

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360040

研究課題名（和文） ナノブロック輸送・配置の学術・技術基盤構築

研究課題名（英文） Frontier science and technology of
nanoblock transport and arrangement

研究代表者

白谷 正治（SHIRATANI MASAHARU）

九州大学・システム情報科学研究所・教授

研究者番号：90206293

研究成果の概要（和文）：

本研究では、ナノブロックの輸送と配置についての科学・技術基盤確立のため、ナノ粒子の輸送、基板配置、堆積について研究を行い以下の成果を得た。

- (1) 局所電位構造を用いて、ナノ粒子を自由に配置できることを明らかにした。
- (2) 世界で初めてナノ粒子成長初期を2次元で評価可能にした。
- (3) 超低誘電率層間絶縁膜実現にブレークスルーとなるナノ粒子堆積膜を振幅変調パルス放電で実現した。
- (4) 基板バイアス印加によるナノ粒子堆積制御を実現した
- (5) 微細構造へのナノ粒子堆積形状制御の実現に振幅変調パルス放電が有効である事を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In this project, we have studied transport, arrangement and deposition of nanoparticles. We have obtained following results.

- (1) Localized potential structure on substrates allows us to arrange nanoparticles on the substrates.
- (2) Novel developed 2-dementional in-situ laser light scattering method is useful for evaluating the initial growth phase of nanoparticles in 2-d ways.
- (3) Nanoparticle-composit films show ultra low-k and high Young's medullas.
- (4) Amplitude modulated pulse discharges are effective for realizing deposition profile control on fine structures.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2008年度 | 3,800,000 | 1,140,000 | 4,940,000 |
| 2009年度 | 4,600,000 | 1,380,000 | 5,980,000 |
| 2010年度 | 5,600,000 | 1,680,000 | 7,280,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 14,000,000 | 4,200,000 | 18,200,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：プラズマ、プラズマナノ工場

1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーは様々な分野で応用されつつあり、2015年までには1兆ドルの市場に拡大すると予想されている。現在では、様々なナノシステムが作製され、例えば、ナノチューブを用いたナノモーターや、Maxwellの pressure demon が実現されている。このようなナノシステムを実用化するためには、ナノシステム大量生産するためのナノ工場を具現化する必要がある。本研究は、プラズマをナノシステム生産のためのナノ工場と考えて、プラズマナノ工場を実現するための科学・技術基盤を確立しようとするものである。

2. 研究の目的

本研究では、プラズマを用いてナノブロックの3次元構造体の作製と配置を実現する工場を構築するため、その要素技術であるナノブロックの輸送と配置についての科学・技術基盤を確立する。具体的には、ナノブロックとしてナノ粒子を用い、ナノ粒子がプラズマ中で帯電することを利用して、その収束ビームとビーム走査を実現するとともに、プラズマ異方性製膜を応用し、ナノ粒子の大量輸送と基板平面上の微細構造への自由な配置を実現する。

3. 研究の方法

2008年度から2010年度の研究期間内に、

(1) 局所電位構造形成によるナノ粒子3次元輸送、(2) ナノ粒子2次元その場計測法の開発、(3) 振幅変調パルス放電を用いたナノ粒子堆積膜の作製 (4) 基板バイアス印加によるナノ粒子堆積制御、(5) 微細構造へのナノ粒子堆積について研究した。

(1) 局所電位構造形成によるナノ粒子3次元輸送では、基板上に針を設置して、基板へのナノ粒子の輸送を観察した。基板上に針を配置することで、電位構造が針周辺で局所構造を持つ。この実験で、ナノ粒子の3次元輸送に対する局所電位構造の効果を明らかにした。

(2) ナノ粒子2次元その場計測法の開発では、シート状レーザーを電極と平衡に入射し、ナノ粒子からのレーザー散乱光を2次元電子増倍管で測定した。この方法を用いて、サイズが数nmのナノ粒子の輸送を世界で始めて計測した。

