

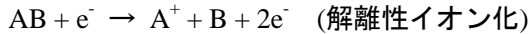
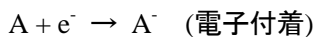
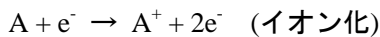
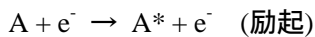
International Training Program アメリカ合衆国 テキサス大学ダラス校 派遣報告

名古屋大学工学研究科電子情報システム専攻 近藤 祐介

1. はじめに

私は、アメリカのテキサス州リチャードソンにメインキャンパスを持つ、テキサス大学ダラス校 (UTD: University of Texas at Dallas)の先進材料プロセスセンター(ICAMP: International Center for Advanced Materials Processing)にて、電子衝突による分子の励起、解離、イオン化の断面積測定に関する研究を行った。

プラズマ中で起こる反応の大部分は、以下に示すような電子が寄与する反応である。



プラズマは電界や磁界等を介してパワーを受け取ることで維持される。つまり、電子がこれら電界等によって加速されることでパワーが印加され、加速された電子がガス分子と衝突、イオン化し電子が生成されることでプラズマが生成、維持される。したがって、プラズマ中の現象を理解するためには、上記の電子衝突によって誘起される反応を理解する必要がある。

近年、プラズマプロセス技術には高い制御性が求められている。例えば、ULSI製造における絶縁膜エッチングにおいては、素子の微細化に伴い、高い加工精度、レジストとの高い選択比等のエッチング特性の向上が求められており、プラズマを高度に制御することが必要である。また、PECVD等の製膜技術においても、応用先に応じた膜特性の制御が必要であり、この特性は製膜に用いるプラズマによって制御されている。プラズマの制御は外部パラメータ(印加パワー、圧力、ガス流量等)によって、経験的に行われてきた。つまり、プラズマ生成条件を変化させながら、多くのプロセス

を行い、その結果を評価することで、目的の条件を見つけるといった試行錯誤的な条件探索がなされてきた。しかし、求められる特性が高くなるにつれ、この試行錯誤的な方法では、非常に多くの時間や費用がかかるようになってきている。そのため、プラズマ中の反応の理解し、シミュレーションによる条件探索が必要となると考えられる。

2. 研究内容

プラズマ中の反応を理解するための値として電子衝突励起(解離、イオン化)断面積が挙げられる。この断面積はパルス状の電子ビーム^[1]を用いる方法などで測定されており、多くの報告がなされている。今回、一酸化炭素(CO)の励起・解離・イオン化断面積の測定を行った。COプラズマはカーボンナノチューブやカーボンナノファイバーの合成^[2]などに用いられている。また、絶縁膜エッチングフルオロカーボンガスプラズマ中などCとOが含まれる多くのプラズマ中で生成されており、プラズマの状態に影響を与えているものと考えられる。以上のように、COの電子衝突断面積は多くのプラズマ反応の理解に重要であると考え、まずCOの電子衝突断面積を測定することとした。

図1に装置構成^[3]を示す。この装置は電子源としてICP(Inductively Coupled Plasma)を用いており、Extractorに印加した電圧により電子をビーム上に引き出し、加えて引き出した電子のエネルギーと密度を制御している。また、ICPに印加する電力によっても電子密度を制御している。引き出した電子はファラデーカップに入射し、測定される。Extractorとファラデーカップの間には測定ガスを導入してあり、加速された電子によりガス分子は励起、解離またはイオン化される。測定には発行分光法(OES)を用いており、電子ビームの中心での発光をレンズを通して、分光器で測定する。

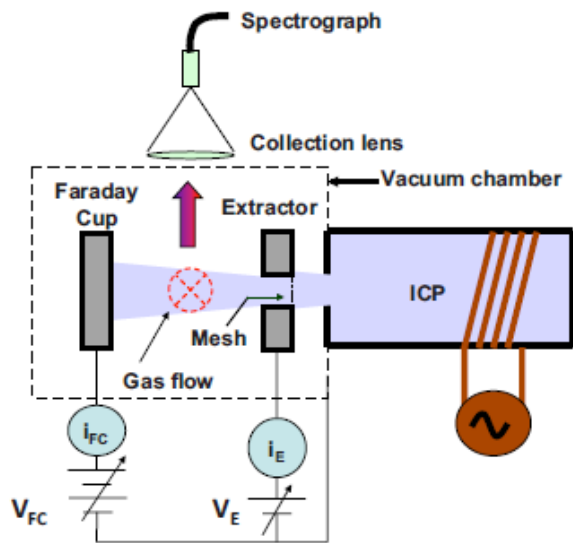


図1 測定装置構成

OESは測定が簡単であり、プロセスプラズマ中の計測に広く用いられている。プラズマに含まれる粒子Xからの発光強度 I_X は以下の式で与えられる。

$$I_X \propto n_e n_X \int_{\epsilon_{th}}^{\infty} \sigma_X(\epsilon) v(\epsilon) f_e(\epsilon) d\epsilon = k_{eX} n_e n_X$$

