

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月17日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360380

研究課題名(和文) 高分散性ナノ粒子のプラズマ気相発生・輸送制御によるナノ空隙構造膜の生成

研究課題名(英文) PREPARATION OF FILMS WITH NANO POROUS STRUCTURES BY GAS-PHASE PLASMA SYNTHESIS AND TRANSPORT CONTROL OF HIGHLY-DISPERSED NANOPARTICLES

研究代表者

島田 学 (SHIMADA MANABU)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：70178953

研究成果の概要(和文)：

ナノスケールレベルの空隙を有する薄膜は、有用な機能の発現が期待できる。本研究では、空隙薄膜を生成するための新規気相プロセスの開発を目指した。粒子を気相で合成し、基板上に輸送して堆積する実験的検討を行った。凝集していないナノ粒子を用いることで、均一なナノ空隙構造をもつ膜を生成できた。粒子のサイズ、凝集状態、堆積条件、堆積後の熱処理の影響も明らかになり、空隙薄膜の生成を制御する指針が得られた。

研究成果の概要(英文)：

Thin films having pores at a nano scale level are expected to show useful functions. In this study, we aimed at developing a novel gas-phase process for preparing such porous films. The particle synthesis in gas followed by their transport to and deposition on a substrate was experimentally investigated. Films with a uniform nano porous structure were found to be prepared by using non-agglomerated nanoparticles. The effects of particle size and agglomeration, deposition conditions, and heat treatment to the films were also clarified, leading to obtaining the directions for controlling the preparation of porous films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2010年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	13,500,000	4,050,000	17,550,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：ナノ材料、薄膜・微粒子形成操作、微粒子移動操作、非凝集粒子、堆積

## 1. 研究開始当初の背景

基材の表面改質、機能付加、耐食性向上などを旨として、ナノスケールレベルで構造、組成が制御された薄膜、被膜の応用が高まっている。膜の表面のみならず内部での機能発現を期待する場合には、膜内部の組成だけで

なく構造も、機能や性能を決定づける因子となる。例えば、触媒物質、蛍光物質で構成された膜や、低誘電率膜などでは、密に詰まった構造でなく内部に微細な空隙を均一に有することが望まれ、膜内部での物質移動のし易さ、有効表面積の大小などを制御すること

が重要である。制御されたナノスケール形態をもつ表面、薄膜を作成する方法は種々検討されてきているが、作製物質の種類、作製時間、不純物の制御の観点からは、乾式のプロセスが有望と考えられる。代表的な乾式プロセスである、気相分散した粒子を高速気流で基板に衝突堆積させるガスデポジション法では、稠密な膜の作製も可能であるが、気相分散時の粒子の形態を保ったままで、上述したような空隙構造を十分に有する膜が作成できるかどうかは不明であった。そこで、微小でそれゆえに大きな比表面積をもつナノ粒子を、衝突エネルギーに起因した焼結・融合・緻密化を起こさせることなく、堆積粒子の形状がおおむね保持された膜構造を形成する乾式プロセスを開発することが有用と考えた。

## 2. 研究の目的

本研究では、以上の背景をふまえ、ナノ粒子を低い衝突エネルギーで基材表面に連続的に堆積させてナノ空隙構造を有する膜を形成する技術を提案し、実験的検討によりその有用性を示すことを目指した。そのために、i) 非平衡 RF プラズマで分散性の高いナノ粒子を生成することと、ii) 生成したナノ粒子をその形態、サイズのまま表面に輸送し、膜状物質を形成させること、を実現し、さらに、iii) ナノ粒子の生成条件、粒子の性状、粒子堆積の条件と形成された膜の構造の関係を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

図 1 に本研究で構築した実験系の概略を示す。堆積用のモデル粒子として、チタニウムテトライソプロポキシド(TTIP)から合成された  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を検討した。TTIP をバブリングして気化させ、反応器内の非平衡プラズマ場に供給し、プラズマ化学反応を経て粒子を生成した。生成粒子は、赤外線電気炉に導入され、浮遊したまま加熱された。加熱炉を出た粒子を気相輸送し、堆積部でシリコンウエハ小片の基板の上に堆積させ、走査型電子顕微鏡(SEM)により堆積物の形態観察を行った。

