

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21110001

研究課題名(和文)プラズマとナノ界面の相互作用に関する総括研究

研究課題名(英文)Frontier science of interactions between plasmas and nano-interfaces

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 51,700,000円、(間接経費) 15,510,000円

研究成果の概要(和文)：本研究領域の課題である、プラズマとナノ界面の相互作用ゆらぎの機構解明、揺らぎを制御した トップダウンプロセスと ボトムアッププロセスの実現について以下の成果を得た。反応性プラズマ揺動とナノ粒子成長ゆらぎの非線形結合モデルからプラズマとナノ界面の相互作用ゆらぎの理論を構築した。領域内連携によりドライエッチングプロセスにおける相互作用ゆらぎを解明し、従来に無い高精度なエッチングプロセスを実現した。ボトムアッププロセスにおいては、超臨界プラズマ中の密度ゆらぎに起因する新規物質合成機構を解明した。また、公開シンポジウムを開催して市民へ情報発信した。

研究成果の概要(英文)： This project aims to reveal (1) interaction between plasma and nanointerface and to realize (2) highly precise top-down processes and (3) well controlled self organized bottom-up processes. We have obtained following achievements. (1) From a model of nonlinear coupling between fluctuation of reactive plasmas and nanoparticle growth fluctuation, we have established a generalized theory of plasma-nanointerface interaction fluctuation. (2) We have realized highly precise plasma etching processes by revealing interaction fluctuation in the etching processes. (3) For the bottom-up processes, we have clarified generation kinetics of novel materials caused by density fluctuation of super-critical plasmas. We have held symposiums to transmit our achievements toward citizens.

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：プラズマナノテクノロジー ナノ界面制御 相互作用ゆらぎ プラズマ局所反応場 トップダウンプロセス ボトムアッププロセス

1. 研究背景

プラズマを用いたナノ材料・ナノ構造の創成は、ULSI 作製等のトップダウンプロセス、カーボンナノチューブ作製等のボトムアッププロセスに広く用いられており、ナノ構造創成法として中心的役割を果たすと期待される。このようなプラズマナノテクノロジーでは、プラズマと材料のナノ界面における相互作用が本質的に重要である。

界面がナノサイズに縮小することにより、相互作用に従来にない次の4つの特徴が顕在化する。1)ナノ界面では物性がバルク界面と著しく異なることにより、相互作用にサイズ効果が発現する。2)相互作用の揺らぎが顕著となる。3)界面の寸法が相互作用長と同等以下になる。4)ナノ界面がプラズマ反応場に構造を与える。

例えば、界面サイズがナノ領域になると、界面帯電状態が負だけでなく、中性、正にもなり、ナノ界面の帯電状態は時空間的に大きく揺らぐようになる。(図1)プラズマとナノ界面の相互作用は、プラズマから界面に入射するラジカル・正イオン・負イオン・電磁波が界面で反応することにより生じるが、その反応は界面の帯電状態で大きく変化する。マクロ界面に入射する正イオンエネルギーは、5eV以上と物質の結合エネルギーを上回っており、界面ダメージを誘起する。一方、ナノ界面では極めて低速の正イオン入射、電子入射、負イオン入射が生じ、これによりマクロ界面では生じない反応を誘起できる。こ

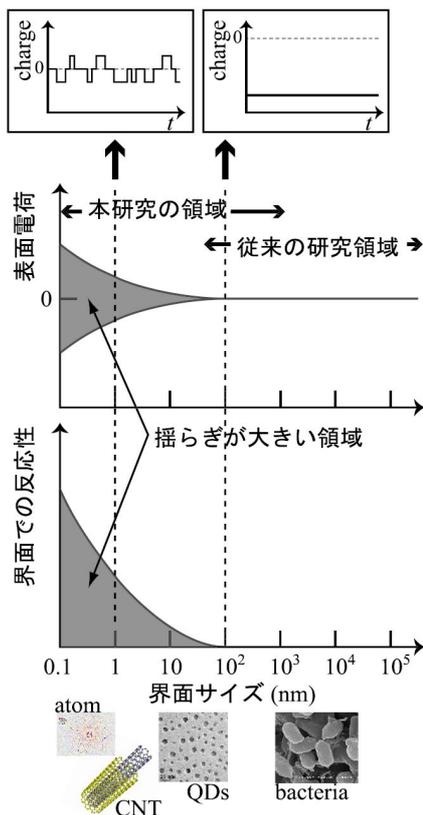


図1. 界面サイズがナノ領域になると様々な揺らぎが顕著になる。

のプラズマとナノ界面の相互作用の揺らぎは2つの視点から本質的である。一つは、揺らぎのない超高精度のトップダウンプロセスを実現するという視点、もう一つは、揺らぎの結果として生じる自己組織化を高精度に制御したボトムアッププロセスを実現するという視点である。これら2種類のナノ材料・ナノ構造の究極の創成プロセスを実現するには、プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤を確立することが必要不可欠である。

