

研究種目：基盤研究 (A)  
 研究期間：2007 ~ 2009  
 課題番号：19204056  
 研究課題名(和文) プラズマ表面相互作用における光・ラジカル・電子照射素過程とそのシナジー効果の解明  
 研究課題名(英文) Elementary processes of photon, radical, and electron irradiation and their synergetic effects for plasma-surface interaction  
 研究代表者  
 浜口智志 (HAMAGUCHI SATOSHI)  
 大阪大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：60301826

研究成果の概要(和文)：本研究は、プラズマプロセスにおける、プラズマからの入射種と基板物質との相互作用を明らかにするとともに、そのシナジー効果(反応素過程の重ね合わせが成り立たない非線形効果、即ち、反応の相乗効果)を明らかにすることを目的に行われた。本研究においては、SiO<sub>2</sub> やポリマー等のエッチング反応において、プラズマからの紫外線照射のエッチング率に対する効果が無視できない条件があることを明らかにし、また、エッチングや堆積プロセスにおいて、水素入射によるダメージや緩和過程がプロセスの最終状態に大きな影響を与える条件も明らかにした。これらの結果により、高精度プラズマプロセスの開発における水素や紫外線の入射エネルギーとフラックスの制御指針が明らかにされた。

研究成果の概要(英文)：The goal of this research is to clarify the interactions between incoming species from the plasma and the surface material in a plasma process and their synergetic effects, i.e., nonlinear effects that cannot be accounted for by superposition of elementary reaction processes. In this study, it has been shown that, under certain conditions, effects of ultraviolet (UV) irradiation from the plasma on etching rates cannot be negligible and the conditions under which damages and relaxation processes caused by hydrogen injection affect the final states of the processed materials have been obtained. With these results, it has been clarified how energies and fluxes of hydrogen and UV irradiations need to be controlled for high-precision plasma processing.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19 年度	15,600,000	4,680,000	20,280,000
20 年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
21 年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
年度			
年度			
総計	34,000,000	10,200,000	44,200,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学

キーワード：反応性プラズマ、プラズマプロセス、膜堆積

### 1. 研究開始当初の背景

半導体デバイス製造工程等に用いられるプラズマプロセスにおいて、高い運動エネルギーを持って物質表面に入射するイオンは、プラズマから同時に照射される光・ラジカル・電子の影響により、表面物質と極めて複雑な非平衡化学反応を、物質表面から数ナノメートルの深さの層（表面ナノ反応層）に誘起する。しかし、これら物理現象の詳細やその機構は、当時ほとんど知られていなかった。

### 2. 研究の目的

上記の背景のもと、本研究では、プラズマプロセスにおける、プラズマからの入射種と基板物質との相互作用を明らかにするとともに、そのシナジー効果（反応素過程の重ね合わせが成り立たない非線形効果、即ち、反応の相乗効果）を明らかにして、高度に制御可能な新しいプラズマプロセスを構築することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、数値シミュレーションと精密に制御された多種ビーム同時照射実験を用いてプラズマを「模擬」し、高精度にシステムを制御することにより、プラズマ物質相互作用の素反応を明らかにした。

### 4. 研究成果

平成 19 年度には、新たに設置した質量分離イオンビーム・ラジカルビーム照射装置および既設の質量分離イオンビーム照射装置を用いることによって、SiO<sub>2</sub> や PMMA 等のエッチングにおけるイオン・紫外光同時照射による相乗効果の実験を行った。これらの実験により、たとえば、SiO<sub>2</sub> の CF<sub>3</sub> イオンビーム入射エッチングのイールドが紫外光の同時照射によって下がること、また、逆に PMMA のスパッタリングイールドが CF<sub>3</sub> イオンビーム・紫外光同時照射によって、イオンビーム単独照射のときにくらべて上がることを確認された。また、MgO などのイオン性結晶への質量分離低エネルギーイオン入射、および、表面帯電の影響を下げるために、イオン・電子同時入射などの実験をおこない、低エネルギー領域におけるスパッタイールドデータベースを構築した。

平成 20 年度には、Si-O-F-C-H 系の分子動力学シミュレーションに N 原子を導入し、それを用いて、窒素系薄膜の堆積シミュレーションを行う準備を進めた。一方、低誘電率層間絶縁膜、とりわけ、SiOCH のエッチングシミュレーション、および、炭素系薄膜（グラファイト・アモルファスカarbon）に対する水素入射シミュレーションの解析も行った。さらに、質量分離イオンビーム実験において、イオンビームと紫外線照射の相乗効果を、SiO<sub>2</sub> およびポリマー（PMMA）膜に対してさらに詳しく解析した。

