

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 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：21110005

研究課題名(和文) ナノ粒子含有プラズマによるナノ界面ボンドエンジニアリングの創生

研究課題名(英文) Bond Engineering at Nano-Interfaces using Nanoparticle Plasmas

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) 100,900,000円、(間接経費) 30,270,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマとナノ界面の相互作用ゆらぎを解明するため、反応性プラズマ中のナノ粒子をナノ界面のモデルとして、プラズマがナノ粒子成長機構に与える影響について調べた。振幅変調放電により、ナノ粒子成長が抑制され、そのサイズ分散が狭分散化した。またナノ粒子量の揺動をスペクトル解析した結果は、ナノ粒子成長がラジカルと非線形結合していることを示している。これらの結果を基に、振幅変調放電におけるナノ粒子成長モデルを検討し、ナノ粒子の成長が3つの成長モードに分類出来ることや非線形結合によるサイズ分散の抑制を明らかにした。プラズマ中の微粒子をレーザー捕捉して、プラズマと微粒子の相互作用のその場計測にも成功した。

研究成果の概要(英文)：To reveal fluctuation of interaction between plasmas and nanointerface, we have studied effects of radical density fluctuation on growth of nano-particles in amplitude modulated pulse rf discharges, using a two-dimensional in-situ laser-light scattering method.

We have found that growth of nanoparticles are suppressed by the amplitude modulation. The results of the spectral analysis suggest that growth of nanoparticles is nonlinearly coupled with radicals. Based on the results, we have discussed a growth model of nanoparticles. Using the model, we have found that a diagram of the particle growth modes having three modes and that the model describes suppression of size dispersion of nanoparticles. We have realized the particle trapping in plasmas using an IR laser. Using the trapping, we have succeeded an in-situ measurement of the interaction between a trapped particle and radicals.

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：プラズマ局所反応場 ナノ粒子 ナノ界面制御 相互作用 ボンドエンジニアリング コンピナトリアル摂動解析

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、相互作用に従来にはない次の4つの特徴が顕在化する。1) サイズ効果が発現する。2) 揺らぎが顕著となる。3) 界面寸法が相互作用長と同等以下になる。4) 界面が反応場に構造を与える。これらの特徴に起因して、自己組織的ナノ構造形成やトランジスタ寸法の揺らぎ等が生じる。高度なナノ材料・ナノ構造の創成には、この相互作用の特徴を解明して、揺らぎの制御等を実現する必要がある。

これまでに、反応性プラズマ中で発生するナノ粒子の振る舞いについて研究を進めてきた。これらの成果を用いることで、サイズ制御したナノ粒子を孤立保持してプラズマ局所反応場を創成し、ナノ界面・プラズマ相互作用を「見る」ことが可能であると着想し本研究を立案した。

2. 研究目的

本研究は、プラズマとナノ粒子の相互作用を「見る」ことにより、ナノ界面ポンドエンジニアリングの学理を確立することを目的とした。

まず、ナノ粒子とプラズマを相互作用させるプラズマ局所反応場を創成した。次に、コンビナトリアル摂動解析法を確立し、プラズマパラメタの摂動に対するナノ粒子の物性の in-situ 応答計測等を行い、プラズマとナノ粒子の相互作用を解明した。ナノ粒子のサイズを変えて測定を行う等により、相互作用の界面サイズ依存性を解明する。最終的にはナノ界面ポンドエンジニアリングの基礎を確立した。

3. 研究方法

実験は、集積回路の製造によく用いられている容量結合型 VHF 励起平行平板プラズマ CVD 装置で行った(図1)。Ar と DM-DMOS($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$)を、それぞれガス流量 40sccm、2sccm で装置内に導入し、圧力を 166.3Pa とした。DM-DMOS は Intel の CPU 内配線の低誘電率層間絶縁膜をプラズマ CVD で作製するのに用いられている。周波数 60 MHz、電力 30W の高周波電圧を放電電極に印加してプラズマを生成した。プラズマ揺らぎがナノ粒子成長に与える影響について調べるため、放電電力に変調度 10-50%、変調周波数 10 Hz -10 kHz の正弦波で振幅変調を加え、プラズマ密度に摂動を加えた。