(3) 振幅変調パルス放電を用いたナノ粒子堆積膜の作製では、堆積膜の膜強度、空孔率、誘電率などを計測した。本実験で、ナノ粒子輸送・堆積に対する振幅変調パルス放電の有効性を確認するとともに、堆積膜の優れた物

性を明らかにした。

(4) 基板バイアス印加によるナノ粒子堆積制御では、基板に直流電圧を-50Vから50Vまで印加して、ナノ粒子の堆積量を計測した。本実験では、ナノ粒子の配置制御に対する基板バイアスの効果を明らかにした。

(5) 微細構造へのナノ粒子堆積では、ミクロンオーダーの微細溝構造を持つ基板にナノ粒子を堆積して、SEMで堆積形状を評価した。本実験で、ナノ粒子堆積制御に重要な基板表面での付着確率を推定した。

4. 研究成果

(1) 局所電位構造形成によるナノ粒子3次元輸送

3次元ナノ粒子輸送の実験では、平行平板型RFプラズマ実験装置を用いた。実験装置の概要を図1に示す。直径60mmの接地電極を2枚、装置の中心に40mm離して配置した。

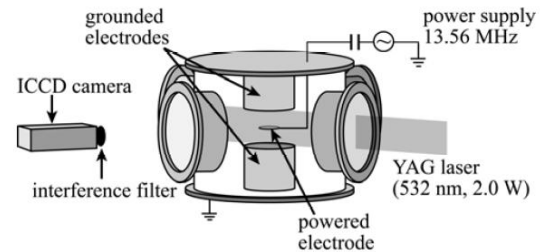


図1. 実験装置概要。

直径10mm厚さ1mmの放電電極は、接地電極間中央に配置した。長さ5mmと10mmの針を上部接地電極に設置した。気相中で発生したナノ粒子の輸送を観察するため、シート状のレーザーを電極に平行に照射し、ナノ粒子からのレーザー散乱光をICCDカメラで計測した。散乱光強度分布の計測範囲と2本の針の位置を図2に示す。長さ5mmと10mmの針をそれぞれ中心から5mmと10mmの位置に配置した。材料ガスとして、Ar希釈した

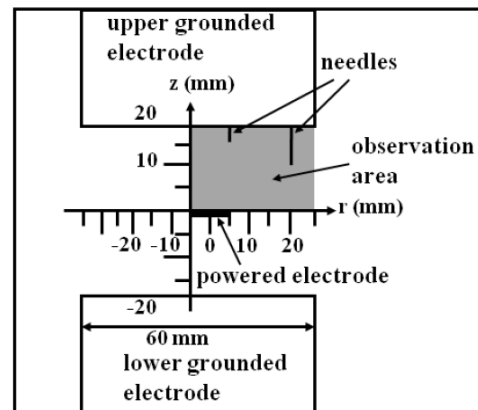


図2. レーザー散乱光計測範囲。

$\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ を用いた。13.56MHz, 60WのRF電圧を放電電極に印加して、プラズマを発

生じた。ナノ粒子のサイズは、放電電圧をパルス化して制御した。また、パルス放電の最後に振幅変調を行い、ナノ粒子輸送を観察した。

印加した放電波形と、観察したナノ粒子のレーザー散乱光強度分布を図3に示す。振幅変調パルス放電では、変調中に最も長い突起物へナノ粒子が3次元的に高速輸送されるのに対して、無変調パルス放電では、突起物の有無によらず接地電極方向へ低速で輸送された。この結果は、**局所電位構造を形成して、振幅変調パルス放電を組み合わせることで、プラズマ中で発生したナノ粒子を任意の場所に輸送して自由な配置を実現できる**ことを示している。

(2) ナノ粒子2次元その場計測法の開発

研究項目(1)において、ナノ粒子の2次元分布計測を行った。しかし、受光装置が感度の低いICCDカメラであり、数nmサイズの微粒子計測ができない。そこで、ICCDカメラの代わりに2次元光電子増倍管を使用してナノ粒子を計測した。このとき放電電極は直径20mmのものを使用した。