平成 21 年度には、Si-O-F-C-H 系の分子動力学シミュレーションコードを用いて、フォトレジストを模擬した単純なポリマー PMMA へのフロロカーボンラジカル・イオンの照射シミュレーションをおこなった。これにより、プラズマとポリマーの相互作用の一般的性質を明らかにした。また、PMMA への同様なイオンビーム照射実験を行い、シミュレーション結果との比較を行った。また、シリコン基板などへの水素入射による表面ダメージの影響もマルチビーム照射実験により明らかにした。

これらの研究成果を総合すると、プラズマから物質表面へ照射されるイオン・中性ラジカル・紫外光・電子の相互作用によるエッチングや堆積プロセスへの影響が出る条件を明らかにし、また、数値シミュレーションを用いて、それらの効果の一部については、その物理的機構が明らかとなった。

このように得られた成果の国内外における位置づけとインパクトは次のとおりである。

従来のプラズマを用いたプラズマプロセス実験では、プラズマそのものを直接材料表面に照射するため、プラズマ中のイオン、中性ラジカル、光子、電子のどれが、どのような条件において、表面反応に本質的に寄与しているか明確ではなかった。本研究が、国内外の他の研究に比べてユニークな点は、イオン・中性ラジカル・紫外線の相乗効果（シナジー効果）に着目し、それを各反応の素過程の重ね合わせでは現されない現象（非線形効果）の観点から理解するところにある。更に、プラズマ表面相互作用 MD・MC シミュレーションと、平成 18 年度に設置した新しい質量分離低エネルギーイオンビーム照射実験装置を含む 2 基のイオンビーム照射装置による高精度なエネルギー分解能を持つビーム照射実験を組み合わせ、理論・実験の両面から精密に各反応素過程を解析し、その結果をもとにプラズマプロセス表面反応の本質を厳密に抽出する手法にも、本研究独自性があり、同様な手法を用いて、プラズマ表面相互作用の素反応を解析する研究グループは、世界的に見ても皆無である。

こうした得られたプラズマ相互作用に関する詳細な知見は、基礎的な研究により、ナノメートルスケールの超微細加工技術が要求される半導体プロセスやダイヤモンド結晶成長（高速デバイス応用）のプラズマプロセスの制御に必要な表面反応機構の理解に有益なばかりでなく、核融合炉第一壁からのダスト脱離制御やトリチウム蓄積等の技術開発に対しても一定の指針をあたえるものであり、その意義は極めて深いと考えている。

今後の展望としては、近い将来実用化され

ると考えられるムーアの法則を超える新しい半導体素子に対する新しいプラズマプロセス（たとえば、縦型半導体デバイスの製造に要求される特殊なエッチング技術）において重要となると予想されるプラズマ表面相互作用に関する解析や、低温大気圧プラズマによるソフトマテリアルプロセス技術におけるプラズマ表面相互作用解析等、新しい分野におけるプラズマ表面相互作用研究に、本研究で新たに得られた知見と研究手法を活用する。

#### 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 13 件）

1. Y. Murakami, S. Horiguchi, and S. Hamaguchi, “Molecular dynamics simulation of the formation of sp<sup>3</sup> hybridized bonds in hydrogenated diamond-like carbon deposition processes,” *Phys. Rev. E* **81**, 041602-1-9 (2010). 査読有.
2. S. Yoshimura, K. Ikuse, Y. Tsukazaki, M. Kiuchi, and S. Hamaguchi, “Effect of Ultraviolet Light Irradiation on Etching Process of Poly(methyl methacrylate) by Ion Beam Injections,” *J. Phys. :Conf. Series* **191** 012030 1-5 (2009). 査読有.
3. 村上泰夫, 浜口智志, 「分子動力学シミュレーションによる硬質炭素膜形成メカニズムの解析」*J. Plasma Fusion Res.* **85**, 674-679 (2009). 査読有
4. K. Ikuse, S. Yoshimura, K. Hine, M. Kiuchi, and S. Hamaguchi, “Sputtering yields of Au by low-energy noble gas ion bombardment,” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 135203-1-7 (2009). 査読有
5. 幾世和将, 吉村智, 塚崎泰裕, 木内正人, 浜口智志 CF<sub>3</sub>+イオンビームを用いたポリメタクリル酸メチル樹脂のエッチングにおける紫外光照射の効果」*J. Vac. Soc. Jpn.* **52** 127-130 (2009). 査読有
6. 浜口智志 「ドライエッチング表面解析：原子スケールアプローチ」小特集：ドライエッチングの科学と技術の新局面, プラズマ核融合学会誌 **85** 177-184 (2009). 査読有
7. Y. Murakami, S. Horiguchi, and S. Hamaguchi, “Atomic-Scale Numerical Simulations of Structural Properties in Carbon-Based Thin Film Deposition

