

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院・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学術・技術基盤構築のため、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ナノ粒子を配置制御できることを示唆する結果を得た。
- (2) ナノ粒子のサイズと密度の超高感度2次元分布計測を実現した。
- (3) ULSIの超低誘電率層間絶縁膜に適合する、高機械強度のナノ粒子含有ポーラス膜の堆積に成功した。
- (4) 基板バイアス電圧印加によるナノ粒子堆積制御を実現した
- (5) 微細構造上へのナノ粒子堆積形状制御に振幅変調パルス放電が有効であることを示した。

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 structures on substrates allow us to arrange nanoparticles on the substrates.
- (2) High sensitivity 2-dementional in-situ laser light scattering method is developed to measure size and density of nanoparticles.
- (3) Nanoparticle-composit porus films with a high Young's medullas have been successfully deposited for ultra low-k dielectrics in ULSI.
- (4) Amplitude modulated pulse discharges are effective for controlling deposition profiles 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ている。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へて、プラズマナノ工場を実現するための学術・技術基盤を構築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学術・技術基盤を構築する。具体的には、ナノブロックとしてナノ粒子を用い、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) ナノ粒子のサイズと密度の超高感度2次元その場計測法、(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) 基板バイアス電圧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、局所電位構造を用いてナノ粒子の3次元輸送を実現可能なことを示した。

(2) ナノ粒子のサイズと密度の超高感度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行に入射し、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、誘電率などを評価した。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示すとともに、堆積膜の優れた物性を明らかにした。

(4) 基板バイアス電圧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基板バイアス電圧が有効であることを示した。

(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の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。

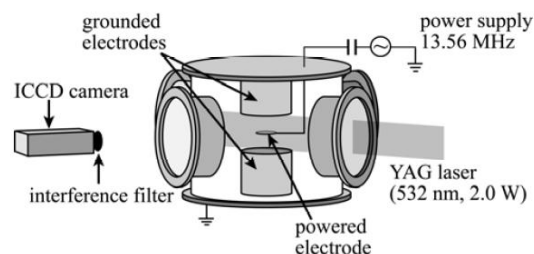


図1. 実験装置概要。

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

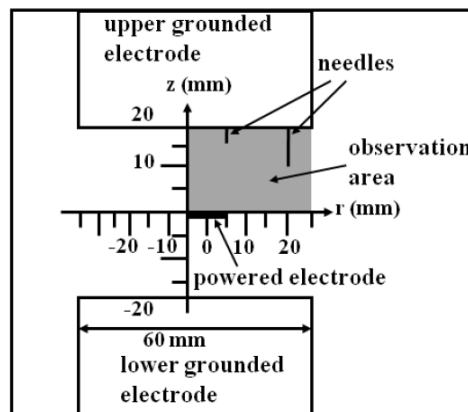


図2. レーザー散乱光計測範囲。

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**ことを示唆している。

(2) ナノ粒子のサイズと密度の2次元その場計測法の開発

研究項目(1)において、ナノ粒子のサイズと密度の2次元分布計測を行った。しかし、受光装置として感度の低いICCDカメラを用いており、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用いた2次元光子係数法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、ナノ粒子成長初期段階でナノ粒子が放電空間全

