



Title	高密度マイクロ波水素プラズマを用いたシリコンウエハ高機能化プロセスの開発
Author(s)	野村, 俊光
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/96043">https://doi.org/10.18910/96043</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

博士学位論文

高密度マイクロ波水素プラズマを用いた  
シリコンウエハ高機能化プロセスの開発

野 村 俊 光

2024 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科  
物理学系専攻 精密工学コース

# 目 次

<b>第 1 章 序論</b> .....	<b>1</b>
1.1 Si 系材料と機能デバイス .....	1
1.2 Si 系材料の加工法の現状と Si ウエハの機能化.....	2
1.3 Si 系材料のドライエッチングに用いられるプラズマ源.....	3
1.4 マイクロ波励起狭ギャップ中圧水素プラズマ .....	6
1.5 本論文の構成.....	7
<b>第 2 章 次世代 3D LSI 製造に向けた Si ウエハ薄化技術の開発</b> .....	<b>16</b>
2.1 緒言.....	16
2.2 実験方法.....	17
2.3 実験結果及び考察.....	20
2.3.1 Si エッチング特性のプロセスパラメータ依存性 .....	20
(A) ステージ温度.....	20
(B) 水素流量.....	23
(C) 投入電力ならびに水素圧力 .....	24
2.3.2 プロセスガス中不純物がエッチング特性に与える影響 .....	26
(A) H <sub>2</sub> O .....	26
(B) SiH <sub>4</sub> .....	28
2.3.3 Si 加工変質層の除去.....	30
2.3.4 本加工法のスケーラビリティの検証.....	32
2.4 結言.....	33
<b>第 3 章 極薄ゲッターリング層の形成</b> .....	<b>37</b>
3.1 緒言.....	37
3.2 実験手順.....	39
3.3 実験結果および考察 .....	42
3.3.1 閉鎖反応系における欠陥生成挙動.....	42
3.3.2 欠陥生成挙動のプロセスパラメータ依存性.....	44
(A) 加工時間.....	44
(B) 試料温度.....	45
(C) 投入電力.....	47
3.3.3 プラズマのパルス化による極薄・高密度欠陥層の形成 .....	48
3.3.4 中圧域水素プラズマによる欠陥層のゲッターリング性能 .....	51
3.4 結言.....	52
<b>第 4 章 光無反射 Si 表面創成技術の開発</b> .....	<b>59</b>

4.1	緒言	59
4.2	実験方法	59
4.2.1	試料加工	60
4.2.2	試料評価	61
4.2.3	プラズマ診断	61
(A)	シングル Langmuir プローブ法	61
(B)	ダブルプローブ法と狭ギャッププラズマの特性測定法	62
(C)	試作プローブと実験配置	64
(D)	解析手法	66
4.3	加工後 Si 表面形態のプロセスパラメータ依存性	68
4.3.1	試料温度	68
4.3.2	投入電力	69
4.3.3	加工時間と水素圧力	71
4.3.4	直流基板バイアス	74
4.4	異方性ナノ構造形成機構の考察	76
4.4.1	プラズマパラメータとプラズマ生成条件の相関	76
4.4.2	シース内イオンの運動論に基づくナノ構造創成機構の考察	78
4.5	微量添加ガスがナノコーン構造形成に与える影響	83
4.5.1	Si 表面形態の空気添加量依存性	83
4.5.2	極微量窒素ならびに酸素がナノコーン構造形成に与える影響	85
4.5.3	表面化学組成が表面形態に与える影響	88
4.5.4	極微量大気添加水素プラズマの発光分光分析	90
4.5.5	添加ガス導入時のナノコーン形成メカニズム	93
4.5.6	加工原理を応用した無反射 Ge 表面創成の試み	95
4.6	結言	98
<b>第 5 章</b>	<b>シリコン酸化/窒化膜の高速エッチング技術の開発</b>	<b>106</b>
5.1	緒言	106
5.2	実験手順	107
5.3	水素ガス流がエッチング特性に与える影響	108
5.4	エッチング後 $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ 膜表面の特性	110
5.4.1	表面粗さ	110
5.4.2	化学組成	111
5.5	エッチング特性のプロセスパラメータ依存性	111
5.5.1	投入電力	111
5.5.2	ステージ温度	113
5.6	結言	116
<b>第 6 章</b>	<b>総括</b>	<b>112</b>
<b>付録</b>		<b>125</b>
A	衝突性シースにおけるイオン運動量の漸化式の導出	125

## 目次

謝辞.....	128
---------	-----

# 第 1 章 序論

## 1.1 Si 系材料と機能デバイス

シリコン (Si) は原子番号 14 の半導体元素である。Si は、ホウ素やリンなどのドーピングにより 1 以下から数千  $\Omega\text{cm}$  もの範囲で抵抗率を制御することが可能であるため、集積回路 (IC) などの電子デバイスの材料として広く用いられている。1947 年のベル研究所におけるトランジスタの発明[1.1]、ならびに 1959 年の Kilby による半導体集積回路の発明[1.2, 1.3]において、それらの材料に用いられたのはゲルマニウム (Ge) であった。Ge は Si に比べてキャリア移動度が高く[1.4, 1.5]、また、結晶の高品位化手法が未熟であった Si に比べて、高純度な Ge 結晶が得られやすかったことから[1.6]、Ge は当時の半導体研究ならびにデバイス開発における主軸を成す材料であったと考えられる。しかしながら、天然の Ge は希少であり、かつ動作温度の上限が  $75^{\circ}\text{C}$  程度と低い[1.7]という問題点がある。一方、現代では、Si に対する浮遊帯域溶融法 (Fz 法) ならびに Czochralski 法 (Cz 法) の開発・改良[1.8]により高品位な Si 結晶の製造手法が確立されたため、入手が比較的容易[1.9]かつデバイス動作温度の上限が  $130^{\circ}\text{C}$ [1.7]と比較的高い Si が半導体デバイスの材料に用いられることがほとんどである。近年、Si に比べて高いスイッチング特性を実現可能な窒化ガリウム[1.10]や、絶縁破壊強度の高い炭化ケイ素[1.11, 1.12]、ならびにキャリア移動度や耐熱性など様々な特性において Si に対して優れたダイヤモンド[1.13, 1.14]が次世代半導体材料として期待されている[1.15–1.17]。しかしながら、Si はその高品位結晶の製造、洗浄、微細加工法など、採掘からデバイス化に至るまでの高度なプロセスが長年の研究により確立されており、それらの材料が Si を完全に代替するのは時間を要すると予想される。さらに、Si のバンドギャップは  $1.12\text{ eV}$  である。このため、Si は  $1100\text{ nm}$  以下の波長の光をキャリアに変換することができ、太陽電池や可視光センサーとしても広く用いられている。加えて、単体の Si のみならず、その酸化物ならびに窒化物も種々のデバイス製造に不可欠な材料である。例えば Si 酸化膜は絶縁破壊電圧が  $2\text{--}10\text{ MV/cm}$  程度の絶縁体であり[1.18, 1.19]、薄膜状の Si 酸化物は電界効果トランジスタ (FET) のゲート絶縁膜などとして用いられている。近年では、論理 IC の小型化、高速化の要求を満たすため、Hf、Al、La などの酸化物からなる *high-k* 絶縁膜[1.20]が必要とされている。しかしながら、Si 酸化膜はウエハの熱酸化により容易に形成可能であること、また Si との間の界面準位密度が上記の *high-k* 絶縁膜に比べて少ないという利点があることから、極端な集積化が求められないアナログ IC 等において Si 酸化膜は有用なゲート絶縁膜材料である。加えて、バルク Si 酸化物材料は、紫外および可視光に対

する透過率の高さから窓材や光学レンズ、光ファイバなどに用いられている。一方、Si 窒化物はフラッシュメモリなどにおける電荷蓄積層に用いられている。また、Si 窒化膜は Si 表面選択酸化のためのマスクとして用いられており、窒化膜マスクが成膜された Si 表面を熱酸化した後、窒化膜のみを選択除去することで、酸化膜パターンを Si 表面に形成することができる。加えて、その屈折率を自身の組成により容易に変調させることができるため[1.21]、Si 窒化物は Si 酸化物とともに光集積回路に用いられる。さらに、結晶 Si 酸化膜が圧電特性を有すること[1.22]、ならびに酸化膜と窒化膜の機械的強度の高さ[1.23–1.25]から、これら酸化膜ならびに窒化膜はタイミングデバイス[1.26, 1.27]やマイクロカンチレバー[1.28]などの微小電気機械システム (MEMS) にも応用されている。本論文では、Si をベースとしたデバイスに不可欠の Si、Si 酸化膜、ならびに Si 窒化膜を“Si 系材料”と呼称する。次節において、現在の Si 系材料加工法の特徴と課題について論ずる。

### 1.2 Si 系材料の加工法の現状と Si ウエハの機能化

Si 系材料の加工法は、機械的加工ならびに化学的加工の二つに大別される。機械的加工は、加工工具により被加工材料を物理的に除去する手法であり、Si インゴットからのウエハの切り出し、ウエハの研磨、ウエハ薄化、ならびにウエハのダイシングなど、Si の高速加工に適している。機械的加工ではウエハにかかる加工圧ならびに砥粒・砥石により Si を数  $\mu\text{m/s}$  の速度で除去可能であるが、高速除去加工後の Si 表面には加工変質層が導入される。ここで、Si 除去レートを毎秒数 nm まで抑えたとしても、加工変質層の深さは  $10\mu\text{m}$  以上に達する[1.29]。加工変質層は加工面近傍に内部応力を発生させるため、ウエハ薄化加工において、機械的加工後の基板の割れや反りが問題となる[1.30]。そのため、ウエハ薄化を目的とする場合、研削工程に続けて化学機械加工 (Chemical Mechanical Polishing: CMP) を行い、加工変質層を除去する必要がある。しかしながら、CMP では、KOH を含む、pH が 11 程度[1.31, 1.32]のアルカリ性懸濁液であるスラリーが用いられ、スラリーならびに原料 KOH の人体ならびに環境に対する有害性が問題となる。化学的加工法は、さらにウェットプロセスとドライプロセスの二つに分けることができる。ウェットプロセスは反応性の薬液を用いて Si の除去、洗浄、ならびに表面加工を行う手法である。ウエハ洗浄は、CMP、成膜、ならびにパターン形成などの前後に行われており、IC 製造プロセスのおよそ 30%を占める重要な工程である[1.33]。反応副生成物によるウエハの汚染が問題とならない場合は、バス式プロセスにより複数枚のウエハを同時に処理することでプロセススループットを高めることができる。また、ウェットプロセスによるエッチングは、適切な薬液を用いることで、ウエハ表面の特定の層のみを選択除去できること、ならびに、アルカリ溶液を用いることで Si の結晶面に依存した特徴的なテクスチャ構造[1.34]が形成されるという特徴がある。これらの特徴は、機械的加工では困難な微小電気機械システム (MEMS) の作製[1.27, 1.35, 1.36]や、太陽電池用光閉じ込め表面の形成[1.34]に利用されている。しかしながら、ウェットプロセ

スではフッ酸、硝酸、硫酸、アンモニア水溶液、水酸化カリウムなど危険な薬液を用いることから、CMPと同様に、安全性ならびに除害にかかるコストが課題となる[1.37, 1.38]。ドライプロセスは、プラズマ化した原料ガスを用いて Si を加工する手法である。ガスに直流または交流の電界を印加するとガス中に自然に存在する微量電子が加速され、ガス分子と衝突する。これにより分子の解離ならびに電離が生じ、反応性の中性ラジカルならびにイオンが生成され、ガスはプラズマとなる。このように、反応活性種をオンサイトで生成することから必ずしも反応性の高いガスを原料とする必要がないため、ドライプロセスは比較的無毒なプロセスとなりやすい。Si に対するドライプロセスにおいて一般的に用いられる  $\text{CF}_4$  ならびに  $\text{SF}_6$  は、吸引による窒息の危険性はあるものの、ウェットプロセスで用いられるような薬液とは対照的に人体に対して無毒なガスである[1.39, 1.40]。ドライプロセスにおいて、基板-プラズマ間に適当な電位バイアスを印加すると、プラズマ中のイオンが加速され、基板に向かう異方性のイオン入射が得られる。これにより、Si の結晶面方位に依存しない、幅 90 nm 以上、最大アスペクト比 90 の微細ホール・トレンチの形成[1.41]など、機械的加工では不可能かつウェットプロセスでは困難な異方性 Si 加工が可能となる。反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching: RIE) は Si との反応性の高いイオンを用いて異方性加工を行うドライプロセスの一種であり、IC 用ウエハ上へのパターン形成などに活用されている。本研究では、プロセスの無毒化が容易かつ加工後材料表面形状の自由度が高いドライプロセスに注目し、従来の、Si 系材料に向けたドライプロセスにおける課題を克服することを目指す。次節にて、従来型ドライプロセスの特徴ならびに課題を論ずる。

### 1.3 Si 系材料のドライエッチングに用いられるプラズマ源

地上 100 km 程度以上の高さに分布する電離層や雷など、古来よりプラズマは自然界に存在している。しかしながら、“プラズマ”の名が与えられ、その物理が解明され始めたのは 1920 年代のことである[1.42, 1.43]。プラズマ物理学の発展により、所望の特性を有するプラズマを生成できる種々の装置が登場している。図 1.1 に、Si の加工に用いられる代表的なプラズマ生成機構とその装置の概念図を示す。これらは、全て高周波電源によりプラズマを生成している。図 1.1(a)に示す容量結合型プラズマ (CCP) は、平行に対面する平板電極間に交流電圧を印加する方式である。高周波電源を用いるのは、直流プラズマでは電極または基板へのイオン衝撃が著しく、電極由来材料による試料の汚染または試料表面への望ましくないダメージが問題となる[1.44, 1.45]こと、さらには絶縁体で電極等が被覆されるとプラズマが生成されないことによる。一方、適切な周波数の交流電界を印加すると、CCP 中のイオンの振動振幅が平行平板電極間距離以下となり、電極ならびに基板へのイオン衝撃が軽減される。また、電子が陽極に向かって加速され続ける直流プラズマとは対照的に、CCP では電子を平板間に保持することができる。このため、プラズマが消費する電力に対するイオン化効率は、CCP の方が直流プラズマに比べて数十から百倍程度高くなる[1.46–1.48]。CCP におけるプラズマ励起電力として通常は周波数が 13.56 MHz のラジオ波が用いられる[1.49–



1.51]。これは、13.56 MHz の周波数が ISM バンド (Industrial Scientific and Medical Band) に割り当てられており、取り扱い免許が不要なためである。一方、所望するプラズマ特性に応じて 1 MHz から数百 MHz の高周波電力が用いられることもある。CCP では電源 (またはアース) と基板の間にブロッキングコンデンサを挿入し、基板に入射した電子のアースへの放出を妨げることで、プラズマ-基板間の直流電位を自発的に生成できる。これをセルフバイアスと呼ぶ[1.50]。一般的な CCP では、セルフバイアスによりイオンの入射エネルギーを制御している。直流バイアス方式と比較して、セルフバイアス方式では高周波の一周期で基板に等しい量の正負の電荷が入射することで表面の帯電が抑制されるため、絶縁体等への加工も容易となる。しかしながら、セルフバイアスの大きさは基板に入射する電子のフラックスに依存し、さらに、電子のフラックスは電子の振動振幅が大きいほど大きくなり、電子の振動振幅はプラズマ生成用電力に依存するため、CCP ではプラズマ生成用電力と基板バイアスを独立に制御することができない。プラズマ生成用電力とは別に周波数の異なる基板バイアス生成用交流電界を印加することがあるものの[1.50]、プラズマ生成用電界の向きと基板バイアスの向きが平行であるため、プラズマ密度とイオン入射エネルギーの完全な独立制御は CCP では困難である。図 1.1(b) に示す誘導結合プラズマ (ICP) は、円筒状、ドーム状、またはスパイラル状のコイルに高周波電流を流し、電磁誘導効果により生成される渦電界によりプラズマ中の荷電粒子を加速、エネルギー供給することでプラズマを維持する方式である。高周波電界による渦電流の表皮効果のため、コイル近傍にプラズマが集中する特徴がある。このため、プラズマ中に生成される電界は基板表面と平行な向きに発生し、かつ基板とのコイルの距離を離すことで、基板へのイオン入射エネルギーにほとんど影響を与えず、プラズマ密度とイオン入射エネルギーを独立に制御可能である。ICP におけるプラズマ励起周波数は、CCP と同様の理由から 13.56 MHz が一般的である。図 1.1(c) にはマイクロ波 (~2.45 GHz) をプラズマ励起電力源とする電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマを示している。この様な周波数で生成されるプラズマは、一般的に、荷電粒子が波動電界からエネルギーを貰い受ける電磁波結合プラズマとなっている[1.52]。ECR プラズマは、外部磁場中を熱速度で通過する電子のサイクロトロン運動とマイクロ波を共鳴させること

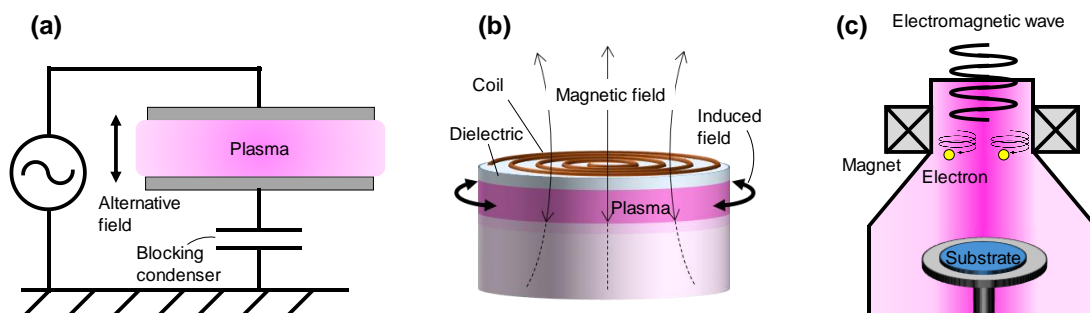


図 1.1 種々のプラズマ源の概念図：容量結合プラズマ (a)、誘導結合プラズマ (b)、ならびに電磁波結合プラズマ (c)

で電力を供給する方式である。電子の運動が交流電界により周期的に加減速される CCP ならびに ICP とは異なり、ECR プラズマでは電子は常に加速されるので[1.52]、CCP ならびに ICP に比べて高いプラズマ密度を得やすい。ICP ならびに ECR プラズマは、プラズマ密度ならびにプラズマプロセスの制御性の観点から CCP に比べて優れる傾向にあるが、CCP は電極直径の拡大ならびに電極間距離の縮小により、プラズマ直径/プラズマ高さで定義されるプラズマアスペクト比 (図 1.2) を容易に大きくすることができる。プラズマアスペクト比の増加により試料の処理面積に対するプラズマの体積を低減可能であることから、CCP は単位処理面積当たりの投入電力を低く抑え、エネルギー効率を高めることができる。ここで、図 1.1(b)に示す様なスパイラル状の ICP であればプラズマのアスペクト比は大きくできるものの[1.53–1.55]、コイルとプラズマとの間に、真空中に耐え得る厚さのアルミナなどの誘電体を設ける必要がある。これによりコイルからプラズマまでの隔たりが大きくなり、プラズマに効率的に電力を与えることが困難になる。以上の特徴を考慮して、目的とするプロセスに対して適切なプラズマ生成機構が選択される。以上のようなプラズマ生成源を用いて Si 系材料を加工する際には、フルオロカーボン、ならびに  $\text{SF}_6$  などの“フッ素系ガス”が原料ガスとしてよく用いられる。これらを原料とするフッ素系プラズマは、Si との反応性が高い F ラジカルを生成することで、Si 系材料中の Si を  $\text{SiF}_4$  として除去する。RIE では、プラズマ中で生成される  $\text{SF}_x^+$  ならびに  $\text{CF}_x^+$  ( $x \geq 1$ ) などの反応性イオンを基板バイアスにより加速することで異方性エッチングが行われる。ドライエッチングに用いられる原料ガスの多くは、反応性が低く、無毒であるものの、窒素、水素、酸素などと比較した場合高価である。また、表 1.1 に示す通り、地球温暖化係数が高いこと、加えて大気中での寿命が長いという、持続可能な発展目標を達成する上で問題点がある[1.56, 1.57]。排気された  $\text{CF}_4$  ならびに  $\text{SF}_6$  は触媒を用いた熱分解[1.58–1.60]もしくはプラズマ分解[1.61]により破壊されるが、C–F ならびに S–F の結合強度が高いことから、熱分解には 700–1000°C の高温が必要となり[1.58, 1.60]、大きなエネルギーコストが問題となる。さらに、用いられる触媒が生成フッ素により 100 h 以下の処理時間で失活するため[1.58, 1.61]、頻繁な触媒の交換が必要となる。プラズマ分解においては、安定したプラズマの生成に必要な Ar ガスがプロセスコストの負担となる。また、一般的なドライプロセスは、イオンの平均自由行程を長くすることで異方

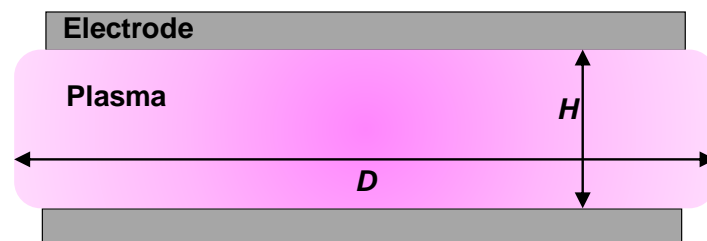


図 1.2 CCP 生成領域の模式図： $D$  はプラズマ直径、 $H$  はプラズマ高さであり、プラズマアスペクト比は  $D/H$  で定義される。

性加工を可能とするため、数 Pa から十数 Pa 程度の低圧域でプラズマを生成している。このため、ターボ分子ポンプや真空バルブなど、高真空環境を生成・維持するための高価な装置が必要となることがドライプロセスにおける大きなデメリットである。

## 1.4 マイクロ波励起狭ギャップ中圧水素プラズマ

H は Si と反応し、揮発性の  $\text{SiH}_4$  を生成することが知られている。また、 $\text{H}_2$  ガスは人体に対して無毒であり、かつフッ素系ガスのような環境負荷をもたない (表 1.1) [1.62, 1.63]。加えて、 $\text{H}_2$  は水や有機物に含まれる極めてユビキタな元素であるため、電気分解などにより  $\text{H}_2$  ガスは比較的容易に入手することができる。このことから、 $\text{H}_2$  ガスを原料とするプラズマを用いることで、スラリー、反応性ケミカル、ならびにフッ素系ガスなどの危険/高価/高環境負荷な化学物質を必要とする従来法に代わり、無毒、廉価、かつ低環境負荷な Si 系材料加工プロセスの実現が期待できる。また、 $\text{H}_2$  ベースのプロセスでは、H と Si との反応生成物である  $\text{SiH}_4$  が  $\text{SiF}_4$  に比べて容易に分解可能であることから、 $\text{H}_2$  ならびに回収 Si の再利用が可能となる。このようなエッチング原料ガスの再生・再利用は、従来法で用いられてきたガスでは、極めて困難である。これまで、水素プラズマはエピタキシャル成長用 Si 基板表面の清浄化[1.64–1.69]、ならびに結晶またはアモルファス Si 中のダングリングボンドの水素終端処理[1.70–1.73]などに用いられてきたものの、Si 系材料のエッチング加工法として注目されることはなかった。これは、同程度のプロセス圧力 (< 数十 Pa) において、フッ素系プラズマによる Si のエッチングレートは、条件により数百 nm/min から数十  $\mu\text{m}/\text{min}$  が得られるのに対し[1.74, 1.75]、水素プラズマの場合は、専ら数十 nm/min 以下と低い[1.76]ためである。この違いは、Si-F 結合 (結合エネルギー  $D_b = 552.7 \text{ kJ/mol}$ ) に比べて Si-H 結合 ( $D_b \leq 299.2 \text{ kJ/mol}$ ) が弱いため[1.77]、Si と H の反応性が比較的小さいことが原因である。さらに、Si 酸化物や雰囲気中に極微量の酸素が混入した場合は、酸化により Si-Si よりも強力な Si-O 結合が Si 表面に形成されるため、水素プラズマによるエッチングレートの低下はフッ素系プラズマに比べてより顕著となる[1.75, 1.76, 1.78]。このことは、表面に Si-N 結合が多数存在する窒化物の場合も同様である。このため、水素プラズマを Si 系材料の加工に

**表 1.1**  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、ならびに  $\text{H}_2$  の地球温暖化係数ならびに大気中での寿命[1.56, 1.85]。

Gases	Global warming potential	Lifetime (year)
	(over 100 years)	
$\text{CO}_2$	1	50–200
$\text{CF}_4$	6300	50000
$\text{SF}_6$	24900	3200
$\text{H}_2$	5	2

適用する場合は、何よりもまず加工速度の向上が課題となる。

プラズマエッチングにおける加工速度を向上させる手段の一つに原料ガスの高圧力化がある。高圧化によりプラズマ中電子の平均自由行程が短くなり、電離・解離衝突が頻繁になることでプラズマ活性種の高密度化が容易に達成される。しかしながら、電子と分子の衝突も頻繁になるためプラズマのガス温度は高圧化により高温化(Siの融点以上)しやすい[1.79]。ここで、空間的に局在化したCCPにおいて、アスペクト比を大きくすると、プラズマ-電極接触面積とプラズマ生成体積との比が大きくなる。これにより、温度制御された電極とプラズマとの熱交換が促進され、高投入電力密度においてもガス温度をSiの融点に比べ十分低く抑えることが可能となる。パッシェンの法則に基づけば、平行平板間の直流放電における放電開始電圧はガス圧力と電極間距離(ギャップ)との積( $pd$ )に依存する[1.80]が、高周波放電では $pd$ に加えプラズマ励起周波数とギャップとの積( $\omega d$ )にも放電開始電圧が依存する[1.81]ことが報告されている。文献[1.81]によると、ギャップを極端に小さくすると放電開始電圧が上昇するため、プラズマの生成が困難となる。このため、従来の低圧CCPでのギャップは、3–10 cm程度が用いられてきた[1.50, 1.82]。また、パッシェンの法則からは、プロセス圧力を高圧化することで、現実的な放電開始電圧を維持しつつ、ギャップの縮小、ひいてはプラズマアスペクト比の増加が可能となる。しかしながら、プラズマ中の生成電子ならびにイオンの一部は、投入高周波電力による振動によって電極に衝突し、電荷の損失となるだけでなく、電極からの二次電子の供給が顕在化するため安定なプラズマの維持が困難となる。この不安定化は、ギャップが荷電粒子の振幅に比べて小さいほど顕著となる。ここで、高周波電界により振動する荷電粒子の振幅は、周波数の概ね二乗に反比例するため、一般的な13.56 MHzのラジオ波に比べ非常に高い周波数のプラズマ励起源を用いることで、先述したプラズマの不安定性を回避し、狭ギャップ・高密度なプラズマを生成できる。実際に、OhmiとSatoらは、数kPaのプロセス圧力で、 $H_2$ ガスを原料とし、数百マイクロメートルの狭ギャップに150 MHz以上の高周波電力を投入することで、 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上の非常に高い原子状水素密度を有する局在プラズマが得られること、また、プロセス温度を700 K以下に抑えながらも、従来の低圧水素プラズマに比べて数十倍もの速さでCuを除去可能である事を実証している[1.83, 1.84]。また、OhmiとYamadaらは、同じく中圧域の水素雰囲気下で、マイクロ波励起のプラズマを生成し、モノシランの高効率生成を狙ったSiのエッチングを行っており、 $38 \mu\text{m}/\text{min}$ に達するSiの高速エッチングを達成している[1.83]。そこで本研究では、このマイクロ波励起狭ギャップ中圧水素プラズマを用いて、Si系材料で構成される基板を種々のデバイスニーズに合わせて高機能化する加工プロセスに応用できないかと考え、Si系材料の加工特性を実験的に追求するとともに、先例にない特異な高密度水素プラズマがSi表面に誘起する加工現象の解明を行った。

### 1.5 本論文の構成

## 第1章 序論

本論文は、序論である本章を含め6つの章からなる。

第2章では、次世代型超集積回路向け極薄 Si ウエハ、ならびに 3D 積層用極薄 Si チップの高効率製造に向け、水素プラズマを用いた Si ウエハの高速薄化を狙い、加工温度、ガス流量、投入電力などのプロセスパラメータ、さらには加工雰囲気中の不純物が薄化特性に与える影響を調査した結果を報告する。さらに、CMP を代替する用途に向け、機械的ダメージ層の水素プラズマによる除去特性を評価する。最後に、Si ウエハの大規模薄化に向けた、本加工法のスケーラビリティ検証の結果を述べる。

第3章では、金属不純物汚染による極薄 IC の劣化を防ぐため、金属元素トラップ層、いわゆるゲッターリング層の形成を試みる。次世代極薄 IC には厚さ数百 nm の極薄欠陥層がゲッターリング層として求められることから、水素誘起欠陥層の厚さならびに欠陥密度のプロセスパラメータ依存性を調査する。次に、ゲッターリング層形成に最適な放電形態としてパルス変調プラズマを提案し、その欠陥生成挙動を評価する。最後に、本加工法による欠陥層のゲッターリング性能を評価した結果を報告する。

第4章では太陽電池、光受光素子、さらには赤外線光学素子の高効率/高機能化に向けた光無反射 Si 表面の創成を検討した結果を述べる。第4章では、一般的に圧力の高いプロセス雰囲気では困難と考えられてきた、中圧プラズマによる異方性加工を実現している。この異方性加工が可能となる要因を探るため、プラズマ診断により狭ギャップ中圧プラズマの内部パラメータを実験的に明らかにし、本中圧プラズマ中での無反射表面の創成機構を考察している。

第5章では、Si と同じくデバイス作製に不可欠な材料である Si 酸化膜ならびに Si 窒化膜の加工特性を検討した結果について述べる。本章では、従来の低圧水素プラズマ等に比べて高加工速度ならびに低加工温度という観点で優位なプロセスであることを明らかにすると同時に、高密度水素プラズマによる Si 酸化膜ならびに Si 窒化膜の加工特性、ならびに考察に至った加工メカニズムを提示する。

第6章は本研究の総括である。

参考文献

- [1.1] Anon The path to the conception of the junction transistor | IEEE Journals & Magazine | IEEE Xplore
- [1.2] Kilby J S 1964 Miniaturized electronic circuits
- [1.3] Kilby J S 2007 Miniaturized electronic circuits [US Patent No. 3,138, 743] *IEEE Solid-State Circuits Soc. Newsl.* **12** 44–54
- [1.4] Prince M B 1953 Drift Mobilities in Semiconductors. I. Germanium *Phys. Rev.* **92** 681–7
- [1.5] Prince M B 1954 Drift Mobilities in Semiconductors. II. Silicon *Phys. Rev.* **93** 1204–6
- [1.6] Pfann W G 1952 Principles of Zone-Melting *JOM* **4** 747–53
- [1.7] Kaden H E 1965 The Influence of Temperature on the Transistor *Transistors Applied* ed H E Kaden (London: Macmillan Education UK) pp 92–103
- [1.8] Spenke E and Heywang W 1981 Twenty five years of semiconductor-grade silicon *Phys. Status Solidi A* **64** 11–44
- [1.9] Sommer M, Kaczorek D, Kuzyakov Y and Breuer J 2006 Silicon pools and fluxes in soils and landscapes—a review *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **169** 310–29
- [1.10] Pengelly R S, Wood S M, Milligan J W, Sheppard S T and Pribble W L 2012 A Review of GaN on SiC High Electron-Mobility Power Transistors and MMICs *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **60** 1764–83
- [1.11] Singh R 2006 Reliability and performance limitations in SiC power devices *Microelectron. Reliab.* **46** 713–30
- [1.12] Casady J B 2013 SiC power devices and modules maturing rapidly *Power Electron. Eur.* **1** 16–9
- [1.13] Isberg J, Hammersberg J, Johansson E, Wikström T, Twitchen D J, Whitehead A J, Coe S E and Scarsbrook G A 2002 High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-Deposited Diamond *Science* **297** 1670–2
- [1.14] Pearton S J, Yang J, Cary P H, Ren F, Kim J, Tadjer M J and Mastro M A 2018 A review of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials, processing, and devices *Appl. Phys. Rev.* **5** 011301

- [1.15] Chaudhary O S, Denai M, Refaat S S and Pissanidis G 2023 Technology and Applications of Wide Bandgap Semiconductor Materials: Current State and Future Trends *Energies* **16** 6689
- [1.16] Ramkumar M S, Priya R, Rajakumari R F, Valsalan P, Chakravarthi M K, Latha G C P, Mathupriya S and Rajan K 2022 Review and Evaluation of Power Devices and Semiconductor Materials Based on Si, SiC, and Ga-N *J. Nanomater.* **2022** e8648284
- [1.17] Wang Y, Ding Y and Yin Y 2022 Reliability of Wide Band Gap Power Electronic Semiconductor and Packaging: A Review *Energies* **15** 6670
- [1.18] Osburn C M and Ormond D W 1972 Dielectric Breakdown in Silicon Dioxide Films on Silicon: I. Measurement and Interpretation *J. Electrochem. Soc.* **119** 591
- [1.19] Ridley B K 1975 Mechanism of electrical breakdown in SiO<sub>2</sub> films *J. Appl. Phys.* **46** 998–1007
- [1.20] Sharma U, Kumar G, Mishra S and Thomas R 2022 Advancement of Gate Oxides from SiO<sub>2</sub> to High-k Dielectrics in Microprocessor and Memory *J. Phys. Conf. Ser.* **2267** 012142
- [1.21] Ng D K T, Wang Q, Wang T, Ng S-K, Toh Y-T, Lim K-P, Yang Y and Tan D T H 2015 Exploring High Refractive Index Silicon-Rich Nitride Films by Low-Temperature Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition and Applications for Integrated Waveguides *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 21884–9
- [1.22] Bechmann R 1958 Elastic and Piezoelectric Constants of Alpha-Quartz *Phys. Rev.* **110** 1060–1
- [1.23] Namazu T 2023 Mechanical Property Measurement of Micro/Nanoscale Materials for MEMS: A Review *IEEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.* **18** 308–24
- [1.24] Yau B-S and Huang J-L 2004 Effects of nitrogen flow on R.F. reactive magnetron sputtered silicon nitride films on high speed steel *Surf. Coat. Technol.* **176** 290–5
- [1.25] Jo M-C, Park S-K and Park S-J 1999 A study on resistance of PECVD silicon nitride thin film to thermal stress-induced cracking *Appl. Surf. Sci.* **140** 12–8
- [1.26] Beek J T M van and Puers R 2011 A review of MEMS oscillators for frequency reference and timing applications *J. Micromechanics Microengineering* **22** 013001
- [1.27] Wu G, Xu J, Ng E J and Chen W 2020 MEMS Resonators for Frequency Reference and

Timing Applications *J. Microelectromechanical Syst.* **29** 1137–66

[1.28] Manvi M and Mruthyunjaya Swamy K B 2022 Microelectronic materials, microfabrication processes, micromechanical structural configuration based stiffness evaluation in MEMS: A review *Microelectron. Eng.* **263** 111854

[1.29] Li G, Xiao C, Zhang S, Sun R and Wu Y 2022 An experimental investigation of silicon wafer thinning by sequentially using constant-pressure diamond grinding and fixed-abrasive chemical mechanical polishing *J. Mater. Process. Technol.* **301** 117453

[1.30] Teixeira R C, Munck K D, Moor P D, Baert K, Swinnen B, Hoof C V and Knüttel A 2008 Stress Analysis on Ultra Thin Ground Wafers *J. Integr. Circuits Syst.* **3** 83–9

[1.31] Tian Y, Zhong Z and Ng J H 2013 Effects of chemical slurries on fixed abrasive chemical-mechanical polishing of optical silicon substrates *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* **14** 1447–54

[1.32] Xie W, Zhang Z, Yu S, Li L, Cui X, Gu Q and Wang Z 2023 High efficiency chemical mechanical polishing for silicon wafers using a developed slurry *Surf. Interfaces* **38** 102833

[1.33] Levitin G and Hess D W 2011 Surface Reactions in Microelectronics Process Technology *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2** 299–324

[1.34] Dimitrov D Z and Du C-H 2013 Crystalline silicon solar cells with micro/nano texture *Appl. Surf. Sci.* **266** 1–4

[1.35] Chen J, Deng T, Wu C N and Liu Z W 2013 Fabrication of Silicon Nanopore Arrays with Three-Step Wet Etching *ECS Trans.* **52** 371

[1.36] Zhu J, Liu X, Shi Q, He T, Sun Z, Guo X, Liu W, Sulaiman O B, Dong B and Lee C 2020 Development Trends and Perspectives of Future Sensors and MEMS/NEMS *Micromachines* **11** 7

[1.37] Iacopi F and McIntosh M 2019 Opportunities and perspectives for green chemistry in semiconductor technologies *Green Chem.* **21** 3250–5

[1.38] Chasey A D and Striffler E A 2002 Planning for Water Reclamation IN A SEMICONDUCTOR FABRICATION FACILITY *J. AWWA* **94** 106–14

[1.39] 厚生労働省 職場のあんぜんサイト：化学物質：テトラフルオロメタン

[1.40] 厚生労働省 職場のあんぜんサイト：化学物質：六フッ化硫黄



- [1.41] Wu B, Kumar A and Pamarthy S 2010 High aspect ratio silicon etch: A review *J. Appl. Phys.* **108** 051101
- [1.42] Mott-Smith H M 1971 History of “Plasmas” *Nature* **233** 219–219
- [1.43] Brown S C 1978 Chapter 1 - A Short History of Gaseous Electronics *Gaseous Electronics* ed M N Hirsh and H J Oskam (Academic Press) pp 1–18
- [1.44] Aksenov I I, Vasil’ev V V, Strel’nitskij V E, Shulaev V M and Zaleskij D Yu 1994 Arc discharge plasma torch for diamond coating deposition *Diam. Relat. Mater.* **3** 525–7
- [1.45] Zhirkov I, Oks E and Rosen J 2015 Effect of N<sub>2</sub> and Ar gas on DC arc plasma generation and film composition from Ti-Al compound cathodes *J. Appl. Phys.* **117** 213301
- [1.46] Bogaerts A, Gijbels R and Goedheer W 1999 Comparison between a radio-frequency and direct current glow discharge in argon by a hybrid Monte Carlo–fluid model for electrons, argon ions and fast argon atoms *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **54** 1335–50
- [1.47] Pan X, Hu B, Ye Y and Marcus R K 1998 Comparison of fundamental characteristics between radio-frequency and direct current powering of a single glow discharge atomic emission spectroscopy source *J. Anal. At. Spectrom.* **13** 1159–65
- [1.48] Bogaerts A, Yan M, Gijbels R and Goedheer W 1999 Modeling of ionization of argon in an analytical capacitively coupled radio-frequency glow discharge *J. Appl. Phys.* **86** 2990–3001
- [1.49] Conrads H and Schmidt M 2000 Plasma generation and plasma sources *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** 441
- [1.50] Anon 2005 Capacitive Discharges *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, Ltd) pp 387–460
- [1.51] Kim H C, Iza F, Yang S S, Radmilović-Radjenović M and Lee J K 2005 Particle and fluid simulations of low-temperature plasma discharges: benchmarks and kinetic effects *J. Phys. Appl. Phys.* **38** R283–301
- [1.52] Anon 2005 Wave-Heated Discharges *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, Ltd) pp 491–534
- [1.53] Ogle J S 1990 Method and apparatus for producing magnetically-coupled planar plasma
- [1.54] Stewart R A, Vitello P, Graves D B, Jaeger E F and Berry L A 1995 Plasma uniformity in

high-density inductively coupled plasma tools *Plasma Sources Sci. Technol.* **4** 36

[1.55] Lim J H, Kim K N, Park J K, Lim J T and Yeom G Y 2008 Uniformity of internal linear-type inductively coupled plasma source for flat panel display processing *Appl. Phys. Lett.* **92** 051504

[1.56] Christophorou L G and Brunt R J V 1995 SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> Mixtures Basic and HV Insulation Properties *NIST* **2** 952–1003

[1.57] Ravishankara A R, Solomon S, Turnipseed A A and Warren R F 1993 Atmospheric Lifetimes of Long-Lived Halogenated Species *Science* **259** 194–9

[1.58] Zhang X, Li X, Wang Y, Meng F, Zou Y, Tian S and Cui Z 2023 Experimental Study on Thermal Catalytic Degradation of SF<sub>6</sub> Waste Gas by Metal Phosphate *J. Electr. Eng. Technol.* **18** 1251–62

[1.59] Zhang H, Luo T, Chen Y, Liu K, Li H, Pensa E, Fu J, Lin Z, Chai L, Cortés E and Liu M 2023 Highly Efficient Decomposition of Perfluorocarbons for over 1000 Hours via Active Site Regeneration *Angew. Chem. Int. Ed.* **62** e202305651

[1.60] Xu X-F, Jeon J Y, Choi M H, Kim H Y, Choi W C and Park Y-K 2005 A Strategy to Protect Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based PFC Decomposition Catalyst from Deactivation *Chem. Lett.* **34** 364–5

[1.61] Cui Z, Zhou C, Jafarzadeh A, Meng S, Yi Y, Wang Y, Zhang X, Hao Y, Li L and Bogaerts A 2022 SF<sub>6</sub> catalytic degradation in a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> packed bed plasma system: A combined experimental and theoretical study *High Volt.* **7** 1048–58

[1.62] Derwent R G, Stevenson D S, Utembe S R, Jenkin M E, Khan A H and Shallcross D E 2020 Global modelling studies of hydrogen and its isotopomers using STOCHM-CRI: Likely radiative forcing consequences of a future hydrogen economy *Int. J. Hydrog. Energy* **45** 9211–21

[1.63] Field R A and Derwent R G 2021 Global warming consequences of replacing natural gas with hydrogen in the domestic energy sectors of future low-carbon economies in the United Kingdom and the United States of America *Int. J. Hydrog. Energy* **46** 30190–203

[1.64] Mews M, Schulze T F, Mingirulli N and Korte L 2013 Hydrogen plasma treatments for passivation of amorphous-crystalline silicon-heterojunctions on surfaces promoting epitaxy *Appl. Phys. Lett.* **102** 122106

[1.65] Madiomanana K, Bahri M, Rodriguez J B, Largeau L, Cerutti L, Mauguin O, Castellano A, Patriarche G and Tournié E 2015 Silicon surface preparation for III-V molecular beam epitaxy *J.*

*Cryst. Growth* **413** 17–24

[1.66] DeBoer S J, Dalal V L, Chumanov G and Bartels R 1995 Low temperature epitaxial silicon film growth using high vacuum electron-cyclotron-resonance plasma deposition *Appl. Phys. Lett.* **66** 2528–30

[1.67] Tae H-S 1995 Low-temperature in situ cleaning of silicon (100) surface by electron cyclotron resonance hydrogen plasma *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* **13** 908

[1.68] Hwang K, Yoon E, Whang K and Lee J Y 1995 Surface roughness and defect morphology in electron cyclotron resonance hydrogen plasma cleaned (100) silicon at low temperatures *Appl. Phys. Lett.* **67** 3590–2

[1.69] Kim H and Reif R 1996 In-situ low-temperature (600°C) wafer surface cleaning by electron cyclotron resonance hydrogen plasma for silicon homoepitaxial growth *Thin Solid Films* **289** 192–8

[1.70] Geissbühler J, De Wolf S, Demareux B, Seif J P, Alexander D T L, Barraud L and Ballif C 2013 Amorphous/crystalline silicon interface defects induced by hydrogen plasma treatments *Appl. Phys. Lett.* **102** 231604

[1.71] Zhang L, Guo W, Liu W, Bao J, Liu J, Shi J, Meng F and Liu Z 2016 Investigation of positive roles of hydrogen plasma treatment for interface passivation based on silicon heterojunction solar cells *J. Phys. Appl. Phys.* **49** 165305

[1.72] Darwiche S, Nikravech M, Morvan D, Amouroux J and Ballutaud D 2007 Effects of hydrogen plasma on passivation and generation of defects in multicrystalline silicon *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** 195–200

[1.73] Nordmark H, Holmestad R, Walmsley J C and Ulyashin A 2009 Transmission electron microscopy study of hydrogen defect formation at extended defects in hydrogen plasma treated multicrystalline silicon *J. Appl. Phys.* **105** 033506

[1.74] Flamm D L, Donnelly V M and Mucha J A 1981 The reaction of fluorine atoms with silicon *J. Appl. Phys.* **52** 3633–9

[1.75] 酒井伊都子、櫻井典子、ならびに大岩徳久 2010 容量結合型プラズマによる高速シリコン深掘り技術 *J. Vac. Soc. Jpn.* **53** 429–34

[1.76] Veprek S, Wang C and Veprek-Heijman M G J 2008 Role of oxygen impurities in etching of silicon by atomic hydrogen *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **26** 313–20

- [1.77] Lide D R, Baysinger G, Chemistry S, Berger L I, Goldberg R N and Kehiaian H V 2004 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (New York: CRC)
- [1.78] Peña O, Muhl S, López W, Rodríguez-Fernández L and Ruvalcaba-Sil J L 2010 Hydrogen plasma etching of silicon dioxide in a hollow cathode system *Thin Solid Films* **518** 3156–9
- [1.79] Yurov V Y, Bolshakov A P, Altakhov A S, Fedorova I A, Zavedeev E V, Popovich A F and Ralchenko V G 2022 Hydrogen microwave plasma etching of silicon dioxide at high temperatures with in situ low-coherence interferometry control *Vacuum* **199**
- [1.80] Paschen F 1889 Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz *Ann. Phys.* **273** 69–96
- [1.81] Brown S C and Holt E H 1968 Introduction to Electrical Discharges in Gases *Am. J. Phys.* **36** 854
- [1.82] 電気学会 2003 マイクロ波プラズマの技術 (オーム社)
- [1.83] Ohmi H, Sato J, Hirano T, Kubota Y, Kakiuchi H and Yasutake K 2016 Copper dry etching by sub-atmospheric-pressure pure hydrogen glow plasma *Appl. Phys. Lett.* **109** 211603
- [1.84] Yamada T, Ohmi H, Kakiuchi H and Yasutake K 2016 Hydrogen atom density in narrow-gap microwave hydrogen plasma determined by calorimetry *J. Appl. Phys.* **119** 063301

## 第2章 次世代 3D LSI 製造に向けた Si ウェハ薄化技術の開発

### 2.1 緒言

1958 年の Kilby による発明以来、半導体 IC の集積度はおよそ 2 年で 2 倍のペースで増加し、その性能も指数関数的に向上してきた[2.1, 2.2]。しかしながら、量子力学的効果によるスケールリング則の破綻等により、IC の微細化による性能向上は近年限界を迎えつつある。そのため、近年の IC の高集積化トレンドは、高さ方向へ素子を積層する手法が主流となっている[2.3–2.6]。図 2.1(a)と 2.1(b)に、従来型および Wafer-on-Wafer 型次世代三次元積層超集積回路 (3D LSI) の概念図をそれぞれ示す。次世代 3D LSI において、Complementary Metal-Oxide-Semiconductor (CMOS) などが形成された複数の Si チップは縦方向に積層され、Si 貫通型電極 (Through Si via, TSV) により各チップが接続されている。ここで、積層されるチップを薄型化することでデバイスの集積化および TSV の短縮によるチップ間信号転送の高速化が期待されることから、Si ウェハの厚さを極薄化 ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ) する技術が求められている。従来の Si ウェハ薄化法はグラインディングを筆頭に CMP により仕上げる多段の機械的加工に頼っており[2.7]、第 1 章で述べたような従来法特有の問題がある。そこで、本論文の著者は、従来法による薄化加工の問題点、とりわけ CMP 加工にかかる問題点を克服し、電子デバイスの高密度化を実現するため、中圧域で生成される狭ギャップ水素プラズマにより Si ウェハの薄化加工を試みた。本章では、無歪み・高速加工に向けた最適加工条件を検討するため、まずプラズマ投入電力 ( $W_{\mu\text{w}}$ )、水素ガス圧力 ( $P_{\text{H}}$ )、水素流量 ( $F_{\text{H}}$ )、ならびに加工温度 ( $T_{\text{s}}$ ) などのプロセスパラメータが、Si エッチング特性に与える影響を調査した結果を述べる。次に、プロセスガス純度がエッチング特性に与える影響を調査した結果を記述す

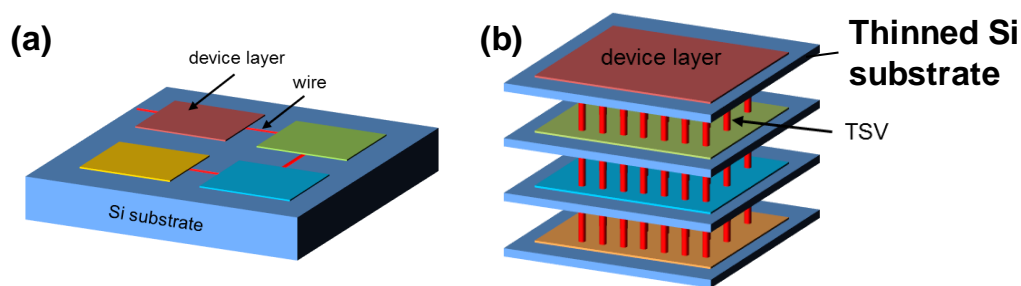


図 2.1 従来の平面型集積回路 (a)および次世代型三次元積層超集積回路 (b)の概念図

る。これは、提案する薄化プロセスにおいて、プロセスガスとして用いる水素ガスの再生利用を想定しており、水素がどの程度高純度であれば加工挙動の再現性を維持できるかを検証するためである。このため、ここでの検討では、配管やプロセスチャンバー壁面に最も残留しやすい  $\text{H}_2\text{O}$  やエッチング生成物である  $\text{SiH}_4$  を主要な不純物と定めている。また、中圧域水素プラズマによる研削後ウェハの加工変質層除去について述べた後、本手法の実用ウェハへの拡張性を検討するため、局在プラズマに対し基板走査加工した場合の加工特性について述べる。

## 2.2 実験方法

図 2.2(a) に、実験に用いたエッチング装置（マイクロ波装置）の概念図を示す。本研究では Czochralski 法により製造された市販の片側鏡面 p 型 Si(001) ウェハ（Cz-Si）を試料に用いた。Cz-Si の抵抗率は  $1\text{--}100\ \Omega\text{cm}$ 、厚さは  $525\ \mu\text{m}$  である。仮想研削ウェハは、Cz-Si の鏡面を #500 の SiC 紙やすりで研磨することで作製した。劈開により、Si を一辺が  $3.5\text{ cm}$  の正方形として切り出し、アルミニウム合金製ステージに固定した。チャンバーをドライポンプで  $13.3\text{ Pa}$  以下まで真空排気後、不凍液、液体窒素、または加熱したシリコンオイルにより、ステージ温度 ( $T_s$ ) を  $-175^\circ\text{C}$  から  $165^\circ\text{C}$  の範囲で所望の値に制御し、試料温度を間接的に変化させた。試料を  $165^\circ\text{C}$  以上に昇温する際には、図 2.2(b) に示す様に、厚さ  $0.5\text{ mm}$ 、幅

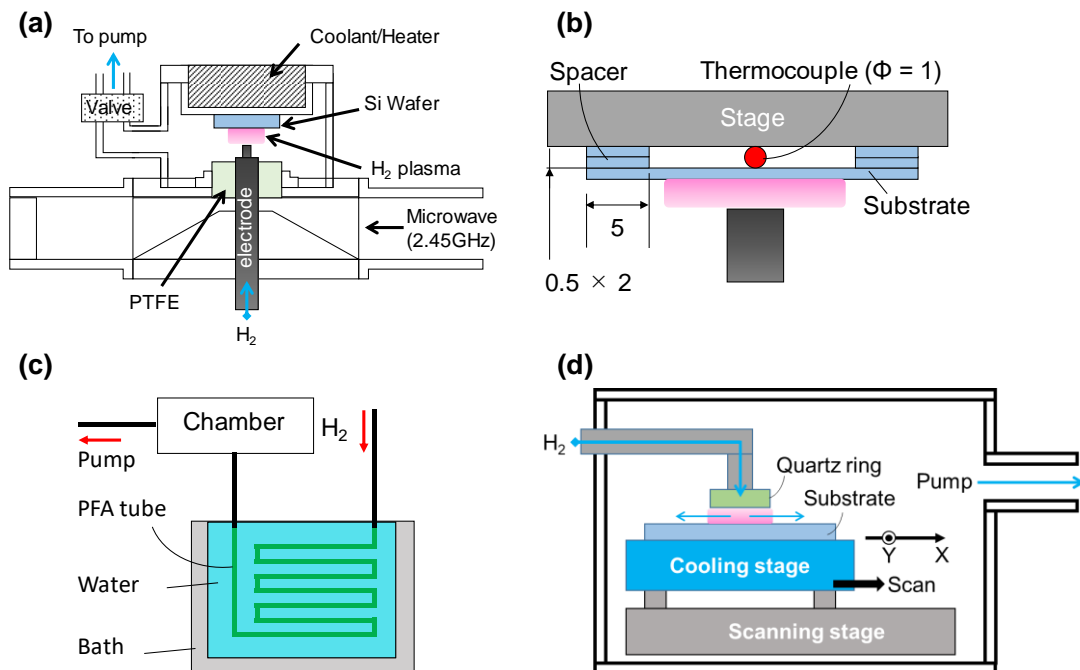


図 2.2 実験装置の模式図：マイクロ波プラズマエッチング装置 (a)、高温エッチング用基板配置 (b)、極微量水添加装置 (c)、および走査型エッチング装置。図中の寸法の単位は mm である。