Processes,” *Proceedings of the 19th International Symposium on Plasma Chemistry*, (ed. by A. von Keudell, J. Winter, M. Böke, V. Schlz-von der Gathen, July 26-31, 2009, Bochum, Germany) 07.05 (3pp) (2009) 査読無

8. K. Ikuse, S. Yoshimura, M. Kiuchi, K. Hine, and S. Hamaguchi, “Measurement of sticking probability and sputtering yield of Au by low-energy mass selected ion beams with a quartz crystal microbalance,” *Journal of Physics: Conference Series* **106** 012016-1-3 (2008). 査読有
9. K. Hine, S. Yoshimura, K. Ikuse, M. Kiuchi, and S. Hamaguchi, “Measurement of Au sputtering yields by Ar and He ions with a low-energy mass selected ion beam system,” *Journal of Physics: Conference Series* **106** 012019-1-3 (2008). 査読有
10. 幾世和将, 吉村智, 滝沢敏史, 唐橋一浩, 木内正人, 浜口智志 「光照射を重畳した CF<sub>3</sub> イオンビームによる SiO<sub>2</sub> エッチング率の測定」*Journal of the Vacuum Society of Japan* **51** 158-161 (2008). 査読有
11. 幾世和将, 吉村智, 滝沢敏史, 唐橋一浩, 木内正人, 浜口智志 「低エネルギー質量分離イオンビーム照射装置を用いた SiO<sub>2</sub>/Si 基板へのインジウムイオン注入」*Journal of the Vacuum Society of Japan* **51** 218-220 (2008). 査読有
12. K. Hine, S. Yoshimura, K. Ikuse, M. Kiuchi, J. Hashimoto, M. Terauchi, M. Nishitani, and S. Hamaguchi, “Experimental evaluation of MgO sputtering yields by monochromatic Ne, Kr, or Xe ion beam,” *Thin Solid Films* **517** 835-840 (2008). 査読有
13. K. Hine, S. Yoshimura, K. Ikuse, M. Kiuchi, J. Hashimoto, M. Terauchi, M. Nishitani, and S. Hamaguchi, “Measurement of Magnesium Oxide Sputtering Yields by He and Ar Ions with a Low-Energy Mass-Selected Ion Beam System,” *Jpn. J. Applied Phys.* **46** L1132-L1134 (2007). 査読有

〔学会発表〕（計 41 件）

1. 唐橋一浩, 伊藤智子, 浜口智志 「反応性イオンによる Pt, Co および PtCo エッチング反応」2010 年春季 第 57 回応用物理学関係連合講演会 2010 年 3 月 17 日 東海大学湘南キャンパス、平塚。