ナノ粒子成長に関する情報を得るため、2次元レーザー散乱光法を用いた。この方法で

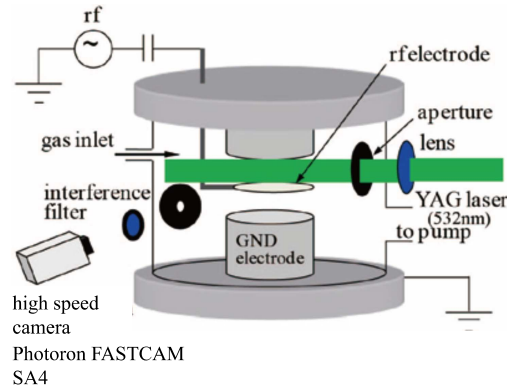


図1. 反応性プラズマ中のナノ粒子成長の観察に用いた、容量結合型 VHF 励起平行平板プラズマ CVD 装置。

は、シート状の YAG レーザー(入射パワー 2.0W、波長 532 nm)を、上部接地電極と放電電極間に電極に平行に入射して、ナノ粒子によるレイリー散乱光強度を干渉フィルタつき高速度カメラで測定した。また、ラジカル生成レートに関する情報を得るために、干渉フィルタと高速度カメラを用いて、Ar I (波長 810.37 nm)の発光強度を計測した。

4. 研究成果

(1) 放電電力変調によるナノ粒子成長抑制

図2に変調度をパラメータとした、放電開始($t=0$ s)後のプラズマ中で発生・成長するナノ粒子によるレーザー散乱光強度の時間推移を示す。変調度 10%では、無変調の場合とほぼ同じである。変調度をさらに増加すると、レーザー散乱光強度は減少し、変調度 30%では、無変調時に比べ 60%も減少している。

変調度 30%の場合、無変調に比べてナノ粒子の密度は2倍増加し($n_p = 3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ から $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$)、ナノ粒子のサイズは 23%減少している($d_p = 12.5 \text{ nm}$ から 9.7 nm)。ナノ粒子のサイズは、計測に用いたレーザー光の波長より十分小さいレイリー散乱領域にある。レイリー散乱領域では、ナノ粒子による散乱光強度は、サイズの6乗と密度に比例する。変調度の増加に伴うナノ粒子サイズの減少が、図2に示す散乱光強度の減少をもたらしたことが分かる。

図3にナノ粒子のサイズ分布の変調度依存性を示す。変調度の増加により、1) 中心サイズの減少、2) サイズ分布の半値幅の現象、3) 中心サイズより大きなサイズ側のサイズ分布の急峻化という3つの特徴が現れることが見て取れる。通常、サイズ分布を簡単に制御することは難しい。放電電力変調という簡単な方法で、サイズ分布の狭分散化が実現出来ることが興味深い。ここで紹介した放電変調によるサイズ分布の狭分散化は、熱プラズマを用いたナノ粒子生成においても見出されている。