5 mm の Si 製のスペーサーを二枚重ねて基板-ステージ間に挿入し、試料—ステージ間の熱交換を抑止することで、試料をプラズマ加熱により昇温した。このとき、 $T_s$  は試料裏面に接触した直径 1 mm のシース被覆熱電対により示される温度で定義した。直径 1/2 インチの二重管式水冷ステンレス鋼パイプ電極の先端に、内径 2 mm、外径 3 mm のモリブデン (Mo) 製パイプ型電極を装着し、Mo 電極—基板間ギャップを 0.5 mm とした。本研究では、パラジウム精製機により、不純物濃度を 1ppb 以下まで低減した超高純度水素を原料水素ガスとして用いた。チャンバー内の残存空気を排除するため、ドライポンプにより 13.3 Pa 以下まで排気した後、超高純度水素ガスをチャンバーに 40 kPa まで導入する回分パージ操作を三回繰り返した。その後、パイプ型電極を通してプロセスガスをチャンバーに導入し、排気用配管のコンダクタンスを調節することで、チャンバー内の圧力  $P_H$  を所定の値に制御した。プロセスガスに用いた水素流量 ( $F_H$ ) ならびに  $\text{SiH}_4$  流量 ( $F_{\text{Si}}$ ) は、それぞれ独立した質量流量制御器で制御され、 $\text{SiH}_4$  混合の影響を検討する際以外は、 $F_{\text{Si}} = 0$  sccm とした。所定の電力  $W_{\mu\text{w}}$  のマイクロ波 (周波数 = 2.45 GHz) を、WRJ-2 規格の導波路、および E-H チューナーを介してギャップに投入することで空間的に局在したプラズマを生成し、試料を所定の時間 ( $t$ ) プラズマ曝露することで加工を行った。

プロセスガスへの極微量水添加は、図 2.2(c) に示す装置を用いて行った。本装置は、水素導入配管の一部がパーフルオロアルコキシアルカン (PFA) 製のチューブで施工されており、本チューブを水中浸漬した際の水蒸気の樹脂透過を利用することにより、プロセスガス中への極微量添加が可能となる。また、水温を変化させることで、PFA の水透過度が変化するため、プロセスガス中に添加する水蒸気量を変化させることができる。図 2.2(c) に示す装置の水添加特性は、不純物濃度 1ppb 以下の He ガスを所定の圧力  $P_{\text{He}}$  ならびに所定の流量  $F_{\text{He}}$  で装置に流し、チャンバーの下流に接続した露点計 (DPO-3D; JAPAN AIR GASES, Tokyo, Japan) で測定される露点により評価した。He 中の水分圧  $P_w^{\text{He}}$  は Sonntag の式[8,9]を用いて He の露点から求めることができる。ここで、水添加特性の評価に He を用いたのは、用いた露点計が大気開放系での使用を意図して設計されており、安全のため、引火性の水素ガスを大気開放系で使用できないためである。実際のプロセスでは水素ガスを用いるため、種々の流量・圧力で供給されるプロセスガス中の水分圧  $P_w$  は、He で得られた特性に基づき評価された。ここで、配管内の He ガスの流速を  $U_{\text{He}}$ 、プロセスガスの流速を  $U_{\text{H}_2}$  とすると  $P_w = (U_{\text{He}} / U_{\text{H}_2}) P_w^{\text{He}}$  であり、ガスの流速は質量流量に比例し、圧力に反比例することから、 $P_w$  の評価には次の式(2.1)を用いた。

$$P_w = \frac{F_{\text{He}} P_H}{F_H P_{\text{He}}} P_w^{\text{He}}. \quad (2.1)$$

水添加の影響を検証する実験を除き、図 2.2(c) に示した装置は用いず、ステンレス鋼製配管により水素をチャンバーに導入した。プロセスガス中の、水素ガスに対する  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{SiH}_4$  の

濃度（それぞれ  $X_w$  と  $X_{Si}$ ）は、分圧比  $X_w = P_w/P_H$  ppm および流量比  $X_{Si} = F_{Si}/F_H$  % で定義した。

図 2.2(d)に、本加工法のスケラビリティ検証に用いたエッチング装置（走査型装置）の概念図を示す。不凍液により冷却される試料ステージは、モーターにより XY 面内に走査可能であり、局在生成したプラズマに対して試料を相対的に移動させることが可能である。本実験の電極には外径 3.175 mm、内径 2 mm のステンレス鋼製のパイプを用いた。走査型装置内部にはギアや配線など、ステージ送り出しのための構造物が設けられており、その空間的スケールがマイクロ波の波長（12 cm）と同程度であるため、プラズマ生成電力としてマイクロ波を用いた場合、それら構造物上に異常放電が発生しやすい。そこで、波長がマイクロ波に比べて長い VHF 電源（波長 2 m、周波数 150 MHz）をプラズマ生成電源に使い、この電源からの電力をマッチングユニット経由で電極に供給した。ここで、パイプ先端に生成されるプラズマは、ギャップ内に生成されるだけでなく電極側面にも広がってしまう。また、パイプ電極からのガス噴流はプラズマ生成領域近傍に渦をはじめとする複雑なガス流れを形成するため、エッチング生成物が試料表面へ再付着する原因となる。そこで、プラズマ中の一様なガス流れを確保するため、本研究では電極先端に厚さ 5 mm、直径 12 mm の石英製円盤の中央に直径 3.2 mm の開口を持つ部品を装着した。この状態でパイプ電極からガスを供給することで、石英部品はギャップと同程度の高さだけ基板から浮上し、プラズマ中（加工領域全体）に一方向性のガス流を形成することが可能となる。走査型加工装置を用いた実験手順の詳細はマイクロ波装置と同様であり、回分パージ後、流量 10 slm の水素を供給しつつ、100 W の VHF 電力で、0.5 mm のギャップ中にプラズマを生成した。 $T_s$  は 15°C である。後述のマイクロ波加工での基本条件である 3.3 kPa の水素圧力では、電極先端周囲にプラズマを局在化させることが困難であった。これは、150 MHz の VHF 波は 2.45 GHz のマイクロ波に比べて波長が長く、装置内の電界強度分布の空間スケールがマイクロ波に比べて大きくなり、マイクロ波プラズマに比べ VHF 波プラズマは局在しにくいと考えられるためである。そのため、走査型加工装置を用いた実験では  $P_H = 13$  kPa とした。また、スケラビリティ検証のための試料として、裏面が #8000 の砥石で研磨され、表面が鏡面研磨された、厚さ 100  $\mu$ m の市販の Si(100)ウェハを用いた。本研究では、ステージ移動速度を 1 mm/s とし、20 mm のストロークで、29 回ステージを往復させた。なお本装置は、加工面積の拡張性の検証以外に用いられることはなく、主にマイクロ波プラズマ装置を用いてエッチング特性の解明実験を行った。

加工前後の試料の質量を電子天秤（GH-252; AND, Tokyo, Japan）により、試料表面形状を触針式粗さ計（Surfcom 590A; TOKYO SEIMITSU, Tokyo, Japan）により測定した。以後、表面形状測定から得られる最大エッチング深さを“最大深さ”、最大深さとなる基板面内の位置を“最深位置”と記載する。加工前後の試料質量の差および最大深さを加工時間で除すことで、質量エッチングレート（ $ER_w$ ）と深さエッチングレート（ $ER_D$ ）をそれぞれ求めた。また、試料の表面形態を、走査型電子顕微鏡（SEM, S-4800; Hitachi, Tokyo, Japan）ならびに



原子間力顕微鏡 (AFM, SPA400; SEIKO, Chiba, Japan) により評価した。AFM 測定では、単結晶 Si 製カンチレバー (K-A102002760; Hitachi, Tokyo, Japan) を用い、dynamic force mode を採用した。本実験での加工後試料の表面粗さについて  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  の領域の AFM 像から算術平均粗さ  $R_a$  で評価した。また、加工後表面に堆積する物質にも着目し、その結合形態をフーリエ変換赤外吸収分光装置 (FT-IR, FTIR-8400S; Shimadzu, Kyoto, Japan) により評価した。さらに、ラマン散乱分光装置 (RS, LabRAM HR-800; Horiba, Kyoto, Japan) により、試料表面の内部応力、および結晶性を評価した。RS の励起光に波長 532 nm のレーザーを用い、 $1750 \text{ cm}^{-1}$  以下のラマンシフト領域では CCD 蓄積時間を 1 s、それ以上の領域では 50 s としてスペクトルを取得した。装置関数やわずかな焦点ずれによるラマン信号の変動の影響を除外するため、各 RS スペクトルは、ラマンシフト  $520 \text{ cm}^{-1}$  に現れる単結晶 Si の光学フォノンの横振動 (TO) モードに起因するピーク強度で規格化した。プラズマ処理後の試料中の欠陥については、断面透過型電子顕微鏡 (XTEM, JEM-2000FX; JEOL, Tokyo, Japan) により評価した。XTEM 観察試料は、加工後基板表面に油溶性インクを保護膜として塗布した後、集束イオンビーム装置 (FIB, FIB-2100; Hitachi, Tokyo, Japan) を用いて、加速電圧 40 keV、ビーム電流 0.01–1.10 nA の条件で  $\text{Ga}^+$  イオンビームにより厚さ  $0.1 \mu\text{m}$  で切り出し作製した。

## 2.3 実験結果及び考察

### 2.3.1 Si エッチング特性のプロセスパラメータ依存性

#### (A) ステージ温度

図 2.3 に、 $ER_w$  および  $ER_D$  の  $T_s$  依存性を示す。ここで 2.2 節でも述べた通り、本研究では、ステージ温度  $T_s$  を変化させることで、間接的に試料温度を調整している。プラズマ生成条件は、 $P_H = 3.3 \text{ kPa}$ 、 $W_{\mu W} = 200 \text{ W}$ 、 $F_H = 5.0 \text{ slm}$  (standard liter per minute) であり、 $t$  を

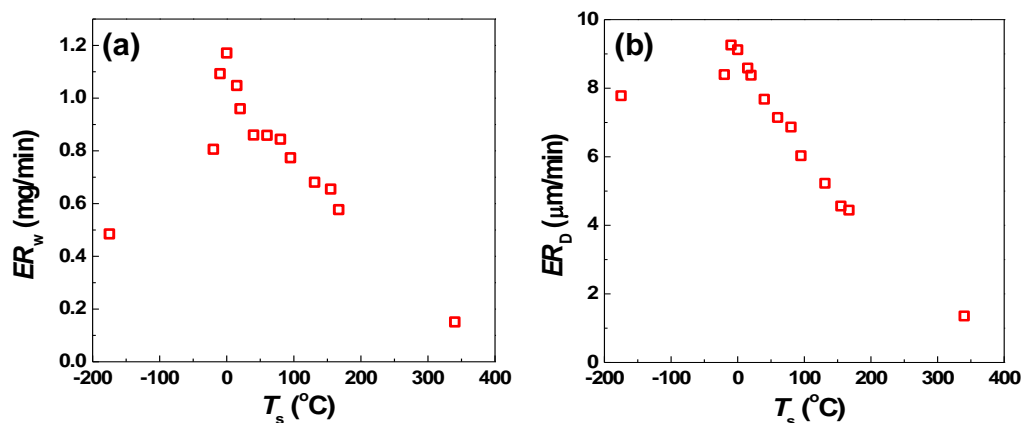


図 2.3 質量エッチングレート ( $ER_w$ ) (a)と深さエッチングレート ( $ER_D$ ) (b)の  $T_s$  依存性: ( $P_H = 3.3 \text{ kPa}$ 、 $W_{\mu W} = 200 \text{ W}$ 、 $F_H = 5.0 \text{ slm}$ 、 $t = 10 \text{ min}$ )

10 min とした。図より、 $ER_W$  ならびに  $ER_D$  は、 $T_s = 0^\circ\text{C}$  近傍でいずれも最大となることが分かる。 $T_s = 0^\circ\text{C}$  における  $ER_D$  は  $9.3\ \mu\text{m}/\text{min}$  であり、従来の、70 Pa 以下で行われる低圧水素プラズマに比べて 40 倍以上である[2.10, 2.11]。このことから、水素プラズマの高圧化と狭ギャップ化により低温かつ高速な Si 加工が実現できることがわかる。水素プラズマによる Si エッチングレートが、ある温度で最大となる傾向は、低圧水素プラズマにおいても報告されている[2.12–2.14]。水素が Si と反応して揮発性の  $\text{SiH}_4$  を生成する反応は熱活性化過程であり、温度上昇によりその反応速度定数は増加する。一方、温度上昇に伴って、Si 表面の吸着水素の脱離や Si バルク内への水素の拡散が熱的に活性化されるため、Si 表面近傍（サブ表面含む）の水素密度が低下する。これらの減少により、ある温度以上では表面水素密度の低下が顕著、即ち Si の水素化反応の元になる反応種濃度が低下するため、エッチングレートが低下する[2.13, 2.14]。図 2.4 に、様々な  $T_s$  で加工した試料の算術平均表面粗さ ( $R_a$ ) を示す。図より、 $T_s < 95^\circ\text{C}$  では  $R_a < 5.7\ \text{nm}$  であるのに対し、 $T_s$  を  $95^\circ\text{C}$  とすると  $R_a$  は  $49\ \text{nm}$  以上に急激に増加することが分かる。表面粗さの増加により、 $T_s < 95^\circ\text{C}$  では加工後試料表面は鏡面であったのに対し、 $T_s \geq 95^\circ\text{C}$  では白濁した表面が得られた。 $T_s = 95^\circ\text{C}$  および  $340^\circ\text{C}$  で加工された試料表面の SEM 像を図 2.5 に示す。図に示す様に、 $T_s = 340^\circ\text{C}$  では、結晶 Si が一般的な低圧水素プラズマへ曝露された際に観察されるテクスチャ構造が Si 表面に導入されることがわかる。このようなテクスチャは Si 中に侵入した水素が生成する欠陥、いわゆる水素誘起欠陥の生成に起因すると考えられている[2.15]。図 2.6(a) と 2.6(b) に、 $T_s = 340^\circ\text{C}$  および  $15^\circ\text{C}$  で加工した試料の XTEM 像をそれぞれ示す。図より、 $15^\circ\text{C}$  では無欠陥かつ平坦な表面が得られたのに対し、 $340^\circ\text{C}$  では Si(211)面を表面とする構造が出現し、バルク内部には(111)面に沿った欠陥が形成されていることが分かる。ただし、図 2.6(b)における斜めもしくは鉛直な黒い線は試料片の弾性歪みに起因するものであり、欠陥由来ではない。ここで、Si 中の水素はエネルギー的に安定な Si(111)面に沿ったプレートレット型欠陥を形成することが知られている[16]。また、プレートレット型欠陥は Si-H 結合を含む微小水素誘起欠陥

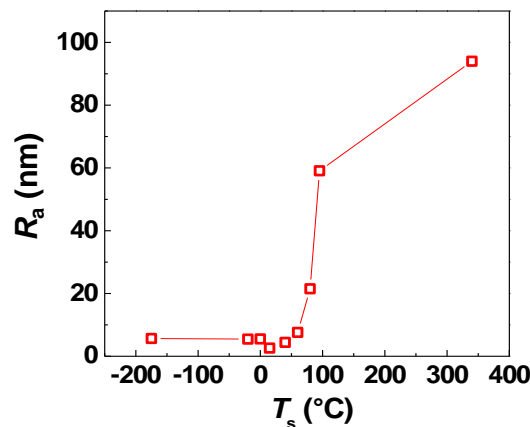


図 2.4 表面粗さ  $R_a$  の  $T_s$  依存性：プラズマ加工条件は図 2.3 と同様である。

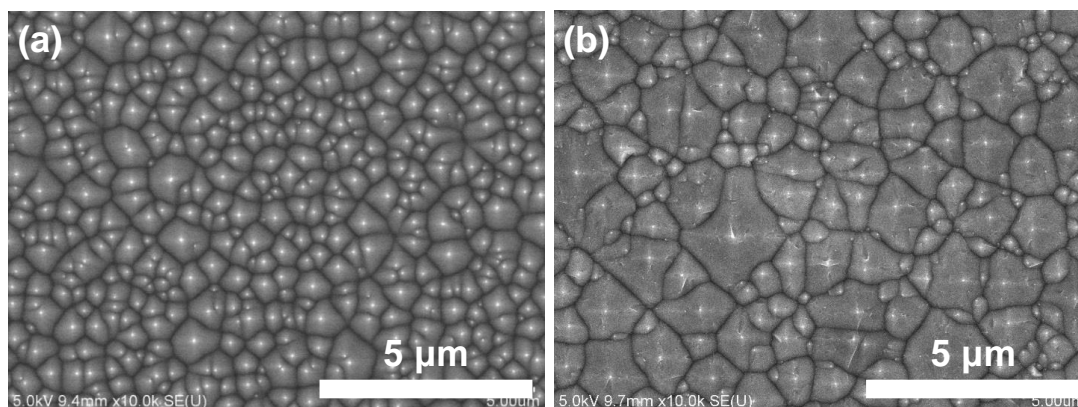


図 2.5 図 2.3 における、 $T_s = 95$  (a)および  $340^\circ\text{C}$  (b)の試料表面の SEM 像

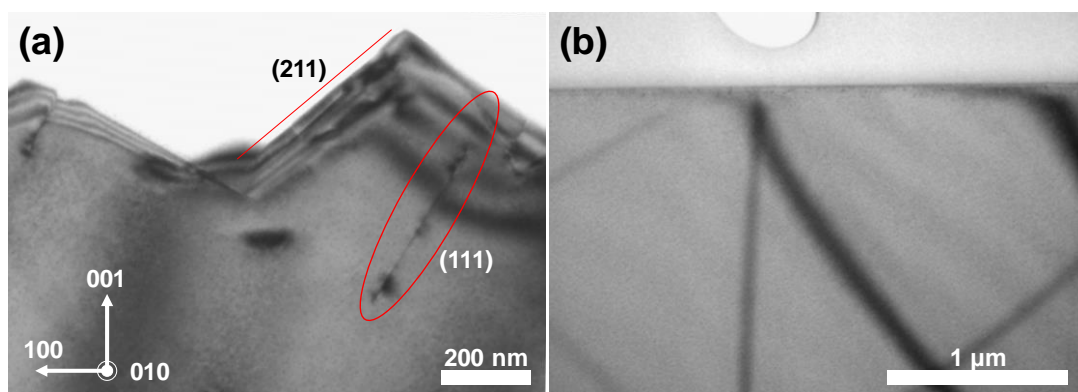


図 2.6 図 2.3 における、 $T_s = 340$  (a)および  $15^\circ\text{C}$  (b)の試料の XTEM 像：赤丸で囲った位置に(111)面に沿ったプレートレット型欠陥がある。(211)面は赤い線分により図示されている。

が、拡散により凝集する過程を経て形成されるメカニズムが報告されている[2.16,2.17]。したがって、基板温度の上昇により微小水素誘起欠陥の生成や拡散が促進されるため、プレートレット型欠陥の生成はより顕著になる。エッチングの進行に伴って Si バルク中に形成されたプレートレット型欠陥の一部が表面に露出すると、水素プラズマはその欠陥部分を優先的にエッチングする。その結果、図 2.6(a)に示す様な結晶面方位に影響を受けたテクスチャ構造が形成される。また、高温ほど生成過程の熱活性化によりプレートレット型欠陥は大型化するため、 $R_a$ は増加する。ここで、テクスチャ構造表面が(211)面となるのは、水素プラズマは(111)面だけでなく(100)面も同時にエッチングし、低圧水素プラズマでは(111)面に比べて(100)面の方が、一般的にエッチング速度が速い。このため、テクスチャ構造表面はプレートレット型欠陥に沿った(111)面だけでなく、微小な(111)と(100)面の繰り返しからなる(211)面となる[2.18]。以上より、ステージ温度（試料温度）を低く保つことで、狭ギャップ中圧域水素プラズマにより無欠陥かつ平坦な表面が得られることが分かった。

## (B) 水素流量

図2.7に、 $ER_W$ ならびに $ER_D$ の $F_H$ 依存性を示す。プラズマ生成条件は、 $P_H = 3.3$  kPa、 $W_{\mu W} = 200$  W、および $T_s = 15^\circ\text{C}$ であり、 $t$ を10 minとした。図より、 $ER_W$ は $F_H = 5.0$  slmで、 $ER_D$ は $F_H = 1.0$  slmでそれぞれ最大となることが分かる。 $ER_D$ の最大値は $15.4$   $\mu\text{m}/\text{min}$ であり、これは従来の低圧フッ素系プラズマによるエッチングレート（ $10\text{--}20$   $\mu\text{m}/\text{min}$ ）と同程度である[2.19]。図2.8に、様々な流量で加工後Siの断面プロファイルを示す。図より、 $F_H \leq 1.0$  slmでは加工領域中心から $0.5\text{--}2$  mm程度の範囲のSi除去が顕著であるのに対し、 $F_H \geq 2.5$  slmでは加工領域中心から $1.5\text{--}4$  mm程度の広い範囲に亘りSiが除去されていることが分かる。このことから、図2.7において $ER_W$ と $ER_D$ が $F_H = 0.5\text{--}5.0$  slmの範囲で逆の傾向を示したのは、ガス流量の増加によりプラズマが広がり、局所的なSi除去能は低下するものの大域的なSi除去能は向上することを示していると言える。また、図2.8より、 $F_H$ を $0.5$  slmから $2.5$  slmまで増加させることで、加工領域中心から $6\text{--}10$  mmの位置の再堆積物の量が減少することが分かる。このことから、 $F_H = 5.0$  slm以下において $ER_W$ が増加したのは、大きなガス流量のためより多くのエッチング生成物がプラズマ外へ除外され、Si表面への再堆積が低減されたためと考えられる。一方、 $F_H$ を $5.0$ から $10$  slmまで増加することで $ER_W$ が減少したのは、プラズマ中の水素ガス滞在時間が減少することで $\text{H}_2$ 分子の分解率が低下し、原子状水素密度が低下したためと考えられる。さらに、 $F_H$ を $0.5$  slmから $1.0$  slmとすることで $ER_D$ が微増したのは、ガス流による試料表面の冷却効果が $F_H = 0.5$  slmに対して比較的顕著となり、前節の結果と併せて考えると、試料表面の過度な昇温が抑えられたためと言える。図2.9に、加工後 $R_a$ の $F_H$ 依存性を示す。図より、 $F_H \geq 5.0$  slmにおいて $R_a \leq 1$  nmの非常に滑らかな表面が得られることが分かる。また、図2.10に、 $F_H = 0.5$ ならびに $10$  slmにおいて加工した試料表面のSEM像を示す。図より、 $F_H = 0.5$  slmでは空間波長が数マイクロメートルの凹凸構造やエッチングの再堆積物が観察されるが、 $F_H = 10$  slmではガス流に

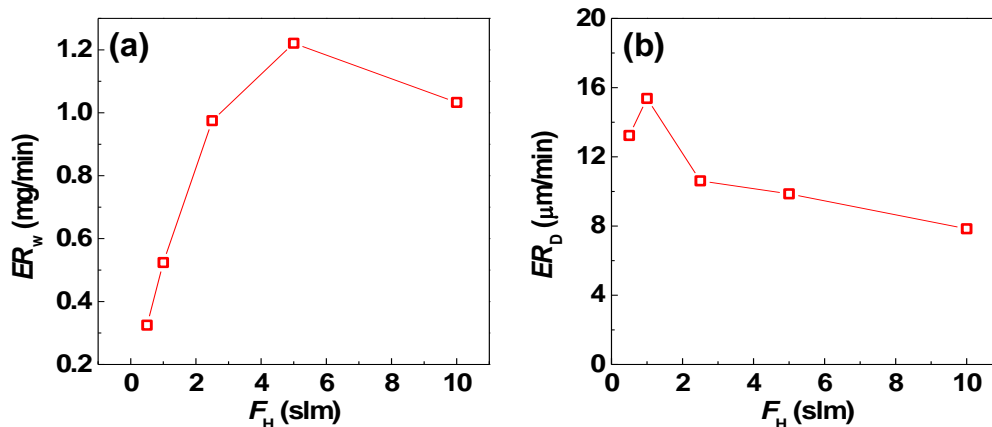


図2.7 質量エッチングレート ( $ER_W$ ) (a)および深さエッチングレート ( $ER_D$ ) (b)の $F_H$ 依存性：( $P_H = 3.3$  kPa、 $W_{\mu W} = 200$  W、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、 $t = 10$  min)

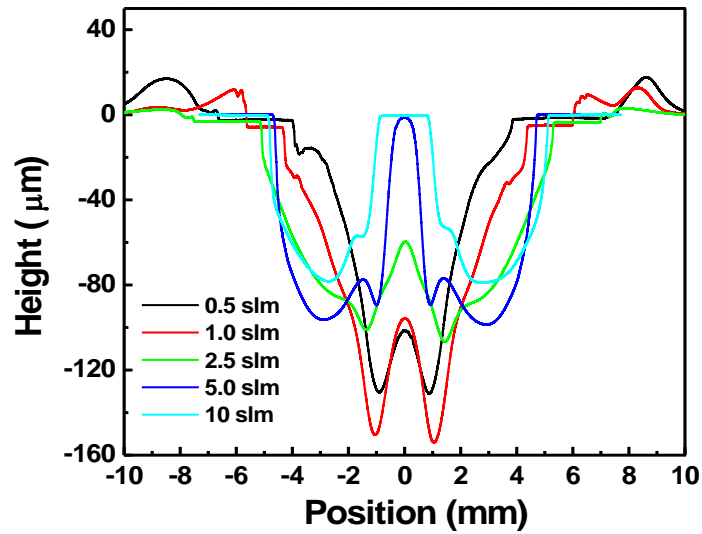


図 2.8 様々な  $F_H$  で加工後 Si の断面プロファイル。プラズマ加工条件は図 2.7 と同じである。

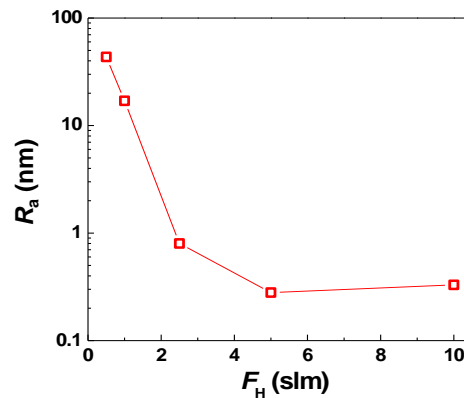


図 2.9 表面粗さ  $R_a$  の  $F_H$  依存性：プラズマ加工条件は図 2.7 と同じである。

よる試料表面の冷却効果のため凹凸構造の形成が抑制されており、微小なパーティクル以外に目立った表面構造は観察されず、平坦な面の存在が確認された。以上より、平坦な加工面と高いエッチングレートの両立には、水素流量を 2.5–5.0 slm 程度とする必要があることがわかった。

### (C) 投入電力ならびに水素圧力

図 2.11 に、 $P_H = 2.4$  kPa ならびに 13 kPa における、 $ER_W$  と  $ER_D$  の  $W_{\mu W}$  依存性を示す。圧



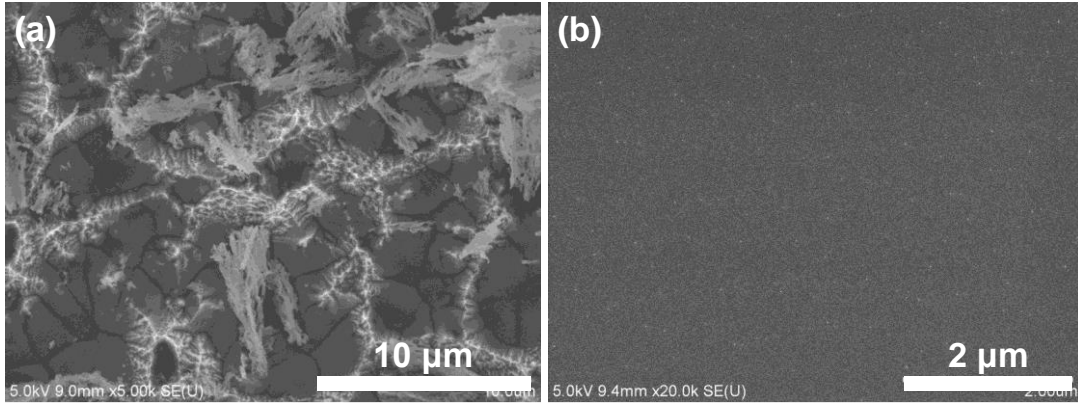


図 2.10 図 2.7 における、 $F_H = 0.5$  (a)および 10 slm (b)の試料表面の SEM 像

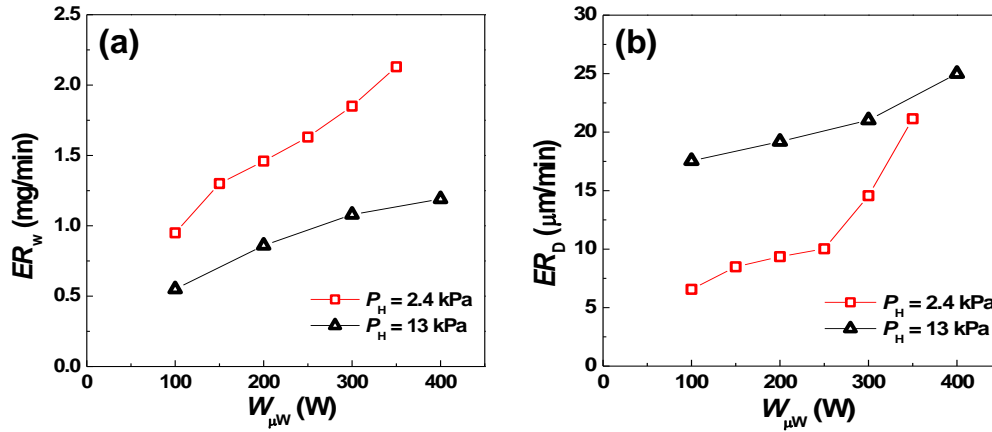


図 2.11  $P_H = 2.4$  および 13 kPa における、質量エッチングレート ( $ER_w$ ) (a)と深さエッチングレート ( $ER_d$ ) (b)の  $W_{\mu W}$  依存性 : ( $F_H = 5.0$  slm、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、 $t = 10$  min)

力以外のプラズマ生成条件は、 $F_H = 5.0$  slm、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、加工時間は 10 min とした。まず、 $P_H = 2.4$  kPa で得られた結果に着目すると、 $ER_d$  は  $W_{\mu W}$  の増加に伴い、250 W まで比較的緩やかに増加し、それ以上では急激に増加することが分かる。一方、 $ER_w$  は  $W_{\mu W}$  に対して線形に増加することが分かる。 $ER_w$  と  $ER_d$  の増加は、電力の増加により  $\text{H}_2$  分子の分解が促進され、エッチャントとなる原子状水素がより多く生成されたためである。図 2.11(b)に示す局所的なエッチングレート  $ER_d$  の挙動から、 $W_{\mu W} = 250$  W で局所的な電子密度や原子状水素密度等が、非線形に依存することが推測できる。以上の結果から、投入電力は高いほど加工速度という面で Si ウエハ薄化プロセスに有利に作用するが、単位出力当たりのエッチングレートに着目すると高い投入電力ほど不利となることも明らかとなった。

次に  $P_H = 2.4$  kPa ならびに 13 kPa で得られた結果を比較すると、投入電力の増加により両圧力ともエッチングレートの増加は確認できるが、 $P_H$  の増加により  $ER_w$  は低下する一方、

$ER_D$  は増加することが分かる。ここで、図 2.12 に、 $W_{\mu W} = 300$  W、 $P_H = 2.4$  kPa ならびに 13 kPa における加工後試料断面プロファイルを示す。図より、圧力が増加することで加工領域が中央に局在化していることが分かる。これは、圧力の増加に伴う荷電粒子の拡散長の減少によりプラズマ体積が縮小したためである。また、圧力上昇に伴う単位体積当たりの投入電力密度の増加と、原料ガス密度の増加により、局所的なプラズマ密度が高まり、最大深さが増加することが図 2.12 からわかる。

次世代 3D LSI 用極薄 Si ウエハの作製を目指す場合は、 $ER_D$  の増加よりはむしろ、 $ER_W$  の増加と加工の均一性の向上の方が重要である。今回の検討から明らかな通り、圧力の必要以上の増加は、単位出力当たりの  $ER_W$  も低下させるため好ましいとは言えない。したがって、図 2.11 と図 2.12 から、マイクロ波励起狭ギャップ中圧水素プラズマによる Si ウエハ薄化において、水素圧力は 3 kPa 程度とするのが望ましいと言える。

### 2.3.2 プロセスガス中不純物がエッチング特性に与える影響

#### (A) $H_2O$

図 2.13 に、 $ER_W$  ならびに  $ER_D$  の  $P_w$  依存性を示す。プラズマ生成条件は、 $P_H = 3.3$  kPa、 $W_{\mu W} = 150$  W、 $F_H = 5.0$  slm、および  $T_s = 15^\circ C$  であり、 $t$  は 10 min である。図 2.13 より、 $P_w \leq 4.8 \times 10^{-4}$  Pa 以下のとき  $ER_W$  と  $ER_D$  は  $H_2O$  不純物にほとんど影響を受けないことが分かる。一方、それ以上の水分圧において、 $P_w$  の増加に伴い  $ER_W$  は 1.2 mg/min から 0.15 mg/min 以下まで、 $ER_D$  は 8.6  $\mu m/min$  から 1.8  $\mu m/min$  以下まで減少することが分かる。Veprek らは、水素圧力が 15 Pa のとき、水素ガスに対する  $H_2O$  の濃度が 70 ppm 以下 ( $1.1 \times 10^{-3}$  Pa 以下) であれば Si エッチングは進行するものの、それ以上の濃度では試料表面での酸化膜の形成のためエッチングは停止する[2.12]と報告している。この報告に基づけば、今回行った最大  $P_w = 0.15$  Pa (45ppm) では Veprek らの報告通りエッチングが辛うじて確認されているが、図 2.13 で確認される  $P_w > 4.8 \times 10^{-4}$  Pa での急激なエッチングレートの減少は、 $H_2O$  不純物

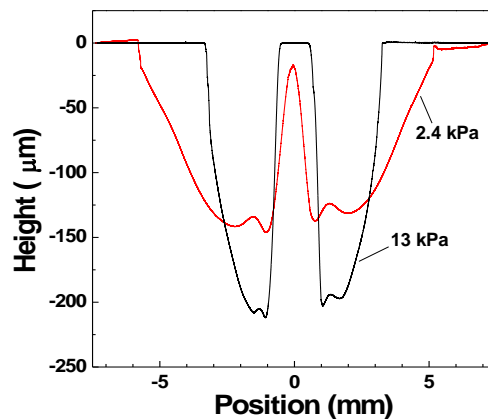


図 2.12 図 2.11 における、 $W_{\mu W} = 300$  W、 $P_H = 2.4$  kPa および 13 kPa の試料の加工後断面プロファイル

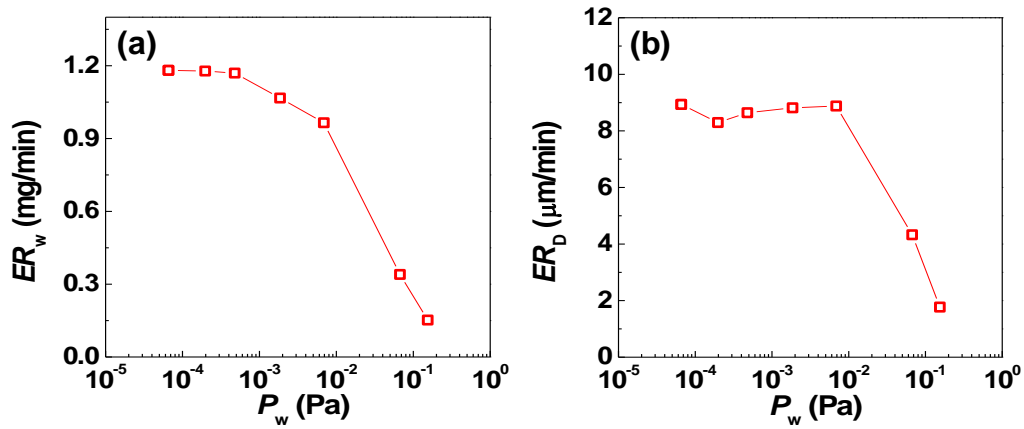


図 2.13 質量エッチングレート ( $ER_w$ ) (a)と深さエッチングレート ( $ER_D$ ) (b)の  $P_w$  依存性: ( $P_H = 3.3$  kPa、 $W_{\mu W} = 150$  W、 $F_H = 5.0$  slm、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、 $t = 10$  min)

に起因した Si 酸化膜形成によるエッチング抑制が顕在化したことによると言える。このため、 $P_w > 4.8 \times 10^{-4}$  Pa では、Si 酸化レートと原子状水素による水素化との反応レートの比が加工量に影響を与える領域と考えられ、留意する必要がある。

ここで、図 2.14 に様々な  $P_w$  で加工した試料の集光灯下写真およびパイプ電極中心軸から 3 mm の位置における SEM 像を示す。 $P_w \leq 2.0 \times 10^{-4}$  Pa のとき、図 2.14(a)に示す様に、中央の直径 5.7 mm の領域が鏡面、かつその外周が薄く白濁した表面が得られ、この白濁領域には、図 2.14(d)に示す様な、一辺が  $0.4 \mu\text{m}$  程度の逆ピラミッド型構造が観察できる。一方、 $P_w = 1.9 \times 10^{-3}$  Pa では、図 2.14(b)に示す様に、中央の鏡面領域の直径が 7.2 mm まで拡大し、加工領域の外周部を除くほぼ全体が鏡面となっていることが分かる。さらに、水素 3.3 kPa に対して  $P_w = 6.7 \times 10^{-2}$  Pa 以上 ( $\text{H}_2\text{O}$  濃度: 20ppm 以上) とすると、図 2.14(c)に示す様に加工領域全体が乳白色を呈し、図 2.14(f)に示す様な樹状構造が表面に形成されている様子が確認される。そこで、表面の付着物に関する知見を得るため、FTIR 分析を行った。図 2.15 に、加工後試料の FT-IR 吸収スペクトルを示す。図より、 $P_w = 6.7 \times 10^{-2}$  Pa で加工した試料表面には、 $1100 \text{ cm}^{-1}$  付近に Si-O の非対称伸縮振動由来の吸収が現れることが分かる [2.20]。一方、 $P_w < 6.9 \times 10^{-3}$  Pa で加工した表面には、いずれも Si 酸化物由来の信号は検出されなかった。このことから、図 2.14(f)における樹状構造は、エッチング生成物が Si 酸化物として再堆積することで形成されたと考えられる。また、 $P_w = 1.9 \times 10^{-3}$  Pa の  $\text{H}_2\text{O}$  を添加することで鏡面領域が拡大したのは、 $\text{H}_2\text{O}$  分子の解離により生成される O ラジカルや OH ラジカルが Si 表面を僅かに酸化し、結晶 Si 表面を非晶質酸化物とした後、原子状水素によるエッチングが進行することで、エッチングの結晶面方位依存性が失われたためであると推測する。このことは、本水分圧において、図 2.13 で示したエッチングレートに、酸化反応と水素化エッチング反応の影響が顕著になり始めていることから示唆される。



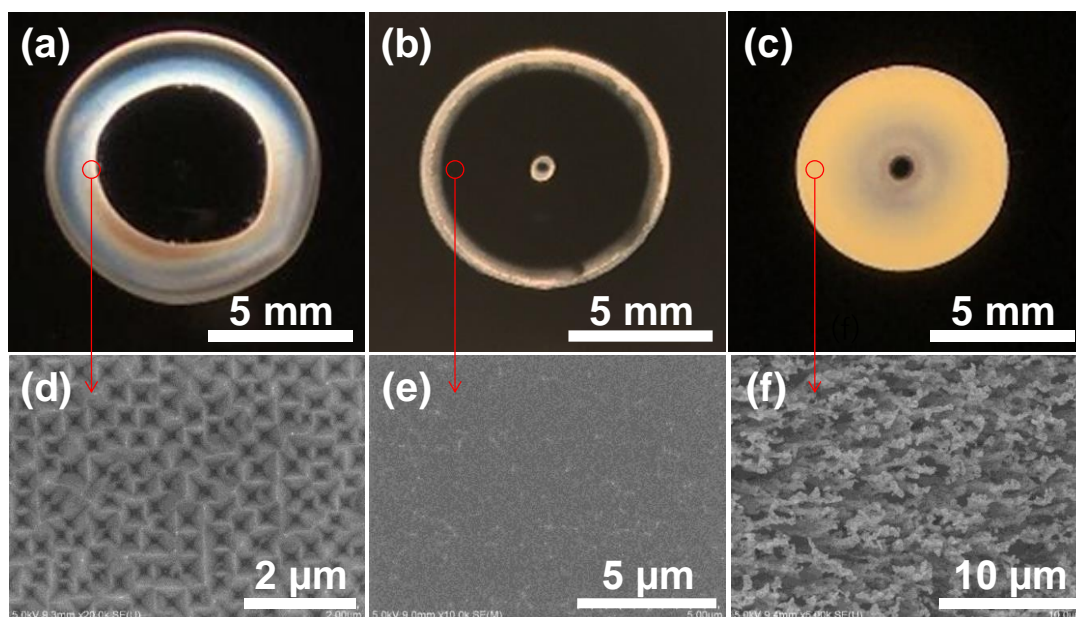


図 2.14 図 2.13 における、 $P_w = 2.0 \times 10^{-4}$  (a)、 $1.9 \times 10^{-3}$  (b)、ならびに  $6.7 \times 10^{-2}$  Pa (c) の集光灯下写真：(d)、(e)と(f)は、それぞれ(a)、(b)と (c)の加工領域中心から 3 mm の位置における SEM 像

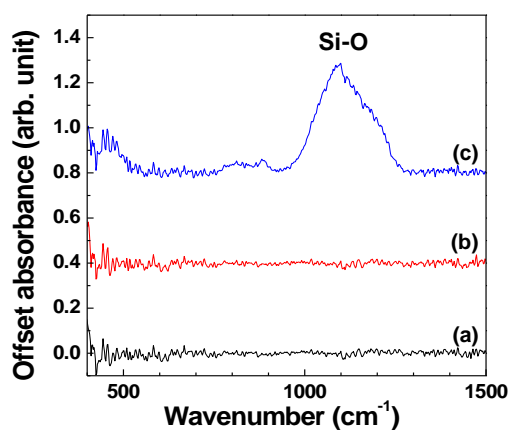
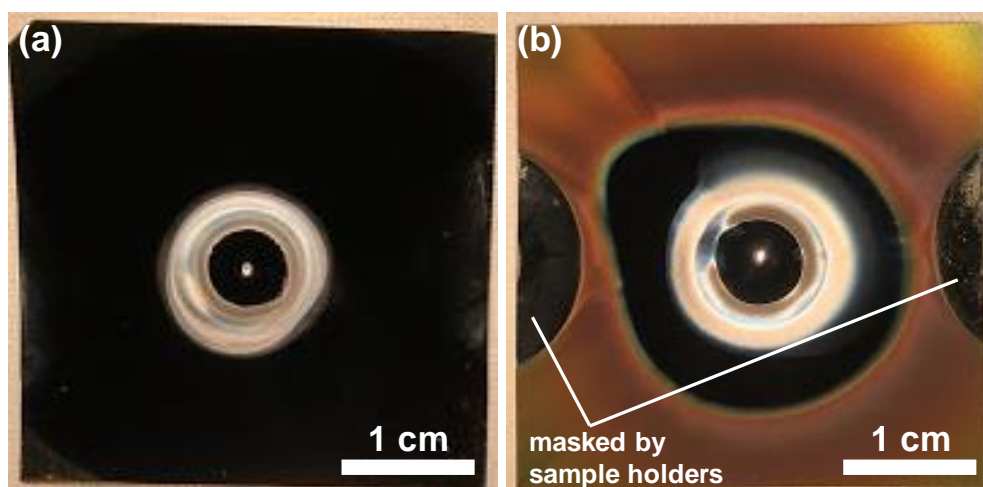


図 2.15 図 2.14(a)–(c)の試料の加工領域中心から 3 mm の位置における FT-IR 吸収スペクトル

以上の結果から、加工後の鏡面を損なうことなく高速エッチングを実現するためには水素ガス中の  $H_2O$  不純物の濃度を 20ppm 以下にする必要があることが分かった。

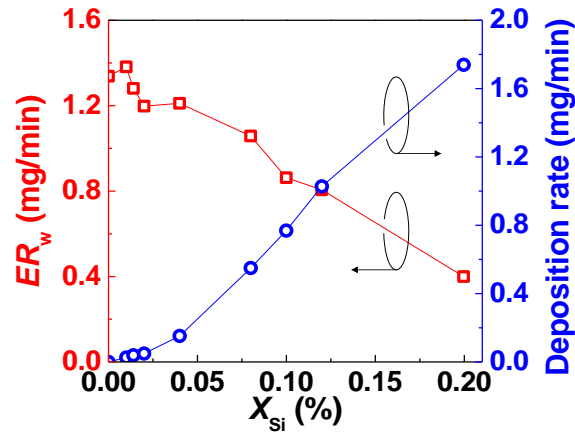
## (B) $SiH_4$

図 2.16 に、 $X_{Si}=0\%$ ならびに  $0.04\%$ において加工した試料の集光灯下写真を示す。プラズマ生成条件は、 $P_H = 3.3$  kPa、 $W_{\mu W} = 150$  W、 $F_H = 5.0$  slm、および  $T_s = 15^\circ C$  であり、 $t$  は 10



**図 2.16**  $X_{\text{Si}} = 0$  (a)ならびに  $0.04\%$  (b)における加工後試料の集光灯下写真：ステージに基板を固定するための円盤形状の治具の存在により、(b)に示す試料の左右には Si パーティクルが堆積していない領域がある。（ $P_{\text{H}} = 3.3 \text{ kPa}$ 、 $W_{\mu\text{W}} = 150 \text{ W}$ 、 $F_{\text{H}} = 5.0 \text{ slm}$ 、 $T_{\text{s}} = 15^{\circ}\text{C}$ 、 $t = 10 \text{ min}$ ）

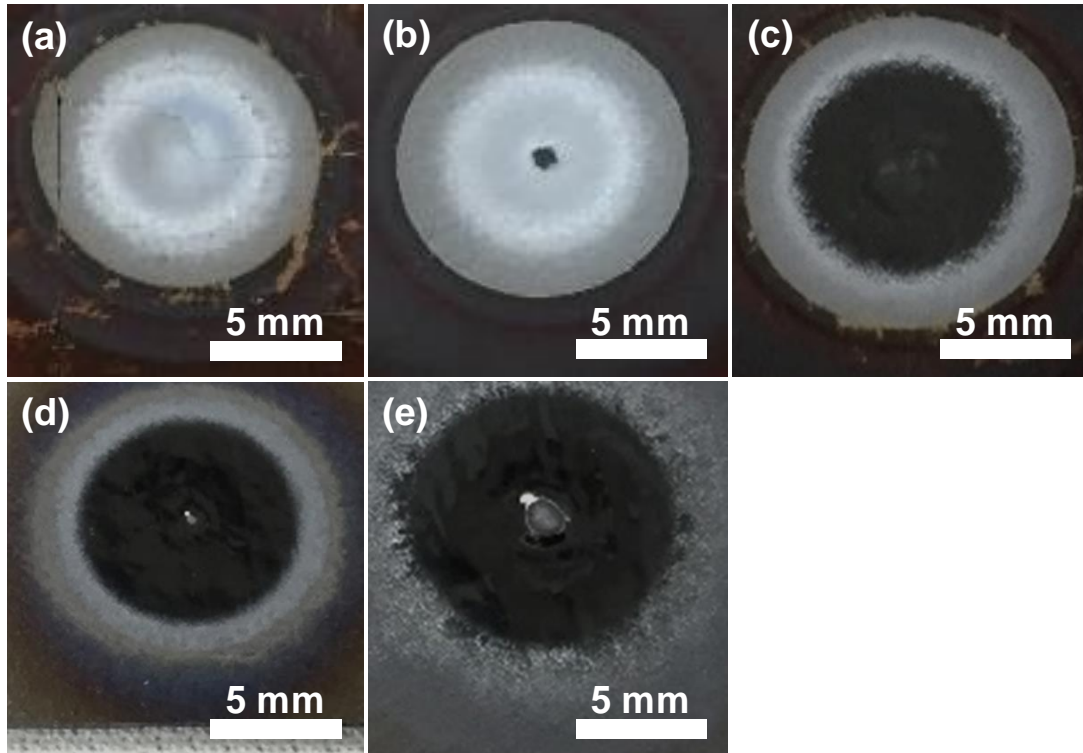
min である。図 2.16 より、水素ガスに対して  $0.04\%$  の濃度の  $\text{SiH}_4$  が存在することで、直径  $12 \text{ mm}$  の加工領域はほとんど変化しないものの、加工領域外の表面上に Si パーティクルの堆積が顕著となることが分かる。図 2.17 に、付着したパーティクルをクリーンワイプで除去した後に評価した  $ER_{\text{W}}$  の  $X_{\text{Si}}$  依存性、ならびに、Si パーティクル堆積レートの  $X_{\text{Si}}$  依存性を示す。Si パーティクル堆積レートは、パーティクルを除去する前後の試料の質量差を  $t$  で割ることで評価した。ただし、定量可能なパーティクル堆積量を確保するため、 $F_{\text{H}}$  は  $0.5 \text{ slm}$  とした。これ以上の流量では、パーティクルの堆積量が減少するため、クリーンワイプを用いたパーティクルの収集が困難となる。図 2.17 より、 $X_{\text{Si}} = 0\text{--}0.2\%$  の範囲において、 $X_{\text{Si}}$  の増加とともにエッチングレートは減少するが、 $X_{\text{Si}} = 0.2\%$  においても  $0.4 \text{ mg/min}$  以上のエッチングレートが確保されることが分かる。この  $\text{SiH}_4$  導入に伴うエッチングレートの減少から、初期供給  $\text{SiH}_4$  の分解付着とその再エッチングの影響を受けて反応が進行し、プラズマ中では水素によるエッチング反応が優勢であることが分かる。一方、Si パーティクルの堆積レートは、 $X_{\text{Si}} \leq 0.02\%$  のとき  $X_{\text{Si}}$  の増加に伴って  $0 \text{ mg/min}$  から  $0.049 \text{ mg/min}$  まで緩やかに増加するのに対し、それ以上の  $X_{\text{Si}}$  では  $0.15 \text{ mg/min}$  から  $1.7 \text{ mg/min}$  まで著しく増加することが分かる。これらのパーティクルは、装置内壁やウェハ表面を汚染するとともに排気装置の故障を招くため好ましくない。このため、本手法において水素ガス中の  $\text{SiH}_4$  濃度は、多くとも  $0.02\%$  以下に抑える必要があるといえる。ここで、Ohmi らは、本研究と同様の狭ギャップマイクロ波水素プラズマによる Si の水素エッチングでは、生成されるガス中の平衡  $\text{SiH}_4$  濃度は  $0.01\%$  程度[2.21]と報告しており、本研究で得られた必要濃度条件を満たしていることから、適切な再生処理を施すことで水素の再生利用は可能と考えられる。



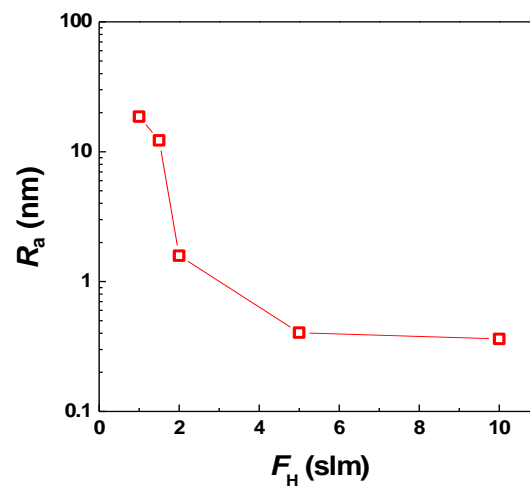
**図 2.17** 質量エッチングレート ( $ER_w$ ) と Si パーティクル堆積レートの  $X_{Si}$  依存性：加工条件は図 2.16 と同様である。ただし、定量可能なパーティクル堆積量を得るため、 $F_H$  は 0.5 slm とした。

### 2.3.3 Si 加工変質層の除去

本節では、特に断らない限り仮想研削ウェハを“試料”とする。加工前の試料の  $R_a$  は 101 nm である。図 2.18 に、様々な  $F_H$  でプラズマ処理した試料の蛍光灯下における外観を示す。プラズマ生成条件は、 $P_H=2.7$  kPa、 $W_{\mu W}=200$  W、および  $T_s=15^\circ\text{C}$  である。なお、図 2.7(b) に示した様に  $ER_D$  は  $F_H$  に依存するが、加工後試料の最大深さを 200  $\mu\text{m}$  程度に揃えるため、 $F_H=1.0$ 、1.5、2.0、5.0、ならびに 10 slm に対して、それぞれ  $t=12$ 、13、15、20、および 30 min とした。図 2.18 より、 $F_H \leq 1.5$  slm では、図 2.9 に示したような  $R_a$  の増加のため、加工後表面が白濁していることが分かる。また、 $F_H=2.0$  slm のときは、加工面はくすんだ灰色を呈し、 $F_H \geq 5.0$  slm では鏡面となることが分かる。ここで、各試料の AFM 像から得られた  $R_a$  と  $F_H$  の関係を図 2.19 に示す。図 2.19 より、 $F_H$  の増加に伴って表面粗さは単調に減少することが分かる。図 2.20 に、 $F_H=2.0$  slm および 10 slm で加工した試料の XTEM 像を示す。図より、 $F_H=2.0$  slm では表面近傍の 50 nm 程度の領域に欠陥を有する平坦な表面が得られ、 $F_H=10$  slm のとき無欠陥かつ平坦な表面が得られていることが分かる。図 2.20(a)の試料におけるエッチング深さは 200  $\mu\text{m}$ 、図 2.20(b)では 240  $\mu\text{m}$  であり、同程度の深さまでエッチングされていることから、図 2.20(a)における欠陥は初期表面の欠陥の残留ではなく、プラズマ曝露により生成された水素誘起欠陥であると考えられる。図 2.21 に、市販の鏡面 Si ウェハ、プラズマ処理前の仮想研削ウェハ、ならびに様々な  $F_H$  で加工後試料の、エッチング深さが最深となった位置における RS スペクトルを示す。図より、プラズマ処理前の試料では、研削処理により導入された残留応力や Si の結晶性の劣化のため、結晶 Si に由来するピークが  $520\text{ cm}^{-1}$  から低波数側へとシフトし、かつ半値幅が大きくなっていることが分かる。一方、プラズマ処理された試料は、鏡面研磨された市販の単結晶 Si と全ての  $F_H$  において同



**図 2.18**  $F_H = 1.0$  (a)、 $1.5$  (b)、 $2.0$  (c)、 $5.0$  (d)、および  $10$  slm (e)において加工した仮想研削ウェハの外観写真：(a)–(e)において、 $t$ はそれぞれ  $12$ 、 $13$ 、 $15$ 、 $20$ 、ならびに  $30$  min である。 $(P_H = 2.7$  kPa、 $W_{\mu W} = 200$  W、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ )



**図 2.19** 図 2.18 の試料における、 $R_a$  と  $F_H$  との相関

様のピークを示すことが図 2.21 より分かる。以上より、水素流量を  $5.0$  slm 以上とし、かつ加工変質層の厚さに比べて十分なエッチング深さに加工することで、加工前試料の表面性

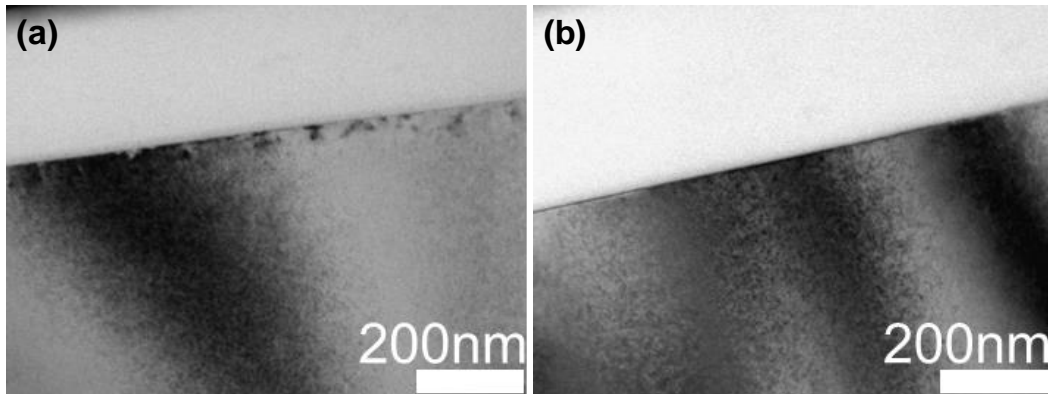


図 2.20 図 2.18 における、 $F_H = 2.0$  (a)と 10 slm (b)の試料の XTEM 像

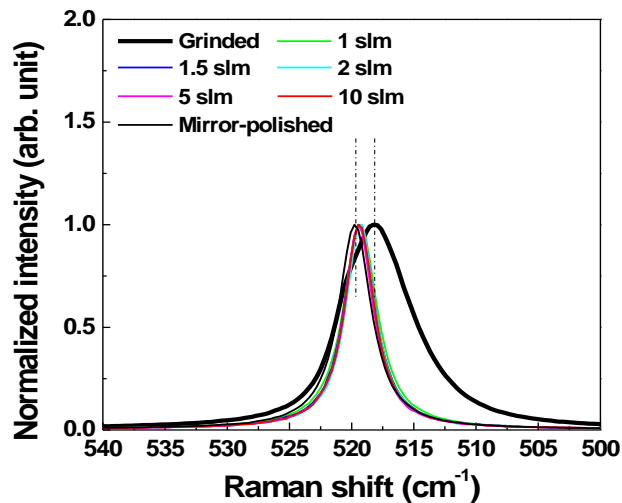


図 2.21 市販の鏡面ウェハ、プラズマ処理前の仮想研削ウェハ、および図 2.18 における試料のラマンスペクトル：一点鎖線は鏡面および仮想研削ウェハにおける Si の TO モード由来のピークの位置を示す。

状に影響を受けることなく、鏡面、無歪み、無欠陥な Si 表面を創成可能であることが分かった。

#### 2.3.4 本加工法のスケーラビリティの検証

図 2.22(a)に、走査型加工装置を用いて水素プラズマ加工した厚さ 100  $\mu\text{m}$  のウェハ表面の外観を示す。図 2.22(a)より、プラズマが走査された直線に沿った加工痕と同時に試料には破損が無いことが確認できる。図 2.22(b)に、裏面から白色光を照射した加工後試料の外観を示すが、幅 2 mm、長さ 13 mm の領域にわたり、Si における吸収係数が低い赤色の光を



一様に透過していることが分かる。本 VHF プラズマによる  $ER_w$  は  $1.1 \mu\text{m}/\text{min}$  であり、本実験と同じ  $F_H$  および  $T_s$  と、 $W_{\mu\text{W}} = 200 \text{ W}$  および  $P_H = 3.3 \text{ kPa}$  でのマイクロ波プラズマによるエッチングレート (図 2.7(a)) と概ね等しい。図 2.22(c)ならびに 2.22(d)に、赤色光を透過した位置における加工後試料の断面 SEM 像および RS スペクトルをそれぞれ示す。図 2.22(c)より、Si ウエハは  $9 \mu\text{m}$  の厚さまで薄化されていることが分かる。また、マイクロ波プラズマで加工後試料 (図 2.10(b)) と同様、SEM 像において目立った表面構造は観察されず、滑らかな表面が得られていることが分かる。加えて、図 2.22(d)より、加工による残留応力や結晶性の劣化はないことが分かる。また、外縁部に形成される白濁領域も基板走査加工時に大きな影響を与えないことが分かる。以上より、狭ギャップ中圧水素プラズマによる薄化加工において、基板走査により処理面積の拡大が可能と言える。

## 2.4 結言

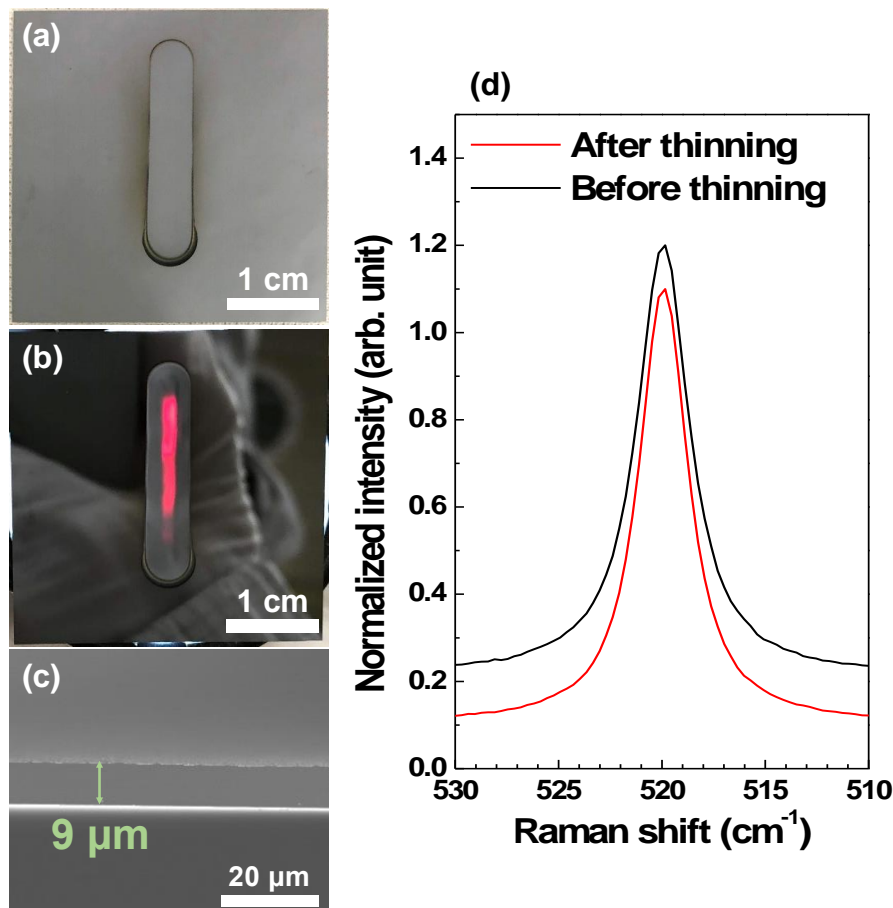


図 2.22 走査型加工装置を用いて厚さ  $100 \mu\text{m}$  の Si ウエハを加工後表面の外観写真 (a)、裏面から白色光を照射し透過光を観察した様子 (b)、断面 SEM 像 (c)、ならびに加工前後のラマンスペクトル (d) : 投入電力周波数は  $150 \text{ MHz}$ 、投入電力は  $100 \text{ W}$  である。 ( $P_H = 13 \text{ kPa}$ 、 $F_H = 10 \text{ slm}$ 、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ )

極薄 Si ウエハ製造への適用目指し、本章において、狭ギャップ中圧水素プラズマによる Si の除去加工特性を調査した。水素プラズマの高圧化と狭ギャップ化により、プロセスを低温に保ちながら、従来の低圧域水素プラズマに比べて 40 倍以上の速さで Si をエッチングすることに成功した。Si エッチング特性のプロセスパラメータ依存性を調査したところ、ステージ温度が 0°C 付近でエッチングレートは最大値をとることが分かった。一方、340°C では Si の結晶面方位に依存したテクスチャ構造が形成され、深さ約 1  $\mu\text{m}$  まで欠陥が導入されることが分かった。水素流量は、エッチングレートに対して最適な値があることが明らかとなり、これはガス流によるエッチング生成物の排除、プラズマ密度の低下、さらには試料表面の冷却効果が影響を与えるためと考えられる。また、試料の初期表面状態にかかわらず、水素流量の増加に伴い加工面の表面粗さは低下するが、無歪み、無欠陥な加工面を得るためには適切な流量とする必要があることが分かった。本加工法は、本加工法は Si ウエハ表面の加工変質層除去に有用であることを示した。さらには、厚さ 100  $\mu\text{m}$  の Si ウエハを 9  $\mu\text{m}$  まで、ウエハの破損、残留応力、さらには加工法起因の欠陥を生じることなく薄化可能であること、基板走査による処理面積の拡大が可能であることを実証した。今後は、工業的な実用化に向け、大面積電極による処理面積の拡大も検討し、電極面積拡大による電力密度の低下と Si エッチング特性の変化の相関を調査する必要がある。

## 参考文献

- [2.1] Moore G E 2006 Progress in digital integrated electronics [Technical literature, Copyright 1975 IEEE. Reprinted, with permission. Technical Digest. International Electron Devices Meeting, IEEE, 1975, pp. 11-13.] *IEEE Solid-State Circuits Soc. Newsl.* **11** 36–7
- [2.2] Koomey J, Berard S, Sanchez M and Wong H 2011 Implications of Historical Trends in the Electrical Efficiency of Computing *IEEE Ann. Hist. Comput.* **33** 46–54
- [2.3] Auth C, Allen C, Blattner A, Bergstrom D, Brazier M, Bost M, Buehler M, Chikarmane V, Ghani T, Glassman T, Grover R, Han W, Hanken D, Hattendorf M, Hentges P, Heussner R, Hicks J, Ingerly D, Jain P, Jaloviar S, James R, Jones D, Jopling J, Joshi S, Kenyon C, Liu H, McFadden R, McIntyre B, Neiryneck J, Parker C, Pipes L, Post I, Pradhan S, Prince M, Ramey S, Reynolds T, Roesler J, Sandford J, Seiple J, Smith P, Thomas C, Towner D, Troeger T, Weber C, Yashar P, Zawadzki K and Mistry K 2012 A 22nm High Performance and Low-Power CMOS Technology Featuring Fully-Depleted Tri-Gate Transistors, Self-Aligned Contacts and High Density MIM Capacitors 2012 Symposium on VLSI Technology (VLSIT) 2012 IEEE Symposium on VLSI Technology (Honolulu, HI, USA: IEEE) pp 131–2
- [2.4] Koyanagi M, Kurino H, Lee K W, Sakuma K, Miyakawa N and Itani H 1998 FUTURE SYSTEM-ON-SILICON LSI CHIPS *IEEE Micro* **18** 17–22
- [2.5] Koyanagi M 2015 Recent progress in 3D integration technology *IEICE Electron. Express* **12** 20152001–20152001
- [2.6] Matsumoto T, Satoh M, Sakuma K, Kurino H, Miyakawa N, Itani H and Koyanagi M 1998 New Three-Dimensional Wafer Bonding Technology Using the Adhesive Injection Method *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 1217
- [2.7] Mizushima Y, Kim Y, Nakamura T, Uedono A and Ohba T 2017 Behavior of copper contamination on backside damage for ultra-thin silicon three dimensional stacking structure *Microelectron. Eng.* **167** 23–31
- [2.8] Sonntag D 1990 Important new values of the physical constants of 1986, vapor pressure formulations based on the ITS-90, and psychrometer formulae. *Z. Fuer Meteorol.* **40** 340–4
- [2.9] Alduchov O A and Eskridge R E 1996 Improved Magnus Form Approximation of Saturation Vapor Pressure *J. Appl. Meteorol. Climatol.* **35** 601–9
- [2.10] Qin S, Bernstein J D and Chan C 1996 Hydrogen Etching for Semiconductor Materials in



Plasma Doping Experiments *J. Electron. Mater.* **25** 507–11

[2.11] Izumi A, Sato H, Hashioka S, Kudo M and Matsumura H 2000 Plasma and fluorocarbon-gas free Si dry etching process using a Cat-CVD system *Microelectron. Eng.* **51–52** 495–503

[2.12] Veprek S, Wang C and Veprek-Heijman M G J 2008 Role of oxygen impurities in etching of silicon by atomic hydrogen *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **26** 313–20

[2.13] Abrefah J and Olander D R 1989 REACTION OF ATOMIC HYDROGEN WITH CRYSTALLINE SILICON *Surf. Sci.* **209** 291–313

[2.14] Gates S M, Kunz R R and Greenlief C M 1989 SILICON HYDRIDE ETCH PRODUCTS FROM THE REACTION OF ATOMIC HYDROGEN WITH Si(100) *Surf. Sci.* **207** 364–84

[2.15] Hwang K, Yoon E, Whang K and Lee J Y 1995 Surface roughness and defect morphology in electron cyclotron resonance hydrogen plasma cleaned (100) silicon at low temperatures *Appl. Phys. Lett.* **67** 3590–2

[2.16] Kim Y-S and Chang K J 2001 Structural Transformation in the Formation of H-Induced (111) Platelets in Si *Phys. Rev. Lett.* **86** 1773–6

[2.17] Zhang S B and Jackson W B 1991 Formation of extended hydrogen complexes in silicon *Phys. Rev. B* **43** 12142–5

[2.18] Ishii M, Nakashima K, Tajima I and Yamamoto M 1992 Investigation of Hydrogen Plasma Etched Si Surfaces *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 4422

[2.19] Wu B, Kumar A and Pamarthy S 2010 High aspect ratio silicon etch: A review *J. Appl. Phys.* **108** 051101

[2.20] Zhong Y, Qiu X, Gao J and Guo Z 2019 Chemical Structure of Si–O in Silica Fume from Ferrosilicon Production and Its Reactivity in Alkali Dissolution *ISIJ Int.* **59** 1098–104

[2.21] Ohmi H, Goto A, Kamada D, Hamaoka Y, Kakiuchi H and Yasutake K 2009 Purified Si film formation from metallurgical-grade Si by hydrogen plasma induced chemical transport *Appl. Phys. Lett.* **95** 181506

## 第3章 極薄ゲッタリング層の形成

### 3.1 緒言

ICチップにおいて、チップ裏面に付着した金属汚染がSiウエハ内を拡散し、表面のデバイス活性層に到達することによる性能劣化が問題となる。例えば、Ramappaらは、厚さ4.5 nmのSi酸化膜に $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の濃度の銅(Cu)を拡散させることで、Si酸化膜の絶縁破壊電圧が $12.7 \text{ MV cm}^{-1}$ から $2 \text{ MV cm}^{-1}$ 以下まで減少することを報告している[3.1]。Cz法により作製されたSiウエハであれば、図3.1に示す様に800–1050°Cでの熱処理により過飽和酸素を酸化物として析出させ、酸化物周囲に金属不純物を捕捉する内部ゲッタリング(Intrinsic gettering, IG)効果を利用して、金属汚染を防ぐことができる[3.2, 3.3]。しかしながら、ウエハの厚さが10  $\mu\text{m}$ を下回るとIG層が消滅し、IG効果の利用は困難となる[3.4]。このため、図3.1のように厚さ10  $\mu\text{m}$ 以下の極薄ウエハには、金属不純物を捕集する層を付与する外部ゲッタリング(Extrinsic Gettering, EG)が有効となる。これまで、EG層の形成には、種々の方法が検討されており、高濃度ドーピング層のゲッタリング効果を利用するドーパント拡散ゲッタリング層(DDG)の形成[3.5–3.7]や、無毒なアセチレンなどを原料とするCイオン注入法によるEG層形成[3.8]、さらには高密度欠陥を有する薄膜を形成する手法[9,10]等

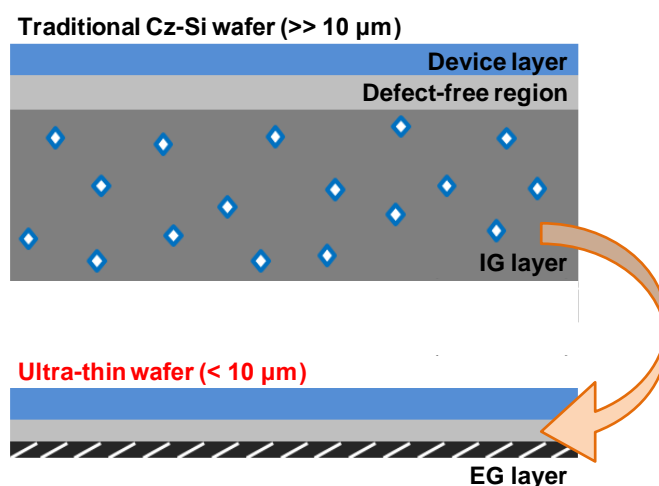


図 3.1 従来 Cz-Si ウエハに存在する内部ゲッタリング (IG) 層が、ウエハ薄化により消滅することを示す概念図：ウエハの薄型化に伴い、外部ゲッタリング (EG) 層の形成が必要となる。

### 第3章 極薄ゲッタリング層の形成

が提案されてきた。しかしながら、DDG では、ドーパント源として  $\text{POCl}_3$  や  $\text{BCl}_3$  などの毒性ガスが必要であり、ドーパント拡散のために  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  以上の高温環境を必要とする。これらのガスは半導体デバイスの製造過程において広く用いられているものの、環境負荷の観点からその消費量は出来る限り抑える必要がある。また、C イオン注入法では、高真空環境を伴うイオン注入装置の使用が必要となる。現在の IC 製造過程において、CMOS 中のソースやドレイン領域の形成等の工程でイオン注入は必須であるが、製造コストを抑えるため、製造工程への導入は出来る限り少なくするのが望ましい。さらに、薄膜堆積の手法では  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  以上の厚さを有する多結晶 Si 膜が要求され[3.9–3.11]、かつ次世代型三次元積層 IC 用極薄ウエハは  $5\text{ }\mu\text{m}$  以下の厚さが想定されていることから[3.4]、ゲッタリング効果を得るために IC の集積度を犠牲にする必要がある。一方、機械的加工により意図的に IC チップ裏面に導入した結晶欠陥も金属元素を捕集することが知られている[3.12]。Mizushima らは、CMP により研磨された厚さ  $4\text{ }\mu\text{m}$  の DRAM ウエハの裏面にドライポリシング (DP) により、 $200\text{ nm}$  程度の欠陥層を導入する機械的加工ダメージゲッタリング (MDG) 法を提案している[3.4]。MDG は、従来の機械的加工法の延長によりゲッタリング層を形成できる。しかしながら、次世代型三次元積層 IC 用極薄ウエハ作製に用いられる研磨装置は、直径  $300\text{ mm}$  以上のウエハの厚さを  $5\text{ }\mu\text{m}$  以下まで均一に薄くするため、研磨ホイールの傾きが  $5\text{ }\mu\text{m}/300\text{ mm} = 1.7 \times 10^{-5}$  ラジアン  $= 1 \times 10^{-3}$  度に比べて十分小さく、かつホイールの押し込み速度を  $0.1\text{ }\mu\text{m/s}$  のオーダーで制御可能でなければならず[3.13]、精緻かつ高価な装置になりやすい。第2章にて提案した加工法により機械的加工法を代替するならば、装置コストの削減のため、EG 層の作製手法も水素プラズマを用いた手法に置き換えることが望ましい。一方、極薄 Si ウエハの用途は 3D IC であり、図 2.1(b)の様に多数の金属配線層が形成されたチップを積み重ね、その間を接続することで高密度実装が実現される。このため、チップ間接合時の熱処理の他、チップとして動作する際には、体積エネルギー密度の上昇により  $100\text{--}200^\circ\text{C}$  程度の温度環境に晒され続けることが予想されている[3.14, 3.15]。第2章にて水素プラズマ加工法により得られる極薄 Si は、図 2.6(b)に示した様に無欠陥な表面であり、本ウエハ上に形成されるデバイス層は、裏面等からの金属汚染に脆弱なため、EG 層の形成は必須となる。とりわけ、配線や電極に用いられる Cu および Ni 等の金属は、 $100^\circ\text{C}$  における Si 中の拡散係数が  $10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$  であり[3.16, 3.17]、伝導体下約  $0.2\text{--}0.4\text{ eV}$  の深い準位[3.18–3.22]を形成することで知られるため、これらの金属元素の捕獲に有効な EG 層の形成は最重要となる。ここで、先の C イオンに代えて水素イオン注入によっても Si 結晶内に欠陥が形成されることが報告されており[3.23–3.26]、SOI ウエハ製造のための Smart Cut<sup>®</sup>プロセスとしての実用例や、ゲッタリング層形成を狙った先行研究が存在する。これら水素を用いた欠陥導入の知見に基づき、本研究では Si ウエハ薄化加工に用いた水素プラズマの加工条件を変更することで、有毒なガス、高価なイオン注入装置、およびウエハ破損の原因となる力学的作用を利用することなく、水素プラズマだけで欠陥導入の無いウエハ薄化加工と欠陥導入を意図したゲッタリング層形成の二つのプロセスをシームレスに行うことができるのではない

かと考えた。しかしながら、プラズマで生成された水素誘起欠陥が Cu に対してゲッタリング特性を示すか等について不明な点が多い。そこで本章では、中圧水素プラズマによる極薄かつ高密度な欠陥層の形成を目指し、水素流量 ( $F_H$ )、加工時間 ( $t$ )、加工温度 ( $T_s$ ) ならびに投入電力 ( $W_{\mu w}$ ) が、高圧域水素プラズマによる欠陥生成挙動に与える影響を明らかにする。次に、Mizushima ら[3.4]による MDG 層の厚さ (200 nm) を目標とし、極薄・高密度欠陥層の形成を可能とするプラズマ源としてパルス変調プラズマの利用を検討した結果について述べる。最後に、パルス変調プラズマにより得られた極薄欠陥層の Cu 不純物に対するゲッタリング性能を評価した結果を述べる。

### 3.2 実験手順

使用したプラズマ処理装置を図 3.2(a)に示す。実験手順の詳細は、特に断らない限り、2章と共通である。本実験では、厚さ 525  $\mu\text{m}$ 、抵抗率 1–100  $\Omega\text{ cm}$  の p 型 Cz-Si(001)基板を主として用い、厚さ 500  $\mu\text{m}$ 、抵抗率 4200–9500  $\Omega\text{ cm}$  の n 型 Fz-Si(001)基板を Cu に対するゲッタリング性能評価用の試料として用いた。劈開により試料を  $3 \times 3\text{ cm}^2$  の正方形とし、冷媒もしくはヒーターにより温度制御可能なアルミニウム合金製ステージに試料を固定した。チャンバーを真空排気後、ステージ温度を所定の値  $T_s$  まで加熱または冷却した。第2章で示した通り、基板表面近傍に高速ガス流が存在する下での水素プラズマでは Si 表面の欠陥層導入が困難となる。これは、生成された欠陥層がエッチングにより速やかに除去されるた

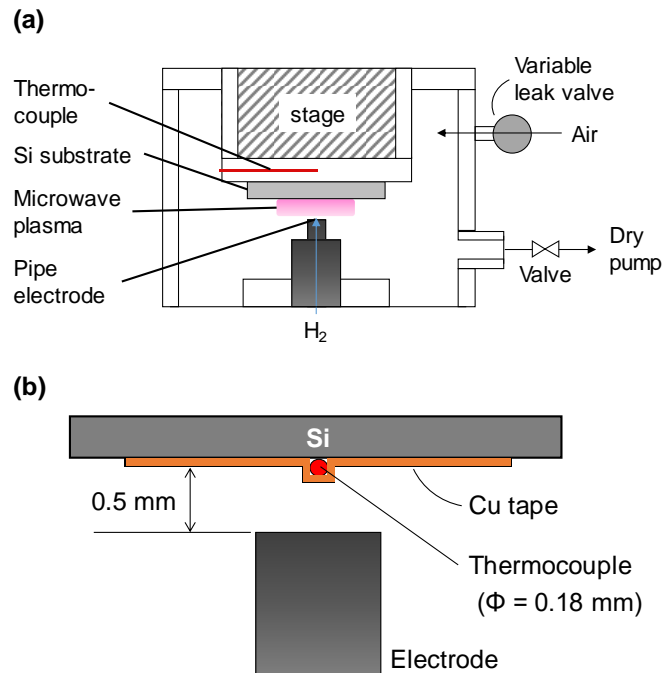


図 3.2 ゲッタリング層形成実験装置の概念図：プラズマ処理装置 (a)と試料表面温度測定時配置 (b)

めである。そこで、ガス供給を遮断し、一定圧力の水素を反応容器内に保持した閉鎖系で処理を行った。この閉鎖系では、体積 3.2 l のチャンバーを用い、水素圧力を 3.3 kPa とした。また、エッチング効果の抑制のため、クリーンルーム内の空気をバリアブルリークバルブにより 2.1 Pa l/min (1.2 sccm) の極微量流量でチャンバー内に導入した。この微量の空気導入は、Si 表面が酸化膜や窒化膜で覆われることにより、水素によるエッチング効果が抑制されると考えたことによる。プラズマ生成には、マイクロ波電源 (FSU-201VP-04; Fuji Electronic Industrial Co., Ltd, Saitama, Japan) から生成される 2.45 GHz のマイクロ波を、連続波、あるいはパルスジェネレータによりパルス変調して用いた。パルス周期は 10 ms、デューティ比 ( $D_T$ ) は 0.1–1 とした。所定の加工条件における試料表面の温度は図 3.2(b) に示す装置系を用いて評価した。本装置系では、直径 0.18 mm のシース被覆熱電対が銅テープにより試料表面に接触した状態で固定されており、この熱電対の温度が試料表面温度に等しいとした。

水素プラズマによる欠陥生成挙動は、第2章で用いた RS および XTEM を用いて評価した。XTEM 観察用の試料片は、第2章と同様に、FIB により Si 試料表面から切り出し作製した。Si の光学フォノンに起因する  $520\text{ cm}^{-1}$  付近における RS の信号蓄積時間は 1 s、水素誘起欠陥由来の信号が現れる  $1800\text{--}4200\text{ cm}^{-1}$  では 50 s とした。RS 装置のセットアップ等による影響を排除するため、全ての試料で、 $1800\text{--}4200\text{ cm}^{-1}$  における RS スペクトル強度は  $520\text{ cm}^{-1}$  における強度 ( $I_{Si}$ ) で規格化した。Si バルク中の  $\text{Si-H}_x$  結合 ( $x = 1\text{--}3$ ) や  $\text{H}_2$  分子に由来する RS 信号が、波数  $1900\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$  ならびに  $4100\text{--}4200\text{ cm}^{-1}$  の範囲にそれぞれ現れることから[3.26–3.33]、規格化スペクトルにおけるそれぞれの波数範囲のピーク面積を  $I_{SiH}$ 、 $I_{H_2}$  として、欠陥生成量を評価した。欠陥層深さ ( $d$ ) は、得られた XTEM 像を用いて、図 3.3 に示す手順で行った。これは、欠陥導入後の試料が処理条件により著しく荒れること、さらには XTEM 像では試料表面が観察像の水平軸と角度を持って観察されるため、鏡面 Si の様に基準となる平面が容易に決定できないことによる。実際には、基準となる平面を決定するため、XTEM 像から得られる表面形状の二次元プロファイルを用い、5 点以上の極小点の回

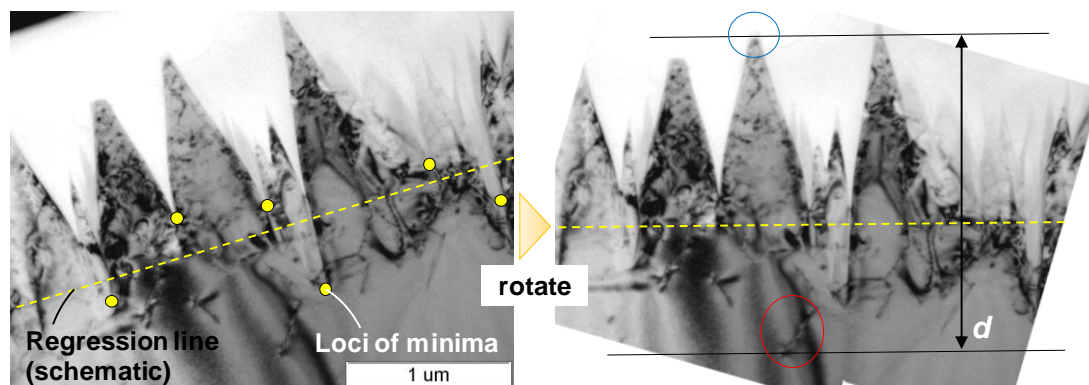


図 3.3 XTEM 像を用いた欠陥層深さ  $d$  の算出方法：最深の欠陥位置を赤丸で示し、像内における表面の最高点を青丸で示した。

帰直線を基準平面とした。この基準平面が水平線と一致するように XTEM 像を回転し、各試料の表面の最高点を通過する水平線と最深の欠陥を通過する水平線の距離を、欠陥深さ  $d$  とした。RS で用いるプローブレザーの Si に対する侵入深さは  $1.09\ \mu\text{m}$  であり[3.34]、欠陥がこの深さ内に生成されている場合、 $\text{Si-H}_x$  結合由来の欠陥強度は  $I_{\text{SiH}}/d$  で評価可能となる。後述の通り、XTEM により観察された欠陥は、その直上の Si 表面から大凡  $1.0\ \mu\text{m}$  以下の位置に形成されていたため、この扱いは妥当といえる。

一方、形成した欠陥層のゲッタリング性能は図 3.4 に示す手順で評価した。3.1 節でも述べた通り、Si 内における拡散係数が大きいこと[3.12, 3.35]、加えて、IC における配線材料として広く用いられていることから、Cu を IC における主要な汚染源と考え、本研究では Cu に対するゲッタリング性能を評価した。試料作製では、後述の処理条件で Si をプラズマ処理した後、プラズマ処理の際の試料の金属汚染を除去するため、SC2 洗浄液（35 wt. % HCl:30 wt. %  $\text{H}_2\text{O}_2$ : $\text{H}_2\text{O}$  = 1:2:6）に  $90^\circ\text{C}$  で 10 min 浸漬した。次に、表面の酸化膜除去のため、 $20^\circ\text{C}$  の 1 vol.% HF 水溶液に 1 min 浸漬した。後段の実験工程における試料表面の再汚染を防止するため、試料のプラズマ処理面を清浄な Si ウエハ面に合わせて設置した。次に、Cu 汚染のためプラズマ処理試料の裏面に  $26 \times 26\ \text{mm}^2$  の開口をもつアルミホイルマスクを施し、試料裏面中央に真空蒸着により厚さ 10 nm の Cu 薄膜を形成した。この Cu 汚染処理試料を窒素雰囲気下で熱処理し、試料内部に Cu を拡散させた。熱処理条件は、窒素流量 5 slm、加熱レート  $50^\circ\text{C}/\text{s}$  とし、 $700^\circ\text{C}$  に到達後、10 min 維持した。処理時間経過後、赤外ランプ加熱を停止し、5 slm の窒素流下で 100 s 以上静置することで試料を  $200^\circ\text{C}$  まで冷却した。その後、試料を熱処理炉より取り出し、清浄空気下で  $20^\circ\text{C}$  まで自然空冷した。熱処理から 22 日経過した後、プラズマ処理面における Cu 濃度の深さプロファイルを二次イオン質量分析

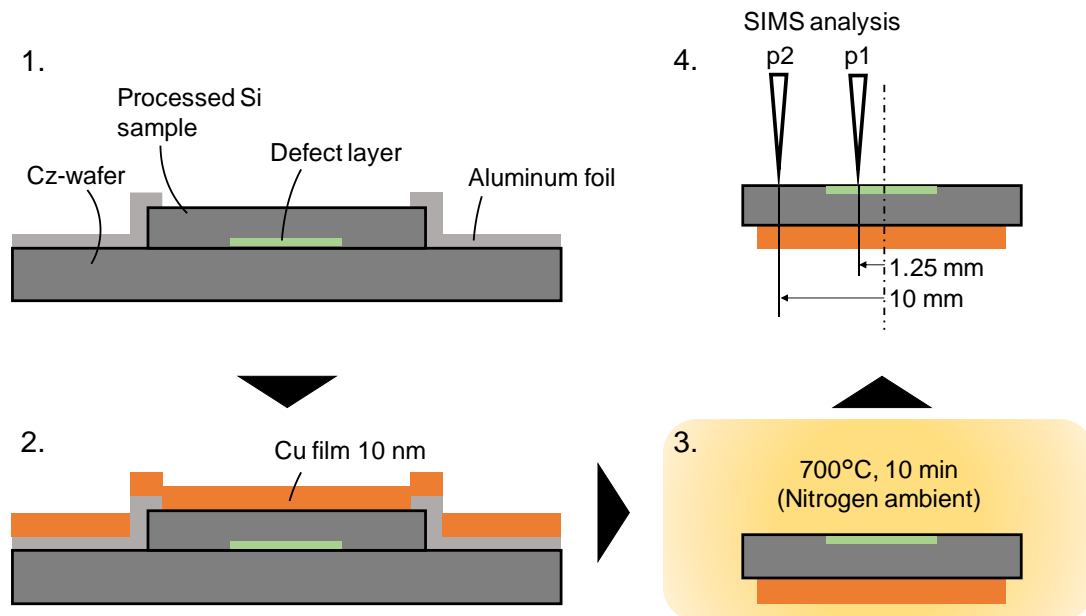


図 3.4 プラズマ処理基板の銅に対するゲッタリング性能評価手順

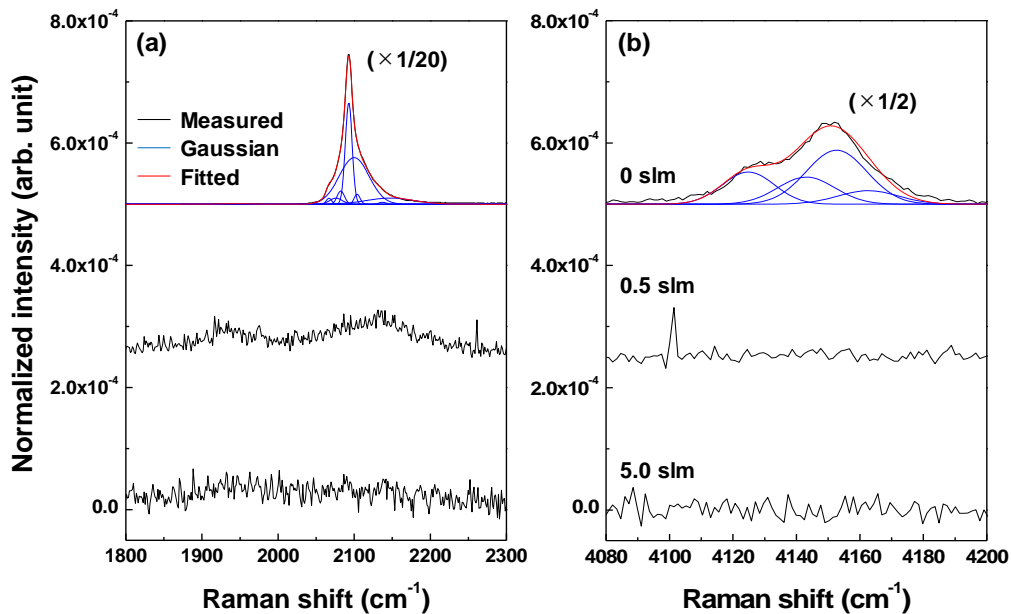


(SIMS; CAMECA IMS-6f) により評価した。22 日の経過は、SIMS 分析を外部機関（東レリサーチセンタ）へ委託したことによる。SIMS 分析は、プラズマ処理面側のプラズマ電極中心軸から 1.25 mm のプラズマ処理領域内の点 p1、ならびに電極中心軸から 10 mm のプラズマ処理領域外の点 p2 において行った。SIMS 分析における一次イオン種として  $O_2^+$  を用い、一次イオン加速電圧を 5 kV とした。SIMS 分析による Cu 濃度の定量下限は  $5 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^3$  である。

### 3.3 実験結果および考察

#### 3.3.1 閉鎖反応系における欠陥生成挙動

水素ガス流のない閉鎖反応系 ( $F_H = 0 \text{ slm}$ )、ならびに  $F_H = 0.5, 5.0 \text{ slm}$  で水素プラズマに曝露した Cz-Si 基板の規格化 RS スペクトルを図 3.5 に示す。流量以外の条件は、 $t = 10 \text{ min}$ 、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu\text{W}} = 200 \text{ W}$ 、さらに  $D_T = 1$ （連続波）である。 $F_H = 0.5$  と  $0 \text{ slm}$  での Si のエッチングレートは、それぞれ  $13.0$  と  $0 \mu\text{m/min}$  であった。エッチング時の試料温度の測定から、 $0 \text{ slm}$  において、試料表面温度は  $430^\circ\text{C}$  まで上昇した。2 章で示したエッチングレートの温度依存性と得られた試料温度から、 $0 \text{ slm}$  におけるエッチングレートの抑制は、プラズマ加



**図 3.5**  $F_H = 0, 0.5$ 、および  $5.0 \text{ slm}$  において加工後 Cz-Si 試料のラマンスペクトル：Si-H<sub>x</sub> 由来のスペクトル (a) とバルク内 H<sub>2</sub> 由来のスペクトル (b)。それぞれのスペクトルは、Si の TO 振動モードに由来する  $520 \text{ cm}^{-1}$  におけるピーク強度で規格化されたものである。(a) と (b) において  $F_H = 0 \text{ slm}$  に対応するスペクトルは、それぞれ 1/20 倍ならびに 1/2 倍されている。 $(W_{\mu\text{W}} = 200 \text{ W}$ 、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、 $t = 10 \text{ min}$ 、 $D_T = 1)$

熱による試料の過度な昇温のためと考えられる。また、閉鎖系のため気相中における  $\text{SiH}_4$  等のエッチング生成物濃度が上昇し Si の再堆積が顕著となること、微量添加した大気によって Si 表面が酸化、窒化されること等も、Si のエッチングが著しく低下した要因と言える。ここで得られた RS スペクトルに着目すると、図 3.5(a) に示す様に、 $F_H = 5.0 \text{ slm}$  で処理した RS スペクトルには目立ったピークは確認されない。一方、 $F_H = 0.5 \text{ slm}$  では、図 3.5(a) に示す通り、 $1940$  および  $2140 \text{ cm}^{-1}$  付近にブロードなピークが出現し、前者は結晶格子間 Si と H との結合、後者は成長初期過程のプレートット型欠陥に存在する  $\text{SiH}_x$  ( $x = 2-3$ ) に由来するものである[3.26, 3.27]。さらに  $F_H = 0 \text{ slm}$  とすると、 $2100 \text{ cm}^{-1}$  付近に顕著なピークが確認できる。ここで、H と結晶 Si の系において、 $2100 \text{ cm}^{-1}$  付近には、次のようなピークが出現することが知られている。 $2093 \text{ cm}^{-1}$  には、表面から約  $0.2 \mu\text{m}$  の浅い領域に形成された水素プラズマによるダメージ層に存在する Si-H 結合[3.36]、 $2100 \text{ cm}^{-1}$  には水素誘起プレートット型欠陥内に存在する Si-H 結合[3.29]、 $2067$  および  $2082 \text{ cm}^{-1}$  には、Si 結晶内の空孔と H 原子との複合体 (V-H) [3.37, 3.38] が、それぞれ寄与しているとされる。図 3.5(a) 中に示した青色の曲線は、得られた  $2100 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークを、それぞれの成分に分離した結果である。図 3.5(a) のピーク分離により確認された空孔由来の V-H ピークについて考えると、水素を含有する Si 結晶中での V-H 複合体の形成にかかる活性化エネルギーは、 $2.1 \text{ eV}$  であると Reboredo らにより示されている[3.39]。また、熱的に純粋な Si 中に空孔を生成する場合、 $4.2 \text{ eV}$  の活性化エネルギーが必要なことが知られている[3.39]。これら活性化エネルギーを考慮すると、RS スペクトル中に明瞭に観測される V-H 複合体ピークは、熱的活性化過程によるものではないと予想される。一方、H イオン注入法では、低温であってもイオンの運動エネルギーにより Si 結晶中に空孔が容易に形成されることが知られており[3.38, 3.40]、プラズマ中に存在すると考えられる  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$  の各イオンが Si 結晶中に空孔を生成するための入射エネルギーの閾値は、それぞれ  $100, 50, 20 \text{ eV}$  と計算できる[3.41]。気相中粒子の平均自由行程を考慮すると、プロセス圧力が高まるにつれプラズマ中のイオンが中性分子と頻繁に衝突するため、高エネルギーイオンの基板入射は減少すると考えられ、とりわけ本研究で用いる  $3.3 \text{ kPa}$  という圧力では、入射イオンエネルギーの低下が顕著となると考えられる。ところが、本研究では、比較的低温であるにも拘わらず、有為な密度の Si 空孔生成を示唆する結果が得られている。このため、中性分子との衝突によっても閾値以上のエネルギーを保持し得るほど、非常に高いプラズマ電位が発生していること、もしくは、プラズマ電位は非常に高くはないが、基板表面に形成されるシース厚さがイオンの平均自由行程に比べて十分薄いため、閾値以上の入射イオンエネルギーとなることが推測される。この考察については、第4章で詳述する。

また、中圧域狭ギャップ水素プラズマは低圧プラズマに比べて  $10^4$  倍以上の原子状水素密度を有することが報告されており[3.42]、本実験では、低圧プラズマに比べて数桁高い密度の原子状水素が Si バルク内に侵入していると考えられる。これら Si 内に大量に拡散した原子状水素は、Si 結晶中の結合を切断するため[3.43–3.45]、結合が開裂した Si 原子は、格子中



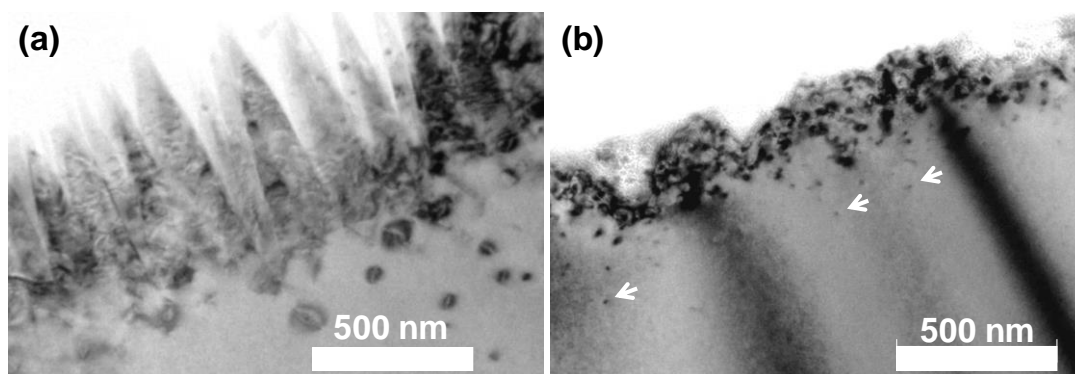
に拘束された Si 原子に比べて移動しやすくなる。以上の原子状水素起因の反応を踏まえると、入射イオンのエネルギーが 20 eV 以下であっても、H 原子起因の Si-Si 結合の開裂を介して、空孔の形成が可能となると推測される。

ここで図 3.5(b)より、 $F_H = 0$  slm では、Si-H 由来のピークのほかに、 $4100\text{--}4200\text{ cm}^{-1}$  にもピークが確認される。このピークは  $4125$ 、 $4143$ 、 $4153$  と  $4163\text{ cm}^{-1}$  に中心をもつ四つのガウスピーク曲線として分離され、これらは、それぞれ  $\text{H}_2$  分子の Q1、Q2、Q3、および Q4 枝の振動-回転遷移に起因する[3.30–3.33]。これらのピークは、Si のボイドまたは大型のプレートレット内に  $\text{H}_2$  分子が存在することを示唆している。したがって、 $F_H = 0$  slm とすることで、 $\text{H}_2$  分子を内包するボイドまたはプレートレット型欠陥が生成されていることが分かる。このプレートレット型欠陥の生成は、熱活性化過程であるため[3.46, 3.47]、 $F_H = 0$  slm の場合、プラズマ加熱により試料がプレートレット生成に十分な温度 ( $430^\circ\text{C}$ ) となったためと言える。一方、 $F_H = 0.5$  slm 以上で基板表面に直接的にガス供給すると、生成欠陥層がエッチングにより除去されてしまうため、欠陥層の形成が不可能となる。以上より、高密度欠陥層の形成には、試料表面における強制ガス流が存在しない条件が最適といえる。

### 3.3.2 欠陥生成挙動のプロセスパラメータ依存性

#### (A) 加工時間

欠陥層深さの制御を目的として、欠陥層深さの加工時間依存性を調査した。図 3.6 に、 $t = 10$  min ならびに  $1$  min で加工した Cz-Si の XTEM 像を示す。プラズマ処理条件は、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu\text{W}} = 150\text{ W}$ 、 $F_H = 0$  slm、および  $D_T = 1$  とした。本条件において、加工開始から  $20\text{ s}$  で試料表面温度は  $351^\circ\text{C}$  に達し、その後表面温度は一定であった。図 3.6(a)に示す通り、 $10$  min の加工により、直径  $50\text{--}90\text{ nm}$  の微小なプレートレット型欠陥が、表面から  $1.0\text{ }\mu\text{m}$  までの領域に形成されていることに加えて、欠陥層の深さに概ね等しい高さの針状構造が表面に形成されていることが分かる。一方、図 3.6(b)に示す  $t = 1$  min の試料では、試料薄片の歪みに



**図 3.6**  $t = 10$  (a)ならびに  $1$  min (b)で加工後 Cz-Si 試料の XTEM 像：(b)において、表面から  $520\text{ nm}$  の深さに位置する欠陥を白矢印により示している。 $(F_H = 0\text{ slm}$ 、 $W_{\mu\text{W}} = 150\text{ W}$ 、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、 $D_T = 1)$

由来した帯状の黒色傾斜領域以外に観察される、水素誘起欠陥のサイズは 10 nm 以下であることが分かる。 $t=10$  min で得られた試料とは対照的に、1 min の試料では、ほとんどの水素誘起欠陥が表面から 300 nm までの領域に集中していることが分かる。しかしながら、図中の白矢印で示す通り、疎らではあるものの XTEM 像で検出される大きさの欠陥が、表面から 520 nm の深さにおいて形成されており、より欠陥層深さが小さくなる条件の探索が望まれる。

## (B) 試料温度

そこで、水素誘起プレートット欠陥の生成、さらには欠陥を誘起する水素の Si 結晶中での拡散が熱活性化過程であることに留意し、試料温度が欠陥生成挙動に与える影響を調査した。図 3.7 に  $I_{\text{SiH}}$  と  $I_{\text{H}_2}$  のプラズマ処理中の試料表面温度依存性を示す。プラズマ処理は、 $W_{\mu\text{W}} = 150$  W、 $F_{\text{H}} = 0$  slm、 $t = 10$  min、ならびに  $D_{\text{T}} = 1$  の条件で行った。図 3.7 に示す水素誘起欠陥生成の温度依存性は、先行研究[3.48, 3.49]で報告されている水素誘起プレートット型欠陥の生成挙動と、特定温度で最大となる点で定性的に一致していることが分かった。350°C 以上の高温における欠陥由来信号強度の低下は、RS による欠陥の検出が Si 中の H の存在に依っており、かつ高温では Si 表面近傍の H 濃度が減少することによる。この温度上昇に伴う Si 表面近傍における H 濃度の減少は、一つは Si バルク内から気相中への H の放出や Si 表面 H 原子の再結合に伴う  $\text{H}_2$  の脱離が活性化することであり[3.50, 3.51]、もう一つは拡散係数の増大に伴う Si バルク内への H の拡散の促進による。また、図 3.5 では表面温度が 430°C と高温ながらも顕著な水素誘起欠陥由来ピークが確認できる一方、図 3.7 では、表面温度 414°C において欠陥由来の信号はほとんど確認されないことが分かる。これは、図 3.5 の実験では  $W_{\mu\text{W}} = 200$  W であり、図 3.7 の実験に比べて高電力であるためより多くの原子状水素が生成され、比較的欠陥が生成されやすい環境であったためである。

図 3.8 に、表面温度 414°C で加工した Cz-Si 試料の XTEM 像を示す。図 3.8 において赤

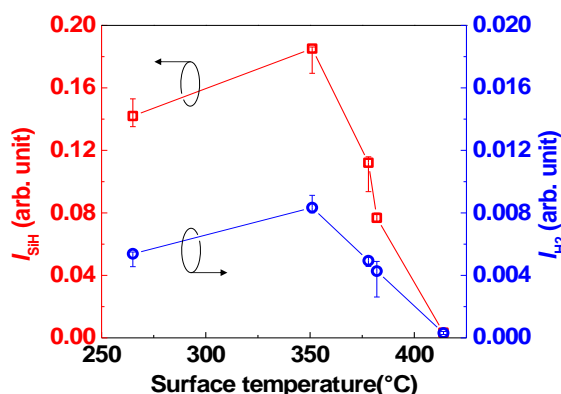
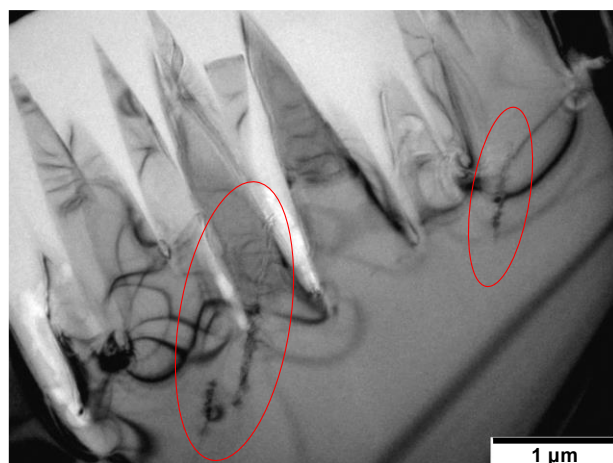


図 3.7 プラズマ処理後の Cz-Si 試料の積分ラマンスペクトル強度 ( $I_{\text{SiH}}$  および  $I_{\text{H}_2}$ ) と試料表面温度の関係：プロットは測定結果の中央値であり、エラーバーは第 1 ならびに第 3 四分位数を示す。 $(F_{\text{H}} = 0$  slm、 $W_{\mu\text{W}} = 150$  W、 $t = 10$  min、 $D_{\text{T}} = 1$ )



**図 3.8** 図 3.7 における表面温度 414°C の試料の XTEM 像：プレートレット型欠陥は赤い楕円で囲った位置にある。

丸で囲んだ位置にプレートレット型欠陥が確認できる。なお、表面の針状構造および Si バルク内に見られる太い黒線は試料薄片の歪みに由来している。図 3.7 における試料表面温度 351°C で処理した試料（図 3.6(a)）と比較すると、試料の処理温度が上昇することで、Si 中の欠陥は相互間隔が広がり密度が低下するものの、プレートレット型欠陥の大きさは 1.5  $\mu\text{m}$  まで増加していることが分かる。これは、高温により水素のバルク内拡散が活性化されることで、多くの水素がプレートレット型欠陥内に取り込まれ、その成長が促進されたためである。このような欠陥生成形態の変化からも、351°C から 414°C への温度上昇による水素拡散の促進が  $I_{\text{SiH}}$  と  $I_{\text{H}_2}$  が低下した原因であることが分かる。一方、Leitch らによる先行研究[3.48]では、生成 Si-H 結合の量が、150°C 以上への温度上昇に伴い減少するが、本研究では図 3.7 に示した様に  $I_{\text{SiH}}$  が 250 から 350°C にかけて試料表面温度の上昇に伴い増加する傾向が確認された。ここで、{111}プレートレット型欠陥内における、複数の Si-H 結合の再構成による  $\text{H}_2$  分子の生成は、活性化エネルギーが 1.8 eV の熱活性化過程であり[3.46, 3.47]、文献[3.49]によれば、{111}プレートレット型欠陥内における Si-H 結合は、150°C 以上への温度上昇に伴い減少することが予想される。一方、本研究の生成欠陥層は、3.3 節で述べた通り図 3.9 の様に V-H 複合体の構成因子として Si-H 結合を有すると考えられる。以上の考察に基づけば、図 3.7 における 250°C から 350°C までに観察される水素誘起欠陥の増加は、V-H 複合体欠陥の生成が熱活性化されたためと考えられる。

一方、図 3.7 において結晶中水素分子の存在を示す  $I_{\text{H}_2}$  は 351°C にて最大となった。この温度は、Leitch らにより報告されている値（250°C）に比べて高い。この違いについて考察する。本研究では、先行研究に比べて H 原子密度が極めて高いため Si のエッチングが顕著であり、欠陥の生成と同時に欠陥層の除去も同時に進行することになる。このため、本研究では、250 から 350°C への温度上昇により Si 欠陥層のエッチングが十分に抑制されたとともに、水素分圧が高いことで  $\text{H}_2$  分子を含有する欠陥が多く残留したため、Leitch らの結

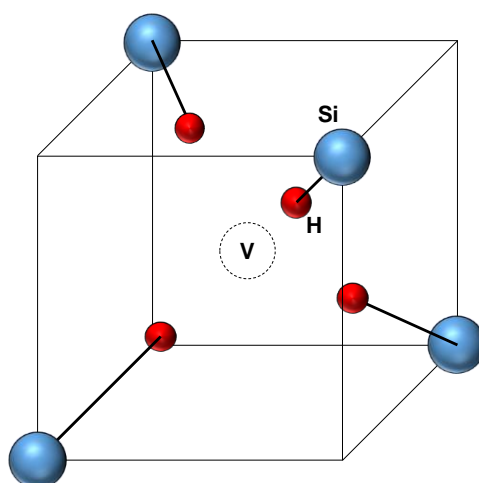


図 3.9 空孔欠陥 (V) と H 原子の複合体 (V-H 複合体) の模式図

果に比べて高い温度で  $I_{H_2}$  が最大となったと考えられる。図 3.6 で確認された表面粗さの増加は、欠陥層の形成と同時にエッチングが進行している事実を示唆している。