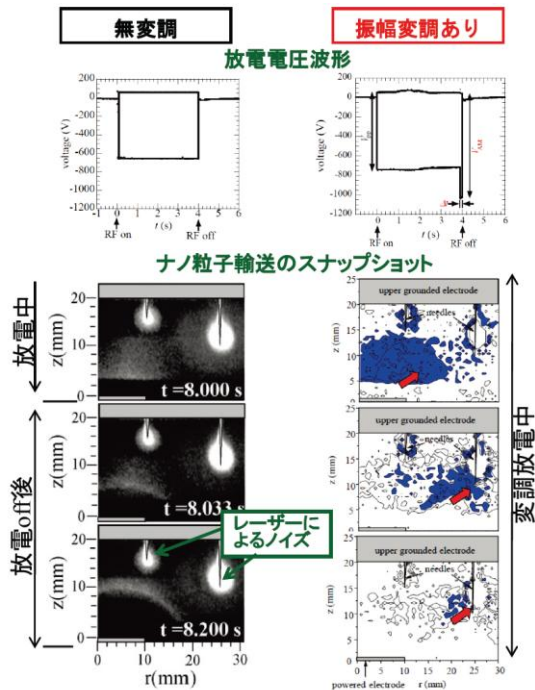


図3. 無変調と変調時の放電電圧波形と、ナノ粒子輸送のスナップショット。変調時ナノ粒子は赤い→の方向に移動している。

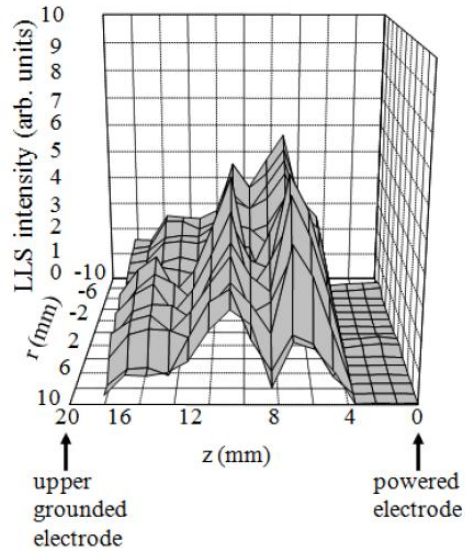


図4. 放電開始後0.1sの、レーザー散乱光強度分布。

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。

本研究で実現したナノ粒子のサイズと密度の2次元その場計測法は、世界でも類をみない超高感度計測法であり、ナノ粒子の初期成長過程を2次元で評価可能にした。

(3) 振幅変調パルス放電を用いたナノ粒子堆積膜の作製

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、

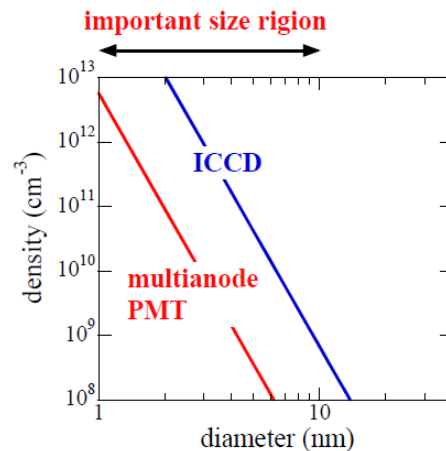


図5. 光電子増倍管とICCDカメラを用いた場合のナノ粒子検出限界。

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10G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。本研究では、ULSIの超低誘電率層間絶縁膜に適合する、高機械強度のナノ粒子含有ポーラス膜の堆積に成功した。

(4) 基板への直流バイアス電圧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。バイアス電圧を-50Vから+50Vに増加すると、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

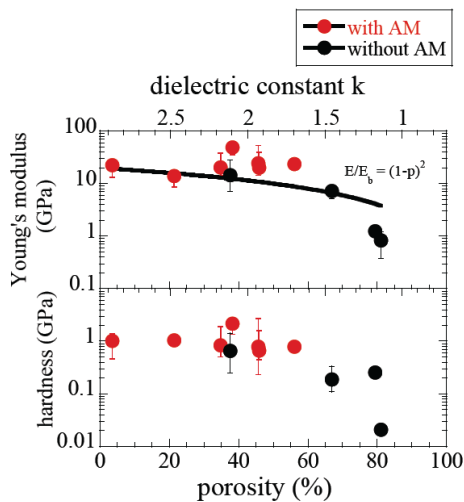


図6. ナノ粒子堆積膜の空孔率と機械的強度(ヤング率と硬度)の関係。

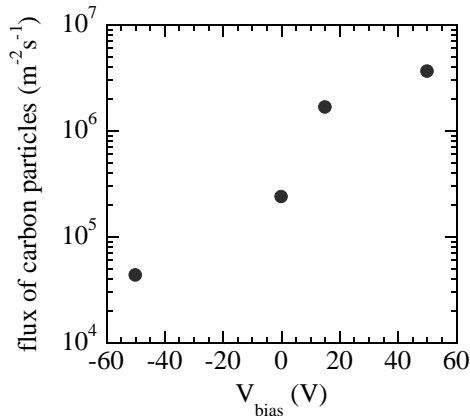


図7. ナノ粒子フラックス量の直流バイアス電圧依存性。

た。この結果は基板バイアス電圧印加が、ナノ粒子の局所輸送に有効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、振幅変調パルス放電により微細構造へのナノ粒子堆積形状制御が実現できることを示している。

図9にナノ粒子の付着確率のアスペクト比依存性を示す。変調なしの場合に比べて、振幅変調あり場合付着確率は付着確率が大きいこと、アスペクト比の増加とともに、付

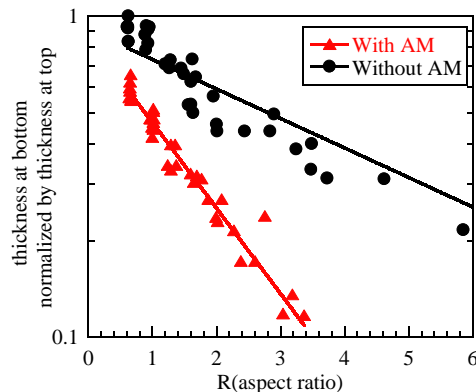


図8. トレンチ基板上面と底面の膜厚比のアスペクト比依存性。

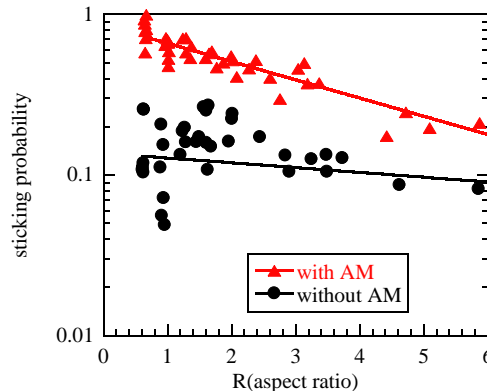


図9. ナノ粒子の付着確率のアスペクト比依存性。

着確率が減少することが分かった。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て付着係数が変化したと考えている。図8の結果に関しては、今後の検討が必要である。

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
- (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.
- (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, 700-704.
- (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, 582-586
- (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, 99-100
- (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, 127-138.
- (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.

〔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

<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 : 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