放電開始後0.1sの、ナノ粒子からの散乱光強度分布を図4に示す。従来では観測できなかった放電開始直後のナノ粒子生成を確認した。散乱光強度は、放電電極側のプラズ

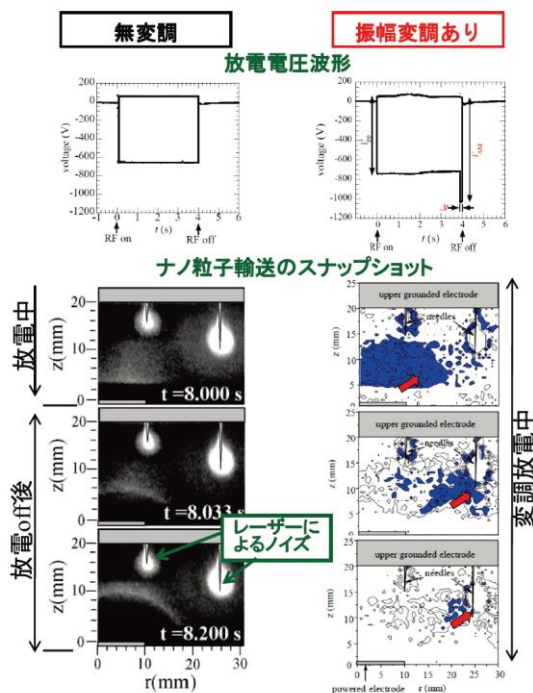


図3. 無変調と変調時の放電電圧波形と、ナノ粒子輸送のスナップショット。変調時ナノ粒子は赤い→の方向に移動している。

マシース領域で最大値を持つ。また散乱光強度は接地電極に向かって単調に減少し、ナノ

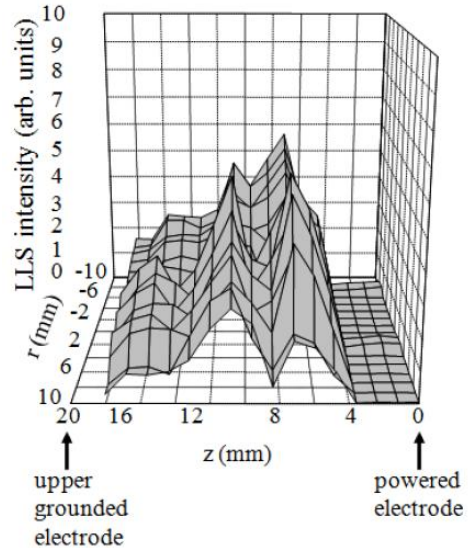


図4. 放電開始後0.1sの、レーザー散乱光強度分布。

粒子成長初期段階でナノ粒子が放電空間全体に存在していることがわかる。

次に、電子増倍管の場合の理論検出限界を従来のICCDカメラの場合とともに図5に示す。従来のICCDカメラに比べて、電子増倍管を用いることで、検出限界が飛躍的に改善し、サイズ1.3nm、密度 10^{12}cm^{-3} のナノ粒子計測を実現している。

本研究で実現した2次元その場ナノ粒子計測法は、世界でも類をみない超高感度計測法であり、ナノ粒子成長初期のナノ粒子成長過程を2次元で評価可能にした世界初の計測法である。