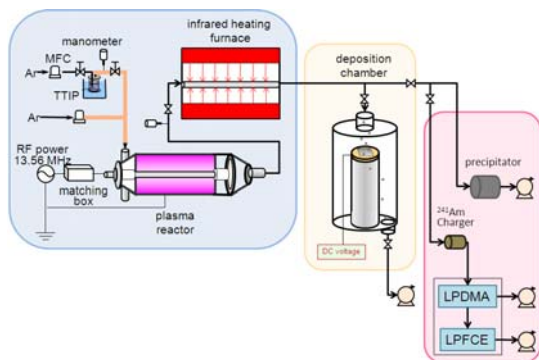


図 1 実験系

ここで、粒子堆積時に、基板にバイアス電圧を印加することができるようにした。また、電気炉加熱による堆積物の焼成も行った。

別途、粒子を捕集部で捕集して SEM 観察も行った。また、減圧微分型静電分級装置(LPDMA)と減圧対応型ファラデーカップ電流計(LPFCE)を組み合わせて用いることで、生成粒子の電気移動度径分布を測定した。

## 4. 研究成果

### (1) 生成粒子の性状

予備的試験で得られた生成粒子の SEM 写真の例を、図 2a に示す。多くの条件下で、生成粒子の一次粒子としての形状は球形に近く、粒子径も良く揃っていたものの、粒子は凝集体を構成していた。そこで、粒子の凝集状態に最も影響すると考えられる原料濃度と反応器内の滞留時間を種々に変え、さらに、粒子の単極荷電・電氣的斥力による非凝集の促進のためにプラズマ場の状態も調整した結果、非凝集の粒子が得られる生成条件を見出すことができた。図 2b と図 2c はそれぞれ、平均粒子径が約 5 nm と約 30 nm の生成粒子の SEM 写真である。図 2c の粒子の気中の電気移動度径分布を LPDMA と LPFCE で計測した結果を図 3 に示す。分布のピークが 30 nm 付近にあって、浮遊時と捕集時のサイズがほぼ同じであることから、良好に分散した非凝集粒子を生成できたことがわかった。

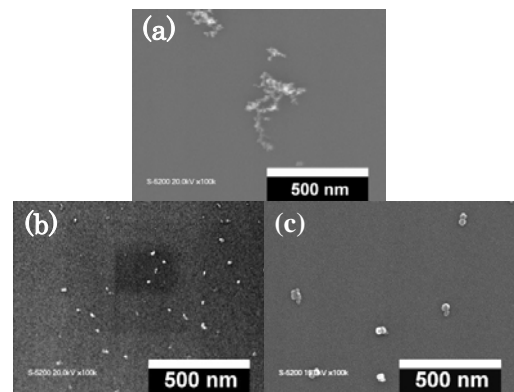


図 2 a: 生成された凝集粒子; b: 平均径 5 nm の非凝集粒子; c: 平均径 5 nm の非凝集粒子

### (2) 基板バイアス電圧の影響

生成させた非凝集粒子を基板に連続的に輸送して得られた基板上堆積物の断面と表面の SEM 写真を、それぞれ図 4a と 4a' に示す。堆積粒子で構成された膜が形成されたことがわかる。図 4b, 4b' は、同じ堆積時間で、基板にバイアス電圧を印加した場合の堆積物の写真である。断面写真より、バイアス印加した場合のほうが、明らかに膜の厚みが増していることがわかる。表面を比較してみると、電圧印加時のほうが、構造がより均一に