2. 研究目的

本研究では、界面がナノサイズに縮小することにより顕在化する相互作用の特徴に焦点を絞り、究極のナノプロセスの実現に必要な不可欠な、プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤を確立することを研究目的とした。その基盤に基づき、界面サイズ縮小で顕著となる相互作用の揺らぎの抑制法と増幅法を確立し、それぞれ揺らぎの無い超高精度トップダウンプロセスと高度に制御された自己組織化ボトムアッププロセスの実現を目指した。

3. 研究方法

本領域研究では、プラズマと界面の相互作用について、ナノ界面で初めて顕在化する相互作用のサイズ効果を中心に組織的研究を推進し、そこに内在する法則・原理・機構を解明し新しい学術基盤を体系化する。その基盤に基づき、界面サイズ縮小で顕著となる相互作用の揺らぎの抑制法と増幅法を確立し、それぞれ揺らぎの無いトップダウンプロセスと制御された自己組織化ボトムアッププロセスを実現することにより、ナノ材料・ナノ構造の創成に爆発的な発展をもたらすことを意図している。この共通の目的の下に、以下の3つの研究項目を設けた。

研究項目 A01: ナノ界面プラズマを作る

液相、超臨界状態等の高密度環境等の従来にない環境を含めた、ナノ界面とプラズマの相互作用を具現した。特に、臨界点近傍での密度揺らぎやミストプラズマにおけるプラズマ反応場とナノ界面の不均質性を導入して、界面サイズ縮小で顕著となる相互作用のサイズ効果、揺らぎを積極的に発現させた。

研究項目 A02: ナノ界面プラズマを見る

プラズマと界面の相互作用について、ナノ界面で初めて顕在化する相互作用のサイズ効果を中心にその観測と機構解明を行った。また、理論・シミュレーション担当の計画研究は、研究項目 A01-03 の対象を含めた理論解析等を実施した。

研究項目 A03: ナノ界面プラズマを使う

界面サイズ縮小で顕著となる相互作用の揺らぎの抑制法と増幅法を確立し、それぞれ揺らぎの無いトップダウンプロセスと制御された自己組織化ボトムアッププロセスを実現した。例えば、液相、超臨界状態等の高密度

度環境化でのプラズマとナノ界面の相互作用による超高効率高選択性を活かした新規応用を実現した。

本研究では、各班の研究活動や運営の調整・研究成果の相互評価を行いつつ領域全体の研究活動を効果的に推進した。また、計画研究では手薄である研究テーマについては、公募研究との連携によって研究推進した。

4. 研究成果

(1) 研究項目 A01

プラズマとナノ界面の相互作用を理解し制御して使用するためには、この相互作用が顕著に表れる系を作ることが重要である。この視点から A01 の計画研究では、寺嶋が超臨界クラスタ流体中のプラズマを、白藤が集積化マイクロソリューションプラズマを、佐々木（北大）が固・液・気・超臨界相が混在するプラズマを創成してきた。

寺嶋は、材料科学的な視点から超臨界クラスタ流体中のプラズマ生成法の確立を目的として研究を推進した。超臨界プラズマを物質合成のための新規化学反応場として用いることを検討していた後藤ら（A03）との連携により、超臨界プラズマ反応場による高次ダイヤモンド作製に成功した（図2、『世界初』）。また、高次ダイヤモンドの生成機構の検討では、超臨界プラズマ中の構造形成についての知見が必要である。佐々木らは超臨界プラズマ中のナノ界面形成過程計測に成功し、公募研究では超臨界プラズマにおけるナノ構造の自己組織化のモデル構築に成功している。寺嶋・佐々木らの連携により、超臨界プラズマ中の密度ゆらぎの増幅から高次ダイヤモンド合成への一貫したモデル構築に成功した。超臨界クラスタ流体における高次ダイヤモンド合成機構を解明するにあたり、白谷らと連携して、プラズマ摂動とナノ粒子生成の相関に関する考え方を取り入れたことが重要なステップとなった。これらの結果は、プラズマナノ界面相互作用ゆらぎの増幅による自己組織化を制御したボトムアッププロセスの実現とその機構解明に成功したことを示している。