(3) 振幅変調パルス放電を用いたナノ粒子堆積膜の作製

振幅変調パルス放電を用いて、接地電極に配置した基板へナノ粒子を高速輸送し、ナノ粒子を堆積した。振幅変調パルス放電によるナノ粒子の高速輸送は、輸送中のナノ粒子成

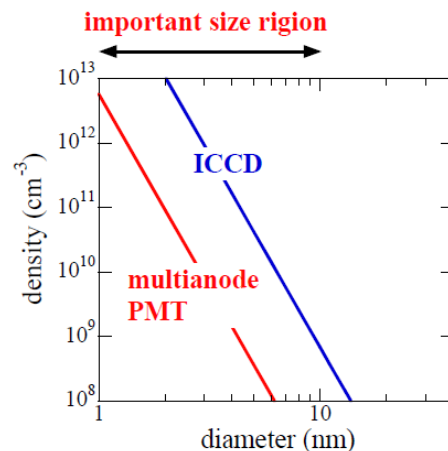


図5. 光電子増倍管とICCDカメラを用いた場合のナノ粒子検出限界。

長抑制と製膜速度増加を同時に実現する。

ナノ粒子含有膜を作製し、膜の空孔率及び、ヤング率を計測した。ヤング率と硬度の空孔率依存性を図6に示す。振幅変調パルス放電を用いることで、空孔率を4%から60%まで制御することに成功した。また作製した膜はヤング率10GPaの高い機械的強度を有しながら比誘電率2以下の超低誘電率を示した。

集積回路の配線技術では、ヤング率が10GPa程度以上でかつ比誘電率が2.0以下の超低誘電率層間絶縁膜の実現が未解決の重要課題である。本研究結果は、**超低誘電率層間絶縁膜を実現するブレークスルーとなり得る成果であると共に、ナノ粒子堆積膜作製に振幅変調パルス放電が有効であることを示す。**

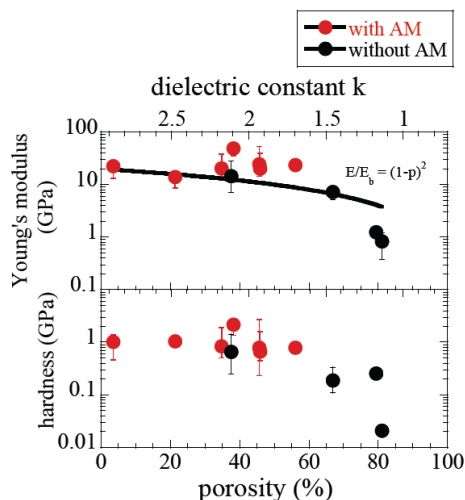


図6. ナノ粒子堆積膜の空孔率と機械的強度(ヤング率と硬度)の関係。

(4) 基板バイアス印加によるナノ粒子堆積制御

水素プラズマとカーボン壁の相互作用で生成した1ミクロン以下のナノ粒子の、直流電圧印加基板へのフラックス量を評価した。ナノ粒子のフラックスの基板バイアス電圧依存性を図7に示す。-50Vから+50Vの範囲でフラックスは、 $4 \times 10^4 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ から $4 \times 10^6 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ へ指数関数的に増加した。**この結果は局所的なバイアスが、ナノ粒子の局所輸送に効果的であることを示している。**

(5) 微細構造へのナノ粒子堆積

ナノ粒子の配置制御では、ナノ粒子の基板表面での付着確率が重要パラメータである。そこで、ナノ粒子の基板表面での付着確率を明らかにするため、微細構造を持つ基板(トレンチ基板)にナノ粒子を堆積した。実験では、振幅変調パルス放電あり・なし2つの場合における付着確率をトレンチ上面と底面の膜厚比から推定した。図8は、トレンチ基

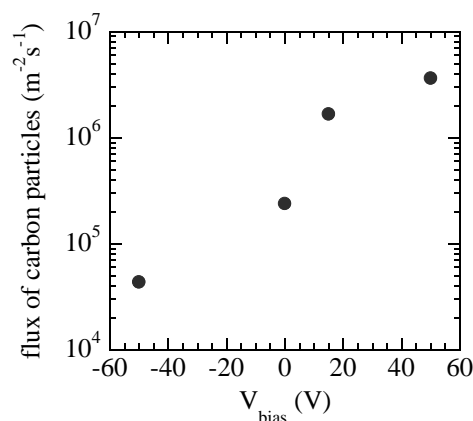


図7. ナノ粒子フラックス量の直流電圧バイアス依存性。

板上面と底面に堆積したナノ粒子の膜厚比のアスペクト比依存性を示す。振幅変調あり・なし2つの場合で、アスペクト比の増加とともに膜厚比が減少した。また、振幅変調なしの場合に比べて、振幅変調ありの場合の膜厚比は低い値であり、アスペクト比の増加による膜厚比の減少率が大きい。**この結果は、微細構造へのナノ粒子堆積形状制御について、振幅変調パルス放電が重要技術であることを示す。**

