<br>in press |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>なし   | 査読の有無<br>有             |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-              |

|  |                       |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名<br>Ren Zhou, Kunihiro Kamataki, Hiroshi Ohtomo, Daisuke Yamashita, Naho Itagaki, Kazunori Koga and Masaharu Shiratani | 4. 巻<br>14            |
| 2. 論文標題<br>Spatial-Structure of Fluctuation of Amount of Nanoparticles in Amplitude-Modulated VHF Discharge Reactive Plasma  | 5. 発行年<br>2019年       |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Plasma and Fusion Research  | 6. 最初と最後の頁<br>4406120 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1585/pfr.14.4406120  | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）  | 国際共著<br>-             |

〔学会発表〕 計24件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 17件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Kunihiro Kamataki, Kohei Abe, Akihiro Yamamoto, Iori Nagao, Michihiro Otaka, Daisuke Yamashita, Takamasa Okumura, Naho Itagaki, Kazunori Koga, Masaharu Shiratani |
| 2. 発表標題<br>Investigation of relationship between growth of nanoparticle and plasma generation due to amplitude modulated discharge voltage in TEOS plasma                    |
| 3. 学会等名<br>SPP39/SPSM34（国際学会）  |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>長尾伊織, 阿部滉平, 山本晃大, 鎌滝晋礼, 山下大輔, 奥村賢直, 山下尚人, 板垣奈穂, 古閑一憲, 白谷正治 |
| 2. 発表標題<br>平行平板容量結合高周波放電プラズマのAM変調周波数依存性に関するPIC-MCCシミュレーション            |
| 3. 学会等名<br>プラズマ・核融合学会 九州・沖縄・山口支部 第25回支部大会                             |
| 4. 発表年<br>2021年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Kohei Abe, Akihiro Yamamoto, Iori Nagao, Michihiro Otaka, Daisuke Yamashita, Kunihiro Kamataki, Takamasa Okumura, Naho Itagaki, Kazunori Koga, Masaharu Shiratani |
| 2. 発表標題<br>Ion Energy Distribution Function in DC Pulse biased Capacitively Coupled Plasma Discharge by using Particle-In-Cell/Monte Carlo Collision Model                   |
| 3. 学会等名<br>MRM2021, Materials Research Meeting (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Akihiro Yamamoto, Kohei Abe, Iori Nagao, Michihiro Otaka, Daisuke Yamashita, Kunihiro Kamataki, Takamasa Okumura, Naho Itagaki, Kazunori Koga, Masaharu Shiratani |
| 2. 発表標題<br>Effect of rf bias on properties of amorphous silicon oxide films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition   |
| 3. 学会等名<br>MRM2021, Materials Research Meeting (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Tao Yang, Daiki Nagamatsu, Kunihiro Kamataki, Daisuke Yamashita, Takamasa Okumura, Naho Itagaki, Kazunori Koga, Masaharu Shiratani |
| 2. 発表標題<br>Measurement of Radial and Vertical Electric Field in Capacitively Coupled Plasma   |
| 3. 学会等名<br>MRM2021, Materials Research Meeting (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2021年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Kunihiro Kamataki, Kohei Abe, Akihiro Yamamoto, Iori Nagao, Michihiro Otaka, Daisuke Yamashita, Naho Itagaki, Kazunori Koga, Masaharu Shiratani |
| 2. 発表標題<br>Investigation of growth suppression mechanism of nanoparticles through amplitude modulation discharge method in TEOS plasma                     |
| 3. 学会等名<br>APSPT-12. The 12th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (国際学会)                              |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|         |   |
|---------|---|
| 1. 発表者名 | M. Shiratani, K. Kamataki, K. Abe, A. Yamamoto, I. Nagao, M. Otaka, D. Yamashita, N. Itagaki, T. Okumura, K. Koga |
| 2. 発表標題 | Study of effect of amplitude modulated discharge on growth of nanoparticles in TEOS plasma                        |
| 3. 学会等名 | DPS2021 42nd International Symposium on Dry Process (国際学会)  |
| 4. 発表年  | 2021年   |

|         |   |
|---------|---|
| 1. 発表者名 | K. Abe, A. Yamamoto, I. Nagao, M. Otaka, D. Yamashita, K. Kamataki, T. Okumura, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani |
| 2. 発表標題 | Study on growth of nanoparticle in TEOS plasma-CVD using amplitude modulation discharge method                    |
| 3. 学会等名 | AAPPS-DPP2021 e-conference (国際学会)   |
| 4. 発表年  | 2021年   |

|         |   |
|---------|---|
| 1. 発表者名 | Kunhiro KAMATAKI, Chen Feiyu, Tao Yang, Sakyō Okunaga, Daisuke Yamashita, Takamasa Okumura, Naho Itagaki, Kazunori Koga, Masaharu Shiratani   |
| 2. 発表標題 | Predictive analytics in plasma process using machine learning tools and techniques  |
| 3. 学会等名 | 1st Workshop on Artificial Intelligence in Plasma Science - Satellite Workshop of EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年  | 2021年   |