次に、測定された欠陥生成量  $I_{SiH}$  が高密度な薄型欠陥層によるものか、あるいは低密度な厚型欠陥層によるものかを明らかにするため、欠陥層深さ  $d$  と欠陥密度  $I_{SiH}/d$  の試料表面温度依存性を調査した。得られた結果を図 3.10 に示す。図 3.10 より、欠陥層深さは温度上昇に伴い顕著に増加し、かつ、350°C 以上では欠陥密度が減少することがわかる。この様に温度上昇により欠陥層深さが増加したのは、温度上昇に伴う Si 中拡散係数の増加のため試料表面の H 原子が Si バルク内の深くまで拡散したためと言える[3.52]。以上より、極薄ゲッタリング層の形成のためには、試料表面温度は 350°C 以下に抑える必要があることが分かった。

### (C) 投入電力

次に、投入電力の影響を調査した。図 3.11 に、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、 $F_H = 0 \text{ slm}$ 、 $t = 10 \text{ min}$ 、ならび

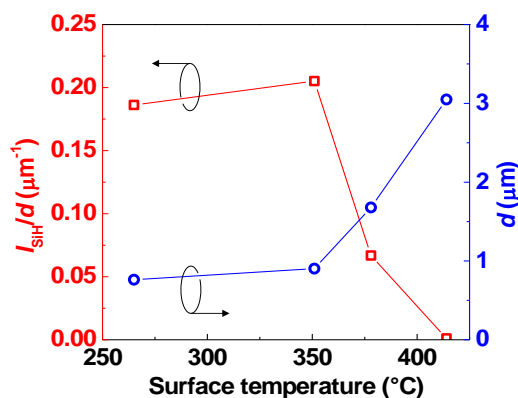
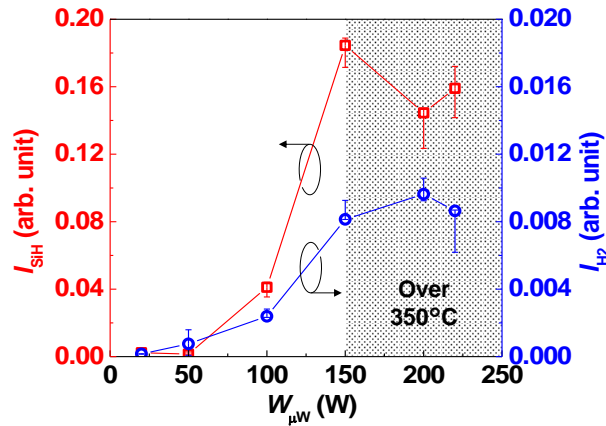


図 3.10 図 3.7 における試料の  $I_{SiH}/d$  および  $d$  と試料表面温度の関係



**図 3.11** プラズマ処理後の Cz-Si 試料の  $I_{SiH}$  および  $I_{H_2}$  と投入電力の関係：プロットは測定結果の中央値であり、エラーバーは第 1 ならびに第 3 四分位数を示す。 $(F_H = 0$  slm、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、 $t = 10$  min、 $D_T = 1$ )

に  $D_T = 1$  における、 $I_{SiH}$  と  $I_{H_2}$  の  $W_{\mu w}$  依存性を示す。図より、 $I_{SiH}$  と  $I_{H_2}$  は、 $W_{\mu w} = 150$  W まで、投入電力の増加に伴い顕著に増加することが分かる。投入電力の増加により、プラズマ中の原子状水素密度  $[H]_p$  が増加するため、入射 H 原子フラックスの増加により Si バルク中の水素密度も増加する。さらに、投入電力の増加は、プラズマ加熱による試料表面温度の上昇にもつながる。実際に、[図 3.12](#) に示す通り、 $W_{\mu w}$  が 150 W 以下の範囲では、試料表面温度は  $T_s$  から  $350^\circ\text{C}$  まで  $W_{\mu w}$  の増加に伴い線形に増加し、150 W 以上では  $350^\circ\text{C}$  を超えることが確認されている。したがって、温度依存性の結果と併せて考察すると、 $W_{\mu w}$  を 20 から 150 W まで増加させたことによる欠陥生成量の増加は、Si バルク中の H 密度の増加および欠陥生成の熱的な活性化に由来すると考えられる。一方、150 W 以上における  $I_{H_2}$  の増加は緩やかであり、さらに、 $I_{SiH}$  は 150 W 以上で減少している。Si 表面からの  $H_2$  の脱離レートは試料温度の増加に対して概ね指数関数的に増加することが報告されている[3.51]。 $W_{\mu w}$  が 150 W 以上のときの試料表面温度が  $350^\circ\text{C}$  を超えていることを合わせて考えると、150 W 以上における  $I_{SiH}$  の減少は、プラズマ加熱により  $H_2$  の熱脱離がプラズマからの H 供給と比べて優勢になったためと推測される。投入電力の増大に伴う試料温度の過度な上昇は、薄型欠陥層の形成において望ましくなく、とりわけ 150 W での試料表面温度  $350^\circ\text{C}$  は、前節で示した通り許容できない温度である。以上より、極薄かつ高密度な欠陥層を形成するためには、プラズマ中の高い原子状水素密度と  $350^\circ\text{C}$  に比べて十分低い試料表面温度を両立する必要があることが示唆された。

### 3.3.3 プラズマのパルス化による極薄・高密度欠陥層の形成

前節での検討から、極薄高密度欠陥層の形成に向け二つの条件の両立が必要であること



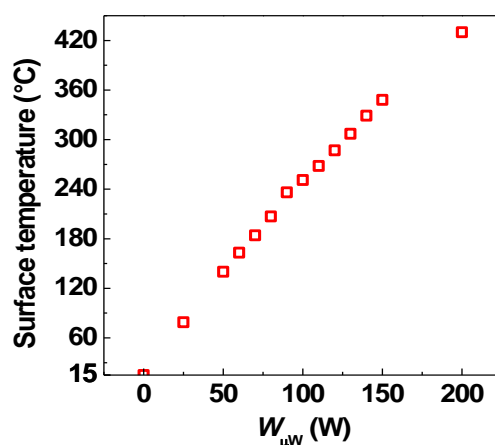
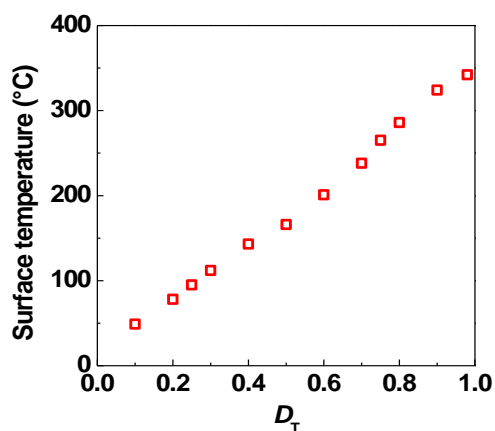
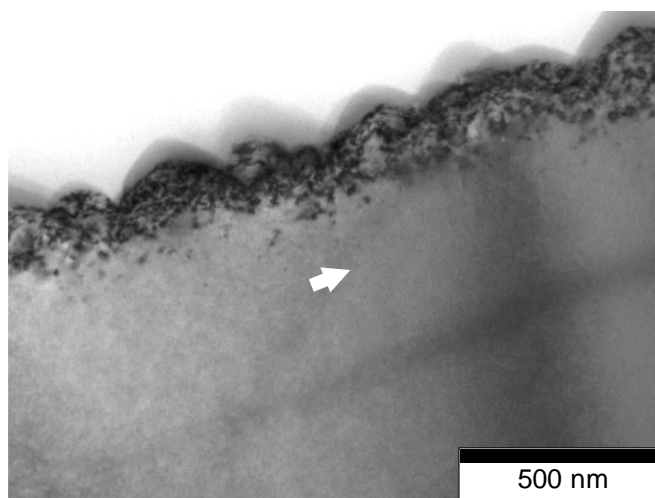


図 3.12 プラズマ曝露中の試料表面温度の投入電力依存性：( $F_H = 0$  slm、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、 $D_T = 1$ )

が示唆された。その条件は、高い投入電力でプラズマを生成しつつ、試料ステージを不凍性の循環冷媒で強力に冷却することで成立可能と予想される。しかしながら、そのような手法では冷却に多くのエネルギーが必要なだけでなく、パーフルオロカーボンなどの高価な冷媒が必要となる。また、極度の低温冷媒の使用は、輸送配管の結露、氷結や水分を代表とするチャンバー内のガス状不純物を試料表面に濃縮するおそれがある。さらに、プラズマに曝露される表面と冷却される裏面間での試料の温度勾配が大きくなり、熱応力による試料の破損も憂慮される。そこで、強力な外部冷却に依存することなく二条件を両立するため、パルス変調プラズマの適用を検討した。高い  $W_{\mu W}$  で生成したパルス変調プラズマでは、プラズマ消滅時間を設けることで試料や水素ガスの冷却がなされるため、瞬間的に高い原子状水素密度の生成しつつ試料表面温度の過度な上昇を抑えることができる。また閉鎖反応系が欠陥導入に適することが明らかであるため、一般的なガス供給反応系で問題となる OFF 中のガス消費は無視できる。図 3.13 に、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、パルス ON 時電力 150 W、 $F_H = 0$  slm における、時間平均された試料表面温度の  $D_T$  依存性を示す。ここで時間平均と記したのは、本来プラズマの ON/OFF 周期に伴って表面温度は短時間変動するが、本温度はこの温度変動の平均値を示したことによる。図より、パルスの  $D_T$  を 0.1–1 とすることで、試料表面温度が  $50^\circ\text{C}$  から  $350^\circ\text{C}$  まで連続的に変化しており、プラズマのパルス変調により試料表面温度上昇が効果的に抑制可能なことがわかる。そこで、Cz-Si に対してパルス変調プラズマによる極薄・高密度欠陥層の形成を試みた。加工条件は、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、パルス ON 時電力 150 W、 $F_H = 0$  slm、ならびに  $D_T = 0.5$  とした。本条件における加工中の試料表面温度は  $175^\circ\text{C}$  であり、先の上限許容温度  $350^\circ\text{C}$  を大幅に下回っている。ただし、試料のプラズマ曝露時間の合計が 10 min となるよう、加工時間は 20 min とした。図 3.14 に加工後試料の XTEM 像を示



**図 3.13** プラズマ曝露中の試料表面温度のデューティー比依存性：( $F_H = 0$  slm、 $W_{\mu W} = 150$  W、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ )



**図 3.14** パルス変調プラズマを用いて処理後の Cz-Si 試料の XTEM 像：表面から 410 nm の位置にある欠陥を白矢印により示している。( $F_H = 0$  slm、 $W_{\mu W} = 150$  W、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、 $t = 20$  min、 $D_T = 0.5$ )

す。図中の黒または灰色の帯は、既述の通り、Si 中の水素誘起欠陥に起因するものではない。図より、ほとんどの欠陥は表面から 200 nm 程度の深さ内に集中していることが分かる。辛うじて確認できる最深の欠陥は、白い矢印で示すとおり、表面から 410 nm の深さである。これは、連続波で得られた [図 3.6\(b\)](#) における欠陥層深さに比べて 100 nm 浅く、また欠陥層の欠陥由来の黒色領域の密度が高いことが分かる。これは、プラズマのパルス化により試料表面温度が  $350^\circ\text{C}$  から  $175^\circ\text{C}$  まで低下したため、H 原子の Si バルク内からの放出、 $\text{H}_2$  の Si

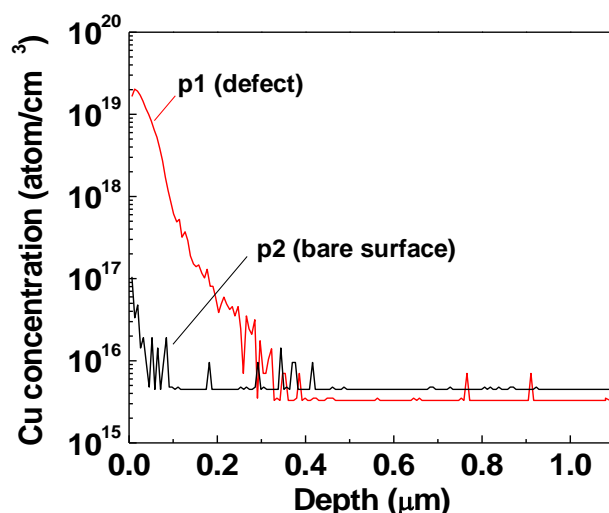
表面からの脱離や H 原子の Si バルク内への拡散が抑制されたことによる。なお、図 3.14 に示す試料の欠陥密度を示す指標  $I_{SiH}/d$  は  $0.054 \mu\text{m}^{-1}$  である一方、図 3.6(b)に示す試料では  $0.030 \mu\text{m}^{-1}$  であり、XTEM 像から定性的に確認された結果が、定量的に裏付けられた。以上のことから、プラズマ生成電力をパルス変調とすることで、高い欠陥密度を維持したまま、欠陥層深さを低減することに成功した。

### 3.3.4 中圧域水素プラズマによる欠陥層のゲッタリング性能

最後に、パルス変調プラズマを用いて作製した欠陥層の、Cu に対するゲッタリング性能を評価した。本評価では、ウエハに偏析した酸化物やドーパントによるゲッタリング効果を排除するため、実験方法で述べた低酸素濃度かつ低ドーパの Fz-Si を試料に用いた。欠陥層は図 3.14 に示す試料と同じ条件で導入した。図 3.15 に、プラズマ処理領域内の点 p1 ならびに処理領域外の点 p2 における Cu 濃度の深さプロファイルを示す。図より、p2 では表面近傍にのみ  $10^{17} \text{atom/cm}^3$  の濃度の Cu が検出されており、深さの増加に従って急速に Cu 濃度が減少することが分かる。100 nm より深部で Cu 濃度が一定となるのは、Cu 濃度が SIMS の定量下限 ( $5 \times 10^{15} \text{atom/cm}^3$ ) 以下なためである。ここで、温度  $T[\text{K}]$  の Si 中の Cu の固溶限  $S_{\text{Cu}}$  は、300–800°C の範囲で  $S_{\text{Cu}} = 5 \times 10^{22} \exp\left(2.4 - \frac{1.49 [\text{eV}]}{k_B T}\right) [\text{atom/cm}^3]$  により評価でき [3.35, 3.53]、25°C で  $3.8 \times 10^{-2} \text{atom/cm}^3$  (300°C におけるデータからの外挿)、700°C で  $1.1 \times 10^{16} \text{atom/cm}^3$  と見積もられ、室温で Si はほとんど Cu を固溶しない。ただし、 $k_B$  は Boltzmann 定数である。このため、両測定点における試料最表面での Cu の検出は、室温における固溶限を超えた Si バルク中の Cu が表面に析出したこと、もしくは Cu の蒸着プロセスにおいてプラズマ処理面が僅かに汚染されたことが原因と考えられる。一方、p1 と p2 を比較すると、p1 は p2 の百倍の濃度の Cu が表面近傍において検出されており、プラズマ誘起欠陥層による Cu ゲッタリング効果が示された。

ここで、プラズマ処理領域 p1 の試料表面粗さは図 3.14 で示した通り無処理面に比べて増加するため、試料の表面積は p2 に比べて数倍に増加することとなる。一方、SIMS で得られた Cu 濃度には百倍の違いが見られており、表面偏析効果の増大ではなく、パルス変調プラズマにより形成された欠陥層が、Cu の捕集に貢献していることが分かる。このことは、p1 の SIMS の深さプロファイルにおける Cu の検出深さが、図 3.14 に示した XTEM 像における欠陥深さと概ね等しいことからとも言える。また図 3.15 より、本研究の 700°C アニールにより Si 欠陥を終端する H 原子は脱離・拡散し、加えて結晶から放出されるが、水素の存在形態が変化する 700°C 熱処理によっても、形成欠陥層のゲッタリング性能は保持されることが分かる。ここで、p1 における表面から 400 nm の領域までの銅濃度プロファイルを深さ方向に積分することで、SIMS 分析領域では、 $10^{14} \text{atom/cm}^2$  の Cu が欠陥層に捕集されたことになる。Cu 蒸着面における Si 上の Cu 原子の面密度の初期値は、 $10^{16} \text{atom/cm}^2$  であることから、初期蒸着 Cu の 1% が欠陥層に捕集されたことが分かる。また、試料の観察から、





**図 3.15** 欠陥層形成領域ならびにプラズマ未処理領域における Fz-Si 表面の銅濃度深さプロファイル：プラズマ処理条件は  $F_H = 0$  slm、 $W_{\mu W} = 150$  W、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、 $t = 20$  min、ならびに  $D_T = 0.5$  である。銅拡散は、裏面に厚さ 10 nm の銅薄膜を蒸着した後、 $700^\circ\text{C}$  で 10 min アニールすることで行った。

蒸着した Cu 薄膜が熱処理後も裏面に一部残されていたことから、Si 内に拡散した Cu 全体に対する捕獲割合は 1% よりも大きいと考えられる。ここで、Fz-Si においても  $400\text{--}800^\circ\text{C}$  の熱処理により、キャリアの再結合中心となる欠陥が生成されることが、電子物性の評価から明らかになっており [3.54, 3.55]、この生成欠陥が Cu に対して対するゲッタリング効果を発揮する可能性があることにも留意する必要がある。しかしながら、[図 3.15](#) の結果から、Fz-Si バルク内部に比べて非常に高い Cu 濃度が、欠陥層深さと同等の表面近傍で検出されており、熱処理起因の Fz-Si 中欠陥の影響は少ないと言える。以上の検討により、パルス変調型水素プラズマにより形成された極薄・高密度欠陥層は、Cu に対して優れたゲッタリング性能を有することが実証できた。

### 3.4 結言

本章では、不純物汚染に対する強靱な耐性というウエハ機能の付与のため、水素プラズマ中で生成される H 原子ならびにイオンによる極薄・高密度欠陥層の形成を目指し、各種のプラズマ処理パラメータが Si ウエハへの欠陥生成挙動に与える影響を調査した。Si 欠陥層のエッチングを抑制し、水素誘起欠陥層を能率的に形成するため、閉鎖反応系の採用とエッチング抑止ガスとしての大気微量導入が重要であることが明らかとなった。試料温度が  $350^\circ\text{C}$  以下の比較的低温条件において、生成欠陥密度は試料温度の上昇に伴い増大し、 $350^\circ\text{C}$

で最大となった。一方、過剰な試料温度の上昇は、水素脱離・拡散、および結晶からの水素放出を促進するため Si 中の欠陥密度を減少させ、欠陥層深さは、欠陥生成が可能な温度範囲において温度上昇に伴い増加することが明らかとなった。また、欠陥密度は、プラズマ生成用投入電力に対し依存性を持つが、過剰な投入電力では、試料表面の過熱により欠陥密度が減少することが分かった。低い試料表面温度と高い原子状水素密度を両立するため、パルス変調型プラズマを採用し、プラズマ処理を行った。その結果、連続波プラズマ処理に比べて、厚さが非常に薄く、かつ高い欠陥密度を有する欠陥層を Si 表面に形成することができた。パルス変調型プラズマにより得られた欠陥層は、Cu に対して優れたゲッタリング性能を発揮することが証明された。

参考文献

- [3.1] Ramappa D A and Henley W B 1999 Effects of Copper Contamination in Silicon on Thin Oxide Breakdown *J. Electrochem. Soc.* **146** 2258
- [3.2] Tan T Y, Gardner E E and Tice W K 1977 Intrinsic gettering by oxide precipitate induced dislocations in Czochralski Si *Appl. Phys. Lett.* **30** 175–6
- [3.3] Yamamoto K, Kishino S, Matsushita Y and Iizuka T 1980 Lifetime improvement in Czochralski-grown silicon wafers by the use of a two-step annealing *Appl. Phys. Lett.* **36** 195–7
- [3.4] Mizushima Y, Kim Y, Nakamura T, Uedono A and Ohba T 2017 Behavior of copper contamination on backside damage for ultra-thin silicon three dimensional stacking structure *Microelectron. Eng.* **167** 23–31
- [3.5] Graff K and Pieper H 1981 The Properties of Iron in Silicon *J. Electrochem. Soc.* **128** 669
- [3.6] Hayes M, Martel B, Alam G W, Lignier H, Dubois S, Pihan E and Palais O 2019 Impurity Gettering by Boron- and Phosphorus-Doped Polysilicon Passivating Contacts for High-Efficiency Multicrystalline Silicon Solar Cells *Phys. Status Solidi A* **216** 1900321
- [3.7] Talvitie H, Vähänissi V, Haarahiltunen A, Yli-Koski M and Savin H 2011 Phosphorus and boron diffusion gettering of iron in monocrystalline silicon *J. Appl. Phys.* **109** 093505
- [3.8] 滝澤律夫、日下卓久、樋口孝良、神戸秀夫ならびに大橋正典 1994 半導体基板、固体撮像装置及びこれらの製造方法、特開平 06-338507
- [3.9] 藤森洋行 2007 シリコンウエハの製造方法、特開 2000-306915
- [3.10] Hu S-M 1977 Method of gettering using backside polycrystalline silicon
- [3.11] Savin H, Yli-Koski M, Haarahiltunen A, Virkkala V, Talvitie H, Asghar M I, Sinkkonen J and Hintsala J 2009 Gettering in silicon-on-insulator wafers with polysilicon layer *Mater. Sci. Eng. B* **159–160** 259–63
- [3.12] Myers S M, Seibt M and Schröter W 2000 Mechanisms of transition-metal gettering in silicon *J. Appl. Phys.* **88** 3795–819
- [3.13] Jian W, Wang Z, Jin P, Zhu L, Chen Y and Feng X 2023 Subsurface damage and bending strength analysis for ultra-thin and flexible silicon chips *Sci. China Technol. Sci.* **66** 215–22
- [3.14] Rangarajan S, Schiffres S N and Sammakia B 2023 A Review of Recent Developments in

“On-Chip” Embedded Cooling Technologies for Heterogeneous Integrated Applications *Engineering*  
**26** 185–97

[3.15] Kwak B, Lee J, Yoon S and Yoo B 2023 Copper-to-Copper Direct Bonding Process Using Current-Induced Enhancement Method *2023 IEEE 73rd Electronic Components and Technology Conference (ECTC) 2023 IEEE 73rd Electronic Components and Technology Conference (ECTC)* (Orlando, FL, USA: IEEE) pp 2120–4

[3.16] Istratov A A, Flink C, Hieslmair H, Weber E R and Heiser T 1998 Intrinsic Diffusion Coefficient of Interstitial Copper in Silicon *Phys. Rev. Lett.* **81** 1243–6

[3.17] Lindroos J, Fenning D P, Backlund D J, Verlage E, Gorgulla A, Estreicher S K, Savin H and Buonassisi T 2013 Nickel: A very fast diffuser in silicon *J. Appl. Phys.* **113** 204906

[3.18] Brotherton S D, Ayres J R, Gill A, Van Kesteren H W and Greidanus F J A M 1987 Deep levels of copper in silicon *J. Appl. Phys.* **62** 1826–32

[3.19] Kaimao C and Zhongan W 1988 Deep levels related to copper in silicon *J. Electron. China* **5** 285–93

[3.20] Yoshida M and Saito K 1967 Dissociative Diffusion of Nickel in Silicon and Self-Diffusion of Silicon *Jpn. J. Appl. Phys.* **6** 573

[3.21] Chua W B and Rose K 1970 Electrical Properties of High-Resistivity Nickel-Doped Silicon *J. Appl. Phys.* **41** 2644–7

[3.22] Tokumaru Y 1963 Properties of Silicon Doped with Nickel *Jpn. J. Appl. Phys.* **2** 542

[3.23] Nordmark H, Ulyashin A G, Walmsley J C and Holmestad R 2011 H-initiated extended defects from plasma treatment: Comparison between c-Si and mc-Si *J. Phys. Conf. Ser.* **281** 012029

[3.24] Ulyashin A G, Job R, Fahrner W R, Grambole D and Herrmann F 2002 Hydrogen Redistribution and Void Formation in Hydrogen Plasma Treated Czochralski Silicon *Solid State Phenom.* **82–84** 315–22

[3.25] Ghica C, Nistor L C, Stefan M, Ghica D, Mironov B, Vizireanu S, Moldovan A and Dinescu M 2010 Specificity of defects induced in silicon by RF-plasma hydrogenation *Appl. Phys. A* **98** 777–85

[3.26] Pearton S J, Corbett J W and Shi T S 1987 Hydrogen in Crystalline Semiconductors *Appl.*

*Phys. A* **43** 153–95

[3.27] Chabal Y J, Weldon M K, Caudano Y, Stefanov B B and Raghavachari K 1999 Spectroscopic studies of H-decorated interstitials and vacancies in thin-film silicon exfoliation *Phys. B Condens. Matter* **273–274** 152–63

[3.28] Ma Y, Huang Y L, Düngen W, Job R and Fahrner W R 2005 Hydride formation on the platelet inner surface of plasma-hydrogenated crystalline silicon investigated with Raman spectroscopy *Phys. Rev. B* **72** 085321

[3.29] Ishioka K, Umehara N, Fukuda S, Mori T, Hishita S, Sakaguchi I, Haneda H, Kitajima M and Murakami K 2003 Formation Mechanism of Interstitial Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 5410

[3.30] Holzer W, Duff Y L and Altmann K 1973 J Dependence of the depolarization ratio of the rotational components of the Q branch of the H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> Raman band *J. Chem. Phys.* **58** 642–3

[3.31] Stoicheff B P 1957 HIGH RESOLUTION RAMAN SPECTROSCOPY OF GASES: IX. SPECTRA OF H<sub>2</sub>, HD, AND D<sub>2</sub> *Can. J. Phys.* **35** 730–41

[3.32] Murakami K, Fukata N, Sasaki S, Ishioka K, Kitajima M, Fujimura S, Kikuchi J and Haneda H 1996 Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon Treated with Atomic Hydrogen *Phys. Rev. Lett.* **77** 3161–4

[3.33] Bhatnagar S S, Allin E J and Welsh H L 1962 THE RAMAN SPECTRA OF LIQUID AND SOLID H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, AND HD AT HIGH RESOLUTION *Can. J. Phys.* **40** 9–23

[3.34] Yan J, Asami T and Kuriyagawa T 2008 Nondestructive measurement of machining-induced amorphous layers in single-crystal silicon by laser micro-Raman spectroscopy *Precis. Eng.* **32** 186–95

[3.35] Weber E R 1983 Transition Metals in Silicon *Appl. Phys. A* **30** 1–22

[3.36] Ma Y, Job R, Huang Y L, Fahrner W R, Beaufort M F and Barbot J F 2004 Three-Layer Structure of Hydrogenated Czochralski Silicon *J. Electrochem. Soc.* **151** G627

[3.37] Stallinga P, Johannesen P, Herstrøm S, Bonde Nielsen K, Bech Nielsen B and Byberg J R 1998 Electron paramagnetic resonance study of hydrogen-vacancy defects in crystalline silicon *Phys. Rev. B* **58** 3842–52

- [3.38] Lavrov E V, Weber J, Huang L and Nielsen B B 2001 Vacancy-hydrogen defects in silicon studied by Raman spectroscopy *Phys. Rev. B* **64** 035204
- [3.39] Reboredo F A, Ferconi M and Pantelides S T 1999 Theory of the Nucleation, Growth, and Structure of Hydrogen-Induced Extended Defects in Silicon *Phys. Rev. Lett.* **82** 4870–3
- [3.40] Bech Nielsen B, Hoffmann L and Budde M 1996 Si—H stretch modes of hydrogen—vacancy defects in silicon *Mater. Sci. Eng. B* **36** 259–63
- [3.41] Bräunig D and Wulf F 1999 Chapter 10 Radiation effects in electronic components *Instabilities in Silicon Devices* vol 3 (Elsevier) pp 659–60
- [3.42] Yamada T, Ohmi H, Kakiuchi H and Yasutake K 2016 Hydrogen atom density in narrow-gap microwave hydrogen plasma determined by calorimetry *J. Appl. Phys.* **119** 063301
- [3.43] Chang K J and Chadi D J 1989 Hydrogen bonding and diffusion in crystalline silicon *Phys. Rev. B* **40** 11644–53
- [3.44] Chang K J and Chadi D J 1989 Diatomic-Hydrogen-Complex Diffusion and Self-Trapping in Crystalline Silicon *Phys. Rev. Lett.* **62** 937–40
- [3.45] Holbech J D, Bech Nielsen B, Jones R, Sitch P and Öberg S 1993 H<sub>2</sub>\* defect in crystalline silicon *Phys. Rev. Lett.* **71** 875–8
- [3.46] Zhang S B and Jackson W B 1991 Formation of extended hydrogen complexes in silicon *Phys. Rev. B* **43** 12142–5
- [3.47] Kim Y-S and Chang K J 2001 Structural Transformation in the Formation of H-Induced (111) Platelets in Si *Phys. Rev. Lett.* **86** 1773–6
- [3.48] Leitch A W R, Alex V and Weber J 1998 Raman Spectroscopy of Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon *Phys. Rev. Lett.* **81** 421–4
- [3.49] Heyman J N, Ager III J W, Haller E E, Johnson N M, Walker J and Doland C M 1992 Hydrogen-induced platelets in silicon: Infrared absorption and Raman scattering *Phys. Rev. B* **45** 13363–6
- [3.50] Gates S M, Greenlief C M, Kulkarni S K and Sawin H H 1990 Surface reactions in Si chemical vapor deposition from silane *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 2965–9
- [3.51] Narita Y, Kihara Y, Inanaga S and Namiki A 2009 Substantially low desorption barriers in

recombinative desorption of deuterium from a Si(100) surface *Surf. Sci.* **603** 1168–74

[3.52] Zundel T and Weber J 1992 Trap-limited hydrogen diffusion in boron-doped silicon *Phys. Rev. B* **46** 2071–7

[3.53] Hall R N and Racette J H 1964 Diffusion and Solubility of Copper in Extrinsic and Intrinsic Germanium, Silicon, and Gallium Arsenide *J. Appl. Phys.* **35** 379–97

[3.54] Grant N E, Rougieux F E, Macdonald D, Bullock J and Wan Y 2015 Grown-in defects limiting the bulk lifetime of p-type float-zone silicon wafers *J. Appl. Phys.* **117** 055711

[3.55] Grant N E, Markevich V P, Mullins J, Peaker A R, Rougieux F and Macdonald D 2016 Thermal activation and deactivation of grown-in defects limiting the lifetime of float-zone silicon *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.* **10** 443–7

## 第4章 光無反射 Si 表面創成技術の開発

### 4.1 緒言

太陽電池や受光素子など、入射する光エネルギーをロスなく利用可能とするため、Si 表面に高アスペクト比なナノコーン構造を形成する技術が求められている。これは、このような構造を Si 表面に付与することで周囲媒体と Si 表面間に生じる屈折率傾斜により絶対光反射率の低減が可能となることによる。この様な光無反射表面構造を持つ Si は **black Si** と呼ばれ、光反射を低減する以外にも、高い電界放射係数[4.1, 4.2]、殺菌作用[4.3]、撥水性の向上[4.4–4.6]などの特性が発現するため、その作製技術には種々の分野から注目が集まっている。しかしながら、これまで、このようなナノ構造は有害なケミカルを必要とするウェットプロセスによる手法[4.7, 4.8]や高価な高真空装置を必要とするドライエッチング[4.9–4.16]により作製されてきた。

一般的に、ドライエッチングでは雰囲気の高圧化に伴い、プラズマ中のイオンは中性粒子との衝突が頻繁になるため、数キロパスカル以上のプラズマではイオンの基板への入射異方性が消失し、ナノコーン構造形成に至る異方性加工は困難と考えられている。このため、ナノコーン構造をはじめとする異方性 Si 表面構造の形成には、専ら数パスカルの低圧プラズマによるドライエッチングが用いられてきた[4.9–4.16]。一方、第3章にて示した通り、閉鎖反応系および極微量大気添加した反応系において、数キロパスカルの中圧水素プラズマであっても異方性のナノコーン構造が Si 表面に形成できることを発見した。

そこで本章では、第3章での発見に基づき、環境負荷が低く簡便な手法で光無反射 Si 表面を創成する技術の確立を目指し、異方性ナノコーン構造形成における重要因子、ならびに形成メカニズムの解明を試みた。ここで、プラズマを用いたナノコーン形成機構の解明にあたっては、電子温度 ( $T_e$ )、電子密度 ( $n_e$ )、プラズマ電位 ( $\phi_p$ ) などの、プラズマ内部パラメータを把握する必要がある。そこで、これまで未解明であった狭ギャップ中圧プラズマの内部パラメータをプローブ法により実験的に明らかにした。さらに、得られたナノコーン構造の **black Si** としての性能を評価するため、その光学的特性を評価し、優れた無反射特性を示すことを実証した。最後に、解明された加工原理に基づく本加工法の汎用性を検証するため Ge ウエハへの適用を試みた。

### 4.2 実験方法



### 4.2.1 試料加工

本研究で用いた装置系を図 4.1(a)に示す。装置と実験手順の詳細は、特に断らない限り第3章と同様である。試料には、厚さ 525  $\mu\text{m}$ 、抵抗率 1–100  $\Omega\text{cm}$  の、p 型 Cz-Si(001)ウエハを用いた。4.5 節においては、ステンレス鋼製のステージを用い、ステージとの熱接触を良好とするため試料裏面に InGa 合金を塗布した。それ以外の実験では、第3章と同様の実験系とするため、水冷ならびに加熱が可能なアルミニウム合金製のステージを用い、InGa 合金を塗布せずに試料をステージに固定した。本章での実験では、水素は電極から 70 mm 離れたチャンバー側壁から流量  $F_{\text{H}} = 0\text{ slm}$  もしくは 1.5 slm でチャンバー内に導入し、水素圧力  $P_{\text{H}}$  は 3.3–27 kPa とした。水素の導入は、4.5 節では  $F_{\text{H}} = 1.5\text{ slm}$ 、それ以外の節では  $F_{\text{H}} = 0\text{ slm}$  (ガス閉鎖系) で行われた。空気、酸素、ならびに窒素の添加が加工特性に与える影響を調べるため、チャンバーに接続したバリアブルリークバルブからクラス 1 の清浄空気、酸素ガス、ならびに窒素ガスを所定の流量で導入した。酸素と窒素ガスの純度は 99.9999% である。以下、酸素と窒素の混合ガスを“乾燥空気”と呼称する。4.5 節においては清浄空気を導入せず、それ以外の実験では第3章と同じ 2.1 Pa l/min のリークレートで清浄空気を導入したため、本章の閉鎖反応系では常に極微量の清浄空気が導入されている。ここで、酸素流量が  $F_{\text{O}}$ 、窒素流量が  $F_{\text{N}}$  のとき、乾燥空気の流量 ( $F_{\text{a}}$ ) とその  $\text{O}_2$  分率 ( $X_{\text{O}}$ ) は、それぞれ

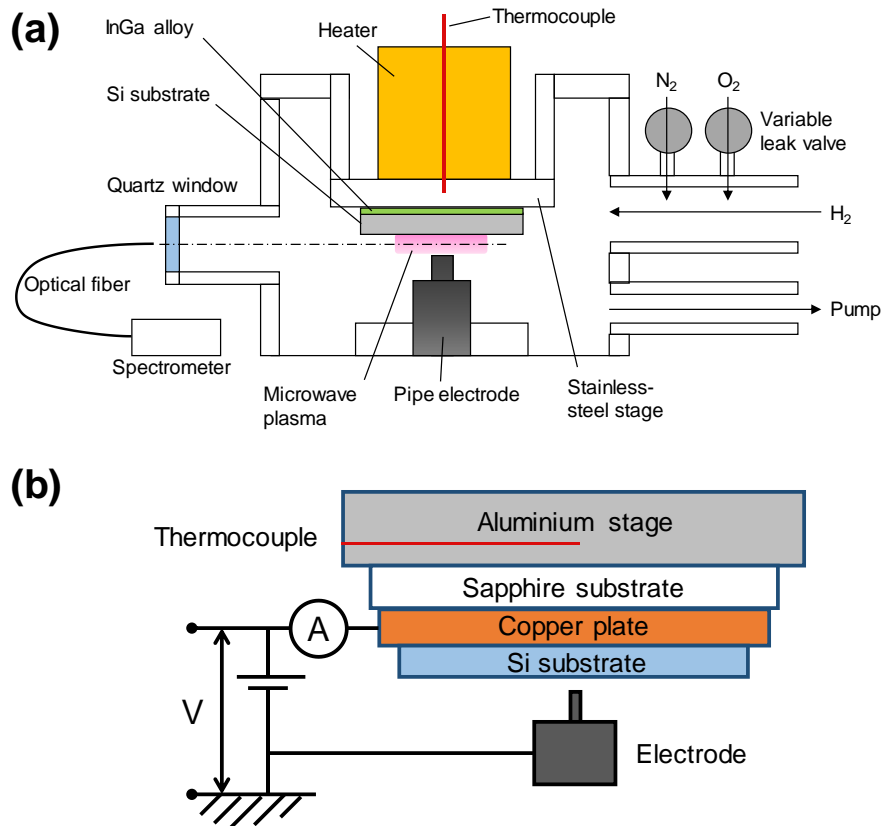


図 4.1 プラズマ処理装置 (a)と基板バイアス印加機構 (b)の概念図

$F_a = F_N + F_O$  および  $X_O = F_O / F_a \times 100$  で示す。基板に印加したバイアスが加工後表面形態に与える影響は、図 4.1(b) に示す装置系を用いて調査した。本装置系において、Si 基板は、サファイア基板によりアルミステージから電氣的に絶縁された銅板上に固定されており、接地された Mo 電極と銅板の間に直流電圧を印加することで Si 基板の電位を制御した。印加電圧 ( $B_s$ ) は -50、0、ならびに 50 V とした。プラズマ加工中は、プラズマからの発光を、石英窓と開口数 0.22 の光ファイバ (P400-2-VIS-NIR; Ocean Optics, Florida, USA) を通して波長分解能 0.17–0.22 nm の分光器 (USB4000; Ocean Optics, Florida, USA) に導入し、プラズマの発光分光スペクトル (OES) をモニターした。なお、OES 測定では、プラズマからの発光を光ファイバに集光する光学系は用いていない。本研究では、OES における H $\alpha$  (656 nm) と Si (288 nm) の発光ピークに着目し、それぞれのピーク積分強度  $I_H$  と  $I_{Si}$  の変化を調べた。各ピークの積分強度は、OES スペクトル上の 655 nm および 659 nm における二点を結ぶ線分を H $\alpha$  の、287 nm および 289 nm における二点を結ぶ線分を Si 発光線のバックグラウンドとして OES から除去した後 655–659 nm ならびに 287–289 nm の範囲でピークを積分し求めた。

#### 4.2.2 試料評価

SEM を用いて試料の表面形態を観察した。表面に形成された構造の高さは、断面 SEM 観察により得られる断面形態から多数点の極大値 (各ナノコーンの頂) と極小値 (各ナノコーンの谷) を測定し、それらの中央値の差により求めた。この際、基準となる水平面は、試料表面におけるプラズマ加工領域外の面とした。プラズマ加工領域におけるエッチング量を見積もるため、触針式粗さ計を用いて試料の表面プロファイルを測定した。また、X 線光電子分光装置 (XPS, JPS-9010MX; JEOL, Tokyo, Japan) により試料表面の化学組成を評価した。X 線源には単色 AlK $\alpha$  線を用い、試料上の有機付着物由来の C 1s (284.6 eV) により帯電補正を行った。本研究では、Si 2p、N 1s、ならびに O 1s 由来の信号に着目し、これらの Shirley バックグラウンドを除去した後、それぞれのピーク積分強度を求めた。各元素のピーク積分強度を各元素の、装置固有の相対感度係数で割った値を、各元素の存在比の評価に用いた。さらに、XTEM により、表面ナノ構造の Si バルク内欠陥を観察した。また、積分球 (ISN-723; JASCO, Tokyo, Japan) を搭載した紫外可視近赤外光分光器 (V-670DS; JASCO, Tokyo, Japan) により、光線径 1 mm のプローブ光を用いて試料の積分球反射率スペクトルを測定した。積分球反射率 ( $R$ ) の確度は  $\Delta R = \pm 0.3\%$  である。

#### 4.2.3 プラズマ診断

##### (A) シングル Langmuir プローブ法

プローブ法は、プラズマに関する非常に多くの情報を得ることができる簡便な手法である。プローブ法として一般的なシングルプローブ法の概念図を図 4.2(a) に示す。プラズマに導体からなるプローブを挿入すると、プラズマ中の電子とイオンがプローブに流入することで電流が流れる。プローブに与えられた電位 ( $V$ ) とプローブからプラズマに流れる電流 (プローブ電流、 $I$ ) の間の典型的な関係を図 4.2(b) に示す。プラズマ中の荷電粒子は熱運

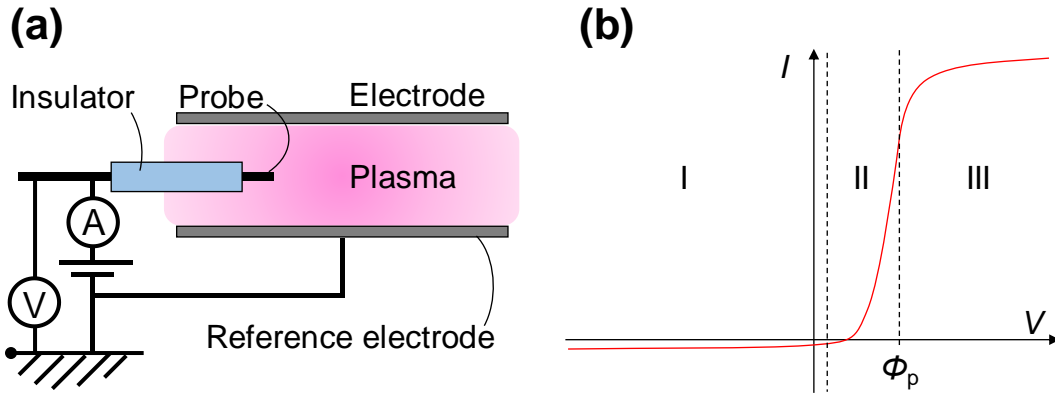


図 4.2 典型的な Langmuir プローブ測定概念図 (a) とシングルプローブ法による典型的な  $I$ - $V$  特性 (b) : (b) において、I はイオン飽和領域、II は電子反発領域、および III は電子飽和領域を示す。

動により、プラズマが接する固体（参照電極）表面に流入するが、電子はイオンに比べて熱速度が大きいので、参照電極表面近傍にはイオンに比べて電子が枯渇した領域（シース）が形成される。このシースの形成は、プローブ表面でも同様である。シース内電界のため、電子と陽イオンからなるプラズマバルクにおける  $\phi_p$  は、一般的に参照電極に対して正となる。ここで、図 4.2(b) に示す様に、一般的に、 $I$ - $V$  特性はイオン飽和領域 (I)、電子反発領域 (II)、および電子飽和領域 (III) の三つに区分できる。イオン飽和領域は、 $V \ll \phi_p$  であるためプローブに電子がほとんど流入できず、イオン電流が支配的となる領域である。イオン飽和領域におけるプローブ電流密度は、シースに流入するイオンの流束によって定まる。反対に、電子飽和領域は、 $V \gg \phi_p$  であるため電子によるプローブ電流が流れる領域である。電子の質量がイオンに比べて小さいことから、一般的に、電子飽和領域におけるプローブ電流はイオン飽和領域に比べて一桁以上大きくなる。電子反発領域は、 $V < \phi_p$  かつ電位障壁  $\phi_w = \phi_p - V$  が  $T_e$  の数倍以下となる領域であり、 $\phi_w$  を超える運動エネルギーを持つ一部の電子がプローブ電流に寄与するため、 $I$ - $V$  特性は電子の運動エネルギー分布を反映した曲線となる。このため、 $T_e$  は、この電子反発領域の  $I$ - $V$  特性から見積もられることが多い。電子反発領域と電子飽和領域との境界は  $\phi_p$  であるが、多くの場合、 $\phi_p$  は  $V > 0$  にある変曲点を用いて評価される。また、イオン密度  $n_i$  はイオン飽和領域の値を用いて算出することができ、プラズマの電気的中性条件 ( $n_e = n_i$ ) を仮定することで  $n_e$  を評価できる。

#### (B) ダブルプローブ法と狭ギャッププラズマの特性測定法

プローブ法は簡便であるものの、プローブの挿入によりプラズマに外乱を与える欠点があり、プロセスに用いられる本来のプラズマの状態を正しく評価できないおそれがある。したがって、プローブ挿入によるプラズマへの影響を低減するため、プローブの大きさはプラズマのスケールに対してできる限り小さくする必要がある。本研究のプラズマ生成ギャップ 0.5 mm にプローブを挿入する場合、プローブの直径がその十分の一以下となる直径 50

$\mu\text{m}$  以下の極細プローブを用いる必要があると考えられる。しかしながら、極細プローブでは電気抵抗が大きく、プローブ電流による Joule 加熱によりプローブが損壊するおそれがあるため、プローブ電流が大きくなりやすい  $\phi_p$  以上における  $I$ - $V$  特性を評価することは困難と考えられる。加えて、局在プラズマの体積も小さいため、プローブ電流が大きくなる領域では、プラズマバルク内の電子密度に影響を与えるおそれがある。したがって、極細プローブにより電子反発領域から  $\phi_p$  と  $T_e$  を評価することは困難と考えられる。一方、プローブ形状を工夫することで、イオン飽和領域の  $I$ - $V$  特性から  $\phi_p$  と  $T_e$  が得られるが、解析時の依存パラメータの多さのため、全ての内部パラメータを一樣な信頼性をもって評価することは現実的でない。以上の困難さから、狭ギャップ中圧プラズマのプローブ測定は行われてこなかった。

ところで、 $T_e$  を求めるプローブ法としてダブルプローブ法が知られている[4.17]。これは、参照電極を利用したシングルプローブ法に対し、二つのプローブをプラズマに挿入し、プローブ間の電位差と電流の関係からプラズマの診断を行う方法である。ダブルプローブ法による典型的な  $I$ - $V$  特性を図 4.3 に示す。二つのプローブがどちらも浮遊電位に近く、それらの電位差  $V$  が小さい場合は、電子電流の影響が顕著なため  $I$ - $V$  曲線の勾配は大きいが、 $V$  が大きくなると低電位側プローブでのイオン電流に律速され、勾配は緩やかとなり、かつシングルプローブにおける電子飽和領域に比べてプローブ電流は低く抑えられる。また、ダブルプローブ法における  $I$ - $V$  特性は  $\phi_p$  に依存しない。シース内での荷電粒子と中性分子（水素分子）との衝突を無視し、かつ粒子の運動が Maxwell 分布に従うとすると、片方のプローブ（プローブ 1, 2）に流れる電流は次の式で表される。

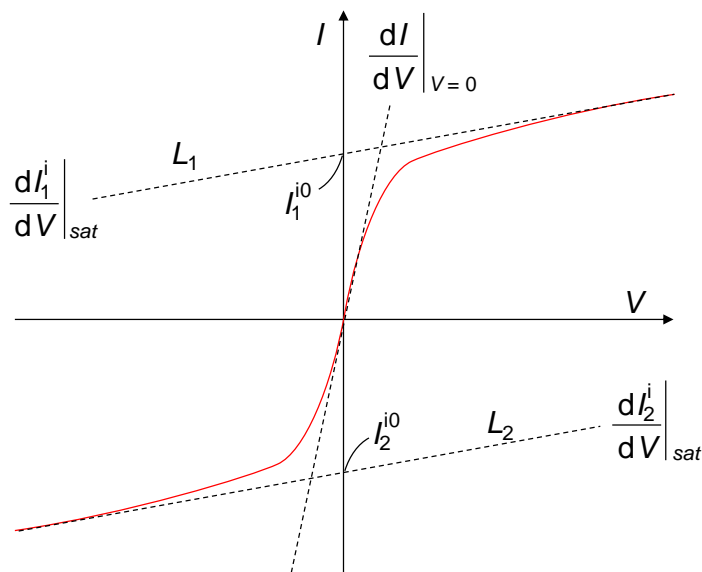


図 4.3 ダブルプローブ法による典型的な  $I$ - $V$  特性

$$I = I_{1,2}^i + I_{1,2}^{e0} \exp\left(\frac{e V_{1,2}}{k_B T_e}\right) \quad (4.1)$$

ここで、 $I_{1,2}^i$ はプローブ 1, 2 に流れるイオン電流、 $I_{1,2}^{e0} = e n_e A_{1,2}^p \sqrt{(k_B T_e)/(2 \pi m_e)}$ であり、 $A_{1,2}^p$ はプローブ 1, 2 の表面積、 $m_e$ は電子の質量、 $e$ は電荷素量、 $k_B$ は Boltzman 定数である。また、 $V_{1,2}$ はプローブ 1, 2 の電位である。式(4.1)の  $V=0$  における微分係数を計算することで、次の式(4.2)が得られる。

$$\left. \frac{dI}{dV} \right|_{V=0} = \left. \frac{dI_{1,2}^i}{dV} \right|_{V=0} + I_{1,2}^{e0} \frac{e}{k_B T_e} \left. \frac{dV_{1,2}}{dV} \right|_{V=0} \exp\left(\frac{e V_{1,2}}{k_B T_e}\right) \quad (4.2)$$

ここで、 $V_{fl}$ は浮遊電位であり、 $V=0$  のとき  $V_1 = V_2 = V_{fl}$ であることを用いた。 $V=0$  の近傍におけるイオン電流の変化が電子電流に比べて緩やかなとき、 $\left. \frac{dV_{1,2}}{dV} \right|_{V=0} = \frac{A_{2,1}^p}{A_1^p + A_2^p} = \frac{I_{2,1}^{e0}}{I_1^{e0} + I_2^{e0}}$ となる[4.18]。  $\left. \frac{dI_{1,2}^i}{dV} \right|_{V=0}$  は、 $|V| \gg 1$ において  $I$ - $V$  特性が漸近する直線 ( $L_1, L_2$ ) の勾配  $\left. \frac{dI_{1,2}^i}{dV} \right|_{sat}$  (図

4.3) から、 $\left. \frac{dI_1^i}{dV} \right|_{V=0} \sim \left. \frac{dI_2^i}{dV} \right|_{V=0} \sim \frac{1}{4} \left( \left. \frac{dI_1^i}{dV} \right|_{sat} + \left. \frac{dI_2^i}{dV} \right|_{sat} \right)$ により近似的に評価できる[4.19–4.21]。さら

に、浮遊電位にあるプローブに流れる電流が 0 であることから、 $I_{1,2}^{e0} \exp(\frac{e V_{fl}}{k_B T_e})$ は浮遊電位にあるプローブ 1, 2 に流れるイオン電流  $I_{1,2}^{i0}$ に等しいことに留意しつつ、式(4.2)を  $T_e$ について解くことで、次の式(4.3)が得られる[4.19]。

$$T_e = \frac{e}{k_B} \frac{1}{2 \left. \frac{dI}{dV} \right|_{V=0} - \frac{1}{2} \left( \left. \frac{dI_1^i}{dV} \right|_{sat} + \left. \frac{dI_2^i}{dV} \right|_{sat} \right)} \times \frac{2 I_1^{i0} I_2^{i0}}{I_1^{i0} + I_2^{i0}} \quad (4.3)$$

ここで、 $I_{1,2}^{i0}$ は直線  $L_{1,2}$  の  $V=0$  での切片により評価される。式(4.3)は、 $n_e$  など、 $T_e$ 以外の内部パラメータに依存しないため、 $T_e$  はダブルプローブ法により高い確度で求めることができる。そこで本研究では、このダブルプローブ法で求まる  $T_e$ を用い、過電流が流れるため取得が困難な電子反発領域の代わりに、シングルプローブ法におけるイオン飽和領域の  $I$ - $V$  特性から  $n_e$ 等の他の内部パラメータを求めることを試みた。

#### (C) 試作プローブと実験配置

図 4.4(a)ならびに 4.4(b)に、プラズマ診断に用いた装置系の概念図を、図 4.4(c)ならびに 4.4(d)に、試作したシングルプローブとダブルプローブ付き基板の外観をそれぞれ示す。装置とプラズマ生成手順の詳細は 4.2.1 で示した通りである。直径 40  $\mu\text{m}$  のタングステン線をプローブとし、セラミック接着剤 (ARON CERAMIC; TOAGOSEI, Tokyo, Japan) を用いて



