

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成30年度研究進捗評価用〕

平成 27年度採択分
平成30年 3月 15日現在

多階層シミュレーションによる新規多様材料プラズマ
プロセスの量子論的理解

Quantum Theoretical Analyses of Plasma Processing for Novel
and Diverse Materials Using Multi-Scale Numerical Simulations

課題番号：15H05736

浜口 智志 (HAMAGUCHI SATOSHI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要

本研究では、量子シミュレーションを活用した多階層シミュレーションを用いて、低エネルギーイオン照射による原子層プラズマプロセスの物理機構を理解するための学術基盤を確立することを目的とする。これにより、最先端半導体プロセスやプラズマバイオプロセスの新しい学術体系の創生が可能となると期待される。

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：数値シミュレーション プラズマ物質相互作用 プラズマプロセス

1. 研究開始当初の背景

近年、プラズマを用いた表面改質は、半導体デバイス製造プロセスから、バイオ材料プロセスまで、産業界で幅広く活用されている。これらの最先端の応用プロセスでは、低い入射エネルギーや紫外光の影響下での非熱平衡化学反応が、様々な新規基板材料に対して利用され、これまでのプラズマ表面相互作用の学術体系では、理解不能な様々な現象が確認されている。こうしたデリケートな非熱平衡表面化学反応を理解するためには、量子論的解析が必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、量子シミュレーションを活用した多階層シミュレーションを用いて、低エネルギーイオン照射による原子層プラズマプロセスの物理機構を理解するための学術基盤を確立することを目的とする。これにより、ラジカルや活性酸素（ROS）による化学反応が主体となる最先端半導体プロセスやプラズマバイオプロセスの新しい学術体系の創生が可能となると期待される。

3. 研究の方法

本研究では、プラズマ照射下の半導体デバイス新規材料・バイオ材料等表面に対し、量子シミュレーションにより、その表面反応を解析し、同プロセスの表面反応物理機構を明らかにする。また、これらのデータに基づいて、古典的MDシミュレーションの原子間ポテンシャルを新規に開発し、更に、古典MDコードを、プラズマコードと量子コードと連成

する多階層シミュレーションシステムを構築する。一方、シミュレーション結果を、プラズマ実験・ビーム実験・バイオ実験の結果と比較し、シミュレーションの精度を向上させる。（図1）

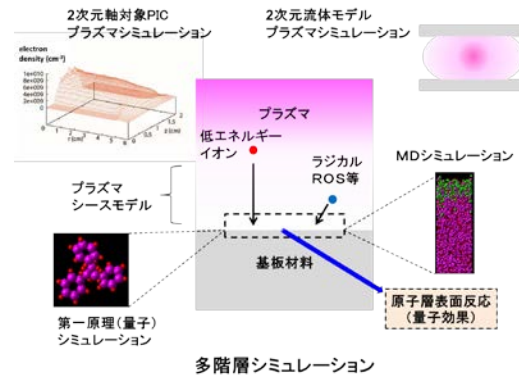


図1 本研究で構築する多階層シミュレーションシステム概念図。流体モデル以外、図中のシミュレーションコードは、全て、代表者のグループが開発している。本研究で、これらのコードを、低エネルギー表面反応プロセス用に発展させ、連成（多階層）シミュレーションを可能とする。

4. これまでの成果

本研究は、量子シミュレーション・第一原理分子動力学（MD）シミュレーション、古典的MDシミュレーション、プラズマシミュレーション（PIC・モンテカルロ）、プラズマシミュレーション（流体モデル）、実験的検証の6テーマからなる。量子シミュレーションでは、

