

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740371

研究課題名(和文) 孤立波によるプラズマ中微粒子のデジタル輸送

研究課題名(英文) Transportation of dust particles by solitary-wave electric field in plasma

研究代表者

内田 儀一郎 (UCHIDA, Giichiro)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：90422435

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ粒子含有薄膜作製のための微粒子プラズマを用いた新規ボトムアッププロセスの開発を行った。その結果、以下の3つの成果を得た。1) プラズマ中微粒子発生にともない、プラズマパラメータの変化に起因したAr準安定粒子数密度の急激な増大を見いだした。また、微粒子群中において空洞構造を観測し、その形成メカニズムを明らかにした。2) 微粒子浮上領域にパルス的に電界を印加することにより、プラズマ中微粒子群の長距離輸送(1 cm以上)に成功した。3) プラズマ中で微粒子を生成し、基板に輸送する新規プラズマプロセスにより、粒径6-11 nmの結晶Siナノ粒子を含有する薄膜の堆積に成功した。

研究成果の概要(英文)：We have developed new bottom-up process for the fabrication of nanoparticle composite thin films in dusty plasma. We have obtained three main results. (i) We produced dust particles in reactive discharge plasma. The appearance of dust particles led to an increase in number density of Ar metastable atoms, and this is due to the drastic change of plasma parameters such as electron temperature. We also observed the void structure in dust-particle cloud, which is well explained by the effect of ion drag force acting on the dust particles. (ii) We succeeded in the transportation of dust particles by applying the external electric field. The dust particles dynamically moved from the bottom ion-sheath region to the upper substrate which is located more than 1 cm away from the bottom ion-sheath region. (iii) We deposited nanoparticle composite thin films, where crystalline Si nanoparticles of 6-11 nm diameter were produced in plasma, and they were successfully transported to the substrate.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：微粒子プラズマ 帯電微粒子輸送 ナノ粒子含有薄膜 ナノ粒子量子ドットデバイス

1. 研究開始当初の背景

半導体ナノ粒子は、粒径によりバンドギャップエネルギーが変化し、そのため光の吸収・発光波長を粒径により制御できるため、発光デバイスや太陽電池への応用が強く期待されている。しかしながら、ナノ粒子をデバイスの所望の位置に精密に配置する技術が確立しておらず、半導体ナノ粒子による高機能デバイスは未だ実現していない。このような背景のもと、申請者は、プラズマ CVD で半導体ナノ粒子を生成し、基板に精密配置する、ナノ粒子ボトムアッププロセスの実現を目指す。この新規プラズマプロセスは、プラズマ中で生成した各種ナノ粒子に、外部からパルス信号を印加してデジタル的に輸送し基板に精密配置する技術であり、ナノ粒子を用いた高機能デバイスの実現に大きく貢献できる。

2. 研究の目的

ナノ粒子を用いた高機能デバイスの実現のためには、ナノ粒子を輸送し、基板配置するナノ粒子ボトムアッププロセスの開発が必要不可欠である。本研究では外部パルス信号印加により、プラズマ中微粒子をデジタル的に精密輸送する革新的技術を開発する。具体的には、プラズマ中で微粒子を生成し、外部からのパルス電界により、プラズマ中に浮遊する帯電微粒子群の長距離輸送を実現する。最終的には、微粒子輸送技術を用いて、ナノ粒子含有薄膜を堆積し、新規ナノ粒子ボトムアッププロセスをブレイクスルーする。

3. 研究の方法

(1) 微粒子プラズマの生成

反応性ガスを用いて時空間的にほぼ均一な微粒子プラズマの生成を行う。具体的には、Ar(40 sccm) で希釈した DM-DMOS ((SiCH₃)₂(OCH₃)₂) を 0~0.26 sccm 供給し、反応性放電プラズマを生成する。プラズマ中で発生した微粒子の挙動を観察するため、YAG レーザー光(波長 532 nm) を入射し、微粒子群からのレーザー散乱光強度を CCD カメラで測定する。また、微粒子発生によるプラズマパラメータの変化を解析するために Ar^{*_{1s5}} 準安定粒子数密度を、レーザー吸収分光法(772.37 nm)により測定する。

(2) プラズマ中微粒子の輸送制御

微粒子プラズマ中の電極シース電界をパルス的に変化させることにより、プラズマ中帯電微粒子群の輸送制御を行う。シース近傍電界の制御は、RF 電極に周波数 13.56 MHz と 27 MHz の RF 電圧を重畳して印加し、その 2 周波間の位相差 θ で精密制御する。位相差 θ をパルス的に変化させることにより、シース近傍の電界強度をパルス的に変化させ、その時の微粒子群の動的振る舞いを CCD カメラで観測する。