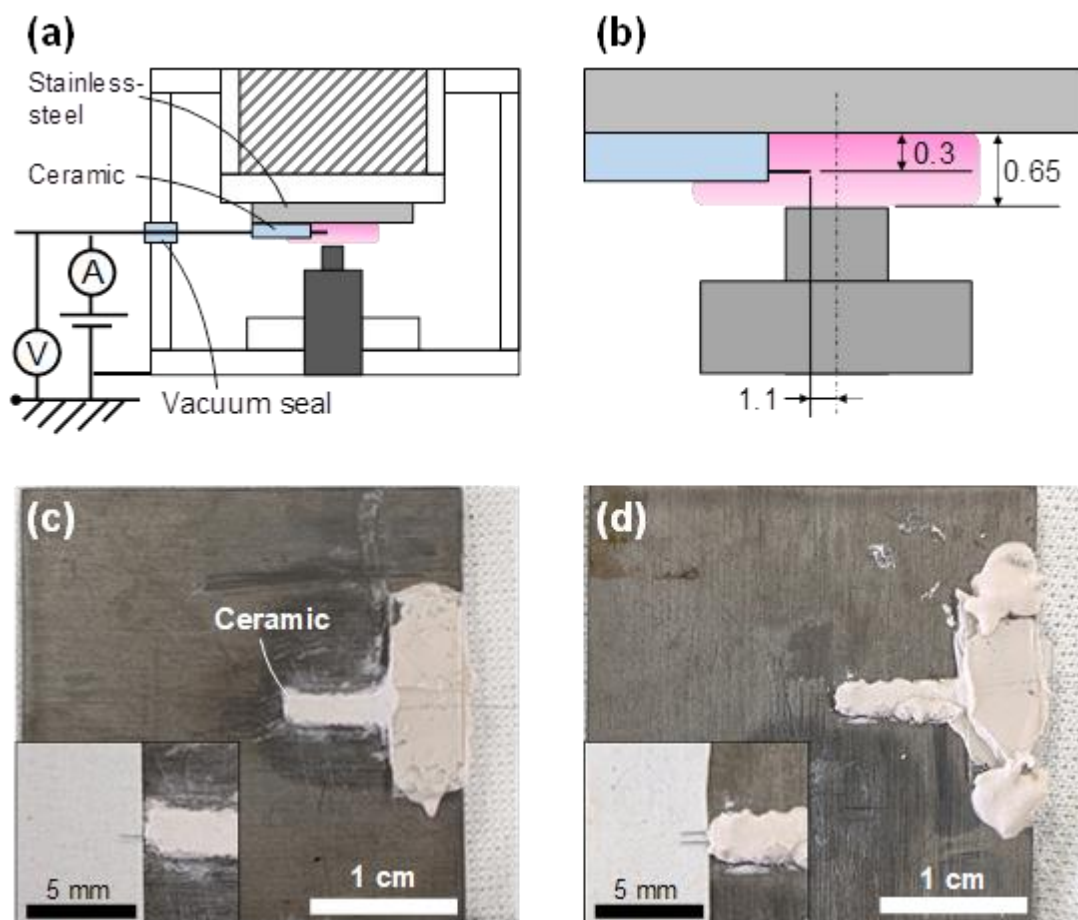


図 4.4 本研究におけるプローブ測定の様式図 (a)と電極近傍の拡大図(b) : (c)と(d)は、それぞれ試作したシングルプローブとダブルプローブの外観。

プローブを厚さ 2 mm のステンレス鋼基板に固定した。幅 2 mm、高さ 0.4 mm のセラミック接着剤によりプローブを基板から 0.3 mm の高さで固定することで、基板との絶縁が確保されている。本研究では、上記のシングルプローブと、二本のタングステン線を 0.45 mm 平行に離して固定したダブルプローブを、それぞれ作製した。本研究では、プローブを円柱プローブとして扱うため、電流が流入するプローブ面積にプローブ端面が及ぼす影響を極力抑える必要がある。このため、電極となる円柱プローブの長さは、半径 ( $r_p$ ) の 50 倍以上とすることが必要であり[4.22]、シングルプローブとダブルプローブのタングステン露出長は、それぞれ 1.0 mm ならびに 1.2 mm とした。これら作製したプローブ付き基板を、図 4.4(b)に示す様に、プローブ先端がモリブデン電極の中心軸から 1.1 mm 離れた位置となるようにステージに固定した。プローブ高さをプラズマ生成ギャップの中央に設定するため、ギャップを 0.65 mm とした。チャンバー外部にある IV ソースモニター (DC Voltage Current Source / Monitor 6253; ADCMT, Saitama, Japan) とプローブを接続し、 $P_H$ を 3.3 kPa、 $F_H$ を 0 slm (閉鎖反応系)、 $F_a = 0$  sccm (大気の導入無し) として、様々な  $W_{\mu W}$  において純水素プラズマを

生成した。IV ソースモニターにより、掃引電圧ステップ 0.5 V、電圧掃引周期 100 ms、信号積分時間 96 ms として、プローブ印加電圧を掃引し  $I$ - $V$  特性を取得した。なお、シングルプローブ測定における参照電極は、チャンバー壁面を介して接地されたステンレス基板とした。

(D) 解析手法

double-IV から  $T_e$  を評価するため、シース内でのイオンの中性粒子との衝突を考慮し、式 (4.1) の右辺に補正係数  $\mu_F$  を乗じた式 (4.4) を用いた [4.20]。

$$T_e = \frac{e}{k_B} \frac{1}{2 \left. \frac{dI}{dV} \right|_{V=0} - \frac{1}{2} \left( \left. \frac{dI_1^i}{dV} \right|_{sat} + \left. \frac{dI_2^i}{dV} \right|_{sat} \right)} \times \frac{2 \hat{I}_1^0 \hat{I}_2^0}{\hat{I}_1^0 + \hat{I}_2^0} \times \mu_F \quad (4.4)$$

ここで、 $\mu_F$  は 0.8–1 の値をとり、 $n_e$ 、電子/イオン温度比  $\tau = T_e/T_i$ 、電子ならびにイオンの Knudsen 数（それぞれ  $K_e$ 、 $K_i$ ）に依存するが、その依存性は小さい。ただし、 $K_{e,i} = \lambda_{mfp}^{e,i}/r_p$  であり、 $\lambda_{mfp}^{e,i}$  はそれぞれ電子ならびにイオンの熱速度における平均自由行程である。この  $\mu_F$  を導入することで、イオンの衝突がある場合でも、ダブルプローブ法により  $T_e$  を  $\pm 20\%$  以内の確度で求めることができる。本研究では、直線  $L_1$  を 25 V から 30 V の、直線  $L_2$  を -30 V から -25 V の範囲のプロットの回帰直線で定義した。

シングルプローブ法によるイオン飽和領域における  $I$ - $V$  特性は、実験とシミュレーションにより妥当性が確認されている以下の式に従うとした [4.23–4.26]。

$$\begin{aligned} I(V) &= \gamma_1 \gamma_2 I_L(T_e, T_i, n_i; V) \\ &= \gamma_1 \gamma_2 I_0 I_L^N(D_\lambda, \tau; \eta) \end{aligned} \quad (4.5)$$

ここで、 $I_L$  は無衝突シースでの円筒プローブに流れるイオン電流 [4.27]、 $I_L^N = I_L/I_0$  であり、 $I_0 = e n_i A_p \sqrt{(k_B T_e)/(2 \pi m_i)}$  は規格化係数である。また、 $A_p$  はシングルプローブの表面積、 $m_i$  はイオンの質量、 $\eta = e(\phi_p - V)/(k_B T_e)$  は無次元プラズマ-プローブ電位差、 $D_\lambda = r_p/\lambda_d$  は Debye 数、 $\lambda_d = \sqrt{(\epsilon_0 k_B T_e)/(n_e e^2)}$  は Debye 長さ、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率である。ここで、数キロパスカル以上の圧力域において、水素プラズマ中の主なイオン種は  $H_2 + H_2^+ \rightarrow H + H_3^+$  の反応により生成される  $H_3^+$  が支配的と考えられるため [4.28]、本研究におけるプラズマ中イオン種は全て  $H_3^+$  とした。

また、 $I_L^N$  には、Talbot と Chou らにより提案された以下の近似式を用いた [4.24]。

$$I_L^N(D_\lambda, \tau; \eta) = f_c(\tau) (\eta/\eta_c)^{\alpha_c} \quad (4.6)$$

ここで、 $f_c(\tau) = (4/\pi \times (\ln 2 + 4/(\pi \tau)))^{0.5}$ 、ならびに  $\eta_c = \ln 2$  であり、 $\alpha_c$  は  $D_\lambda$  と  $\tau$  の関数である。本研究で用いられるプラズマは  $\tau \gg 1$  であると考え、 $\tau = \infty$  の極限で有効な以下の近似式

[4.22]を  $\alpha_c$  の決定に利用した。

$$\alpha_c = 0.0684 + (0.722 + 0.928 r_p/\lambda_D)^{-0.729} \quad (4.7)$$

式(4.5)における  $\bar{\gamma}_2$  は、中性粒子との衝突によりイオン電流が妨げられることによる電流の減少を補正する係数であり、以下の式(4.8)に従って計算した[4.24]。

$$\frac{1}{\bar{\gamma}_2} = 1 + \frac{J_i L_N \sqrt{\tau}}{K_i} \quad (4.8)$$

ここで、 $J_i$  はシース内電位曲線により定まる係数であり、文献[4.24]の手順に従って計算できる。一方  $\gamma_1$  は、プローブ近傍を通過するイオンが中性粒子との衝突によりプローブ電流に寄与する効果、即ち電流の増加を補正する係数である。 $\gamma_1$  はシース内でのイオンの衝突回数  $X_i$  を用いて計算される。 $X_i$  は、円筒プローブのシース厚さ  $S_i$  ならびに  $\lambda_{mfp}^i$  を用いて  $X_i = S_i/\lambda_{mfp}^i$  により評価し、 $S_i$  は無衝突のプラズマを仮定して評価した。本研究では、 $S_i$  の評価のため以下の経験式(4.9)を用いた。

$$S_i = \lambda_d \sqrt{A_S \eta + B_S (1 - \exp(-C_S \eta^{D_S}))}, \quad (4.9a)$$

$$\begin{aligned} A_S &= 2.41 D_\lambda^{0.338} & (D_\lambda \leq 3), \\ &= 2.93 |\ln(D_\lambda/1.43)|^{0.915} & (D_\lambda > 3), \end{aligned} \quad (4.9b)$$

$$\begin{aligned} B_S &= 5.21 D_\lambda^{0.822} & (D_\lambda \leq 3), \\ &= 9.47 D_\lambda^{0.456} & (D_\lambda > 3), \end{aligned} \quad (4.9c)$$

$$\begin{aligned} C_S &= 0.518 D_\lambda^{-0.133} & (D_\lambda \leq 3), \\ &= 0.489 + 0.190 |\ln(D_\lambda/12.1)|^{1.14} & (D_\lambda > 3), \end{aligned} \quad (4.9d)$$

ならびに、

$$D_S = 0.650. \quad (4.9e)$$

式(4.9)は、Basu と Sen らの扱い[4.29]に倣い、円柱プローブ周りの Poisson 方程式を数値積分して得られる  $S_i$  に対し、曲線をフィッティングすることで求められる。式(4.9)により、 $|\eta| \geq 0.1$  かつ  $0.1 \leq D_\lambda \leq 700$  の範囲で、 $S_i$  を 1.5% の確度で求めることができる。

$\lambda_{mfp}^{e,i}$  は、 $\lambda_{mfp}^{e,i} = 4 D^{e,i}/v_{th}^{e,i}$  の関係から求めた[4.24]。 $D^{e,i}$  は、電子ならびにイオンの拡散係数であり、 $v_{th}^{e,i} = \sqrt{8 k_B T_{e,i}/(m_{e,i} \pi)}$  は、各粒子の運動が Maxwell 分布に従うとしたときの平均熱速度、 $m_e$  は電子の質量である。これらの拡散係数は、まず、電子および  $H_3^+$  の  $H_2$  分子との衝突断面積[4.30, 4.31]から各粒子の移動度を見積り[4.32]、移動度と拡散係数の関係式



[4.33]から求めた。この求められた $\lambda_{\text{mfp}}^{\text{e},i}$ と $S_i$ から $X_i$ を決定し、以下の式(4.10)に従って $\gamma_1$ を決定した。

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= 1 + X_i \left( \frac{I_A^N}{I_L^N} - 1 \right) & (X_i \leq 1), \\ &= \frac{I_A^N}{I_L^N} & (X_i > 1).\end{aligned}\tag{4.10}$$

ここで、 $I_A^N$  は、イオンのプローブ円周方向の運動を無視した Allen-Boyd-Reynolds (ABR) 理論[4.34, 4.35]から計算されるイオン電流 $I_A$ を $I_0$ で規格化したものであり、次の近似式(4.11)を用いて計算される[4.19, 4.23]。

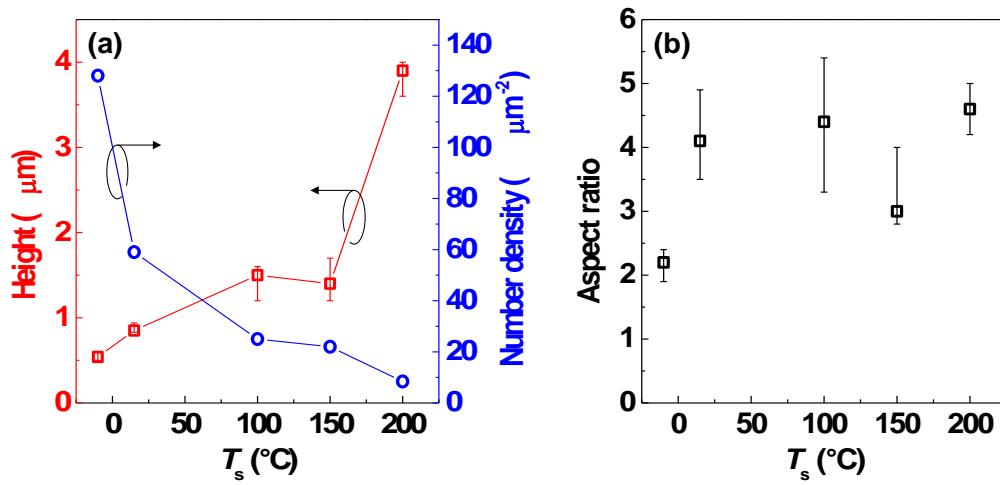
$$I_A^N = 0.5 \left( \frac{\eta}{0.17} \right)^{0.65 D_\lambda^{-0.18}} \tag{4.11}$$

以上の諸式と係数を用いて、 $n_e$ 、 $T_e$ 、 $\phi_p$ 、および $T_i$ （評価パラメータ）の算出を次の手順で行った。まず、実験で得られたシングルプローブ法の $I$ - $V$ 曲線と式(4.5)の理論式が概ね一致する評価パラメータ（ $n_e$ 、 $T_e$ 、 $\phi_p$ 、および $T_i$ ）をフィッティングにより求めた。次に、これらシングルプローブで求めたパラメータを用いて $\mu_F$ を求め、式(4.4)の右辺を計算し、 $T_e$ を求めた。その後、式(4.4)で求めた $T_e$ を固定し、他の評価パラメータを変数とする式(4.5)を、再度シングルプローブ法の $I$ - $V$ 曲線にフィットし、他の評価パラメータを決定した。この操作を繰り返すと、 $\mu_F$ のパラメータ依存性によって都度 $T_e$ は変化するが、その変化の大きさは1%未満であったため $T_e$ の再計算は行っていない。

## 4.3 加工後 Si 表面形態のプロセスパラメータ依存性

### 4.3.1 試料温度

図 4.5(a)に、水素プラズマにより形成された Si 表面ナノコーン構造の高さと単位面積当たりのナノコーンの数（数密度）の $T_s$ 依存性を示す。加工条件は、 $W_{\mu\text{W}} = 150 \text{ W}$ 、 $P_{\text{H}} = 3.3 \text{ kPa}$ 、 $t = 10 \text{ min}$ である。図より、 $T_s$ が $-10$  から  $200^\circ\text{C}$  へ増加するとき、ナノコーン構造の高さは  $0.54$  から  $3.9 \mu\text{m}$  まで増加する傾向にあることが分かる。反対に、その数密度は $T_s$ の増加に伴い減少していることが分かる。従来のRIEによるSi表面ナノコーン構造の形成では、Si 表面に自発的に形成された島状のマイクロマスクが Si のエッチングを局所的に阻害し、エッチングレートに面内分布を与えることで、ナノコーン構造が形成されるとされている[4.11, 4.15]。本手法では、雰囲気中に導入した清浄空気により Si 酸窒化膜が形成され、これがマイクロマスクとして作用し、ナノコーン構造を形成していると予想される。高温では、



**図 4.5** 加工後試料表面ナノコーン構造の高さ、数密度 (a)とアスペクト比 (b)の  $T_s$  依存性：清浄空気のリークレートは 2.1 Pa l/min である。プロットは測定データの中央値であり、エラーバーは第 1 ならびに第 3 四分位数を示す。( $W_{\mu W}=150$  W、 $P_H=3.3$  kPa、 $t=10$  min、 $F_H=0$  slm)

Si 表面に形成される島状酸窒化膜の直径が粗大化するため、島状酸窒化物の数密度は減少すると考えられる。このことから、ナノコーン構造の数密度の  $T_s$  依存性は、マイクロマスクの形成挙動と関連していると考えられる。また、[図 4.5\(b\)](#)に、ナノコーン構造のアスペクト比の  $T_s$  依存性を示す。[図 4.5\(a\)](#)の結果から、温度変化に伴って、ナノコーンの高さと直径が共に増加するため、 $T_s = 15\text{--}200^\circ\text{C}$  の範囲において、アスペクト比は  $T_s$  にほとんど依存せず、4-5 程度の値を示すことが分かる。先行研究により、アスペクト比が 4 以上のナノコーン構造を有する Si 表面は、光電子デバイスに向けた無反射表面として優れた性能を示すことが報告されている[4.9, 4.13, 4.15]。この報告に基づき、本研究の目的が光無反射表面の創成であることから、アスペクト比 4 以上を“高アスペクト比”と定義する。[図 4.5\(b\)](#)から、本手法によれば、高アスペクト比のナノコーン構造が容易に形成可能であることが分かる。[図 4.6](#) に、 $T_s = 200^\circ\text{C}$  で加工した試料の断面 SEM 像を示す。図より、互いの頂点間距離 800 nm、アスペクト比 5 の大型ナノコーン構造が形成されていることが分かる。Si ナノコーン構造は、Si のエッチングにより形成されることから、ナノコーン構造の高さは Si エッチングレートの挙動に影響を受ける。後の 4.5.5 節で詳述する通り、比較的高温でよりサイズの大きなナノコーンが形成されたのは、ナノコーン同士の間隔が広がることで、ナノコーンの谷や側面におけるエッチング生成物の再堆積が低減し、これらの位置のエッチングレートが増加したためと考えられる。

#### 4.3.2 投入電力

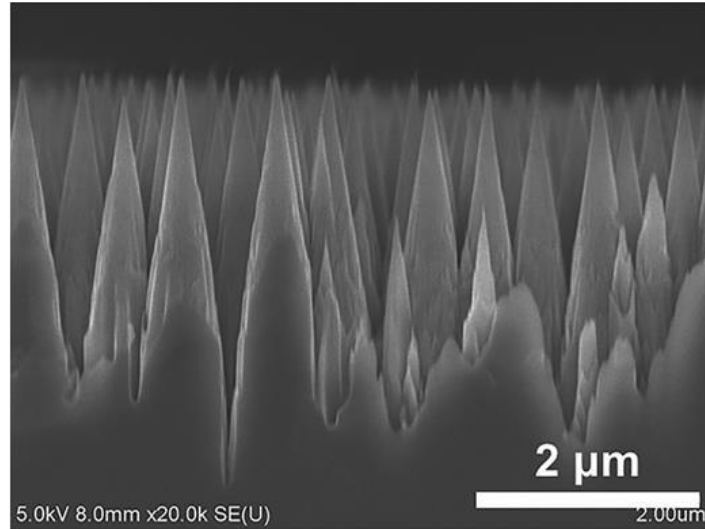


図 4.6 図 4.5 における  $T_s = 200^\circ\text{C}$  の試料の断面 SEM 像

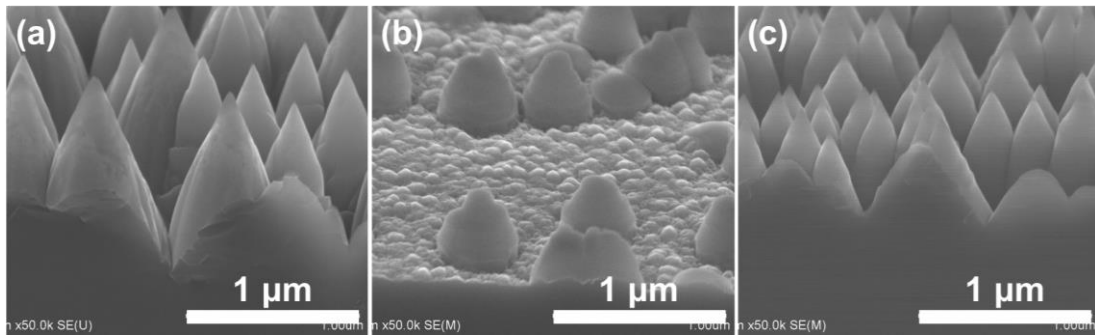


図 4.7  $W_{\mu\text{W}} = 150\text{ W}$  かつ  $T_s = 15^\circ\text{C}$  (a)、 $W_{\mu\text{W}} = 50\text{ W}$  かつ  $T_s = 15^\circ\text{C}$  (b)、 $W_{\mu\text{W}} = 20\text{ W}$  かつ  $T_s = 200^\circ\text{C}$  (c)で加工した試料の鳥瞰 SEM 像：清浄空気のリークレートは  $2.1\text{ Pa l/min}$  である。 $(P_H = 3.3\text{ kPa}, t = 10\text{ min}, F_H = 0\text{ slm})$

図 4.7(a)–(c)に、 $T_s = 15^\circ\text{C}$  かつ  $W_{\mu\text{W}} = 150\text{ W}$ 、 $T_s = 15^\circ\text{C}$  かつ  $W_{\mu\text{W}} = 50\text{ W}$ 、および  $T_s = 200^\circ\text{C}$  かつ  $W_{\mu\text{W}} = 20\text{ W}$  で作製した試料の鳥瞰 SEM 像をそれぞれ示す。 $P_H$ は  $3.3\text{ kPa}$ 、 $t$ は  $10\text{ min}$  である。図 4.7(a)と 4.7(b)を比較すると、 $T_s = 15^\circ\text{C}$  のとき、 $150\text{ W}$  では鋭い先端を持つナノコーン構造が形成されるのに対し、 $50\text{ W}$  では比較的低いアスペクト比の低い、頂点が丸みを帯びた構造がまばらに形成されることが分かる。一方、 $T_s = 200^\circ\text{C}$  では、図 4.6 に示した  $W_{\mu\text{W}} = 150\text{ W}$  の試料に比べて高さは低いものの、 $20\text{ W}$  であっても鋭い先端を持つナノコーン構造が形成されることが図 4.7(c)よりわかる。このことから、高アスペクト比ナノコーン構造の形成には、設定された  $T_s$  に対してある値以上の投入電力が必要であることが分かる。

図 4.8 は、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、および  $15^\circ\text{C}$  におけるナノコーン構造の高さと数密度の投入電力依存性を示す。図 4.8(a)より、いずれの温度においても、ナノコーン構造の高さは投入電力の増加に伴い増加する傾向にあることが分かる。これは、大電力の投入により深さエッチング

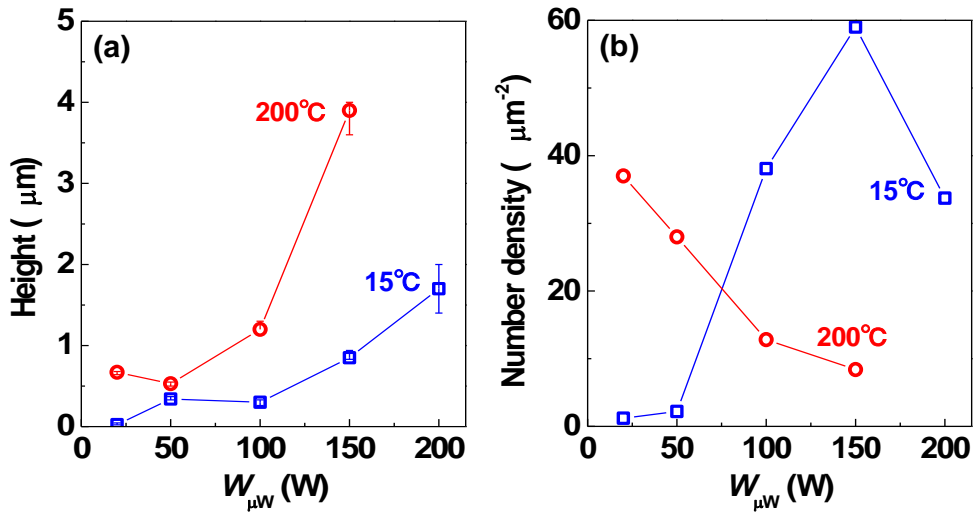
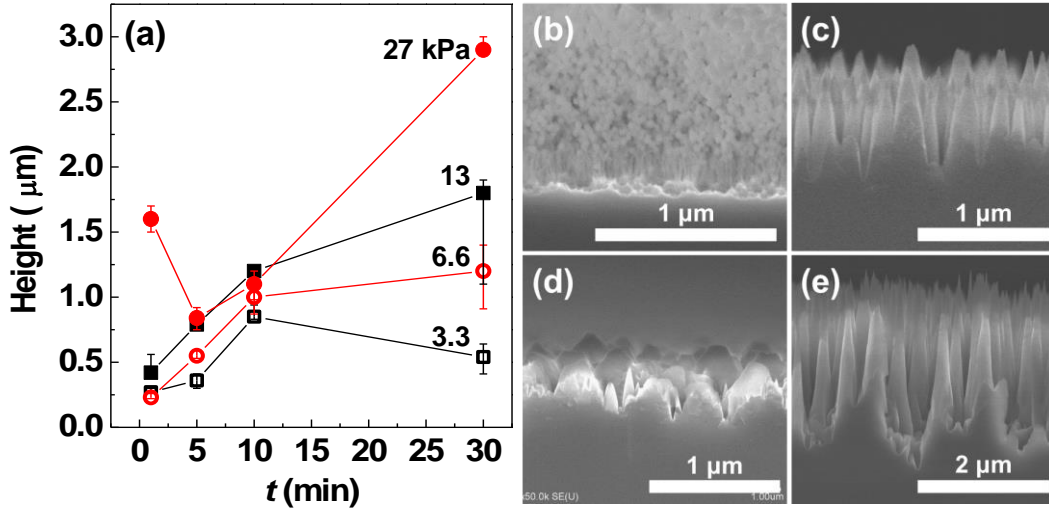


図 4.8  $T_s = 15^\circ\text{C}$  および  $200^\circ\text{C}$  で加工した試料表面凹凸構造の高さ (a)と数密度 (b)の  $W_{\mu W}$  依存性：清浄空気のリークレートは  $2.1 \text{ Pa l/min}$  である。 $(P_H = 3.3 \text{ kPa}, t = 10 \text{ min}, F_H = 0 \text{ slm})$

レートが増加し（第2章参照）、マスク部/非マスク部のエッチングレート差がより顕著になるためである。また、図 4.8(b)より、 $T_s = 200^\circ\text{C}$  のときナノコーン構造の数密度は、投入電力の増加に伴い単調に減少する一方、 $15^\circ\text{C}$  における数密度は  $150 \text{ W}$  で最大となり、それ以上の投入電力では減少することが分かる。図 4.7(b)に示したとおり、 $T_s = 15^\circ\text{C}$  では、 $W_{\mu W} < 150 \text{ W}$  のとき平坦な Si 表面上に疎らにナノコーンが形成されており、投入電力の増加によるナノコーン数密度の増加は、気相中の酸化膜成膜前駆体の密度が増加し、平坦な Si 表面上への島状酸化膜の形成が顕著となったためである。しかしながら、 $W_{\mu W} = 150 \text{ W}$  では、島状酸化膜の数密度が成膜・酸化レートと水素プラズマによる膜のエッチングレートとのバランスにより定まる最大値を迎えるため、Si 表面はナノコーンにより覆いつくされ、ナノコーン数密度は最大値に達する。 $W_{\mu W} > 150 \text{ W}$  では試料表面温度の上昇による影響が顕著となり、前節で述べた理由によりナノコーン数密度は低下する。一方、第5章で後述するように、本実験における Si 酸化膜/窒化膜のエッチングレートはステージ温度が高いほど低下することから、 $T_s = 15^\circ\text{C}$  に比べ  $200^\circ\text{C}$  では酸化膜が Si 表面に留まりやすく、 $W_{\mu W} = 20 \text{ W}$  の低電力であっても島状酸化膜の数密度が最大値に達すると予想される。このため、 $W_{\mu W} > 20 \text{ W}$  への電力増加によりナノコーン数密度が低下したと考えられる。以上の検討結果から、試料温度および投入電力により、ナノコーン構造の高さと数密度を、それぞれ  $0.5\text{--}4 \mu\text{m}$  および  $10\text{--}130 \mu\text{m}^{-2}$  の範囲で制御可能である。

### 4.3.3 加工時間と水素圧力

図 4.9(a)に、ナノコーン構造高さの、 $P_H = 3.3\text{--}27 \text{ kPa}$  における加工時間依存性を示す。 $T_s$



**図 4.9**  $P_H = 3.3\text{--}27\text{ kPa}$  で加工した試料表面構造高さの加工時間依存性 (a) :  $W_{\mu W} = 150\text{ W}$ 、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、 $F_H = 0\text{ slm}$ 。清浄空気のリークレートは  $2.1\text{ Pa l/min}$  である。(b)–(e)は、それぞれ  $P_H = 27\text{ kPa}$  かつ  $t = 1\text{ min}$ 、 $P_H = 3.3\text{ kPa}$  かつ  $t = 10\text{ min}$ 、 $P_H = 3.3\text{ kPa}$  かつ  $t = 30\text{ min}$ 、ならびに  $P_H = 27\text{ kPa}$  かつ  $t = 30\text{ min}$  における加工後試料の断面 SEM 像。

は  $15^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu W}$  は  $150\text{ W}$  である。図 4.9(b)–(e)には、図 4.9(a)の実験で得られた代表的な試料の断面 SEM 像を示す。

図 4.9(a)より、すべての圧力条件において、 $5\text{ min}$  加工後の試料表面には明瞭なナノコーン構造が観察され、加工時間を  $5\text{ min}$  から  $10\text{ min}$  に延長することでナノコーン構造の高さが増加することが分かる。一方、加工時間  $1\text{ min}$  では、 $P_H = 3.3\text{ kPa}$  では空間周期 $\sim 300\text{ nm}$ 、高さ $\sim 300\text{ nm}$ の表面粗さが、 $P_H = 6.6\text{ kPa}$  以上では、図 4.9(b)に示す様な樹状構造が形成された。図 4.9(b)に示す樹状構造は、高ガス圧であるほど高さが大きかった。ちなみに、図 4.9(a)における  $t = 1\text{ min}$  のプロットは、試料の表面粗さおよび樹状構造の高さを示している。 $P_H = 3.3\text{ kPa}$  の試料の表面構造高さは  $10\text{ min}$  で最大となり、図 4.9(c)に示す様な鋭い先端を持つナノコーン構造となるが、加工時間を  $30\text{ min}$  に延ばすと、図 4.9(d)に示す様に微細構造の先端が丸みを帯び、高さは  $10\text{ min}$  で得られた値に対して半減することが明らかとなった。また、 $P_H = 6.6$  および  $13\text{ kPa}$  では、加工時間を  $10\text{ min}$  から  $30\text{ min}$  に延長した際の微細構造高さの増加傾向が、 $10\text{ min}$  以下の増加傾向に比べ緩やかとなっている。本実験では、水素ガス閉鎖系の下、一定レートで空気を導入しているので、水素雰囲気中の空気濃度は時間とともに増加する。そのため、加工時間と共に酸化の影響が顕著となり、ナノコーン構造を構成する全 Si 表面が Si 酸化膜で覆われるようになる。このように、Si に比べエッチングされにくい酸化膜が面内一様に堆積することで、エッチングレートが低下する



とともに面内均一になるため、ナノコーン構造の高さが増大しにくくなったと考えられる。さらに、図 4.9(a)に示すとおり、 $P_H = 27 \text{ kPa}$  では  $t = 5 \text{ min}$  から  $30 \text{ min}$  までナノコーン構造の高さは単調に増加し、 $t = 30 \text{ min}$  において高さ  $3 \mu\text{m}$  に達した。これは、水素分圧が高いため  $30 \text{ min}$  においても空気濃度が十分低く、酸化膜の全面被覆の影響が現れにくかったためと考えられる。

ここで、図 4.9(b)に示す加工初期に観察される樹状構造は、エッチング生成物の再堆積によるものと考えられる。図 4.9(a)の実験では、 $P_H = 3.3 \text{ kPa}$  では樹状構造が形成されておらず、 $P_H \geq 6.6 \text{ kPa}$  では水素圧の上昇とともに樹状構造の高さが増加したことから、初期樹状構造の形成も、空気の絶対量ではなく水素中の空気濃度の影響を受けていると考えられる。そこで、図 4.9(c)の加工条件のうち空気の導入レートを  $0.042 \text{ Pa l/min}$  に替えて得られた試料の断面 SEM 像を図 4.10 に示す。図 4.10 から、空気濃度が低い場合、樹状構造の形成が顕著となることが分かる。以上より、加工雰囲気中に導入する空気は、その絶対量ではなく、水素中の空気濃度として、ナノコーン構造の形成に影響を与えていることが予想される。そこで、図 4.9(c)の構造が得られる条件で加工した後、得られた表面を低空気濃度 ( $0.042 \text{ Pa l/min}$ ) の雰囲気中で再度加工すると、図 4.10 に示す様な樹状構造が出現することが分かった。この結果から、水素中の極微量空気は、ナノコーン構造形成加工中、常に重要な役割を担っていることがわかった。

図 4.11 に、図 4.9(a)で示した実験で得られたナノコーン構造のアスペクト比の時間変化を示す。 $P_H = 3.3 \text{ kPa}$  で得られる構造物のアスペクト比は、時間に対し大きく変動しているが、他の圧力では、加工時間と共にナノコーン構造のアスペクト比は増加することが分かる。

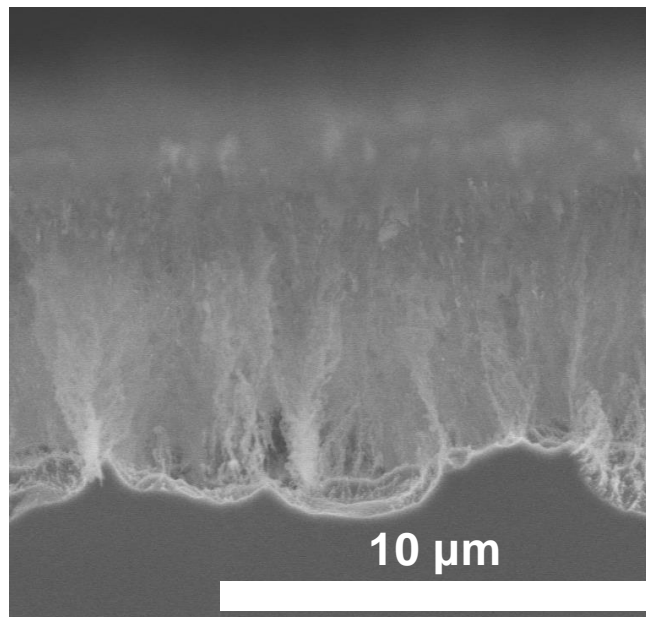


図 4.10  $0.042 \text{ Pa l/min}$  の清浄空気リークレートで加工した試料表面の断面 SEM 像 : ( $P_H = 3.3 \text{ kPa}$ ,  $T_s = 15^\circ\text{C}$ ,  $W_{\mu\text{W}} = 150 \text{ W}$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ,  $F_H = 0 \text{ slm}$ )

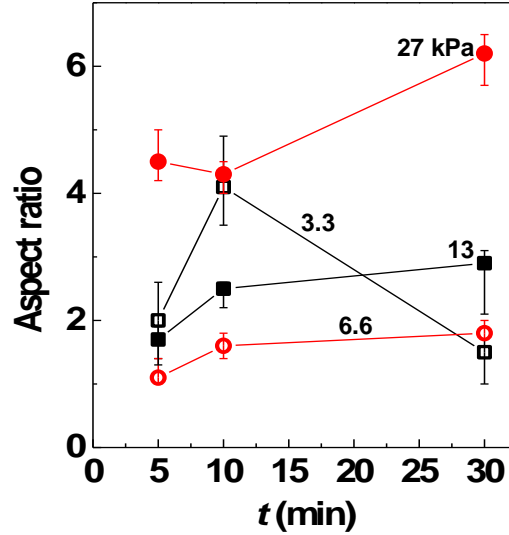


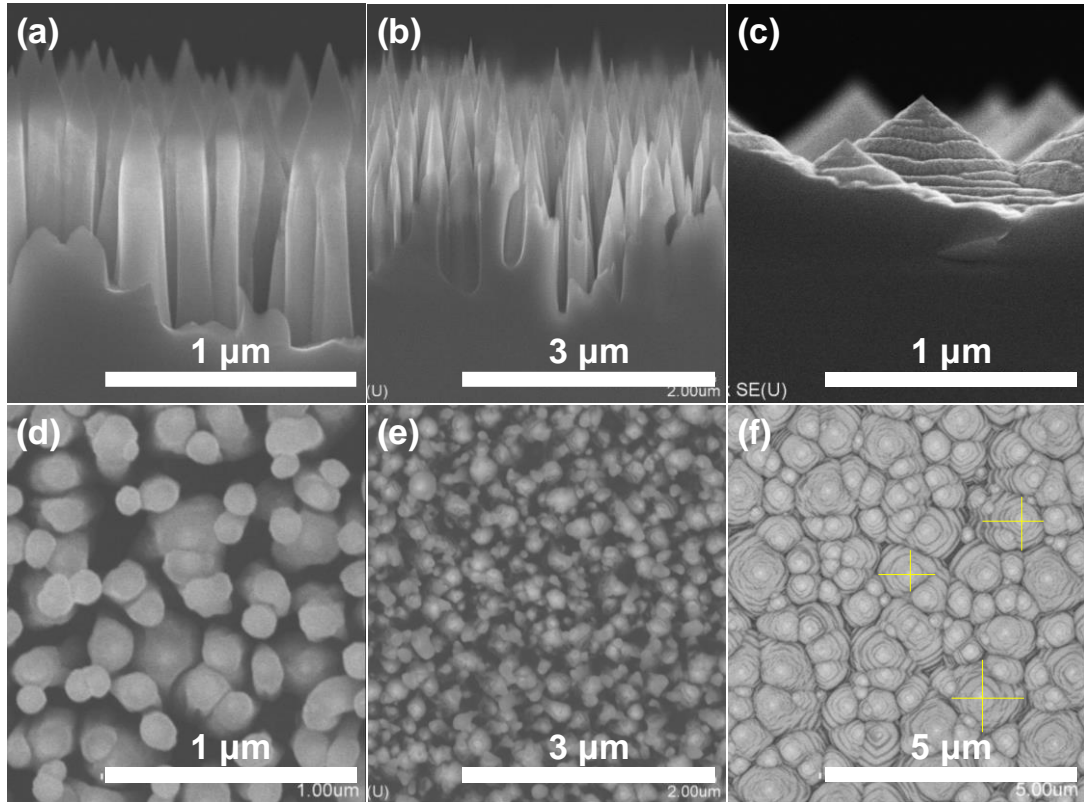
図 4.11 図 4.9(a)における表面微細構造アスペクト比の加工時間依存性

さらに、ナノコーン構造のアスペクト比は加工圧力にも依存し、 $P_H = 3.3 \text{ kPa}$ を除き、圧力の増加に伴ってアスペクト比は増加することが分かる。これは、数密度を保ったままナノコーン構造の高さが増加したことを意味する。この様な挙動が観察された理由を考察する。図 4.5(a)で述べた通り、ナノコーン構造の高さは  $T_s$  に伴って増加する。また、第2章で述べた通り、 $P_H$  を高くすると局在プラズマの体積が縮小するため、投入電力密度は増加する。プラズマのガス温度と電子密度は投入電力密度の増加に伴い増加し、ガス温度が上昇すると試料表面温度も上昇し、図 4.5 で示した様にナノコーン構造の高さも増加する。以上の理由により、プラズマの雰囲気圧力の上昇は、ナノコーン構造の高さに影響を与えることが分かった。なお、高圧化による電子密度の変化が与える影響については後に議論する。

#### 4.3.4 直流基板バイアス

以上、狭ギャップ中圧域の水素プラズマにより、高アスペクト比の Si ナノコーン構造を形成可能なことが明らかとなった。しかしながら、等方的な熱運動をする中性の原子状水素では、このような異方性構造を形成することは本来困難と考えられる。したがって、本研究で用いるプラズマ中では、平均自由行程が短い高圧雰囲気でありながらも、異方性のイオン入射が Si ナノコーン構造の形成に影響していると予想される。そこで、基板に直流バイアスを印加し、基板に入射するイオンの運動を制御したときの加工後 Si 表面形態の変化を調査した。図 4.12(a)–(c)に、 $B_s = -50, 0$ 、ならびに  $50 \text{ V}$  で加工した Si 表面の断面 SEM 像ならびに上面 SEM 像をそれぞれ示す。プラズマ加工条件は、水素ガス閉鎖系、 $W_{\mu W} = 150 \text{ W}$ 、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、 $P_H = 3.3 \text{ kPa}$ 、 $t = 10 \text{ min}$  である。図 4.12(a)と 4.12(b)から、 $B_s \leq 0 \text{ V}$  のとき高アス





**図 4.12** 基板バイアス： $B_s = -50$  (a)、0 (b)、ならびに  $+50$  V (c) で加工した試料の断面 SEM 像。(d)、(e)、および (f) は、それぞれ (a)、(b)、および (c) の試料の上面 SEM 像。(f) 中の黄色線は、表面凹凸構造を四角錐と見做したときの側稜を示す：清浄空気のリークレートは  $2.1 \text{ Pa l/min}$  である。 $(P_H = 3.3 \text{ kPa}, T_s = 15^\circ\text{C}, W_{\mu\text{W}} = 150 \text{ W}, t = 10 \text{ min}, F_H = 0 \text{ slm})$

ペクト比ナノコーン構造が Si 表面に高密度に形成されることが分かる。また、[図 4.12\(a\)](#)と [4.12\(b\)](#)を比較すると、 $B_s = 0 \text{ V}$  では頂角がおよそ  $19^\circ$  のナノコーン構造が形成されたのに対し、 $-50 \text{ V}$  では頂角がおよそ  $25^\circ$  の先端コーンと円柱の組み合わせからなる鉛筆状の構造が形成されていることが分かる。さらに、 $B_s = -50 \text{ V}$  で形成された構造の高さは  $0 \text{ V}$  で得られた構造の  $1/3$  程度であることが分かる。また、[図 4.12\(d\)](#)と [4.12\(e\)](#)から、 $B_s \leq 0 \text{ V}$  のとき、[図 2.5\(b\)](#)のような Si の結晶面に影響を受けた四角錐型ではなく、円錐型に近い構造が得られていることが分かる。一方、 $B_s = 50 \text{ V}$  では、[図 4.12\(c\)](#)に示すように高アスペクト比ナノコーン構造は形成されず、低アスペクト比のピラミッド状の突起が低密度に形成されている。また、[図 4.12\(f\)](#)から、これらの突起は Si の結晶面に僅かに影響を受けており、再堆積の影響により丸みを帯びているものの四角錐型に近い構造であることが分かる。ここで、プラズマから基板へと流れる電子電流の  $B_s$  依存性を、[図 4.13](#) に示す。プラズマは、[図 4.12](#) と同様の条件で生成されている。[図 4.13](#) より、プラズマ電位が正であるため、 $B_s = 0 \text{ V}$  において  $-27 \text{ mA}$  の負の電子電流が流れていることが分かる。一方、 $B_s = 50 \text{ V}$  では電子電流は正であり、 $\text{H}_x^+$  ( $x = 1-3$ ) などのプラズマ中の陽イオンは基板にほとんど入射していないことが

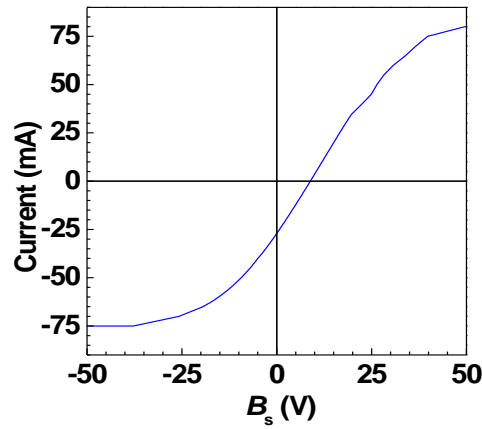


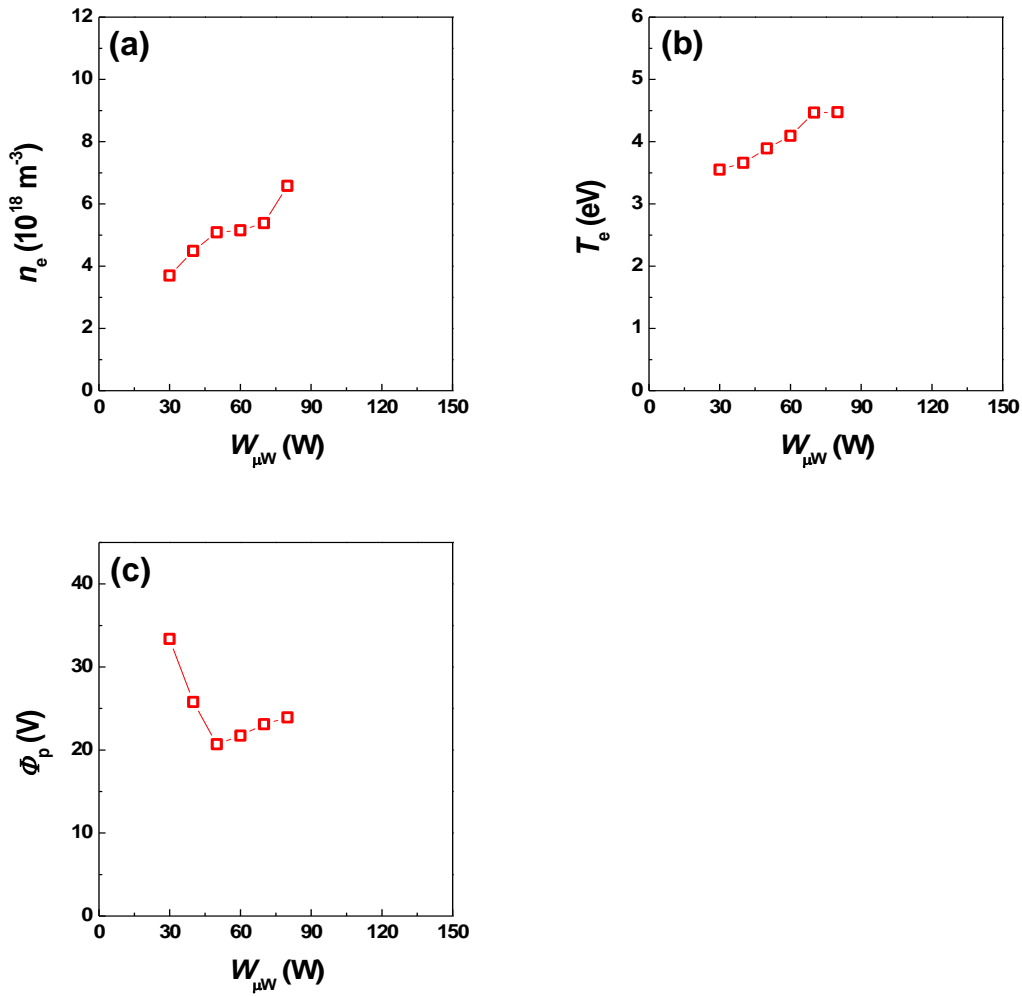
図 4.13 基板に流れる電子電流と基板バイアスの関係：プラズマ生成条件は図 4.12 における加工条件と同様である。

示唆される。以上より、高アスペクト比ナノコーン構造は、イオンの基板入射が顕著なため Si 結晶面を無視した化学スパッタリングが中性 H 原子による化学エッチングに対して優勢な条件で形成され、Si 表面ナノコーン構造の形成にはイオン入射が重要であることが分かった。

## 4.4 異方性ナノ構造形成機構の考察

### 4.4.1 プラズマパラメータとプラズマ生成条件の相関

ここでは、異方性加工が生じる原因をイオン挙動から考察するため、本研究で扱う狭ギャップ中圧水素プラズマのプラズマパラメータを調べた。図 4.14(a)と 4.14(b)に、 $n_e$ および  $T_e$  の  $W_{\mu W}$  依存性をそれぞれ示す。今回、Joule 熱によりプローブが焼損するおそれがあったので、 $W_{\mu W}$  は 80 W 以下とした。図より、 $W_{\mu W}$  を 30 W から 80 W まで増加させることで、 $n_e$  は  $3.7 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$  から  $6.6 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$  まで単調に増加しており、用いているプラズマでは高い  $n_e$  が達成されていることが分かる。また、図 4.14(b)から、 $T_e$  は 3.5 から 4.5 eV まで増加していることが分かる。得られた  $n_e$  の値は、Shuto らの先行研究[4.36]においてシミュレーションにより見積もられた狭ギャップ中圧域水素プラズマの  $n_e$  ( $0.8\text{--}2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) と同程度以上である。一方、本研究で得られた  $T_e$  の値は、先行研究においてプラズマからの OES により得られた  $T_e$  の値 ( $\sim 0.5 \text{ eV}$ ) に比べて 7–9 倍程度大きい[4.36]。これは、Shuto らの用いた電極の直径が 12.7 mm であったのに対し本研究の電極直径は 3 mm と小さく、電極先端への電界集中がより顕著であり、Shuto らのプラズマに比べて高いマイクロ波電界強度が得られたためと考えられる。図 4.14(a)と 4.14(b)に示した  $n_e$  と  $T_e$  の傾向から、 $W_{\mu W} = 150 \text{ W}$  において  $n_e$  は  $10^{19} \text{ m}^{-3}$  程度、 $T_e$  は 4 eV 程度以上となることが予想される。図 4.14(c)に、 $\phi_p$  の



**図 4.14**  $n_e$  (a)、 $T_e$  (b)、および  $\phi_p$  (c) の  $W_{\mu W}$  依存性：清浄空気のリークレートは 0.042 Pa l/min である。 $(P_H = 3.3 \text{ kPa}, F_H = 0 \text{ slm})$

$W_{\mu W}$  依存性を示す。図より、40 W 以下では  $W_{\mu W}$  の増加に伴い  $\phi_p$  は減少し、それ以上の投入電力では緩やかに増加することが分かる。また、 $50 \text{ W} \leq W_{\mu W} \leq 80 \text{ W}$  では、電力増加と共に  $\phi_p$  は僅かに増加するものの、25 V 以下であることが分かる。さらに、50 W から 80 W への微増傾向を外挿することで、 $W_{\mu W} = 150 \text{ W}$  では  $\phi_p = 30 \text{ V}$  程度が予想される。今回得られた  $\phi_p$  は、図 4.13 の  $I$ - $V$  特性における変曲点の電圧 (~25 V) に近い値であり、 $B_s = 50 \text{ V}$  で加工の異方性が失われていたことと整合する。 $\phi_p$  はシース内の  $n_i$  と  $n_e$  の差が大きいほど大きな値となり、 $T_e$  が高いほどシース内の  $n_e$  が  $n_i$  に比べ低下することから、一般的に、 $\phi_p$  は  $T_e$  と共に増加する傾向をとる[4.37]。しかしながら、図 4.14(b) と 4.14(c) から、 $W_{\mu W} \leq 40 \text{ W}$  において、 $T_e$  の増加に伴って  $\phi_p$  が減少している現象が確認される。これは、本研究では肉厚 0.5 mm、直径 3 mm のパイプ電極を用いて生成された局在プラズマのため、電極の半径方向に

プラズマパラメータは大きく変動していると予想される。本実験では、電極サイズ、とりわけ肉厚等に比べて無視できない長さのプローブを用いているため、プローブ法により得られる  $I$ - $V$  特性にはプラズマの局所的な内部パラメータではなく、プローブの長さ方向の種々の内部パラメータが重畳して反映されていると考えられる。とりわけ、低電力で生成されるプラズマは高電力で生成されるプラズマに比べて体積が小さく、プローブ長の影響がより顕著になると考えられる。このことから、 $W_{\mu W} \leq 40$  W における測定結果は、内部パラメータの真の振舞いを表していない可能性があり、プローブ形状の改良が必要と言える。

#### 4.4.2 シース内イオンの運動論に基づくナノ構造創成機構の考察

本節では、基板近傍のイオンの運動に着目し、狭ギャップ中圧水素プラズマによる Si ナノコーン創成メカニズムを考察する。従来の RIE 法では、原料ガス中の酸素により Si 表面に不均一に形成された Si 酸化膜がエッチングマスクとなり、ナノコーン構造形成に至ることが知られている[4.10, 4.14, 4.38]。本加工法においても、微量添加空気に由来する Si 酸化膜がマスクとなり、ナノコーン構造形成に至っていると考えられる。ここで、空気中の酸素や窒素の役割は次節で明らかにする。しかしながら、マイクロマスクが形成された後、異方性の高アスペクト比ナノコーン構造が Si 表面に形成されるためには、低圧雰囲気で実施される RIE のように異方性のイオンの入射が必要と考えられる。一方、本研究のプラズマは、従来 RIE の約 1000 倍以上の圧力となる数キロパスカル以上であるため、このような中圧雰囲気におけるイオンの運動を改めて考察する必要があると言える。

ここで、基板上へのイオン入射挙動を支配するシースの厚さ ( $\lambda_{sh}$ ) は、平板を仮定した場合、以下の式に従う[4.39]。

$$\lambda_{sh} = \frac{2}{3} \left( \ln \left( \frac{\lambda_d}{\lambda_{mfp}^i} \right) - \frac{5\eta}{2} - 2.302 \right)^{3/5} \left( \frac{\lambda_d}{\lambda_{mfp}^i} \right)^{-1/5} \lambda_d. \quad (4.12)$$

$\lambda_{mfp}^i \ll \lambda_{sh}$  の場合、シースで加速されるイオンの直進運動は、中性粒子との頻繁な衝突によりランダム化する。従来の数パスカル域で生成された低圧  $\text{SF}_6 + \text{O}_2$  プラズマ[4.4]における  $\text{F}^+$  イオンの  $\lambda_{mfp}^i$  は数ミリメートル以上に達する一方、 $\lambda_{sh}$  は数百マイクロメートルである[4.40, 4.41]。したがって、シース厚さよりも十分長い平均自由行程が確保されている。一方、第3章で述べた通り、 $P_H = 3.3$  kPa、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu W} = 150$  W でプラズマ生成時の基板表面温度から、プラズマガス温度を  $350^\circ\text{C}$  と仮定すると、本研究における  $\text{H}_3^+$  の  $\lambda_{mfp}^i$  は  $18 \mu\text{m}$  と計算される。このように、従来の低圧プラズマに比べて  $\lambda_{mfp}^i$  が著しく短いことから、従来の低圧 RIE プラズマと同程度のシース厚さを仮定した場合、極めて多くの粒子間衝突を繰り返すこととなり、異方性加工は極めて生じにくいことが予想される。一方、 $\lambda_d$  の定義式 ( $\lambda_d = \sqrt{(\epsilon_0 k_B T_e)/(n_e e^2)}$ ) より、シース厚さは  $n_e$  の増加により減少することが分かる。図 4.15(a) に、図 4.14 の結果を用いて式(4.12)から導かれた、 $B_s = 0$  V および  $-50$  V において平面基板上に形成されるシースの厚さの  $W_{\mu W}$  に対する変化を示す。図中には、 $W_{\mu W} \leq 40$  W の範囲も

