

磁気中性線放電プラズマを用いたカーボンナノチューブの作製

川尻晋平¹⁾・楊鍾煥²⁾・井上大士³⁾・成烈汶⁴⁾・大坪昌久⁵⁾・本田親久⁵⁾

Production of Carbon Nanotubes by Neutral Loop Discharge Plasma

Shinpei KAWASHIRI, Jong Hwan YANG, Daishi INOUE, Youl Moon SUNG,
Masahisa OTSUBO, Chikahisa HONDA

Abstract

Recently, the big diameter making of the wafer is rapidly advanced with the ultrafine processing technology of 0.1 μ m in the minimum in recent semiconductor manufacturing process line width in the process of the semiconductor. Then, the plasma source by which a uniform process in a large area can be done is requested. Then, the NLD (Neutral Loop Discharge) plasma was proposed. Because the NLD plasma can dynamically control impossible plasma in past plasma, a highly effective process can be done. However, it is a current state of being limited from the structure only to the etching field now. We have aimed to pioneer the NLD plasma to a new field by applying a peculiar concept of the NLD plasma to the CNT (Carbon Nanotubes) making.

Key Words :

Neutral Loop Discharge (NLD), Carbon Nanotubes (CNT)

1. はじめに

近年、半導体デバイスにおいて、ウェハの大口径化が急速に進んでいる。そのため、大面積にわたって一様なプロセスの行えるプロセス用プラズマ源が求められている。しかし、現在使用されているプラズマプロセスはマグネトロンスパッタなど、ターゲットの一部しか利用することができないため、大面積スパッタでの効率も低く、ターゲットの使用面積が少ないためその分のコストがかかってしまうなど、問題点があった。そこでこのような問題を解決するための新しいプラズマ源として、磁気中性線放電(NLD: Neutral Loop Discharge)プラズマが提案された。この NLD プラズマはその電流値やコイルの位置を変化させることによってプラズマの動的制御が可能であるため、大面積での

5) 電気電子工学科教授

一様なプロセスが期待できる。しかし、構造上の問題等により、実用されている例としては固体表面のエッチングのみと使用範囲が制限されていることが現状である。そこで、NLD プラズマの用途を拡大するために、現在最も注目を浴びている材料のひとつであるカーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes : CNT) の作製プロセスに応用できるのではないかと考えた。CNT とは 1991 年に飯島澄夫によって、グラファイトを直流アーク放電で蒸発した際の陰極堆積物の中に発見された直径数 nm~数十 nm、長さ 1 μ m 程度のグラファイトの層を丸めた円筒状の物質である。この CNT は電子放出源として高い効率を有しており、また、機械的強度にも優れているなど、多くの特徴があり、現在その研究が進められている。生産コストなどの面から、プラズマを利用した化学気相成長法であるプラズマ化学気相成長 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition : PECVD) 法がとりわけ多く利用されている。この PECVD 法のプラズマ源として NLD プラズマを用いることで、NLD プラズマの特徴である高密度で大面積で

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) システム工学専攻博士課程

3) 電気電子工学科学部生

4) 電気電子工学科助教

の様なプロセスを応用することや、生成効率の向上、低ガス圧下によるコスト面など、より効率よくCNTの作製を行えるのではないかと考えられる。我々はNLDプラズマをCNT作製プロセスに応用することによって、NLDプラズマをナノテクノロジーという新しい分野への応用を目的としている。

2. NLD プラズマの磁場変化による発光特性

磁気中性線放電(Neutral Loop Discharge : NLD)プラズマとは、真空容器の周囲に3つの磁場コイルを設置する。それぞれの磁場コイルに電流を流すことによって、磁場を発生させる。NLDプラズマを発生装置概略図の図1に示す。コイル1とコイル3に同じ向きの電流、コイル2にはその方向と逆向きの電流を流すことによって、真空容器内に連続して存在する磁束密度ゼロの位置である磁気中性線(NL)に沿って高周波電界を印加することにより発生する。コイル1、3に同一方向と値の電流を流すと単純ミラー磁界が形成され、これらのコイルの中間の平面上に、磁束密度ゼロとなるNLが環状に形成される。コイル2に流す逆向きの電流の大小に応じてNLの半径は変化する。すなわち、3つのコイルの電流値によって、NLの軸方向位置及び半径を自由に制御することが出来る。これを確認するために、それぞれの磁場コイルに流す電流の値を変化させてプラズマの発光様相を確認した。