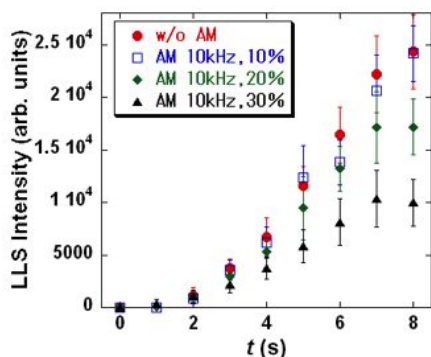


図2 . 変調度をパラメータとした、プラズマ中ナノ粒子によるレーザ散乱光強度の放電維持時間依存性。t = 0s は放電開始を示す。変調周波数は10kHzである。

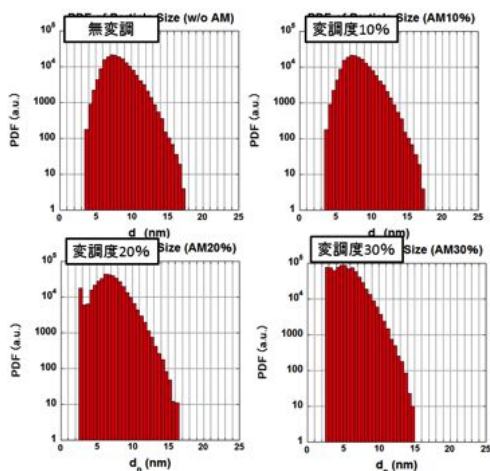


図3 . ナノ粒子のサイズ分布の変調度依存性。

ここでは、図2、3の結果が得られた原因を定性的に考える。反応性プラズマ中のナノ粒子の発生・成長は、核発生、CVD成長、凝集成長に分類される。

気相中のナノ粒子の核発生の多くは、均質核生成理論で説明することができる。プラズマ中の核発生もこの理論に基づいて議論している論文が多い。しかしながら、500Pa程度以下の圧力で電子温度がイオン温度、ガス温度より高い低圧非平衡プラズマにおいては、気相反応で成長した分子がプラズマ中で負に帯電し、プラズマ電位に捕捉されて壁への損失が著しく減少することで核が生成される場合がほとんどである。ここで鍵となるのは、分子が電子付着の際の余剰エネルギーを、分子内の熱として散逸出来るサイズまで分子が成長すると、プラズマ中で負に帯電する確率が急増することである。このような大きな分子の生成には、通常、ラジカルが多数個寄与している。ラジカルは主として電子衝突解離で生成されるため、ラジカル密度は電子密度に比例する。従って、1個の核発生にn個のラジカルが関与しているとすると、核発生レートは、電子密度あるいは瞬時電力のn乗に比例する。このため、時間平均電力を一定に保って放電電力変調を行うと、変調度

が高いほど瞬時電力密度が高い時間帯が生じ、結果として核密度が高くなる。

ひとたび、十分な密度の核が発生すると、核生成に寄与していたラジカルは、核の成長に主として寄与するようになる。このため、新たな核生成は生じなくなり、ナノ粒子は、その表面にラジカルが堆積するCVD成長で大きくなる。ここでは、時間平均電力を一定に保って放電電力変調を行っているため、時間平均のラジカル生成量は変調度に寄らず一定である。このことは、発光強度の計測結果からも確かめられている。上で述べたように、変調度が高いと核密度が高くなる。一方、時間平均のラジカル生成量は変調度が一定のため、1つの核のCVD成長に寄与するラジカル数は、変調度が高いほど少なくなる。このため、変調度の増加にともない、ナノ粒子の密度は増加しサイズは減少することになる。ナノ粒子密度が正イオン密度に比較して高い場合は、負帯電ナノ粒子と中性ナノ粒子が共存するようになる。このばあい、ナノ粒子間の衝突による凝集成長が生じることになる。このような凝集支配成長は、核発生レートが電子密度のn乗に比例することを利用して、高密度プラズマを用いて実現出来る。

放電電力変調がナノ粒子のサイズ・密度の空間分布に及ぼす影響も調べられている。変調度の増加に伴い、サイズ・密度の空間均一性が格段に向上している。この空間均一性は、ナノ粒子のサイズ分布の狭分散化にも寄与していると考えられる。また、高い空間均一性は実用的価値がある。

プラズマ揺らぎとナノ粒子成長の相関について検討するために、パワースペクトルを用いた周波数領域での解析も行われている。図4、5、6にそれぞれ、100Hz、30%で放電電力変調した場合の、浮遊電位、Ar I 810.37nm発光強度、およびレーザー散乱光強度のパワースペクトルを示す。各スペクトルには、放電電力変調した100Hzのピークに加えて、2倍高調波のピークが存在する。レーザー散乱光強度にも、2倍の高調波ピークが存在することは、ナノ粒子がこの周波数には応答することを示している。図6で注目すべきことは、60Hzの低調波にもピークが存在することである。変調周波数を変化させた場合に、レーザー散乱光強度にのみ、基本周波数の3/5の低調波にピークがあることが確認されている。この結果は、プラズマ揺動とナノ粒子成長の間に、非線形結合が生じていることを示唆している。このような非線形結合が生じる機構について、より高度のスペクトル解析を用いた研究が進められつつある。なお、ここには示していないが無変調の場合には、これらのパワースペクトルはランダムであり、特徴的な周波数ピークは見られない。