ここで n_e は電子密度、 n_X は基底状態にある粒子Xの密度、 $\sigma_X(\epsilon)$ は電子衝突励起による衝突断面積、 $v(\epsilon)$ は電子の速度、 $f_e(\epsilon)$ は電子エネルギーの分布関数(EEDF: Electron Energy Distribution Function)である。また、 k_{eX} は電子衝突励起の速度係数で、式からもわかるようにEEDFに強く依存する。発光強度は n_e 及び $f_e(\epsilon)$ に強く依存するため、単純な発光分光計測の結果からは n_X に関する定量的な情報は得られない。

種類の希ガスの電子衝突励起断面積($f_e(\epsilon)$:励起エネルギー)の違いからEEDFの傾向の変化を知ることができる。プラズマに希ガスAとそれよりも励起エネルギーの大きい希ガスBを少量添加する。希ガスA、Bからの発光強度 I_A 、 I_B はそれぞれ、

$$I_A \propto k_{eA} n_e n_A$$

$$I_B \propto k_{eB} n_e n_A$$

与えられる。2式の比をとると、

$$\frac{k_{eB}}{k_{eA}} = \frac{I_B/n_B}{I_A/n_A}$$

となる。電子衝突励起の速度係数は $\sigma_X(\epsilon)$ 、 $v(\epsilon)$ 、 $f_e(\epsilon)$ からなる変数であるため、EEDFの傾向が変化すると k_{eB}/k_{eA} は変化する。例えば、この比が増加を示した場合、電子のエネルギー分布は低エネルギー(希ガスの励起エネルギー)側よりも高エネルギー(気ガスBの励起エネルギー)側が増加したことを示す。

本研究において、電子衝突励起 k_{eX} の速度係数の変数である $v(\epsilon)$ 、 $f_e(\epsilon)$ は同じ電子ビームでは一定であるため、発光強度の比からプラズマ中のガス分子から各粒子への電子衝突反応断面積の比を推定できる。

まず、装置の状態を確認するためにArを導入し、その発光のExtractorに印加した電圧(電子エネルギー)依存性を測定した。毎回測定を開始する前に同傾向となることを確認している。図2に確認に用いたArの発光強度の電子エネルギー依存性を示す。確認に用いた波長は

$$426 \text{ nm} : {}^4\text{P} - {}^4\text{D}^{\circ}$$

$$477 \text{ nm} : {}^2\text{P} - {}^2\text{P}^{\circ}$$

$$481 \text{ nm} : {}^4\text{P} - {}^4\text{P}^{\circ}$$

$$488 \text{ nm} : {}^2\text{P} - {}^2\text{D}^{\circ}$$

$$675 \text{ nm} : {}^2[1/2] - {}^2[3/2]^{\circ}$$

である。

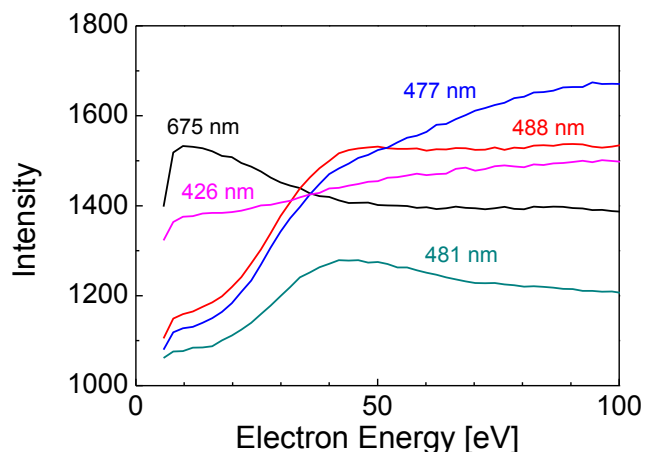


図2 Arの発光強度電子エネルギー依存性

次に CO を導入し電子ビームで励起される発光の測定を行った。図 3 に発光の例を示す。励起状態の CO、解離により生成されたと考えられる C 及び O の発光が確認された。しかし、イオン化により生成される CO⁺の発光は確認できなかった。また、解離により生成された C 同士が結合したと考えられる C₂の発光も確認されている。455 nm, 472 nm に関しては CO の励起状態か反応生成物であると考えられるが、粒子を断定出来なかった。これらの波長全てに対して電子エネルギー依存性を測定した。測定した波長の一部を図 4 に示す。示した波長は

- 360 nm : C₂ C¹Π_g → b¹Π_u
- 403 nm : CO a³Σ⁺ → a³Π
- 483 nm : CO b₁Σ⁺ → a₁Π
- 578 nm : CO⁺ A²Π → X²Σ
- 777 nm : O 3p⁵P → 3s⁵S