図2の(a)、(b)、(c)に各電流値でのNLDプラズマ発光様相を示す。実験条件として、RF電源300W、ガス圧力10mTorr、で、ガスはアルゴンを使用した。条件(a)は各コイルの電流値がゼロの場合、条件(b)はコイル1に30A、コイル2に30A、コイル3に30Aと全てのコイルに同値の電流を流した。また、条件(c)はコイル1に20A、コイル2に50A、コイル3に190Aを流し、それぞれ磁場の変化によるNLの変化を確認した。条件(a)については磁場の効果がないので、チャンバーの内部に均一にアルゴンプラズマが生成されていることがわかる。次に、条件(b)においてはそれぞれのコイルに30Aの電流を流しているため、磁場の効果が現れ、ぼんやりとではあるがアンテナ半径よりも内側付近にドーナツ状に高密度なプラズマが生成されていることがわかる。条件(c)においてはそれぞれ異なった電流を流している。図からわかるように、条件(b)と同じようにアンテナよりも内側にドーナツ状

の高密度なプラズマが生成されていることがわかる。条件(b)と比較すると、ドーナツ状に強く発光している部分がはっきりとわかる。また、その半径も異なっているということがわかる。これらの結果からわかるように、それぞれのコイルに流す電流の値を変化させることによって、NLの位置を変化させ、高密度なプラズマの動的制御が可能であるということがわかる。このことから、プラズマの動的制御によって大面積でのプラズマプロセスが可能であるといえる。

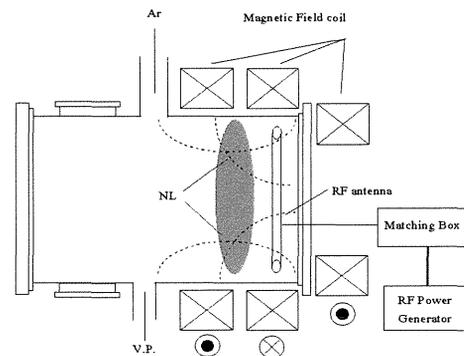
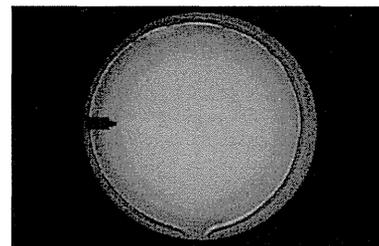
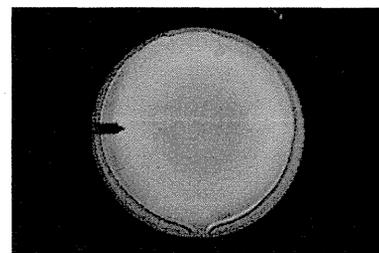


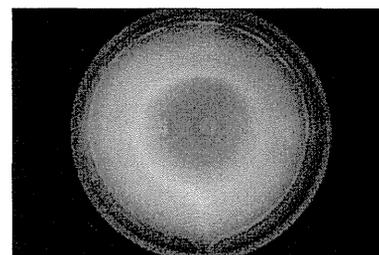
図1 NLDプラズマ発生装置概略図



条件 (a)



条件 (b)



条件 (c)