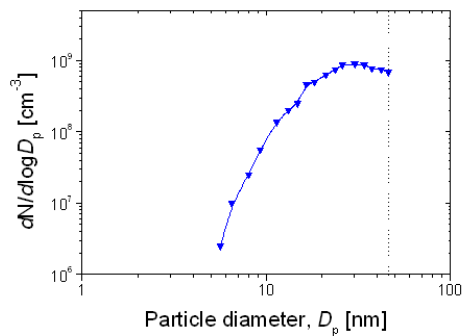


図3 図2cの粒子の浮遊状態での電気移動度径分布

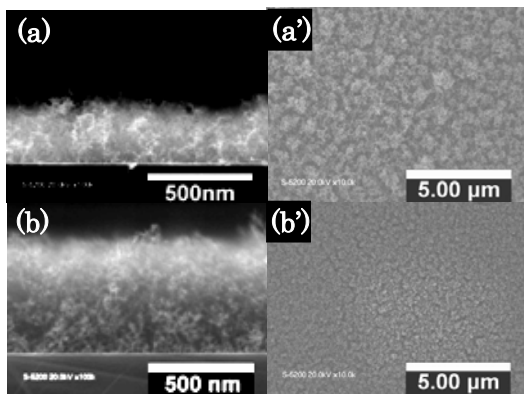


図4 基板上堆積物のSEM写真; a, a' : バイアス電圧を印加していない場合の断面と表面; b, b' : バイアス電圧を印加した場合の断面と表面

なったことが確認できる。これは、基板上の電場によって粒子の輸送が拡散支配から静電泳動支配になり、堆積の均一化が促進された結果であると考えられる。以上のことから、バイアス電圧印加が、成膜速度のみならず均一構造の形成に有効であるとわかった。本研究では、粒子が非平衡プラズマ場で生成しているため粒子の多くが単極帯電している。このことは、粒子の非凝集化に寄与するのみならず、別途の荷電操作を要せずにバイアス電圧印加の効果を得られるメリットにもつながっている。

### (3) 堆積粒子の凝集状態の影響

一次粒子径が10~20 nmで非凝集の粒子と、凝集体のみの粒子を堆積させたところ、それぞれ図5a, 5bに示した表面構造の膜が形成された。凝集体で形成された膜は、構造が不均一で空隙の大きさもばらばらであるが、非凝集粒子で構成されたものは、空隙のサイズが小さい均一な構造となった。そこで、凝集体を個数基準で約25%だけ含む粒子(図5c')を堆積させた結果、図5cに示す構造

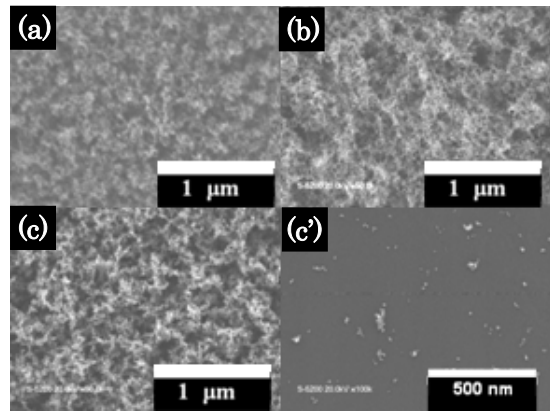


図5 a: 非凝集粒子の堆積膜の表面SEM写真; b: 凝集粒子の堆積膜の表面SEM写真; c: 非凝集粒子と凝集粒子の同時堆積膜の表面SEM写真; c' : cで堆積させた粒子のSEM写真

の膜が生じた。この構造は、図5aよりも図5bの構造に似ている。すなわち、膜の構造は、数の少ない凝集体に支配されていると考えられる。したがって、均一な構造を持つ膜を形成するためには、凝集体をできるだけ含まない粒子を発生させ、堆積させることが望ましいと考えられる。本研究の粒子生成プロセスでは、良好に気相分散した粒子が得られたが、このことは、均一な構造を持つ空隙膜をワンステップで形成するのに役立っているといえる。

### (4) 粒子径の影響

一次粒子径が約5 nmの非凝集粒子を堆積させたところ、図6aに示すような、数十ナノメートルサイズの空隙を有する膜が形成された。一次粒子径が約30 nmの非凝集粒子の堆積では、空隙のサイズがサブミクロンオーダーの膜(図6b)が生じた。後者を別のスケールで観察すると、図6aと図6b'のとおりに互いに似ていることから、粒子径に応じたサイズの空隙構造が得られることがわかった。

### (5) 粒子材質の影響

図7a, a'は、一次粒子径が約30 nmの非凝集TiO<sub>2</sub>粒子で生成した膜の断面と、堆積に用いた粒子のSEM写真である。異なった材質の粒子でも図のような空隙構造が得られるかどうかを確認するために、SiO<sub>2</sub>粒子による膜生成を検討した。そのために、図1の実験系にて、原料をTTIPからテトラエトキシシランに変更した。はじめに、TiO<sub>2</sub>の場合と同じ粒子生成条件を試したところ、粒子を生成することはできなかった。そこで、原料濃度や反応器内圧力、滞留時間などの条件を探

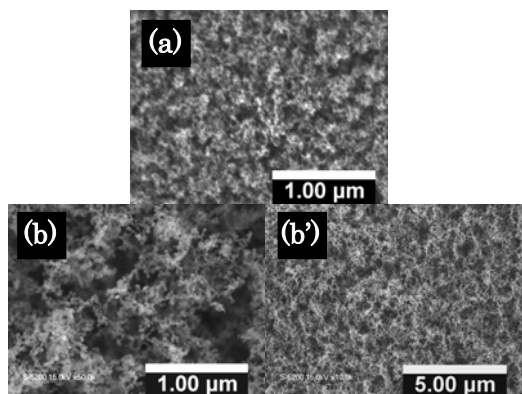


図 6 a : 一次粒子径が約 5 nm の非凝集粒子の堆積物の表面 SEM 写真 ; b, b' : 一次粒子径が約 30 nm の非凝集粒子の堆積物の表面 SEM 写真

