

International Training Program アメリカ テキサス大学 派遣報告

名古屋大学 工学研究科 電子情報システム専攻 鈴木俊哉

1. はじめに

2010年12月24日、日経新聞にて半導体のシステムLSI（大規模集積回路）分野で世界シェア2位と3位の東芝と韓国サムスン電子の提携が報じられ、業界に衝撃を与えました。半導体業界は、作っても製造コストが回収できない、NRE（Non-Recurring Engineering）の問題に直面しており、今後は世界規模での業界再編が行われていくと考えられます。研究段階でも、計測装置等の実験機器はより複雑化しコストが膨らんでいるため、産業界に先立ち、国境をまたいだ協力や役割分担が進んでいます。

そのような国際化の動向の中では、日本は他国に比べ遅れをとっているように感じられます。最先端の学会及び論文は、ほとんどが英語で行われているにもかかわらず、日本の英語の能力は依然として低いままです。また、留学学生に関しても、日本人は割合の少なさが際立っています。日本はこれまでの資本と技術の蓄積を礎に業界をリードし続けていくためにも、世界の動向と自国の位置づけに常に気を配り、海外にも目を向ける必要があると考え、本研究派遣を希望いたしました。

2. 派遣先の大学に関して

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)の材料プロセス研究機関(ICAMP: International Center for Advanced Materials Processing)にて共同研究を行いました。

UTDは、1961年に世界的な半導体の開発・製造企業、テキサスインスツルメンツ(Texas Instruments)の研究機関の一部として設立され、現在、2009年に大学開校40周年、また、学部一年生を受け入れ始めてから20周年記念と若

い大学です。しかしながら、USニュース&ワールド・レポート誌の2011年版最良のカレッジで、第1層(Tier-1)にランク付けされるなど、米国でも屈指の研究型大学として評価されています。特に近年の発展は目覚しく、2010年8月における研究費は8500万ドルと、過去4年間で60%以上増えており、今後も世界最先端の研究をリードする大学の一つであるといえます。

3. 研究内容

(1) 計測実験について

派遣先では、医療応用等のパリレン樹脂コーティングが期待される、「 $2\text{ClpX}(\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl})$ プラズマの気相及び表面反応の一般モデル構築」に関する研究を行いました。

一般的に、パリレン樹脂は他のポリマー膜(エポキシ、シリコン、ウレタン)に比べ、すべての項目ですぐれたバリア性を示す(極薄・耐水性・耐薬品性・ガス不透過性・電気絶縁性・耐熱性)ため、医療、エレクトロニクス、車や航空産業など幅広く用いられています^[1]。

現在、パラキシリレン樹脂のコーティングには、 650°C から 700°C の分解炉にて熱分解し、その反応性に富むモノマーガスを常温・真空中に導入して行われています。常温の物体表面に接したところで重合してポリマー膜を形成するパラキシレンの化学的特性を利用し、表面をポリマー化することにより、形状いかにかわらず均一なピンホールフリーの薄膜が形成可能です^[2]。

しかしながら、非常に薄い膜を必要とする医療応用などの場合、膜は薄くなるに従いもろく、はがれやすくなってしまいうため、高い結合強度や吸着強度が必要となります。そこで昨今、化学結合性の強い、一層はがれにくい膜が成膜可能なプラズマを用いたパラキシリレン樹脂の

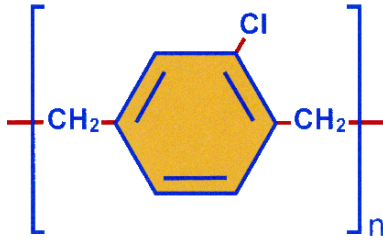


図1 パリレンC

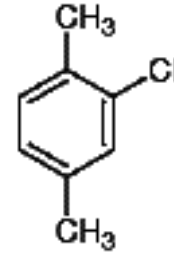


図2 2クロロパラキシレン(C₈H₉Cl)

コーティングが注目されています。本研究ではパラキシリレン樹脂の中でも高い特性を示す、図1のようなパリレンCに焦点を当てました。

パリレンCは、図2に示すような、2ClpX (C₈H₉Cl:2クロロパラキシレン)プラズマを用います。電極間に高い電力を印加することによりプラズマすなわち活性種を生成し、下部電極に設置した基板に成膜を行います。その際、印加する電力が高いほど、より吸着係数が高く、化学結合性の強い膜ができ、低いほど機能性に優れた膜が成膜されることがわかっています。このように、プラズマの状態は膜の性質に大きく影響するため、膜の性質を制御するためにはプラズマ状態、すなわちプラズマ内部での反応素過程を理解する必要があります。

そこで、本研究の目的を、「2ClpXプラズマの気相及び表面反応の一般モデル構築」としました。定常状態における包括的な粒子バランス及びパワーバランスを計算することにより、電子温度やプラズマ内部の粒子個々の密度など、プラズマにおける重要なパラメータを計算することができます^[4]。