ZnO および In_2O_3 に関して、水素イオン入射に関する詳細な数値シミュレーションを行い、金属酸化物の水酸基形成過程を解析した。また、ヘキサフルオロアセチルアセトン (hfac) の Ni および NiO における表面反応を量子シミュレーションを用いて解析し、熱的過程による Ni 原子層エッチング機構の解明を行っている。第一原理 MD シミュレーションに関しては、現在、Si 系材料を対象として、より現実的な、量子シミュレーションと古典 MD シミュレーションのハイブリッド・シミュレーション・コードの開発を行っている。古典的 MD シミュレーションに関しては、当初計画したポリスチレン上のアミノ基・カルボキシル基形成シミュレーションは順調に進んだ。また、シリコン系材料のプロロカーボン系プラズマによる原子層エッチング (ALE) プロセスの機構を明らかにするため、同プロセスのプラズマ表面相互作用を MD シミュレーションにより解析している。プラズマシミュレーションに関しては、ハンガリー科学アカデミーと協力して、PIC・モンテカルロシミュレーション・コードの開発、また、台湾の国立交通大学と協力して、流体コードの開発を行っている。また、並行して、大気圧プラズマに接する水溶液中の反応活性種の反応輸送シミュレーションコードの開発も行った。実験的検証は、質量分析イオンビーム装置および、本プロジェクトで開発した「原子層エッチング解析システム」を用いて行っている。特に、これらの実験によって、最近、次の2点が明らかになった。一つは、金属酸化物の反応性プラズマ照射によるエッチング・イールドの変化が、表面層の化学組成の変化ばかりでなく、物理的ダメージによる結晶粒界のサイズ依存性が高いことである。このため、その機構の解明には、原子レベル相互作用ばかりでなく、結晶粒界スケールのモデル解析が極めて重要である。また、この機構を用いて、不活性イオン入射を用いた原子層エッチングプロセスの提案も行っている。もう1点は、金属錯体形成による熱的原子層エッチングプロセスにおける有機系分子と金属・金属酸化物表面との相互作用に関するもので、ヘキサフルオロアセチルアセトン (hfac) 有機系高分子の Ni 表面と NiO 表面上の吸着状態の安定性が大きく異なることである。この実験結果を、現在量子シミュレーションにより解析中であり、その結果から、原子層エッチングにおけるいくつかの競合表面反応のうち、どの反応が優先して起こりやすいか、解析により予測可能となることが期待される。こうした成果は、当初の目標を超える研究の進展であり、今後、予定以上の成果が見込まれる。

5. 今後の計画

これまでの研究結果から、Si 系材料薄膜のフ

ロロカーボン系プラズマによる ALE プロセスの表面反応機構、金属酸化物薄膜の水素イオンおよび高エネルギーイオン入射ダメージによるエッチング率の増加、および、金属錯体形成による金属・金属酸化物の熱的 ALE プロセスの表面反応機構に関して、新たな知見が得られたため、これらのテーマを中心に、当初計画を前倒してして、研究を遂行する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- (1) "Effects of Hydrogen Ion Irradiation on Zinc Oxide Etch," Hu Li, Kazuhiro Karahashi, Pascal Friederich, Karin Fink, Masanaga Fukusawa, Akiko Hirata, Kazunori Nagahata, Tetsuya Tatsumi, Wolfgang Wenzel, and Satoshi Hamaguchi, *J. Vac. Sci. Tech. A* **35** (2017) 05C303 (pp9). (査読有)
- (2) "Etching yields and surface reactions of amorphous carbon by fluorocarbon ion irradiation," Kazuhiro Karahashi, Hu Li, Kentaro Yamada, Tomoko Ito, Satoshi Numazawa, Ken Machida, Kiyoshi Ishikawa, and Satoshi Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 06HB09 (pp 5). (査読有)
- (3) "Mass-selected ion beam study on etching characteristics of ZnO by methane-based plasma," Hu Li, Kazuhiro Karahashi, Masanaga Fukusawa, Kazunori Nagahata, Tetsuya Tatsumi, and Satoshi Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** (2) (2016) 021202 (6pp). (査読有)
- (4) "Correlation between dry Etching Resistance of Ta masks and the oxidation states of the surface oxide layers," Makoto Satake, Masaki Yamada, Hu Li, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, *J. Vac. Sci. Tech. B* **33**(5) (2015) 051810 (9pp). (査読有)
- (5) "Sputtering yield and surface chemical modification of tin-doped indium oxide (ITO) in hydrocarbon-based plasma etching," Hu Li, Kazuhiro Karahashi, Masanaga Fukusawa, Kazunori Nagahata, Tetsuya Tatsumi, and Satoshi Hamaguchi, *J. Vac. Sci. Tech. A* **33**(6) (2015) **33**, 060606 (5pp). (査読有)

受賞:

- (1) Hu Li, John Coburn and Harold Winters Student Award, American Vacuum Society (AVS) 62nd International Symposium & Exhibition (Nov. 10, 2016).
- (2) Satoshi Hamaguchi, Plasma Prize, AVS Plasma Science and Technology Division (Nov. 6, 2017).

ホームページ等

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