白藤は、気液ナノ界面の相互作用を解明す

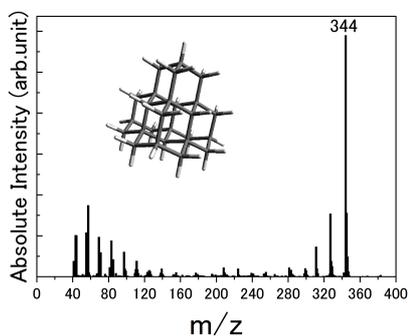


図2. 超臨界プラズマ反応場による高次ダイヤモンドの合成。

ることを主目的とし、気液二相が混在する媒質中でのプラズマ生成法を発展させた。具体的には、新しく液中の気泡サイズ、位置がそろった気液二層プラズマを直径 80mm の面内に集積した「集積化マイクロソリューションプラズマ」を実現した（『新しい着想』）。気液ナノ界面における反応では、プラズマが電極の役割を担っているという見ることができる（図3、首都大東京・朽久保との連携の成果）。この考え方は電気化学の考え方と同じであり、電気化学分野への波及効果が期待される。また、気液界面反応の理解には、界面におけるシミュレーションが重要であり、シミュレーション解析に関する公募研究の協力を得て実施することが可能となった。

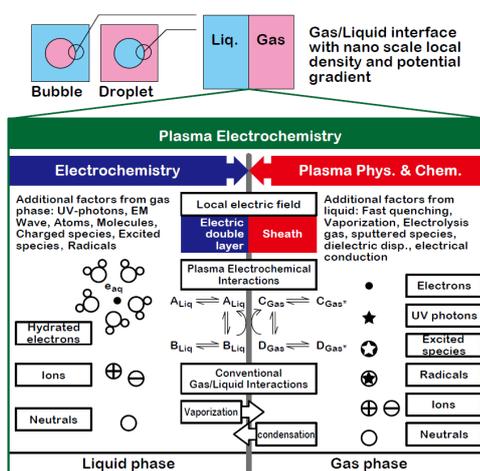


図3. 白藤らによる気液2層プラズマのコンセプト。新しい電気化学反応場と見なすことができる。

佐々木は、液中レーザーアブレーションにより固・液・気・超臨界相が混在するプラズマを生成し、その学理を探究するとともに材料創成への応用を目的として研究を進めた。液中アブレーションの創成により、ZnO 球状ナノ粒子の作製に成功した。この成果は従来作製が不可能だったワイドバンドギャップ半導体のような材料の球状化や、大量合成につながるものであり、液中アブレーション中のナノ粒子生成反応場がキャビテーションバブルであることを突き止めた（『世界初』）ことで初めて得られた成果である。

公募研究においては以下の研究を推進した。超臨界プラズマ研究に関連するテーマは、佐々木、寺嶋らの研究連携で重要な知見を与えた。プラズマエッチングに関連する研究テーマは、京大・斧との連携において、シミュレーションモデル構築に関して重要な知見を与えた。

(2) 研究項目 A02

プラズマとナノ界面の相互作用を理解し制御して使用するためには、この相互作用に関係する諸量を計測することが必要不可欠

である。この視点から研究項目 A02 では、白谷がプラズマ・固体界面に関係する諸量を、栃久保がプラズマ・液体界面に関係する諸量を、伊藤がプラズマ・生体界面に関係する諸量を計測することを中心に研究を推進し、領域内連携において中心的な役割を果たした。

白谷は、反応性プラズマ中のナノ粒子をプラズマと固体ナノ界面相互作用のモデルとして研究を進め、ナノ粒子成長とラジカルの密度揺動がカップリングして、ナノ粒子成長揺らぎ（サイズ分散）を決定することを明らかにした（図4）。これらの結果は、反応性プラズマ中のナノ粒子生成という限られた系ではあるが、相互作用ゆらぎの決定機構を明らかにした。斧との連携により、この成果をエッチングプロセスに適用して、ゆらぎを抑制したナノ構造のトップダウンプロセスを実現した。寺嶋との連携により、揺らぎの増幅によるナノシステムのボトムアッププロセスを実現した。成長揺らぎの検討においては、Ar 準安定原子密度の計測（領域外連携）による気相中ラジカル密度の評価が重要な役割を果たした。

