

Title	Clarification of Nano-meter-scale Surface-layer Reaction Mechanisms in Plasma Etching Processes
Author(s)	伊藤, 智子
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59923
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	伊藤智子
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第26207号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学位論文名	Clarification of Nano-meter-scale Surface-layer Reaction Mechanisms in Plasma Etching Processes (プラズマエッチングにおけるナノメートル表面層反応機構の解明)
論文審査委員	(主査) 教授 浜口 智志 (副査) 教授 平田 好則 教授 藤原 康文

論文内容の要旨

本研究は、近年の半導体デバイスの微細化の要求から、半導体デバイス製造プロセスのうちの一工程であるプラズマエッチングプロセスの技術開発を目的として行われているものである。本研究では、マルチビーム装置を用いてプラズマ固体表面反応を実験的にシミュレートし、個々の活性種と固体表面との反応を定量的に評価することで、プラズマ固体表面反応の素過程の解明を行った。博士論文は、以下の9章から構成されており、第1章は、緒言であり、本研究の背景およびプラズマエッチングにおける問題点を指摘し、本研究の目的を記述した。

第2章では、本研究で使用するマルチビーム装置等の実験装置および実験方法について述べた。

第3章では、代表的な半導体材料であるSi, SiO₂, SiNに対して、ハロゲンイオン(F⁺, Cl⁺, Br⁺)ビーム照射を行い、エッチングイールド測定および生成物測定を行うことで、ハロゲンイオンと固体表面反応の評価を行なった。ハロゲンイオンビーム照射によるエッチングイールド測定から、イオン種および入射エネルギーにより、イールドおよび閾値エネルギーが異なること、そして試料材料によっても閾値エネルギーが異なることが明らかとなった。

第4章では、フロロカーボンイオンと試料表面の反応の解明を目的とし、特に入射種に水素原子含まれていることで、エッチング反応にどのような影響を与えるかを明らかにした。水素を含んだフロロカーボンイオン(CH₂F⁺, CHF₂⁺)をSi, SiO₂, SiN試料に照射し、エッチングイールド特性およびXPSによる表面分析を行った結果、入射イオンに含まれる水素原子は、エッチング反応を律速するa-CF膜の生成に影響を及ぼしており、膜生成初期段階ではa-CF膜生成を抑制するという役割を、a-CF膜が十分に成長した後においては、a-CF膜の組成を変化

させる役割を果たすということが明らかとなった。

第5章では、HBrプラズマ中に含まれていると考えられる活性種としてHBr⁺イオン、H⁺イオン、およびHラジカルを挙げ、それぞれイオンビーム照射実験を行い、エッチングイールドおよび反応生成物測定を行った。前章で述べたBr⁺イオンビームの照射結果と比較し、HBrプラズマエッチング中の水素の効果について評価を行った。各種条件でイールド測定を行ったが、Br⁺イオンのエッチングイールドとの明確な違いが表れなかった。今回の実験では、ハロゲンイオンとSiエッチング反応における水素の効果を確認することはできなかった。

第6章では、ハロゲンプラズマエッチングの際に生じるSiを含んだエッチング生成物(SiCl_x, SiF_x)と試料表面(Si)の反応に注目した。SiCl_x⁺, SiF_x⁺をSiに照射しエッチングイールド測定およびビーム照射時に表面から脱離してくる生成物測定を行うことで、エッチング生成物とSi表面の反応の評価を行ない、入射種に含まれるエッチングに寄与する原子(ハロゲン)およびデポジションに寄与する原子(Si)の割合で、エッチング/デポジションが決定することが明らかとなった。

第7章では、プラズマエッチングにおいて、斜入射イオンが側壁等の試料表面に及ぼすダメージの評価を、TEM観測を用いて行なった。その結果、H⁺イオンの場合、試料奥深くにまでダメージ層が形成されること、さらに、ダメージ層の厚さに入射角度依存性がないことを明らかにした。

第8章では、HBr/O₂プラズマを用いたゲート電極エッチングの際に生じるダメージ層(酸化層)の形成メカニズムの解明を目的としており、イオンビームおよびラジカルビーム同時照射実験を行い、高効率ラザフォード後方散乱分光法を用いて形成された酸化層の評価を行ない、酸化膜形成機構の解明を行った。その結果、H⁺イオンの入射エネルギーにSiダメージ層の厚さが依存することが明らかとなった。また、OラジカルとH⁺イオンを同時照射した時のみ酸化層がより厚く生成されていることから、H⁺イオンによりSi結晶への酸素原子の拡散を確認することができた。

第9章は結言であり、本研究で得られた結果について総括を行った。

論文審査の結果の要旨

本論文は、半導体デバイス製造プロセスのうち、最先端の微細化技術の要となるプラズマエッチングプロセス技術開発に貢献することを念頭におき、プラズマ表面相互作用の物理的・化学的基礎過程を理解することを目的として行われた学術的研究成果をまとめたものである。本研究では、マルチビーム装置を用いてプラズマ固体表面反応を実験的にシミュレートし、個々の活性種と固体表面との反応を定量的に評価することで、プラズマ固体表面反応の素過程の解明を行った。

本論文は、9章から構成されており、第1章は緒言、第2章では、実験装置と手法が議論されている。第3章では、代表的な半導体材料であるSi, SiO₂, SiNに対して、ハロゲンイオン(F⁺, Cl⁺, Br⁺)ビームと固体との表面反応の評価が行われている。第4章では、フロロカーボンイオンと半導体材料表面相互作用の解明を目的に、入射種中の水素原子の役割について論じられ、入射イオン中の水素原子は、エッチング反応を律速するa-CF膜の生成に影響を及ぼしており、膜生成初期段階ではa-CF膜生成を抑制するという役割を、a-CF膜が十分に成長した後においては、a-CF膜の組成を変化させる役割を果たすということが明らかになっている。第5章では、ハロゲンイオンとSiエッチング反応における水素の効果が議論され、従来懸念されていた水素によるエッチング効果はほとんどないことを明らかにした。しかしながら、第7章・第8章で議論されるように、高エネルギー水素イオン入射による表面ダメージ生成の影響は無視できない。第6章では、ハロゲンプラズマエッチングの際に生じるSiを含んだエッチング生成物(SiCl_x, SiF_x)イオンのSi表面に対するエッチング率が評価されている。さらに、第7章では、プラズマエッチングにおける斜入射イオンが側壁等の試料表面に及ぼすダメージの評価、第8章では、HBr/O₂プラズマを用いたゲート電極エッチングの際に生じるダメージ層(酸化層)の形成メカニズムの解明が行われている。第8章で記述されている実験結果は、Siダメージ層の厚さがH⁺イオンの入射エネルギーに依存することを明らかにし、特に、現実のゲートエッチングプロセスにも大量に存在するOラジカル入射が、高エネルギーのH⁺イオン照射と同時に進行することにより、Si基板内のOの拡散が

増速する事実（増速酸化）を初めて確認している。第 9 章は結言であり、本研究で得られた結果について総括が行われている。

以上のように、本論文は、現在の最先端半導体超微細化技術で用いられる主要なプラズマ表面相互のほぼすべてを包含する内容となっているが、本論文の特徴は、それらを個別の現象として取り扱うのではなく、むしろ、高速イオン照射下の非平衡化学反応として、その物理機構の統一的解明をおこなっていることにある。また、実用上の観点からも、半導体プロセスで極めて重要なエッチング技術に対して、エッチング率や表面状態に関する質の高いデータベースを提供している点も高く評価される。

このように、本論文の成果は、学術的に新規で奥が深く、また、産業応用としての価値も極めて高い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。