

報告番号	※ 甲 第 10595 号
------	---------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 臭化水素誘導結合型プラズマにおける
臭素ラジカルの表面損失過程に関する研究

氏 名 飯野 大輝

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、半導体デバイスの RIE (Reactive Ion Etching) プロセスで用いられる HBr 誘導結合型プラズマに着目し、プラズマ中および基板表面における Br ラジカル挙動を調査して、その表面損失過程について考察した結果をまとめたものである。

第 1 章 序論

まず第 1 章では、技術的側面および経済的側面から半導体デバイスの微細化が求められていることを示し、半導体デバイスの主な構成材料である Si の微細加工における技術開発の経緯と課題について記載した。

半導体デバイスは社会基盤を支えるキーデバイスであり、2015 年の世界市場規模は約 3250 億ドルに達すると予測されている。これまで半導体デバイスは、スケール側に基づくデバイス寸法の微細化によって高機能化と低コスト化が進められてきた経緯があり、今後も 3 年で 0.7 倍に縮小されるというムーアの法則に従って、継続して微細化が進行していくものと考えられる。このような微細化への要求に対して開発された技術が、誘導結合型プラズマを用いた RIE プロセスである。Si および poly-Si をエッチング加工する RIE プロセスでは HBr をプロセスガスとして用いることが多いが、反応層形成に関わる Br ラジカルの表面損失過程について系統的に調べられた研究はほとんど行われていない。このような背景から本論文では、HBr 誘導結合型プラズマにおける Br ラジカルの表面損失過程について調査することを目的とした。

第 2 章 実験装置および分析機器

第 2 章では本研究で用いた誘導結合型プラズマ RIE 装置と分析機器について、その基本構造と動作原理を説明した。本研究ではより量産プロセスに近い状態でのプラズマ計測を行うため、主に量産 RIE 装置を評価対象とした。まず誘導結合型プラズマの生成原理と、容量結合型プラズマ生成によるバイアス印加機構を説明した後、安定したプロセス運用を行うために不可欠である真空維持方法と基板の把持・加熱方法について記載した。またプラズマ計測に用いた四重極質量分析器と、Si 基板表面の分析に用いた X 線光電子分析法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)の原理についても説明した。

第3章 高密度プラズマ RIE 装置の基本プラズマ特性

第3章では量産 RIE 装置の基本プラズマ特性を評価した。まずラングミュアプローブを用いたプラズマパラメータ測定を実施した。HBr/Ar プラズマの電子密度と電子温度の RF 電力および圧力依存性を調べた結果、他の先行研究と同様の傾向が得られたが、いずれの条件でも電子密度は正イオン密度に対して $1/2 \sim 1/3$ の値となり、電子と正イオンによる準中性条件は成立していなかった。このことからプラズマ中に負イオン Br^- が存在することが示唆された。

次に四重極質量分析器(QMS:Quadrupole Mass Spectrometer)を用いてプラズマ中に存在するガス種の同定を行った。HBr/Ar プラズマでは放電 ON 時に HBr の解離と Br_2 の形成が起こった。これに対して O_2 を添加すると O_2 が解離し H_2O が形成されていた。また N_2 を添加すると N_2 の解離は確認されたが、N との反応生成物はほとんど見られなかった。N ラジカルの多くは基板やチャンパー壁での反応・再結合に消費されることが示唆される。さらに同様のプラズマ条件で、Si 基板にバイアスを印加すると、反応生成物として SiBr_x ($x=1,2,3$) が検出され、印加するバイアス電圧の増加とともにその検出量は増加した。このときの QMS 信号強度は HBr/Ar プラズマ > HBr/Ar/ N_2 プラズマ > HBr/Ar/ O_2 プラズマ の順であり、同じプラズマ条件における Si エッチング速度の順と一致した。また基板温度を変化させた場合にはバイアス印加の有無によらず、エッチング速度と QMS の SiBr_x 信号強度はほとんど変化しなかった。これらの結果から、Si エッチングを行う HBr プラズマ中では、反応生成物として SiBr_x が形成され、エッチング速度に従ってプラズマ中の反応生成物量が増加することが示された。

第4章 HBr 誘導結合型プラズマ中の Br ラジカル密度測定

第4章では HBr プラズマ中の Br ラジカル密度の測定を実施した。まず本研究でのラジカル計測手法である出現質量分析法の原理を説明した。QMS の電子ビームエネルギーを 15.4eV 以下とする領域で、出現質量分析法の原理が示す通り放電 ON と OFF との間で明確な信号強度差が観察され、本手法で Br ラジカルから直接イオン化した Br^+ 信号を検出できることを示した。次にバイアス印加の効果について調べた。Si 基板にバイアスを印加したとき、バイアス電圧の増加に伴ってプラズマ中の Br ラジカル密度は減少した。ラジカル密度の絶対値は HBr/Ar/ O_2 プラズマ > HBr/Ar/ N_2 プラズマ > HBr/Ar プラズマ の順で、第3章で示したエッチング速度と対応しており、エッチングの進行がラジカル密度変化に対応していることが確認された。

