



Title	Surface reaction mechanisms of plasma-assisted atomic layer etching for advanced semiconductor devices
Author(s)	平田, 瑛子
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/85387
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名 (平田 瑛子)

論文題名

Surface reaction mechanisms of plasma-assisted atomic layer etching for advanced semiconductor devices
(先端半導体デバイス用プラズマ支援原子層エッチングの表面反応機構)

論文内容の要旨

半導体デバイスは小型化や高機能化に向けてサイズが絶えず縮小されると共に、デバイスに用いられる材料の種類も増加傾向にある。半導体デバイスの微細加工には、プラズマを用いたドライエッチングが用いられる。最先端のドライエッチングでは、形状の精密な制御とダメージの最小化、及び新材料のエッチング技術の確立が求められている。しかし、従来のドライエッチングでは、プラズマから多数のイオン/ラジカル種が材料表面に同時に照射される事から、その制御に限界が見えている。その対策として、本論文では、更なる高精度化が期待されるプラズマ支援原子層エッチング(Atomic Layer Etching :ALE)に着目した。ALEにおける表面反応機構を解明する事で、高精度な制御方法を提言する事を目的とした。ALEでは表面改質と改質層の脱離を機能分離する事で、セルフリミット(自己停止)エッチングを行うことが可能になる。これを繰り返す事で、高選択比加工やダメージの低減、あるいは新規材料の加工制御性が向上できる。本論文では、特に、ディスプレイ等の光学デバイスに用いられる透明電極材料のITO(Tin-doped Indium oxide)と、半導体デバイスに広く用いられている絶縁膜であるSiN膜のALEに着目し、その表面反応機構を論じた。

第2章では、本研究で使用するエッチング装置および解析方法について述べた。

第3章では、 H_2/Ar プラズマを用いたITOのエッチングメカニズムについて論じた。エッチング特性評価と表面解析を行い、その表面反応を明らかにした。ITOは膜中に侵入したHにより還元され、表面にIn-rich層が形成される。そのIn-rich層が高スパッタイルドのため、エッチレートが増速することが分かった。

第4章では、ITOエッチングメカニズムを応用し、 H_2 プラズマによる変質ステップとArプラズマによる脱離ステップを繰り返すALE評価を行った。高精度なイオンエネルギー制御によって、H侵入により変質したITOのみをエッチングすることができ、セルフリミットエッチングが可能になり、エッチング量の高精度制御を実現した。又、デバイス応用に向け、マスク材料 SiO_2 に対するITOの高選択比化も検討した。CCPエッチング装置の上部電極に使用されるSiがエッチング中に放出され、それがウェハ上に堆積するが、 SiO_2 上にはSiが選択的に吸着し、変質したITO表面(In-rich層)にはほぼ吸着しないことを見出した。Siの選択的表面吸着を行うことによって、ITO/ SiO_2 高選択比エッチングが可能になり、エッチング形状の高精度制御を実現した。

第5章では、ITOに生成された変質層の回復処理と低ダメージ化を検討した。 H_2/CO プラズマを用いることで、Hによる還元によって生じた変質層を未処理の抵抗値同等まで回復できる事を見出した。HとOを混合したプラズマを用いることにより、表面の還元と回復(酸化)のバランスを制御することが重要である。

第6章では、 CH_3F プラズマによってハイドロフルオロカーボンポリマーを吸着させるステップとArプラズマの脱離ステップを繰り返すSiN ALEの表面反応メカニズムを論じた。SiN ALEはサイクル数増加と共に表面にCが残留し、その上に厚いCが堆積することによってエッチストップする。ALE後に O_2 フラッシュステップを追加した3ステップALEによりC堆積を抑制し、エッチストップを改善した。また、チャンパー内の装置状態を故意に変化させる事で、ALEの安定性評価を行った。ALEの安定化に向け、チャンパー内壁の状態制御の重要性を提言した。

