



Title	Plasma-Induced Surface Modification and Etching Characteristics of Metal Compounds for Semiconductor Device Fabrication
Author(s)	Kang, Ho Jun
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/103219">https://hdl.handle.net/11094/103219</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## Abstract of Thesis

Name ( KANG HO JUN )

## Title

Plasma-Induced Surface Modification and Etching Characteristics of Metal Compounds for Semiconductor Device Fabrication  
(半導体デバイス製造のための金属化合物プラズマ表面改質及びエッチング特性)

## Abstract of Thesis

In the last decade, the semiconductor industry has seen enormous strides in micro and nano fabrication of electronic devices. The continual scaling down of device dimensions has led to critical demands for precise etching and surface modification technologies, particularly for metal compounds used in semiconductor device fabrication. Plasma-induced etching processes are essential, providing high selectivity and precise material removal, which are essential for the manufacturing of high-performance and miniaturized semiconductor devices.

This dissertation investigates the etching characteristics and plasma-induced surface modifications of several types of metal compounds, including aluminum oxide resistive film, yttrium oxide coating conditioning, tungsten and its compounds, and the additive  $WF_6$  gas in high-aspect-ratio (HAR) etching. The etching reactions that specific ion species cause to substrate surfaces have been investigated utilizing a mass-selected ion beam system under ultra-high vacuum (UHV) conditions. This system enables a detailed analysis of the interactions between specific ions with desired energy and material surfaces, which providing insights into the fundamental etching mechanisms.

Etching behaviors of tungsten and its compounds is investigated when exposed to  $CF_3^+$  and  $Ar^+$  ion bombardment at energies from 500 and 4000 electron volts. Tungsten silicide was discovered to be a promising option for metal hard masks due to its excellent resistance to chemicals and lower etching yields as compared to pure tungsten. Under specific circumstances, tungsten oxide exhibited decreased tungsten consumption and effective material removal, which is beneficial for processes needing rapid material removal.

Molecular dynamics simulations using  $CF_3^+$  and  $WF_5^+$  ions were used for investigating the HAR etching of  $SiO_2$  nanoholes with  $WF_6$  additive gas. By forming protective layers on the sidewalls of the nanoholes, the addition of ions containing tungsten affected the etching process. Tungsten accumulation along the sidewalls enhanced the etched features' stability and mitigated possible damage at higher ion energies. The finding is important for the creation of advanced etching methods that can precisely control the fabrication of HAR features.

The interaction of yttrium oxide coatings with halogen plasma species was examined as well. Yttrium oxide, utilized as a liner material in plasma etching equipment due to its outstanding resistance to plasma damage, was found to maintain its integrity when exposed to radicals and energetic fluorine ions. Stable plasma conditions during semiconductor processing were maintained by the yttrium oxyfluoride formed on the surface, which safeguarded the underlying material.

Finally, the effects of exposure to halogen ions, specifically chlorine and fluorine, on the etching characteristics of aluminum oxide was investigated. Aluminum oxide exhibited remarkable resistance to energetic fluorine ions. The increased etching rate due to chlorine ions that enhancing the etching process by formation of volatile aluminum chloride. These findings are essential for selecting materials that capable of resisting harsh plasma conditions, particularly in devices like capacitance manometers that gauge pressure in process chambers.

This dissertation enhances understanding of fundamental surface reactions involved in plasma-induced etching processes of metal compounds. This study enhances fabrication processes and aids the continuous advancement of the semiconductor sector by elucidating etching mechanisms and surface interactions under varying plasma conditions.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( KANG HO JUN )	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主査 准教授 吉村 智 副査 教授 神原 淳 副査 教授 佐野 智一 副査 准教授 萩野 陽輔

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、複数の金属および金属化合物面とフッ素系プラズマとの相互作用、および、金属原子含有気体から生成されたプラズマとシリコン系材料表面との相互作用の表面化学反応機構を解明し、エッチングプロセスにおける金属元素の役割を明確化することを目的としたものである。実際のプラズマと物質表面との相互作用は極めて複雑であるため、本論文の著者は、プラズマから物質表面に入射される多様な入射種の中で、最もエッチングプロセスに対する影響が強い高エネルギーイオンに着目して、超高真空環境下における質量分離型イオンビーム照射実験を行った。また、著者は、自ら開発した原子間相互作用力場を活用した分子動力学 (MD) シミュレーションも並行して行い、イオンビーム実験の結果を理論的に解析した。本論文で用いられたイオンビーム実験、および、MDシミュレーションの手法について、第2章で詳しい説明がなされている。

第3章では、質量分離イオンビーム実験を用いて、具体的に、タンゲステンおよびその化合物に関して、 $CF_3^+$ および $Ar^+$ イオン照射を行い、500～4000 eV入射エネルギーにおけるエッチング反応を実験的に明らかにした。金属タンゲステン、ケイ化タンゲステン (タンゲステンシリサイド)、酸化タンゲステンは、いずれも、高アスペクト比 (HAR) エッチングに用いられるマスク材料の候補物質であるが、これらの物質のエッチング耐性が詳細に解析されている。

第4章では、六フッ化タンゲステン ( $WF_6$ ) 添加ガスを利用した際のHARエッチングプロセスを想定し、MDシミュレーションを用いて、 $CF_3^+$ 及び $WF_5^+$ イオン照射による酸化シリコン ( $SiO_2$ ) ナノホールのエッチング機構を解析した。第3章で明らかにされたように、タンゲステン (W) はエッチング耐性が高い。本研究により、 $WF_5^+$ イオン照射が、エッチング中のホール側壁にW保護層を形成し、エッチング形状の制御に顕著な影響を与えることが明らかとなった。

論文の第5章および6章では、イットリア (酸化イットリウム) およびアルミナ (酸化アルミニウム) が、フッ素系プラズマに暴露された際の、表面のフッ化現象を実験的に解析した。これらの物質は、プラズマエッチング装置の内壁を保護するコーティング材料として幅広く用いられており、プラズマ暴露時のその表面改質にかかる化学反応機構を本論文は明らかにした。

以上のように、本論文は、これまであまり注目されてこなかった金属および金属化合物のフッ素系プラズマによるエッチング、および、表面改質に着目し、半導体プロセスで幅広く用いられる金属・金属化合物に対して、それらの表面化学反応機構を、イオンビーム実験と数値シミュレーションにより明らかにしたという点で、極めて意義深い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。