(3) ナノ粒子含有薄膜堆積

SiH₄/H₂ ガスを用いた反応性プラズマ中で

ナノ粒子を生成し、基板へと輸送することにより、ナノ粒子含有薄膜を作製する。ナノ粒子含有薄膜の構造をラマン分光法を用いて、また化学組成を FTIR 法を用いて解析する。

4. 研究成果

(1) 微粒子プラズマの生成

図 1 に発生微粒子群からのレーザー散乱光強度の時間依存性を示す。放電開始直後、散乱光強度は急激に増大し、約 10 秒程度で飽和する傾向を示した。本研究において、空間的にほぼ均一に微粒子群が分布する微粒子プラズマの生成に成功した。この時、微粒子径は約 0.1 μm 程度であり、微粒子数密度は約 10^{10} cm^{-3} オーダー程度と大まかに見積もられる。

図 2 に微粒子プラズマ中における Ar^{*_{1s5}} 準安定粒子の数密度の時間変化を、DM-DMOS 流量をパラメータに示す。放電開始直後の $t = 0$ においては、DM-DMOS 流量の増大と共に Ar^{*_{1s5}} 準安定粒子の数密度は大きく低下した。しかしながらその数密度は、放電時間と共に急激に増加し、やがて飽和する傾向を示した。この時間変化は、図 1 に示す微粒子群からのレーザー散乱光強度の時間依存性とよく一致し、微粒子群の発生が Ar^{*_{1s5}} 準安定粒子数密度を大幅に増大させることが明らかになった。この原因として、微粒子発生による電子エネルギーの増大が考察され、それにとまなう DM-DMOS 粒子の解離反応の促進、Ar^{*_{1s5}} 準安定粒子の消滅反応の抑制がメカニズムとして考察された。

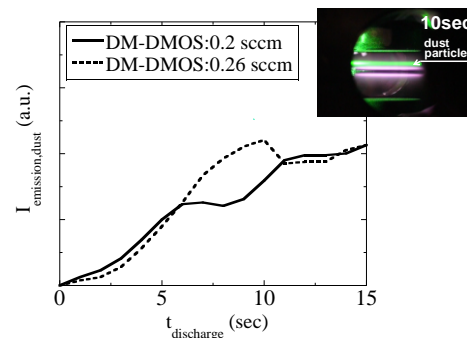


図 1 発生微粒子群からのレーザー散乱光強度の時間変化。

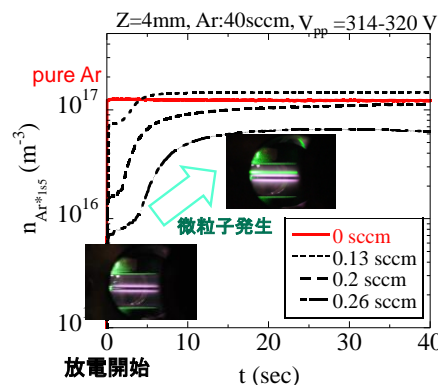


図 2 Ar^{*_{1s5}} 準安定粒子の数密度の時間変化。

また図3写真に示すように放電開始から約40 sec 後、微粒子群中に微粒子の存在しない空洞構造が観測された。微粒子群領域と空洞領域の境界が非常にはっきりしている点がこの構造の大きな特徴である。微粒子群空洞構造の形成メカニズムを明らかにするために、帯電微粒子に関する MD シミュレーション解析を行った。その結果、イオン密度が比較的低い場合は、帯電微粒子に作用する中央領域に向かう静電気力が支配的となり、微粒子群はプラズマ中心部に閉じ込められた。一方、イオン密度が高い場合、イオン流と帯電微粒子との相互作用によって発生するイオン抗力が支配的となり、微粒子群はプラズマ周辺部へと押しやられ空洞構造が形成された(図4参照)。これより、微粒子群に作用するイオン抗力が、空洞構造形成に寄与していることが明らかになった。本研究において、微粒子の発生がプラズマパラメータを劇的に変化させることを実験から見いだした。また、微粒子群中空洞構造の形成メカニズムを明らかにした。