図2 NLDプラズマ発光様相

3. DC 及び誘導結合型プラズマによる CNT 作成

3. 1 PECVD 法

CVD 法とは原料となる炭素を含んだガスを真空容器内に封入し、その反応によって CNT を生成させるという方法である。主に CVD 法は熱 CVD 法と PECVD 法に分類されている。熱 CVD 法の場合、熱エネルギーのみによって原料ガスの分解を行い、反応させるという方法であるが、この方法では基板を過熱する際に 1000℃以上という高温を要する。これに対して、電子温度がイオン温度とガス温度よりも高い非平衡プラズマ状態として、反応ガスの解離を促進する方法がプラズマ化学気相成長 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD) 法である。PECVD 法は他の方法に比べて反応性に富んだ活性種 (ラジカル) を多数生成することができる。またそのラジカルの働きにより、他の方法よりも低い温度において CNT 生成することができる。プラズマ中ではプラズマが接している固体表面とプラズマ領域との間に強電場が存在するシースが形成されるため、PECVD 法による CNT や CNF 合成の場合、一本一本の CNT、CNF が電気力線に沿った方向、つまり基板表面に垂直方向に配向成長する。このような一本一本独立かつ垂直に配向した CNT、CNF は応用上極めて有効であり、また PECVD 法は大面積化にも対応できる利点も具備している。本研究では、上記のような特徴を有する PECVD 法のプラズマ源として、NLD プラズマを利用することによってさらなる CNT 生成効率の向上を目指している。NLD プラズマによる CNT 作成の前段階として、PECVD 法の基礎である DC 放電による CNT の作成、NLD プラズマの基本的な原理である誘導結合型プラズマ (Inductive Coupled Plasma: ICP) による CNT の作成を行い、各種分析装置において分析を行った。

3. 2 実験方法及び実験結果

実験装置概略を図 3 に示す。これまで NLD プラズマ発生チャンバーとして使用していたチャンバーに、棒状の基板ホルダーを挿入し、CNT 作製用チャンバーに改良した。基板ホルダーはチャンバーと完全に絶縁されており、基板ホルダーに直接電圧を印可できるような構造となっている。基板ホルダーについては、内部に電流を通すための導線および熱電対を封入しており、温度コントローラーによって外部から温度を調節する

ことができ、ホルダー表面の留め金によって Si 基板をはさみ、基板自体の温度を上げるというものである。その温度については 0℃から 700℃程度まで温度を変化させることができる。DC 放電については直流電源のみ、ICP については RF 電源及び直流電源を用いて実験を行った。それぞれの実験条件を表 1 及び表 2 に示す。ここで触媒とは、CNT の成長に不可欠なものであり、本研究では Si 基板にスパッタによって Ni 薄膜を堆積させて実験を行っている。

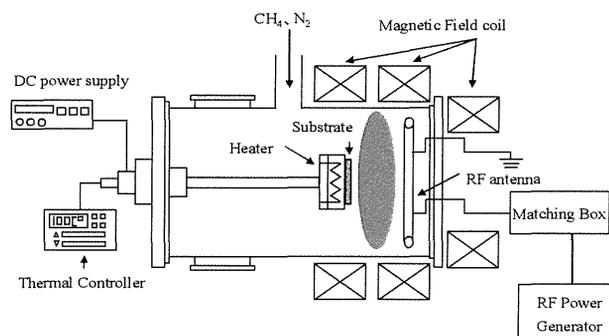


図 3 実験装置概略図

表 1 実験条件

電圧	-800V
ガス圧	0.2Torr
流量	CH ₄ : N ₂ = 50 : 50sccm
基板温度	700℃
反応時間	1 時間
触媒スパッタ時間	15 分

表 2 実験条件

電圧	-700V
RF 電源	100W
ガス圧	0.2Torr
流量	CH ₄ : N ₂ = 50 : 50sccm
基板温度	650℃
反応時間	1 時間
触媒スパッタ時間	15 分

図 4 に DC 放電及び ICP によって作成した CNT の SEM 像を示す。DC 放電による SEM 像をみると、基板に対して垂直に配向成長していることがわかる。また、直径は細いもので 30nm から太いもので 100nm 程度のカーボンナノチューブが成長している。基板から配向成長した原因として、基板ホルダーに直接電圧を印可

することによってプラズマを生成しているため、シースの電界がCNTの配向成長に大きな役割を果たしているということが考えられる。つまり、カソード上のCNTは負電荷に帯電しており、一方、シース電界はプラズマから基板への方向であるので、電界集中の大きい先端がプラズマ側へと引き上げられる。