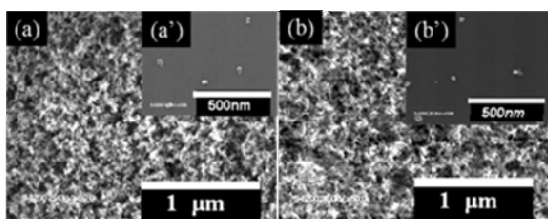


図 7 a, a' : TiO<sub>2</sub> 粒子の堆積膜と粒子の SEM 写真 ; b, b' : SiO<sub>2</sub> 粒子の堆積膜と粒子の SEM 写真

索した結果、図 7b' に示す、TiO<sub>2</sub> 粒子と同じサイズの非凝集 SiO<sub>2</sub> 粒子を発生することができた。この粒子の堆積物の断面写真が図 7b である。両粒子で、ほぼ同じスケールの均一な空隙構造を有する膜が生じた。このことから、粒子サイズが同じならば膜構造に材質は関係しないことがわかった。さらに、前節までの結果より、膜構造は堆積粒子のサイズと凝集状態、および堆積時の条件で支配されると結論づけられる。以上のことから、粒子の物理的形態と堆積条件で生成膜の構造や厚みを制御する方法が確立できれば、粒子材質を変えることで、異なった機能を有する薄膜を形成できる可能性が示された。

#### (6) 焼成条件の影響

これまでの結果より、空隙構造を有する薄膜の形成が可能であることは示されたが、粒子はいわばソフトランディングによって堆積しているため、粒子と基板および粒子同士の付着はルーズであり、外力等への耐性が懸念される。そこで、形成後の膜を焼成することで、膜と基板、膜内部の付着状態を改善できるかどうかを確かめることとした。

平均粒子径が約 20 nm の非凝集 TiO<sub>2</sub> 粒子の

堆積で生じた膜を、異なる温度で同じ時間焼成した膜の断面を図 8a~c に示す。焼成温度を高くするにつれ膜厚が減少し、膜の空隙も縮小した。温度 1250 °C では、基板に密着した緻密な膜となった。

また、焼成温度が一定で、焼成時間を変えたときの結果は図 8a, d, e に対応する。膜厚については、温度変化の場合とは対照的にあまり変化は見られず、さらに空隙構造は保たれていた。膜内部では、焼成にともなう焼結・合体によって、粒子のサイズが堆積時の 5 倍以上に増大することが観察された。

以上の観察より、膜を焼成することで、膜の密着性や強度を変えられる可能性が示された。さらに、焼成温度を変えることで膜の空隙率を制御できると考えられる。また、焼成時間によって、空隙率を保ったまま、強度のみならず、膜物質および空隙のスケールも制御できると考えられる。

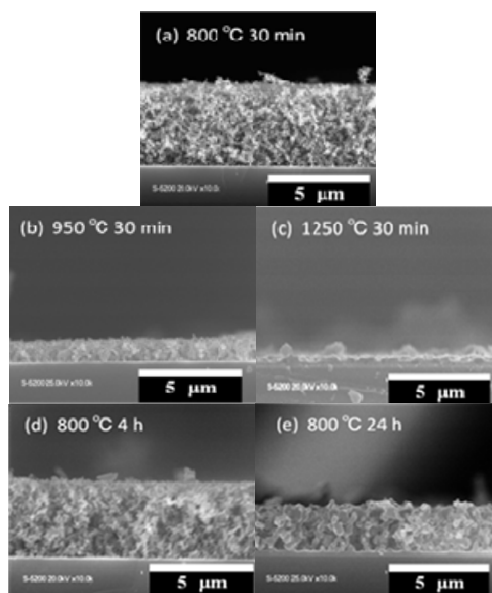


図 8 異なった温度と時間で焼成された膜の断面 SEM 写真

#### (7) 焼成時の粒子材質の影響

焼成を行った場合の粒子材質の影響を調べるために、SiO<sub>2</sub> 粒子の堆積膜についても焼成実験を行った。その結果、膜の構造変化が生じ始めた焼成温度は、TiO<sub>2</sub> 粒子堆積膜よりも SiO<sub>2</sub> 粒子堆積膜のほうが高いことがわかった。これは、材質による融点等の違いに起因すると考えられる。さらに、TiO<sub>2</sub> 粒子堆積膜の焼成では、焼成温度や焼成時間によらず、内部は粒子で構成された構造を保っていたのに対し、SiO<sub>2</sub> 粒子堆積膜では、内部粒子の焼結・合体の進行にともなって、粒状の構造