栃久保は、プラズマ・液体界面の相互作用解明を目的として、主として液体電極と希ガス流を用いた大気圧直流グロー放電の診断とシミュレーションを行った。プラズマ・液体界面にかかわる現象を解明するため、気流を考慮した大気圧直流グロー放電のシミュレーションと液中の電界反応のシミュレーションを行った。このシミュレーションを用いて、直流グロー放電における自己組織化を再現することに成功した。この成果は、プラズマナノ界面相互作用ゆらぎ解析、特にプラズマのバイオ応用における大気圧放電の解析の基盤プラットフォームとしての役割を期待されている。

伊藤は、ナノ領域で顕在化するプラズマと細胞の反応が、生体機能など細胞の階層構造に与えるダイナミクスを明らかにした。この成果は、蛍光顕微鏡を用いたプラズマ照射下での細胞の変化、細胞へのラジカル輸送を可視化するシステムの構築と、大気圧プラズマ中の酸素原子密度の2次元空間分布計測に

より初めて得られた結果である。これらは、ラジカルの細胞内への侵入経路、細胞内での輸送と細胞内物質との相互作用を解明するための基盤となる成果である。

公募研究においては、ナノ粒子計測法関連の研究テーマは、白谷のプラズマゆらぎとナノ粒子成長の相互作用揺らぎ機構を理解する上で重要な知見を与えた。シミュレーション解析に関連する研究テーマでは、斧との連携により、増殖拡散がLSIのゲートエッチングで問題となるシリコン・リセスの問題解決の鍵であることを示す結果が得られ、超高精度エッチングプロセスの実現に貢献した。またナノ界面評価関連の研究テーマでは、斧との連携の中で界面での化学反応に関する知見のモデル化に貢献した。またバイオ関連の研究テーマではバイオ分野の反応解析手法を上手く適用し、プラズマと生体の相互作用のメカニズム解明を進めた。また領域内の多くの研究者との連携において、バイオ分野の反応解析手法をプラズマ科学分野に定着させることが出来た。

（3）研究項目 A03

プラズマとナノ界面の相互作用を理解し応用するためには、この相互作用を有効に活かした応用を進展させることが重要である。この視点から計画研究では、斧は次世代ナノ加工技術に関係する応用を、後藤は超臨界流体プラズマの材料プロセッシングおよび物質変換手法への応用を、永津はバイオ・医療分野への応用を目的としてナノ粒子創成を、小松はプラズマ揺らぎが誘起する多形結晶創成を中心に研究を推進した。

斧は、プラズマと薄膜表面・界面の階層的複合反応制御による次世代ナノ加工技術の構築について、微細パターン底面・側面においてナノスケールの微小な寸法誤差・形状異常・界面変質層を生じる要因と発現機構解明、およびナノスケールで顕在化する相互作用、特にナノスケール相互作用の揺らぎの機構モデルの構築を進めた。シミュレーション、エッチングに関連する領域内の研究テーマとの連携により、ナノスケールの表面ラ

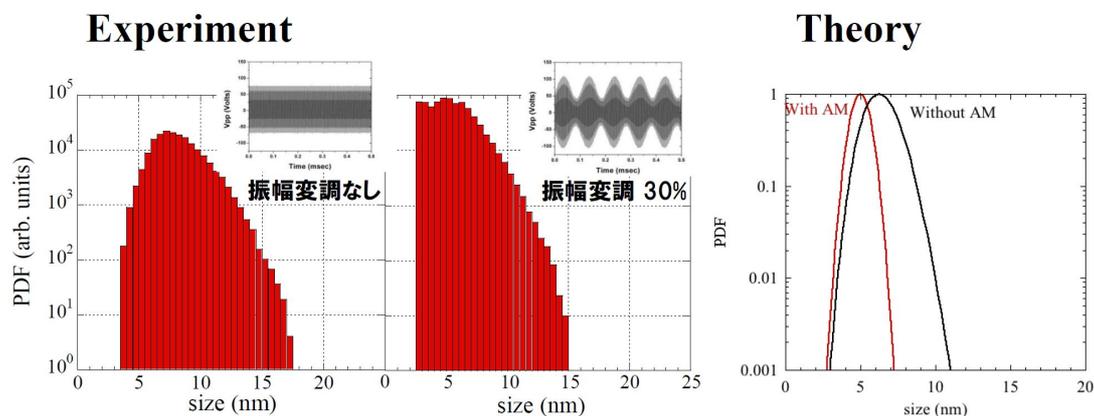


図4．プラズマ中ラジカル密度揺動によるナノ粒子サイズ分布の狭分散化（成長揺らぎの制御）。ナノ粒子成長とラジカルのカップリングを考慮に入れた理論計算結果は、実験結果とよく一致している。