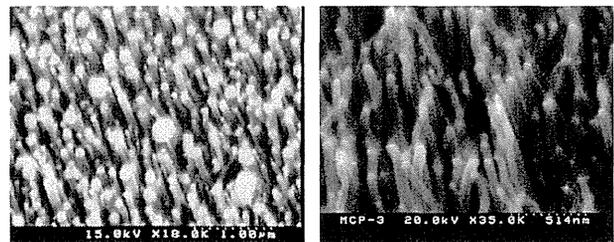
次にICP放電によるCNTのSEM像を見みると、直流放電による実験結果と同じように、基板にCNT配向成長していることがわかる。CNTの直径は太いものでも50nm程度であり、細いもので20nm程度であった。最低の直径は直流放電による結果とさほど変わらないが、最も直径の大きいものを比較すると、直流放電による結果は直径100nm程度と太いCNTが存在していたのに対し、ICPによる結果の場合、太いものでも50nm程度であった。全体的に見ると、ICPにより作成したCNTの方が、直径が小さく、細いCNTが作製できたといえる。また、直流放電によるCNT作製実験の条件では、バイアス電圧が -800V であるのに対し、ICPによる実験では -700V で実験を行っている。直流放電による結果よりも100V低い電圧でより細いCNTを作製することができた。この原因として、直流放電だけでなく、ICPでもプラズマを生成させたことによって、電子やイオン、また、ラジカルの働きがさらに促進されて、CNTの反応も促進されたのではないかと考えられる。また、温度についても直流放電による実験条件よりも 50°C 低い温度で作製することができた。

図5にそれぞれの実験方法によるCNTのTEM像を示す。TEM像からわかるように、どちらの試料においてもCNTの先端にNi金属粒子が見られる。この金属粒子のから下方に空洞が見られるため、これの結果からもCNTであるということがわかる。また、金属粒子が小さいほどCNTの直径も小さくなっていることがわかる。このことから、触媒の微粒子化はカーボンナノチューブの成長過程において大きくかかわっているということがわかる。

図6にラマン分光法による作成したCNTのスペクトル分布を示す。カーボンナノチューブは 1350cm^{-1} のDバンドと 1590cm^{-1} のGバンドにピークを持つ。結果からD、Gバンドにそれぞれピークを持っていることがわかる。このDバンドはアモルファスカーボン、Gバンドは結合しているカーボンに対するピークであるため、Dバンドのピークが低いほど結合が強く、良質のCNTであるということがいえる。それぞれの結果を見

ると、Gバンドに対してDバンドの比率が高いことがわかる。このことからどちらの実験において作成したCNTもあまり良質ではないということが言える。また、スペクトルが3つあるがそれは試料の異なった点において計測した結果であり、それぞれピークの値が異なっている。このことから、均一性という観点から見ると、あまり均一に成長していないと考えられる。

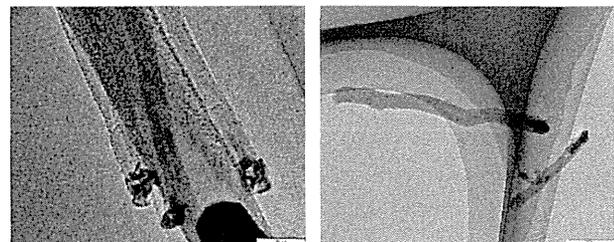
図7にそれぞれの実験におけるCNTのEDXによる分析結果を示す。結果からわかるように、CNTの成分であるCが検出されている。このことから、試料表面にカーボンが存在しているということがわかる。また、基板であるSi、触媒として使用したNi、Oのピークが見られた。Oのピークが検出されたのは、試料表面が参加されたことによるものであると考えられる。Siのピークが高いのは、EDXの計測深度に関係があると考えられる。