2. 山城昌志、浜口智志「MDシミュレーションによるプラズマ対向炭素材料のエッチング特性」日本大学生産工学部 第42回学術講演会 2009年12月5日 日本大学生産工学部津田沼キャンパス、津田沼
3. C. Thomas, K. Karahashi, and S. Hamaguchi, “Thermal desorption of hydrogen from H<sup>+</sup> irradiated Si(100) surfaces,” the 4th International Symposium on Atomic Technology (Nov. 18, 2009, Maiko Villa, Kobe).
4. Tomoko Ito, K. Karahashi, S.-Y. Kang, S. Hamaguchi “Si etching by Br<sup>+</sup> and HBr<sup>+</sup> ion irradiation,” the 4th International Symposium on Atomic Technology, (Nov. 18, 2009, Maiko Villa, Kobe).
5. Y. Tsukazaki, K. Ikuse, S. Yoshimura, M. Kiuchi, and S. Hamaguchi, “Measurement of sputtering/etching yields by CF<sub>3</sub> ion beam injection with UV light irradiation,” the 4th International Symposium on Atomic Technology (Nov. 18, 2009, Maiko Villa, Kobe).
6. Y. Murakami and S. Hamaguchi, “Effects of Hydrogen Incorporation in the Formation of Hydrogenated Diamond-like Carbon Films,” the 4th International Symposium on Atomic Technology (Nov. 18, 2009, Maiko Villa, Kobe).
7. K. Karahashi, T. Ito, Y. Matsumoto, and S. Hamaguchi, Etching mechanisms of FeCo magnetic films by chemically reactive energetic ion injections,” American Vacuum Society (AVS) 56th International Symposium & Exhibition (10 Nov, 2009, San Jose, CA, USA).
8. T. Ito, K. Karahashi, M. Fukasawa, S. Kobayashi, N. Kuboi, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi, “Effects of hydrogen bombardment during polysilicon gate etching by HBr/O<sub>2</sub> plasmas,” American Vacuum Society (AVS) 56th International Symposium & Exhibition (10 Nov, 2009, San Jose, CA, USA).
9. 吉村智、塚崎泰裕、木内正人、浜口智志 「低エネルギーイオンビーム照射装置を用いたシリカ基板へのインジウムおよびガリウムの注入」第50回真空に関する連合講演会 2009年11月4日 学習院目白キャンパス、東京。
10. 鈴木歩太、磯部倫朗、浜口智志「分子動力学シミュレーションを用いた低誘電率 SiOCH エッチング特性の解明」第9回関西コロキウム電子デバイスワークショップ 2009年10月22日 関西大学、大阪
11. S. Hamaguchi, “Molecular dynamics simulation of plasma surface interaction for low-damage processing,” the 21st International Conference on Numerical Simulation of Plasmas 2009 (08 Oct, 2009, Lisbon, Portugal).
12. 伊藤智子, 唐橋一浩, 康松潤, 浜口智志 「Cl<sup>+</sup>, Br<sup>+</sup> イオン照射による Si エッチング反応における水素の影響」2009年秋季第70回応用物理学会学術講演会 2009年9月8日 富山大学、富山
13. Y. Murakami, O. Watabe, S. Horiguchi, and S. Hamaguchi, “Atomic-Scale Numerical Simulations of Structural Properties in Carbon-Based Thin Film Deposition Processes” the 19th International Symposium on Plasma Chemistry (30 July, 2009 Ruhr University Bochum).
14. S. Hamaguchi, “New trends in modeling and simulations for plasma technologies,” Memorial Symposium for the Retirement of Professor Tachibana, “Toward the Next Generation of Plasma Science and Technology,” (30 May, 2009, Kyoto University, Kyoto).
15. S. Hamaguchi, S. Ikawa, T. Ito, K. Kitano, and A. Tani, “Atmospheric Pressure Plasmas and Their Biological Applications,” the 7th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (April 24, 2009 Chateau Liblice, Liblice, Czech Republic).
16. Y. Murakami, S. Horiguchi, and S. Hamaguchi, “Molecular dynamics simulation of carbon thin film deposition processes,” The 6th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (JSPP2008) 2008/4/21 Okinawa.
17. A. Suzuki, T. Takizawa, M. Isobe, and S. Hamaguchi, “Atomic-scale numerical simulations of SiOCH film etching processes by energetic CF<sub>3</sub> beams,” The 6th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (JSPP2008) 2008/4/21 Okinawa

〔図書〕(計1件)

浜口智志「ドライ・ウェットエッチング技術全集」(第3章第1節執筆担当) 221-237(技術情報協会: 2009).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 炭素膜の製造法  
発明者: 浜口智志、村上泰夫  
権利者: 大阪大学、キャノンアネルバ  
種類: 特願  
番号: 2008-109129  
出願年月日: 2008/4/18  
国内外の別: 国内・米国

[その他]

ホームページ等

<http://www.camt.eng.osaka-u.ac.jp/hamaguchi/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

浜口 智志 (HAMAGUCHI SATOSHI)  
大阪大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 60301826

### (2) 研究分担者

吉村 智 (YOSHIMURA SATORU)  
大阪大学・工学研究科・准教授  
研究者番号: 40294029

北野 勝久 (KITANO KATSUHISA)  
大阪大学・工学研究科・准教授  
研究者番号: 20379118

### (3) 連携研究者

鹿田 真一 (SHIKATA SHINICHI)  
独立行政法人産業技術総合研究所・ダイヤモンド研究センター・副センター長  
研究者番号: 00415689

山田 英明 (YAMADA HIDEAKI)  
独立行政法人産業技術総合研究所・ダイヤモンド研究センター・研究員  
研究者番号: 90443233