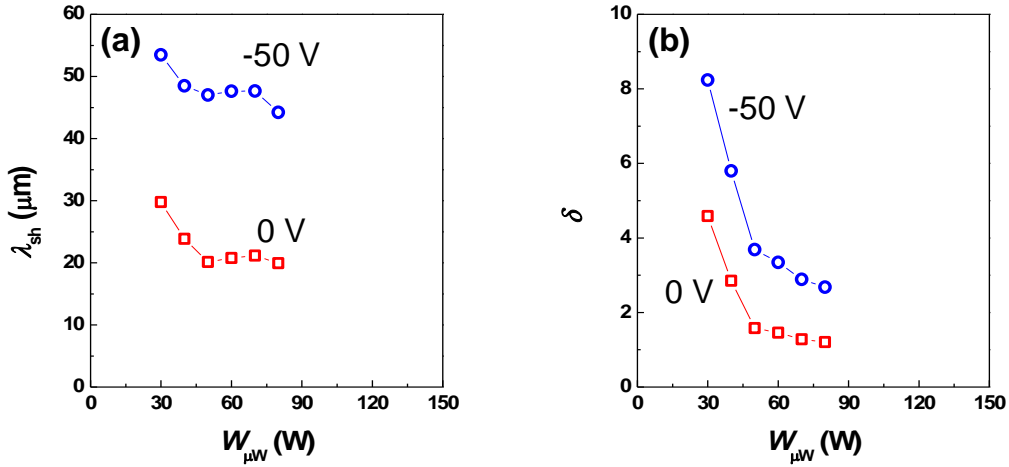
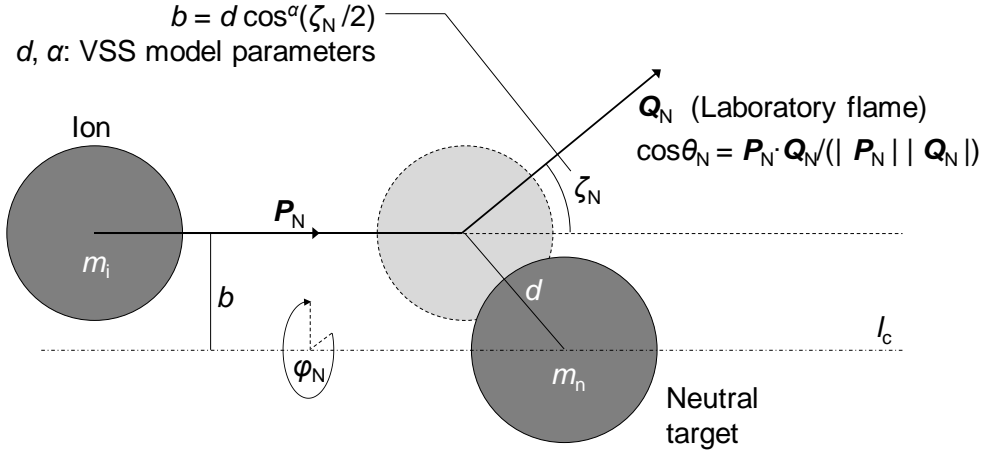


図 4.15  $B_s = -50$  および  $0$  V における Si 基板表面の計算シース厚さの  $\lambda_{sh}$  (a) と  $H_3^+$  イオンのシース内衝突回数  $\delta$  (b) の  $W_{\mu W}$  依存性

含めている。図より、求められた  $\lambda_{sh}$  は  $B_s$  が  $0$  V および  $-50$  V のとき、それぞれ  $30 \mu m$  以下ならびに  $53 \mu m$  以下であることが分かる。また、先の外挿した推測値から、 $W_{\mu W} = 150$  W の  $\lambda_{sh}$  は、 $B_s$  が  $0$  V および  $-50$  V のとき、それぞれ  $20 \mu m$  ならびに  $40 \mu m$  程度と予想される。このことから、プラズマの空間分布等が考慮されない内部パラメータから求めた  $\lambda_{sh}$  ではあるものの、従来の RIE プラズマに比べて非常に薄いシースが形成されていることが示唆される。

そこで、求めた  $\lambda_{sh}$  を  $\lambda_{mfp}^i$  により除すことで、シース内でのイオンの平均衝突回数  $\delta = \lambda_{sh} / \lambda_{mfp}^i$  を求めた。その結果を図 4.15(b) に示す。図より、 $W_{\mu W} \geq 50$  W の投入電力域では、 $B_s = 0$  V のとき衝突回数  $\delta$  は 1 程度で、また  $B_s = -50$  V においても、衝突回数  $\delta$  は 2–3 程度であることが分かる。これらの検討結果から、 $H_3^+$  イオンは、少ない衝突回数シースを通過し、基板に入射できることが分かった。しかしながら、低圧 RIE で  $\delta \ll 1$  となることを考えると、本研究の異方性加工が可能である理由を説明するためには、 $\delta \geq 1$  である場合のイオンの入射挙動（運動の異方性）について議論する必要がある。

そこで、 $H_2$  分子と衝突しながら基板に入射する  $H_3^+$  イオンの運動を図 4.16 の衝突モデルに従って考える。ここでは、弾性衝突のみを考え、数 eV 以上のエネルギーを持つ  $H_3^+$  イオンに比べ  $H_2$  分子の熱速度は非常に小さいため、初期の  $H_2$  分子は静止しているものと考え。また、シース内において、N 回目の衝突直前の  $H_3^+$  の運動量ベクトルを  $P_{N-1}$ 、衝突直後の運動量ベクトル（実験室系）を  $Q_{N-1}$ 、それらの絶対値の比を  $f_N = |Q_{N-1}| / |P_{N-1}|$  とし、実験室系における衝突後の  $H_3^+$  の散乱角を  $\theta_N$  とする。図 4.16 中で定義したように、 $b$  を衝突径数とし、 $H_2$  分子の重心を原点にとる中心力場系における、 $H_3^+$  の散乱角を  $\zeta_N$  とする。また、図 4.16 中の直線  $l_c$  を回転軸とする角度散乱の方位角を  $\varphi_N$  とする。以上の前提に基づき、 $f_N$



**図 4.16** イオンと中性粒子との衝突モデル： $\mathbf{P}_N$  と  $\mathbf{Q}_N$  は、それぞれ実験室系における衝突直前と衝突直後のイオンの運動量ベクトル、 $\theta_N$  と  $\varphi_N$  は、それぞれ実験室系におけるイオンの散乱角と散乱の方位角、 $\zeta_N$  は中心力場系におけるイオンの散乱角である。 $d$  と  $\alpha$  は Variable Soft Sphere (VSS) モデルのパラメータである。直線  $l_c$  は、 $z$  軸（基板表面の法線）に必ずしも平行でない。

と  $\cos\theta_N$  は、以下の式として表される。

$$f_N = \frac{\sqrt{1 + M^2 + 2M \cos \zeta_N}}{1 + M}, \quad (4.13a)$$

$$\cos \theta_N = \frac{M + \cos \zeta_N}{\sqrt{1 + M^2 + 2M \cos \zeta_N}}. \quad (4.13b)$$

ここで、 $M = m_i/m_n$  であり、 $m_i$  と  $m_n$  は、それぞれ  $H_3^+$  ならびに  $H_2$  の質量である。散乱角  $\zeta_N$  は  $|\mathbf{P}_{N-1}|$  と  $b$  に依存しており、その値は  $H_2$ - $H_3^+$  系の粒子間ポテンシャル曲線を用いて計算できる。

ここで、基板表面に対する法線を  $z$  軸、表面に平行な平面を  $xy$  平面とし、シース内電界は  $z$  軸方向にのみ作用すると考えると、 $N$  回衝突後の  $H_3^+$  イオン集団の運動量の二乗平均は、

$$\langle |\mathbf{P}_N|^2 \rangle = A \langle |\mathbf{P}_{N-1}|^2 \rangle + \langle (P_N^z)^2 \rangle + B \langle (P_{N-1}^z)^2 \rangle. \quad (4.14)$$

と示せる（導出過程は付録 A 参照）。ここで、 $P_{N-1}^z$  は  $N$  回衝突直前の運動量の  $z$  成分を示し、 $A$  と  $B$  は衝突する二つの粒子種にのみ依存し、衝突回数  $N$  に依存しない係数である。次に、基板に入射するイオンの異方性運動を示す尺度として、全運動量と  $z$  方向の運動量の二乗平均平方根の比を角度で示した、

$$\beta_N = \cos^{-1} \left( \frac{\sqrt{\langle (P_N^x)^2 \rangle}}{\sqrt{\langle |P_N|^2 \rangle}} \right). \quad (4.15)$$

を導入する。この指標を用いると、イオンの運動が全て  $z$  軸に平行 ( $\langle (P_N^x)^2 \rangle = \langle (P_N^y)^2 \rangle = 0$ ) のとき  $\beta_N = 0^\circ$  となり、完全等方性な運動 ( $\langle (P_N^x)^2 \rangle = \langle (P_N^y)^2 \rangle = \langle (P_N^z)^2 \rangle$ ) のとき  $\beta_N = 54.7^\circ$  となる。

さらに、衝突前後の運動量の二乗平均の比を、 $R_N = \langle |P_{N-1}|^2 \rangle / \langle |P_N|^2 \rangle$  とおくと、式(4.14)ならびに(4.15)より次の漸化式が得られる。

$$\cos^2 \beta_N = 1 - R_N (A + B \cos^2 \beta_{N-1}). \quad (4.16)$$

ここで、 $N$  の増加に伴い、イオンの速度がある終端速度に収束すると考えると、 $\beta_N$  は次の値に収束する。

$$\beta = \cos^{-1} \sqrt{\frac{1-A}{1+B}} \quad (4.17)$$

式(4.17)は、中性分子とイオンの組み合わせにだけ依存し、シース厚さやシース内電界強度等に依存しない。両粒子が剛体球の場合、 $A = (5 + 6 M^2) / (6 (1 + M^2))$ 、 $B = -M^2 / (1 + M^2)$  で表されることから、

$$\beta = \cos^{-1} \sqrt{\frac{1+12M}{6+12M}} \quad (4.18)$$

となる。 $H_2-H_3^+$ 系では  $M=1.5$  であることから、式(4.18)より、基板表面に入射するイオンの角度広がりは、イオンの衝突回数増加に伴い  $\beta = 27.2^\circ$  に収束する。

次に、 $N=1$  の場合を考える。 $H_2$  分子に衝突直前の  $H_3^+$  が、シースにより  $k\phi_p$  ( $0 \leq k \leq 1$  は定数) の運動エネルギーまで加速された場合、式(4.14)より、次の式が成立する。

$$\cos^2 \beta_1 = 1 - \frac{k}{\langle v_1^2 \rangle k + (1-k)} (A + B) \quad (4.19)$$

ここで、 $k$  が  $[0, 1]$  内に一様分布すると仮定し、式(4.19)の右辺の期待値をとると、次の近似式が導かれる。



$$\cos^2\beta_1 \sim 1 + \frac{1}{1-\langle f_1^2 \rangle} \left( 1 + \frac{1}{1-\langle f_1^2 \rangle} \ln\langle f_1^2 \rangle \right) (A+B) \quad (4.20)$$

再び、両粒子が剛体球の場合を考えると、 $\langle f_1^2 \rangle = \frac{1+M^2}{(1+M)^2}$ 、かつ  $A$  と  $B$  は既出の式で計算され、式(4.20) より、衝突回数  $N$  が 1 回での入射  $H_3^+$  の角度広がり  $\beta_1 = 18.5^\circ$  となる。

計算された  $\beta$  は図 4.12(a) に示した  $B_s = -50$  V ( $\delta = 2-3$ ) のときのナノコーン構造の頂角  $25^\circ$  に、 $\beta_1$  は図 4.12(b) に示した  $B_s = 0$  V ( $\delta \sim 1$ ) のときの頂角  $19^\circ$  に概ね等しいと言える。実際には、ナノコーン構造の頂角はイオン入射角だけでなく、島状酸化膜の大きさおよびエッチング耐性や、原子状水素によるエッチング、さらにはエッチング生成物の再堆積に影響され、また、イオンの入射エネルギーが小さい場合は試料の結晶面方位にも依存することから、頂角を  $\beta$  や  $\beta_1$  のみを用いて定量的に予測・制御することはできず、これらが実験で得られたナノコーンの頂角と一致したのは偶然である。しかしながら、 $\beta$  と  $\beta_1$  の差がナノコーン構造の頂角の差に概ね等しいことから、これらの値を用いることで  $B_s$  や  $\delta$  によるナノコーンの形態変化を定性的に説明できると考えられる。ここで、一般的な低圧 ICP による RIE でのイオン-中性粒子相互作用と比較する。これまでの先行研究から、 $SF_6 + O_2$  をプロセスガスに用いた場合、条件に依存して  $SF_3^+$  もしくは  $SF_5^+$  のどちらかが[4.42, 4.43]、 $CF_4$  を用いた場合は  $CF_3^+$  が[4.44, 4.45]、主なイオン種になることが知られている。 $SF_6$  反応系、ならびに  $CF_4$  反応系において、式(4.20)から求まる  $\beta_1$  はそれぞれ  $25.4^\circ$  ( $SF_5^+$ )、 $29.3^\circ$  ( $SF_3^+$ )、ならびに  $26.6^\circ$  ( $CF_3^+$ ) と、 $H_2$  反応系に比べて 40–60% 大きな値となり、イオンの直進運動性が衝突による影響を受けやすいことが分かる。これは、 $SF_6$  反応系や  $CF_4$  反応系では、親ガスの質量に比べて生成イオン種の質量が軽量となるためである。一方、中圧域の  $H_2$  反応系では、原料ガス ( $H_2$ ) に比べて重いイオン種が生成されるため、イオンの直進運動が衝突による影響を比較的受けにくく、異方性入射による加工が生じやすい系であると考えられる。

以上のシース内でのイオンの運動についての議論に基づき、図 4.12 で確認された Si 表面構造の  $B_s$  依存性を再度考察する。図 4.17 に、基板に直流バイアス印加時のナノコーン構造形成モデルを示す。 $B_s$  が大きな負バイアスであるとき、式(4.12)に従って  $\lambda_{sh}$  が  $\lambda_{mfp}^i$  に比べ大きくなるため、シース内でのイオンと中性粒子との衝突回数が増加する。このため、図 4.17(a) に示す様に、入射イオンの角度広がりが大きくなる。この角度広がりのため、ナノコーン構造の先端から顕著なエッチングが生じることで、頂角が  $25^\circ$  程度の鉛筆状ナノコーン構造が形成される。この際、入射イオンの角度広がりにより直線的にナノコーンの底部に届くイオン量が減少するため、構造の高さは比較的強く抑えられる。また、0 V の場合は入射角度が  $18.5^\circ$  程度以下の異方性を有する入射イオンによって、図 4.17(b) に示す様な頂角が小さく高アスペクト比のナノコーン構造が形成される。これらのイオンの Si 基板表面への入射が、化学スパッタリング[4.46]を促進することで、Si 結晶面に影響を受けないエッチングを進行させる。一方、 $B_s$  を  $\phi_p$  に対して正とすると、基板に入射するイオンが減少すること

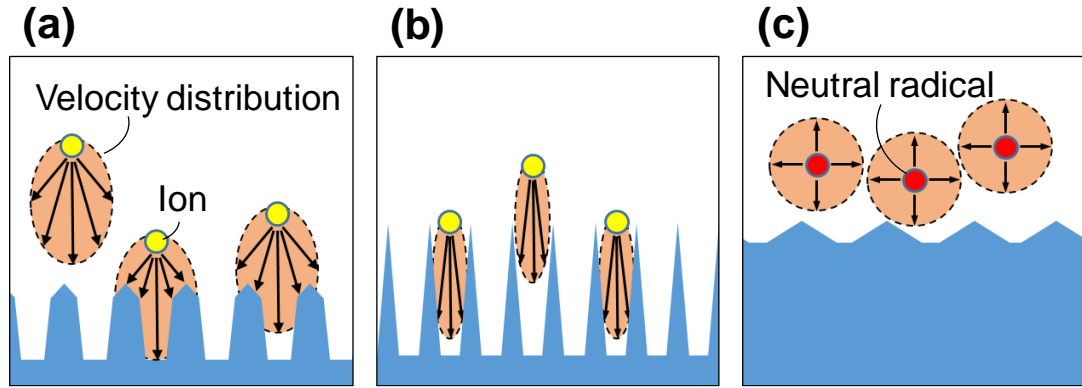


図 4.17 中圧プラズマによる表面微細構造形成の模式図：(a)は  $\delta \geq 2$  のため集団的な入射角が広がったイオンによる鉛筆状構造の形成、(b)は  $\delta \sim 1$  のため高い異方性を保ったイオン入射によるナノコーン構造の形成、(c)は原子状水素の等方性入射による低アスペクト比ピラミッド構造の形成を表す。

で中性の原子状水素による等方的な化学エッチングが支配的になる。これにより、図 4.17(c)に示す様なアスペクト比の低い表面構造が形成され则认为られる。以上のモデルに従うと、マイクロマスクの形成過程を除けば、ナノコーン構造の形成は、与えられた条件における  $\lambda_{\text{mfp}}^i$  に対して、外部パラメータの調節により  $T_e$ 、 $n_e$  を変化させることで、適切な  $\lambda_{\text{sh}}$  と  $\phi_p$  を達成することで可能であると考えられる。

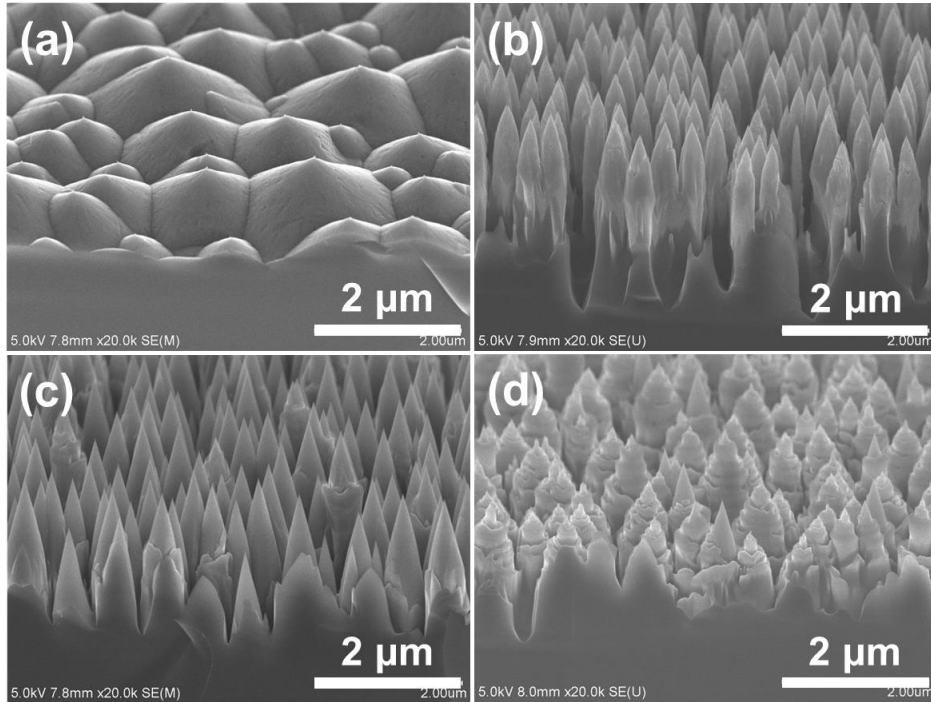
図 4.7 で示した、ナノコーン構造の形成に必要な  $W_{\mu\text{W}}$  の下限値の  $T_s$  依存性は、高い  $T_s$  による表面近傍での  $\lambda_{\text{mfp}}^i$  の増加が原因と考えられる。また、図 4.9(a)と図 4.11 に示した様に、ガス圧力の増加によりナノコーン構造の高さとアスペクト比が増加したのは、電子と  $\text{H}_2$  分子の電離衝突頻度の増加により  $n_e$  が増加し、かつ  $T_e$  が減少することで  $\lambda_{\text{sh}}$  が減少したためと考えられる。

以上、本節の取り組みにより、シース厚さとイオンの平均自由行程の大小関係、さらには中圧水素プラズマ反応系が呈する親分子と生成イオン種の独特な関係が、異方性ナノコーン構造の創成を可能としていることが明らかになった。

## 4.5 微量添加ガスがナノコーン構造形成に与える影響

### 4.5.1 Si 表面形態の空気添加量依存性

本節での実験条件は、特に断らない限り  $F_{\text{H}} = 1.5 \text{ slm}$ 、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu\text{W}} = 150 \text{ W}$ 、 $P_{\text{H}} = 3.3 \text{ kPa}$ 、 $t = 10 \text{ min}$  であり、水素はチャンバー壁面の供給ポートから導入されている。上記の条件の下、様々な乾燥空気添加流量 ( $F_{\text{a}}$ ) で加工した試料表面の SEM 像を図 4.18 に示す。 $X_{\text{O}}$  は 21% である。図 4.18(a)は、 $F_{\text{a}} = 0 \text{ sccm}$  で加工した試料であり、高アスペクト比のナノコーン構造は確認されず、表面に直径  $1 \mu\text{m}$  以上の低アスペクト比円錐構造が形成されている。



**図 4.18**  $F_a = 0$  (a)、1.9 (b)、3.7 (c)、および 5.6 sccm (d)で加工した試料表面の鳥瞰 SEM 像：( $P_H = 3.3$  kPa、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu\text{W}} = 150$  W、 $t = 10$  min、 $F_H = 1.5$  slm、 $X_O = 21\%$ )

また、純水素雰囲気であるものの、[図 4.10](#) と異なり、[図 4.18\(a\)](#)の試料表面には樹状構造は形成されなかった。これは、本実験ではチャンバー内の水素が一定流量でリフレッシュされており、反応生成物がチャンバー内に蓄積されず再堆積の効果が抑制されるためである。[図 4.18\(b\)](#)および[4.18\(c\)](#)は、それぞれ  $F_a = 1.9$  ならびに 3.7 sccm で作製した試料を示している。[図 4.18\(b\)](#)の試料には、円柱の先端に鋭い頂点を持つナノコーンが形成された鉛筆状構造が形成されていることが分かる。得られた構造の円柱部の直径に着目すると、底部から先端に近づくにつれ、緩やかに太くなっている様子が確認できる。この構造の高さとアスペクト比は、それぞれ  $2.5\ \mu\text{m}$  と 5 であった。一方、 $F_a = 3.7$  sccm では、[図 4.18\(c\)](#)に示す通り、微細構造の高さとアスペクト比は、それぞれ  $1.9\ \mu\text{m}$  と 4 に減少し、[図 4.18\(c\)](#)に示す構造は[図 4.18\(b\)](#)に比べよりコーン状となっていることが分かる。さらに  $F_a = 5.6$  sccm では、[図 4.18\(d\)](#)に示す通り、ナノコーン構造は得られるものの微細構造の高さとアスペクト比は  $1.6\ \mu\text{m}$  と 2 までそれぞれ減少し、構造の表面には微細な凹凸が形成されていることが分かる。 $F_a$  の増加により高さとアスペクト比が同時に減少したのは、表面の酸化により Si のエッチングレートが低下すると同時に、面内エッチングレートが均一になったことによる。ここで、Si 表面の光無反射化を目的とするため、Si と空気界面における巨視的な屈折率の変化は緩やかである方が反射率は低くなることから、先端のみにコーンが形成される鉛筆形状ではなく、頂点から底部まで円錐状に直径が変化する形状が望ましい。以上の結果から、光電子デバイスに向けた表面無反射処理のためには、 $X_O = 21\%$  のとき、添加する空気の流量は水素流

量の 0.25% とするのが好ましいと言える。ここで、本研究のような大気圧に満たない中圧域では、空気濃度を 10% 以下に保つことで、200°C においても水素ガスは燃焼しないことが報告されている[4.47, 4.48]。このため、添加空気流量を適切に制御している限り水素爆発に至ることはなく、提案するプロセスの安全性は確保されている。

図 4.19 に、図 4.18(a) および 4.18(b) の試料の表面プロファイルを示す。図より、(a) の純水素雰囲気中で最大 30  $\mu\text{m}$  に達したエッチング深さが、1.9 sccm の空気添加(空気濃度 0.13%)により 1  $\mu\text{m}$  程度まで抑制されていることが分かる。これは、微量添加した乾燥空気が、酸化膜、窒化膜、もしくは酸窒化膜マスクを Si 表面に形成し、エッチングを抑制していることを示唆している。ここで、非量論比的な組成の Si 酸化膜や窒化膜は、各相の熱力学的な安定性に依存して、500–1000°C の加熱により Si リッチな相と、O リッチな酸化膜や N リッチな窒化膜からなる相に自発的に分離することが知られている[4.49–4.51]。本研究における非平衡系反応においては、非量論比的な酸窒化膜が形成される可能性が高く、報告にある相分離がプラズマ加熱により生じ、膜組成が不均一になっていることが予想される。このことから、これまで示した空気導入下で得られるナノコーン構造の創成プロセスは、Si 表面上の島状酸窒化マスク、あるいは不均一組成の酸窒化マスクにより生じるエッチングレートの面内不均一性が起点となっていると推測される。

#### 4.5.2 極微量窒素ならびに酸素がナノコーン構造形成に与える影響

前節までの検討により、空気がナノコーン創成に重要なことが明らかとなった。しかしながら、空気中に含まれる窒素や酸素がどのような働きをしているかは不明である。そこで、各ガス成分がナノコーン構造創成に与える影響を検討するため、様々な  $X_0$  において加工した試料表面の SEM 像を図 4.20 に示す。添加ガスの総流量  $F_a$  は 3.7 sccm である。添加ガスが純粋な窒素 ( $X_0 = 0\%$ ) のとき、図 4.20(a) に示す様に、高さ 240 nm、アスペクト比 4 の先端が丸みを帯びた柱状構造が形成されていることが分かる。また、 $X_0 = 10\%$  では、図

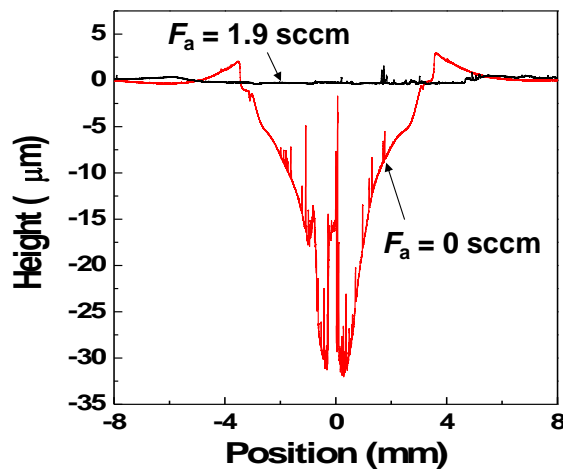


図 4.19 図 4.18 の  $F_a = 0$  sccm と 1.9 sccm で得られた試料の表面プロファイル



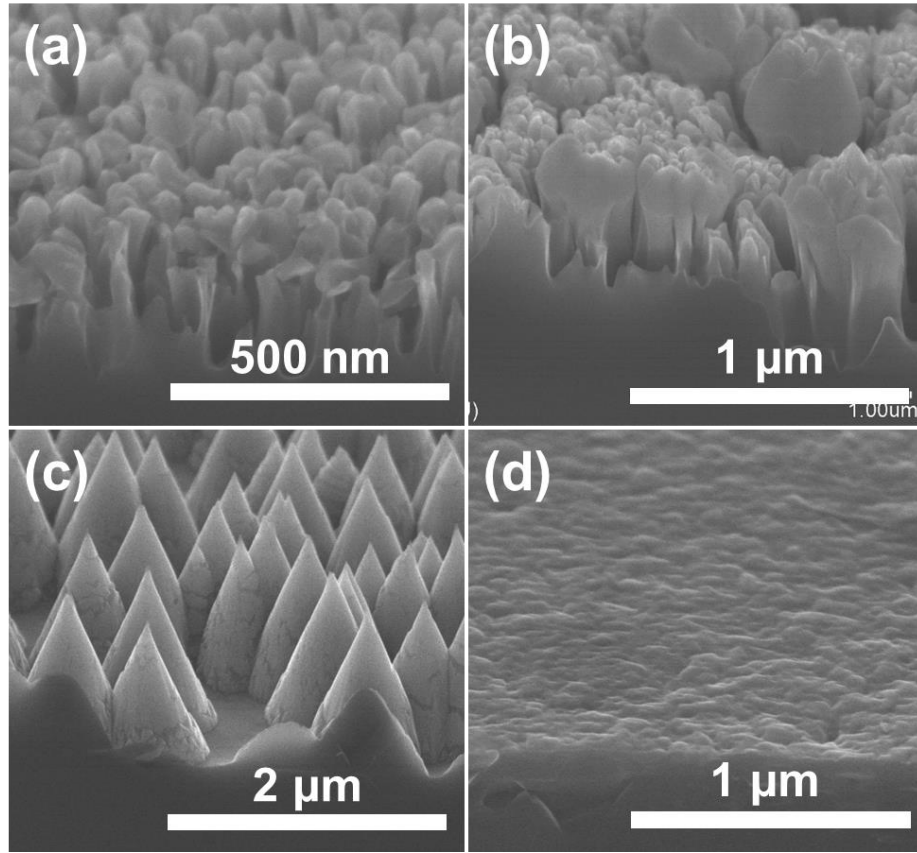


図 4.20  $X_0 = 0$  (a)、10 (b)、46 (c)、および 100% (d)で加工した試料表面の鳥瞰 SEM 像  
( $P_H = 3.3$  kPa、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu\text{W}} = 150$  W、 $t = 10$  min、 $F_H = 1.5$  slm、 $F_a = 3.7$  sccm)

4.20(b)に示すとおり、 $X_0 = 0\%$ の試料に比べ、高さ、直径共に増加した、丸みを帯びた柱状構造が形成されることが分かる。さらに、図 4.20(c)に示すとおり、 $X_0 = 46\%$ のとき鋭い先端を有するナノコーン構造が観察され、今回の検討結果から  $X_0 = 21\text{--}46\%$ の範囲で図 4.20(c)に示す様な鋭い先端を持つナノコーン構造が得られることがわかった。一方、図 4.18(c)と図 4.20(c)の比較から、 $X_0$ が 21%から 46%へ増加することで、ナノコーンの高さ (1.9  $\mu\text{m}$  から 1.0  $\mu\text{m}$ ) とアスペクト比 (4 から 2) は共に減少すること、 $X_0 = 46\%$ のナノコーン構造の数密度は  $X_0 = 21\%$ の試料に比べ低下することが明らかとなった。さらに、 $X_0 = 100\%$ では、ナノコーンや柱状構造は確認されず、数十ナノメートルの表面凹凸のみが確認される。以上より、ナノコーン構造の形成には、空気の組成比と同様の、20%程度の  $X_0$  が望ましいことが分かった。

しかしながら、図 4.18(c)と 4.20(a)–(d)の結果から、1) 添加ガスの総流量 3.7 sccm のうち 80%を占める窒素 (3.0 sccm) の値が重要であったのか？ 2) 20%を占める酸素流量 (0.7 sccm) の値が重要であるのか？ さらには 3) 80:20 の比率で窒素と酸素を同時供給することが重要なのか？ という疑問が依然として残る。例えば、1) の場合、添加ガスを混合ガスとして供給することなく、窒素のみの供給流量を最適化すればよいことになる。そこで、窒素もし

くは酸素のどちらか一方だけを、それぞれ  $F_a \times 0.8$  sccm、もしくは  $F_a \times 0.2$  sccm の流量で供給し、得られた試料の表面構造を評価した。図 4.21(a)–(c)に、空気組成の添加ガス ( $F_a = 0.49$  sccm)、 $O_2$  ガス (0.098 sccm)、および  $N_2$  ガス (0.39 sccm) を添加して加工した試料の SEM 像をそれぞれ示す。なお、図 4.21 の試料は、 $P_H = 6.6$  kPa ならびに  $F_H = 0.5$  slm の条件で、裏面に InGa 合金を塗布することなく作製されたものであり、図 4.20 の試料作製条件とは異なる。図 4.21(a)より、窒素と酸素を混合供給した場合、高さ  $1.2\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比 3 の明瞭なナノコーン構造が形成されることが分かる。一方、酸素のみで加工すると、図 4.21(b) のとおり、ナノコーン構造の高さとアスペクト比は  $0.50\ \mu\text{m}$  と 1 へそれぞれ低下し、図 4.21(a)と比較してナノコーン同士の間隔が広がると共に頂角が増加することが分かる。また、窒素のみで加工した場合は、図 4.21(c)に示すとおり、高さ  $0.29\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比 4 の先端径が太い柱状構造が得られていることが分かる。図 4.21 で得られた結果から、低密度かつ低アスペクト比なナノコーン構造であれば、酸素のみ添加することで作製可能であるが、高密度かつ高アスペクト比のナノコーン構造を形成するには、酸素と窒素の同時供給が必須であることが分かった。

図 4.22 に、図 4.20 で示した試料作製条件 ( $F_a = 3.7$  sccm) で作製した試料の積分球反射率スペクトルの酸素濃度依存性を示す。ここで、反射率スペクトルに現れる  $850\ \text{nm}$  辺りの反射率の増加は検出器の切り替えによる。図 4.22 に示す通り、加工前 Si の反射率が 40%前後であるのに対して、加工により全反射率は低下することが分かり、 $X_O = 21\text{--}32\%$  で作製した試料では  $380\text{--}830\ \text{nm}$  の広い波長範囲に亘り 0.5%以下の極めて低い光反射率を呈することが明らかとなった。さらに、検出器切り替えに伴う点を除けば、 $380\text{--}1050\ \text{nm}$  の広い波長範囲に亘って、1%以下の光反射率が得られている。この結果は、Savin らが低圧 RIE により作製した試料で得た結果[4.9]と比較して、波長域と達成された反射率の両観点から格段に優

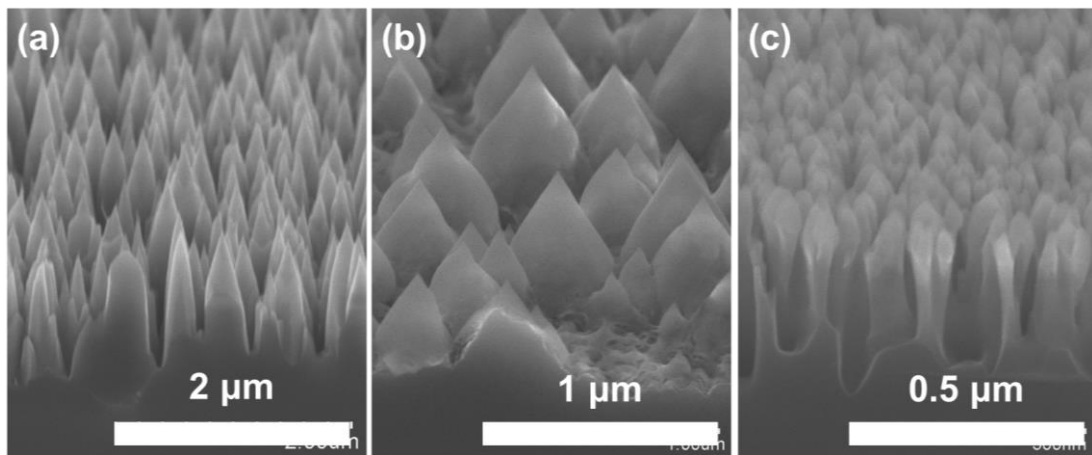
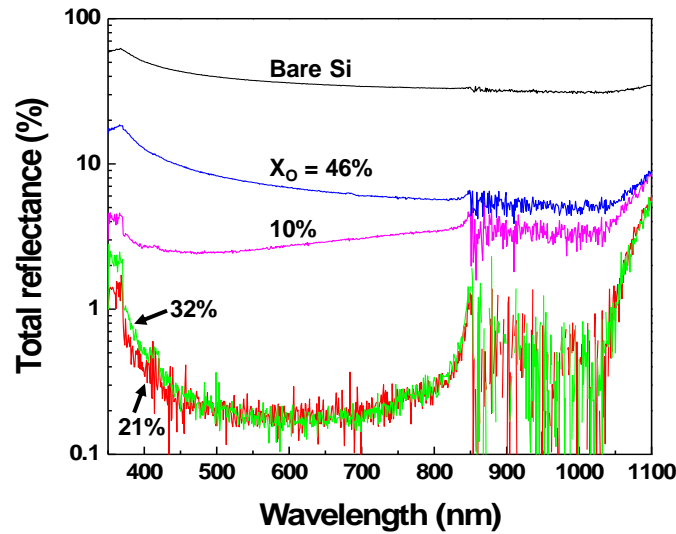


図 4.21  $X_O = 20\%$ かつ  $F_a = 0.49$  sccm (a)、 $100\%$ かつ  $0.098$  sccm (b)、および  $0\%$ かつ  $0.39$  sccm (c)で加工した試料の鳥瞰 SEM 像：試料裏面に InGa 合金は塗布されていない。 $(P_H = 6.6\ \text{kPa}, T_s = 200^\circ\text{C}, W_{\mu\text{W}} = 150\ \text{W}, t = 10\ \text{min}, F_H = 0.5\ \text{slm})$



**図 4.22** 市販の鏡面 Si ウエハと様々な  $X_0$  で加工した試料の積分球光反射率スペクトル：反射率の誤差は 0.3% である。（ $P_H = 3.3$  kPa、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu\text{W}} = 150$  W、 $t = 10$  min、 $F_H = 1.5$  slm、 $F_a = 3.7$  sccm）

れていると言える。ここで、いずれの加工試料においても、波長 1050 nm 以上における反射率は増加し 1100 nm において 6% 程度の値をとることが分かる。これは、禁制帯域に近いこれらの波長域の光に対し Si の吸収係数が極めて低く、構造を作製していない裏面からの反射が影響しているためである。以上より、本手法が black Si 作製法として有用であることを実証した。また、black Si 作製時の添加ガス組成は、大気組成と同じ  $X_0 = 20\%$  程度が最適であることが示され、4.7 節で示した通り乾燥空気ではなく数十パーセントの相対湿度を有する清浄大気も black Si 作製に適用できるため、大気を用いることでガスコストの著しい低減も可能になる。

#### 4.5.3 表面化学組成が表面形態に与える影響

従来のフッ素系 RIE による black Si 作製法においては、表面にランダムに形成される Si 酸化膜がナノコーン形成に重要な役割を担っている[4.10, 4.14, 4.38]。一方、中圧水素プラズマでは、前節までに述べたように酸素のみの添加ではシャープな black Si の作製に不十分であり、窒素も同時に添加する必要がある。このことから、本手法では酸窒化膜の形成とその組成が、ナノコーン形成のための重要因子であることが予想される。図 4.23(a)に、 $F_a = 3.7$  sccm、 $X_0 = 0\%$ （純粋な窒素の添加）で生成したプラズマに 1 min 曝露した Si 表面の XPS スペクトルを示す。試料は、1% HF 水溶液に室温で 1 min 浸漬することで自然酸化膜を除去した後、プラズマ曝露した。図 4.23(a)より、加工後表面において O 1s、N 1s ならびに Si 2p 由来の信号が検出されることが分かる。図 4.23(a)における顕著な O 1s の信号は、



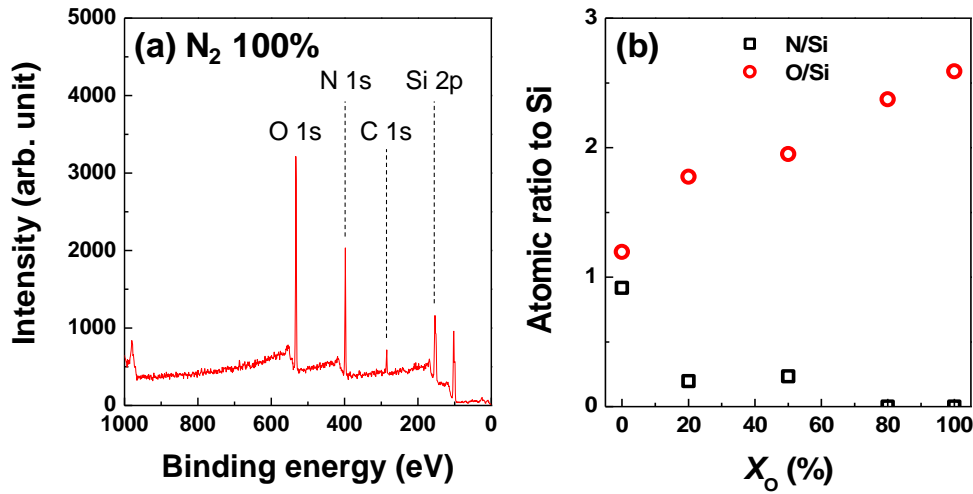


図 4.23 HF 洗浄後に  $X_0=0\%$  で加工した試料の XPS スペクトル (a)、ならびに様々な  $X_0$  における化学シフト Si 原子 ( $\text{Si}^{n+}$ ) に対する N と O の原子比 (b) : ( $P_H = 3.3$  kPa、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu\text{W}} = 150$  W、 $t = 1$  min、 $F_H = 1.5$  slm、 $F_a = 3.7$  sccm)

加工用チャンバーから XPS 装置へ輸送するまでに表面へ吸着・付着した水分子や酸素を含む有機物汚染等が原因である。また、加工後試料では表面粗さの増大により鏡面 Si ウエハに比べて表面積が増加するため、これらの信号が顕著になったと考えられる。N 1s 信号の存在は、 $\text{H}_2/\text{N}_2$  プラズマ曝露による Si 表面の窒化を示唆している。ここで、図 4.23(a) における Si 2p 由来の信号は、価数 0 の  $\text{Si}^{0+}$  ピークおよび化学シフトにより価数を増した  $\text{Si}^{n+}$  ( $n \leq 4$ ) ピークからなる。この  $\text{Si}^{0+}$  ピークは Si 基板に由来し、 $\text{Si}^{n+}$  ピークは、膜堆積や窒化により形成された表面窒化膜中の Si-N もしくは Si-H 結合に由来しており、 $\text{Si}^{0+}$  ピークが検出されたことから窒化膜は Si 表面全体を覆ってはいない、もしくは窒化膜が表面全体を被覆していたとしても、光電子の脱出深さ[4.52]からその厚さは 3 nm 以下といえる。ここで、図 4.23(b) に、 $F_a = 3.7$  sccm とし  $X_0$  を変化させて 1 min 加工後の試料表面における N/Si および O/Si 原子比の変化を示す。N/Si は、添加ガス中の窒素分率に伴って増加する傾向にあり  $X_0 = 0\%$  で 0.9 に達することが分かる。加工後表面における窒素の存在は  $X_0 \leq 50\%$  のときに顕著であり、 $X_0 = 20\text{--}50\%$  において N/Si は O/Si の一割以上となった。一般的に、N ラジカルは O ラジカルに比べて Si との反応性が低い[4.53–4.57]、Si 窒化膜は酸化膜に比べて形成しにくいことが知られている。そのため、本研究において得られた酸窒化膜は、 $X_0 = 20\%$  であっても、窒素に比べ 9 倍以上 O リッチな組成を有している。先行研究において、PECVD により形成される Si 酸窒化膜は三次元的な島状成長を呈するため粗い表面となる傾向を示し[4.58]、またプロセス雰囲気酸素濃度の増加と共に成膜レートが減少することが知られている[4.54–4.57]。これらより、本手法において形成される酸窒化膜は、二次元的に薄く均

一な膜ではなく島状の膜であることが予想される。

また、Si 窒化物と酸化物の化学的特性は大きく異なり、フッ素系プラズマによるエッチング耐性に大きな差があることが知られている[4.59–4.61]。このことから、本研究の水素プラズマに対しても、酸化膜、窒化膜、さらには酸窒化膜で形成されたマイクロマスクのエッチング耐性は、それぞれ異なると予想され、この組成に由来したバラツキが面内不均一なマスク効果となっている可能性がある。以上、図 4.22 ならびに 4.23(b)より、 $X_O = 20\text{--}30\%$ 程度において形成される O リッチ酸窒化膜が、black Si の作製のためのマイクロマスクとして、大きさやマスク面密度の観点から望ましいと言える。

以上の結果をまとめると、極めて低い光反射率を呈する高アスペクト比ナノコーン構造の形成には、窒素と酸素を 80:20 の割合で同時添加し、適切な大きさ、面内分布を有する酸窒化膜マイクロマスクを形成することが必要であると言える。

#### 4.5.4 極微量大気添加水素プラズマの発光分光分析

図 4.24(a)に、純粋な水素プラズマの典型的な OES スペクトルを示す。図において、 $H\alpha$ に加えて  $H\beta$  (486 nm) ならびに  $H\gamma$  (434 nm) が、波長 600 nm 付近に振動励起  $H_2$  分子に由来する Fulcher バンドの発光[4.62]が観察できる。Si 原子に由来する発光は、波長 288 nm において観察される。図 4.24(b)に、Si 基板上に生成された各種ガス（酸素、窒素、および乾燥空気）添加水素プラズマ、と純粋な水素プラズマからの Si と  $H\alpha$  の発光強度（それぞれ  $I_{Si}$  ならびに  $I_H$ ）を示す。乾燥空気の  $X_O$  は 21%である。図 4.24(b)より、純粋な水素プラズマでは、Si 原子からの強い発光を確認できるが、各種ガス添加したプラズマでは、その強度

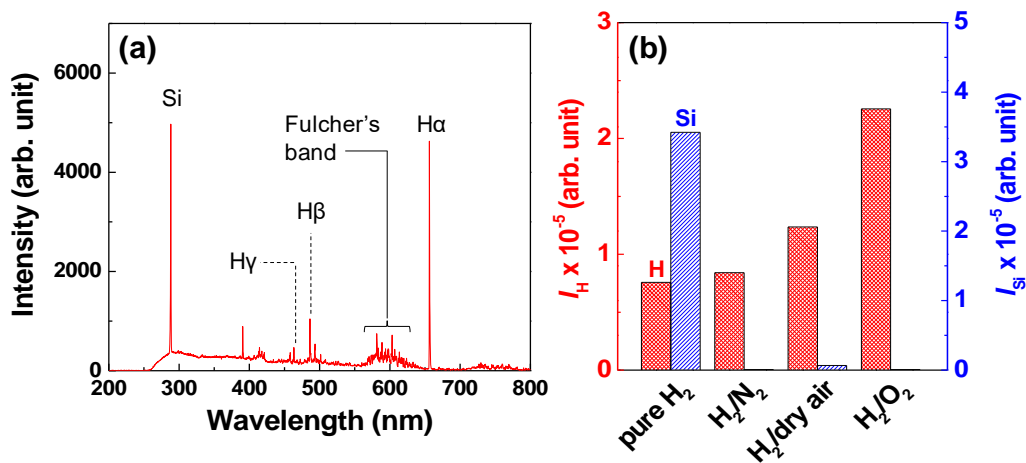


図 4.24 Si 基板上に生成した純水素プラズマの OES スペクトル (a)と純水素、 $H_2/N_2$ 、 $H_2/O_2$ 、および  $H_2$ /乾燥空気混合プラズマの Si 原子 (288 nm) と  $H\alpha$  線の発光強度 (b) : 純水素プラズマを除き  $F_a$  は 3.7 sccm であり、乾燥空気の  $X_O$  は 21%である。( $P_H = 3.3$  kPa、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu W} = 150$  W、 $F_H = 1.5$  slm)

が著しく低下している。とりわけ、純窒素もしくは純酸素を添加した場合、Si 由来の発光はほとんど消失していることが分かる。ここで、純粋な水素プラズマによる Si 基板のエッチングレートは  $1.4 \mu\text{m}/\text{min}$  であり、 $\text{H}_2/\text{N}_2$  ならびに  $\text{H}_2/\text{O}_2$  プラズマではどちらも  $0.03 \mu\text{m}/\text{min}$  以下であったため、ガス添加による  $I_{\text{Si}}$  の低下は、酸化膜や窒化膜の形成により Si のエッチングが抑制されたためと言える。

一方、図 4.24(b)より、H 原子からの発光  $I_{\text{H}}$  は、プラズマ中に供給する酸素量に依存していることが分かる。純水素プラズマと  $\text{H}_2/\text{N}_2$  プラズマの  $I_{\text{H}}$  は、どちらもほぼ  $7.6 \times 10^4$  で同じであるが、 $\text{H}_2$ /乾燥空気と  $\text{H}_2/\text{O}_2$  プラズマの  $I_{\text{H}}$  は、それぞれ  $1.2 \times 10^5$  と  $2.2 \times 10^5$  となった。この傾向は、 $\text{H}\beta$  ならびに  $\text{H}\gamma$  線においても同様であった。ここで、いずれの条件で OES 分析を行っても、励起  $\text{H}_2$  分子由来スペクトル (Fulcher バンドや解離性連続発光) は、H 原子ならびに Si 原子からの発光強度を除いて、ほぼ一致した。したがって、プラズマの  $n_e$  と  $T_e$  は極微量ガス添加の影響を受けていないことが分かる。このことから、 $I_{\text{H}}$  の増加は、プラズマ中の原子状水素密度の増加を示唆している。この原因として、Si 表面が酸化膜により保護され、エッチングに消費される原子状水素の量が減少したことが考えられる。しかし、純窒素添加プラズマでは Si エッチングレートが純酸素添加プラズマと同程度に抑制されたにも拘わらず  $I_{\text{H}}$  が増加しなかったことから、Si 表面の保護以外にも  $I_{\text{H}}$  増加の原因が存在すると推測される。そこで、添加ガス中の酸素濃度を変化させて H 原子からの発光挙動を調べた。図 4.25 に、 $F_a = 3.7 \text{ sccm}$  における  $I_{\text{H}}$  と  $I_{\text{Si}}$  の  $X_0$  依存性を示す。図より、 $I_{\text{H}}$  は  $X_0$  の増加とともに単調に増加していることがわかる。一方、 $I_{\text{Si}}$  は  $X_0 = 10\text{--}21\%$  において最大となることが分かる。ここで、Kikuchi らは、水素ガスに対して濃度 5%程度の酸素を添加することにより、プラズマ中の原子状水素密度が増加することを報告している[4.63]。これは、水素と酸素との反応により生成された  $\text{H}_2\text{O}$  分子がプラズマ生成容器である石英管の内面を保護することで、原子状水素の消滅過程となる石英のエッチングや表面での再結合を抑制するためである。

そこで、本研究での  $I_{\text{H}}$  の増加が、Si 表面が酸化膜で覆われることだけに依るかどうかを確認するため、水素との反応や原子状水素の吸着が起こりづらいとされるアルミナ[4.64, 4.65]を基板 (厚さ 1 mm) として水素プラズマを生成し、酸素および窒素を添加したときの  $I_{\text{H}}$  の変化を調べた。図 4.26 に、アルミナ基板使用時の  $X_0 = 0\%$  (純窒素添加) および  $100\%$  (純酸素添加) における  $I_{\text{H}}$  の  $F_a$  依存性を示す。各  $I_{\text{H}}$  は  $F_a = 0 \text{ sccm}$  (純水素プラズマ) における  $I_{\text{H}}$  で規格化した。図より、酸素添加の場合、 $F_a < 2.4 \text{ sccm}$  では、 $I_{\text{H}}$  は  $F_a$  の増加と共に純水素プラズマの 1.5 倍に増加し、 $F_a = 2.4 \text{ sccm}$  以上では、ほぼ一定となることが分かる。一方、窒素添加の場合、 $F_a$  の増加と共に  $I_{\text{H}}$  は増加するものの、酸素添加の時ほどではなく、規格化された  $I_{\text{H}}$  が 1.1 を超えることはなかった。以上より、水素に対して濃度 0.2%の酸素を微量添加することで、Si エッチングの抑制以外の理由によりプラズマ中の原子状水素密度が顕著に増加することがわかった。現時点では、酸素添加による  $I_{\text{H}}$  増加の原因は未解明である。考えられる原因として、水素プラズマ気相中で酸素と水素の反応により、新たな原

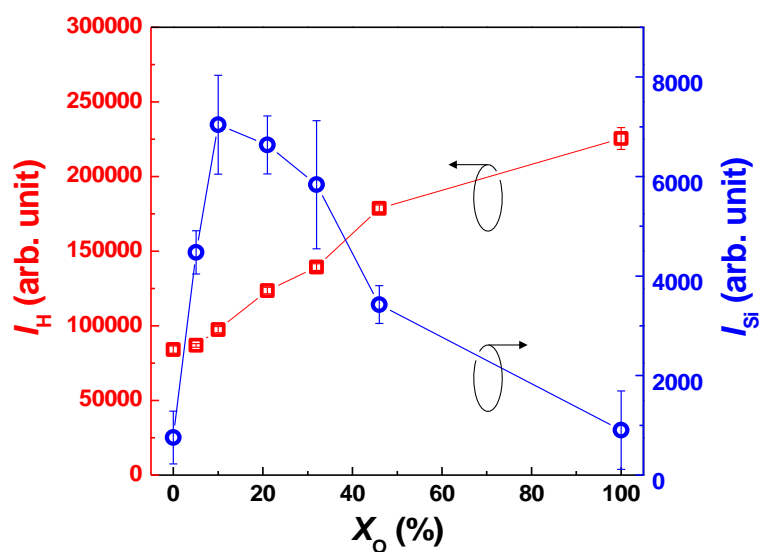


図 4.25 発光強度  $I_H$  と  $I_{Si}$  の  $X_O$  依存性：プロットは測定データの平均値であり、エラーバーは標準偏差を示す。 $(P_H = 3.3 \text{ kPa}$ 、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu W} = 150 \text{ W}$ 、 $F_H = 1.5 \text{ slm}$ 、 $F_a = 3.7 \text{ sccm}$ )

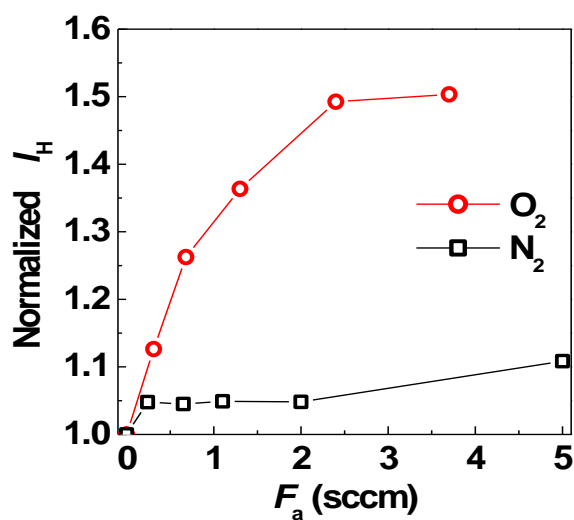


図 4.26 アルミナ基板上で生成したプラズマの発光強度  $I_H$  の純酸素ならびに純窒素流量依存性：各  $I_H$  は  $F_a = 0 \text{ sccm}$  における値で規格化されている。 $(P_H = 3.3 \text{ kPa}$ 、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu W} = 150 \text{ W}$ 、 $F_H = 1.5 \text{ slm}$ )