|         |   |
|---------|---|
| 1. 発表者名 | 阿部滉平, 山本晃大, 長尾伊織, 大高真寛, 山下大輔, 鎌滝晋礼, 奥村賢直, 板垣奈穂, 古閑一憲, 白谷正治      |
| 2. 発表標題 | Particle-In-Cellモンテカルロ衝突モデルによる容量結合型Arプラズマにおける下部バイアス電圧印加シミュレーション |
| 3. 学会等名 | 令和3年度日本表面真空学会 九州支部学術講演会   |
| 4. 発表年  | 2021年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Kunihiro Kamataki, Tomoaki Yoshida, Yusuke Sasaki, Kohei Abe, Daisuke Yamashita, Naho Itagaki, Kazunori Koga, and Masaharu Shiratani      |
| 2. 発表標題<br>Relations among spatial profiles of plasma parameters, growth of nanoparticles in reactive plasma and properties of fabricated thin films |
| 3. 学会等名<br>AAPPS-DPP2020 e-conference (招待講演) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2020年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>鎌滝晋礼, 佐々木勇輔, 奥村賢直, 板垣奈穂, 古閑一憲, 白谷正治 |
| 2. 発表標題<br>SiH4+N2 プラズマによる SiNx の低温高品質成膜       |
| 3. 学会等名<br>シリコンテクノロジー分科会 第227回 研究集会 (招待講演)     |
| 4. 発表年<br>2021年                                |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>K. Kamataki, R. Iwamoto, H. Tanaka, D. Yamashita, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani   |
| 2. 発表標題<br>Investigation of Impact of Plasma Fluctuation Driven by Amplitude Modulated VHF Discharge on Growth of Nanoparticles in Reactive Plasma |
| 3. 学会等名<br>Materials Research Meeting 2019 (MRM2019) (招待講演) (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>鎌滝晋礼, 永石翔大, 佐々木勇輔, 原尚志, 岩本亮介, 山下大輔, 板垣奈穂, 古閑一憲, 白谷正治 |
| 2. 発表標題<br>反応性プラズマにおけるナノ粒子生成制御                                  |
| 3. 学会等名<br>第36回プラズマ・核融合学会年会 (招待講演)                              |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Kunihiro KAMATAKI  |
| 2. 発表標題<br>Low temperature fabrication of passivation films by plasma enhanced CVD  |
| 3. 学会等名<br>7th Korea-Japan Joint Symposium on Advanced Solar Cells 2020& 4th International Symposium on Energy Research and Application<br>(招待講演)(国際学会) |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Kunihiro Kamataki, Masaharu Shiratani  |
| 2. 発表標題<br>Predictive insight based on grey box analysis of plasma process data               |
| 3. 学会等名<br>2nd International Conference on Data-Driven Plasma Science(ICDDPS2019)(招待講演)(国際学会) |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Kunihiro Kamataki, Ryosuke Iwamoto, Hayate Tanaka, Daisuke Yamashita, Naho Itagaki, Kazunori Koga and Masaharu Shiratani                       |
| 2. 発表標題<br>Investigation of Spatiotemporal Structure of Fluctuation Related with Nanoparticle Growth in Amplitude-Modulated VHF Discharge Reactive Plasma |
| 3. 学会等名<br>The 12th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE2019)(国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>K. Kamataki, R. Iwamoto, S. Okunaga, D. Yamashita, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani  |
| 2. 発表標題<br>Developing Prediction of Key Plasma Processing Parameter from Small Data of Experimental Results by Machine Learning Method |
| 3. 学会等名<br>The 12th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE2019)(国際学会)                            |
| 4. 発表年<br>2019年  |



|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>K. Kamataki, R. Zhou, H. Ohtomo, R. Iwamoto, D. Yamashita, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani  |
| 2. 発表標題<br>Study on Relationship between Growth of Nanoparticles and Plasma Fluctuation due to Amplitude Modulated Discharge Voltage in Capacitively Coupled Reactive Plasma |
| 3. 学会等名<br>XXXIV ICPIG & ICRP-10 (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>K. Kamataki, S. Nagaishi, Y. Sasaki, H. Hara, D. Yamashita, N. Itagaki, K. Koga, and M. Shiratani    |
| 2. 発表標題<br>Low Temperature Fabrication of Low Hydrogen Content SiN films in a Multi-Hollow Discharge Plasma CVD |
| 3. 学会等名<br>XXXIV ICPIG & ICRP-10 (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>K. Kamataki, R. Iwamoto, S. Okunaga, S. Muraoka, D. Yamashita, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani                                |
| 2. 発表標題<br>Developing Prediction of Amorphization Condition Models from Sputter Deposition Experimental Results by Machine Learning Method |
| 3. 学会等名<br>Materials Research Meeting 2019 (MRM2019) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>鎌滝 晋礼, 田中 颯, 山下 大輔, 板垣 奈穂, 古閑 一憲, 白谷 正治 |
| 2. 発表標題<br>AM変調反応性プラズマにおけるナノ粒子成長揺動に関する時空間情報解析      |
| 3. 学会等名<br>第80回応用物理学会秋季学術講演会                       |
| 4. 発表年<br>2019年                                    |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>鎌滝 晋礼, 奥永 冨京, 岩本 亮介, 富田 健太郎, 山下 大輔, 板垣 奈穂, 古閑 一憲, 白谷 正治 |
| 2. 発表標題<br>光ピンセットによる捕捉微粒子の揺動解析                                     |
| 3. 学会等名<br>第67回応用物理学会春季学術講演会                                       |
| 4. 発表年<br>2020年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>鎌滝 晋礼, 吉田知晃, 阿部滉平, 佐々木勇輔, 永石翔太, 岩本亮介, 山下大輔, 板垣奈穂, 古閑一憲, 白谷正治 |
| 2. 発表標題<br>反応性プラズマ中のナノ粒子制御によるSiNx膜の低温作製                                 |
| 3. 学会等名<br>日本物理学会第75回年次大会   |
| 4. 発表年<br>2020年   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|