(2) ナノ粒子成長モデル

本節では、放電電力変調時のナノ粒子成長モデルについて検討した結果を述べる。

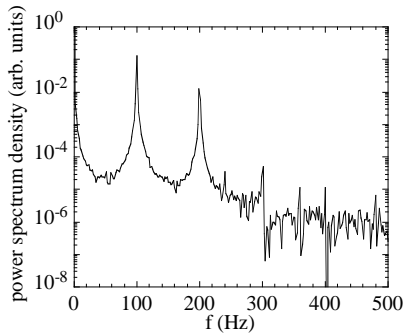


図4．浮遊電位のパワースペクトル。

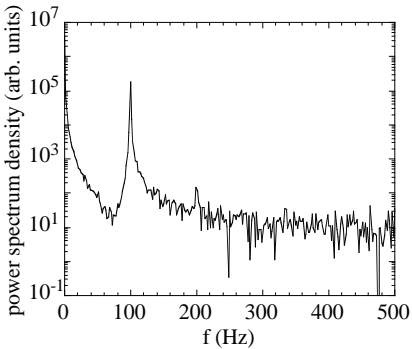


図5．Ar I 810.37nm 発光強度のパワースペクトル。

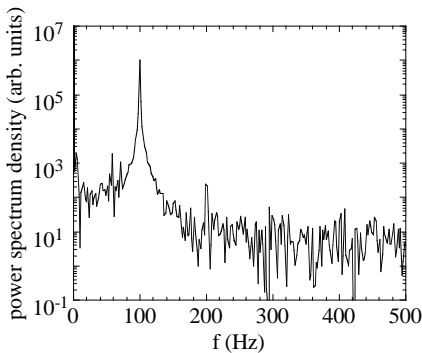


図6．ナノ粒子にレーザー散乱光強度のパワースペクトル。

核発生後のナノ粒子の成長には、ラジカルの堆積によるCVDと、ナノ粒子同士の凝集の2つのプロセスがある。CVD成長では、ナノ粒子表面へのラジカルの流入フラックスが成長レートを決定する。ラジカルの密度 n_r は

$$dn_r/dt = [\text{生成レート}] - [\text{損失レート}]$$

で表される。時間平均したArI ($\lambda = 750.4 \text{ nm}$)の発光強度は、変調度にも依存しないため、時間平均したラジカル生成レートも変調度には依存しないと考えられる。またラジカルの損失は、装置壁への拡散損失とプラズマ中に存在するナノ粒子表面への堆積損失で決まる。これらの損失は、 $n_r(A_w/\tau_w + A_p/\tau_p)$ と書くことが出来る。ここで、 A_w は $A_w = 6L_w^2$ (L_w : プラズマの特性長)であり、プラズマの表面積、 A_p はプラズマ中に存在するナノ粒子の総表面積 $A_p = 4\pi(d_p/2)^2 n_p L_w^3$ 、 τ_w 、 τ_p はラジカルの

拡散損失の特性時間とナノ粒子表面への堆積損失の特性時間であり、ラジカルの拡散係数を D とすると、 $(D\tau_w)^{1/2} = L_w$ 、 $(D\tau_p)^{1/2} = L_p$ である。 L_p はラジカルのナノ粒子への輸送の特性距離で、ここでは、ナノ粒子間距離 $L_p = n_p^{-1/3}$ とおく。定常状態 $d/dt = 0$ でのラジカル密度は、

$$n_r = 1 / (A_w/\tau_w + A_p/\tau_p) = D \{ 6 + 4\pi(d_p/2)^2 n_p^{5/3} L_w^3 \}$$

と書ける。CVD成長支配の場合、ナノ粒子成長レートはこのラジカル密度に比例する。このことを用いて、ナノ粒子成長レート n_p 依存性を計算した結果を図7に示す。この図のナノ粒子密度が高い領域では、ナノ粒子間の凝集成長でナノ粒子の成長レートが決まっている。これは、ナノ粒子密度が正イオン密度より十分高い、ある閾値を超えるとナノ粒子間の凝集が支配的になるためである。図中の丸点は、 $L_w = 0.1 \text{ m}$ の装置で得られたナノ粒子成長レートの実験値を示す。モデルと実験値の傾向は良く一致している。

図7の結果は、プラズマ中のナノ粒子密度によって、ナノ粒子密度に成長が依存しない領域、ナノ粒子密度の増加により成長が減少する領域、ナノ粒子密度の増加により成長が増加する領域に分けられることを示している。プラズマ揺らぎにより核密度が変化することを考慮すると、この結果はプラズマ揺らぎがナノ粒子成長に正帰還する場合、帰還なしの場合、負帰還する場合の3つの領域が存在することを意味している。さらに、変調がサイズ分布に及ぼす3つの効果、レーザー散乱光強度のパワースペクトルに低調波が見られることも示されている。