図9にナノ粒子の付着確率のアスペクト

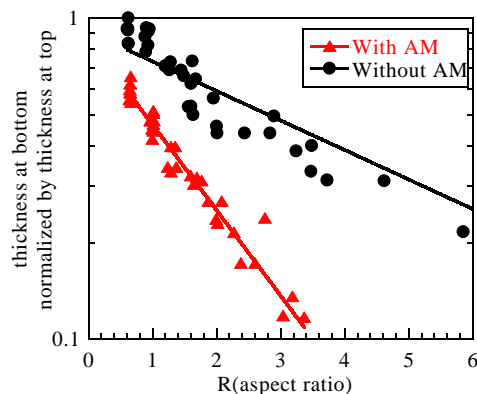


図8. トレンチ基板上面と底面の膜厚比のアスペクト比依存性。

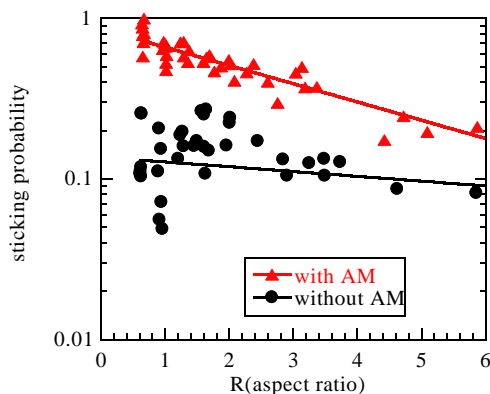


図9. ナノ粒子の付着確率のアスペクト比依存性。

比依存性を示す。推定した付着確率は振幅変調あり場合、付着確率が変調なしの場合に比べて大きく、かつアスペクト比の増加とともに、付着確率が減少する。本来付着係数はアスペクト比に依存しない。ナノ粒子が電場やイオン抗力の影響を受けたためにみかけの付着係数が影響をけたことが考えられ、今後研究を進める必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- (1)G. Uchida, S. Nunomura, H. Miyata, S. Iwashita, D. Yamashita, H. Matsuzaki, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Effects of Ar Addition on Breakdown Voltage in a $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ RF Discharge, Proceedings of IEEE TENCON 2010, 2010, pp. 2199-2201. 査読有.
- (2)H. Miyata, K. Nishiyama, S. Iwashita, H. Matsuzaki, D. Yamashita, G. Uchida, N. Itagaki, K. Kamataki, K. Koga, M. Shiratani, N. Ashikawa, S. Masuzaki, K. Nishimura, A. Sagara LHD Experimental Group, Carbon Dust Particles Generated Due to H_2 Plasma-Carbon Wall Interaction, Proceedings of 63rd Annual Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas, 2010, p. CTP.00114. 査読無.
- (3)H. Miyahara, S. Iwashita, H. Miyata, H. Matsuzaki, K. Koga, and M. Shiratani, Detection of nano-particles formed in CVD plasmas using a two-dimensional photon counting laser light scattering method, Journal of Plasma and Fusion Research Series, vol. 8, 2009, pp. 700-704. 査読有.
- (4)S. Iwashita, H. Miyata, H. Matsuzaki, K. Koga, and M. Shiratani, Control of Three Dimensional Transport of Nano-blocks by Amplitude Modulated Pulse RF Discharges using an Electrode with Needles, Journal of Plasma and Fusion Research Series, vol. 8, 2009, pp. 582-586. 査読有.
- (5)S. Iwashita, H. Miyata, K. Koga, H. Matsuzaki, M. Shiratani, and M. Akiyama, Porosity Control of Nano-Particle Composite Porous Low Dielectric Films using Pulse RF Discharges with Amplitude Modulation, Proceedings of 2009 International Symposium on Dry Process, 2009, pp. 99-100. 査読無.
- (6)M. Shiratani, K. Koga, S. Iwashita and S. Nunomura, Rapid transport of nano-particles having a fractional elemental charge on average in capacitively coupled rf discharges by