気相中における粒子*i*の粒子バランスは、チャンバーへの流入量、チャンバーからの流出量、気相における粒子の生成、壁表面でも粒子の生成のつり合いからなり、一般的に以下のように近似することができます。

$$0 = \frac{Q_{f,i}}{V k_B T_0} - \frac{S_p}{V} n_i + \sum_{j=1}^{n_{r,gas}} R_{i,j}^{gas} + \sum_{k=1}^{n_{r,surf}} R_{i,k}^{surf} \quad (1)$$

壁表面における粒子*m*の粒子バランスは、表面での粒子の生成のつり合いからなり、同様にして以下のように近似できます。

$$0 = \sum_{k=1}^{n_{r,surf}} R_{m,k}^{surf} \quad (2)$$

また、パワーバランスは、電子やイオンにおけるパワーの吸収、電子衝突反応におけるエネルギーロス、壁へのエネルギーの流出、ガスのポテンシャルエネルギーのつり合いからなり、以下のようにして近似できます。

$$0 = \frac{P_{abs}}{V} + \sum_{j=1}^{n_{r,gas}} R_{e,j}^{gas} \varepsilon_{loss,j} + \sum_{k=1}^{n_{r,surf}} R_{c,k}^{surf} (\varepsilon_{ion,w} + \varepsilon_{ion,w}) + \frac{S_p}{V} \frac{3}{2} \left(n_e k_B T_e + \sum_{c=1}^{n_c} n_{+,c} k_B T_{ion} \right) \quad (3)$$

これらの等式において、反応速度定数*R*は粒子個々における固有の関数となりますが、多くの粒子において報告がありません。そこで、モデルを構築するためには主要な反応素過程の反応速度定数を計測し、計算する必要があります。

実験は、プラズマチャンバーの規格の一つとして用いられている GEC Cell (The Gaseous Electronics Conference RF Reference Cell) を用いました(図3)^[5]。

本装置特有の特徴としては、内部パラメータ計測用として、FT-IR、OESが直に取り付けられています。また、パラキシレンが堆積しないように、側壁は60°Cに加熱してあります。実験前の準備として、O₂に、CF₄を添加し、クリーニングを行いました。O₂プラズマに少量のCF₄を添加することにより、CF膜の除去を促進させることができます。このクリーニング処理ののち、基板を下部電極に設置し、ClpXプラズマを用いて成膜を行いました。この成膜条件下において、主要

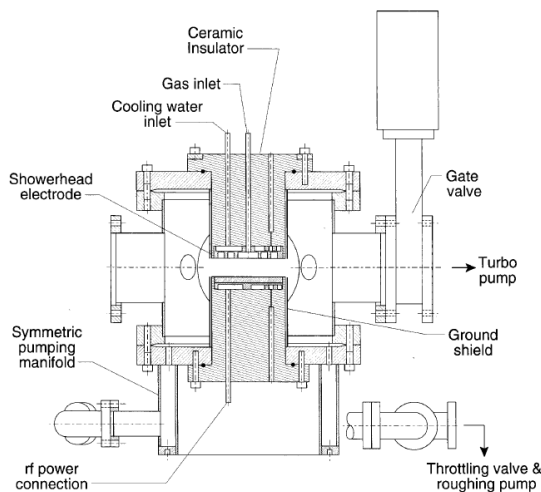


図3 GEC cell 装置図

な反応素過程を調べるため、フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR) 及び、発光分光分析装置 (Optical Emission Spectrometer: OES) による計測を行いました。赤外線を分子に照射すると、分子を構成している原子間の振動エネルギーに相当する赤外線を吸収します。この吸収度合いを調べることによって化合物の構造推定や定量を行うのが FT-IR であり、主に解離反応を観測することができます。FT-IR では、HCl、メタン、アセチレンの強いピークが観測されました。また、OES は、プラズマから放射された光を回折格子によって元素特有のスペクトル線に分離し、定性・定量を行う装置であり、主に励起反応を観測することができます。OES からは、Cl₂、H₂、HCl、CH の強いピークが観測されました。これらの結果をもとに 30 件以上の過去の文献から主要な反応素過程であると考えられる反応のリストを作成しました。

(2) シミュレーションについて

本研究で作成したコードは大きく分けて二つの部分に分けられます。前半が、反応速度定数を粒子衝突断面積から計算する工程、後半が反応速度定数をフィッティングし、数式化する工程です。

反応速度定数は、衝突粒子の衝突断面積と粒子の速度の積の総和で表されます^[3]。しかしな

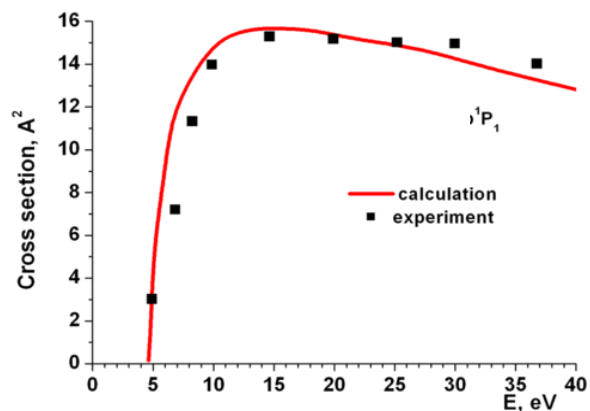


図4 衝突断面積のエネルギー依存性

がら、衝突断面積は図4のように、粒子のエネルギーに依存して大きく変化します。これは、粒子の量子効果に起因しており、粒子ごとに違う値となります。これまで、さまざまな粒子における衝突断面積が数多く報告されています。そのため衝突断面積の報告のある粒子は、過去の報告から、反応速度定数を計算することができます。