(3) プラズマ照射中単一微粒子のその場ラマン計測

集合平均の計測では分からない現象に肉薄する目的で、プラズマ中に存在する1個の微粒子とプラズマとの相互作用をその場観察した成果を述べる。

この目的のために、まずプラズマ中に1個の

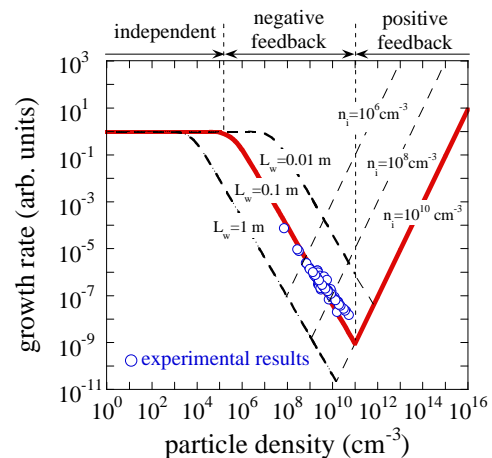


図7．ナノ粒子成長レートのナノ粒子密度 n_p 依存性。プラズマサイズの特性長 L_w がパラメータ。

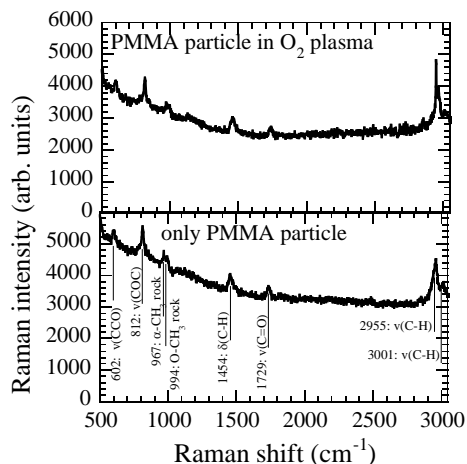


図 11 . プラズマ照射中にその場測定した単一微粒子のラマンスペクトル(上図)とプラズマ非照射時の単一微粒子のラマンスペクトル(下図)。

微粒子をレーザーピンセットで光捕捉することに初めて成功した。これにより、1 個の微粒子サイズの経時変化、プラズマ中で微粒子に作用する力、さらには微粒子が存在する領域のプラズマパラメタ等の導出が可能となっている。

次に、プラズマ照射による単一微粒子の構造変化をその場測定する目的で、プラズマ反応容器を倒立顕微鏡に組み合わせた装置に、光捕捉用レーザー、ラマン励起用レーザー(波長 632.8nm)とラマン計測用分光器を設置した。図 8 に O₂ プラズマ照射中にその場測定した単一微粒子のラマンスペクトル(上図)とプラズマ非照射時の単一微粒子のラマンスペクトル(下図)を示す。PMMA 微粒子内の結合に起因したラマンスペクトルが検出されている。プラズマ照射時間と共にこのラマンスペクトルのピークがシフトする結果が得られており、プラズマと 1 個の微粒子の相互作用におけるプロセス揺らぎの実測に成功している。

(4)まとめ

反応性プラズマ中のナノ粒子成長について、主としてプラズマとの相互作用のについてプラズマ揺らぎの影響に焦点をあてて研究を推進してきた。この研究で得られた知見を、薄膜 Si 太陽電池、量子ドット増感太陽電池、Li イオン電池、集積回路内配線用低誘電率ポーラス膜等に応用することで、他では得られないレベルの実用的成果が得られている。本研究では、プラズマ揺らぎがプラズマナノテクノロジーに与える影響について、初めて系統的な知見が得られた。これは、実用的に意味がある非常に大きなインパクトがある成果である。

プラズマを用いたナノ構造創成を再現性良く実現する方法論として、計測と制御の組み合わせによる閉ループ制御を用いる方法と自己停止性等を有する反応系を用いる方

法がある。前者は、平衡・線形プロセスでは極めて有効である。これまで述べてきた用に、プラズマプロセスは非平衡・非線形であることに特長がある。非線形性が強い系では、後者の方法論が有効である。本研究で対象としたプラズマ揺らぎがある場合のナノ粒子成長は、後者の方法の一種と見なすことが出来る。同様の方法論(方程式や考え方)は、ナノ粒子生成だけでなく、一般的にプラズマを用いたナノ構造創成において有効である。

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 80 件)

M. Shiratani, K. Koga, K. Kamataki, S. Iwashita, G. Uchida, H. Seo, and N. Itagaki, Theory for correlation between plasma fluctuation and fluctuation of nanoparticle growth in reactive plasmas, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53 巻, 2014, 10201.