amplitude modulating discharge voltage, Faraday Discussions, Vol. 137, 2008, pp. 127-138. 査読有.

(7)S. Nunomura, M. Shiratani, K. Koga, M. Kondo, and Y. Watanabe, Nanoparticle coagulation in fractionally charged and charge fluctuating dusty plasmas, vol. 15, 2008, Art. No. 080703. 査読有.

[学会発表] (計 32 件)

- (1)K. Nishiyama, K. Koga⑦番目, M. Shiratani⑧番目, 他 5 名, Flux measurements of carbon dust particles towards biased substrates in H_2 helicon discharge plasmas, The 12th International Workshop on Advanced Plasma Processing and Diagnostics, 2011 年 1 月 6 日, 九州大学, 福岡市
- (2)G. Uchida, K. Koga⑨番目, M. Shiratani⑩番目, 他 7 名, Effects of Ar Addition on Breakdown Voltage in a $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ RF Discharge, IEEE TENCON 2010, 2010 年 11 月 22 日, 福岡国際センター, 福岡市
- (3)M. Shiratani①番目, K. Koga⑩番目, 他 12 名, In-Situ Collection of Dust Particles Produced Due to Interaction between Helicon Discharge Plasmas and Graphite on Substrates with Bias Voltage, 11th Workshop on Fine Particle Plasmas, 2010 年 11 月 20 日, 核融合科学研究所, 土岐市
- (4)M. Shiratani①番目, K. Koga②番目, 他 3 名, Manipulation of Nano-Objects Using Plasmas for a Plasma Nano-Factory, The 11th Asia Pacific Physics Conference, 2010 年 11 月 14 日, 上海, 中国
- (5)K. Koga①番目, M. Shiratani⑥番目, 他 8 名, Deposition of Nanoparticles Using Substrate Bias Voltage, 23rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2010 年 11 月 11 日, リーガロイヤルホテル小倉, 小倉市
- (6)H. Miyata, K. Koga⑨番目, M. Shiratani⑩番目, 他 12 名, Carbon Dust Particles Generated Due to H_2 Plasma-Carbon Wall Interaction, 63rd Annual Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas, 2010 年 10 月 5 日, パリ, フランス
- (7)K. Nishiyama, K. Koga⑤番目, M. Shiratani⑥番目, 他 3 名, Rapid Transport of Nano-Particles as a Key Technology for Fabrication of Quantum-dot Solar Cells, Third International Workshop on Thin Film Silicon Solar Cells 2010 年 10 月 14 日, ANA ホテル長崎, 長崎市
- (8)宮田大嗣, 古閑一憲⑨番目, 白谷正治⑩番目, 他 11 名, 水素プラズマとグラファイトの相互作用で発生したダストの壁へのフラックスに対する壁電位の影響, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010 年 9 月 15 日, 長崎大

学, 長崎市

(9)S. Iwashita, K. Koga③番目, M. Shiratani④番目, 他 2 名, Control of Nano-Block Transport Using Amplitude Modulated Pulse RF Discharges, 20th European Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases, 2010 年 7 月 15 日, ノビサダ, セルビア

(10)S. Iwashita, K. Koga④番目, M. Shiratani⑤番目, 他 7 名, Flux Measurements of Dust Particles during Hydrogen Discharges in LHD, The 19th International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, 2010 年 5 月 25 日, サンディエゴ, アメリカ