フネスと側壁ラインエッジラフネス様の表面リップル構造を世界で初めて再現し(図5) エッチングプロセスにおける構造揺らぎ決定機構を解明した。また白谷の計画研究の成果である振幅変調放電をエッチングプラズマに適用して、表面ラフネス低減を実証した(『世界初』)。この結果は超高精度エッチングプロセスとして、揺らぎの無い 10 nm レベルの極微細加工プロセス構築をはかるための基盤となる成果である。

後藤は、超臨界中で形成したマイクロエマルジョン界面とプラズマの相互作用を利用した材料プロセッシングおよび物質変換手法の構築に成功した。超臨界流体でのレーザーアブレーションによる金等のナノ粒子の形状の顕著な圧力依存性を確認。機構解明のため北大・佐々木と連携して分光計測を実施した。また超臨界流体でのプラズマがアルゴン・アラニン系でのナノパルス放電プラズマによりアラニン重合体(オリゴペプチド)の生成に成功した(『世界初』)。プラズマ無しでは全く生成されないことから、超臨界プラズマに特徴的な新規反応であるといえる。この研究成果は、超臨界クラスタ流体での高次ダイヤモンド形成機構解明への重要な知見を与え(寺嶋との連携)、超臨界プラズマにおける物質生成機構の解明に貢献した。

永津は、ナノ粒子のバイオ・医療分野への応用を目的とし、磁気ナノ粒子表面のプラズマ化学修飾による溶液への分散性向上と多糖類の固定化、作製したナノ粒子による従来にない高い濃度のウイルス濃縮、 O_2/He プラズマ雰囲気レーザーアブレーションによる高結晶性 ZnO ナノ粒子の作製を実現した。

小松は、レーザー支援プラズマ CVD を用いて、生成系の相対的回転運動とパルスレーザーによる周期的エネルギー注入を導入することで、3段階の階層的パターン形成が生成することを実験的に発見した(白谷との連携)。これは、プラズマ CVD という反応拡散系にパルスレーザーによる表面反応の周期的励起を導入することによって実現した自己組織的秩序形成として新しい物理化学現象である。またレーザー支援プラズマ CVD により成長した

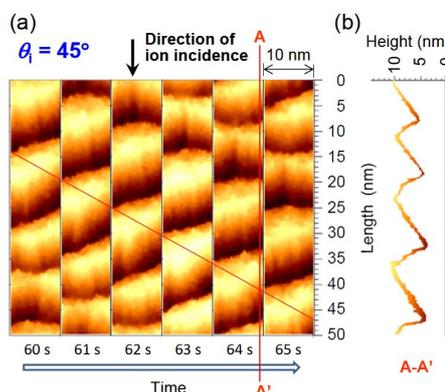


図5 3次元原子スケールセルモデルによるエッチング表面でのラフネス形成の再現。

マイクロコーンの周囲に同心円状の波紋模様が発達していることを見いだした(図6)。この波紋模様の発生機構として、薄膜表面への直接光とコーン表面からの反射光の干渉モデルを提案し、測定結果と良く一致した。レーザー支援プラズマ CVD 方による結晶成長が光励起表面反応の結果であることが実験的に証明された(白谷との連携)。

公募研究は多岐に亘り、計画研究ではカバーしきれない応用分野の研究を遂行し、多くの世界初の成果がえられた。

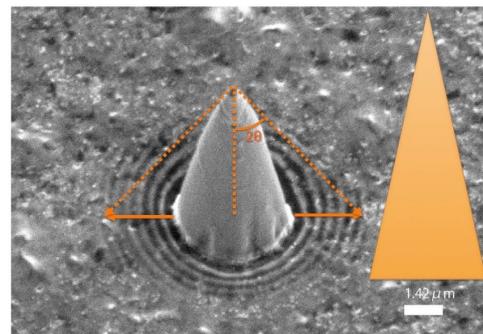


図6 レーザー支援プラズマ CVD で作製したマイクロコーンの周囲に発達した波紋模様。図中のスケールバーは $1.42\mu\text{m}$ を示す。

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11件)

Y. Kim, T. Matsunaga, K. Nakahara, H. Seo, K. Kamataki, G. Uchida, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Effects of nanoparticle incorporation on properties of microcrystalline films deposited using multi-hollow discharge plasma CVD, Surf. Coat. Technol., Vol. 228 (2013) S550.