子状水素の生成パスが形成されたこと、もしくは、電極および基板上的 H 原子に対する再

結合中心となる H 原子吸着サイトが酸素添加により不活性化されたこと等が考えられる。また、図 4.24(b)における、窒素添加と酸素添加による  $I_H$  の違いは、基板 (Si やその酸化物、窒化物) や電極 (Mo ならびにその酸化物、窒化物) の様々な表面における H 原子の再結合確率の違いを反映している可能性がある。酸素添加による原子状水素生成過程の変化を調べるため、図 4.27 に、図 4.26 における  $F_a = 0$  sccm (純水素プラズマ) と  $X_0 = 100\%$  (純酸素添加) かつ  $F_a = 3.7$  sccm で生成したプラズマからの OES を比較した図を示す。図 4.27(a) から、酸素と水素の反応により生成されると予想される OH ラジカルに由来する発光 (308–309 nm) が、本研究では観測できないことが分かるが、これは本プラズマ内で OH ラジカルが生成されていないことを示唆するものではなく、添加した酸素の水素に対する濃度が 0.25% と極微量なため、 $H_2$  分子由来の連続発光から分離不可能なほど OH ラジカル由来の発光が微弱なことが原因であると考えられる。実際に、酸素を含む一般的なプラズマにおいて顕著な O 原子由来の発光 (777 nm) が、本研究の酸素添加プラズマではほとんど確認されないことが図 4.27(b) から分かる。加えて、それら以外の O 原子由来、および励起  $O_2$  分子由来等の発光も確認されていない。以上より、極微量添加ガスによる  $I_H$  の増加のメカニズムを OES により解明することは困難であると言え、気相反応モデルを用いた数理解析等を用い、今後の研究によりそのメカニズムを明らかにする必要がある。

#### 4.5.5 添加ガス導入時のナノコーン形成メカニズム

本節では、微量添加した窒素と酸素の挙動に着目し、ナノコーン構造形成メカニズムを考察する。図 4.28 に、様々な  $X_0$  における表面構造の形成過程の概念図を示す。 $X_0$  が 20% 未満の場合は、微小な島状の比較的窒素リッチな酸化窒化膜が Si 表面に形成される。次に、露出した Si 表面が水素プラズマにより優先的にエッチングされることで、図に示す様な柱状構造が形成される。エッチングの進行に伴い柱間の隙間の底部から  $SiH_4$  がエッチングによ

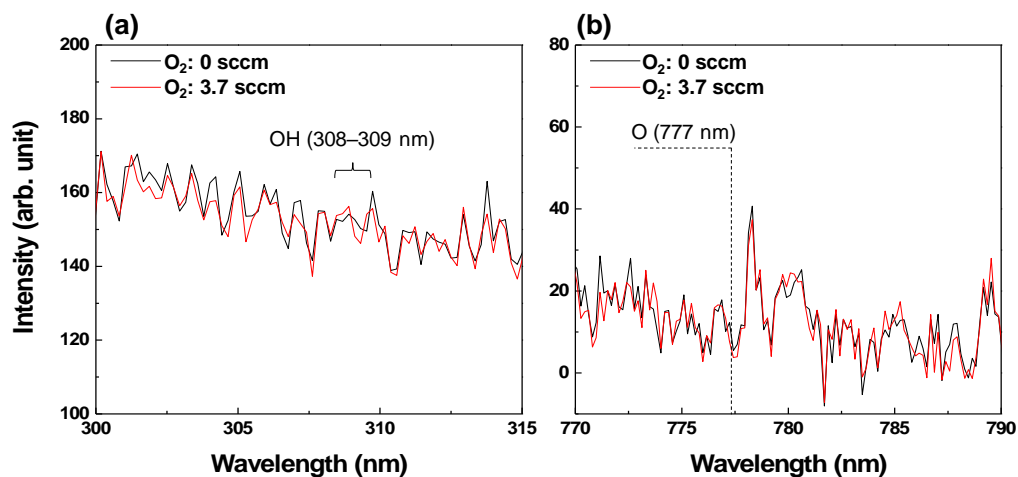


図 4.27 図 4.26 における  $O_2$  添加流量 0 sccm ならびに 3.7 sccm で生成したプラズマからの発光分光スペクトル



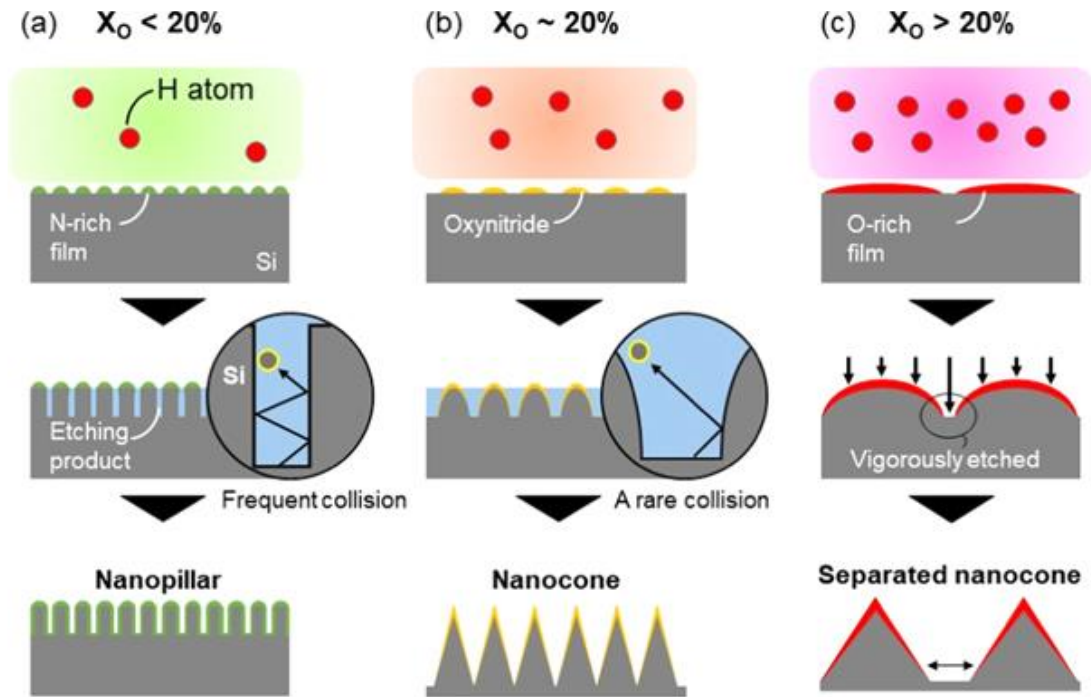


図 4.28  $X_O < 20\%$  (a)、 $\sim 20\%$  (b)、および  $> 20\%$  (c)における表面微細構造形成メカニズムの模式図

り生成されるが、これら微細構造間の  $\text{SiH}_4$  の一部は、H シフト反応により付着係数の高い Si 原子へと変換される[4.66]。柱状構造の壁面間距離が小さければ、図 4.28(a)の拡大図に示す様に、生成 Si 原子は微細構造壁面と頻繁に衝突し、壁面への再付着が生じることとなる。このため、柱状構造間の隙間は、加工初期段階における隙間以上に増加することが困難となる。さらに、これら柱状構造の壁面は、エッチング耐性を有する酸窒化膜によっても覆われるため隙間の増加はさらに困難となる。このため、図 4.20(a)の様な、高さや直径の小さな微細柱状構造が形成される。

一方、 $X_O$ を20%程度まで増加すると、窒化膜に比べて酸化膜の方が成長/堆積レートが高いため、マイクロマスクのサイズは大きくなる。このため、表面構造の数密度は減少する。微細構造の隙間が大きくなると、図 4.28(b)に示す様に、エッチング生成物や酸素/窒素ラジカルは、壁面と僅かな回数の衝突で脱出するため、微細構造の底部ほど酸窒化膜の形成がされにくくエッチングが進行する。図 4.18(c)のナノコーン構造高さが、図 4.20(a)の柱状構造に比べて大きいのはこれによる。

$X_O$ を20%からさらに増加させると、図 4.28(c)に示す様に、酸化が顕在化し O リッチな酸窒化膜で覆われる面積はさらに増加する。したがって、図 4.20(c)に示した試料のように、ナノコーン構造同士の距離は図 4.18(c)に比べて長くなる。一方、図 4.25 に示したように、酸素の添加は原子状水素密度を増加させる。酸化膜マスクの中央（ナノコーン構造の頂点）は、酸化膜の厚さが十分なためエッチングに耐えるが、マスク周辺（構造底部）は高い原子

状水素密度のため顕著にエッチングされる。結果として、図 4.20(c) の様なナノコーンの間隔が広く大きく分離された構造が形成される。 $X_0$  をさらに増加すると、試料表面は均一な O リッチな膜あるいは酸化膜で完全に覆われ、図 4.20(d) の様な、構造が消失した加工後表面となる。

#### 4.5.6 加工原理を応用した無反射 Ge 表面創成の試み

以上より、従来の  $\text{SF}_6 + \text{O}_2$  プラズマにおける  $\text{O}_2$  と同様に、本加工法では添加空気が Si 表面に酸窒化マスクを形成することで光無反射表面が創成されることが分かった。Pasanen らは、black Si 作製に用いられたものと同様の  $\text{SF}_6 + \text{O}_2$  プラズマ源[4.9]を利用し、プロセスパラメータを変更することで black Si と同様の表面構造を持つ Ge ウエハ、いわゆる“black Ge”を作製している[4.67]。black Ge も black Si と同様に非常に低い光反射率を呈し、赤外線レンズや赤外光窓材などへの応用が期待される。そこで、本加工法においてもパラメータの変更のみで black Ge が作製可能であると予想し、加工後 Ge 表面形態のプロセスパラメータ依存性を調査した。図 4.29 に、清浄空気添加水素プラズマにより加工した Ge 試料の蛍光灯下写真および SEM 像を示す。試料には、厚さ 500  $\mu\text{m}$ 、抵抗率 0.1–2  $\Omega\text{ cm}$  の片側鏡面 p 型 Ge(100)ウエハを用いた。プラズマは、図 4.6 に示した試料と同じく、 $P_H = 3.3\text{ kPa}$ 、 $W_{\mu\text{W}} = 150\text{ W}$ 、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、 $F_H = 0\text{ slm}$ （水素ガス閉鎖系）で生成し、加工時間を 10 min とした。清浄空気のリークレートは 2.1 Pa l/min である。図 4.29(a) より、加工後 Ge 表面は僅かに黒く変色したものの、光反射はあまり低減されておらず、写り込ませた方眼紙のグリッドパターンが明瞭に確認できる。また、図 4.29(b) より、表面には直径 200 nm 程度の、アスペクト比が低い凹凸構造が形成されたことがわかる。Ge–O の結合強度は Si–O のそれに比べて低く、容易に分解されることが知られている[4.68]。このことから、Si 基板ではエッチングマスクとして酸窒化膜が十分に機能するが、Ge 基板の場合、酸窒化 Ge が水素プラズマにより容易に還元されてしまうため、マスクとしての機能を成さないことが考えられる。そこで、Ge

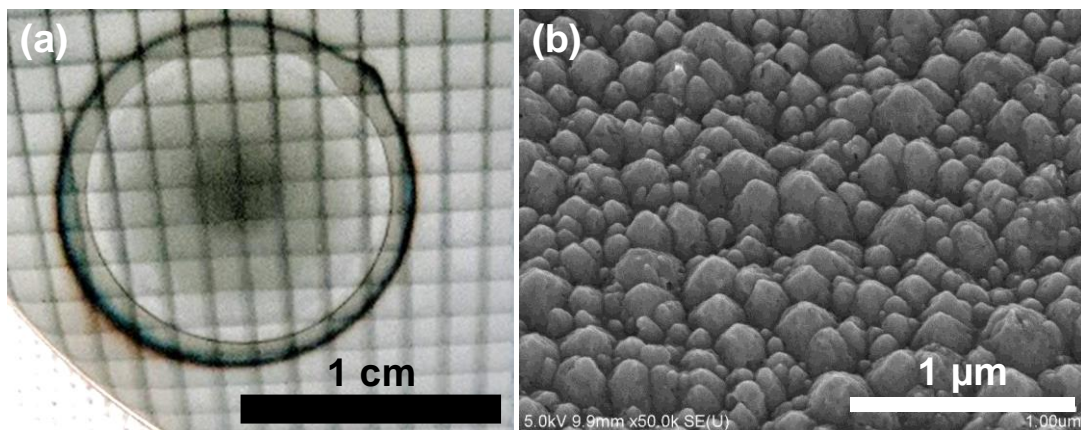


図 4.29 加工後 Ge 試料の蛍光灯下写真 (a) と鳥瞰 SEM 像 (b) : 清浄空気リークレートは 2.1 Pa l/min である。(a)において、方眼紙のグリッドパターンを試料に反射させている。 $(P_H = 3.3\text{ kPa}$ 、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu\text{W}} = 150\text{ W}$ 、 $t = 10\text{ min}$ 、 $F_H = 0\text{ slm}$ )



酸化膜に比べ、より耐性の高いマスクを形成するため、表面に厚さ 40 nm の Si を蒸着した Ge ウエハを、図 4.29 の試料と同じ条件でプラズマ処理した（試料 A）。図 4.30 に、得られた試料の蛍光灯下写真と表面の SEM 像を示す。図 4.30(a)に示す通り、図 4.29 に示した Si 薄膜がない場合の試料に比べ黒色の表面が形成されており、グリッドパターンの写り込みが図 4.29 の試料に比べて低減されていることが分かる。暗く変色した領域を SEM 観察すると、図 4.30(b)に示す様な、先端が丸みを帯びた、直径が数十 nm の微細な柱状構造の形成が確認された。

そこで、図 4.30 と同様の条件の下、加工時間を 20 min に長くした試料（試料 B）、および加工時間を 20 min かつ空気リークレートを 4.2 Pa l/min とした試料（試料 C）を作製した。図 4.31(a)ならびに 4.31(b)に、試料 B と試料 C の SEM 像を示す。図のとおり、加工時間の延長により図 4.30(b)に示した試料 A に比べて先端が鋭い凹凸構造が形成されていることが分かる。また、空気添加量を 2 倍とすることで、凹凸構造の直径が 150 nm から 210 nm に若干増加していることが分かり、それに伴い凹凸構造の数密度が減少する様子が確認されている。

最後に、図 4.32 に、加工領域の中心から 1.3 mm における、試料 A、B、および C の積分球分光反射率スペクトルを示す。図より、鏡面 Ge の反射率は波長 800–1100 nm の光に対して 38%以上、800 nm 以下では 42%以上あるのに対し、試料 B の反射率は波長 800–1100 nm において 7.2%以下、800 nm 以下では 5.2%以下であり、光反射率が大幅に低減されていることが分かる。一方、試料 A で得られた表面構造は、波長 540 nm では試料 B の反射率を下回るが、波長 540 nm 以上では反射防止効果が劣ることが分かる。さらに、試料 C の反射率は、350–1100 nm の波長範囲において試料 B の 1.5–2 倍となっている。このことから、加工時間の延長は black Ge の反射率の低減に有用である一方で、空気添加量の増加は反射防止効果の劣化を招くことが分かった。本研究で得られた加工後 Ge の光反射率は、試料 A において

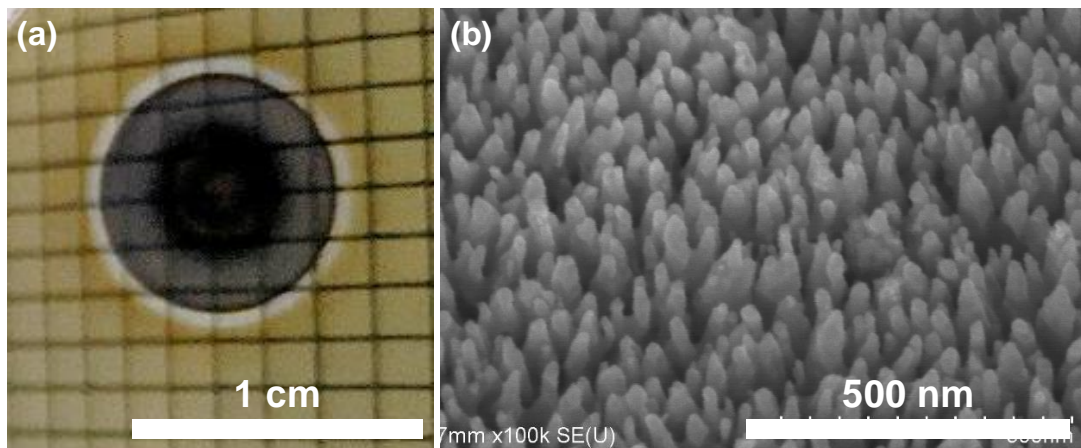


図 4.30 Si 膜（40 nm）付き Ge 試料（試料 A）の加工後の蛍光灯下写真 (a)と鳥瞰 SEM 像 (b)：プラズマ加工条件は図 4.29 の試料と同様である。

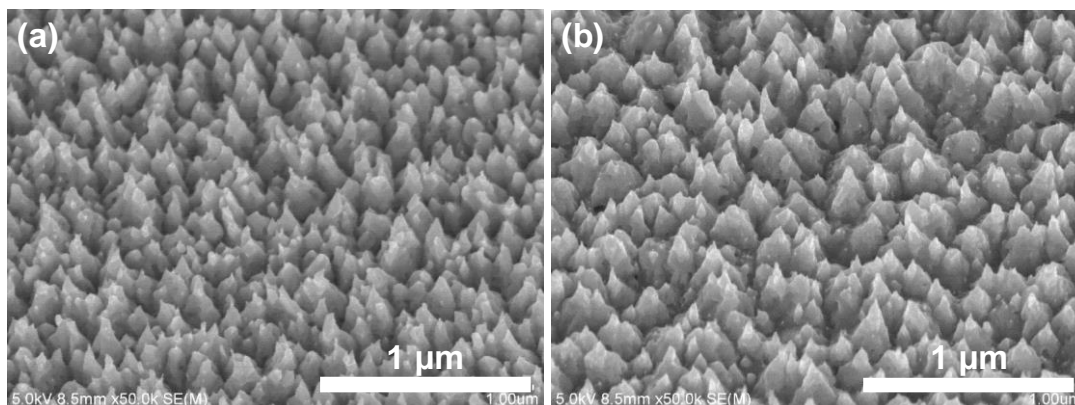


図 4.31 Si 膜 (40 nm) 付き Ge 試料を、加工時間 20 min (a)、および加工時間 20 min かつ清浄空気リークレート 4.2 Pa l/min (b)で加工後（それぞれ試料 B および試料 C）の鳥瞰 SEM 像：加工時間と清浄空気リークレート以外のプラズマ加工条件は図 4.29 の試料と同様である。

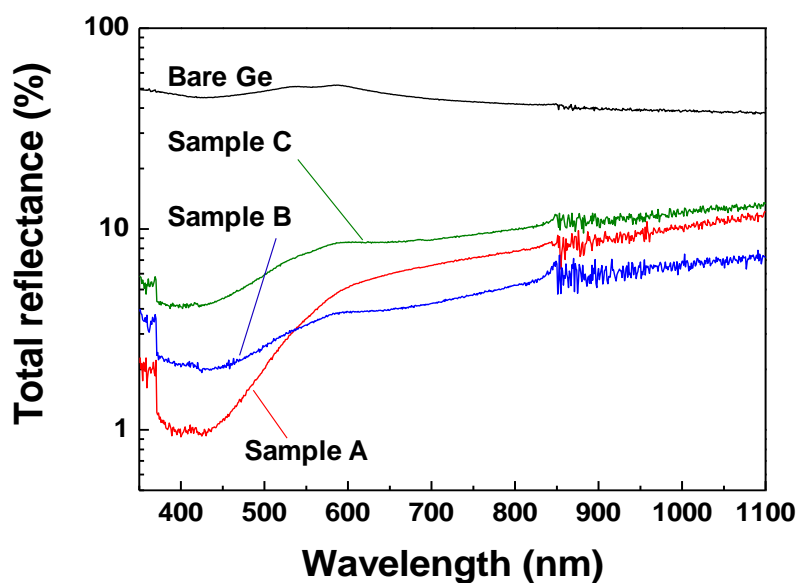


図 4.32 市販の鏡面 Ge ウエハ、試料 A、B、C の積分球光反射率スペクトル：反射率の誤差は 0.3%である。

波長 390–450 nm の範囲で 1%以下となったが、450 nm 以上、とりわけ 800 nm 以上の近赤外光に対する反射率の低減効果が小さい。一方、Pasanen らにより得られた black Ge は、波長 300–1600 nm の範囲で 1%以下の反射率を示しており、本研究に比べて優れた反射防止特性

を実現している。これは **Pasanen** らにより得られた **Ge** 表面ナノコーンが本研究の試料 A に比べて鋭い先端を有していたこと、さらにはナノコーン構造の高さが **700 nm** 程度であったことによると考えられる。このことと本研究での試料 A と試料 B の特性比較から、加工時間の延長は、構造の直径のみならず、構造高さにも影響したため、長波長域での反射率低減が可能になったと考えられる。今後、本加工法による近赤外光用 **black Ge** の作製へ向け、添加空気の組成や表面酸窒化膜中の **Si**、**O**、**N** の組成など、マイクロマスクの形成条件の最適化が必要であると考えられる。

### 4.6 結言

狭ギャップ中圧域水素プラズマを用いて光無反射を実現するシャープな異方性 **Si** ナノコーン構造を作製するためには、加工雰囲気中への極微量の空気添加が重要なことを実証した。

試料表面形態の印加バイアス依存性から、**3.3–27 kPa** の高圧雰囲気にもかかわらず、異方性のイオン入射が **Si** 表面ナノコーン構造の形成に重要であることが分かった。プローブ測定により、本研究のプラズマは、 $3 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$  以上の高い電子密度と **3–4 eV** 程度の電子密度を有することが分かった。これにより、シース厚さは **20  $\mu\text{m}$**  程度と非常に薄くなる。狭ギャップ中圧域水素プラズマでは、シース厚さがイオンの平均自由行程の数倍以下であることに加え、主な生成イオン種である  $\text{H}_3^+$  の質量が  $\text{H}_2$  に比べて大きいため、ナノコーン構造の様な異方性加工が可能であると言える。

試料温度は得られる **Si** 表面構造に影響を与え、温度を **-10 から 200°C** の範囲で変化させることで、ナノコーン構造の高さを数百ナノメートルから **4  $\mu\text{m}$**  程度まで制御できることが分かった。また、極微量の添加空気は表面に **Si** 酸窒化膜を形成することでナノコーン構造の形成に寄与し、水素プラズマへの酸素の極微量添加は、プラズマ中の原子状水素密度を高める効果があることを見出した。さらに、添加ガスの酸素組成が過剰な場合は、表面全体が酸化膜で覆われるため、加工後表面はほぼ平坦となることが明らかとなった。また、窒素のみを添加した場合は、表面に微細な柱状構造が形成されることが分かった。以上の検討の結果、高密度かつ高アスペクト比なナノコーン構造の形成には、添加ガス中の酸素分率を **20%** 程度とするのが望ましいことが明らかとなった。

さらに、水素ガスに濃度 **0.25%** の乾燥空気を添加し作製した表面ナノコーン構造は、**380–830 nm** の広い波長範囲で **0.5%** 以下の非常に低い反射率を示した。添加空気の濃度と組成は、表面マイクロマスクのサイズ、相互距離、ならびにエッチング耐性を決定するため、ナノコーン構造形成に重要であることが分かった。本加工法を **Ge** に適用した結果、波長 **400 nm** 付近の光に対してのみであるが反射率を **1%** 程度にまで低減可能なこと、さらに鏡面 **Ge** に比べ大きく反射率を低減できること、さらに加工時間の延長により広い波長範囲での反射率の低減が可能であることが確認できたことから、本加工法は **black Ge** の作製にも適用可能な

## 第 4 章 光無反射 Si 表面創成技術の開発

ことが示唆される。今後は、Ge 独自のプロセスパラメータの最適化が必須と言える。

参考文献

- [4.1] Zorba V, Tzanetakis P, Fotakis C, Spanakis E, Stratakis E, Papazoglou D G and Zergioti I 2006 Silicon electron emitters fabricated by ultraviolet laser pulses *Appl. Phys. Lett.* **88** 081103
- [4.2] Wu H-C, Tsai T-Y, Chu F-H, Tai N-H, Lin H-N, Chiu H-T and Lee C-Y 2010 Electron Field Emission Properties of Nanomaterials on Rough Silicon Rods *J. Phys. Chem. C* **114** 130–3
- [4.3] Ivanova E P, Hasan J, Webb H K, Gervinskas G, Juodkazis S, Truong V K, Wu A H F, Lamb R N, Baulin V A, Watson G S, Watson J A, Mainwaring D E and Crawford R J 2013 Bactericidal activity of black silicon *Nat. Commun.* **4** 2838
- [4.4] Sainiemi L, Jokinen V, Shah A, Shpak M, Aura S, Suvanto P and Franssila S 2011 Non-Reflecting Silicon and Polymer Surfaces by Plasma Etching and Replication *Adv. Mater.* **23** 122–6
- [4.5] Barberoglou M, Zorba V, Pagozidis A, Fotakis C and Stratakis E 2010 Electrowetting Properties of Micro/Nanostructured Black Silicon *Langmuir* **26** 13007–14
- [4.6] Qi D, Lu N, Xu H, Yang B, Huang C, Xu M, Gao L, Wang Z and Chi L 2009 Simple Approach to Wafer-Scale Self-Cleaning Antireflective Silicon Surfaces *Langmuir* **25** 7769–72
- [4.7] Huo C, Wang J, Fu H, Li X, Yang Y, Wang H, Mateen A, Farid G and Peng K-Q 2020 Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon in Oxidizing HF Solutions: Origin, Mechanism, Development, and Black Silicon Solar Cell Application *Adv. Funct. Mater.* **30** 2005744
- [4.8] Li Y, Zhang J, Zhu S, Dong H, Wang Z, Sun Z, Guo J and Yang B 2009 Bioinspired silicon hollow-tip arrays for high performance broadband anti-reflective and water-repellent coatings *J. Mater. Chem.* **19** 1806–10
- [4.9] Savin H, Repo P, von Gastrow G, Ortega P, Calle E, Garín M and Alcubilla R 2015 Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency *Nat. Nanotechnol.* **10** 624–8
- [4.10] Legtenberg R, Jansen H, Boer M de and Elwenspoek M 1995 Anisotropic Reactive Ion Etching of Silicon Using SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/CHF<sub>3</sub> Gas Mixtures *J. Electrochem. Soc.* **142** 2020
- [4.11] Hsu C-H, Lo H-C, Chen C-F, Wu C T, Hwang J-S, Das D, Tsai J, Chen L-C and Chen K-H 2004 Generally Applicable Self-Masked Dry Etching Technique for Nanotip Array Fabrication *Nano Lett.* **4** 471–5
- [4.12] Levchenko I, Huang S Y, Ostrikov K and Xu S 2009 Silicon on silicon: self-organized

nanotip arrays formed in reactive Ar + H<sub>2</sub> plasmas *Nanotechnology* **21** 025605

[4.13] Gaudig M, Hirsch J, Schneider T, Sprafke A N, Ziegler J, Bernhard N and Wehrspohn R B 2015 Properties of black silicon obtained at room-temperature by different plasma modes *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **33** 05E132

[4.14] Jansen H, Boer M de, Legtenberg R and Elwenspoek M 1995 The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control *J. Micromechanics Microengineering* **5** 115

[4.15] Steglich M, Käsebier T, Zilk M, Pertsch T, Kley E-B and Tünnermann A 2014 The structural and optical properties of black silicon by inductively coupled plasma reactive ion etching *J. Appl. Phys.* **116** 173503

[4.16] Zhu F, Zhang X and Zhang H 2015 Formation mechanism of multi-functional black silicon based on optimized deep reactive ion etching technique with SF<sub>6</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> *Sci. China Technol. Sci.* **58** 381–9

[4.17] Johnson E O and Malter L 1950 A Floating Double Probe Method for Measurements in Gas Discharges *Phys. Rev.* **80** 58–68

[4.18] Chen F F 1965 Electric Probes *Plasma Diagnostic Techniques* (New York: Academic Press) pp 113–200

[4.19] David P, Šícha M, Tichý M, Kopiczynski T and Zakrzewski Z 1990 The Use of Langmuir Probe Methods for Plasma Diagnostic in Middle Pressure Discharges *Contrib. Plasma Phys.* **30** 167–84

[4.20] Klagge S and Tichý M 1985 A CONTRIBUTION TO THE ASSESSMENT OF THE INFLUENCE OF COLLISIONS ON THE MEASUREMENTS WITH LANGMUIR PROBES IN THE THICK SHEATH WORKING REGIME *Czechoslov. J. Phys. B* **35** 988–1006

[4.21] Roth C, Oberbossel G and Rohr P R von 2012 Electron temperature, ion density and energy influx measurements in a tubular plasma reactor for powder surface modification *J. Phys. Appl. Phys.* **45** 355202

[4.22] Narasimhan G and Steinbrüchel Ch 2001 Analysis of Langmuir probe data: Analytical parametrization, and the importance of the end effect *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **19** 376–8

[4.23] Tichý M, Šícha M, David P and David T 1994 A Collisional Model of the Positive Ion

Collection by a Cylindrical Langmuir Probe *Contrib. Plasma Phys.* **34** 59–68

[4.24] Talbot L and Chou Y S 1969 LANGMUIR PROBE RESPONSE IN THE TRANSITION REGIME *Rarefied Gas Dynamics* vol 2 (New York: Academic Press) pp 1723–37

[4.25] Iza F and Lee J K 2006 Particle-in-cell simulations of planar and cylindrical Langmuir probes: Floating potential and ion saturation current *J. Vac. Sci. Technol. A* **24** 1366–72

[4.26] Chudáček O, Kudrna P, Glosík J, Šícha M and Tichý M 1995 Langmuir Probe Determination of Charged Particle Number Density in a Flowing Afterglow Plasma *Contrib. Plasma Phys.* **35** 503–16

[4.27] Laframboise J G 1966 THEORY OF SPHERICAL AND CYLINDRICAL LANGMUIR PROBES IN A COLLISIONLESS, MAXWELLIAN PLASMA AT REST *UTIAS Rep. No 100*

[4.28] Hassouni K, Gicquel A, Capitelli M and Loureiro J 1999 Chemical kinetics and energy transfer in moderate pressure  $H_2$  plasmas used in diamond MPACVD processes *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** 494

[4.29] Basu J and Sen C 1973 Sheath Thickness for a Cylindrical or Spherical Probe Placed in a Plasma *Jpn. J. Appl. Phys.* **12** 1081

[4.30] Phelps A V 1990 Cross Sections and Swarm Coefficients for  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ,  $H$ ,  $H_2$ , and  $H^-$  in  $H_2$  for Energies from 0.1 eV to 10 keV *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19** 653–75

[4.31] Tabata T and Shirai T 2000 ANALYTIC CROSS SECTIONS FOR COLLISIONS OF  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ,  $H$ ,  $H_2$ , AND  $H^-$  WITH HYDROGEN MOLECULES *At. Data Nucl. Data Tables* **76** 1–25

[4.32] Hirschfelder J O, Curtiss C F and Bird R B 1954 *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: Wiley)

[4.33] Einstein A 1956 *Investigations on the Theory of the Brownian Motion* (New York: Dover)

[4.34] Allen J E, Boyd R L F and Reynolds P 1957 The Collection of Positive Ions by a Probe Immersed in a Plasma *Proc. Phys. Soc. Sect. B* **70** 297

[4.35] Chen F F 1965 Numerical computations for ion probe characteristics in a collisionless plasma *J. Nucl. Energy Part C Plasma Phys. Accel. Thermonucl. Res.* **7** 47

[4.36] Shuto M, Ohmi H, Kakiuchi H, Yamada T and Yasutake K 2017 Determination of plasma impedance of microwave plasma system by electric field simulation *J. Appl. Phys.* **122** 043303



- [4.37] Anon 2005 Direct Current (DC) Sheaths *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, Ltd) pp 165–206
- [4.38] Yoo J, Yu G and Yi J 2009 Black surface structures for crystalline silicon solar cells *Mater. Sci. Eng. B* **159–160** 333–7
- [4.39] 河野明廣 2013 常識となっていないシース現象 プラズマ・核融合学会誌 *J. Plasma Fusion Res.* プラズマ・核融合学会編集委員会 編 **89** 529–35
- [4.40] Jansen H V, Boer M J de, Unnikrishnan S, Louwerse M C and Elwenspoek M C 2009 Black silicon method X: a review on high speed and selective plasma etching of silicon with profile control: an in-depth comparison between Bosch and cryostat DRIE processes as a roadmap to next generation equipment *J. Micromechanics Microengineering* **19** 033001
- [4.41] Sainiemi L, Keskinen H, Aromaa M, Luosujärvi L, Grigoros K, Kotiaho T, Mäkelä J M and Franssila S 2007 Rapid fabrication of high aspect ratio silicon nanopillars for chemical analysis *Nanotechnology* **18** 505303
- [4.42] Kokkoris G, Panagiotopoulos A, Goodyear A, Cooke M and Gogolides E 2009 A global model for SF<sub>6</sub> plasmas coupling reaction kinetics in the gas phase and on the surface of the reactor walls *J. Phys. Appl. Phys.* **42** 055209
- [4.43] Haidar Y, Rhallabi A, Pateau A, Mokrani A, Taher F, Roqueta F and Boufnichel M 2016 Simulation of cryogenic silicon etching under SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/Ar plasma discharge *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **34** 061306
- [4.44] Kimura T and Hanaki K 2008 Experiments and Global Model Analysis of Inductively Coupled CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar Plasmas *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 8537–45
- [4.45] Toneli D A, Pessoa R S, Roberto M and Gudmundsson J T 2019 A global model study of low pressure high density CF<sub>4</sub> discharge *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 025007
- [4.46] Landheer K, Goedheer W J, Poullos I, Schropp R E I and Rath J K 2016 Chemical sputtering by H<sub>2</sub><sup>+</sup> and H<sub>3</sub><sup>+</sup> ions during silicon deposition *J. Appl. Phys.* **120** 053304
- [4.47] Le H, Nayak S and Mannan M S 2012 Upper Flammability Limits of Hydrogen and Light Hydrocarbons in Air at Subatmospheric Pressures *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** 9396–402
- [4.48] Qi C, Yan X, Wang Y, Ning Y, Yu X, Hou Y, Lv X, Ding J, Shi E and Yu J 2022 Flammability Limits of Combustible Gases at Elevated Temperatures and Pressures: Recent Advances

and Future Perspectives *Energy Fuels* **36** 12896–916

- [4.49] Zelenina A, Sarikov A, Gutsch S, Zakharov N, Werner P, Reichert A, Weiss C and Zacharias M 2015 Formation of size-controlled and luminescent Si nanocrystals from  $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}_3\text{N}_4$  hetero-superlattices *J. Appl. Phys.* **117** 175303
- [4.50] Szekeres A, Vlaikova E, Lohner T, Petrik P, Huhn G, Havancsak K, Lisovskyy I, Zlobin S, Indutnyy I Z and Shepeliavyy P E 2009 Ellipsometric characterization of  $\text{SiO}_x$  films with embedded Si nanoparticles *Vacuum* **84** 115–8
- [4.51] Barbé J, Makasheva K, Perraud S, Carrada M and Despax B 2014 Structural analysis of the interface of silicon nanocrystals embedded in a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix *J. Phys. Appl. Phys.* **47** 255302
- [4.52] Ebel H, Ebel M F, Svagera R and Hofmann A 1992 An Electron Spectroscopic Investigation of Attenuation Lengths of Electrons in  $\text{SiO}_2$  in the Energy Range  $450 \text{ eV} \leq E_{\text{kin}} \leq 3100 \text{ eV}$  *Surf. Interface Anal.* **18** 821–3
- [4.53] Hollahan J R 1979 Deposition of Plasma Silicon Oxide Thin Films in a Production Planar Reactor *J. Electrochem. Soc.* **126** 930
- [4.54] Pereyra I and Alayo M I 1997 High quality low temperature DPECVD silicon dioxide *J. Non-Cryst. Solids* **212** 225–31
- [4.55] Temple-Boyer P, Hajji B, Alay J L, Morante J R and Martinez A 1999 Properties of  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  films deposited by LPCVD from  $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$  gaseous mixture *Sens. Actuators Phys.* **74** 52–5
- [4.56] Hayakawa R, Yoshimura T, Ashida A, Kitahata H, Yuasa M and Fujimura N 2004 Formation of Silicon Oxynitride Films with Low Leakage Current Using  $\text{N}_2/\text{O}_2$  Plasma near Atmospheric Pressure *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 7853
- [4.57] Hirao T, Setsune K, Kitagawa M, Kamada T, Ohmura T, Wasa K and Izumi T 1988 Properties of Silicon Oxynitride Films Prepared by ECR Plasma CVD Method *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** L21
- [4.58] Beliaev L Yu, Shkondin E, Lavrinenko A V and Takayama O 2022 Optical, structural and composition properties of silicon nitride films deposited by reactive radio-frequency sputtering, low pressure and plasma-enhanced chemical vapor deposition *Thin Solid Films* **763** 139568
- [4.59] Hwang J Y, Kim D J, Lee N-E, Jang Y C and Bae G H 2007 Chemical dry etching of silicon nitride in  $\text{F}_2/\text{Ar}$  remote plasmas *Surf. Coat. Technol.* **201** 4922–5

- [4.60] Kang S C, Kim D J, Hwang J Y, Yun Y B, Lee N-E, Jang Y C and Bae G H 2007 Chemical dry etching of silicon oxide in F<sub>2</sub>/Ar remote plasmas *Thin Solid Films* **515** 4945–9
- [4.61] Lee W O, Kim K H, Kim D S, Ji Y J, Kang J E, Tak H W, Park J W, Song H D, Kim K S, Cho B O, Kim Y L and Yeom G Y 2022 Selective etching of silicon nitride over silicon oxide using ClF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> remote plasma *Sci. Rep.* **12** 5703
- [4.62] Fantz U and Heger B 1998 Spectroscopic diagnostics of the vibrational population in the ground state of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> molecules *Plasma Phys. Control. Fusion* **40** 2023
- [4.63] Kikuchi J, Fujimura S, Suzuki M and Yano H 1993 Effects of H<sub>2</sub>O on Atomic Hydrogen Generation in Hydrogen Plasma *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 3120
- [4.64] Kizir S, Beld W T E van den, Verbakel J D, Pushkarev R, Houweling Z S, Kruijs R W E van de, Benschop J P H and Bijkerk F 2021 Hydrogen etch resistance of aluminium oxide passivated graphitic layers *J. Phys. Appl. Phys.* **54** 505304
- [4.65] Roberts R M, Elleman T S, Iii H P and Verghese K 1979 Hydrogen Permeability of Sintered Aluminum Oxide *J. Am. Ceram. Soc.* **62** 495–9
- [4.66] Mahoney E J D, Lalji A K S K, Allden J W R, Truscott B S, Ashfold M N R and Mankelevich Y A 2020 Optical Emission Imaging and Modeling Investigations of Microwave-Activated SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and SiH<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Plasmas *J. Phys. Chem. A* **124** 5109–28
- [4.67] Pasanen T P, Isometsä J, Garin M, Chen K, Vähänissi V and Savin H 2020 Nanostructured Germanium with >99% Absorption at 300–1600 nm Wavelengths *Adv. Opt. Mater.* **8** 2000047
- [4.68] Campo A, Cardinaud C and Turban G 1995 Investigation of Si and Ge etching mechanisms in radiofrequency CF<sub>4</sub>–O<sub>2</sub> plasma based on surface reactivities *Plasma Sources Sci. Technol.* **4** 398

## 第5章 シリコン酸化/窒化膜の 高速エッチング技術の開発

### 5.1 緒言

Si の酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) や窒化膜 ( $\text{SiN}_x$ ) は産業上の重要な材料であることから、エッチング加工など、これらを機能化する数多くの技術がこれまで提案されてきた。とりわけ、フルオロカーボンや  $\text{SF}_6$  などのいわゆる“フッ素系プラズマ”を用いたこれら薄膜のドライエッチングについては、多くの先行研究がある[5.1–5.4]。これは、原料ガスから生成される F 原子が膜中 Si 原子に対して高い反応性を示し、揮発性の  $\text{SiF}_4$  を生成するためである。これらの報告によれば、フッ素系プラズマはこれらの膜を 50 nm/min 以上の速さでエッチング可能なことが明らかとなっている。一方、本研究で扱う水素との反応系に着目すると、Ar や He などの希ガスに水素を混合したプラズマ、および純粋な水素プラズマを用いた  $\text{SiO}_2$  のエッチングについて、いくつかの先行例がある。Zhou らは、 $\text{H}_2/\text{Ar}$  混合プラズマを用いて  $\text{SiO}_2$  をエッチングし、圧力 70 Pa、 $\text{H}_2$  流量分率 11% の条件で 224 nm/min のエッチングレートを報告している[5.5]。また、Peña らは、13.3 Pa の純粋な水素ガスを原料とするホローカソード放電を用いて  $\text{SiO}_2$  のエッチングを行い、2.5 nm/min のエッチングレートを報告している[5.6]。さらに、Krumpolec らは、大気圧の純粋な水素ガスを原料とするバリア放電を  $\text{SiO}_2$  のエッチングに用い、2 nm/min のエッチングレートを報告している[5.7]。Peña および Krumpolec らの手法は、高価な Ar を使用しない点においては Zhou らの手法に比べて優位であり、純粋な水素をエッチングガスに用いている点で本研究のプラズマと比較可能であるが、彼らの報告したエッチングレートは Zhou らに比べて非常に小さいことが分かる。一方、Yurov らは 4.4–7.3 kPa のマイクロ波励起無電極中圧水素プラズマを用いて  $\text{SiO}_2$  をエッチングし、80 nm/min のエッチングレートを報告している[5.8]。Yurov らの手法は、エッチング中のガス温度が 1480°C に達するため、石英製光学素子などのエッチングには有用であるが、Si ウエハ上の  $\text{SiO}_2$  膜などのエッチングには適さない。以上の通り、現時点では純水素プラズマにより比較的低いガス温度 (< 1000 K) と ~100 nm/min 以上の高いエッチングレートを両立可能な  $\text{SiO}_2$  のエッチング技術はない。

一方、 $\text{SiO}_2$  のエッチングに比べ、純水素プラズマを用いた  $\text{SiN}_x$  のエッチングに関する報告は極めて少ない[5.9, 5.10]。これまで報告された純粋な水素プラズマによる最大のエッチングレートは、プラズマ援用ホットワイヤ法による 6 nm/min である[5.10]。加えて、水素プ

ラズマによる  $\text{SiO}_2$  と  $\text{SiN}_x$  のエッチング挙動の差異を、比較検討した例はない。

そこで本章では、狭ギャップ中圧水素プラズマによる  $\text{SiO}_2$  および  $\text{SiN}_x$  のエッチング特性を明らかにする。本研究で用いるプラズマは、水素圧力、プラズマ励起周波数ともに Yurov らの研究に近いが、本研究で用いるプラズマは狭ギャップの有電極放電であり、第1章で述べた理由から、Yurov らの研究に比べて低温かつ高速なエッチングが可能になると期待される。本研究では、高速エッチングの実現、さらには水素プラズマによる  $\text{SiO}_2$  および  $\text{SiN}_x$  のエッチング特性の解明を目的として、ステージ温度  $T_s$ 、投入電力  $W_{\mu\text{w}}$ 、および水素ガス流量  $F_H$  がエッチングレートに与える影響を調査した。また、エッチング前後の膜の表面形態や化学組成を比較し、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{SiN}_x$  のエッチング特性の差異を明らかにした。

## 5.2 実験手順

本研究では第4章と共通の装置系を用いた。実験手順の詳細は、特に断らない限り第4章と同様である。試料には、Si ウエハ上に熱酸化形成した  $\text{SiO}_2$  膜、ならびに熱化学気相成長法（熱 CVD）により成膜した  $\text{SiN}_x$  薄膜を購入し用いた。 $\text{SiO}_2$  と  $\text{SiN}_x$  薄膜の厚さ ( $d$ ) は、分光エリプソメーター (AUTO EL III; Rudolph Research, USA) により測定され、それぞれ  $306 \pm 26 \text{ nm}$  と  $309 \pm 3 \text{ nm}$  であった。ステージはステンレス鋼製とし、ステージと試料との熱接触を保つため、試料裏面に InGa 合金を塗布した。 $T_s$  は  $110\text{--}300^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu\text{w}}$  は 75 または 150 W とした。本研究では、試料表面におけるガス流れがエッチングに与える影響を調査するため、水素ガスを以下に示す二通りの方法でチャンバー内に導入した。一つは、図 5.1(a) に示す様に、Mo パイプ電極から所定の流量で試料表面に直接供給する方法 (Direct Flow, DF)、もう一つは、図 5.1(b) に示す様に、電極から 70 mm 離れたチャンバー側壁から 1.5 slm の流量で水素を導入する方法 (Indirect Flow, IF) である。DF において、 $F_H$  を 1.5–5.0 slm とした。水素圧力は 3.3 kPa である。

本研究では、プラズマ曝露中、プラズマからの発光スペクトル (OES) を、1 s 間隔で取得した。これにより、 $\text{SiO}_2$  や  $\text{SiN}_x$  薄膜が除去されることで基板の Si が露出された際、Si 原子の発光が顕著になる様子が確認できる。そこで、プラズマ生成後、波長 288 nm の Si 原子からの発光が急激に増加するまでの時間をエッチング時間 ( $t_c$ ) と定義し、膜のエッチングレートを  $d/t_c$  として算出した。薄膜の表面形態、膜表面の化学組成を、AFM ならびに XPS を用いて評価した。XPS 分析では、Si 2p、O 1s、および N 1s 軌道からのピークに着目した。得られた N 1s ピークについては、Doniach-Šunjić 曲線[5.11]と装置広がり考慮した Gaussian 曲線からなる曲線によりピーク分離した。Si 2p ピークは、一般に、スピン-軌道相互作用のため分裂した  $2p_{3/2}$  と  $2p_{1/2}$  由来の二つの信号からなり、各状態の縮退度のため、前者のスペクトル面積は後者の 2 倍であること、前者の結合エネルギーは後者に比べて 0.6 eV 小さいことが知られている[5.12]。そこで、Si 2p ピークについては、以上の知見を加味してピーク分離を行った。なお、本研究において、一組の Si  $2p_{3/2}$  曲線と Si  $2p_{1/2}$  曲線からなるピークの

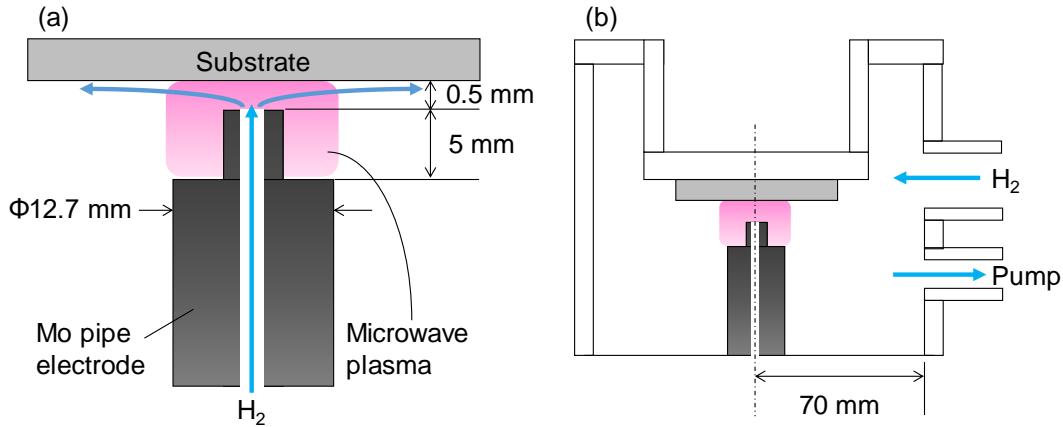


図 5.1 ガス導入経路の模式図：Direct Flow (DF) (a)ならびに Indirect Flow (IF) (b)

位置は、Si 2p<sub>3/2</sub> 曲線のピーク位置で示すこととする。

### 5.3 水素ガス流がエッチング特性に与える影響

始めに、水素ガス流が SiO<sub>2</sub> および SiN<sub>x</sub> 薄膜のエッチングレートに与える影響を調査した。図 5.2 に、各膜のエッチングレートの  $F_H$  依存性を示す。エッチング条件は、 $T_s = 200^\circ\text{C}$  ならびに  $W_{\mu\text{W}} = 150\text{ W}$  である。 $F_H > 0\text{ slm}$  のエッチングについては水素導入を DF で行い、IF では DF に比べて試料表面における意図的なガス流は無視できると考え、IF で得られたエッチングレートを  $F_H = 0\text{ slm}$  の結果としてプロットしている。図 5.2 に示す通り、 $F_H = 0\text{ slm}$  における SiN<sub>x</sub> と SiO<sub>2</sub> のエッチングレートは、それぞれ  $140\text{ nm/min}$  および  $380\text{ nm/min}$  であり、SiO<sub>2</sub> のエッチングレートは SiN<sub>x</sub> の 3 倍となった。また、SiN<sub>x</sub> のエッチングレートは  $F_H = 1.5\text{ slm}$  で最大値  $240\text{ nm/min}$  に達し、さらに  $F_H$  を  $5.0\text{ slm}$  まで増加させるとエッチングレートは  $215\text{ nm/min}$  まで緩やかに低下した。一方、SiO<sub>2</sub> のエッチングレートは  $F_H = 2.5\text{ slm}$  で最大値  $940\text{ nm/min}$  に達し、さらに  $F_H$  を  $5.0\text{ slm}$  まで増加させるとエッチングレートは  $550\text{ nm/min}$  まで低下した。本プラズマによる SiN<sub>x</sub> のエッチングレートは SiO<sub>2</sub> に比べて低く、SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> で表したエッチング選択性は  $0.3\text{--}0.4$  となり、従来のフッ素系プラズマを用いたドライエッチングでは  $1$  以上[5.13–5.16]となるのとは対照的な結果が得られた。図 5.3 に、DF にて  $F_H = 5.0\text{ slm}$  ならびに IF の条件で SiN<sub>x</sub> 薄膜上に生成したプラズマの OES を示す。図より、バルマー系列 ( $656\text{ nm}$  の H $\alpha$  線と  $486\text{ nm}$  の H $\beta$  線) の発光線と励起 H<sub>2</sub> 分子に由来する  $250\text{--}600\text{ nm}$  の連続発光帯[5.17]の全波長域の発光強度が、水素導入を DF とすることにより低下することが分かる。これは、高い水素流速のためより多くのプラズマ中生成電子や原子状水素がプラズマ外に排除されるためである。一方、図 5.2 において、 $F_H$  が  $0\text{ slm}$  から  $2.5\text{ slm}$  (SiO<sub>2</sub>) ならびに  $0\text{ slm}$  から  $1.5\text{ slm}$  (SiN<sub>x</sub>) へ増加する領域では、 $F_H$  の増加に伴いエッチングレートは増加していることが分かる。この  $F_H$  の増加に伴うエッチングレートの増加

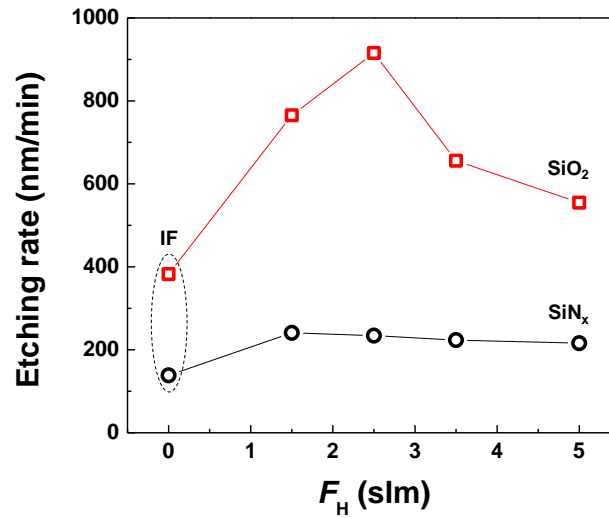


図 5.2 SiO<sub>2</sub> ならびに SiN<sub>x</sub> 薄膜エッチングレートの  $F_H$  依存性：  $F_H > 0$  slm においてガスは Direct Flow (DF) により導入した。一方、IF における電極近傍のガス流れは無視できるものと考え、 $F_H = 0$  slm には IF における結果をプロットしている。（ $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu\text{W}} = 150$  W）

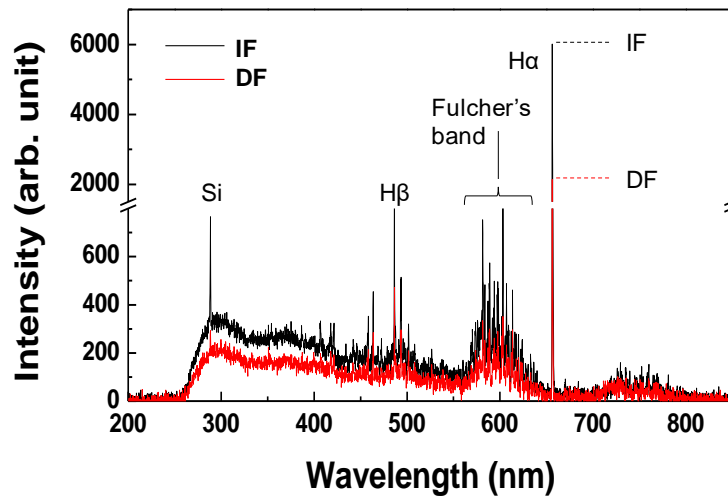


図 5.3 Indirect Flow (IF)、ならびに Direct Flow (DF) において SiN<sub>x</sub> 薄膜上に生成した水素プラズマの発光分光スペクトル：DF での実験において、 $F_H = 5.0$  slm である。（ $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu\text{W}} = 150$  W）