・DC放電の場合

・ICPの場合

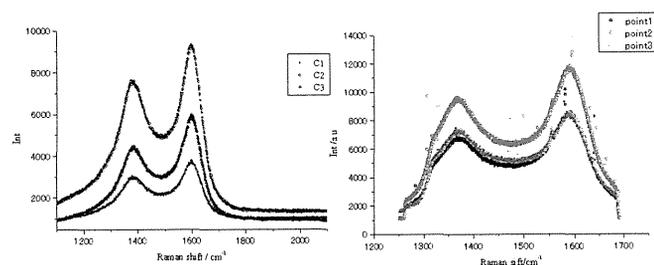
図4 各実験におけるCNTのSEM像



・DC放電の場合

・ICPの場合

図5 各実験におけるCNTのTEM



・DC放電の場合

・ICPの場合

図6 各実験におけるCNTのスペクトル分布

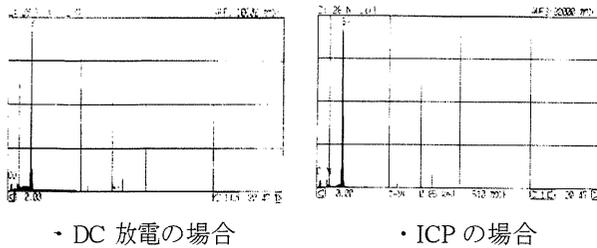


図7 各実験におけるEDX分析結果

4. NLD プラズマによるCNT作製実験

NLD プラズマによるCNT作成実験において使用する実験装置はDC放電及びICPによる実験装置とほぼ同じ装置であり、3つの磁場コイルに電流を流すことによってNLを形成し、NLDプラズマを生成することによってCNTを作成した。表3にその実験条件を示す。

表3 実験条件

電圧	-700V
RF電源	100W
ガス圧	0.02Torr
流量	CH ₄ : N ₂ = 50 : 50sccm
基板温度	650°C
反応時間	1時間
触媒スパッタ時間	15分
電流値	コイル1:20A
	コイル2:50A
	コイル3:100A

NLDプラズマの最低動作圧力は 1×10^{-4} Torrオーダーであり、その特徴として低圧力下においても高密度なプラズマを生成することができる。またNLにおいて高密度なプラズマの生成が可能であるため、それに伴い、CNTの成長に大きく起因していると考えられるラジカルの生成、運搬がNLにおいてより活性化され、CNTの成長が促進されるのではないかと考えられる。PECVD法は従来、数Torrから数十Torrという高圧力下において実験が行われるが、上記のようなNLDプラズマの特徴を生かすことによって従来よりも低圧力下においてCNT生成が可能であると考えられる。

図8に実験結果のSEM像を示す。SEM像を見ると、基板上にCNTが成長していることがわかる。CNTの直径としては、およそ30nm程度のものが多く見られた。また、直流放電、ICPと比較して、長いCNTが多く見

られた。この点から、他の実験方法よりも高アスペクト比のCNTが作成できたといえる。また直流放電による実験結果と比較して、温度及び基板バイアス電圧を下げたことでさらに直径の小さいCNTを作製することができた。これは、他のプラズマと比較して高密度なプラズマによるラジカルの生成、運搬や適度なイオン衝撃による反応の促進が原因であると考えられる。

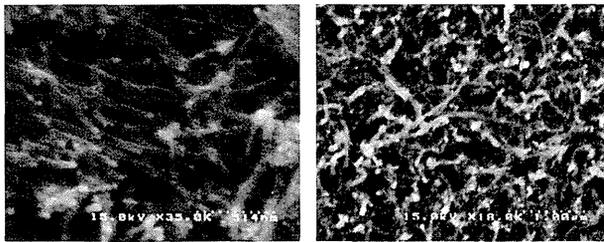
NLDプラズマによる実験結果で最も特徴的で他の結果と異なる点は、成長したCNTが基板に対して垂直に配向成長していないということである。本来、基板にバイアス電圧をかけることによってプラズマを生成し、基板とプラズマとの間にできる、基板に垂直方向に発生するシース電界の方向にCNTは成長する。今回の実験では基板にバイアス電圧をかけているものの、基板に対して配向成長していない。この原因として、NLDプラズマの特徴である低圧力を生かすために、0.02Torrと通常のCVD法の圧力の100分の1~1000分の1程度という低い圧力下で実験を行っているため、基板にバイアス電圧を印加しているが、基板上にプラズマが発生せず、NLDプラズマのみによる反応であるためだと考えられる。にもかかわらずDC放電及びICPと比較して低圧力下でのCNTの成長が見られたため、NLDプラズマの高密度なプラズマによるラジカルの生成、運搬が効率よく行われているのではないかと考えられる。

図9に実験試料のTEM像を示す。TEM像からわかるように、成長したカーボンの先端にNi金属粒子が存在しており、その下方へと空洞が見られる。このことから、このカーボンがCNTであるということがわかる。また、さらに拡大したTEM像から、カーボンが何層にも重なっていることがわかる。カーボンの結合間距離は3.2Åであり、結果を見ると、ほぼその値と一致しているため、CNTが成長しているということがわかる。