第7章では、SiN ALEのエッチング量が2サイクル目以降に低下する課題の要因分析と解決策について論じた。エッチング量の低下は、3ステップALEの O_2 フラッシュステップでSiN表面が酸化する事が原因である事を見出した。その課題を解決するために、マルチステップALEを検討した。3ステップALE後にSiNに対して高選択比な SiO_2 ALEを組み合わせることにより、SiN ALEを安定化することができた。各膜の高選択比プロセスを組み合わせるマルチステップALEを行うことによって、安定なALEを構築することができる。

第8章では、SiN ALEのダメージ生成メカニズムを解明した。ALEにおいても下地Siにダメージが生成されることが分かり、ダメージ膜厚はHイオン侵入深さと相関があることが分かった。又、ALEの吸着層の保護効果とAr脱離の短時間化により、ダメージ生成が抑制された。

第9章は結言であり、本研究の成果を総括すると共に、次世代デバイス開発に向けて改善策を提言した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (平 田 瑛 子)	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主 査 教授 浜口 智志
	副 査 教授 田中 学
	副 査 教授 佐野 智一
	副 査 准教授 吉村 智

論文審査の結果の要旨

本博士論文研究は、プラズマ支援原子層エッチング(Atomic Layer Etching :ALE)における表面反応機構を解明し、高精度な制御方法を提言する事を目的としている。ALE では表面改質ステップと改質層の脱離ステップを分離する事で、セルフリミット(自己停止)エッチングを行うことを可能とする技術である。本論文では、特に、ディスプレイ等の光学デバイスに用いられる透明電極材料の酸化インジウムスズ (Tin-doped Indium Oxide:ITO)と、半導体デバイスに広く用いられている絶縁膜材料である窒化シリコン (SiN) のALEに着目し、その表面反応機構を論じている。

ITO エッチングに関しては、 H_2/Ar プラズマを用いたエッチングメカニズムについて論じた。プラズマ中で生成されたH原子が、ITO膜中に侵入して還元し、表面をIn-rich層すること、そのIn-rich層が、高エネルギー Ar^+ イオンによってエッチングされることを明らかにした。更に、この事実を応用し、 H_2 プラズマによる変質ステップとArプラズマによる脱離ステップを繰り返すALEを新たに開発し、ITOの高精度エッチングが実現可能であることを示した。更に、デバイス応用に向け、マスク材料である酸化シリコン SiO_2 に対するITOの高選択比化も検討した。CCPエッチング装置の上部電極に使用されるSiがエッチング中に放出され、それがウェハ上に堆積するが、 SiO_2 上にはSiが選択的に吸着し、変質したITO表面(In-rich層)上には、ほぼ吸着しないことを見出した。Siの選択的表面吸着を行うことによって、ITO/ SiO_2 高選択比エッチングが可能になり、エッチング形状の高精度制御を実現した。一方、 H_2/CO プラズマを用いることで、Hによる還元によって生じた変質層を再度酸化することで、未処理ITOの抵抗値同等まで回復できる事を見出した。

SiNのエッチングに関しては、 CH_3F プラズマによってハイドロフルオロカーボンポリマーをSiN表面に吸着させるステップとArプラズマによるポリマーおよびSiNの脱離ステップを繰り返すSiN ALEの表面反応メカニズムを論じた。SiN ALEはサイクル数増加と共に表面にCが残留し、その上に厚いCが堆積することによってエッチストップする。そこで、ALE後に O_2 フラッシュステップを追加した3ステップALEによりC堆積を抑制し、エッチストップを回避する新しALEを開発した。また、この3ステップALEに関して、 O_2 フラッシュステップでSiN表面が酸化することにより、エッチング量が2サイクル目以降に低下することを明らかにした。そのため、 O_2 フラッシュ後に、 SiO_2 を高選択で除去するプロセスを導入し、安定なSiNのALEを実現した。また、本プロセスでは、Hイオン侵入によるダメージ生成とその抑制手法も開発した。

以上のように、本論文は、典型的な金属酸化膜であるITOと、共有結合性の高いSiNという性質の大きく異なる二種の材料に対して、独自のALE技術を開発したばかりでなく、その表面反応機構、自己停止機構を明らかにした。このように、本研究は、ALE技術の本質を明らかにし、且つ、将来の当該分野の発展にも大きく寄与する、極めて意義深いものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。