(11)H. Miyata, K. Koga④番目, M. Shiratani⑤番目他 3 名, Control of surface roughness of nano-particle composite low-k film deposited in CVD plasma, 2nd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, 2010 年 3 月 10 日, 名城大学

(12)宮田大嗣, 古閑一憲⑤番目, 白谷正治⑥番目, 他 4 名, プラズマ CVD による SiOCH ナノ粒子構造の多孔質低誘電率膜, 19th Academic Symposium of MRS-Japan 2009, 2009 年 12 月 9 日, 横浜情報文化センター

(13)S. Iwashita, K. Koga④番目, M. Shiratani⑤番目他 2 名, Amplitude modulated pulse RF discharges for producing and driving nano-blocks, American Vacuum Society 56th International Symposium, 2009 年 11 月 11 日, San Jose, USA

(14)H. Miyata, K. Koga④番目, M. Shiratani⑥番目他 3 名, Nanoblock manipulation in CVD plasmas, 62nd Gaseous Electronics Conference, 2009 年 10 月 22 日, Saratoga Springs, NY, USA

(15)S. Iwashita, K. Koga③番目, M. Shiratani⑤番目, 他 3 名, Porosity Control of Nano-particle Composite Porous Low Dielectric Films using Pulse RF Discharges with Amplitude Modulation 2009 International Symposium on Dry Process, 2009 年 9 月 24 日, Busan, Korea

(16)S. Iwashita, K. Koga④番目, M. Shiratani⑤番目, 他 3 名, Deposition of porous low-k films having nano-grained structures using amplitude modulated pulse rf discharges, Seventh Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE) 2009, 2009 年 9 月 24 日, Busan, Korea

(17)岩下伸也, 古閑一憲④番目, 白谷正治⑤番目, 他 3 名, ナノ粒子含有多孔質低誘電率膜物性の粒子サイズ依存性, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 2009 年 9 月 10 日, 富山大学

(18)S. Iwashita, K. Koga④番目, M. Shiratani⑤番目, 他 3 名 Amplitude modulated pulse RF discharges for synthesizing nano-particle composite porous low-k films, Memorial Symposium for the Retirement of Professor

Tachibana “Toward the Next Generation of Plasma Science and Technology”, 2009 年 5 月 30 日, 京都大学

(19)M. Shiratani①番目, K. Koga④番目, 他 3 名, Plasma manipulation of nano-blocks and its application to ULK film deposition, 1st International Symposium on Advance Plasma Science and its Applications (ISPlasma 2009), 2009 年 3 月 11 日 愛知県

(20)S. Iwashita, K. Koga, M. Shiratani, Nano-particle manipulation using pulse RF discharges with amplitude modulation, 61st Annual Gaseous Electronics Conference, 2008 年 10 月 16 日 米国

(21)S. Iwashita, H. Miyata, H. Matsuzaki, K. Koga, and M. Shiratani, Formation and transport of nano-particles using pulse RF discharges with amplitude modulation, ICPP2008 Satellite Meeting on Plasma Physics and Advanced Applications in Aso, 2008 年 9 月 13 日 熊本県 他 11 件発表

[図書] (計 1 件)

(1)S. Iwashita, H. Mityata, K. Koga, and M. Shiratani, *Industrial Plasma Technology* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.), Chapter 31. Title: “Nano-block Assembly Using RF Discharge with Amplitude Modulation”, 2010 年 7 月, pp. 377-383.

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白谷 正治 (SHIRATANI MASAHARU)
九州大学・大学院システム情報科学研究
院・教授
研究者番号：9 0 2 0 6 2 9 3

(2) 研究分担者

古閑 一憲 (KOGA KAZUNORI)
九州大学・大学院システム情報科学研究
院・准教授
研究者番号：9 0 3 1 5 1 2 7
(平成 20 年度 研究分担者)

(3) 連携研究者

なし