である。この発光強度の傾向から推測した CO の電子衝突解離断面積(CO → C + O)^[4]は、過去の報告と一致することを確認した。

本派遣中での研究成果として、発光から CO の様々な断面積の測定、推定した。この測定方法では、発光で測定可能な粒子であれば様々な粒子の断面積の推定を行えると考えられ、CO のような比較的形状が単純な粒子以外にも測定が可能であると考えられる。しかし、本期間中では、予定していた C₃F₈ などの断面積の報告が少ないガス種に関する測定は行えなかった。シミュレーションなどに活かすため、今後、より複雑な分子構造をもつガス種についても測定していく必要がある。

参考文献

- [1] W. C. Wells, et al., J. Geo. Phys. **77**, 1, (1972)
- [2] S. Mori, et al., Diamond & Related Materials, **17**, (2008)
- [3] P. L. Stephan, et al., Rev. Sci. Inst., **81**, (2010)
- [4] P. C. Cosby, J. Phys. Chem. **98**, 10, (1993)

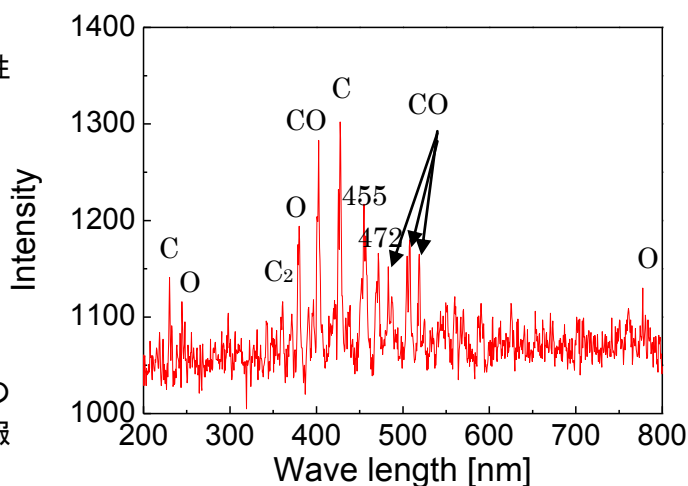


図 3 電子ビームで励起した CO の発光スペクトル

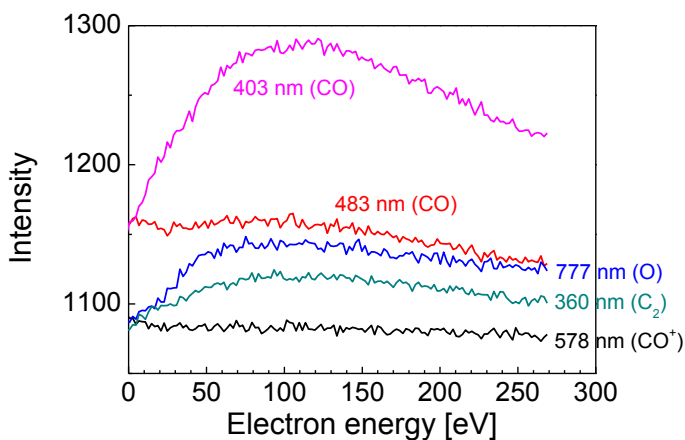


図 4 CO の発光強度電子エネルギー依存性

3. アメリカでの研究生活

私は UTD において、研究以外でも英語の勉強を行える多くの機会を得ることが出来たため、ITP が自分の力を伸ばす良い機会になったと考えています。UTD では毎週、留学生を対象とした English conversation class が開かれており、私は可能な限り参加し、英語を話す機会を多く持とうとしました。また、English conversation class で知り合った日本人とともに、UTD の学生に日本語を教えるクラスの手伝いを行い、多くの学生やダラスに住む日本人の方との交流でき、英語の勉強に加えてアメリカの文化を知る機会を持つことが出来ました。

また、UTD での研究生活を通じて感じたことは、アメリカでの研究は、ほとんどのことが学生の自主性に任されていることでした。研究室ごとに差はあるとは思いますが、ミーティングや輪講など、会議は基本自由参加であり、研究自体も先生方からサポートはしてもらえませんが、学生の自主性に大きく任されていました。この点は日本との違いを大きく感じる点でした。また、UTD では中国人留学生は非常に多いと感じ、一方、日本人留学生の圧倒的に少ないことを知りました。他大学の状況までは分かりませんが、日本人はより積極的に海外に出ていくべきであると感じました。

上記のように ITP を通じて、海外では積極性が研究を成功させる重要な要素であることが分かりました。今回の派遣で、研究においては十分な成果を出すことは出来なかったと考えていますが、日本とは違う海外での研究を知ることができ、英語に関しても十分とは言えませんが上達出来たと考えており、今後の研究生活に大きく影響する良い経験を得られました。

4. 最後に

このような機会を与えてくださった堀勝教授、関根誠教授、豊田教授、ITP 関係者の皆様に心より感謝申し上げます。また、研究面から生活面まで幅広く面倒を見てくださった Goeckner 先生をはじめとする ICAMP の皆様に心より感謝申し上げます。