基本的に粒子の速度分布は温度に依存して図5のようにマクスウェル分布となるため、以下のように変換できます。

$$K(T) = \langle \sigma(v)v \rangle_V = \int \sigma(v)vf(v) d^3v$$

$$= \int_0^\infty \sigma(v)v4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \quad (4)$$

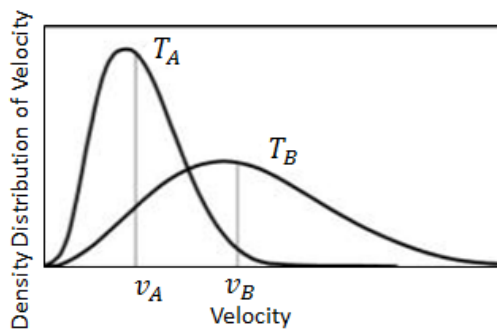


図5 粒子速度分布の温度依存性

一般的に観測するのはエネルギーです。速度とエネルギーの関係式、温度とエネルギーの関係式より、最終的に以下のように変換することができます。

$$K(T_e) = \left(\frac{m}{2\pi T_{eq}}\right)^{\frac{3}{2}} 8\pi \left(\frac{1}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \sigma E \exp\left(-\frac{E}{T_{eq}}\right) dv \quad (5)$$

この式より、それぞれの温度において、衝突断面積から反応速度定数を計算しました。ここで、反応速度定数は一般的に以下のような関数で近似できることが知られています^[4]。

$$K(T_e) = aT_e^b \exp\left(\frac{c}{T_e}\right) \quad (6)$$

この関数とデータの差が最少となるようにフィッティングを行いました。プログラムの動作確認として、反応速度定数の報告がある反応において、数式の計算を衝突断面積から行い、報告データと非常に近い値が得られることを確認しました。しかしながら、2ClpX プラズマの気相及び表面反応の一般モデルの構築には、まだ報告のない衝突断面積が多く、今後実験を通して計測していく必要があります。

本研究成果として、衝突断面積から反応速度定数を求めるプログラムを作り上げました。また、FT-IR、OES の実計測をもとに、主要な反応を特定し、それらの一部の反応速度係数を、過去の衝突断面積の文献からの計算に成功しました。

4. 米国での研究生活を通して

私がアメリカの研究室で生活して、特に印象的だったのは、2点です。

まず一つ目に驚いたことは、研究を進めていくうえで、ほとんどのことが学生に任されているという点です。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、研究自体も進んでさえいれば、大学にきてもいいし、こなくていいと、学生の自主性に大きく任されていました。そのかわり、留年しても知らないよといったような、いい意味での自己責任の雰囲気があり、学生はむしろ一生懸命研究に励んでいるような雰囲気でした。1~2年の学部生が自主的に参加してい

る学生も多く見られました。アメリカの大学では、先生に希望すれば学部生でも研究に参加することができ、席も割り当てられます。このように、日本の学生に対しアメリカの学生は自主性が高く、またその自主性が活かされるシステムもしっかりと出来上がっているように感じられました。

2つ目は、韓国人、中国人留学生の多さであり、日本人留学生の圧倒的な少なさでした。プラズマ科学応用研究室のある工学系のビルの中では様々な学生と顔を合わせましたが、韓国人、中国人は数十人とどこでも見かけることができましたのですが、日本の学生はたった一人しか見かけることができませんでした。これまで、日本は圧倒的な経済力と技術力を背景に世界をリードしてきたため、日本のスタンダードが世界でも通用してきました。しかしながら、すでに直面している国際社会の中では日本の影響力は弱まり、研究面においても常識が通用しない場面に接することも増えると考えられます。そのような国際社会の中でも、リーダーとして先見の明を持ち、いいものはどんどん取り込んでいくためにも日本の学生は海外に積極的に出て、多くを学んでいくべきだと思います。

5. 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 Overzet 先生、Goeckner 先生をはじめとする ICAMP の皆様により感謝申し上げます。

参考

- [1] 日本パaryレン合同会社 <http://www.parylene.co.jp/>
- [2] KISCO 株式会社 <http://www.kisco-net.co.jp/dix/index.html>
- [3] Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, Michael A. Liberman and Allan J. Lichtenberg
- [4] G Kokkoris, A Goodyear, M Cooke and E Gogolides, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 195211 (2008)
- [5] J. K. Olthoff, K. E. Greenberg, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **100**, (1995) 327-339