添加ガスによるエッチング速度とラジカル密度の変化は、Si 基板表面に形成される反応層の変化によって生じていると推測される。この推測から次に HBr プラズマに暴露した Si 表面の XPS 分析を行った。HBr/Ar プラズマに暴露されると Si 表面には SiBr_x 反応層が形成され、バイアス電圧が増加すると表面の Br 組成は増加していた。一方 HBr/Ar/ O_2 プラズマに暴露すると、Si 表面には SiBr_xO_y 層が形成され、バイアス電圧が増加するほど組成は SiO_2 に近づいた。また HBr/Ar/ N_2 プラズマでは、バイアスを印加しないときには反応層として SiBr_xN_y が形成されるが、バイアスを印加すると N に起因するピークはなくなり HBr/Ar プラズマと同様に SiBr_x 反応層が見られた。HBr/Ar/ N_2 プラズマでは Si-N 結合の形成とイオン衝突によるエッチングが同時に起きていることが示唆される。これら反応層の違いによって Si エッチング速度、すなわちエッチング時に消費される Br ラジカル量が増加し、その結果としてプラズマ中の Br ラジカル密度が増加が生じたものと考えられる。なお Si に比べて表面状態に変化が起きにくい Al_2O_3 上では、 O_2 添加による Br ラジカル密度差はほとんど見られず、この考察を支持する結果となった。

第5章 Br ラジカルの表面反応機構

第5章では Br ラジカルの表面反応機構の理解をさらに深めるため、試験チャンパーを作製して Si 表面における Br ラジカルの減衰時定数と表面損失確率を測定した。第3章および第4章で得られた結果と合わせて、Br ラジカルの表面損失モデルを提案した。

Si 基板にバイアスを印加した状態で HBr/Ar プラズマ中に O_2 、 N_2 の添加を行うと、Si 表面における Br ラジカルの減衰時定数は増加し、表面損失確率は減少した。Br ラジカルの表面損失確

率は添加ガスにより顕著に変化し、その大きさは HBr/Ar プラズマ>HBr/Ar/N₂ プラズマ>HBr/Ar/O₂プラズマの順であった。これは量産 RIE 装置で観察された添加ガスによる Br ラジカル密度および Si エッチング速度の変化にも対応する。バイアス印加時の Br ラジカル密度の変化は、Si エッチング進行のために Si 表面で消費・損失する Br ラジカル量の差によって生じていることが確認された。

一方、エッチングがほとんど進行しない無バイアス条件ではこれとは異なる反応機構が見られた。HBr/Ar プラズマ中で Si 基板にバイアス印加をしないとき、基板温度を上昇させると Br ラジカル密度は減少した。またこのときの Si 表面における Br ラジカルの減衰時定数は減少し、表面損失確率は増加していた。XPS による表面分析では基板温度による変化はほとんど確認されなかった。これらの結果は、基板加熱による Br ラジカル挙動の変化は、バイアス印加時に見られたようなエッチング進行による Br ラジカル消費に起因するものでないことを示しており、加熱によって基板表面における Br ラジカル再結合反応が促進されていることを示唆するものである。基板加熱時の QMS 信号強度は、Br₂ 強度はほとんど変化しないのに対して HBr 強度は増加する傾向があることから、加熱によって基板表面では H+Br→HBr 再結合反応が促進されているものと考えられる。無バイアス下での基板加熱による Br ラジカル密度の低下は、HBr/Ar プラズマ中に O₂ を添加した場合や、Si 基板を Al₂O₃ 成膜基板に変えた場合でも観察されることから、基板材料、ガス系によらず、このような加熱による Br ラジカル再結合反応の促進が起きるものと推測される。

最後に、以上の結果を総合的に考察し各プラズマ条件における Br ラジカルの表面損失過程モデルを提案した。Si 基板にバイアスを印加したとき、HBr/Ar プラズマ中では基板表面に SiBr_x が形成されるが、イオン衝突によって反応層のエッチングが進行し、反応層形成のために Br ラジカルが消費される。その結果、Br ラジカルの表面損失確率は増加し密度は減少する。これに対して O₂ が添加されると、Si 表面にエッチング速度の遅い SiO₂ 反応層が形成されるため、エッチングによる Br ラジカル消費は低下する。そのため、Br ラジカルの表面損失確率が低下し密度は増加する。また N₂ が添加されると表面に Si-N 結合が形成されるが、イオン衝突によって結合が除去されるため完全にエッチングを抑制することができない。結果として Br ラジカルの表面損失確率と密度は HBr/Ar プラズマと HBr/Ar/O₂ プラズマの中間程度の値となる。一方 Si 基板にバイアスが印加されないときは、基板加熱によって基板表面における Br ラジカル再結合反応である H+Br→HBr が促進される。その結果、Br ラジカルの表面損失確率は増加し、Br ラジカル密度は減少する。

第 6 章 総括と今後の展望

第 6 章は本論文の総括である。上記のように本研究で得られた結果と考察についてまとめるとともに、今後の展望について記載した。

以上