Y. Kim, K. Hatozaki, Y. Hashimoto, G. Uchida, K. Kamataki, N. Itagaki, H. Seo, K. Koga, and M. Shiratani, Correlation between Volume Fraction of Silicon Clusters in Amorphous Silicon Films and Optical Emission Properties of Si and SiH, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 52, 2013, 11NA07.

K. Koga, M. Tateishi, K. Nishiyama, G. Uchida, K. Kamataki, D. Yamashita, H. Seo, N. Itagaki, M. Shiratani, N. Ashikawa, S. Muzaki, K. Nishimura, Akiko Sagara, the LHD Experimental Group, Flux Control of Carbon Nanoparticles Generated due to Interactions between Hydrogen Plasmas and Graphite Using DC-Biased Substrates, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol. 52, 2013, 11NA08.

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.*, 査読有, Vol. 228, 2013, S550.

Kunihiro Kamataki, Kazunori Koga, Giichiro Uchida, Naho Itagaki, Daisuke Yamashita, Hidefumi Matsuzaki, Masaharu Shiratani, Control of radial density profile of nano-particle produced in reactive plasma by amplitude modulation of rf discharge voltage, *Thin Solid Films*, 査読有, Vol. 523, 2012, 76.

K. Kamataki, H. Miyata, K. Koga, G. Uchida, N. Itagaki, M. Shiratani, Impacts of Amplitude Modulation of RF

Discharge Voltage on the Growth of Nanoparticles in Reactive Plasmas, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 4, 2011, 100501.

〔学会発表〕(招待講演46件,計369件)

K. Koga, Y. Morita, K. Kamataki, D. Yamashita, N. Itagaki, G. Uchida, and M. Shiratani, Coupling between radicals and nanoparticles in initial growth phase in reactive plasmas with amplitude modulation, 8th International Conference on Reactive Plasmas and 31st Symposium on Plasma Processing (招待講演), 2014年2月3日, Fukuoka International Congress Center, Japan.

M. Shiratani, K. Koga, G. Uchida, N. Itagaki, H. Seo, K. Kamataki, Nanoparticle composite plasma CVD films Fundamental and applications, The 9th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (招待講演), 2014年01月21日, Bohinj Park ECO Hotel, Slovenia. M. Shiratani, N. Itagaki, K. Matsushima, R. Shimizu, H. Seo, K. Koga, Novel metal oxinitride materials for optoelectronic applications, 2013 EMN Fall Meeting (招待講演), 2013年12月07日, Orland, Florida, USA.

M. Shiratani, Control of nanoparticle formation in reactive plasmas and its application to fabrication of green energy devices, (プレナリー講演), The 13th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE2012), 2012年9月12日, Garmisch-Partenkirchen Conference Center, Garmisch-Partenkirchen (ドイツ). M. Shiratani, K. Koga, G. Uchida, Plasma CVD of nanoparticle composite films and their applications, The 8th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE2011), (プレナリー講演), 2011年9月20日, 大連市, 大連(中国).

M. Shiratani, K. Koga, G. Uchida, H. Seo, N. Itagaki, K. Kamataki, Multi-hollow discharge plasma CVD: Si deposition, the International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG2011), (プレナリー講演), 2011年8月29日, Queen's University Belfast, Belfast (英国). M. Shiratani, K. Koga, G. Uchida, N. Itagaki, K. Kamataki, Manipulation of Nano-objects Using Plasmas for a Plasma Nano-factory, The 11th Asia Pacific Physics Conference (招待講演), 2010年11月14日, Shanghai, China.

M. Shiratani, K. Koga, Towards plasma nano-factories (招待講演), 2nd

International Conference on Advanced Plasma Technologies (iCAPT-II) with 1st International Plasma Nanoscience Symposium (iPlasmaNano-I), 2009年9月29日-10月2日, Piran, Slovenia.

〔図書〕(計0件)

〔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
<http://plasma.ed.kyushu-u.ac.jp/>

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

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: 90315127

(以下2名は平成22年度から参加)

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

鎌滝 晋礼 (KAMATAKI, Kunihiro)
九州大学・基幹教育院・助教
研究者番号: 60582658

(以下1名は平成24年度から参加)

徐 鉉雄 (SEO, Hyunwoong)
九州大学・大学院システム情報科学研究
院・助教
研究者番号: 00618499

(以下1名は平成22年度のみ参加)

板垣 奈穂 (ITAGAKI, Naho)
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: 60582658

(3) 連携研究者

なし