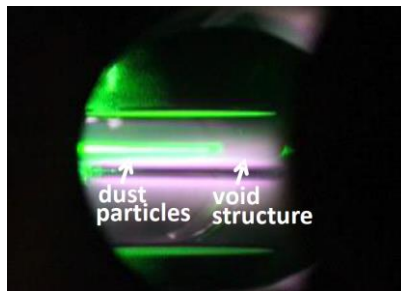


図3 微粒子群中の空洞構造形成。

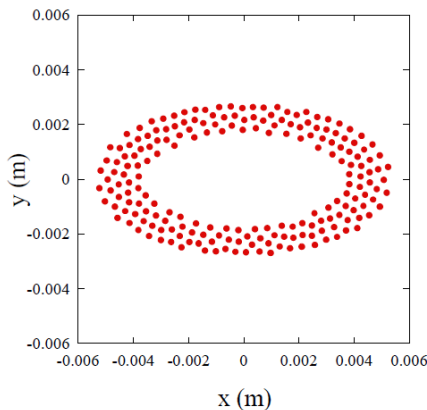


図4 帯電微粒子に関する MD シミュレーション解析結果。イオン抗力に起因する微粒子群中空洞構造形成。

(2) プラズマ中微粒子の輸送制御

パルスの外部電界印加により、プラズマ中微粒子群の輸送制御に成功した。図5左側写真に微粒子輸送の典型例を示す。67 msec 時の写真から明らかのように、微粒子浮上領域近傍の電界をパル的に変化させると、微粒子群は下部領域からプラズマ中を横切り、上部基板へと長距離輸送された。図5右側グラフに、微粒子輸送距離 Δz と RF 電極 DC バイア

ス変化率 ΔV_{dc} の関係を示す。ここで横軸の DC バイアス変化率は、13.56 MHz と 27 MHz の RF 高周波電圧の位相差 θ で制御した。実験ではこの位相差 θ を $1 \mu\text{sec}$ の時間で変化させ、微粒子浮上領域にパル的に外部電界を印加した。微粒子輸送距離 Δz は、DC バイアス変化率 20 % から急激に増大し、30 % 以上で微粒子群は 1 cm 以上離れた上部基板へと到達した。

図6に下部領域から上部基板へ微粒子群が輸送可能な実験パラメータ範囲を青領域で示す。横軸と縦軸は、ガス圧力と DC バイアス変化率 ΔV_{dc} をそれぞれ表している。ガス圧力が低い程、また、DC バイアス変化率が大きい程、上部基板への微粒子輸送が容易に実現できた。これは、中性ガスによる抗力が、微粒子輸送を阻害する大きな要因であることを示唆している。初速度 1 m/sec 程度まで微粒子を加速することにより、中性ガス抗力を考慮しても cm オーダーの長距離輸送が可能であることが考察された。本研究において、パルスの外部電界印加により、微粒子群の長距離輸送に成功した。

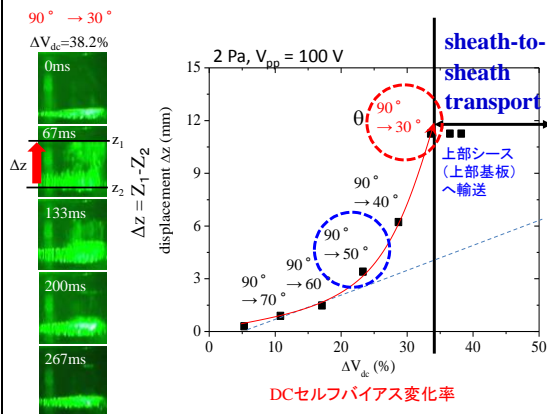


図5 微粒子輸送距離 Δz と RF 電極 DC セルフバイアス変化率 ΔV_{dc} の関係。

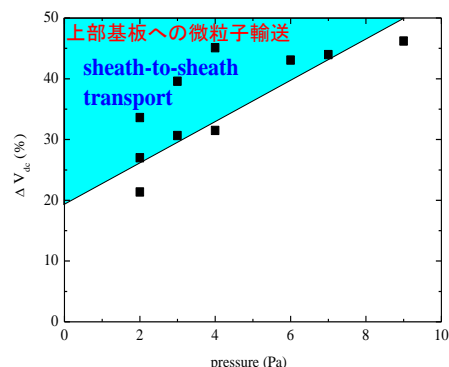


図6 下部領域から上部基板へ微粒子群が輸送可能な実験パラメータ範囲 (青領域)。横軸と縦軸は、ガス圧力と RF 電極 DC セルフバイアス変化率 ΔV_{dc} をそれぞれ表す。

(3) ナノ粒子含有薄膜堆積

微粒子生成、輸送一貫プラズマプロセスを

用いてナノ粒子含有薄膜の堆積に成功した。図7に堆積したSiナノ粒子含有薄膜の写真を示す。z = 24 mmを境にして膜の形状は大きく変化し、z = 24 mm以下の濃茶色領域では、図中のSEM写真に示すようにナノ粒子に起因する凹凸が観測された。