が網目状の構造に変わっていく様子が観察された。材質間の構造の違いは、TiO<sub>2</sub>粒子とSiO<sub>2</sub>粒子の焼結機構の違いで生じたものと考察された。

#### (8) まとめ

良好に分散したナノ粒子を生成でき、これらを堆積に用いた結果、非凝集粒子によって均一な空隙構造の膜が形成できることがわかった。粒子の材質や堆積・焼成条件によって、構造・機能の異なる膜を作製できる可能性が示された。

#### 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2件)

1. Manabu Shimada, Wei-Ning Wang and Kikuo Okuyama, Synthesis of Gallium Nitride Nanoparticles by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Method, Chem. Vap. Deposition, 16巻, 査読有, 2010, pp151-156
2. 島田 学, 高周波非平衡プラズマ中の微粒子の計測と制御, J. Vacuum Soc. Japan, 52巻, 査読有り, 2009, pp484-490

[学会発表] (計13件)

1. 唐崎健太郎, 山本洋彰, 島田 学, 気固原料CVDによる複合膜合成条件の検討, 化学工学会第77年会, 2012年3月16日, 東京都
2. 萬谷勇樹, 石原 悠, 島田 学, ナノ粒子による気相薄膜形成に及ぼす堆積条件の影響, 第14回化学工学会学生発表会, 2012年3月3日, 宇部市
3. 棚橋克臣, 中西雅教, 島田 学, 長池宏史, 守屋 剛, 基板上付着微粒子による水分介在汚染現象, 化学工学会第43回秋季大会, 2011年9月16日, 名古屋市
4. 石原 悠, 飯田大樹, 島田 学, 非凝集ナノサイズ粒子の気相堆積による薄膜構造の形成, 化学工学会第43回秋季大会, 2011年9月16日, 名古屋市
5. 棚橋克臣, 中西雅教, 島田 学, 長池宏史, 守屋 剛, 基板表面の水分析出汚染現象に及ぼす沈着微粒子の影響, 第28回エアロゾル科学・技術研究討論会, 2011年8月29日, 堺市
6. Hiroshi Nagaike, Tsuyoshi Moriya, Manabu Shimada, Keigo Nakashima and Katsuomi Tanahashi, Defect Grown from a Fine Particle as Its Nucleus on a Si Wafer, International Symposium on Contamination Control 2010, 2010年10月7日, 東京都
7. 山本洋彰, 島田 学, 粒子原料導入プラ

ズマCVD法によるナノ複合材料の合成, 化学工学会第42回秋季大会, 2010年9月8日, 京都市

8. 飯田大樹, 島田 学, ナノクラスターの気相堆積で形成される薄膜構造の評価, 化学工学会第42回秋季大会, 2010年9月8日, 京都市

9. Manabu Shimada, Akiko Tao, Hiroaki Yamamoto and Wei-Ning Wang, Plasma Synthesis of Composite Films Using Gaseous and Aerosol Precursors, 2010 International Aerosol Conference (IAC 2010), 2010年8月31日, Helsinki, Finland

10. 飯田大樹, 島田 学, ナノクラスターの連続堆積による薄膜の形成過程, 第27回エアロゾル科学・技術研究討論会, 2010年8月5日, 名古屋市

11. 村上詩織, 飯田大樹, 島田 学, ナノサイズクラスターの堆積による表面形態の形成過程, 化学工学会第41回秋季大会, 2009年9月17日, 東広島市

12. 小坂知徳, 島田 学, RF非平衡プラズマ場を用いた高分散ナノ粒子合成プロセス, 化学工学会第41回秋季大会, 2009年9月17日, 東広島市

13. 田尾亜紀子, 汪 偉寧, 島田 学, プラズマ中エアロゾル粒子を用いた複合薄膜の合成, 第26回エアロゾル科学・技術研究討論会, 2009年8月20日, 岡山市

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

島田 学 (SHIMADA MANABU)  
広島大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 70178953

##### (2) 研究分担者

(なし)

##### (3) 連携研究者

磯本 良則 (ISOMOTO YOSHINORI)  
広島大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号: 40127626