K. Kamataki, Y. Morita, M. Shiratani, K. Koga, G. Uchida, N. Itagaki, In situ analysis of size dispersion of nano-particles in reactive plasma using two dimensional laser light scattering method, J. Inst., Vol. 7 (2012) C04017.

M. Shiratani, K. Koga, S. Iwashita, G. Uchida, N. Itagaki, K. Kamataki, Nano-factories in plasma: present status and outlook, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 44, (2011) 174038.

M. Shiratani, K. Koga, G. Uchida, N. Itagaki, K. Kamataki, Fluctuation Control for Plasma Nanotechnologies, Proc. IEEE TENCON 2010, 2010, XII.

M. Shiratani, Academic Roadmap of Plasma Process Technologies, Proc. 63rd Annual Gaseous Electronics Conf., 2010, FT.00004.

〔学会発表〕(計42件(内招待講演25件))

M. Shiratani, Impacts of global collaboration on plasma science and technology, The Global Research and Development Centers (GRDC) Symposium 2013 (Invited), 2013年10月29日, Ewha Womans University, Korea.

M. Shiratani, G. Uchida, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, Frontier science of interactions between plasmas and nano interfaces, 4th International Conference on Advanced Plasma Technologies(Plenary), 2011年9月12日, Hotel Salinera Strunjan, Slovenia.

M. Shiratani, K. Koga, G. Uchida, N. Itagaki, K. Kamataki, Fluctuation Control towards Ultimate Plasma Nanotechnologies, 第24回プラズマ材料科学シンポジウム(Keynote), 2011年7月19日, 大阪大学,大阪.

M. Shiratani, K. Koga, G. Uchida, N. Itagaki, K. Kamataki, Fluctuation Control for Plasma Nanotechnologies, International technical conference of IEEE Region 10(Keynote Speech), 2010年11月22日, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka(日本).

白谷正治, プラズマナノ界面の学理と産業応用, 日本学術振興会 プラズマ材料科学第153委員会 第96回研究会(招待講演) 2010年5月21日, 弘済会館、東京.

白谷正治, プラズマプロセス揺らぎの制御を目指して, 春季第57回応用物理学関係連合講演会(シンポジウム招待講演), 2010年3月17日, 東海大学.

M. Shiratani, K. Koga, Frontier science of interactions between plasmas and nano-interfaces, The 3rd International Conference on Plasma Nanotechnology and Science(招待講演), 2010年3月12日, Nagoya Institute of Technology, (日本).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://mm4.ed.kyushu-u.ac.jp/kyudai/>

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: 90206293

(2)研究分担者

寺嶋 和夫 (TERASHIMA, Kazuo)

東京大学・新領域創成科学研究科・教授
研究者番号: 30176911

白藤 立 (SHIRAFUJI, Tatsuru)
大阪市立大学・工学研究科・教授
研究者番号: 10235757

佐々木 浩一 (SASAKI, Kouichi)
北海道大学・工学研究科・教授
研究者番号: 50235248

伊藤 昌文 (ITO, Masafumi)
名城大学・理工学部・教授
研究者番号: 10232472

朽久保 文嘉 (TOCHIKUBO, Fumiyoshi)
首都大学東京・理工学研究科・教授
研究者番号: 90244417

斧 高一 (ONO, Kouichi)
京都大学・工学研究科・教授
研究者番号: 30311731

後藤 元信 (GOTO, Motonobu)
名古屋大学・工学研究科・教授
研究者番号: 80170471

永津 雅章 (NAGATSU, Masaaki)
静岡大学・創造科学技術大学院・教授
研究者番号: 20155948

小松 正二郎 (KOMATSU, Shojiro)
物質・材料研究機構・ワイドバンドギャ
ップ半導体グループ・グループリーダー
研究者番号: 60183810

(3)連携研究者

内田 諭 (UCHIDA, Satoshi)
首都大学東京・理工学研究科・准教授
研究者番号: 90305417

太田 貴之 (OTA, Takayuki)
名城大学・理工学部・准教授
研究者番号: 10379612

古閑 一憲 (KOGA, Kazunori)
九州大学・システム情報科学研究院・准教
授
研究者番号: 90315127