Siナノ粒子含有薄膜の結晶構造を明らかにするためにラマン分光測定を行った。図8に示すようにz = 10, 24 mmでは、結晶Siに対応する半値幅の狭いスペクトルが520 cm⁻¹近辺に観測され、一方z = 30 mmでは、470 cm⁻¹近辺にアモルファス構造に対応した半値幅の広いスペクトルが観測された。これよりz = 24 mmを境に構造が大きく変化していることが明らかになった。

次にナノ粒子含有薄膜の化学組成を明らかにするためにFTIR測定を行った(図9参照)。z = 10 mmの結晶Siナノ粒子含有薄膜においては、Si-H₂結合(2100 cm⁻¹)のピークが、一方、z = 30 mmのアモルファスSi膜においては、2000 cm⁻¹近傍にSi-H結合のピークが観測された。Si-H₂結合は、ナノ粒子界面に多く観測されるため、これより結晶Siナノ粒子含有薄膜において、ナノ粒子含有量が非常に大きいことが明らかになった。

また、図10にラマン分光スペクトル半値幅から導出した粒径の基板位置z依存性を示す。結晶Siナノ粒子の粒径は6-11 nm程度であり、また基板位置によって粒径が制御可能であることが明らかになった。本研究において、プラズマ中でナノ粒子を生成し、基板に輸送する新規プラズマプロセスを開発し、結晶Siナノ粒子含有薄膜の堆積に成功した。

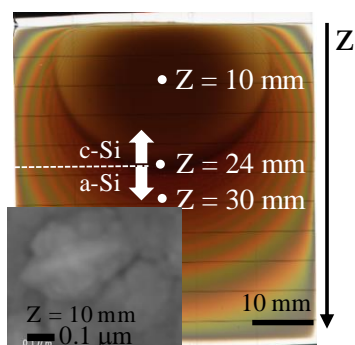


図7 Siナノ粒子含有薄膜の写真。

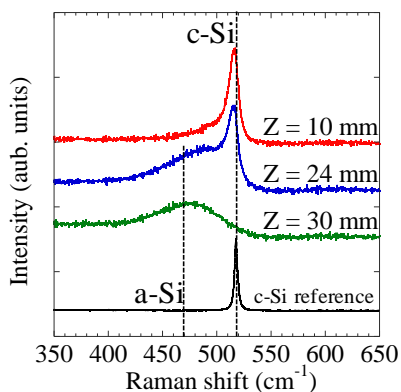


図8 Siナノ粒子含有薄膜のラマン分光スペクトル測定結果。

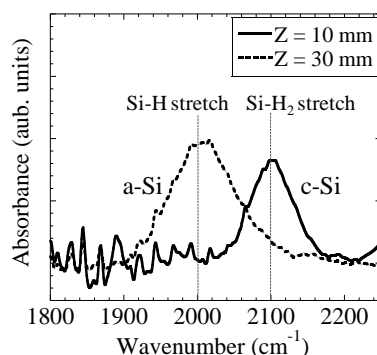


図9 Siナノ粒子含有薄膜のFTIRスペクトル測定結果。

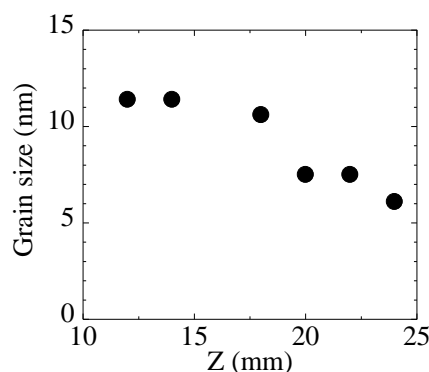


図10 結晶Siナノ粒子径の基板位置z依存性。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

- ① G. Uchida, D. Ichida, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Effects of H₂ Gas Addition on Structure of Ge Nanoparticle Films Deposited by High-pressure RF Magnetron Sputtering Method, Proceedings of the 12th Asia Pacific Physics Conference, 査読有, 2014, pp. 015082-1-4. DOI:10.7566/JPSCP.1.015082
- ② G. Uchida, Y. Kanemitsu, D. Ichida, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Combinatorial Plasma CVD of Si Nanoparticle Composite Films for Band Gap Control, Proceedings of the 12th Asia Pacific Physics Conference, 査読有, 2014, pp. 015080-1-4. DOI:10.7566/JPSCP.1.015080
- ③ G. Uchida, D. Ichida, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, M. Shiratani, Photocarrier Generation in Quantum-dot Sensitized Solar Cells, Proceedings of the 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials, 査読無, 2013, pp. 1176-1177.
- ④ G. Uchida, Y. Wang, D. Ichida, H. Seo, K.

Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Characteristics of Crystalline Silicon/Si QuantumDot/Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)Hybrid Solar Cells, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 52, 2013, pp. 11NA05-1 - 4.

DOI:10.7567/JJAP.52.11NA05

- ⑤ G. Uchida, M. Sato, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Characteristics of Photocurrent Generation in the Near-Ultraviolet Region in Si Quantum-Dot Sensitized Solar Cells, Thin Solid Films, 査読有, Vol. 544, 2013, pp. 93 - 98.
DOI:10.1016/j.tsf.2013.04.111

[学会発表] (計 1 1 件)

- ① G. Uchida, D. Ichida, S. Hashimoto, H. Seo, N. Itagaki, K. Kamataki, K. Koga, M. Shiratani, Photocurrent Generation of Quantum-Dot Sensitized Solar Cells using Group-IV Semiconductor Nanoparticle Films, 18th Korea - Japan Workshop on Advanced Plasma Processes and Diagnostics, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan, 2014.2.7.
- ② 内田儀一郎, 徐鉉雄, 鎌滝晋礼, 板垣奈穂, 古閑一憲, 白谷正治, プラズマを用いた IV 族半導体ナノ粒子膜の堆積とそのデバイス応用, 第 16 回プラズマエレクトロニクス分科会 プラズマ新領域研究会, 大学利用施設 UNITY, 神戸市, 2013.12.13.
- ③ G. Uchida, D. Ichida, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Deposition of Ge Nanoparticle Composite Films and their Application to Solar Cells, 23rd Annual Meeting of MRS-JAPAN 2013, Yokohama Port Opening Plaza, Yokohama, Japan, 2013.12.11.
- ④ G. Uchida, D. Ichida, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Photocurrent Generation Characteristics of Ge Quantum-Dot Solar Cells, AVS 60th International Symposium and Exhibition, Long Beach Convention Center, California, USA, 2013.10.29.
- ⑤ G. Uchida, D. Ichida, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Photocurrent Generation in Quantum-Dot Sensitized Solar Cells using Ge Nanoparticle Films, Solid State Devices and Materials 2013, Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka, Japan, 2013.9.27.
- ⑥ G. Uchida, D. Ichida, H. Seo, K.

Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Deposition of Ge Nanoparticle Films by High-Pressure RF Magnetron Sputtering Method for Quantum Dot Solar Cells, The 9th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju, Korea, 2013.8.29.

- ⑦ G. Uchida, K. Kamataki, H. Seo, N. Itagaki, K. Koga, T. Ishihara, M. Shiratani, Application of Si Nanoparticles to Energy Devices: Quantum-Dot Solar Cells and Li Ion Batteries, 69th IUVST Workshop on Oxidation of Organic Materials by Excited Radicals Created in Non-equilibrium Gaseous Plasma, Mountain Kravec, Cerklje, Slovenia, 2012.2.11.
- ⑧ G. Uchida, N. Sadegh, K. Kamataki, H. Seo, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Temporal Evolution of Number Density of Ar Metastable Atoms in Dusty Plasma, 11th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology, Kyoto University ROHM Plaza, Kyoto, Japan, 2012.10.2.
- ⑨ G. Uchida, M. Sato, H. Seo, Y. Wang, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Deposition of Si Quantum-Dot Thin Films for Solar Cell Applications using Multi-Hollow Discharge Plasma CVD, PACIFICO YOKOHAMA, Yokohama, Japan, 2012.9.25.
- ⑩ M. Shiratani, G. Uchida, K. Koga, R. Torigoe, T. Urakawa, Plasma CVD of Hard Carbon Films on PMMA, The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics, The University of Tokyo, Tokyo, Japan, 2012.9.7.
- ⑪ G. Uchida, K. Kamataki, H. Seo, Y. Morita, N. Itagaki, K. Koga, T. Ishihara, M. Shiratani, Application of SiC Nanoparticle Films to Energy Conversion Devices: Lithium Ion Batteries and Quantum-Dot Solar Cells, The 15th International Workshop on Advanced Plasma Process and Diagnostics, Sungkyunkwan University, Swon, Korea, 2012.6.7.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 儀一郎 (UCHIDA, Giichiro)
大阪大学・接合科学研究所・准教授
研究者番号：90422435