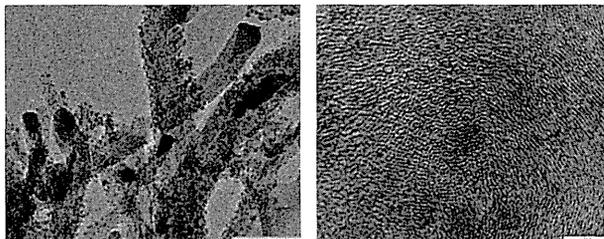
図10に実験試料のラマンスペクトルを示す。結果からわかるように、それぞれ 1350cm^{-1} と 1590cm^{-1} の値でピークをとっていることがわかる。直流放電、ICPによる結果と比較すると、それぞれふたつのピークがなだらかになっている。さらに、Gバンドと比べてDバンドの強度がかなり高い値をとっていることがわかる。Dバンドはアモルファスカーボンに対するスペクトルであるため、他の結果と比較しても、非結晶のカーボンが多くあるということがわかった。また、1つのポイントでピークの値が全く異なっている。下の2つの

ピークについては、試料表面がなにかの拍子に剥離してしまっただけの部分を含んでいるためではないかと考えられる。

図 11 に EDX による分析結果を示す。CNT の成分である C、基板である Si、表面の酸化による O の成分が検出された。C のピークが見られるため、基板表面で気相反応が起こることで C の成分が析出されているということがわかる。



・ 500nm
・ 1µm
図 8 NLD プラズマによる CNT の SEM 像



・ 20nm
・ カーボンの結合層間
図 9 NLD プラズマによる CNT の TEM 像

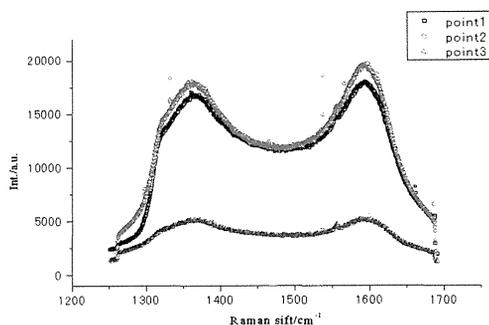


図 10 ラマンスペクトル分布

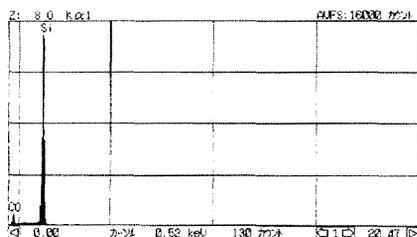


図 11 EDX による分析結果

5. まとめ

本研究において、NLD プラズマによる CNT 作製の前段階として、直流放電、ICP による CNT 作製実験を行い、それぞれの条件において CNT を作製することができた。NLD プラズマにおいては、直流放電、ICP による実験方法よりも低圧力で直径もほぼ均一で、細かい CNT を作製することができた。この原因として、圧力下においても高密度なプラズマ生成が可能であるという NLD プラズマの特徴から、CNT の成長に不可欠であると考えられている、ラジカルの生成及び基板上への運搬が低圧力下においても効率よく行われたからであると考えられる。以上の結果より、NLD プラズマを CNT 作製プロセスへの応用は可能であるということがわかった。しかしながら、NLD プラズマ及び CNT はまだ現在はっきりしていない点が多くあるため、NL での気相化学反応の促進メカニズムなど、PECVD 法において NLD プラズマを応用する際の有用な項目は、今後も更なる研究によって解明していく必要がある。

参考文献

- (1) 宮尾貴幸：「磁気中性線放電プラズマにおける粒子挙動とプラズマの構造」, 九州大学修士論文 (1998)
- (2) 林康明：「プラズマ CVD によるカーボンナノチューブの成長」, 化学工業, Vol.56, No.7, pp47-51, (2005)
- (3) 本多信一：「誘導結合 RF プラズマ CVD 法によるカーボンナノチューブ配向成長」, プラズマ・核融合学会誌, Vol.81, No.9, pp660-664, (2005)
- (4) B. N. Chapman：「プラズマプロセッシングの基礎」, 電気書院, (1985)