は、エッチング生成物のプラズマ中滞在時間が減少し、生成物の試料への再堆積が低減されるためと考えられる。以上より、SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> エッチングにおける最適ガス流量は、Si の際と



同様に、反応生成物の再堆積の抑制とプラズマ活性種の排除という背反する効果のバランスにより定まることが分かった。

## 5.4 エッチング後 $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ 膜表面の特性

### 5.4.1 表面粗さ

図 5.4 に、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu\text{W}} = 75\text{ W}$ 、DF の条件の下、 $F_H = 5.0\text{ slm}$  にて生成したプラズマを用いて 30 s エッチングした両試料の AFM 像を示す。両薄膜は、本条件でのエッチングにより完全に排除されることなく、Si 基板上に残存していることを確認している。

図 5.4(a)と 5.4(b)は、それぞれエッチング前の  $\text{SiO}_2$  および  $\text{SiN}_x$  表面の、図 5.4(c)と 5.4(d)は、それぞれエッチング後の  $\text{SiO}_2$  と  $\text{SiN}_x$  表面の像である。図 5.4(a)および 5.4(b)に示す通り、エッチング前の  $\text{SiO}_2$  ならびに  $\text{SiN}_x$  薄膜は非常に滑らかであることが分かる。エッチング前の  $\text{SiO}_2$  と  $\text{SiN}_x$  の二乗平均平方根粗さは、それぞれ 0.97 と 0.78 nm であった。一方、エッチング後の  $\text{SiO}_2$  表面には、図 5.4(c)に示す通り幅が約 200 nm、高さが約 6 nm の多数の微小凹凸が多数出現している様子が確認できる。また、エッチング後の  $\text{SiN}_x$  表面には、数個の微小凹凸は確認されたものの  $\text{SiO}_2$  ほど顕著でないことが分かる。ここで、図 5.4(a)–(d)に

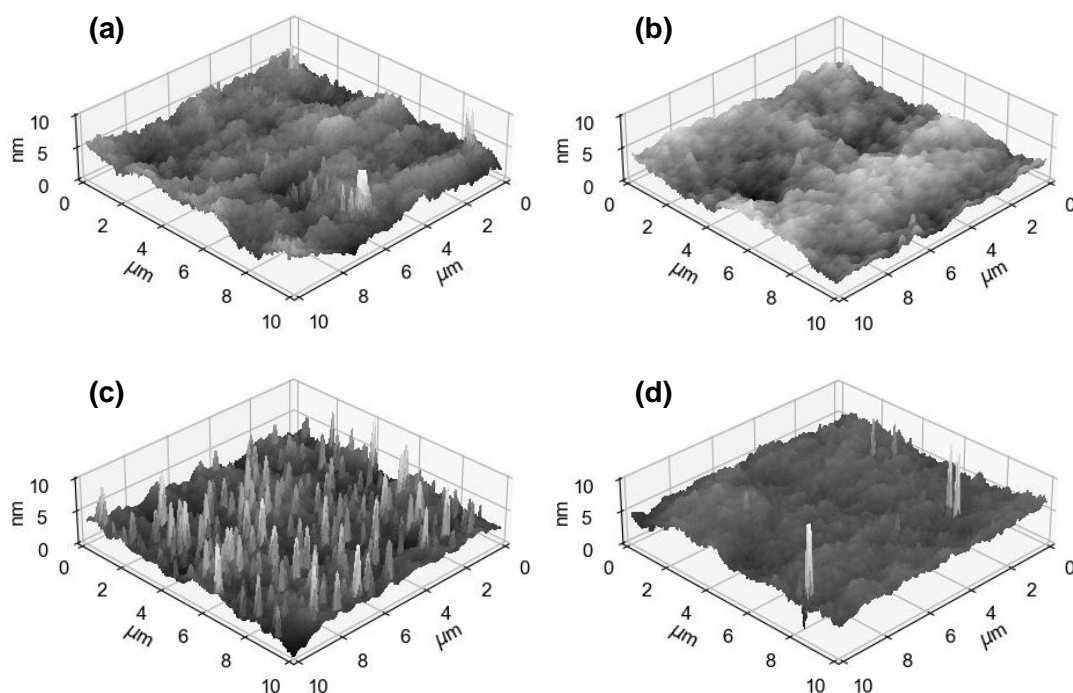


図 5.4 エッチング前後の試料表面 AFM 像：(a)と(b)はそれぞれエッチング前の  $\text{SiO}_2$  ならびに  $\text{SiN}_x$ 、(c)と(d)はそれぞれエッチング後の  $\text{SiO}_2$  と  $\text{SiN}_x$  薄膜の像である。エッチング時間は 30 s であり、ガス導入方式は Direct Flow (DF) である。 $(T_s = 200^\circ\text{C}$ 、 $W_{\mu\text{W}} = 150\text{ W}$ 、 $F_H = 5.0\text{ slm})$

示す試料表面の XPS 分析では、金属に起因するピークは確認されず、有機汚染由来の C 1s ピーク以外に目立った不純物は検出されておらず、さらに図 5.4(c)と 5.4(d)の試料表面の C 1s ピーク強度は互いに等しかった。このことから、図 5.4 で確認された微小凹凸は、有機物や金属などによる試料汚染が原因でなくエッチング生成物の再堆積、もしくは各の膜密度の不均一性に起因するものと考えられる。さらに、SiO<sub>2</sub> と SiN<sub>x</sub> のエッチング後表面粗さは、各膜からの SiH<sub>x</sub> の生成レートの違い等にも影響を受けると考えられる。

### 5.4.2 化学組成

図 5.5 は、図 5.4(a)および図 5.4(c)に示したエッチング前後の SiO<sub>2</sub> の XPS Si 2p スペクトルである。図 5.5 に示す通り、エッチング前後のスペクトルは、それぞれ一組のピークで良くフィッティングされていることが分かる。図 5.5 より、プラズマ処理によりピーク位置が 103.3 eV から 103.0 eV までシフトしたことが分かる。この結合エネルギーの低エネルギーシフトは、膜中の Si 原子が還元されたことを示唆している[5.18–5.20]。ここで SiO<sub>2</sub> における O 1s スペクトルは、試料表面に吸着した水分子や有機物に影響を受けていると予想されたため、詳細な解析を省略した。

一方、図 5.6(a)および図 5.6(b)は、図 5.4(b)および図 5.4(d)に示したエッチング前後の SiN<sub>x</sub> の Si 2p スペクトルと N 1s スペクトルである。図 5.6 に示す様に、SiN<sub>x</sub> 由来の Si 2p ピークと N 1s ピークは、それぞれ複数のピークに分離されることが分かる。ここで、エッチング前後の SiN<sub>x</sub> の XPS サーベイスpektrルには、Si 2p、N 1s 以外に O 1s ピークも確認されたことから、大気により試料表面が自然酸化されていることが考えられる[5.21,5.22]。これを踏まえて考えると、図 5.6(a)において 102.9 eV に位置するピークならびに図 5.6(b)において 398.4 eV に位置するピークは、自然酸化により形成された Si(-N)<sub>1</sub>(-O)<sub>3</sub> に由来する[5.23]と考えられる。一方、図 5.6(a)中の 100.5、101.1、および 101.7 eV のピークと図 5.6(b)中の 396.6、397.0、および 397.3 eV のピークは、それぞれ Si(-Si)<sub>2</sub>(-N)<sub>2</sub>、Si(-Si)<sub>1</sub>(-N)<sub>3</sub>、ならびに Si-N<sub>4</sub> に由来している[5.23]と考えられる。表 5.1 に、図 5.6(a)で示した各ピーク面積比から計算される、各結合状態にある Si 原子の割合をまとめた。表 5.1 より、エッチングにより SiN<sub>x</sub> 中の Si(-Si)<sub>1</sub>(-N)<sub>3</sub> 結合の割合が減少し、Si(-Si)<sub>2</sub>(-N)<sub>2</sub> 結合の割合が増加することが分かる。これは、SiN<sub>x</sub> 膜中の Si 原子が水素化されると同時に、Si(-Si)<sub>1</sub>(-N)<sub>3</sub> 結合中の N 原子が水素と反応し、NH<sub>3</sub> や N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> などの揮発性分子となって膜外に放出されることを示唆している。加えて、Si 2p および N 1s のピーク面積より、SiN<sub>x</sub> 膜中の N/Si 原子比はエッチングにより 1.0 から 0.87 へ減少したことが分かった。これらより、水素による Si 原子の除去が SiN<sub>x</sub> エッチングの律速過程であることが推測される。

## 5.5 エッチング特性のプロセスパラメータ依存性

### 5.5.1 投入電力

図 5.7(a)に、各薄膜のエッチングレートの投入電力依存性を示す。エッチング条件は、T<sub>s</sub>

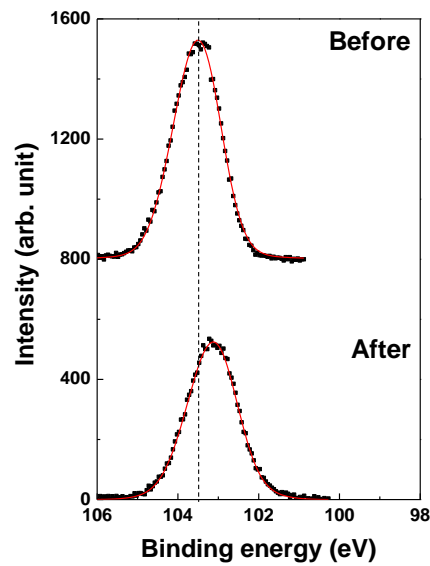


図 5.5 図 5.4(a)と(c)に示したエッチング前後の  $\text{SiO}_2$  表面の XPS Si 2p スペクトル：スペクトルは、一組の  $\text{Si } 2p_{3/2} + \text{Si } 2p_{1/2}$  ピークによりフィッティングされた。

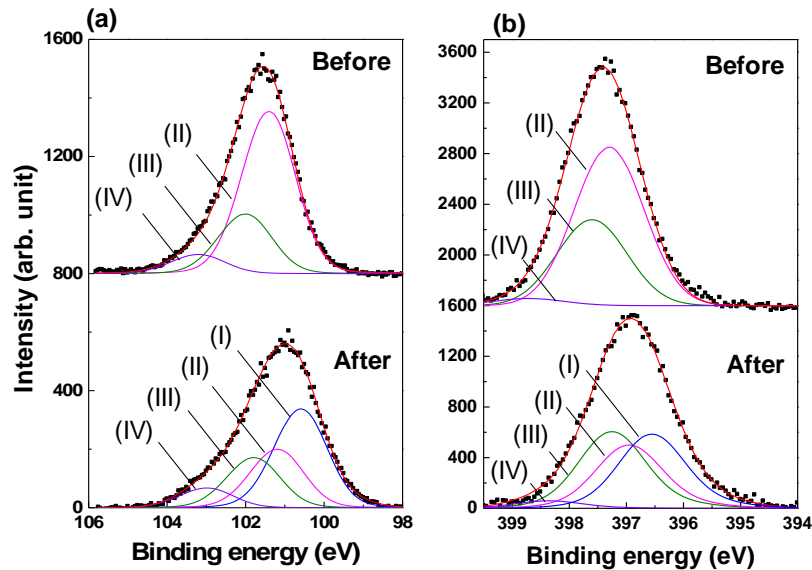


図 5.6 図 5.4(b)と(d)に示したエッチング前後の  $\text{SiN}_x$  表面の XPS スペクトル：(a)は Si 2p、および(b)は N 1s スペクトルである。スペクトルは、図中(I)–(IV)として示された、それぞれ  $\text{Si}(-\text{Si})_2(-\text{N})_2$ 、 $\text{Si}(-\text{Si})_1(-\text{N})_3$ 、 $\text{Si}-\text{N}_4$ 、ならびに  $\text{Si}(-\text{O})_3(-\text{N})_1$  に起因する複数組の  $\text{Si } 2p_{3/2} + \text{Si } 2p_{1/2}$  ピークによりフィッティングされた。

= 200°C、DF、 $F_H = 5.0$  slm である。図 5.7(a)に示す通り、投入電力が 75 W から 150 W へ 2

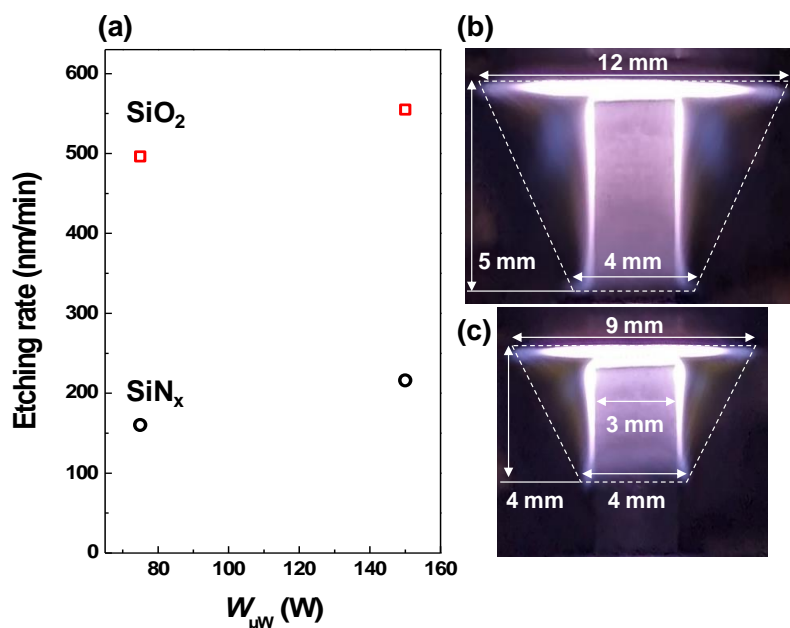
**表 5.1** エッチング前後の  $\text{SiN}_x$  薄膜における種々の結合状態にある Si 原子の組成 (単位: %).

Bond structure	$\text{Si}(-\text{Si})_2(-\text{N})_2$	$\text{Si}(-\text{Si})_1(-\text{N})_3$	$\text{Si}-\text{N}_4$	$\text{Si}(-\text{O})_3(-\text{N})_1$
Before	0	64.8	26.4	8.77
After	43.7	24.9	22.6	8.85

倍となることで、両薄膜ともにエッチングレートは僅かに増加していることが分かる。ここで、原子状水素が主要なエッチャントであると考ええると、得られるエッチングレートはプラズマ中の原子状水素密度に比例すると予想される。また、原子状水素密度は  $\text{H}_2$  一分子あたりに投入される電力に比例することから[5.24]、同一圧力条件下ではエッチングレートは  $W_{\mu\text{W}}$  に比例すると予想される。しかしながら、図 5.7(a)に示す通り、投入電力を 2 倍にしても  $\text{SiO}_2$  および  $\text{SiN}_x$  のエッチングレートは、それぞれ 1.1 倍および 1.3 倍にしかならなかった。そこで、この投入電力の増大に対しエッチングレートの増加が緩やかになった原因を考察する。図 5.7(b)と 5.7(c)に、 $W_{\mu\text{W}} = 150$  および  $75 \text{ W}$  のときのプラズマの写真を示す。電極中心軸を含む平面でのプラズマの断面形状を、図中の破線で示す様な円錐台形と想定すると、投入電力  $75 \text{ W}$ 、 $150 \text{ W}$  でのプラズマ体積は、それぞれ  $100 \text{ mm}^3$ 、 $300 \text{ mm}^3$  となり、3 倍に増加していることが分かる。このため、 $W_{\mu\text{W}}$  をプラズマ体積で割った投入電力密度は、 $W_{\mu\text{W}} = 150 \text{ W}$  において、 $75 \text{ W}$  のときの  $2/3$  倍となる。このプラズマ体積の拡大により、投入電力密度の増加が  $W_{\mu\text{W}}$  に対して緩やかな増加を示したと言える。このため、単位投入電力当りのエッチングレートを考えると、高電力は必ずしも必要でないことが分かる。

### 5.5.2 ステージ温度

図 5.8 に、 $\text{SiO}_2$  ならびに  $\text{SiN}_x$  薄膜のエッチングレートの  $T_s$  依存性を示す。エッチング条件は、 $W_{\mu\text{W}} = 75 \text{ W}$ 、 $\text{DF}$ 、 $F_{\text{H}} = 5.0 \text{ slm}$  である。図より、両薄膜において  $T_s$  の上昇に伴いエッチングレートは減少していることが分かる。ここで、 $\text{SiO}_2$  ならびに  $\text{SiN}_x$  のエッチング反応に対する見かけ上の活性化エネルギーを計算すると、それぞれ  $-28 \text{ meV}$  と  $-26 \text{ meV}$  であり、絶対値が室温程度のほぼ等しい負の値となった。水素やフッ素系のプラズマを用いた多くの先行研究では、 $\text{SiO}_2$  および  $\text{SiN}_x$  のエッチングレートは温度上昇に伴い増加することを報告している[5.6, 5.8, 5.13–5.15, 5.25]。一方、水素プラズマによる Si のエッチングでは、試料温度が  $70^\circ\text{C}$  以上のとき、Si 表面からの水素の脱離やバルク内部への拡散が熱的に活性化されることで Si 表面近傍の水素密度が低下するため、試料温度の上昇に伴いエッチングレートが減少することが知られている[5.26]。本研究における  $\text{SiO}_2$  および  $\text{SiN}_x$  のエッチングレートの温度依存性は、 $70^\circ\text{C}$  以上における Si の振舞いと似ている。XPS 解析の結果と併せると、本中圧水素プラズマによる  $\text{SiO}_2$  および  $\text{SiN}_x$  のエッチングでは、従来の低圧プラズマに比べて高エネルギーイオンの影響を受けにくく、多量に生成される中性の原子状水素[5.24]と Si との反応が支配因子であると予想される。低圧水素プラズマを用いて  $\text{SiO}_2$  のエッチン



**図 5.7**  $\text{SiO}_2$  ならびに  $\text{SiN}_x$  薄膜エッチングレート の  $W_{\mu W}$  依存性 (a) : ガス導入方式は Direct Flow (DF) である。(b)と(c)は、それぞれ  $W_{\mu W} = 150$  W および 75 W における水素プラズマの外観である。(  $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、 $F_H = 5.0$  slm)

グレートと試料温度との間に正の相関があることを報告している複数の先行研究では、20 eV まで加速された水素イオンが用いられている[5.6, 5.27, 5.28]。この様な系では、エッチャントである水素イオンが膜中へ侵入する際に、中性水素原子の様に表面吸着、熱的脱離、熱拡散などエッチングにネガティブな影響を与える熱活性化過程を経ることがない。一方、入射イオンエネルギーを 5–10 eV に抑えた  $\text{Ar}/\text{H}_2$  プラズマによる  $\text{SiO}_2$  のエッチングでは、試料温度の上昇に伴ってエッチングレートが低下することが Strass らにより報告されている[5.29]。

以上に示した通り、 $\text{SiO}_2$  のエッチングレートは、今回実施した全てのステージ温度と投入電力において  $\text{SiN}_x$  の 2 倍以上となった。この比率は、それぞれの膜中の Si–N 結合密度 (0.26 mol/cm<sup>3</sup>) と Si–O 結合密度 (0.17 mol/cm<sup>3</sup>) との比、1.5 に概ね等しい[5.30, 5.31]。また、結合密度の比から、同じ体積の膜をエッチングするとき、 $\text{SiN}_x$  の方が  $\text{SiO}_2$  に比べてより多くの原子状水素を必要とすることが分かる。したがって、 $\text{SiO}_2$  中の結合密度が  $\text{SiN}_x$  に比べて小さいことが、 $\text{SiO}_2$  のエッチングレートがより高くなった原因の一つであると考えられる。

一方、フッ素系プラズマを用いた場合は、 $\text{SiO}_2$  の結合密度が比較的小さいにもかかわらず  $\text{SiO}_2$  のエッチングレートの方が低くなる[5.13–5.15]。原子状フッ素による  $\text{SiO}_2$  および  $\text{SiN}_x$  のエッチング反応は、化学量論的に以下の式に従ってそれぞれ進行すると考えられる[5.32]。

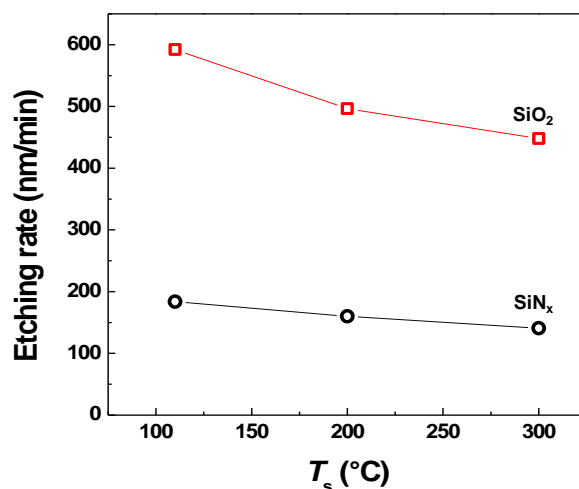


図 5.8  $\text{SiO}_2$  ならびに  $\text{SiN}_x$  薄膜エッチングレートの  $T_s$  依存性：ガス導入方式は Direct Flow (DF) である。 $(W_{\mu\text{W}} = 75 \text{ W}$ 、 $F_{\text{H}} = 5.0 \text{ slm})$



200°C における、反応式 (5.1) と (5.2) に対する Si-O および Si-N 結合 1 mol あたりのギブスエネルギー変化は、それぞれ -231 kJ/mol ならびに -388 kJ/mol である[5.33, 5.34]。後者のギブスエネルギー変化が前者に比べて大きいことが、フッ素系プラズマによる  $\text{SiN}_x$  のエッチングレートが  $\text{SiO}_2$  に比べて高くなる理由であると考えられる。

一方、原子状水素によるエッチング反応は、化学量論的に以下の反応式に従って進行すると考えられる。



ここで、熱力学の観点から、膜中の酸素や窒素は  $\text{O}_2$  や  $\text{N}_2$  ではなく、それぞれ  $\text{H}_2\text{O}$  ならびに  $\text{NH}_3$  の形で除去されると考えられる。200°C における、反応式(5.3)および(5.4)に対する結合 1 mol あたりのギブスエネルギー変化は、それぞれ -272 kJ/mol と -317 kJ/mol であり[5.33, 5.34]、200°C において反応は自発的に進行する。ここで、原子状水素における反応系においても F 原子の時と同様に  $\text{SiN}_x$  の方が  $\text{SiO}_2$  に比べてギブスエネルギー変化が負の大きな値となっている。しかしながら、原子状水素の反応系で得られたギブスエネルギー変化の差は、原子状フッ素の場合に比べて小さい。このことから、水素プラズマを用いた場合は、 $\text{SiN}_x$  や



SiO<sub>2</sub> 膜に対して、反応により生じるエネルギーの差が小さいため、結合密度の違いがより顕著に現れ、フッ素系プラズマとは異なるエッチング特性を示したと予測される。

ここで、実際には、水素プラズマによるエッチング現象は、SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub> 膜表面への水素原子の吸着、膜中への水素原子の拡散、膜中や膜表面の結合の切断など様々な素過程を経るため、マクロな熱力学的な考察のみならず、これら素過程に関する詳細な知見が必要である。例えば、SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub> 膜中の水素拡散を扱った先行研究は存在するものの[5.35–5.39]、1000 K 以上の比較的高温域での知見に限定されている。このため、SiO<sub>2</sub> や SiN<sub>x</sub> のエッチング挙動についての理解を深めるには、SiO<sub>2</sub> ならびに SiN<sub>x</sub> 膜表面への水素原子の吸着挙動、比較的低温域における水素原子の拡散挙動、さらには水素原子による結合切断過程など、SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub> と水素原子の反応系における様々なパラメータを、第一原理シミュレーション等を利用して今後明らかにしていく必要がある。

## 5.6 結言

本章では、水素プラズマによる SiO<sub>2</sub> ならびに SiN<sub>x</sub> の高速エッチング、さらには各膜のエッチング挙動の解明を目的として、様々な水素ガス流量、エッチング温度、ならびに投入電力で生成される狭ギャップ水素プラズマにより SiO<sub>2</sub> および SiN<sub>x</sub> のエッチングを行い、得られるエッチング特性を調査した。その結果、SiO<sub>2</sub> ならびに SiN<sub>x</sub> に対して、それぞれ 940 および 240 nm/min と、従来の水素プラズマに対して、それぞれ 11 倍、40 倍となる非常に高いエッチングレートを達成した。また、エッチングレートを高めるためには、プラズマ密度が過度に低下しない範囲でガス流量を増加させ、エッチング生成物の再堆積を抑える必要があることが明らかとなった。エッチング後の SiO<sub>2</sub> 表面には、微小凹凸（高さ 6 nm かつ幅 200 nm）が多数観察されるが、エッチング後の SiN<sub>x</sub> 表面は、比較的平滑であった。エッチング後 SiN<sub>x</sub> 表面は Si の組成がリッチとなっていることが XPS 分析から明らかとなり、本プラズマによるエッチングでは、N 原子の水素化エッチングではなく Si 原子の水素化エッチングが律速過程となっていることが示唆された。SiO<sub>2</sub> と SiN<sub>x</sub> のエッチングレートは、投入電力の増加に対して緩やかに増加し、試料のステージ温度の上昇に対しては緩やかに低下することが分かった。また、投入電力の高電力化は、プラズマ加熱とプラズマ体積の拡大を誘発するため、現状の装置では単位電力当りのエッチング効率を低下させることが分かった。SiO<sub>2</sub> と SiN<sub>x</sub> の水素プラズマエッチングにおける見かけの活性化エネルギーは、それぞれ -28 meV と -26 meV であった。XPS の表面組成、ならびに得られた温度依存性から、本中圧水素プラズマでは、従来の低圧プラズマのような水素イオンの挙動に支配されず、中性水素原子の吸着、拡散等の挙動が支配的となっていることが示唆された。一般的なフッ素系プラズマで見られるエッチング挙動とは異なり、本プラズマによる SiN<sub>x</sub> のエッチングレートは SiO<sub>2</sub> に比べて小さく、SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> で定義されるエッチングレート選択比は 0.3–0.4 であった。エッチング反応の活性化エネルギーが十分低いと考えると、エッチングレートの差は、



それぞれの膜中の結合密度の違いによるものと考えられる。今後は、エッチング挙動の定量的な考察に向け、原子状水素気体中に曝露される  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$  膜表面の水素原子被覆率、低温域における水素原子の  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$  膜中への拡散、各結合の水素による開裂など、様々な物理化学的パラメータを実験、理論の両面で明らかにする必要がある。

## 参考文献

- [5.1] Bliznetsov V, Lin H M, Zhang Y J and Johnson D 2015 Deep SiO<sub>2</sub> etching with Al and AlN masks for MEMS devices *J. Micromechanics Microengineering* **25** 087002
- [5.2] Bliznetsov V, Li B, Lee J W and Lin H 2017 MEMS Industry-Worth Etching to Fabricate Tapered Structures in SiO<sub>2</sub> *J. Microelectromechanical Syst.* **26** 1400–7
- [5.3] Li Y X, Wolffenbuttel M R, French P J, Laros M, Sarro P M and Wolffenbuttel R F 1994 Reactive ion etching (RIE) techniques for micromachining applications *Sens. Actuators Phys.* **41** 317–23
- [5.4] de Almeida F R, Yamamoto R K and Maciel H S 1993 Reactive ion etching of PECVD silicon nitride in SF<sub>6</sub> plasma *J. Nucl. Mater.* **200** 371–4
- [5.5] Zhou Y, Li H, Jung J-E, Nam S K and Donnelly V M 2022 Effects of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> plasma treatments of quartz surfaces exposed to H<sub>2</sub> plasmas *J. Vac. Sci. Technol. A* **40** 053002
- [5.6] Peña O, Muhl S, López W, Rodríguez-Fernández L and Ruvalcaba-Sil J L 2010 Hydrogen plasma etching of silicon dioxide in a hollow cathode system *Thin Solid Films* **518** 3156–9
- [5.7] Krumpolec R, Čech J, Jurmanová J, Ďurina P and Černák M 2017 Atmospheric pressure plasma etching of silicon dioxide using diffuse coplanar surface barrier discharge generated in pure hydrogen *Surf. Coat. Technol.* **309** 301–8
- [5.8] Yurov V Y, Bolshakov A P, Altakhov A S, Fedorova I A, Zavedeev E V, Popovich A F and Ralchenko V G 2022 Hydrogen microwave plasma etching of silicon dioxide at high temperatures with in situ low-coherence interferometry control *Vacuum* **199**
- [5.9] Chang R P H, Chang C C and Darack S 1982 HYDROGEN PLASMA ETCHING OF SEMICONDUCTORS AND THEIR OXIDES. *J. Vac. Sci. Technol.* **20** 45–50
- [5.10] Kniffler N, Pflueger A, Schulz T, Sommer S and Schroeder B 2011 Hydrogen etching of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers with plasma assisted hot wire CVD *Thin Solid Films* **519** 4582–4
- [5.11] Doniach S and Šunjić M 1970 Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals *J. Phys. C Solid State Phys.* **3** 285
- [5.12] Moulder J F and Chastain J 1992 *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data* (Eden Prairie, Minn: Perkin-Elmer Corporation)

- [5.13] Hwang J Y, Kim D J, Lee N-E, Jang Y C and Bae G H 2007 Chemical dry etching of silicon nitride in F<sub>2</sub>/Ar remote plasmas *Surf. Coat. Technol.* **201** 4922–5
- [5.14] Kang S C, Kim D J, Hwang J Y, Yun Y B, Lee N-E, Jang Y C and Bae G H 2007 Chemical dry etching of silicon oxide in F<sub>2</sub>/Ar remote plasmas *Thin Solid Films* **515** 4945–9
- [5.15] Lee W O, Kim K H, Kim D S, Ji Y J, Kang J E, Tak H W, Park J W, Song H D, Kim K S, Cho B O, Kim Y L and Yeom G Y 2022 Selective etching of silicon nitride over silicon oxide using ClF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> remote plasma *Sci. Rep.* **12** 5703
- [5.16] Kastenmeier B E E, Matsuo P J and Oehrlein G S 1999 Highly selective etching of silicon nitride over silicon and silicon dioxide *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **17** 3179–84
- [5.17] Fantz U, Schalk B and Behringer K 2000 Calculation and interpretation of the continuum radiation of hydrogen molecules *New J. Phys.* **2** 7
- [5.18] Alfonsetti R, Lozzi L, Passacantando M, Picozzi P and Santucci S 1993 XPS studies on SiO<sub>x</sub> thin films *Appl. Surf. Sci.* **70–71** 222–5
- [5.19] Kärcher R, Ley L and Johnson R L 1984 Electronic structure of hydrogenated and unhydrogenated amorphous SiN<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 1.6): A photoemission study *Phys. Rev. B* **30** 1896–910
- [5.20] Hasegawa S, He L, Inokuma T and Kurata Y 1992 Analysis of photoemission in amorphous SiO<sub>x</sub> and SiN<sub>x</sub> alloys in terms of a charge-transfer model *Phys. Rev. B* **46** 12478–84
- [5.21] Kazuta M, So N, Kasamura H and Kudo M 1992 Quantitative XPS Analysis of SiN<sub>x</sub>(:H) Films Using Simple Methods without Sputtering *Surf. Interface Anal.* **19** 222–6
- [5.22] Zhang C, Wu M, Wang P, Jian M, Zhang J and Yang L 2021 Stability of SiN<sub>x</sub> Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition at Low Temperature *Nanomaterials* **11** 3363
- [5.23] Cova P, Poulin S, Grenier O and Masut R A 2005 A method for the analysis of multiphase bonding structures in amorphous SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films *J. Appl. Phys.* **97** 073518
- [5.24] Yamada T, Ohmi H, Kakiuchi H and Yasutake K 2016 Hydrogen atom density in narrow-gap microwave hydrogen plasma determined by calorimetry *J. Appl. Phys.* **119** 063301
- [5.25] Altmannshofer S, Eisele I and Gschwandtner A 2016 Hydrogen microwave plasma treatment of Si and SiO<sub>2</sub> *Surf. Coat. Technol.* **304** 359–63
- [5.26] Yamada T, Ohmi H, Okamoto K, Kakiuchi H and Yasutake K 2012 Effects of Surface

Temperature on High-Rate Etching of Silicon by Narrow-Gap Microwave Hydrogen Plasma *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** 10NA09

[5.27] Ishii M, Nakashima K, Tajima I and Yamamoto M 1992 Investigation of Hydrogen Plasma Etched Si Surfaces *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 4422

[5.28] Qin S, Bernstein J D and Chan C 1996 Hydrogen Etching for Semiconductor Materials in Plasma Doping Experiments *J. Electron. Mater.* **25** 507–11

[5.29] Strass A, Hansch W, Bieringer P, Neubecker A, Kaesen F, Fischer A and Eisele I 1997 Etching characteristics of Si and SiO<sub>2</sub> with a low energy argon/hydrogen d.c. plasma source *Surf. Coat. Technol.* **97** 158–62

[5.30] Lide D R, Baysinger G, Chemistry S, Berger L I, Goldberg R N and Kehiaian H V 2004 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (New York: CRC)

[5.31] Markwitz A, Baumann H, Krimmel E F, Bethge K and Misaelides P 1993 Characterisation of thin sputtered silicon nitride films by NRA, ERDA, RBS and SEM *Fresenius J. Anal. Chem.* **346** 177–80

[5.32] Mogab C J, Adams A C and Flamm D L 1978 Plasma etching of Si and SiO<sub>2</sub>—The effect of oxygen additions to CF<sub>4</sub> plasmas *J. Appl. Phys.* **49** 3796–803

[5.33] Manion J A, Huie R E, Levin R D, Burgess Jr. D R, Orkin V L, Tsang W, McGivern W S, Hudgens J W, Knyazev V D, Atkinson D B, Chai E, Tereza A M, Lin C-Y, Allison T C, Mallard W G, Westley F, Herron J T, Hampson R F and Frizzell D H NIST Chemical Kinetics Database *NIST Standard Reference Database* vol 17 (Gaithersburg MD: National Institute of Standards and Technology)

[5.34] Chase M W 1998 *NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition* (American Institute of Physics)

[5.35] Helms C R and Poindexter E H 1994 The silicon-silicon-dioxide system: Its microstructure and imperfections *Rep. Prog. Phys.* **57** 791

[5.36] Lee R W, Frank R C and Swets D E 1962 Diffusion of Hydrogen and Deuterium in Fused Quartz *J. Chem. Phys.* **36** 1062–71

[5.37] Fishbein B J, Watt J T and Plummer J D 1987 Time Resolved Annealing of Interface Traps in Polysilicon Gate Metal-Oxide-Silicon Capacitors *J. Electrochem. Soc.* **134** 674

- [5.38] Perkins W G and Begeal D R 2003 Diffusion and Permeation of He, Ne, Ar, Kr, and D<sub>2</sub> through Silicon Oxide Thin Films *J. Chem. Phys.* **54** 1683–94
- [5.39] Arnoldbik W M, Marée C H M, Maas A J H, van den Boogaard M J, Habraken F H P M and Kuiper A E T 1993 Dynamic behavior of hydrogen in silicon nitride and oxynitride films made by low-pressure chemical vapor deposition *Phys. Rev. B* **48** 5444–56

## 第6章 総括

本論文では、持続可能な人類社会を目指し、環境負荷の小さい光電子デバイスの高性能化に向けた Si ウエハ高機能化プロセスの開発を行った。具体的には、廉価・無毒な水素ガスをベースガスとする比較的低温かつ高密度な狭ギャップマイクロ波プラズマを中圧域で生成し、これを利用して (I) Si ウエハの超薄化、(II) Si ウエハの金属汚染に対する耐性化、(III) Si ウエハの光無反射化、さらには (IV) Si ウエハ上の窒化膜・酸化膜の除去ならびに成形を実現可能とするプロセスの開発に取り組んだ。(I) のプロセスは情報処理 LSI デバイスの高密度実装と高速動作を、(II) のプロセスは高密度 3D 実装される極薄チップの長寿命化と高信頼性を、(III) のプロセスは太陽電池やイメージセンサーの光電子デバイスの高性能化を、また (IV) のプロセスは Si 上のデバイス/マスク用絶縁膜の任意成形を実現する。以下に本研究で得られた各章での成果について以下に列記する。

第1章では、現在行われている Si ならびに Si 酸化膜/窒化膜の加工法を、例を挙げて説明し、それぞれが持つメリット、デメリットをまとめた。また現在用いられている水素プラズマによる Si ウエハ加工法について、改善すべき性能等を俯瞰した。これらの技術レビューにつづき、本研究の意義をまとめた。

第2章では、次世代 3D LSI 用極薄 Si ウエハの作製に向け Si の高速薄化加工を検討した。様々なプロセスパラメータが Si エッチング特性に与える影響を調査した結果、以下に列挙する結論を得た。

- 1) 本加工法では、試料温度を室温程度、かつ試料表面近傍に高流量のガスを直接噴射することで、低圧水素プラズマの約 40 倍となる  $10\text{--}20\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$  の高いエッチングレートが達成され、低圧フッ素系プラズマと比較しても遜色のないレートが得られた。
- 2) 本加工法により無歪み・無欠陥な Si 薄化が可能であり、機械的研削加工直後のウエハ適用した場合、加工変質層や残留応力の除去などが可能である。
- 3) 水素中の水分濃度により得られる加工表面形態に変化が生じ、ある程度の水分の存在が加工速度の維持と広い面積での鏡面加工の実現に必要である。
- 4) 水素中に含有される  $\text{SiH}_4$  濃度については、濃度 0.2% においても Si の加工が可能であるが、エッチングレートの低下と Si パーティクルの夥しい発生に繋がる。
- 5) 本加工法により、熱応力等によるウエハの破損を生じることなく厚さ  $10\text{ }\mu\text{m}$  の極薄ウエハを作製可能である。

6) 本加工法は、試料を走査することで、面積の拡大が可能であることを実証した。

第 3 章では、薄化後 Si ウエハに向けた高密度水素誘起欠陥からなる極薄ゲッタリング層の形成を検討した。プロセスパラメータが欠陥生成挙動に与える影響を調査した結果、以下に列挙する結論を得た。

- 1) 水素プラズマによる表面欠陥層の形成には、水素ガスを反応容器中に溜め込んだ閉鎖反応系の採用と、エッチング抑止のため大気微量導入が重要である。
- 2) 室温から 350°C まで生成欠陥密度は試料温度の上昇と共に増大するが、試料の過剰な昇温は、水素の脱離、拡散、およびバルクからの放出が促進されるため、Si 中欠陥密度を減少させる。一方、欠陥層深さは、拡散過程の活性化により 350°C 以上では急激に増加する。
- 3) 投入電力が 150 W 以下では生成欠陥密度は電力と共に増加するが、過剰な投入電力の場合、プラズマによる試料表面の過熱が生じ欠陥密度を減少させる。
- 4) 低い試料温度と大きな瞬間投入電力を両立するパルス変調プラズマの採用により、厚さ 410 nm 以下の高密度欠陥層の形成が可能となる。
- 5) パルス変調プラズマにより得られた水素プラズマ誘起欠陥層は、集積回路に対する主要な汚染元素である銅に対して優れたゲッタリング性能を発揮する。

第 4 章では、第 3 章の研究を進める中で発見した Si 表面ナノコーン構造に着目し、この水素プラズマによる特異な構造形成現象を光無反射 Si 表面の創成プロセスとして利用することを目指し、その加工機構の解明とプロセス条件の確立を試みた。その結果得られた結論を以下にまとめる。

- 1) 気相中イオンの衝突が頻繁に生じる数 kPa から数十 kPa の高圧雰囲気にも拘わらず、異方性のイオン入射がナノコーン構造の形成に重要である。
- 2) マイクロ波励起狭ギャップ中圧水素プラズマは、 $3 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$  以上の高い電子密度と 3-4 eV 程度の電子温度を有し、これにより 20  $\mu\text{m}$  程度の非常に薄いシースが形成される。
- 3) イオンの平均自由行程が 18  $\mu\text{m}$  程度であることから、1 回程度の  $\text{H}_2$  分子との衝突回数でイオンはシースを通過し、Si 表面に入射できる。
- 4) 中圧域水素プラズマでは、入射イオンの角度広がりや抑制しやすいイオン ( $\text{H}_3^+$ ) / 分子質量 ( $\text{H}_2$ ) 比が 1 以上となる反応系であり、異方性加工が容易となる。これにより、フッ素系プラズマに比べて中圧域での異方性加工が生じやすいと言える。
- 5) 水素プラズマへ極微量添加した空気は、Si 表面に酸化膜を形成することでナノコーン構造の形成に寄与する。また、従来のフッ素系 RIE とは異なり、酸素だけではなく窒素の同時添加も高アスペクト比ナノコーン構造の形成に重要である。
- 6) 中圧域水素プラズマへの極微量酸素添加は、プラズマ中の原子状水素密度を高める効果がある。これは、エッチング抑制による水素原子の抑制に依らず、気相中での新たな原子状水素生成パスの形成、もしくは酸素による基板や電極表面の原子



状水素再結合サイトの不活性化等が原因と考えられる。

- 7) 試料温度を $-10$  から  $200^{\circ}\text{C}$  の範囲で変化させることで、ナノコーン構造の高さを数百 nm から  $4\text{ }\mu\text{m}$  程度の範囲で制御可能である。
- 8) 大気と同じ、20:80 の組成の酸素:窒素混合ガスを、水素ガスに 0.25% の濃度で添加することで、 $380\text{--}830\text{ nm}$  の広い波長範囲で 0.5% 以下の非常に低い光反射率を呈する Si 表面の作製に成功した。
- 9) 本加工法を Ge に適用した場合、少なくとも、波長  $400\text{ nm}$  付近の光に対して反射率を 1% 程度にまで低減可能である。広波長域光で無反射特性を有する black Ge 表面の作製に向け、Ge 独自のプロセスパラメータの最適化が必須である。

第5章では、Si 酸化膜/窒化膜の成形技術の開発に向け、これらの高速エッチングを検討した。また、水素プラズマによるこれらの膜のエッチング特性を比較した。その結果、以下に示す結論を得た。

- 1) 狭ギャップ中圧域水素プラズマでは、Si 酸化膜と窒化膜のエッチングレートは  $940\text{ nm/min}$  ならびに  $240\text{ nm/min}$  であり、従来の水素プラズマに比べ、それぞれ 11 倍および 40 倍となる。
- 2) エッチングレートを高めるためには、プラズマ密度が過度に低下しない範囲でプラズマへのガス流量を増加させ、エッチング生成物の再堆積を抑える必要がある。
- 3) エッチング後の酸化膜表面には、高さ  $6\text{ nm}$ 、幅  $200\text{ nm}$  程度の微小凹凸構造が多数形成される。一方、エッチング後の窒化膜表面は比較的平滑である。
- 4) XPS 分析の結果から、水素プラズマエッチングでは、N 原子の水素化エッチングではなく、Si 原子の水素化エッチングが律速過程となっていることが示唆される。
- 5) Si 酸化膜ならびに窒化膜のエッチングレートは、 $110^{\circ}\text{C}$  から  $300^{\circ}\text{C}$  までステージ温度を増加させることで緩やかに減少する。4) ならびにエッチングレートの温度依存性から、本プラズマでは、従来の低圧プラズマの様な水素イオン入射挙動ではなく、中性 H 原子の吸着、拡散等の挙動が支配的であることが示唆される。
- 6) 一般的なフッ素系プラズマエッチングとは対照的に、本プラズマによる Si 窒化膜のエッチングレートは Si 酸化膜に比べて小さく、Si 窒化膜/酸化膜で定義されるエッチングレート選択比は 0.3–0.4 である。

以上の通り、独自の高密度水素プラズマによる Si 系材料の高機能化プロセスを実現した。加えて、異方性加工が困難な高プロセス圧力の環境下において出現するナノコーン構造の創成原理を、イオンの運動論的考察に基づき解明した。

本研究で得られた成果は、人類社会の持続可能な社会発展に資することを目的に、今後あらゆる地域において入手が可能となることが予想される、廉価・無毒な水素のみを用いた低環境負荷な Si 系材料加工法の可能性を世界に先駆け実証したものであり、本成果を足掛かりとして実用化に向けさらなる発展と改善が期待される。

## 付録 A 衝突性シースにおけるイオン運動量の漸化式の導出

本付録では、式(4.14)の導出を行う。以下、ベクトル  $\mathbf{X}$  の  $x$ 、 $y$ 、ならびに  $z$  成分をそれぞれ  $X^x$ 、 $X^y$ 、ならびに  $X^z$  で表すこととし、 $|\mathbf{X}^\perp| = \sqrt{(X^x)^2 + (X^y)^2}$  とする。シース内電界が  $z$  軸方向にのみ作用すると仮定していることから、以下の漸化式が成立する。

$$|\mathbf{Q}_N| = f_{N+1} |\mathbf{P}_N|, \quad (\text{A.1a})$$

$$Q_N^{x,y} = P_{N+1}^{x,y}, \quad (\text{A.1b})$$

ならびに、

$$Q_N^z = f_{N+1} \left( -|\mathbf{P}_N^\perp| \sin \theta_N \cos \varphi_N + P_N^z \cos \theta_N \right). \quad (\text{A.1c})$$

連式(A.1a)–(A.1c)より、次の漸化式が導かれる。

$$\begin{aligned} |\mathbf{P}_N|^2 &= (P_N^x)^2 + (P_N^y)^2 + (P_N^z)^2 \\ &= (Q_{N-1}^x)^2 + (Q_{N-1}^y)^2 + (P_N^z)^2 \\ &= f_N^2 |\mathbf{P}_{N-1}|^2 - (Q_{N-1}^z)^2 + (P_N^z)^2 \\ &= f_N^2 |\mathbf{P}_{N-1}|^2 + (P_N^z)^2 - f_N^2 \left\{ \left| \mathbf{P}_{N-1}^\perp \right|^2 \sin^2 \theta_N \cos^2 \varphi_N + (P_{N-1}^z)^2 \cos^2 \theta_N \right. \\ &\quad \left. - 2 P_{N-1}^z \left| \mathbf{P}_{N-1}^\perp \right| \sin \theta_N \cos \theta_N \cos \varphi_N \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

次に、 $\text{H}_3^+$ イオン全体の集団的振舞いを調べるため、式(A.2)の期待値を計算する。量  $Y_N$  の期待値は  $\langle Y_N \rangle = \iiint_{D^3} F(\mathbf{P}_{N-1}) d^3 \mathbf{P}_{N-1} \iint_{D^2} \frac{d\sigma}{d\Omega} (|\mathbf{P}_{N-1}|, \theta_N, \varphi_N) \Sigma(|\mathbf{P}_{N-1}|) \sin \theta_N d\theta_N d\varphi_N Y_N$  である。ここで、 $F(\mathbf{P}_{N-1})$ 、 $\frac{d\sigma}{d\Omega} (|\mathbf{P}_{N-1}|, \theta_N, \varphi_N)$ 、および  $\Sigma(|\mathbf{P}_{N-1}|)$  は、それぞれ  $\mathbf{P}_{N-1}$  の確率密度関数、微分散乱断面積、および散乱断面積であり、 $D^3 = \{(P^x, P^y, P^z) | -\infty < P^x, y, z < \infty\}$ 、 $D^2 = \{\theta_N | 0 \leq \theta_N \leq \pi\} \times \{\varphi_N | 0 \leq \varphi_N \leq 2\pi\}$  である。 $\text{H}_2$  分子結合軸の方位が無秩序であるため  $\frac{d\sigma}{d\Omega} (\theta_N, \varphi_N)$  は  $\varphi_N$  に依存しないこと、また、 $\int d\varphi_N \cos \varphi_N = 0$ 、ならびに  $\int d\varphi_N \cos^2 \varphi_N = 1/2$  であることから、式(A.2)の期待値は次の通り計算される。

$$\langle |\mathbf{P}_N|^2 \rangle = \langle f_N^2 |\mathbf{P}_{N-1}|^2 \rangle + \langle (P_N^z)^2 \rangle - \langle f_N^2 \left\{ \frac{1}{2} \left| \mathbf{P}_{N-1}^\perp \right|^2 \sin^2 \theta_N + (P_{N-1}^z)^2 \cos^2 \theta_N \right\} \rangle. \quad (\text{A.3})$$

ここで、式(A.3)の右辺を変形するため、 $\text{H}_2\text{-H}_3^+$ 衝突モデルとして Variable Soft Sphere (VSS) モデルを想定する[A.1]。VSS モデルは、既存の衝突モデルである Variable Hard Sphere モデルを、気体の拡散係数や粘性等の物性をより良く再現できるよう拡張したモデルである。VSS モデルでは、衝突径数  $b$  と散乱角  $\zeta_N$  との間に以下の関係が仮定される。

$$b = d \cos^\alpha(\zeta_N/2). \quad (\text{A.4})$$

ここで、 $d$  は衝突する二粒子の最近接距離であり、入射粒子の運動量  $|\mathbf{P}_{N-1}|$  に依存する。また、 $\Sigma(|\mathbf{P}_{N-1}|) = \pi d^2$  である。 $\alpha$  は、粒子間ポテンシャル曲線が逆冪乗則 ( $U = k/r^\nu$ ) に従うとすると、ポテンシャル曲線の指数部  $\nu$  にのみ依存する定数となる。現在のところ、 $\text{H}_2\text{-H}_3^+$ 間ポテンシャル曲線を調べた研究はなく、それが逆冪乗則に従うかどうかは定かでない。しかしながら、ポテンシャル曲線が逆冪乗則に従う二粒子の運動量移行断面積（拡散断面積）が入射粒子エネルギーに対する逆冪乗則に従うこと[A.1]、加えて、入射粒子エネルギーが $\sim 20$  eV 以下のときの  $\text{H}_2\text{-H}_3^+$ の運動量移行断面積が逆冪乗則に従うこと[A.2, A.3]から、 $\text{H}_2\text{-H}_3^+$ 間に逆冪乗則ポテンシャル曲線を仮定するのは妥当と考えられる。式(A.4)、ならびに微分散乱断面積と衝突径数の関係  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b db}{\sin \theta_N d\theta_N}$  によると、式(A.3)における  $b$  についての積分は

$$\int \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta_N) / \Sigma \sin \theta_N d\theta_N = \int b db / (\pi d^2) = \int \cos^\alpha(\zeta_N/2) d(\cos^\alpha(\zeta_N/2)) / \pi \text{ となり、} |\mathbf{P}_{N-1}| \text{ に依存しない。}$$

したがって、 $|\mathbf{P}_{N-1}|$  と  $b$  即ち  $\zeta_N$  についての期待値は互いに分離することができ、式(A.3)は以下のとおり式(4.14)の形に変形できる。

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{P}_N|^2 \rangle &= \langle f_N^2 \left( 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta_N \right) \rangle \langle |\mathbf{P}_{N-1}|^2 \rangle + \langle (P_N^z)^2 \rangle \\ &\quad + \langle f_N^2 \left( \frac{1}{2} \sin^2 \theta_N - \cos^2 \theta_N \right) \rangle \langle (P_{N-1}^z)^2 \rangle \\ &= A \langle |\mathbf{P}_{N-1}|^2 \rangle + \langle (P_N^z)^2 \rangle + B \langle (P_{N-1}^z)^2 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

ここで、 $\{f_N\}_N$  と  $\{\theta_N\}_N$  はそれぞれマルコフ連鎖 ( $N$  に依存しない) と見做せるので、 $A = \langle f_N^2 \left( 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta_N \right) \rangle$  と  $B = \langle f_N^2 \left( \frac{1}{2} \sin^2 \theta_N - \cos^2 \theta_N \right) \rangle$  は  $N$  に依存しない。

参考文献

- [A.1] Koura K and Matsumoto H 1991 Variable soft sphere molecular model for inverse-power-law or Lennard-Jones potential *Phys. Fluids Fluid Dyn.* **3** 2459–65
- [A.2] Phelps A V 1990 Cross Sections and Swarm Coefficients for  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ , H,  $H_2$ , and  $H^-$  in  $H_2$  for Energies from 0.1 eV to 10 keV *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19** 653–75
- [A.3] Tabata T and Shirai T 2000 ANALYTIC CROSS SECTIONS FOR COLLISIONS OF  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ , H,  $H_2$ , AND  $H^-$  WITH HYDROGEN MOLECULES *At. Data Nucl. Data Tables* **76** 1–25

## 謝 辞

本論文を結ぶにあたり、終始変わらぬご指導とご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科 物理学系専攻准教授 大参宏昌 先生に心より深謝の意を表します。

また、博士学位論文作成に当たり懇切丁寧なご指導を頂きました大阪大学工学研究科 物理学系専攻教授 桑原裕司 先生、大阪大学工学研究科 物理学系専攻教授/附属精密工学研究センター センター長 山村和也先生、ならびに大阪大学工学研究科 物理学系専攻准教授 垣内弘章 先生に心より厚く感謝いたします。さらに、日頃よりご指導くださった大阪大学工学研究科 物理学系専攻教授 有馬健太 先生、大阪大学工学研究科 物理学系専攻教授 荻博次 先生、大阪大学工学研究科 物理学系専攻教授 森川良忠 先生、大阪大学工学研究科 物理学系専攻教授 山内和人 先生、ならびに大阪大学工学研究科 物理学系専攻教授 渡部平司 先生に、心より御礼申し上げます。

また、懇切なご指導とご意見を賜りました大阪大学 名誉教授 安武潔 先生に心より厚く謝意を表すとともに、共用の実験装置の使用に際し親切かつ丁寧にご指導いただきました大阪大学大学院工学研究科 物理学系専攻技術職員 竹内昭博 先生、ならびに大阪大学産業科学研究所技術職員 羽子岡仁志 先生に厚く御礼申し上げます。さらに、大学院在学中に多くのご指導とお世話をいただいた大阪大学 大学院工学研究科 物理学系専攻精密工学コースの諸先生方ならびにPSTワーキングメンバーの方々に深く感謝いたします。

そして、本研究の遂行に労を厭わずご協力頂きました木元健太氏、多村尚起氏、坂本健氏、岡本優希氏に心から感謝いたします。さらに、研究活動において互いに切磋琢磨し合った安東卓洋氏、田中領氏、縄田慈人氏、前川将哉氏、小松直人氏に感謝するとともに、多大なご協力を頂いた機能材料研究室（旧安武研究室）の諸兄に対し御礼申し上げます。また、本論文の完成には両親の多大なる援助と理解があったことをここに記し、心より感謝の意を表します。

令和6年1月4日

